２．固体のバンド構造の基礎

※本日の講義のポイント

固体のバンド構造の基礎として、原子軌道からバンドが形成される過程について学び、伝導帯、価電子帯のエネルギーとキャリア密度という観点で金属、半導体、絶縁体の成り立ちについて学ぶ。

キャリア（carrier）

電子（electron）：負の電荷 $-e$ をもったもの

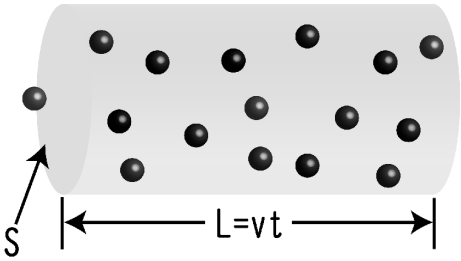
正孔（hole）：正の電荷 $+e$ をもったもの

e ：電子電荷 $e = 1.6\times10^{-19}$ C

有効質量（effective mass）

$m_e{}^*$ ：物質中の電子の質量、$m_h{}^*$ ：物質中の正孔の質量

<u>金属の電気伝導</u>



・オームの法則

$$I = \frac{Q}{t} = envS$$

v ：ドリフト速度、n ：キャリア濃度、S ：面積

・ドリフト速度

$$v = \mu F$$

μ ：移動度、F ：電界強度

電界強度 F は、印加電圧 V を長さ L で割ったものなので、オームの法則は、

$I = enS\mu\dfrac{1}{L}V$ となり、電流と電圧は比例する。

伝導電子の散乱

ニュートンの運動方程式 $m_e{}^* \dfrac{dv}{dt} = -eF$

電界による加速度 $\left(\dfrac{d\langle v\rangle}{dt}\right)_{電界} = -\dfrac{eF}{m_e{}^*}$

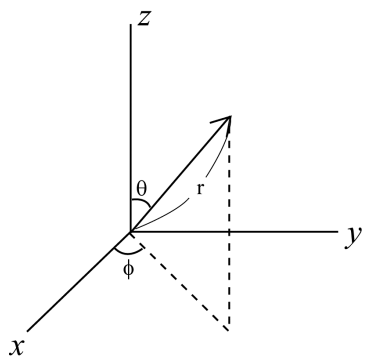
散逸による加速度 $\left(\dfrac{d\langle v\rangle}{dt}\right)_{散逸} = -\dfrac{1}{\tau}\langle v_0\rangle e^{-t/\tau} = -\dfrac{\langle v\rangle}{\tau}$

定常状態 $\dfrac{d\langle v\rangle}{dt} = \left(\dfrac{d\langle v\rangle}{dt}\right)_{電界} + \left(\dfrac{d\langle v\rangle}{dt}\right)_{散逸} = -\dfrac{eF}{m_e{}^*} - \dfrac{\langle v\rangle}{\tau} = 0$

ドリフト速度 $\langle v\rangle = -\dfrac{e\tau}{m_e{}^*}F$、 移動度 $\mu = -\dfrac{e\tau}{m_e{}^*}$

孤立原子の電子状態―水素原子モデル

・ 水素原子の波動方程式－動径部分と角度部分に変数分離



$$\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi) \propto R_{n,l}(r)\cdot\Theta_{l,m_l}(\theta)\cdot\Phi_{m_l}(\varphi)$$

エネルギー固有値

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{1}{n^2} = -13.6\frac{1}{n^2} \quad \text{(eV)}$$

電子の状態は 主量子数 n, 方位量子数 l, 磁気量子数 m_l, スピン量子数 m_s で指定される

主量子数 n=1, 2, 3… ⇔ 殻構造 K 殻, L 殻, M 殻…

方位量子数 l=0, 1, 2… ⇔ 軌道角 s 軌道, p 軌道, d 軌道…

多電子原子の電子の軌道の占め方「組み立ての原理」

1．エネルギーの低い軌道から入る

2．パウリの排他律に従う

4 つの量子状態で指定された電子状態には 1 つの電子しか入れない

3．フントの規則に従う

縮退している等価な軌道に対しては、スピンを同じ向きにしてなるべく 1 個ずつ電子を配分する。

Si の電子状態

Si：原子番号 Z=14→14 個の電子を含む

殻	軌道	収容できる電子の数	実際の電子数
K	1s	2	2
L	2s	2	2
	2p	6	6
M	3s	2	2
	3p	6	2

最外殻の 4 つの電子(価電子)が共有結合を形成

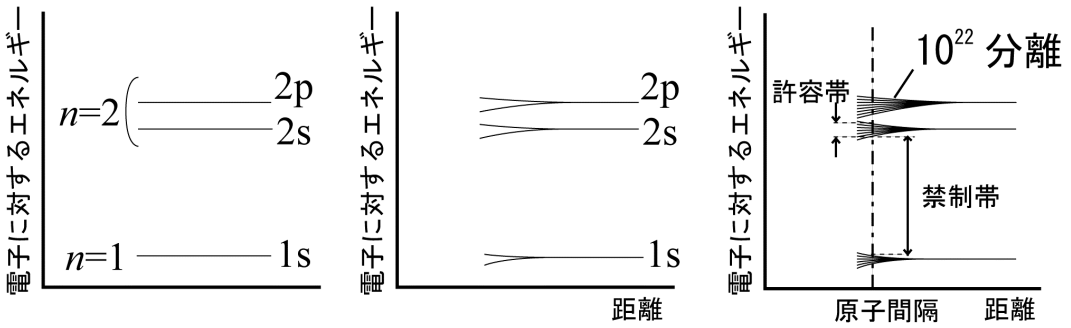
水素原子の場合：電子が 1 個しか存在しないため、電子のエネルギーは主量子数 n のみで決まる

多電子原子の場合：互いに電子の影響を受ける（遮蔽効果）ため、n だけでなく方位量子数 l にも電子のエネルギーは依存する

※ n, l 共に大きいと電子のエネルギーは大きくなる

エネルギー準位：電子軌道のエネルギー

固体のバンド理論の定性的な説明



(a) 孤立原子　(b) 2 つの原子　(c) 多数の原子（固体）

(a) 孤立した原子の場合：エネルギー準位は完全に離散化している

(b) 2 つの同種の原子が存在する場合

① 十分離れているとき(～無限遠)：お互いが影響を及ぼしあわないので同一のエネルギー準位をとりうる

② お互いが近づいたとき：電子の波動関数が重なるため、同じエネルギー値(＝電子状態)を取ることができなくなる(パウリの排他律)

⇒電子のエネルギー準位が少し変化して存在するようになる

(エネルギー準位の分裂)

(c) 実際の固体の場合：～10^{22} 個/cm^3 の原子

⇒エネルギー準位も同程度の数に少しずつ分離して存在する

(実際には 10^{22} 個のエネルギー準位を区別することは不可能)

⇒電子が持ちうるエネルギーに幅が生じると考える

(エネルギーバンド)

電子のとりうるエネルギーが帯(バンド)状になる⇒**バンド理論**

・**許容帯**：電子のとりうるエネルギー領域

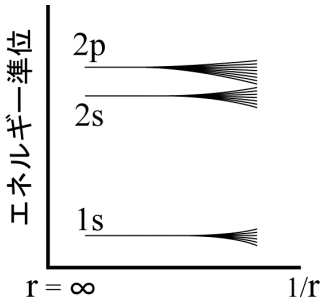
・**禁制帯**：許容帯と許容帯の間、電子のエネルギー準位の存在しない領域

・**禁制帯幅（バンドギャップ）**：禁制帯の幅

Si における各軌道と電気伝導との関係

最外殻軌道は 3s, 3p 軌道 → エネルギー準位の低い 1s, 2s, 2p 軌道は電子で埋まっている

→1s, 2s, 2p に対応するバンドも電子で埋まっている



固体中での電気伝導：（全体としての）電子の移動

バンドが電子で埋まっている→個々の電子が動いても全体としては動いているようには見えない

⇒低位の軌道は電気伝導に関してはあまり重要ではない

(最外殻の 3p, 3s 軌道を考えればよい)

・ 孤立 Si 原子の場合

3s に 2 つ, 3p に 6 つの電子が収容可能なのに対し、4 つの価電子

→エネルギー準位の低い 3s 軌道に先に 2 つ入り、残りの 2 個が 3p 軌道に入る

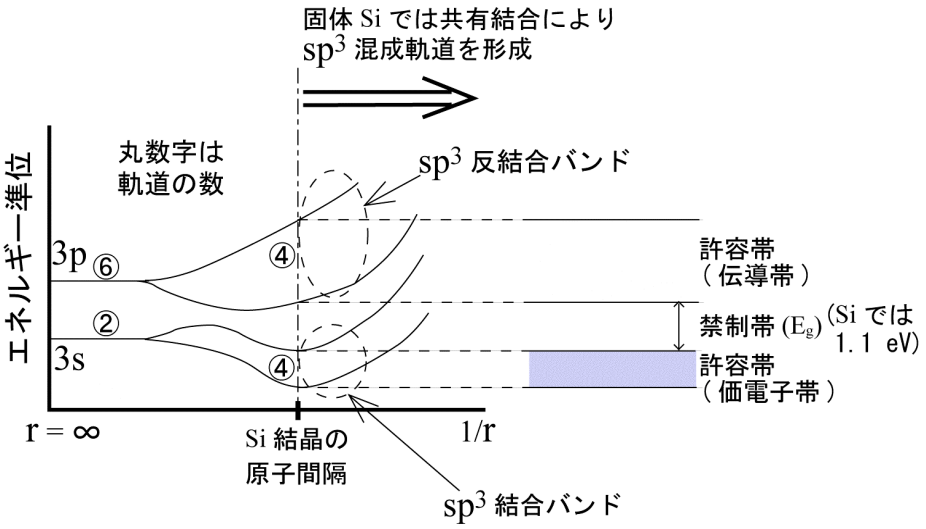
・ 固体 Si（多数の原子）の場合

お互いの原子は十分近いため、波動関数の重なりが生じる→共有結合

s, p 軌道とは異なる sp^3 混成軌道を形成する

sp^3 混成軌道：4 つの結合性軌道と 4 つの反結合性軌道

→それぞれの軌道がバンドを形成する



バンドと電気伝導の関係

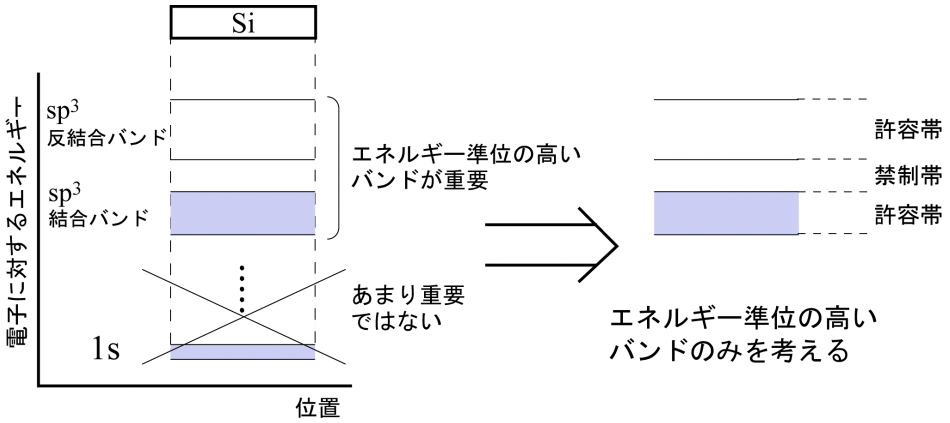
細長い Si の電子状態を描くことを考える

エネルギーの低いほうから電子は入る

→1s, 2s,･･･が形成する許容帯に順に入っていく

(仮定)

ある許容帯の上端まで準位を電子が占有し、その上の許容帯は電子が全く存在しないとする。



両端に電圧 V を印加する

Si 両端での電子の位置エネルギーが変化する

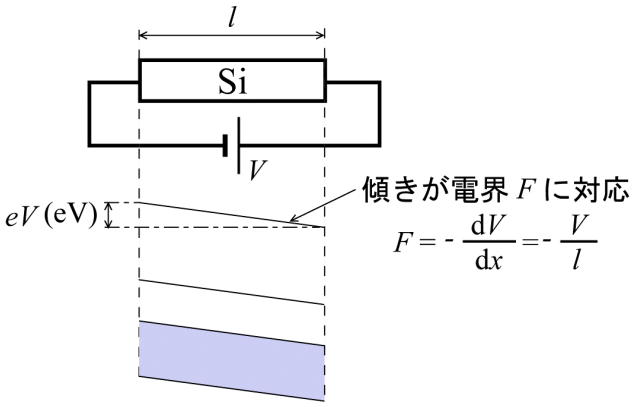
→バンドの両端で高さが変化するようになる

※注意：バンド図におけるエネルギー準位の描き方

電子に対するエネルギーが高いほうが上向きになる

（電子：負の電荷を持つ→負の電圧をかけるとエネルギー準位が高くなる
正の電圧をかけるとエネルギー準位が低くなる）

◎ 静電ポテンシャルと逆



電子で満たされている許容帯：個々の電子は動いていても、全体としては動いているように見えない

→電流は流れない

少数の電子が存在する許容帯：無数に存在するエネルギー準位を伝って電子は物質内を移動する

→電流は流れる

・電子の動き

電界によって電子が加速される

→ある距離(平均自由行程)加速したところで電子は格子振動などにより散乱される

→エネルギーを格子に渡し、初速度 0 に戻る

→再び電界により電子が加速される

→格子により散乱される

⋮

を繰り返して端から端に移動する

<u>金属・半導体・絶縁体</u>

許容帯が電子で完全に満たされている：電流は流れない

許容帯に電子が少し存在している：電流は流れる

電流の式 $J = env$

e； 素電荷(=1.6×10^{-19} C)， n；電子密度, v；電子の平均速度

→電子密度(≒電子の数)が少ないと電流はあまり流れない

<u>半導体のバンド構造</u>

電子が少し存在している許容帯：**伝導帯**

伝導体のすぐ下の許容帯：**価電子帯**

(Si の最外殻を回っている 4 個の電子は価電子帯を構成している)

伝導帯に存在する電子の起源：価電子帯からの熱的な励起

不純物により生じるもの(６．ドーピング参照)

「熱的な励起」：共有結合を形成していた電子が自由電子となる

自由電子となりやすいかどうか；禁制帯幅で決まる

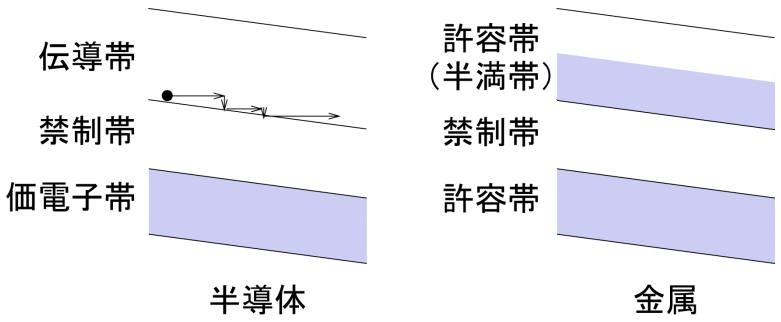
禁制帯幅が狭い→価電子帯の電子は伝導帯に熱励起しやすい

(ex. Si　E_g=1.1 eV)

禁制帯幅が広い→価電子帯の電子は伝導帯に熱励起できない

絶縁体のバンド構造 (ex. SiO_2(ガラス) E_g=9 eV)

許容帯の半分を電子が占有している(半満帯)：電流は流れる

電子密度も大きいのでよく電流が流れる

金属のバンド構造