半導体デバイスの物理 (基礎編)

第 6 回:周期的ポテンシャルとエネルギーバンド

1 金属内の自由電子

1.1 金属の自由電子モデル

前回は自由電子の Schrödinger 方程式を導出しました。そこで今回は金属内の自由電子についてエネルギーモデルを想定し、それを Schrödinger 方程式によって解析してみます。

非常に単純なモデルとして水素原子を考えます。つまり一つの原子核に一つの電子というモデルです。原子核が q の電荷を持つ場合、距離 r における電位 V は

$$V = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{q}{r}$$

で与えられます。電子は負の電荷 $-q$ を持つので、電子のポテンシャルエネルギーは

$$-qV = -\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

となります。つまり原子核を中心として、図 1 のようになります。

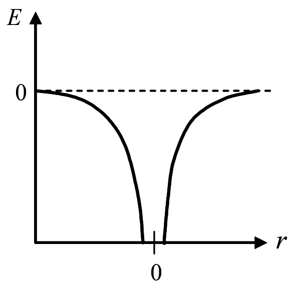

図 1: 原子核近傍での電子のポテンシャルエネルギー

さて、結晶ではこれらの原子核が等間隔に並んでいます。このときポテンシャルエネルギーは重ね合わさることにより、図 2 のようになります。

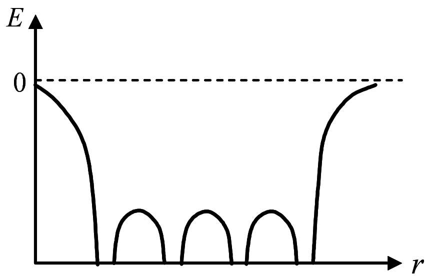

図 2: 等間隔に並んだ原子核近傍でのポテンシャルエネルギー

原子核の束縛を離れてはいるものの、結晶内に閉じ込められた自由電子は、電子のエネルギーはポテンシャルが周期的に変化するレベルよりも更に上のレベルに位置すると考えられます。これを最も単純に近似すると図 3 のように描くことができます。これは**金属の自由電子モデル**と呼ばれています。

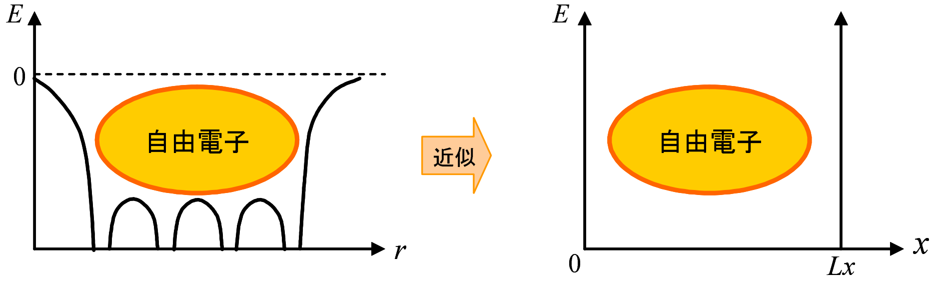

図 3: 金属の自由電子モデル

それでは、金属の自由電子モデルに Schrödinger 方程式を適用してみましょう。ポテンシャルの箱の中では次式が成立します。

$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$
$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0$$

この微分方程式の特性方程式は

$$\lambda^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0$$
$$\lambda = \pm i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

よって基本解は

$$\psi = Ce^{ikx}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tag{1}$$

これより、波動関数 ψ の波数 k とエネルギー E の関係は

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

であることがわかります。二次関数の形になっていますね。ただし、ここまでは電子の位置... 今は一次元で考えているので x 座標になりますが、これに制限を加えていません。しかし、我々の想定するモデルでは、$x = 0$ と $x = L_x$ において「ポテンシャルが ∞」なので、この条件を加えてみることにします。

それは「$x = 0, x = L_x$ で電子が存在しない」つまり

- $\psi(0) = 0$
- $\psi(L_x) = 0$

と書くことができます。式 (1) に適用すると

$$C = Ce^{ikL_x}$$
$$e^{ikL_x} = 1$$

となります。これは複素平面上で常に実数の 1 になることを意味しているので

$$kL_x = 2\pi n$$
$$k = \frac{2\pi n}{L_x}, \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots) \tag{3}$$

であることがわかります。つまり、**波動関数 ψ の波数 k は連続値でなく、整数 n によって決まる離散値を取る**のです。これに伴い式 (2) で示したように、k が離散値であれば、E も離散値になります。

もし L_x が充分に大きい場合、波数 k の値は非常に小さくなるので、エネルギー E の値も見かけ上連続値を取りますが、L_x が小さくなると、離散値の影響が見えてくるわけです。

ここで波数 k は、λ を波長とすれば

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

なので、式 (3) より

$$\lambda = \frac{L_x}{n}$$

となります。**波動関数 ψ の波長 λ は、電子が閉じ込められた領域 L_x 内で定在波になっている**のです。

2 周期的ポテンシャル内の電子

2.1 ポテンシャルを含む Schrödinger 方程式

今まで我々が扱ってきた Schrödinger 方程式は「エネルギー E は運動エネルギーである」という前提でした。ここでポテンシャルエネルギー U を導入する方法ですが、単にここまでのエネルギー E を「運動エネルギー」に読替えれば良いです。つまり

$$E \rightarrow \text{読替え} \rightarrow E - U$$

という意味です。すると、ポテンシャル U を含む Schrödinger 方程式は次式となります。

$$(E-U)\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x} \tag{4}$$

2.2 周期的ポテンシャル内の波動関数

ポテンシャルを含む Schrödinger 方程式を得たところで、次は周期的ポテンシャルを考慮した解析を行ってみましょう。ポテンシャルが周期的に変化するので、その周期を a とすれば、ポテンシャルエネルギー $U(x)$ において

$$U(x) = U(x+a) \tag{5}$$

が成立します。また、式 (4) からは、特性方程式の解として

$$\pm i\frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}$$

が得られるので、基本解として

$$\psi(x) = C\exp\left(i\frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}x\right) \tag{6}$$

が導かれます。ここで $\psi(x+a)$ は

$$\begin{aligned}
\psi(x+a) &= C\exp\left[i\frac{\sqrt{2m\{U(x+a)-E\}}}{\hbar}(x+a)\right] \\
&= C\exp\left[i\frac{\sqrt{2m\{U(x)-E\}}}{\hbar}(x+a)\right] \\
&= C\exp\left(i\frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}x\right)\cdot\exp\left(i\frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}a\right) \\
&= \lambda\psi(x)
\end{aligned} \tag{7}$$

となります。ポテンシャルが周期 a で変化する場合、**波動関数 $\psi(x+a)$ は $\psi(x)$ の定数倍 (λ) になる**のです。ここでは基本解で説明しましたが、一次結合となる一般解でも当然成立します。

2.3　Kronig-Penny モデル

次は「周期的に変化するポテンシャルエネルギー」をもう少し簡素化し、解析を進めてみましょう。図 3 のポテンシャルエネルギーの変化を図 4 のように置き換えます。これは Kronig-Penny モデルと呼ばれます。

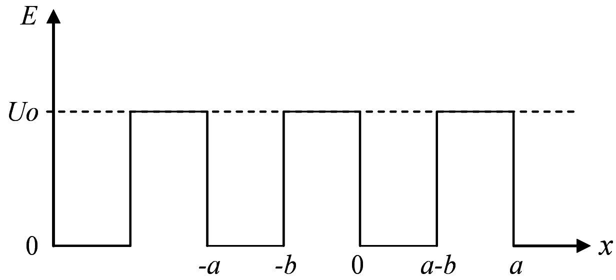

図 4: Kronig-Penny モデル

ポテンシャルエネルギー $U(x)$ の周期は a なので、当然ながら

$$U(x+a) = U(x)$$

が成立します。

始めにポテンシャルエネルギー $U(x)$ が 0 の区間を考えることにします。この区間での波動関数を ψ_1 とすれば Schrödinger 方程式は

$$E\psi_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi_1}{\partial x^2}$$

です。前節と同様に $\psi_1(x)$ の一般解は

$$\psi_1(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}, \quad \alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

次はポテンシャルエネルギー $U(x)$ が U_0 の区間です。この区間での波動関数を ψ_2 とすれば Schrödinger 方程式は

$$(E-U_0)\psi_2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi_2}{\partial x^2}$$

です。前節と同様に $\psi_2(x)$ の一般解は

$$\psi_2(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}, \quad \beta = \frac{\sqrt{2m(U_0-E)}}{\hbar}$$

になります。

波動関数 $\psi_1(x)$ と $\psi_2(x)$ の係数 A, B, C, D について考えてみます。まず $x=0$ に着目した場合、$\psi_1(0)$ と $\psi_2(0)$ は連続なので

$$\psi_1(0) = \psi_2(0) \tag{8}$$

$$\psi_1'(0) = \psi_2'(0) \tag{9}$$

が成立します。次に $x=-b$ に着目すると、先と同様に

$$\psi_1(-b)=\psi_2(-b) \tag{10}$$

$$\psi_1'(-b)=\psi_2'(-b) \tag{11}$$

も成立します。ここでポテンシャルの周期が a であることを考慮すると、式 (7) より

$$\begin{aligned}\psi_1(-b)&=\lambda_0\psi_1(a-b)\\ \psi_1'(-b)&=\lambda_0\psi_1'(a-b)\end{aligned}$$

であることから、式 (10),(11) は

$$\psi_1(a-b)=\lambda\psi_2(-b) \tag{12}$$

$$\psi_1'(a-b)=\lambda\psi_2'(-b) \tag{13}$$

とすることができます。ここで λ は複素数を含む定数です。

式 (8),(9),(12),(13) を計算すると

$$\begin{gathered}A+B-C-D=0\\ i\alpha A-i\alpha B-\beta C+\beta D=0\\ Ae^{i\alpha(a-b)}+Be^{-i\alpha(a-b)}-\lambda Ce^{-\beta b}-\lambda De^{\beta b}=0\\ i\alpha Ae^{i\alpha(a-b)}-i\alpha Be^{-i\alpha(a-b)}-\beta\lambda Ce^{-\beta b}+\beta\lambda De^{\beta b}=0\end{gathered}$$

これらを行列として表記すると、式 (14) になります。

$$\begin{bmatrix}1 & 1 & -1 & -1\\ i\alpha & -i\alpha & -\beta & \beta\\ e^{i\alpha(a-b)} & e^{-i\alpha(a-b)} & -\lambda e^{-\beta b} & -\lambda e^{\beta b}\\ i\alpha e^{i\alpha(a-b)} & -i\alpha e^{-i\alpha(a-b)} & -\beta\lambda e^{-\beta b} & \beta\lambda e^{\beta b}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}A\\B\\C\\D\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0\\0\\0\\0\end{bmatrix} \tag{14}$$

もし、式 (14) の係数行列において逆行列が存在した場合、(A,B,C,D) は全て 0 になります。しかし我々が欲しているのは、それ以外の解です。つまり「係数行列には逆行列が存在しない」という条件を考えることになります。これは言い換えると**係数行列の行列式が 0 になる**ということです (*1)。

この方針に従い、式 (14) の係数行列式 $=0$ を計算し、整理すると次式が得られます。

$$\frac{\lambda^2+1}{\lambda}=\frac{\beta^2-\alpha^2}{\alpha\beta}\sin\{\alpha(a-b)\}\sinh\beta b+2\cos\{\alpha(a-b)\}\cosh\beta b \tag{15}$$

ここで sinh と cosh ですが、双曲線関数と呼ばれるもので

$$\sinh x=\frac{e^x-e^{-x}}{2},\quad \cosh x=\frac{e^x+e^{-x}}{2}$$

と定義されています。

さて、式 (15) を更に簡単化するため、下記の仮定を追加します。

$$b\to 0,\quad U_0\to\infty,\quad (\text{ただし } U_0b \text{ は一定})$$

すると式 (15) の各項において

$$
\begin{gathered}
\alpha(a-b) \to b \\
\beta b \to 0 \\
\sinh \beta b = \frac{e^{\beta b} - e^{-\beta b}}{2} \to \beta b \\
\cosh \beta b = \frac{e^{\beta b} + e^{-\beta b}}{2} \to 1
\end{gathered}
\tag{16}
$$

となるので

$$
\frac{\lambda^2+1}{\lambda} = \frac{\beta^2-\alpha^2}{\alpha} \sin \alpha a \cdot b + 2\cos \alpha a \tag{17}
$$

そして λ は式 (7) より

$$
\lambda = e^{ika}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}
$$

とできるので

$$
\frac{\lambda^2+1}{\lambda} = \lambda + \frac{1}{\lambda} = e^{ika} + e^{-ika} = 2\cos ka
$$

になります (*2)。また

$$
\beta^2 - \alpha^2 = \frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2} - \frac{2mE}{\hbar^2} \to \frac{2mU_0}{\hbar^2}
$$

なので、式 (17) は

$$
\cos ka = \frac{ma(U_0 b)}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a \tag{18}
$$

のように整理されました。

式 (18) の左辺は $\cos ka$ なので、この式が成立するのは

$$
-1 \leq \frac{ma(U_0 b)}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a \leq 1
$$

の条件が満たされるときです。このとき波動関数 ψ_1 と ψ_2 の係数 A, B, C, D は 0 以外の解を持つ... 電子が存在することになります。

式 (18) の右辺は

$$
\alpha a = n\pi, \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots)
$$

において、**-1〜1 の範囲を外れる領域が生じ**ます。数値計算等で確かめたい場合には「第 3 回:関数の級数展開と Euler の公式」の式 (18) から導かれる

$$
\frac{\sin x}{x} = 1 - \frac{x^2}{3!} + \cdots + (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n+1)!}
$$

を利用すれば可能です。実際の計算例として、係数の大きさを適当に (3 です) 取った結果を図 5 に示します。

図 5 の赤枠部分が、式 (18) の成立する領域に相当しています。この範囲の αa で波動関数が存在するわけです。それ以外では波動関数が存在しません。

ここで、α とエネルギー E の関係

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

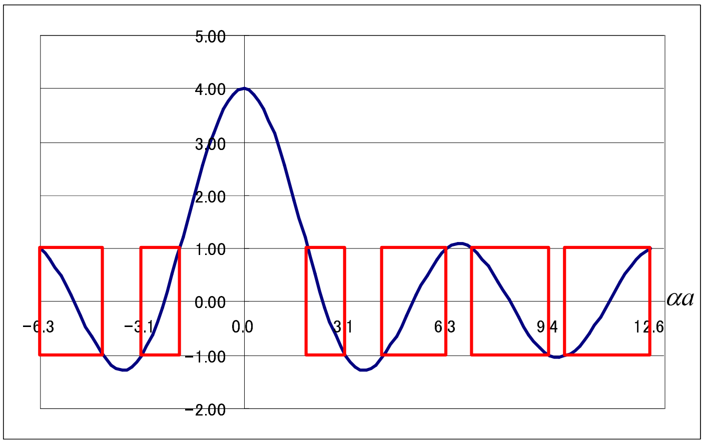

図 5: 条件式の計算結果

ですが、先ほどから説明しているように α の値によって、波動関数が存在する領域と、存在しない領域があります。つまり電子のエネルギー E に対して**電子が取り得るエネルギー領域**と**電子が取り得ないエネルギー領域**の二種類が発生することになるわけです。

ここで導かれた**エネルギーの帯域をエネルギーバンド (energy band) と呼びます。そして「電子が取り得るエネルギー領域」を許容帯 (allowed band)、「電子が取り得ないエネルギー領域」を禁制帯 (forbidden band) と呼びます**。

3 まとめ

では、今回の話をまとめましょう。自由電子がポテンシャル障壁によって、ある領域に閉じ込められている場合、波動関数は定在波として存在するので、電子の取り得るエネルギーは離散値を示すことがわかりました。

また周期的ポテンシャル中では、波動関数 ψ が周期 a に対し

$$\psi(x+a) = \lambda\psi(x) \quad , \quad \lambda \text{は複素定数}$$

であることを導きました。

さらに簡単化した周期的ポテンシャルモデル (Kronig-Penny モデル) に対し、波動関数の連続性と周期性を適用して解析することで、我々はエネルギーバンドの存在を認識しました。

つまり、**原子配列のようにポテンシャルが規則正しく周期的に変化する領域では、エネルギーバンドが存在する**ことになります。これはとても重要な概念です。このエネルギーバンドの存在が、金属/絶縁体/半導体の性質を決める要素になります。

エネルギーバンドの存在を把握したところで、次回からは電子の統計的性質を見ていくことにします。だんだん半導体デバイスの動作原理へ話がシフトしていくのでお楽しみに。

4　注釈

(*1):行列式

高校数学でも、2 行 2 列の行列 A

$$A = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}$$

の逆行列 A^{-1} が

$$A^{-1} = \frac{1}{ad-bc}\begin{bmatrix} d & -b \\ -c & a \end{bmatrix}$$

で与えられることは、教わっていると思いますが、上式を見ればわかるように逆行列 A^{-1} が存在するには

$$ad - bc \neq 0$$

が成立しなければなりません。この「$ad - bc$」に相当する部分を行列式と呼びます。

今回の場合 4 行 4 列の行列式を解くことになるわけですが、それには

・行列式の定義

・行列式の変形

・余因子行列

に関する知識が必要で、これは大学 1〜2 年の数学 (線形代数) に相当します。行列式の定義だけでも書いておくと $|A|$ を行列式、A_{ij} を余因子行列、A^t を転置行列とすれば

$$A^{-1} = \frac{1}{|A|}A^t_{ij}$$

と表すことができます。

計算方法の説明から、式 (15) の導出までやると記述量が多いので、独立した付録レポートとして書きたいと思います。よろしくご了承下さい。(待ちきれない方のためにヒントを出すと、行列式の変形で 0 要素を作ることで、最終的には 2 行 2 列の行列式を二つ解けば良いというところまで簡単化できます。)

(*2):指数関数と三角関数

単なる Euler の公式の変形です。

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$$

$$e^{-i\theta} = \cos(-\theta) + i\sin(-\theta) = \cos\theta - i\sin\theta$$

これらより

$$\cos\theta = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2}$$

$$\sin\theta = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i}$$

以上

履歴

2007/02/19 : 初版