

# フェルミ面とは？

館 林 潤\*

## 1. ま え が き

大学の理系の講義を受けた人であれば、例えば固体物性論や量子力学などの講義で一度は「フェルミ面」という言葉を耳にしたことがあると思う。フェルミ面とは「波数空間において一定のエネルギーを持つ面」であり、絶対零度では電子が占める軌道と占めていない軌道を隔てる面であると教科書では記述されている。ただ、電子や光子などを扱う本理論は、人間の目に見えない小さな世界で起きる出来事を記述する学問だけに、苦手意識を持っている方も少なからずいるのではないかと想像される。しかしながら、フェルミ面は金属の電気的性質を決める非常に重要な概念である。

本稿では、まず「フェルミ面」を説明するために、電子を扱う量子力学と古典力学の違いについて簡単に触れ、量子力学で扱われるシュレーディンガー方程式について簡単に説明する。次に金属中で振舞う電子が従う自由電子モデルにおいて、自由電子が従うシュレーディンガー方程式を量子化の手続きに従って説明する。最後に、結晶のような周期的境界条件をもつポテンシャルの中での電子の振る舞いと自由電子の違いを示すとともに、状態密度およびフェルミ面の導出を行う。

## 2. 古典力学と量子力学の違い

古典力学と量子力学は、今日知られている物理学の2つの土台である。古典力学は、ニュートン力学などに代表されるように巨視的な物体の振る舞いを記述する学問であり、ニュートンの運動方程式に従う。それに対し、量子力学は微視的な粒子(原子や光子など)の振る舞いを記述する学問である。本稿で取り扱う結晶中の電子の振る舞いは量子力学で説明することが可能である。量子力学的な振る舞いをする粒子は粒子的性質(粒子性)と波的性質(波動性)の二重性を持っており、シュレーディンガー方程式により求まる波動関数により量子状態として表すことができる。例えば、光は一般的には波としてイメージされることが多いが、実は1個1個数えることの出来る「光子」として振る舞い、波束という形で粒子として確率的に存在している。近年エネルギー問題で注

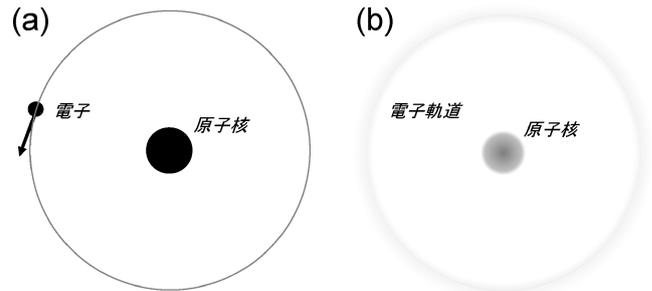


図1 (a)古典力学および(b)量子力学的な原子の描像。

目を集めている太陽電池の動作原理である光電効果はまさにこの光子の二重性を用いて説明することが出来る。一方、電子は原子の周りを周る電荷をもつ粒子として一般的にイメージされがちであるが、 $\alpha$ 線の散乱実験等によりやはり電子も二重性を持つことが証明されている(図1)。このように、量子力学的な振る舞いを示す目に見えない程小さい粒子は「粒」でも「波」でもない両方の性質をもつことをまずは念頭に入れて頂きたい。

## 3. 自由電子のシュレーディンガー方程式

では、この「量子力学的な振る舞いを示す粒子」はどのような法則に従っているのかを考える。通常の古典力学的な考え方では運動方程式に従うことは良く知られているが、量子力学で支配する方程式は「シュレーディンガー方程式」であり、位置  $r$ 、時間  $t$  における波動関数を  $\psi(r, t)$  (時間を含まない波動関数として  $\varphi(r)$ ) とすると一般的に、

$$\hat{H}\psi(r, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \right) \psi(r, t) = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad (1)$$

または、

$$\hat{H}\varphi(r) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \right) \varphi(r) = E\varphi(r) \quad (2)$$

と表される。式(1)は「時間を含むシュレーディンガー方程式」、式(2)は「時間を含まないシュレーディンガー方程式」と呼ばれる。ここで、 $\hat{H}$ はハミルトニアンと呼ばれており、 $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ であり、 $V$ はポテンシャルエネルギーである。 $\hat{H}$ が帽子(ハット)を被っているのは

\* 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻；准教授(〒565-0871 吹田市山田丘2-1 R2棟417) 2021年2月4日受理[doi:10.2320/materia.60.234]

「演算子」であることを示している。また、 $m$  は電子の質量、 $\hbar = h/2\pi$  であり  $h$  はプランク定数、 $E$  は固有エネルギーである。今、少し式を簡単にして、時間を含まない一次元のシュレーディンガー方程式を考えてみる。すると、式(2)は、以下のように書ける。

$$\hat{H}\varphi(x) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \right) \varphi(x) = E\varphi(x) \quad (3)$$

これは、波動関数  $\varphi(x)$  にハミルトニアン  $\hat{H}$  を作用させると波動関数  $\varphi(x)$  の前に全エネルギー  $E$  というスカラー量が出てくるという意味である。別の言い方をすると、演算子  $\hat{H}$  はエネルギー  $E$  に対応しているとも考えられる。ちなみに、量子力学ではエネルギーだけでなく位置や運動量などの他の物理量にも対応する演算子が定義され、位置  $x$  は  $\hat{x}$ 、運動量  $\hat{p}$  は  $\hbar/i \cdot \partial/\partial x$  に対応する。そのため、どのような系であってもその系の全エネルギーを古典力学の範囲で求めて、その変数(位置および運動量)に対応する演算子に変換することによりハミルトニアンを導出することが出来る。これを「量子化の手続き」という。ちなみに、式(3)に量子化の手続きを行うとハミルトニアンは、

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V \quad (4)$$

となり、古典力学における全エネルギー(運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和)に相当する。

まずは、簡単のために一辺の長さが  $L$  の箱の中での1次元の自由電子が振舞う波動関数を考えてみる(図2)。上で述べた量子化の手続きに従ってまずはシュレーディンガー方程式を作ってみる。自由電子なので箱の中ではポテンシャルはゼロと置くことができ、式(4)より1次元自由電子のシュレーディンガー方程式は以下のように書ける。

$$\hat{H}\varphi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = E\varphi(x) \quad (5)$$

ただし、箱の外はポテンシャルエネルギーが無限大で電子が存在しないものとする。この式を満たす波動関数  $\varphi(x)$  は、

$$\varphi(x) = Ae^{ikx} \quad (6)$$

と書ける。ただし、 $k$  は波数である。式(6)を式(5)に代入することにより、固有エネルギー  $E$  は  $k$  の関数として、

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (7)$$

と求まる。これを分散関係という。3次元の場合は、変数分

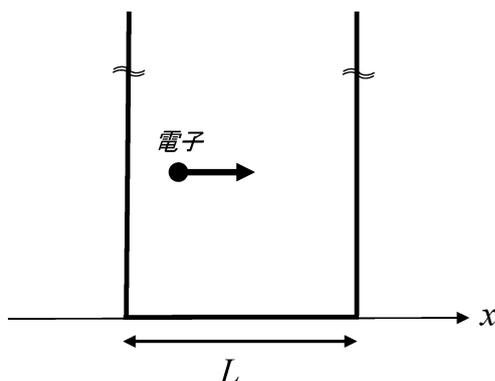


図2 箱の中の1次元自由電子モデル。

離が可能であるので1次元を拡張し波数  $k$  の  $x, y, z$  成分をそれぞれ  $k_x, k_y, k_z$  とすると、

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (8)$$

となる。

#### 4. 状態密度とフェルミ面

次に、実際の結晶に則し、周期的境界条件を用いて波動関数を記述すると、規格化条件を考慮して波動関数は式(6)を基に下記のように与えられる。

$$\varphi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \quad (9)$$

式(9)を式(5)に代入すれば分散関係は式(8)のように得られるが、境界条件が異なるため、取り得る波数成分は自由電子に比べて制限される。

この時、波動関数は一様に広がっているので、波数は全ての実数を取り得る。すると電子の取り得る状態数は波数空間で  $(2\pi)^3/L^3 = (2\pi)^3/V$  の体積を占めることになる。従って、波数  $k$  の大きさが  $k$  以下の状態の数は、スピンの上向きおよび下向きを含めると次式の通りになる。

$$2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^k 4\pi k^2 dk = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right) \quad (10)$$

ここで、式(7)より  $k = 2mE/\hbar^2$  を利用した。エネルギーが  $E$  と  $E+dE$  の間にある状態の数、つまり状態数は式(10)を微分することで得られ、

$$N(E)dE = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE \quad (11)$$

となる。この  $N(E)$  を状態密度という。今、 $N$  個の電子がエネルギーの低い状態から順々に埋まっていくと、パウリの原理に従って1状態に1個ずつ埋まっていき、波数空間上である球を作る。これをフェルミ球という(図3)。

一般的に、固体は構成する原子、イオン、分子などが規則正しく配列している単結晶、多くの結晶粒とその境界から構成される多結晶、ガラスのように不規則な配列をしている非晶質などに大別される。理想的な完全結晶は1ないし数種類の原子が周期的に並んでおり、イオン結合(NaClなど)、共有結合(半導体など)、金属結合などにより結合し結晶を作る。そのような結晶内では電子の離散的エネルギーはある幅をもってエネルギーバンドを形成する。原子の1つの電子状態に対し、エネルギーバンドの状態数は全原子数を  $N$  とすると  $2N$  となる。したがって、上述した通り、パウリの原理に従ってエネルギーバンドの下から電子が埋まって分布することになる。

例えばNa結晶を考える。Naの最外殻の軌道は  $(3s)^1$  であり、自由に結晶内を伝導電子として動き回ることが出来る。前述した通り原子数  $N$  の状態数は  $2N$  であり、伝導電子はちょうどその半分の状態  $N$  を占有することになる。

今、Na結晶中の1つの伝導電子に着目し、この電子がNa結晶中で振舞う状態を前章で述べたシュレーディンガー方程式を用いて記述することを考える。この電子に働くポテンシャルは、他の電子から受けるクーロンポテンシャルと、

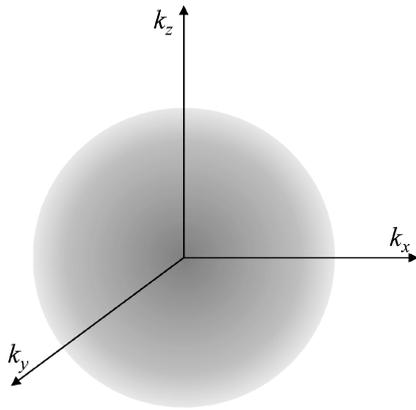


図3 フェルミ球.

周期的に並んだNaイオンによるポテンシャルである。まず、一番簡単な金属のモデルとして、結晶の細かい構造を無視し、この周期ポテンシャルを平均化した媒質として取り扱う金属の自由電子模型を考える。この場合、金属表面は無限大のポテンシャルを持つが金属内は一様であるとみなせる。するとこの金属内の自由電子について、分散関係は式(7)のように放物線型の関係が成り立つはずである。

しかしながら、実際の金属は結晶が無限に周期的に並んでいるので、ポテンシャルも周期的であることから周期的境界条件を用いてシュレーディンガー方程式を解くことになる。簡単のため次元方向のみを考えると、波動関数はブロッホの定理に従い、

$$\varphi(x) = Ae^{ikx} \cdot u(x) \quad (12)$$

と書ける。 $u(x)$ は周期 $L$ 、つまり結晶と同じ周期をもつ関数である。ここで、こういった周期的ポテンシャルを持つ結晶格子中の電子状態を表すモデルとして、クローニッヒ・ペニイ模型を考察する。詳細は割愛するが、要点を述べると周期的なポテンシャルを持つ結晶中のブロッホ波の分散関係は、第一ブリルアンゾーン(逆格子空間におけるある逆格子点の最近接の逆格子点との垂直二等分面によって作られるウィグナーザイツ胞のうち最小の領域)の端でエネルギー準位が反発を起こし、エネルギーギャップが開く状態になる(図4(a))。ところで、図4(a)の分散関係は波数の上限を考えずにバンド構造を記述しており拡張ゾーン形式と呼ばれる。一方、波数が第一ブリルアンゾーンよりも外に位置する、つまり格子周期よりも速い振動成分がある場合、すべて $u(x)$ に取り込むことが可能である。すると、波数が $\pi/L$ よりも大きい場合は折り返して記述することが出来る。折り返したバンド構造がマイナス方向に向かい波数0になった場合はまた折り返してプラス方向に記述する、という事を繰り返す。その結果、第一ブリルアンゾーン内で全てを記述することが出来、これを還元ゾーン形式と呼ぶ。いずれのゾーン形式においても、エネルギーギャップ領域では電子が存在しえず禁制帯と呼ばれ、禁制帯を挟んでいる領域は電子が存在し得るため許容帯と呼ばれる。

Na結晶の場合は電子が許容帯の下から埋まり、一部禁止

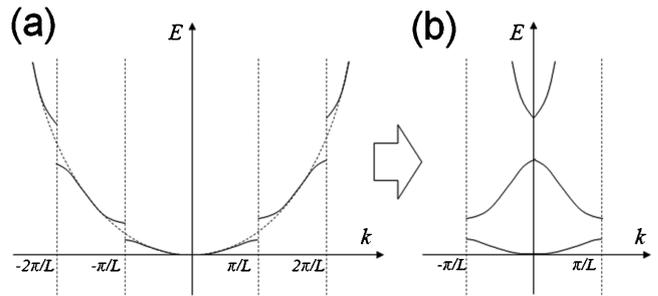


図4 (a)拡張ゾーン形式および(b)還元ゾーン形式で記述した結晶中の電子の分散関係。

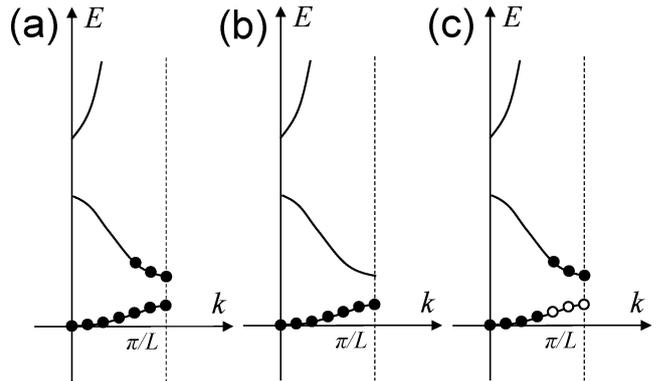


図5 (a)金属, (b)絶縁体, (c)半導体の分散関係の模式図。

帯を挟み上の状態を占有するので電子が自由に動くことが出来る(図5(a))。フェルミ準位が許容帯に存在するのでフェルミ面が存在することになる。一方、絶縁体や半導体はフェルミ準位が禁制帯に存在することになるためフェルミ面が存在しない(図5(b)(c))。逆に言うと、フェルミ面の有無によって金属と絶縁体・半導体が定義される。また、上述した通り、自由電子ではフェルミ面は球になるが、結晶内では複雑な形になり、いろいろな現象に影響を与える。

## 5. おわりに

以上のように、フェルミ面について電子を扱う量子力学の観点から導出を行った。今回紹介したフェルミ面は理想的な金属の自由電子模型を用いると球状になるが、実際のフェルミ面は必ずしも球にはならず、原子の種類によっては極めて複雑な形状になる。しかしながら、フェルミ面は金属の電気的性質を決める非常に重要な概念であり、理解の際の一助になれば幸いである。

## 文献

- (1) 御子柴宣夫：半導体の物理，培風館，(1982)第3章。
- (2) C. Kittel：固体物理学入門第8版<上>，丸善，(2005)第6章。
- (3) 掛下知行他：理工系の量子力学，大阪大学出版会，(2018)第3章。