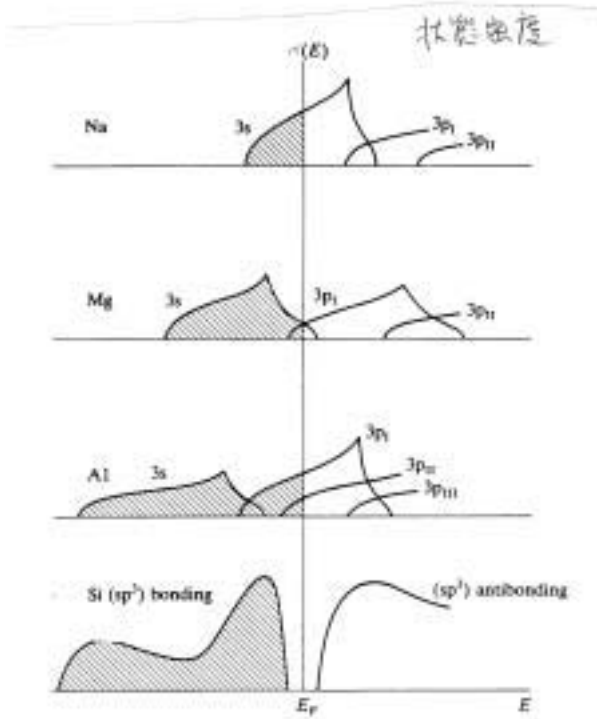


バンド図から何がわかるか？



Free electron data for selected metals

	n_0	n (10^{28} m^{-3})	r_s	k_F (10^{10} m^{-1})	E_F (eV)	$\hbar\omega_p$ (eV)
Li	1	4.63	3.37	1.11	4.71	8.0
Na	1	2.53	4.0	0.92	3.15	5.91
K	1	1.32	4.0	0.75	2.04	4.27
Rb	1	1.07	5.33	0.70	1.78	3.85
Cs	1	0.87	5.71	0.64	1.54	3.46
Be	2	24.63	1.87	1.93	14.3	18.5
Mg	2	8.6	2.66	1.37	7.12	11.0
Cu	2	4.6	3.28	1.11	4.68	8.0
Zn	2	13.14	2.31	1.57	9.44	13.4
Al	3	18.07	2.08	1.75	11.66	15.8
Pb	4	13.19	2.31	1.57	9.46	13.5

金属の場合

有効質量 m^*

$$\text{電気伝導度 } \sigma = ne\mu = ne \frac{e\langle\tau\rangle}{m^*}$$

$$\text{電子濃度 } n = \int_0^\infty g(E)f(E)dE$$

フェルミエネルギー $T=0\text{K}$

$$E_F = \frac{h^2}{2m^*} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}}$$

例：フェルミエネルギー付近の
状態密度 $g(E_F)$ を計算する

方法

1 原子が占める体積あたりの
状態密度 $g_{atom}(E)$ とすると

$$g_{atom}(E) = CE^{\frac{1}{2}}$$

$$\int_0^{E_F} g_{atom}(E)dE = \frac{2}{3}CE_F^{\frac{3}{2}} = n_0$$

C は m^* を含む定数
 n_0 は原子 1 個あたりの最外殻電子数

$$g_{atom}(E) = \frac{3}{2} \frac{n_0}{E_F^{3/2}} E^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{特に } g_{atom}(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n_0}{E_F}$$

アルミニウム(Al)では

$$\begin{cases} E_F = 11.6\text{eV} \\ n_0 = 3 \end{cases}$$

$$\text{よって } g_{atom}(E_F) = \frac{3}{2} \frac{3}{11.6} = 0.39\text{eV}^{-1}\text{atom}^{-1}$$

1 mol のアルミなら 27g で 6×10^{23} 個の原子の有り、その体積は 10 cm^3
 よって 10 cm^3 ($2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ 程度) のアルミでは

$$g_{\text{mol}}(E_F) = 0.39 \times 6 \times 10^{23} = 2.34 \times 10^{23} \text{ 状態/eV mol}$$

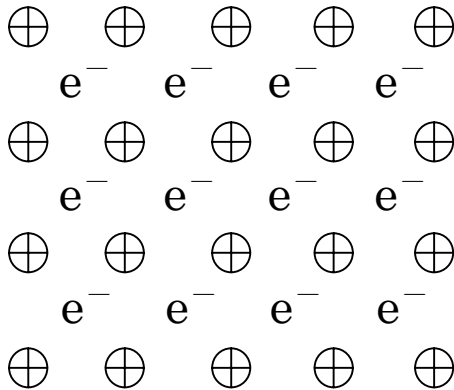
いかに状態密度が高く、バンドという概念が正しいかがわかる。

$$r_s = \frac{r_0}{a_0} \quad a_0 : \text{ボーア半径 } 5.3 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$n = \left(\frac{4}{3} \pi r_0^3 \right)^{-1}$$

つまり r_0 は 1 個の電子が結晶中で占める体積

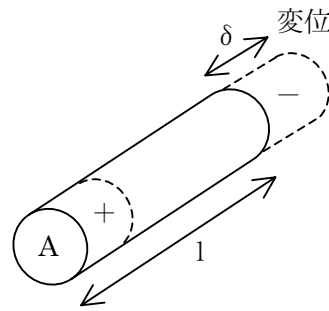
金属の光学的性質 (ω_p プラズマ振動数)



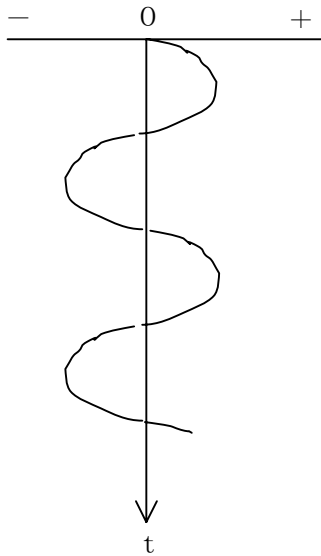
電子はゆれて イオンは動かない



プラズマ振動



芯の \oplus イオン
 を電子の筒が
 包んで変位す
 る



この時に生じる双極子モーメント \mathbf{P} は

$$\mathbf{P} = -ne \delta A l$$

これが単位体積あたりでは

$$\mathbf{P} = -ne \delta$$

よって

$$\mathbf{E} = \frac{-\mathbf{P}}{\epsilon_0} = \frac{ne\delta}{\epsilon_0}$$

ϵ_0 : 真空の誘電率

$$m^* \frac{d^2 \delta}{dt^2} = -eE = -\frac{ne^2}{\epsilon_0} \delta$$

つまりこれは $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*}$ を有する調和の振動

ω_p : プラズマ周波数

今度は電界 $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ による電気伝導度 $\delta(\omega)$ を計算する。

代入 $\mathbf{V} = \mathbf{V}_0 e^{-i\omega t}$

$$m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{m^* \mathbf{v}}{\tau} = -e\mathbf{E}$$

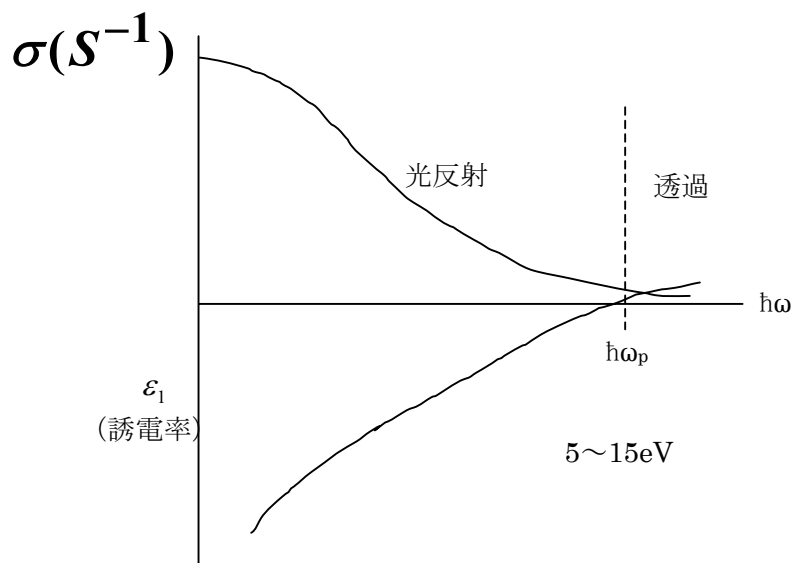
マサツ項

$$-i\omega m^* \mathbf{v} + \frac{m^* \mathbf{v}}{\tau} = -e\mathbf{E}$$

よって $\vec{v} = \frac{-e\vec{E}\tau}{m^*(1-i\omega\tau)}$ $\mu = \frac{v}{E} = \frac{e\tau}{m^*(1-i\omega\tau)}$

$$\therefore \sigma = ne\mu = \frac{ne^2\tau}{m^*(1-i\omega\tau)} = \frac{\sigma_0}{1-i\omega\tau}$$

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (\text{DC 伝導度})$$

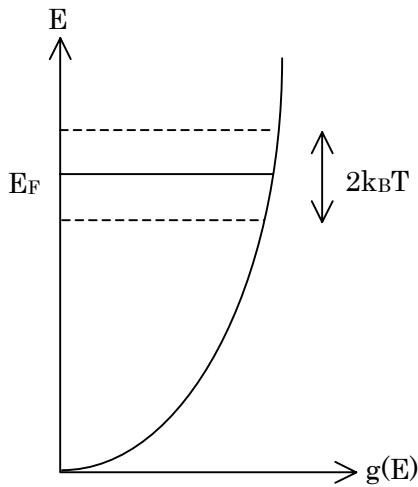


- 赤 : 1.9eV
- 緑 : 2.3eV
- 青 : 2.5eV
- 紫 : 3 eV

比熱

$$\text{電子比熱} = C_e = \frac{d(\text{電子の総運動エネルギー})}{d(\text{温度})} = \frac{d\Sigma}{dT}$$

$$\Sigma = \int_0^\infty g(E)f(E)E \quad dE$$



(熱エネルギー $k_B T$) \ll (電子の平均エネルギー)

$$\langle E \rangle = \frac{3}{5} E_F$$

ここで $E_F - k_B T < E < E_F + k_B T$

の間で $g(E)$ はほぼ一定。

さらに、この領域では $f(E_F) = \frac{1}{2}$ とする。

$\frac{3}{2} k_B T$ の運動エネルギーを新たに得る

電子の数は、

$$g(E_F) f(E) E = g(E_F) \times \frac{1}{2} \times 2k_B T$$

これに $\frac{3}{2} k_B T$ をかけたのが Σ

$$\Sigma = \frac{3}{2} g(E_F) k_B^2 T^2$$

$$C_e = \frac{d\Sigma}{dT} = 3k_B^2 g(E_F) T$$

正確な式は、

$$C_e = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 g(E_F) T$$

よって $C_e = \gamma T$

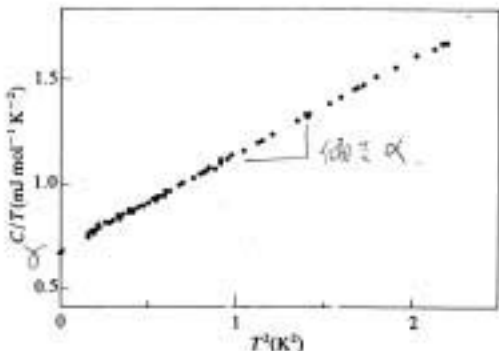
又、後に示す通りイオンの振動（結晶振動）による比熱も実際の物質にはある。

$$C_p = \alpha T^3$$

よって金属の比熱 $C = C_e + C_p = \gamma T + \alpha T^3$

$$\frac{C}{T} = \gamma + \alpha T^2$$

$$\begin{aligned} \gamma &= 3k_B^2 g(E_F) \left[\frac{mJ}{molK^2} \right] \\ &= 2.36 g(E_F) \left[\frac{mJ}{molK^2} \right] \end{aligned}$$



純金に対する実験結果

よって比熱の測定から γ と α が求まり、 $g(E_F)$ も決定できる。

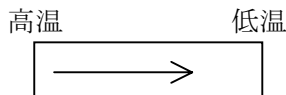
ところで、 $T=0$ では $g(E_F) = \frac{4\pi(2m^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} E_F^{\frac{1}{2}}$

よって E_F がわかれば、 m^* もわかる。

γ (mJ mol ⁻¹ K ⁻²)			
Na	1.38	Ti	3.35
K	2.08	V	9.26
Mg	1.3	Cr	1.4
Al	1.35	Mn	9.2
Pb	2.98	Fe	4.98
Cu	0.7	Co	4.73
Ag	0.65	Ni	7.02
Au	0.73	Pt	7.0

↓
遷移金属のγは
大きい

電子熱伝導度 熱流 j
フーリエの法則



$$j = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (\text{一次元})$$

$$\kappa = \frac{1}{3} C_e \langle v \rangle l \dots \dots \textcircled{1}$$

\downarrow \downarrow \searrow \swarrow
 電子比熱 平均速度 平均自由行程 $\langle V \rangle \tau$

ここで $C_e = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 g(E_F) T$

$$\left[\begin{array}{l} \text{ここで } g_{atom}(E_F) = \frac{3 n_0}{2 E_F} \\ \text{ここで } n_0 \text{ を } n \text{ で置き換えると単位体積あたりの通常の } g(E_F) \text{ となる。} \\ g(E_F) = \frac{3 n}{2 E_F} \end{array} \right.$$

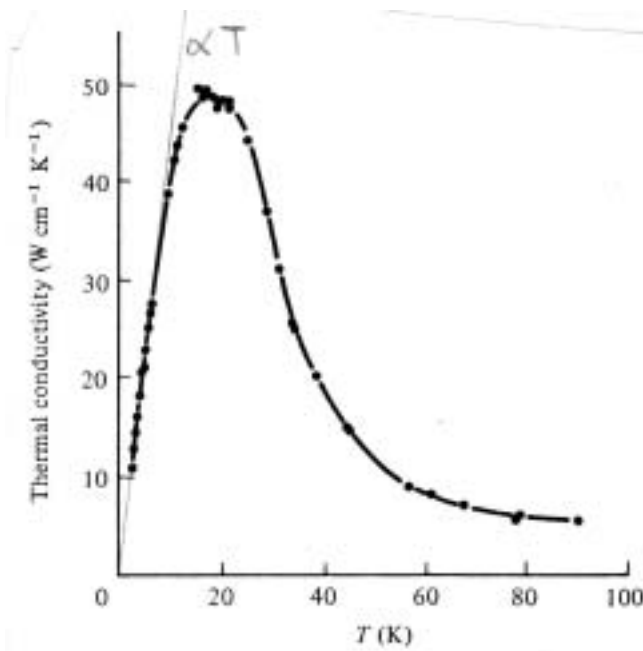
$$C_e = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 \frac{3 n}{2 E_F} T \quad \textcircled{2}$$

さらに $\langle v \rangle = v_F$ $\left(\frac{1}{2} m^* v_F^2 = E_F \right) \Rightarrow l = v_F \tau \quad \textcircled{3}$

③②→①

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} T v_F^2 \tau$$

$$= \frac{1}{3} \frac{\pi^2 k_B^2 n \tau}{m^*} T$$



銅(Cu)の熱伝導度

磁氣的性質

磁界 B_0 中の電子は $-\mu_B B_0$ のポテンシャルエネルギーを有する。

μ_B : ボーア磁束子 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m^*}$

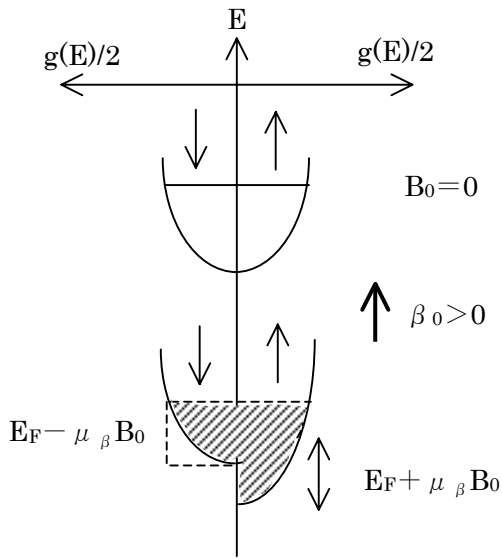
今 $m^* = m_0$ とすると $B_0 = 10T$ のときは

$$\mu_B B_0 = 6 \times 10^{-4} eV \quad \text{非常に小さい}$$

ここで磁化 $M = \mu_B [g(\uparrow) - g(\downarrow)]$ とすると

$$M = \frac{\mu_B}{2} \left[\int_0^{E_F + \mu_B B_0} g(E) dE - \int_0^{E_F - \mu_B B_0} g(E) dE \right]$$

ここで $\mu_B B_0 \ll E_F$ のため、



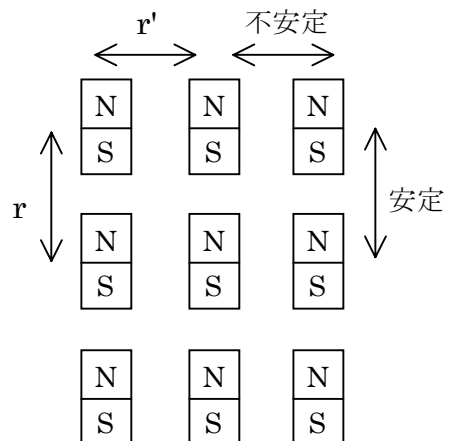
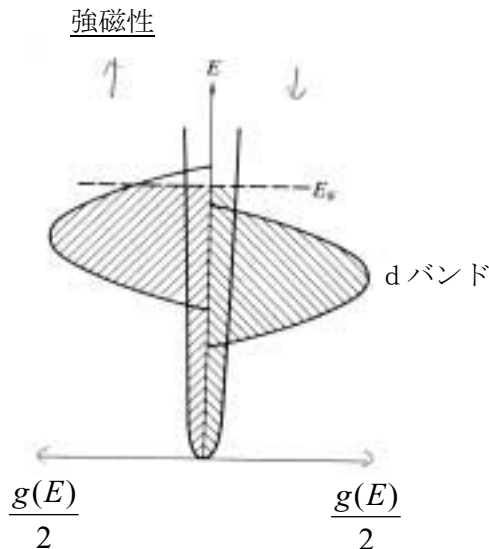
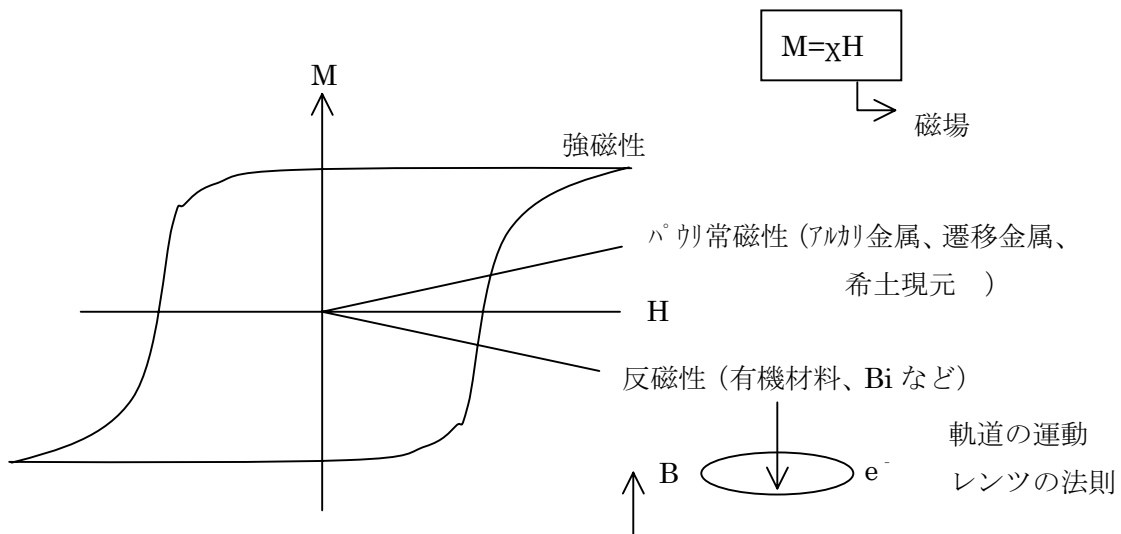
$$B_0=0 \quad \int_0^{E_F \pm \mu_B B_0} g(E) dE = \int_0^{E_F} g(E) dE \pm \mu_B B_0 g(E_F)$$

$$M = \mu_B^2 g(E_F) B_0$$

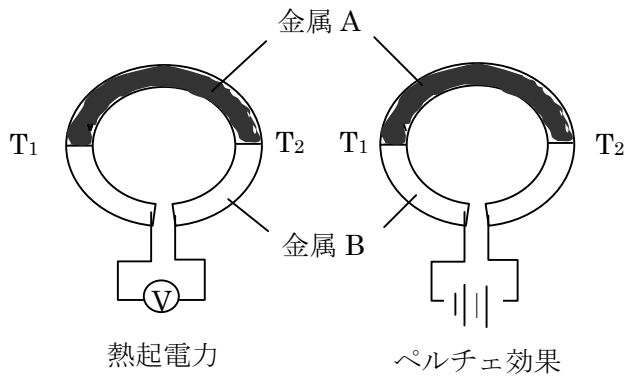
$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B_0} = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F)$$

↓
磁化

このメカニズムをパウリ常磁性という。



熱電効果 ゼーベック効果



∂T で生じる電界

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon = K \frac{\partial T}{\partial X} \\ V = \int_{T_1}^{T_2} (K_A - K_B) dT \end{array} \right.$$

熱起電力

ペルチェ効果

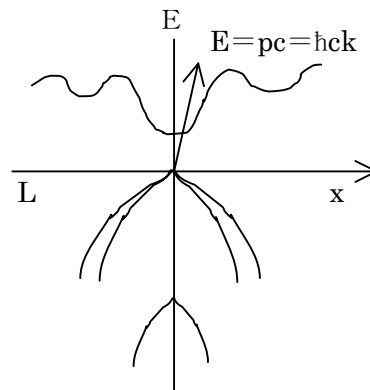
半導体

II	III	IV	V	VI
	B	C	N	O
	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te
Hg	Tl	Pb	Bi	Po

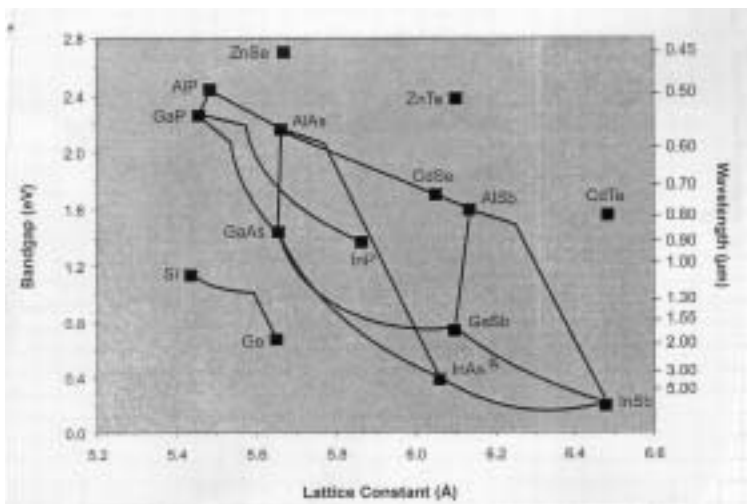
IV族 C, Si, Ge, Sn?

III-V GaN, GaAs, Ga_{1-x}Al_x As
InP, etc

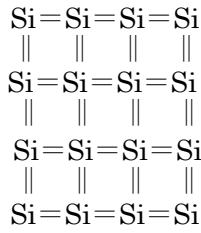
II-VI ZnSe, Hg_{1-x}Cd_xTe, etc



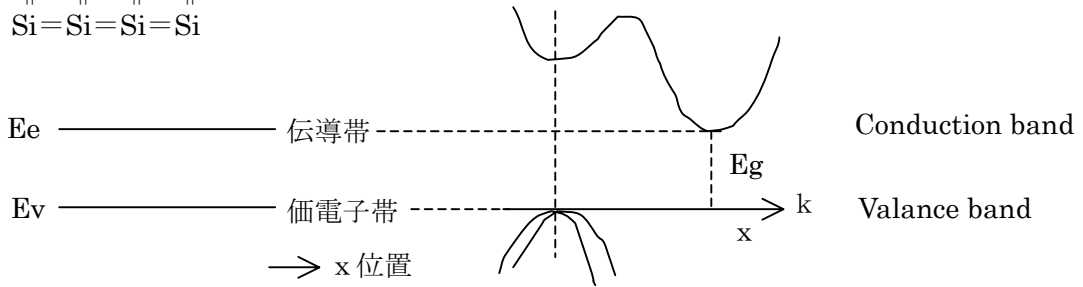
直接遷移と間接遷移の違い



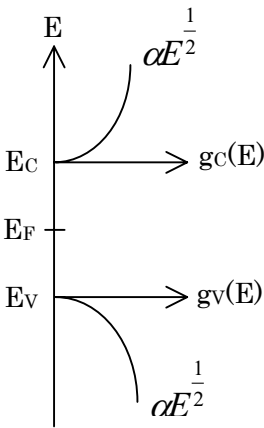
真性半導体



2種類のパンド図 E-x, E-k



状態密度



電子濃度 $n = \int_{E_C}^{\infty} g_C(E) f(E) dE$

ホール (正孔)

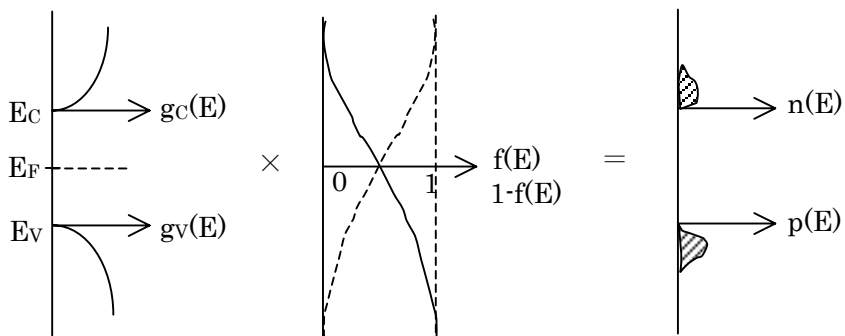
濃度 $p = \int_{-\infty}^{E_V} g_V(E) (1 - f(E)) dE$

$$\begin{cases}
 E_C - E_F \geq 3kT \text{ のとき } n = N_C e^{-(E_F - E_C)/kT} \\
 E_F - E_V \geq 3kT \text{ のとき } p = N_V e^{-(E_V - E_F)/kT}
 \end{cases}$$

有効状態密度

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$$



真性半導体では $n = p = n_i \equiv$ 真性キャリア濃度、 $E_F = E_i$ とすると

$$n_i = n = N_C e^{(E_i - E_C)/kT} \Rightarrow N_C = n_i e^{(E_C - E_i)/kT}$$

$$n_i = p = N_V e^{(E_V - E_i)/kT} \Rightarrow N_V = n_i e^{(E_i - E_V)/kT}$$

よって

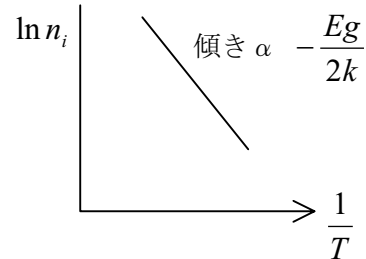
$$\begin{cases} n = n_i e^{(E_C - E_i)/kT} e^{(E_F - E_C)/kT} = n_i e^{(E_F - E_i)/kT} \\ p = n_i e^{(E_i - E_V)/kT} e^{(E_V - E_F)/kT} = n_i e^{(E_i - E_F)/kT} \end{cases}$$

これは後に示す不純物半導体でも有効な式

$$np = N_C N_V e^{(E_V - E_C)/kT} = N_C N_V e^{-E_g/kT} = n_i^2$$

$$\therefore n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{-E_g/2kT}$$

$$\ln n_i = \ln \sqrt{N_C N_V} - \frac{E_g}{2k} \frac{1}{T}$$



一方、金属とは n が T で変化しない。