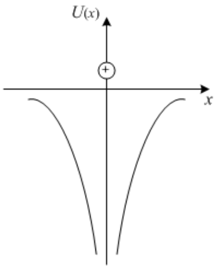
October 14, 2008

3-11　波数空間でのエネルギー状態

エネルギーバンド図の横軸に波数 k （運動量 $p=\hbar k$ 、 $\hbar=h/2\pi$ 、 h:プランク定数）をとった場合、すなわち、電子のエネルギー $E(k)$ と k との関係図（ $E-k$ 図）を考える。そのためには、Schrödinger の波動方程式を解く必要があるが、ここでは結果のみを説明する。

始めにモデルを立てる。孤立した原子の場合、図 1 に示すように原子核からの距離 r に従ってポテンシャルは-q/r の形となる。固体中では原子核が周期的に並んでいるので、図 2 に示すようにポテンシャルは各ポテンシャル(破線)の合成で与えられる(実線)。このままでは非常に複雑なので、ポテンシャルの形を近似することになる。この近似する簡単な方法としては「**自由電子モデル(自由電子近似)**」と「**クローニッヒ・ペニーモデル Kronig Penny**」がある。



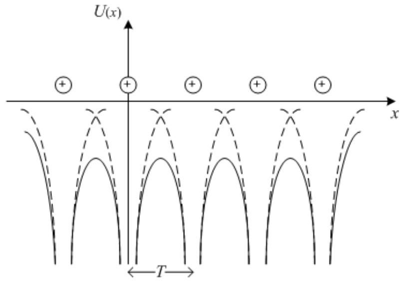


図1 孤立原子のポテンシャル　図 2 結晶中のポテンシャル

自由電子モデル（自由電子近似）

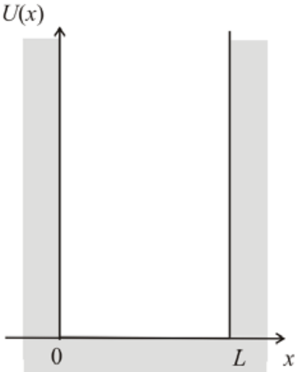


図 3 井戸型ポテンシャル

図 3 に示すような近似ポテンシャルを考える。このモデルは金属などのような自由電子が多い場合の解析に有効な近似モデルである。図の様な形のポテンシャルを「**井戸(箱)型ポテンシャル(または量子井戸)**」という。井戸型ポテンシャルは次の様に与えられる。

$U(x)=0$ 　　　$0\le x\le L$ 　(物質中)

$U(x)=\infty$ 　　　それ以外　(真空)

このとき、電子の運動エネルギー $E(k)$ は

$$E=\frac{\hbar^2}{2m}k^2 \qquad \cdots(3.14)$$

となり、 $E-k$ 図は放物線となる。

周期場（結晶）中の電子（クローニッヒ・ペニーのモデル）

周期的なポテンシャル（結晶中）では、図 4 に示すような矩形状に近似したモデルを考える。この場合は、自由電子モデルと異なり、他の原子や電子の影響を受け、$E-k$ 図の放物線に $k=\pm\frac{\pi}{a}n$ で不連続が生じる（図 5）。

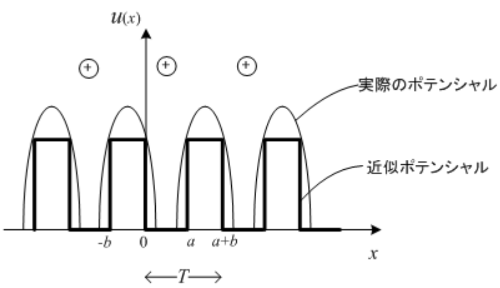


図 4　周期ポテンシャルの近似

電子が存在できるエネルギー範囲が**許容帯**、存在できない範囲が**禁制帯**である。このように、周期的なポテンシャルを考えると、電子のとり得るエネルギーと取り得ないエネルギーどちらにも幅が生じ、帯(バンド)構造を示す。

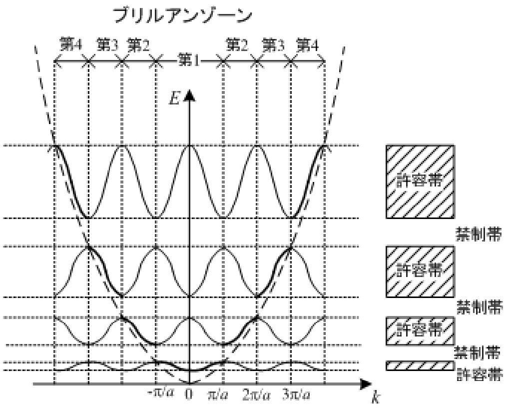


図 5　E - k 関係曲線

結晶内の電子の速度と有効質量

結晶中の電子の速度と質量を考えていく。はじめに、真空中の電子(自由電子)の場合の速度と質量について考察し、それとの比較により結晶内(周期場内)の電子の場合について類推していく。

(1)　自由電子の場合

自由電子のエネルギーE は

$$E=\frac{\hbar^2}{2m}k^2$$

で与えられている。これより、E-k 図は図 6(a)のように 2 次曲線を描く。E を k で微分し($v \propto dE/dk$)、ド・ブロイ関係($p=\hbar k$)を使うと、$v \propto k$ となる(図 6(b))。さらに k で微分すると

$$m=\frac{\hbar^2}{d^2E/dk^2}$$

となり、d^2E/dk^2 が一定より、質量 m は一定となる(図 6(c))。

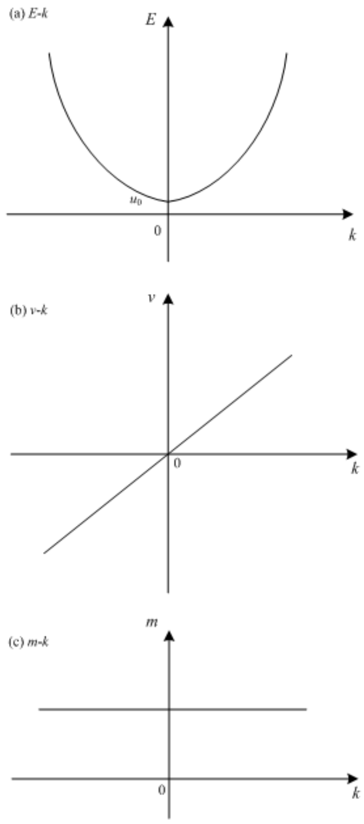


図 6　自由電子の場合

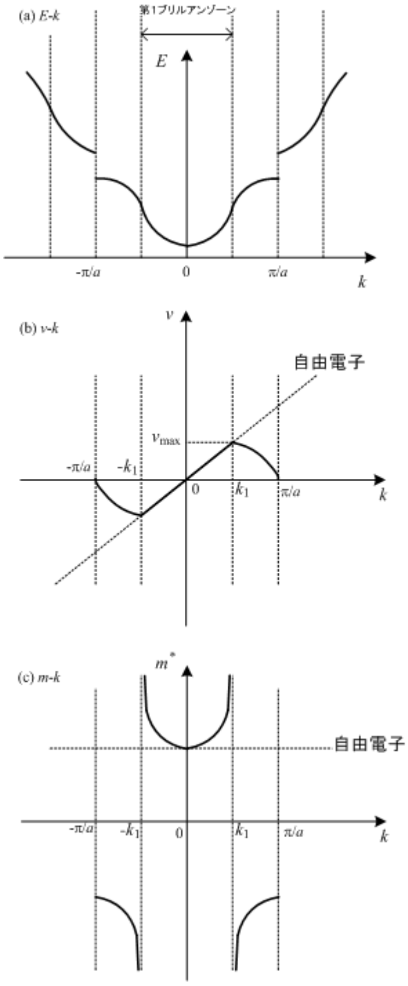


図 7　結晶中の電子の場合

(2)　結晶中の電子の場合

結晶中の電子は周りの電子や原子からの影響を受ける。結晶中の電子のエネルギーE は、クローニッヒ・ペニーのモデルから求めたように不連続(エネルギーギャップ)が存在している(図 7(a))。この場合について、自由電子と同様に電子の速度と質量を考えていく。速度 v と波数 k の関係は $v \propto dE/dk$ より、

$k=0,\quad \pm\pi/a$	で	$dE/dk=0$	なので	$v=0$
$k>0$	で	$dE/dk>0$	なので	$v>0$
$k<0$	で	$dE/dk<0$	なので	$v<0$

これらを考慮して傾き(dE/dk)に注意して v-k 図を描くと図 7(b)のようになる。次に結晶中の電子の質量を考える。このときの質量の記号を、自由電子の場合の質量と分けて考えるため「*」をつけて $\boldsymbol{m^*}$と表し、「**有効質量**」と呼ぶ。自由電子の場合から m^*は

$$m^* \propto \left(d^2E/dk^2\right)^{-1} \propto \left(dv/dk\right)^{-1}$$

$k=\pm k_1$	で	$dv/dk=0$	なので	$\left\|m^*\right\| \to \infty$
$\left\|k\right\|<k_1$	で	$dv/dk>0$	なので	$m^*>0$
$\left\|k\right\|>k_1$	で	$dv/dk<0$	なので	$m^*<0$

m^*-k 関係を図 7(c)に示す。結晶中電子の質量は自由電子の場合と異なり、m^*は一定ではなく、$|k|>k_1$ で負の質量を示すことがわかる。