■12 群（電子情報通信基礎）－ 5 編（量子力学・電子物理・相対論）

8 章　固体中の電子

（執筆者：清水清孝）［　年　月 受領］

■概要■

【本章の構成】

■12 群 - 5 編 - 8 章

8-1 自由電子

（執筆者：清水清孝）[2009 年 1 月 受領]

固体中の伝導電子の運動について考えよう．固体のような密度の高い物質中を運動する電子は周期的な格子上に配列した原子または原子団から力を受ける．これにより，バンド構造が生じるのであるが，一般の金属の物理的な性質は，金属内では電子は自由に運動しているとする，自由電子モデルによって理解できる．ここでは，まず自由電子モデルについて議論しよう．

1 辺の長さが L の立方体のなかに閉じ込められた自由粒子に対するシュレーディンガー方程式は以下のようになる．

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\boldsymbol{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi(x,y,z) = E\Psi(\boldsymbol{r}) \tag{8・1}$$

ただし波動関数 $\Psi(\boldsymbol{r})$ は x,y,z について，周期 L をもつ．つまり，$\Psi(\boldsymbol{r}) = \phi(x)\phi(y)\phi(z)$ とすると，$\phi(x+L) = \phi(x)$，$\phi(y+L) = \phi(y)$，$\phi(z+L) = \phi(z)$ を満たす．シュレーディンガー方程式の解は

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}) = \exp(\mathrm{i}k_x x)\exp(\mathrm{i}k_y y)\exp(\mathrm{i}k_z z) \tag{8・2}$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{k}^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2+k_y^2+k_z^2) \tag{8・3}$$

周期境界条件より，波数 k_x,k_y,k_z は以下の離散的な値をとる．

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x,\ k_y = \frac{2\pi}{L}n_y,\ k_z = \frac{2\pi}{L}n_z, \qquad n_x,n_y,n_z = 0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{8・4}$$

状態の数は，n_x,n_y,n_z の和で与えられ，十分大きな L に対しては，以下のように波数 $\boldsymbol{k}$ の積分で置き換えることができる．

$$\sum_{n_x,n_y,n_z} \to \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3\int \mathrm{d}k_x\mathrm{d}k_y\mathrm{d}k_z = \frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}k_x\mathrm{d}k_y\mathrm{d}k_z \tag{8・5}$$

以上より，波数の大きさが k_F までの状態の数 N は電子はスピンの自由度が 2 であることを考慮すると以下のようになる．

$$N = 2\frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}k_x\mathrm{d}k_y\mathrm{d}k_z = \frac{2V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi}{3}k_F^3 \tag{8・6}$$

したがって，以下の関係式を得る．

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}, \qquad E_F = \frac{\hbar^2}{2m}k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3} \tag{8・7}$$

これが，フェルミエネルギー E_F と電子の数密度 N/V の関係式である．

■12 群 － 5 編 － 8 章

8-2 状態密度

（執筆者：清水清孝）［2009 年 1 月 受領］

次に，単位エネルギー当りの状態の数 $D(E)$ について考えよう．これは状態密度と呼ばれている．上記の結果より，エネルギーが E 以下の状態の数 $N(E)$ は以下のようになる．

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2 N(E)}{V}\right)^{2/3} \rightarrow N(E) = \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{3/2} \tag{8・8}$$

したがって状態密度は以下のようになる．

$$D(E) = \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}E} = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} = \frac{3}{2}\frac{N}{E} \tag{8・9}$$

温度が T の場合，電子がどのエネルギー状態にどのような確率で存在するかは，以下のフェルミ分布関数で与えられる．

$$f(E) = \frac{1}{\exp\{(E - E_F)/k_B T\} + 1} \tag{8・10}$$

以上より温度が T のときのエネルギー E での電子数密度は以下のようになる．

$$D(E)f(E) = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}\frac{1}{\exp\{(E - E_F)/k_B T\} + 1} \tag{8・11}$$

■12 群 － 5 編 － 8 章

8-3 電子気体の比熱

（執筆者：清水清孝）[2009 年 1 月 受領]

比熱は温度を T を変化させたときの，内部エネルギー $U(T)$ の変化である．温度 T での内部エネルギーは

$$U(T) = \int_0^\infty ED(E)f(E)\mathrm{d}E \tag{8・12}$$

だから，比熱は以下のようになる．

$$C = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = \int_0^\infty ED(E)\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}T}\mathrm{d}E = \int_0^\infty (E - E_F)D(E)\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}T}\mathrm{d}E \tag{8・13}$$

ここで以下の恒等式を使った．

$$\int_0^\infty E_F D(E)f(E)\mathrm{d}E = E_F \int_0^\infty D(E)f(E)\mathrm{d}E = E_F \int_0^{E_F} D(E)\mathrm{d}E = T \text{ に依存しない} \tag{8・14}$$

フェルミ分布関数の温度微分は $E = E_F$ 近傍で大きな値をもつので，状態密度 $D(E)$ を $E = E_F$ の値にして以下のように近似する．

$$C = D(E_F)\int_0^\infty (E - E_F)\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}T}\mathrm{d}E \tag{8・15}$$

フェルミ分布関数の温度微分は以下のように書けるので

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}T} = \frac{E - E_F}{T^2}\frac{\exp\{(E - E_F)/k_BT\}}{\{\exp\{(E - E_F)/k_BT\} + 1\}^2} \tag{8・16}$$

比熱は以下のようになる．

$$C = k_B^2 TD(E_F)\int_{-E_F/T}^\infty \frac{x^2\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x + 1)^2} \tag{8・17}$$

ただし，ここで $x = (E - E_F)/T$ とおいた．温度が十分低い場合は，積分の下限を $-\infty$ で置き換えることができる．ここで以下の定積分を使うと

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{x^2\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x + 1)^2} = \frac{\pi^2}{3} \tag{8・18}$$

比熱は以下のようになる．

$$C = \frac{1}{3}\pi^2 D(E_F)k_BT^2 = \frac{\pi^2}{2}\frac{Nk_B^2T}{E_F} = \frac{\pi^2}{2}\frac{Nk_BT}{T_F} \tag{8・19}$$

ここで導入した $T_F = E_F/k_B$ はフェルミ温度と呼ばれる．