

固体物理学 I 講義ノート

井野明洋
ino@hiroshima-u.ac.jp

広島大学

2017年11月13日

第2章

伝導電子の古典論

—— なぜ金属は、電気をよく通すのか

電子や原子を古典粒子として扱う限り、固体の物性は説明できない。しかし、量子効果を正しく理解するためには、古典論で何が予想され、どこまで現実を説明できて、何がどのように現実と合わないのか、整理しておく必要がある。

2.1 導入

■ オームの法則

一般に、電流 I は電圧 V に比例し、その係数を電気抵抗 R と呼ぶ。

$$V = RI \quad (2.1)$$

いわゆる **オームの法則** として、圧倒的な知名度を誇る経験則だ。あまりにも身近に馴染んでいるため、特に疑問もなく使っているかもしれない。しかし、なぜ線型性が成り立つのか、そして、抵抗 R の値が何によって決まるのかは、決して自明ではない。例として、通常の線型な $V-I$ 特性と PN 接合ダイオードの非線型な $V-I$ 特性を、図 2.1 で比較する。また、低温では抵抗が完全にゼロになる超伝導現象も知られている。これらの特殊な伝導現象を理解するためには、まず、通常の電気伝導の **しくみ** を知る必要がある。そこで、オームの法則を微視的な物理量で表し、抵抗値の振る舞いを議論する。

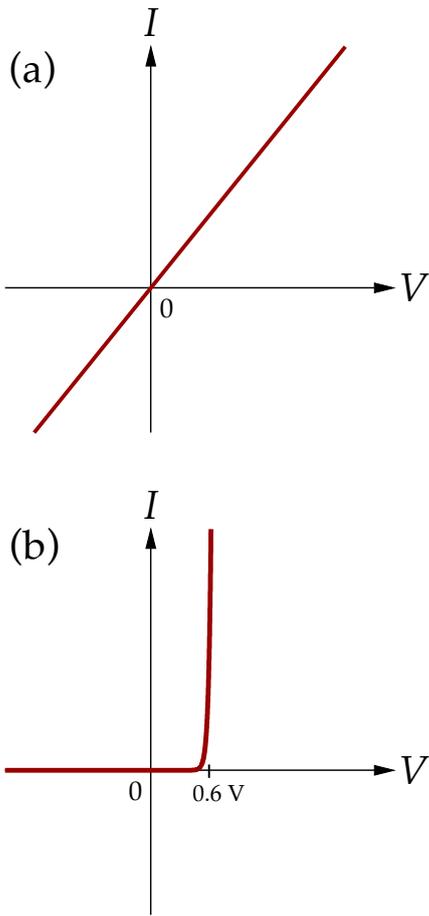


図 2.1 電流電圧 $I - V$ 特性の模式図。
 (a) オームの法則 $V = RI$ に従う線形特性。
 (b) シリコン系ダイオードの非線形特性。

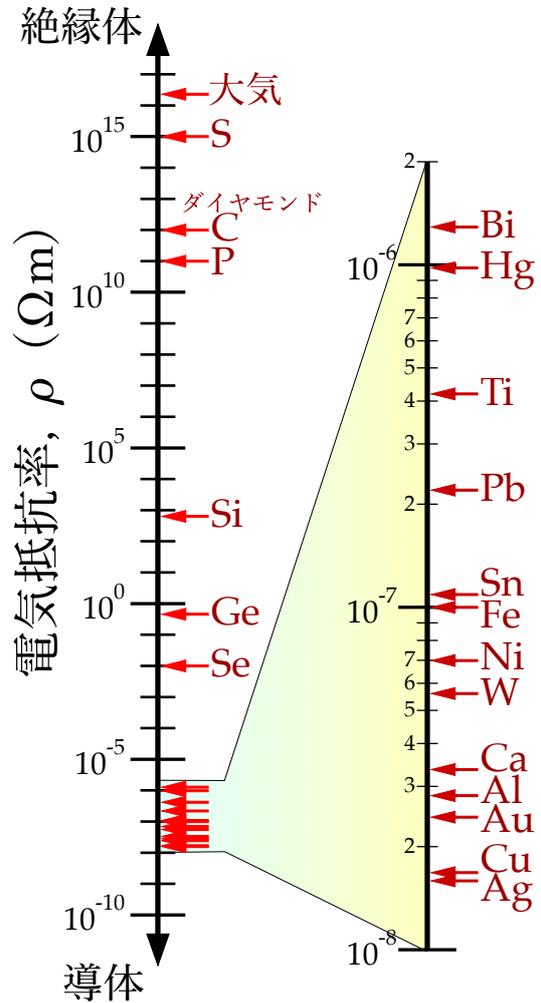


図 2.2 室温 (293 K) における電気抵抗率 ρ の比較。

■ 抵抗率と伝導率

電気抵抗 R は、導線の長さ ℓ に比例し、断面積 S に反比例するため、物質に固有の量ではない。そこで、 $R = \frac{\ell}{S} \rho$ とおいて **電気抵抗率 (Electrical Resistivity) ρ** に換算すると、**物質固有の量** になる。これを (2.1) 式に代入し、電場 $E = \frac{V}{\ell}$ と電流密度 $j = \frac{I}{S}$ を用いて表すと、 $E = \rho j$ となる。これが任意の微小領域で成り立つことから、**オームの法則の微分表現**

$$\begin{cases} E = \rho j & (2.2) \\ j = \sigma E & (2.3) \end{cases}$$

が導出される。ただし、 $\sigma = \frac{1}{\rho}$ は **電気伝導率 (Electrical Conductivity)** を表す。様々な単体の室温における電気抵抗率 ρ を図 2.2 に示すが、約 23 桁という大きさの違いは尋常ではない。この抵抗率の違いは、一体、何に起因するのだろうか。

■ 熱伝導率

単位時間に単位面積を通過する熱エネルギーを **熱流束** と呼ぶ。一般に、熱流束 \mathbf{j}_q は温度勾配 $-\nabla T$ に比例し、その係数を **熱伝導率** κ と呼ぶ。

$$\mathbf{j}_q = -\kappa \nabla T \quad (2.4)$$

様々な金属の電気伝導率 σ と熱伝導率 κ がほぼ比例するという経験則が、1853 年にウィーデマンとフランツにより報告された。さらに、その比例係数 σ/κ が温度に比例することが、1872 年にローレンツにより示された。

$$L \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{\sigma}{\kappa T} = (\text{定数}) \quad (2.5)$$

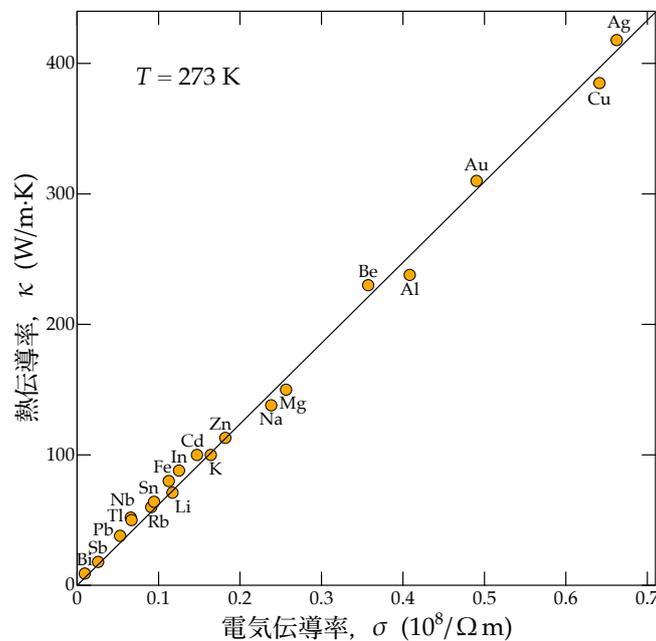


図 2.3 ウィーデマン＝フランツ則に従う金属の熱伝導率 κ と電気伝導率 σ [1]。直線は $\frac{\kappa}{\sigma T} \sim 2.3 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ を示す。

(2.5) 式はウィーデマン=フランツ則、比例係数 L をローレンツ数と呼ぶ。様々な単体金属の熱伝導率 κ と電気伝導率 σ の相関を、図 2.3 に示す [1]。比例関係が良く成り立っており、金属中の熱流と電流は、担い手が同じなのではないか、と推測される。

■ 課題

伝導の「しくみ」を、微視的に理解したい。

■ 方針

伝導電子を古典気体として扱う。Drude 模型。

2.2 電気伝導の古典論

■ ドルーデ模型

オームの法則における電気抵抗を、古典力学で理解する試みとして、1900年にドルーデ (Paul Karl Ludwig Drude) が提案した模型を紹介する。図 2.4 のように、それぞれの原子が価数 Z 個の自由電子を放出し、その電子の気体によって陽イオンの間の領域が満たされる、と考える。

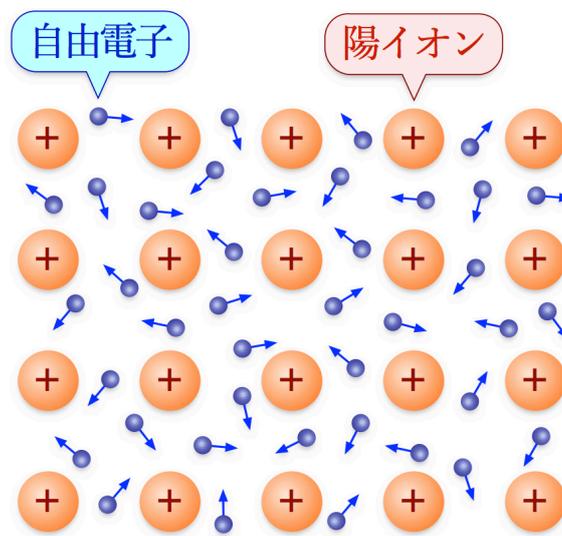


図 2.4 金属の概念図。陽イオンの間の領域を、自由電子の気体が満たしている。

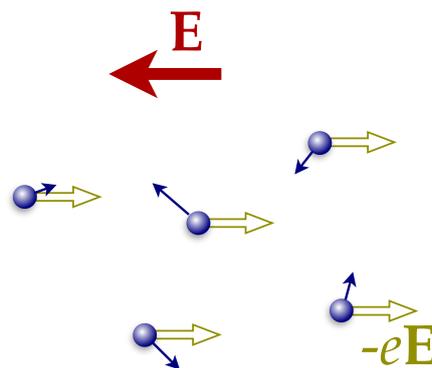


図 2.5 電子気体に電場を印加する。それぞれの電子はバラバラな方向に熱運動しているが、電場 E によって一様に $-eE$ の力を受ける。

■ 電場による加速

電子の質量を m 、電荷を $-e$ とする。電場が無いときは、図 2.6 の点線のように、電子は四方八方に熱運動しているが、運動量ベクトルの平均は $\langle \mathbf{p} \rangle = 0$ だ。ここで電場 \mathbf{E} を印加すると、すべての電子が一様に $-e\mathbf{E}$ の力を受けて加速され、図 2.6 の実線のように運動量分布がシフトする。微小時間 Δt における運動量の増分は、電場が電子に及ぼす力積で与えられる。

$$\langle \mathbf{p}(t+\Delta t) \rangle - \langle \mathbf{p}(t) \rangle = -e\mathbf{E} \Delta t \quad (2.6)$$

このままだと、運動量ベクトル $\langle \mathbf{p} \rangle$ が増える一方で、電気抵抗の生じる余地が無い。

■ 緩和時間近似

そこで、「電子が何者かに衝突してバラバラの向きに散乱される」と考える。散乱源の正体は、ひとまず保留にしておく。以下の議論は散乱機構の詳細に依存しない。「電子が時間的に一定の割合で散乱される」と仮定し、単位時間あたりの散乱確率を $1/\tau$ とおく。散乱された電子の運動量ベクトルは、向きがバラバラなので、平均値 $\langle \mathbf{p} \rangle$ への寄与

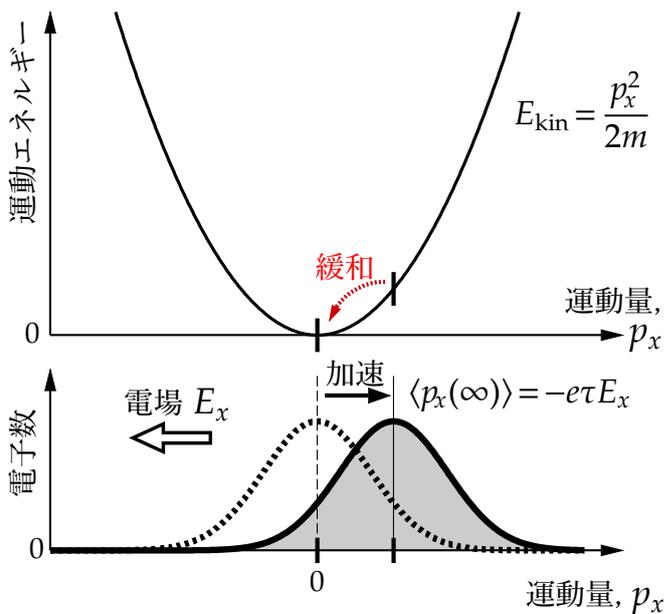


図 2.6 電場による運動量分布のシフト。

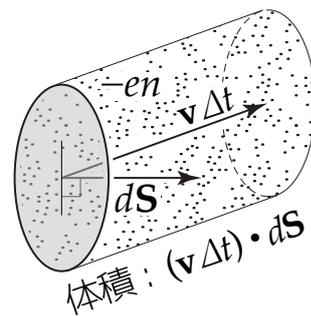


図 2.7 面積 dS を通過する電荷量は、 $-en(\mathbf{v}\Delta t) \cdot dS$ 。

が消失する。微小時間 Δt で散乱される電子の割合は $\frac{\Delta t}{\tau}$ だから、これによって $\frac{\Delta t}{\tau} \langle \mathbf{p}(t) \rangle$ の運動量が失われることになる。この項を、(2.6) 式に付け加えると、

$$\langle \mathbf{p}(t+\Delta t) \rangle - \langle \mathbf{p}(t) \rangle = -e\mathbf{E}\Delta t - \frac{\Delta t}{\tau} \langle \mathbf{p}(t) \rangle$$

となる。 $\Delta t \rightarrow 0$ とすれば、 $\langle \mathbf{p}(t) \rangle$ の運動方程式

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{p}(t) \rangle = -e\mathbf{E} - \frac{1}{\tau} \langle \mathbf{p}(t) \rangle \quad (2.7)$$

が得られる。これを解くと、

$$\langle \mathbf{p}(t) \rangle + e\tau\mathbf{E} \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

となる。電子系の緩和 $\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ の時定数 τ は、電子気体の **緩和時間 (relaxation time)**^{*1} と呼ばれる。平衡状態では $t \rightarrow \infty$ より、

$$\langle \mathbf{p}(\infty) \rangle = -e\tau\mathbf{E} \quad (2.8)$$

に収束する。これが、電場による加速と散乱による緩和が釣り合うところになる。

■ 流動速度と易動度

様々な方向に運動している電子の速度ベクトルの平均を、**流動速度 (drift velocity)**^{*2} と呼ぶ。静電場に対する流動速度は、自由電子の運動量の表式 $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ と、(2.8) 式から、

$$\mathbf{v}_d \stackrel{\text{def.}}{=} \langle \mathbf{v} \rangle = \frac{\langle \mathbf{p}(\infty) \rangle}{m} = -e \frac{\tau}{m} \mathbf{E} \quad (2.9)$$

となる。流動速度 \mathbf{v}_d が、電場 \mathbf{E} に比例するとき、その係数を **電子易動度 (electron mobility)**^{*3} μ_e と呼ぶ。これを用いると、(2.9) 式は、

*1 緩和時間 (relaxation time) の他に、平均自由時間 (mean free time)、平均散乱時間 (mean scattering time)、電子寿命 (electron lifetime) などと呼ばれることもある。電子系の緩和の時定数と、それぞれの散乱の時定数は、異なる概念だが、ここでは区別しない。

*2 流動速度 \mathbf{v}_d は、ベクトル量で方向をもつ速度ベクトルの平均。一方、根平均二乗速度 $\sqrt{\langle v^2 \rangle} \neq 0$ は、スカラー量で方向を無視した速さ。全く異なる概念なので、注意せよ。

*3 近年は、易動度の代わりに、移動度と表記されることが多い。

$$\mathbf{v}_d = -\mu_e \mathbf{E}; \quad \mu_e = e \frac{\tau}{m} \quad (2.10)$$

と書き換えられる。次に、流動速度 \mathbf{v}_d を用いて電流密度 \mathbf{j} を表す。電流密度の定義から、時間 Δt で微小面積 $d\mathbf{S}$ を通過する電荷量は、 $dQ = (\mathbf{j} \Delta t) \cdot d\mathbf{S}$ となる。一方、 $d\mathbf{S}$ を通過する電子気体の体積は、図 2.7 に示すように $(\mathbf{v}_d \Delta t) \cdot d\mathbf{S}$ で与えられるので、 $dQ = -en(\mathbf{v}_d \Delta t) \cdot d\mathbf{S}$ となる。整理すると、

$$\mathbf{j} = -en \mathbf{v}_d \quad (2.11)$$

という簡潔な式になる。

■ ドルーデの式

(2.10) 式の流動速度を、(2.11) 式に代入すると

$$\mathbf{j} = en\mu_e \mathbf{E} = e^2 \frac{n\tau}{m} \mathbf{E}$$

となり、オームの法則が再現される。これを、(2.2) 式および (2.3) 式と比較すると、

ドルーデの式 (Drude Formula)

$$\sigma = e^2 \frac{n\tau}{m} \quad \text{および} \quad \rho = e^{-2} \frac{m}{n\tau} \quad (2.12)$$

が得られる。電子の質量 m と電子の密度 n が定数であれば、伝導率 σ は緩和時間 τ に比例し、抵抗率 ρ は散乱確率 $1/\tau$ に比例する。

$$\sigma \propto \tau \quad \text{および} \quad \rho \propto \frac{1}{\tau}$$

2.3 熱伝導の古典論

■ 緩和時間近似における熱伝導率

緩和時間近似を仮定して、気体による熱伝導率を導出する。簡単にするため、 x 軸方向の熱伝導について考える。電子の散乱時間が τ なので、位置 $x = x_0$ の点を正の向きに通過する気体粒子は、前回散乱された位置 $x = x_0 - v_x \tau$ における熱エネルギーを運んでくる。温度 T の気体がもつ一粒子あたりの熱エネルギーを $u(T)$ 、位置 $x = x_0 - v_x \tau$ における温度を $T - \Delta T$ とおくと、正の向きに通過する粒子が運ぶエネルギーは $u(T - \Delta T)$ となる。 x 軸の正の向きに飛ぶ粒子の数を半分とすると、 x が正の向きの熱流束は、(2.2) 式と同様の議論で、

$$j_q^+ = u(T - \Delta T) \frac{n}{2} v_x$$

となる。一方、負の向きの熱流束は

$$j_q^- = u(T + \Delta T) \frac{n}{2} v_x$$

で与えられるため、正味の熱流束は

$$j_q = j_q^+ - j_q^- = n v_x \frac{u(T - \Delta T) - u(T + \Delta T)}{2 \Delta T} \Delta T = -n v_x \frac{du}{dT} \Delta T$$

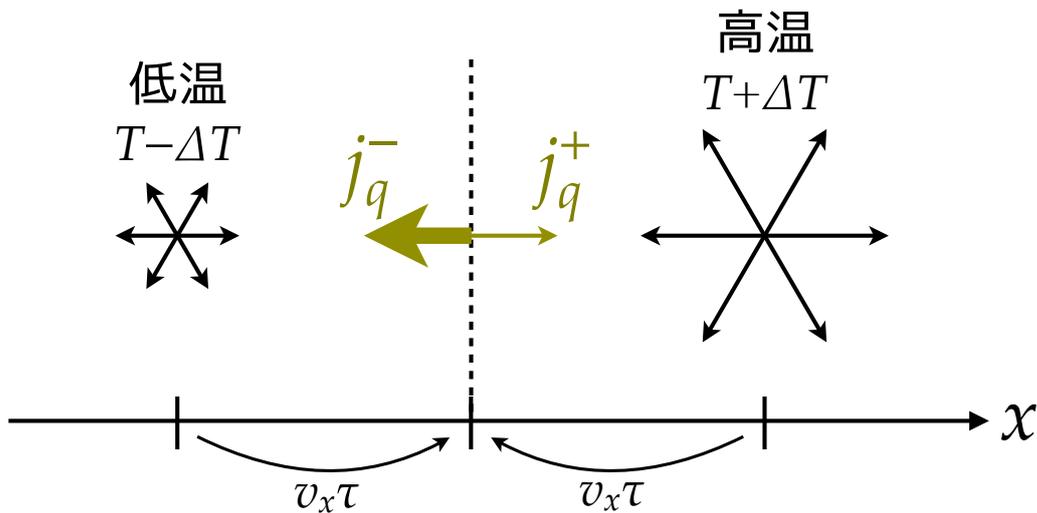


図 2.8 温度勾配による熱流の発生。緩和時間近似により、 $\pm v_x \tau$ 離れた地点の温度を反映する粒子が熱流 j_q^\pm に寄与する。

となる。ここで、一粒子あたりの比熱を $c_v = \frac{du}{dT}$ とおく。また、温度勾配 $\frac{dT}{dx}$ を用いて、温度差を $\Delta T = \frac{dT}{dx} \cdot v_x \tau$ と表す。

$$j_q = -c_v v_x^2 n \tau \frac{dT}{dx}$$

これを、(2.4) 式と比較すると、熱伝導率は、

$$\kappa = c_v v_x^2 n \tau$$

となる。気体の等方性から $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3$ とすると、

気体の熱伝導率の式 $\kappa = \frac{c_v \langle v^2 \rangle}{3} n \tau$	(2.13)
---	--------

が得られる。

■ 古典気体の熱伝導率

単原子分子の古典気体の内部エネルギーは、等分配則から、

$$u(T) = \left\langle \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

で与えられる。従って、

$$c_v \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{du}{dT} = \frac{3k_B}{2} \quad \text{および} \quad \langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} \quad (2.14)$$

を、(2.13) 式に代入すると、**古典気体の熱伝導率** が得られる。

$$\kappa = \frac{3k_B^2 T}{2} \cdot \frac{n\tau}{m} \quad (2.15)$$

これを、ドルーデの式 (2.12) と比較すると、

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3k_B^2}{2e^2} \simeq 1.11 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$$

となり、 σ と κ/T の間の比例関係が、見事に再現される。しかし、図 2.3 より、古典論の予測するローレンツ数が、実験値の半分程度しかない という問題が判明する。

2.4 電気抵抗の実験

■ 電気抵抗の温度依存性

現実の電気抵抗は、決して定数ではなく、温度によって大きく変化する。例として、貴金属の電気抵抗の温度依存性を、図 2.9 に示す。温度を下げると、室温付近では **おおむね線形** に抵抗が減少するが、数十 K の温度で抵抗がほとんどゼロに落ちてしまう。しかし、図 2.10 の両対数表示から、低温領域の抵抗がある一定の値で下げ止まることがわかる。これを、**残留抵抗** ρ_{0K} と呼ぶ。実験的には、試料純度の向上とともに、 ρ_{0K} が低下

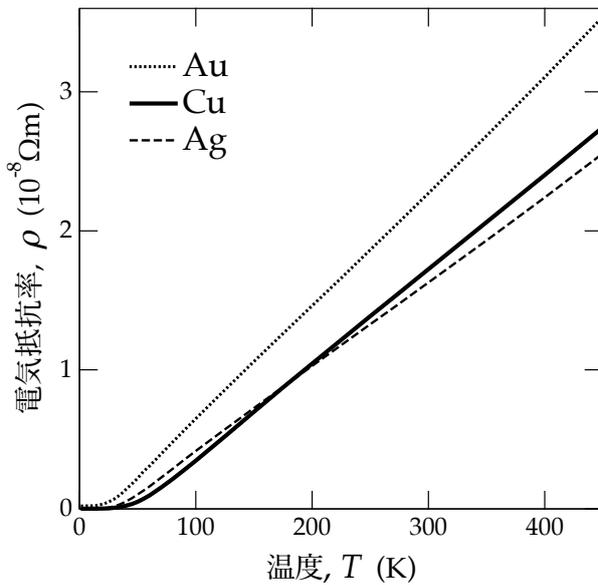


図 2.9 金属の電気抵抗率の実験値 [3,4]。

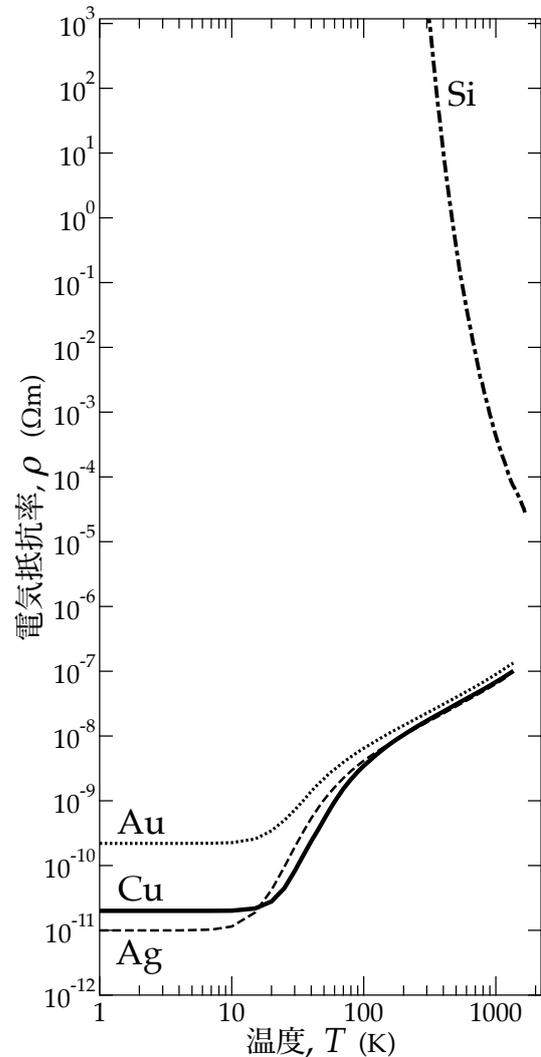


図 2.10 両対数目盛による金属の抵抗率と、絶縁体の抵抗率の比較 [3-5]。

することが知られている。温度 300 K の値を基準に定義された**残留抵抗比**

$$RRR = \frac{\rho_{300\text{K}}}{\rho_{0\text{K}}}$$

の大きさが、試料の品質を表す指標としてよく用いられる。

金属と絶縁体の抵抗を比較しよう。絶縁体の例として、不純物を含まない硅素 Si の抵抗を、図 2.10 に示す。温度を下げると、金属の抵抗がぐんぐん下がるのに対して、絶縁体の抵抗は**発散的に増大する**。言うなれば、金属はより金属的に、絶縁体はより絶縁体的になる。物質の本来の性質を理解するには、低温物性が重要な手がかりになるだろう。

■ 緩和時間

ドルーデの式を用いて、抵抗率の実験値から、緩和時間 τ の値を算出しよう。そのためには、電子密度 n が必要になる。ドルーデの模型では、「ひとつの原子が価数 Z 個の伝導電子を放出する」と仮定する。Au、Ag、Cu は、いずれも価数 1 で、面心立方格子 (fcc) を成すので、格子定数を a すると、 $n = 4/a^3$ となる。それぞれの結果を、表 2.1 にまとめ

表 2.1 貴金属の格子定数と価電子密度。

元素	電子配置	価数 Z	結晶構造	格子定数 a (Å)	電子密度 n (/nm ³)
Cu	$3d^{10}4s^1$	1	fcc	3.615	84.7
Ag	$4d^{10}5s^1$	1	fcc	4.086	58.6
Au	$5d^{10}6s^1$	1	fcc	4.079	59.0

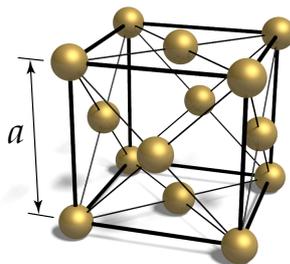


図 2.11 面心立方格子 (fcc)。

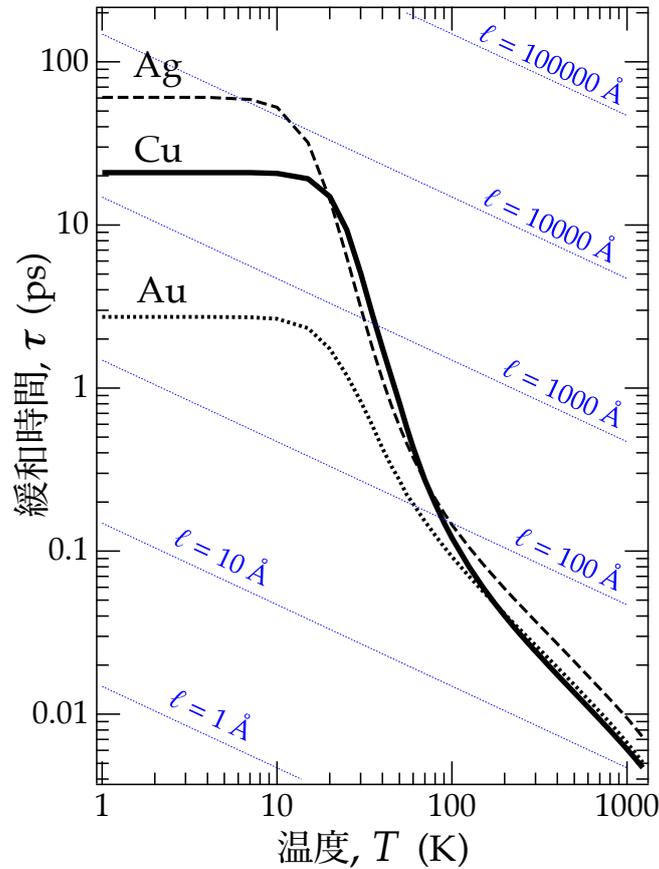


図 2.12 ドルレーデの緩和時間 τ と、古典気体の速度で算出した平均自由行程 ℓ 。

て示す。素電荷 $e = 1.602 \text{ C}$ 、真空中の電子の質量 $m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、表 2.1 の電子密度 n 、および電気抵抗の実験値 $\rho_{\text{exp}}(T)$ を、ドルレーデの式に代入して得られた緩和時間

$$\tau(T) = \frac{m}{e^2 n} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{exp}}(T)}$$

を、図 2.12 に示す。ドルレーデの緩和時間 τ は、温度低下とともに長くなり、極低温で一定の値に飽和することがわかる。例えば、室温の Cu だと $\tau \approx 0.024 \text{ ps}$ になる。低温での τ の飽和値は、試料の品質によるが、図 2.12 のデータだと、数 ps から数十 ps になっている。

■ 平均自由行程

しかし、10 ps という時間が長いのか短いのか、ちょっと見当がつかない。そこで、自由電子の速さ v をかけて、電子の**平均自由行程 (mean free path)**

$$\ell = v\tau \quad (2.16)$$

を求め、距離の次元に換算する。エネルギー等分配則から、直ちに (2.14) 式が得られ、古典気体の電子の**根平均二乗速度 (root-mean-square speed)**

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \simeq 117 \sqrt{\frac{T}{300}} \text{ km/s} \quad (2.17)$$

が求まる。これを、(2.16) 式の v として採用する。

$$\ell = \tau \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (2.18)$$

図 2.12 の青点線は、(2.18) 式で τ を ℓ に換算した目盛を示す。この計算だと、室温での ℓ は数十 Å、低温になると物により 1 万 Å に達する。原子の間隔が高々数 Å 程度なのに比べて、低温での ℓ が**異様に長い**ことがわかる。この計算が正しいとすると、電子は、図 2.4 のように数 Å おきに並んでいる陽イオンを、**どうやってすり抜けているのだろうか？** もし間違っているとすれば、ドルーデ模型のどこを修正すれば良いのだろうか？

また、 $\rho(T)$ の温度依存性の解釈も難しい。散乱源を陽イオンや不純物と仮定すると、実空間での密度は温度に依存しないので、 $\ell(T)$ が一定になるはずだ。しかし、図 2.12 において、青点線と平行な領域は見当たらない。

2.5 まとめ

■ 古典論の成果

- オームの法則の線型性 $\mathbf{j} \propto \mathbf{E}$ を再現。
- 伝導率の周波数特性 $\sigma(\omega) = \frac{1}{1 - i\omega\tau}$ を再現 (導出略^{*4})。
- ホール効果の線型性 $E_y \propto j_x B_z$ を再現 (導出略)。
- 熱伝導の線型性 $\mathbf{j}_q \propto -\nabla T$ を再現。
- 電気伝導率と熱伝導率の比例関係 $\kappa \propto \sigma T$ を再現。

以上、定性的な項目が並んだが、ドルーデ理論の最大の成果は、伝導の三要素として、緩和時間 τ 、電子密度 n 、電子質量 m を特定したことにある。

■ 残された謎

1. ローレンツ数の謎

- $\kappa/\sigma T$ の理論値が、実験値の約半分。

2. 散乱源の謎

- ドルーデの式は、散乱の詳細に依存せず、不明のまま。
- $\rho(T)$ の温度依存性が謎。 $\ell = (\text{一定})$ では説明できない。
- 低温で、平均自由行程 ℓ が格子定数の百倍以上。 どうやって、陽イオンをすり抜けるのか？

^{*4}(2.7) 式の $\frac{d}{dt}$ を $-i\omega$ に置き換えれば、同様の計算で $\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1 - i\omega\tau}$ が導出される。詳細は他を参照せよ [1,2]。

参考文献

- [1] アシュクロフト, マーミン, “固体物理の基礎”, 吉岡書店, 第 1 章 (1976).
- [2] キッテル, “固体物理学入門 (第 6 版)”, 丸善, 第 6 章, (1986).
- [3] R. A. Matula, “Electrical Resistivity of Copper, Gold, Palladium, and Silver”, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 1147 (1979).
- [4] P. D. Desai, H. M. James, and C. Y. Ho, “Electrical Resistivity of Aluminum and Manganese”, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**, 1131 (1984).
- [5] M. A. Green, “Intrinsic Concentration, Effective Densities of States, and Effective Mass in Silicon”, *J. Appl. Phys.* **67**, 2944 (1990).