

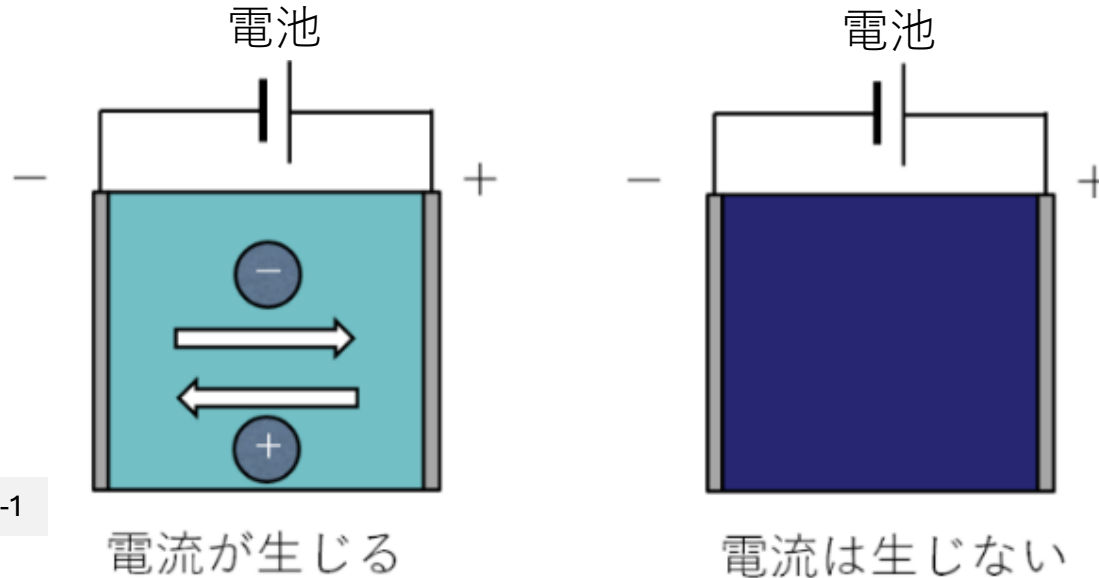
第12回 導電性

自由電子に近いモデルとトンネル現象を中心に

- 12.1 電場を物質に印加するとどうなるのか
- 12.2 導体（金属）
- 12.3 絶縁体と半金属
- 12.4 半導体
- 12.5 電子のトンネル現象
- 12.6 走査型トンネル顕微鏡
〔発展〕 単一有機分子の反応

昭和50年代に登場した電子体温計の感温部には、温度に応じて電流が変化する物質が使われている。どのような物質かを考えてみよう。

12.1 電場を物質に印加するとどうなるのか



物性化学ノート2025 図12-1

電子伝導体：
金属（導体）・半導体

イオン伝導体：
電解質溶液・固体電解質
熔融塩・イオン液体

絶縁体

非電解質

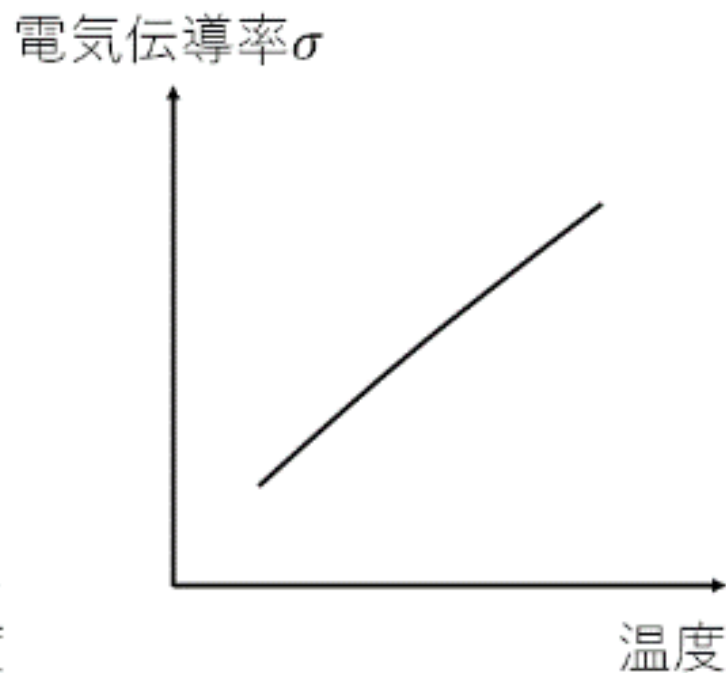
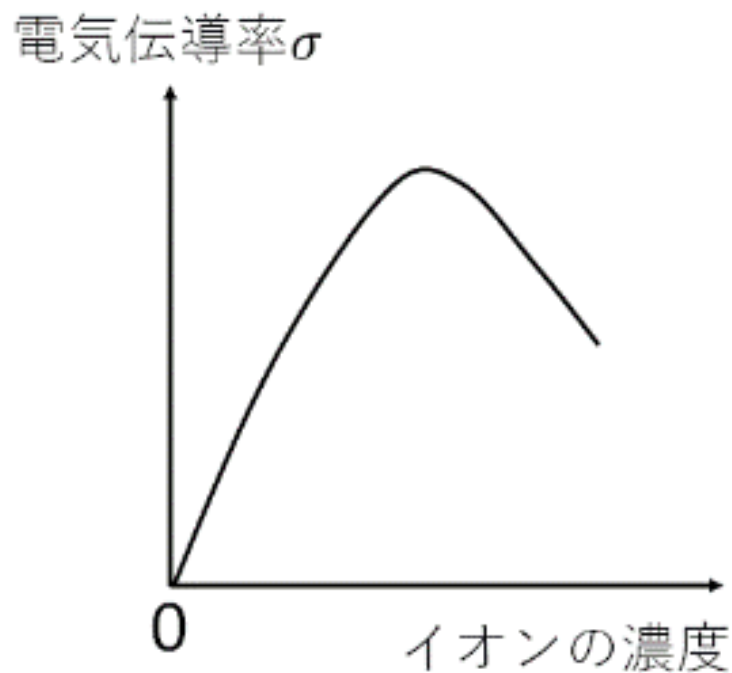
電流の流れやすさ $\sigma \equiv \frac{j}{E} = \frac{I}{EA}$

σ : 電気伝導率または導電率
 j : 電流密度
 E : 電圧
 I : 電流
 A : 電極面の表面積



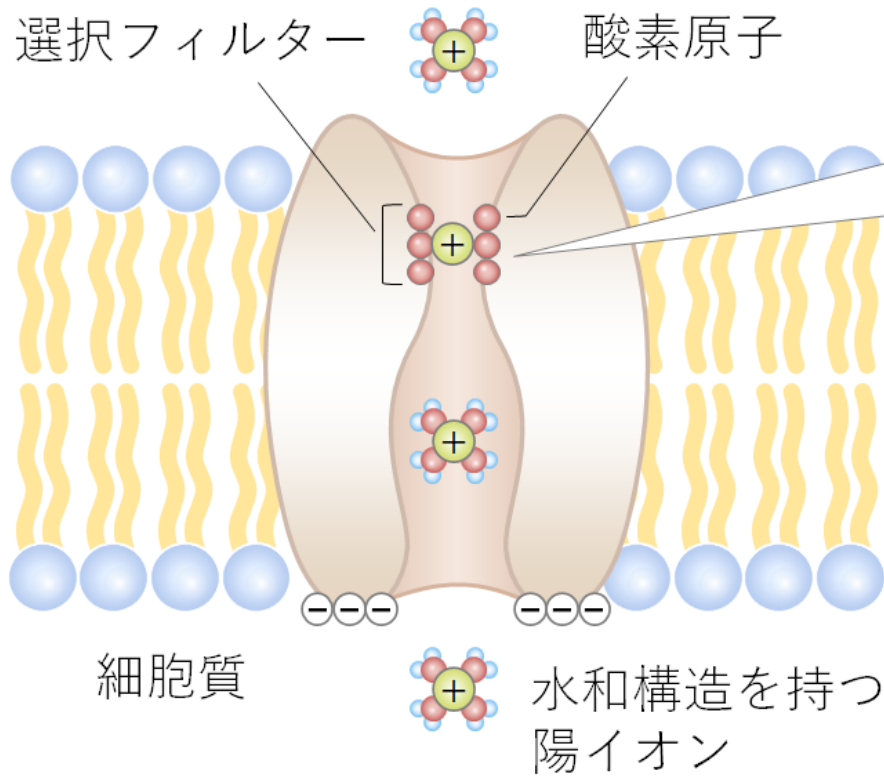
イオン伝導体の電気伝導率の特徴

物性化学ノート2025 図12-2



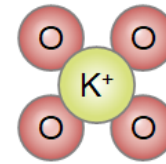
細胞にあるイオン伝導体：イオンチャネル

物性化学ノート2025 図12-3

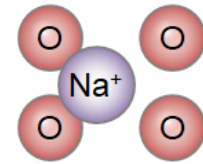


選択部位の酸素原子と…

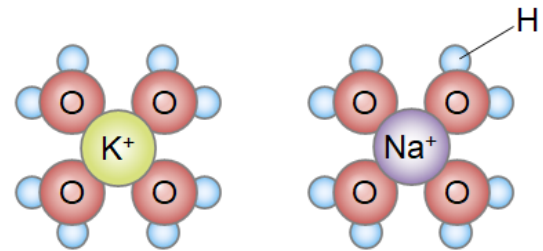
強く相互作用



弱く相互作用

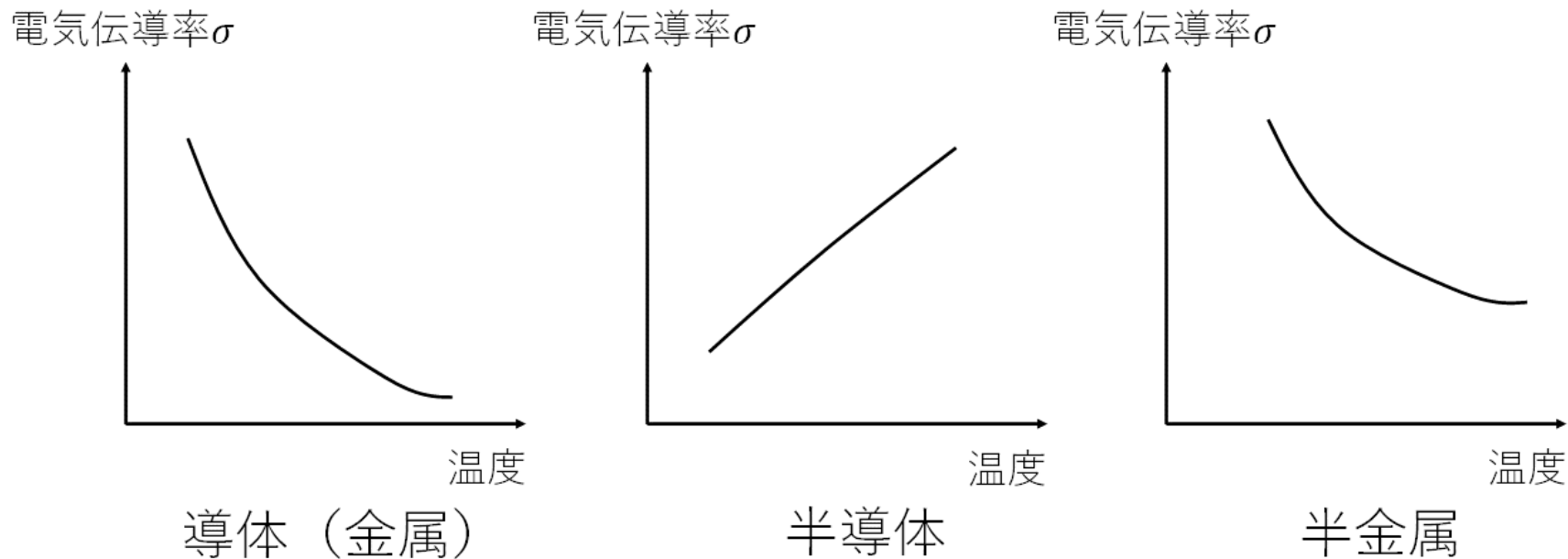


陽イオンの水和構造



電子伝導体の電気伝導率の温度依存性

物性化学ノート2025 図12-4



$$\sigma_{\text{conductor}} \gg \sigma_{\text{semiconductor}}, \sigma_{\text{halfmetal}}$$

12.2 導体 (金属)

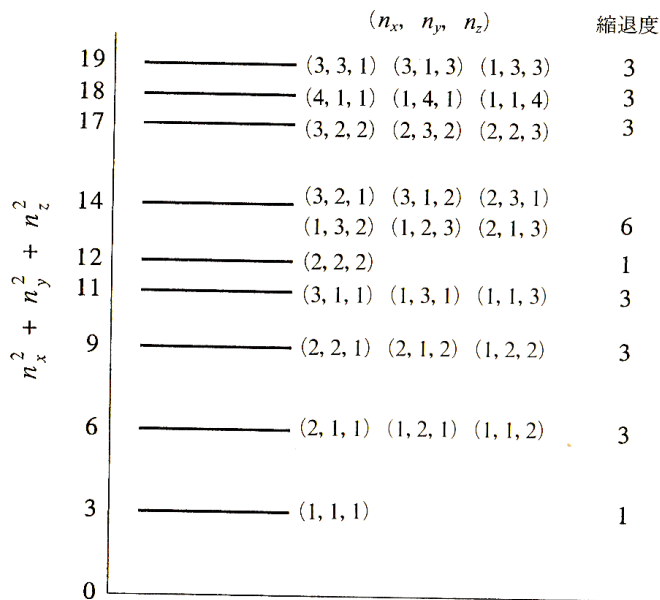
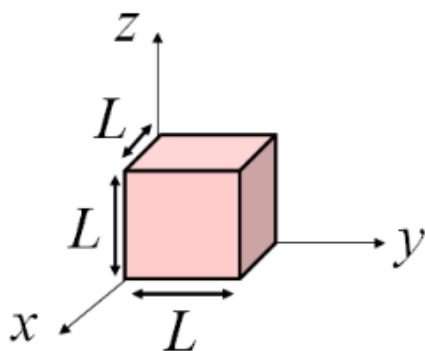
自由電子に近いモデル (自由粒子モデルに電荷をもたせたもの)

自由電子が長さ L の立方体 (3次元の井戸型ポテンシャル) の中で自由に運動しているという最も単純なモデルでシュレーディンガー方程式を解くと、波動関数とそのエネルギーが得られる。

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z} = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right)$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$(n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots)$



←
1つのエネルギーに対応する波動関数が2つ以上存在する

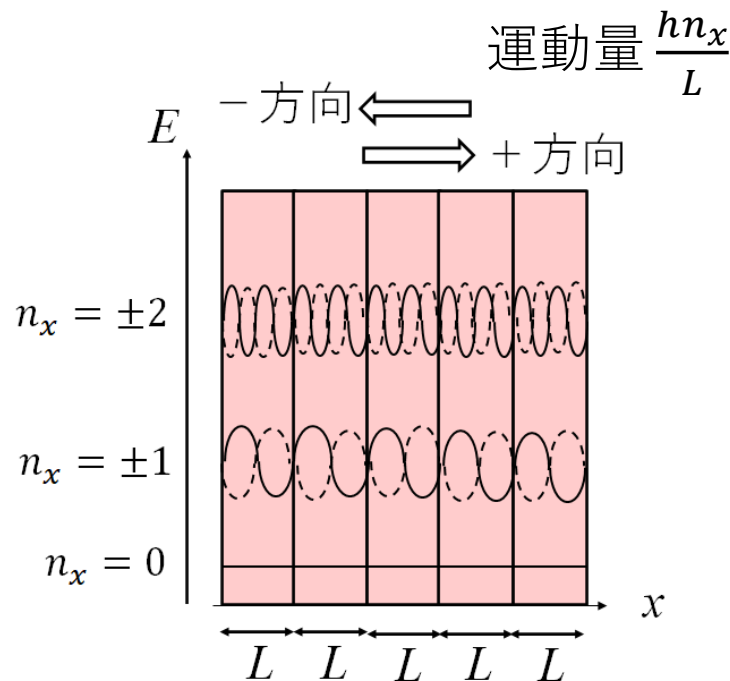
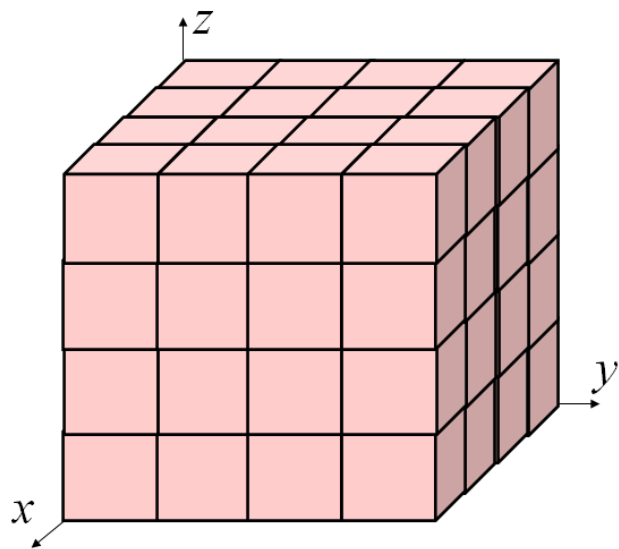
縮重

(縮退ともいう)

単位胞（周期 L ）をもつ立方体の中の自由電子に近いモデル

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z} = \exp\left(i\frac{2\pi n_x}{L}x + i\frac{2\pi n_y}{L}y + i\frac{2\pi n_z}{L}z\right) \quad (n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{2m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$



物性化学ノート2025 図12-6

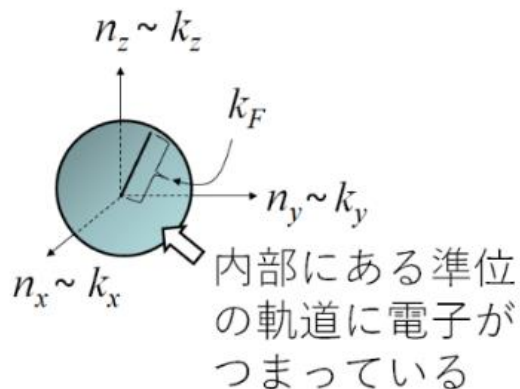
エネルギーの量子数の空間（波数空間）

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{L} \quad (i = x, y, z) \text{ とおくと、}$$

$$\text{電子は半径 } k_F = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$$

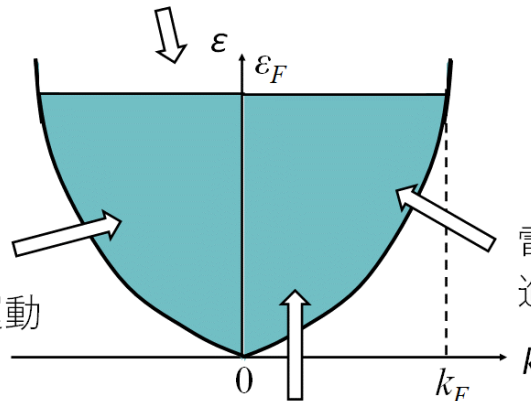
の球の内部を占めることになり、

$$\text{フェルミエネルギー } \varepsilon_F = \frac{h^2 k_F^2}{8\pi^2 m_e}$$



フェルミ球

フェルミエネルギーを超えた準位の軌道には電子がない



電子は一方向の進行波として運動

電子は+方向の進行波として運動

フェルミエネルギー以下の準位の軌道全てを電子が占めている

物性化学ノート2025 p.5欄外

導体で電流が生じる仕組みと電気伝導率の温度依存性

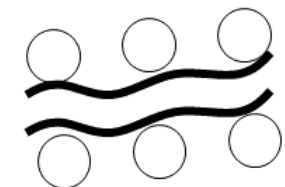
状態密度 $D(\epsilon)$

各エネルギー幅 $\epsilon \sim \epsilon + d\epsilon$ にどのくらいの数の軌道が縮重しているか

$$D(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon}$$

V : 単位胞の大きさ (L^3)
 m_e : 電子の質量, h : プランク定数

導体の電気伝導率が温度と反比例する理由



低温

原子の熱振動で伝達電子が散乱される

↓

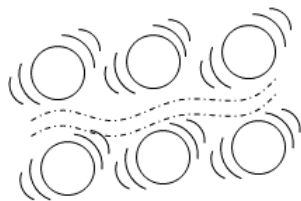
振動のエネルギーは温度に比例する

↓

抵抗率が温度に比例する

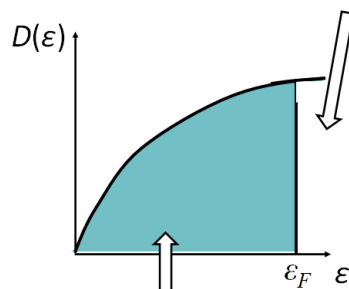
↓

電気伝導率は温度に反比例する



高温

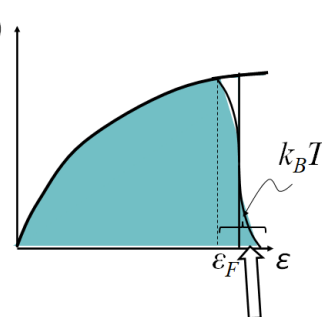
フェルミエネルギーを超えた準位は空軌道



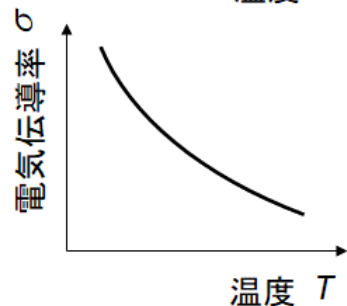
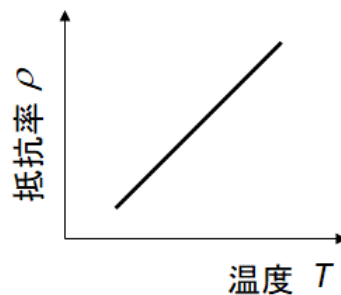
フェルミエネルギー以下の準位は被占軌道
 → 電場をかけても電子は流れない

物性化学ノート2025 図12-7

熱



空軌道の一部に熱で電子が遷移している
 → 電場をかけると電子が流れる



☁️
 温度を高めれば
 電気伝導率は増大?

物性化学ノート2025 図12-8

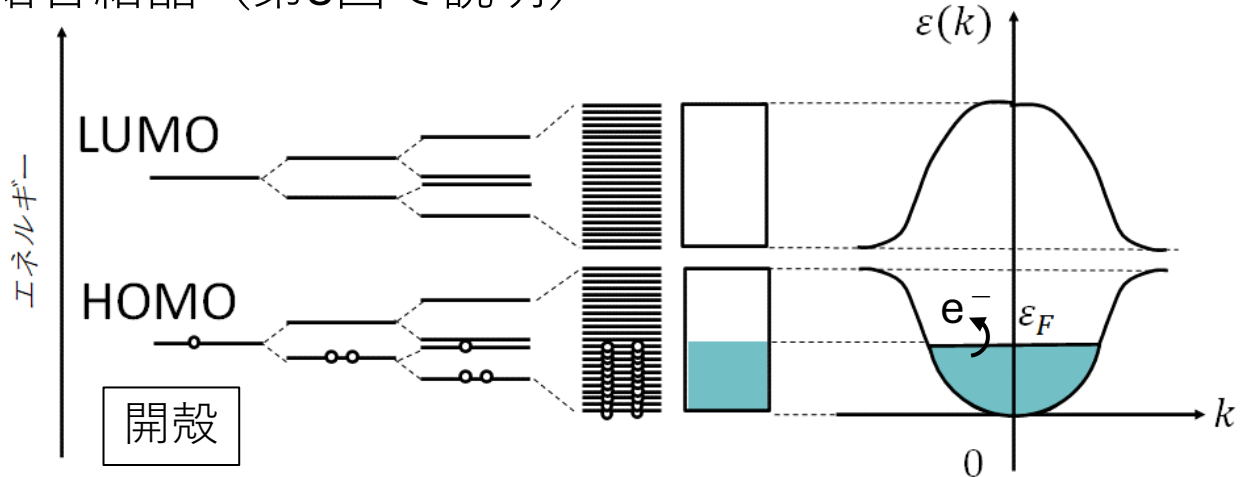


12.3 絶縁体と半金属

金属結合結晶 (第3回で説明)

エネルギー分散図

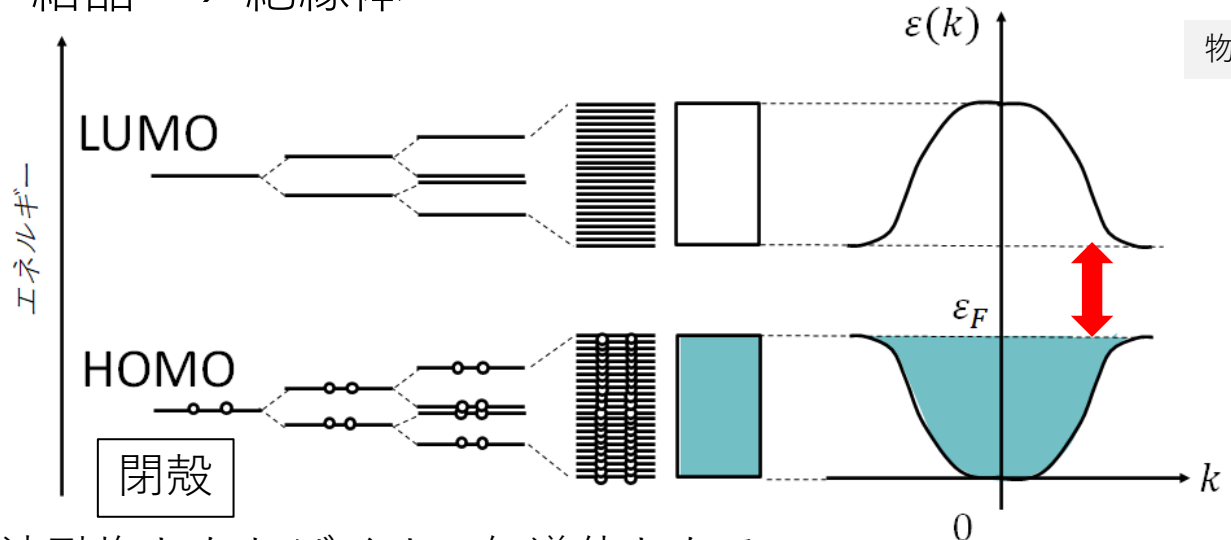
物性化学ノート2025 図12-9



熱でわずかな電子が
空軌道へ遷移
↓
電場をかけると
電子伝導

イオン結晶 → 絶縁体※

物性化学ノート2025 図12-10



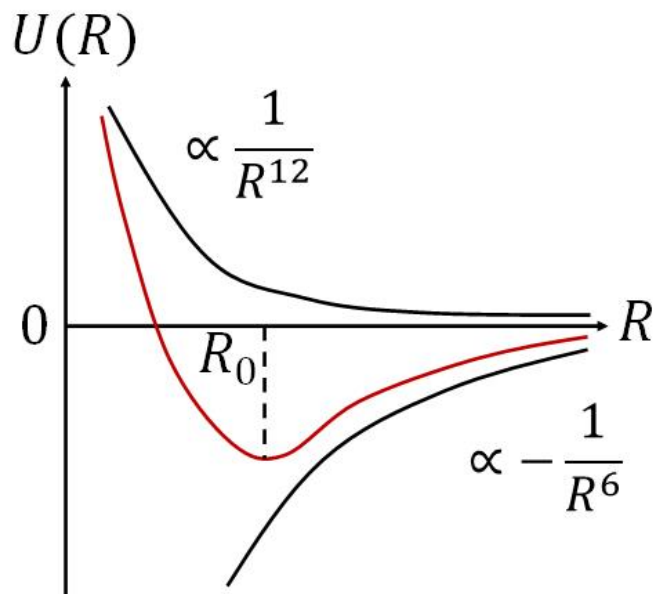
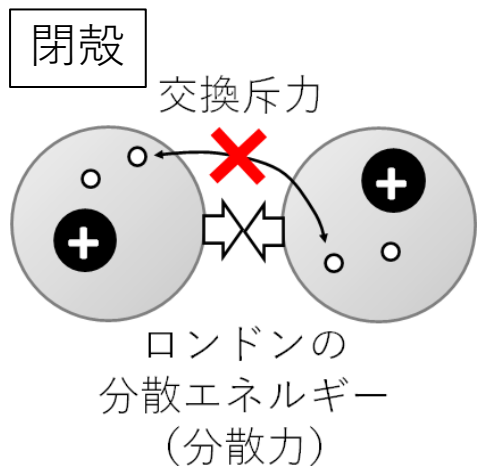
空軌道のバンド構造
と被占有軌道のバンド
構造との間 (バンド
ギャップ) が大きい
↓

被占有軌道の電子は
空軌道に熱励起されない

※溶融塩となればイオン伝導体となる



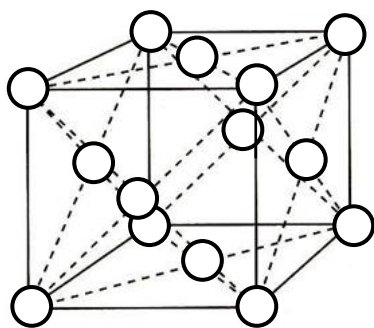
絶縁体の例：貴ガス結晶



	融点 (K)	最近接原子間距離 R_0 (実測) (nm)	凝集エネルギー (10^3 J mol^{-1})
Ne	24	0.313	1.88
Ar	84	0.376	7.74
Kr	117	0.401	11.2
Xe	161	0.435	16.0

物性化学ノート2025 p.8欄外

(小川圭一郎, 小島憲道, 「現代物性化学の基礎 第3版」 (講談社) p.233.)



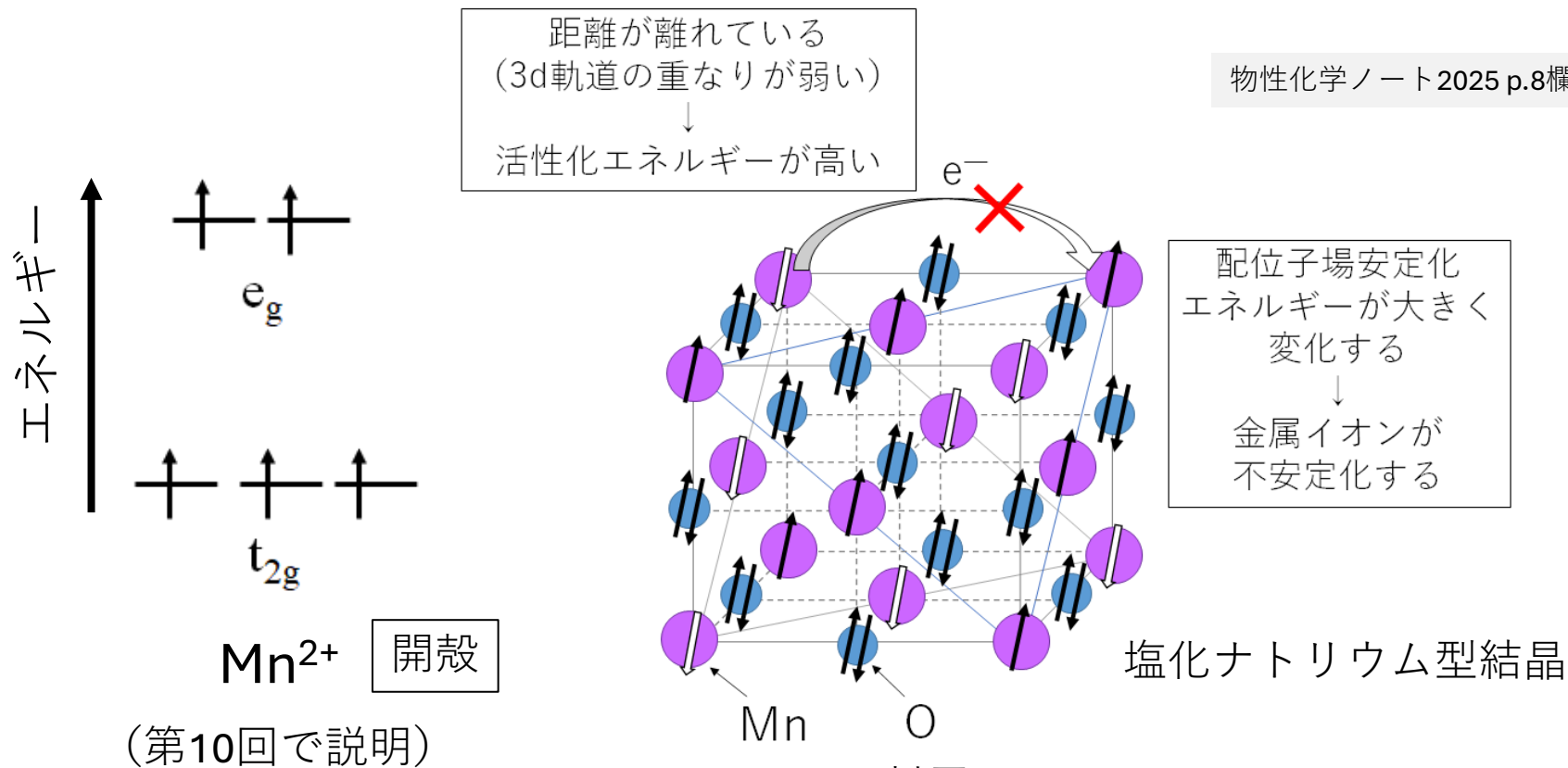
貴ガス結晶：立方最密充填構造

物性化学ノート2025 図12-11

モット絶縁体

電子配置が開殻を含むにもかかわらず絶縁体となるイオン結晶の例

物性化学ノート2025 p.8欄外

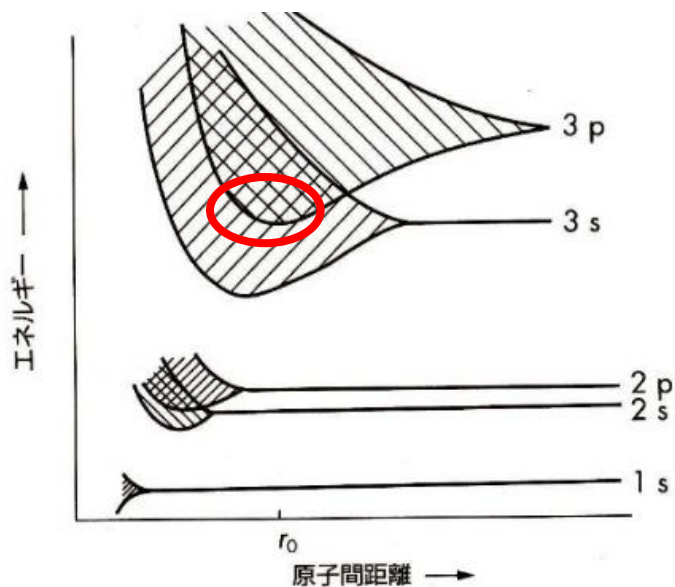


(第10回で説明)

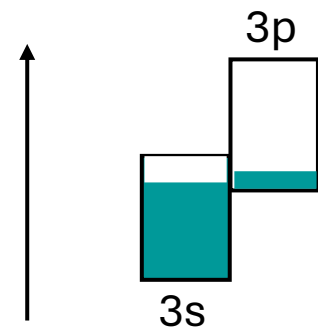
Mnの不对電子のスピンは
Oの2p軌道の超交換相互作用
によりスピンの**逆向き**である
(反強磁性体)

アルカリ土類金属や遷移金属の金属結合結晶

物性化学ノート2025 p.9欄外

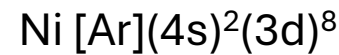
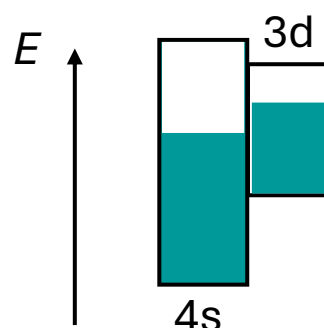


Mg金属結合結晶



閉殻

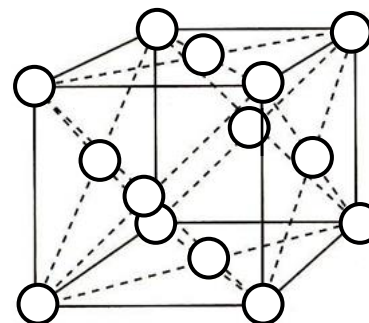
Ni金属結合結晶



開殻

(小川圭一郎, 小島憲道, 「現代物性化学の基礎 第3版」 (講談社) p.207.)

(第3回で説明)



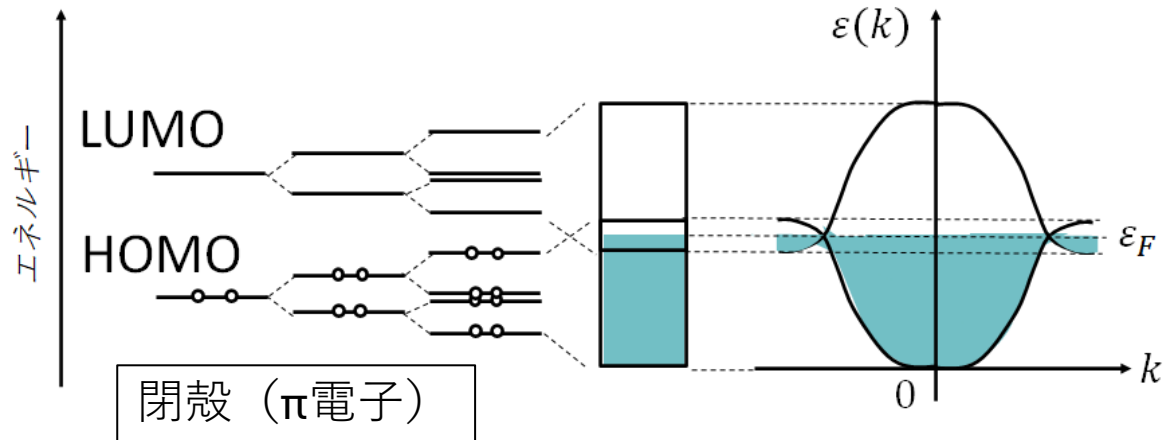
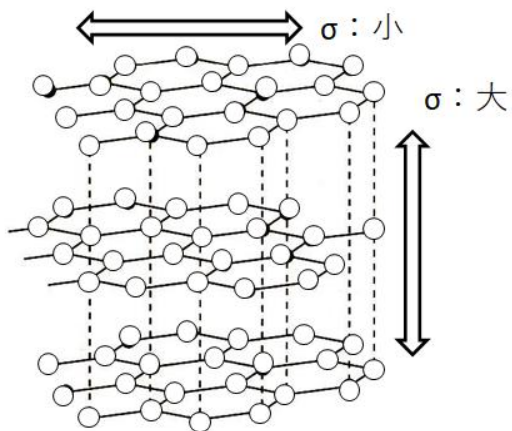
立方最密充填構造

導体

半金属

グラファイト (第5回で説明)

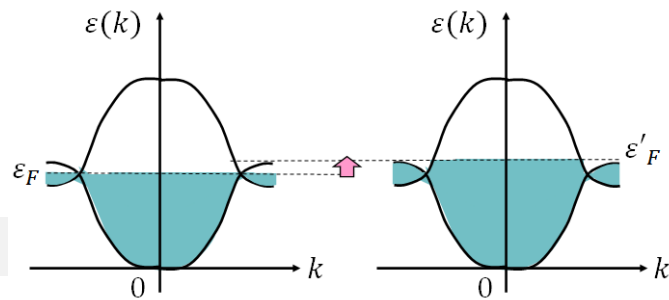
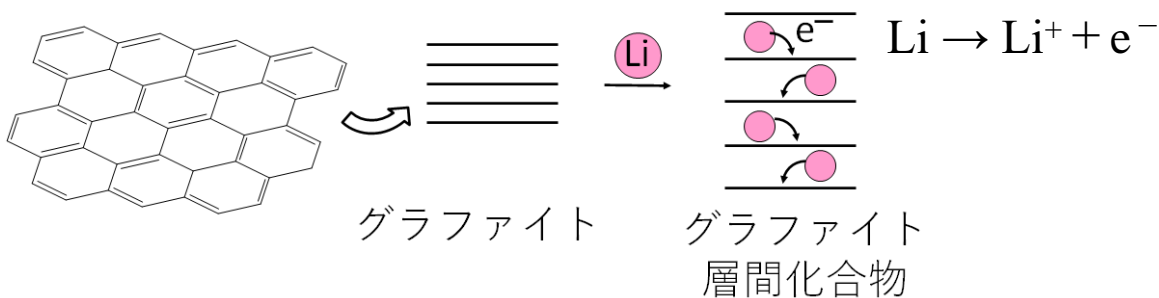
物性化学ノート2025 図12-12



物性化学ノート2025 p.9欄外

リチウムによる
グラファイト層間化合物
の電気伝導率の増強

→ リチウムイオン電池

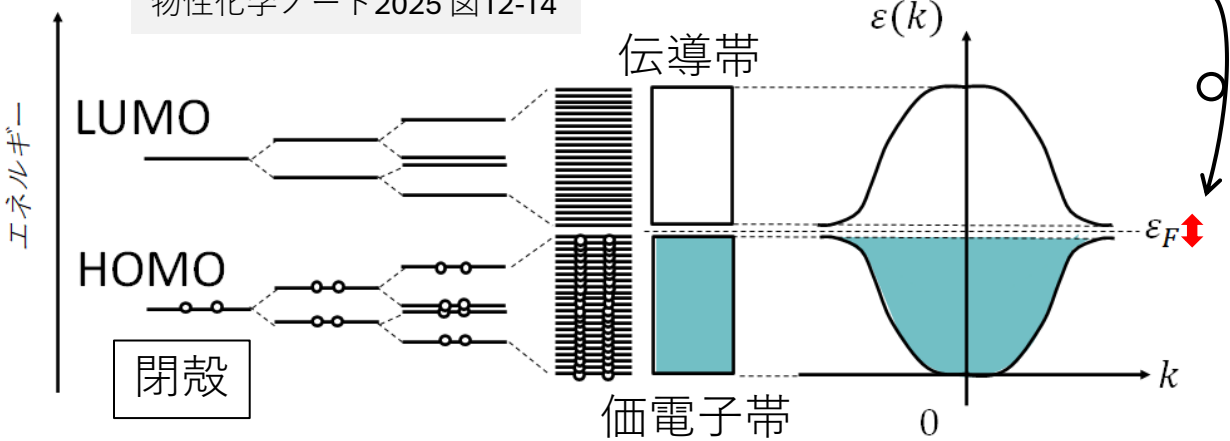


物性化学ノート2025 図12-13



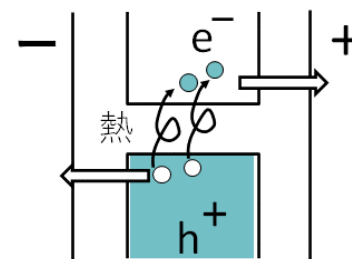
12.4 半導体

物性化学ノート2025 図12-14

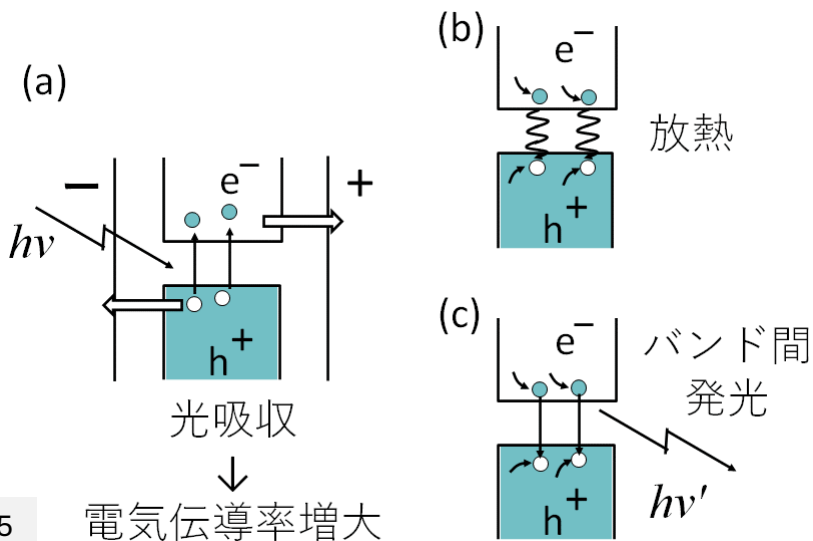


バンドギャップが小さい ⇒ 加熱されるほど、伝導帯（空軌道のバンド）に電子が遷移する

↓
電場をかけると電子伝導



光導電効果と電子-正孔再結合



※原子振動の影響もあるが、もともとの電子や正孔の密度が小さいので、加熱の効果が大きい

物性化学ノート2025 図12-15



典型元素の共有結合結晶の導電性

IIIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17	VIII 18
					2 He 4.003
5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.183
13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.904	54 Xe 131.30
81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.980	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)

結晶構造

共有結合結晶

分子性結晶

IIIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17	VIII 18
					2 He 4.003
5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.183
13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.904	54 Xe 131.30
81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.980	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)

導電性

導体

半金属

半導体

絶縁体

J. S. Miller, *Chem. Eur. J.* 25, 11177-11179 (2019).

高周期の元素の単体ほど

- 原子径が大きくなり原子軌道どうしが重ねやすくなる
 - 最近接原子数が増加する
- HOMOどうしやLUMOどうしが重なり合うエネルギーの幅が大きくなる
- 価電子帯のフェルミ準位と伝導体の最低準位とが近くなる

族	単体の構造				近接原子数
14	C C _x (x=60, 70, ...) 黒鉛(金) ダイヤモンド(絶)	Si ダイヤモンド型(半) 白色スズ型(金)	Ge ダイヤモンド型(半) 白色スズ型(金)	Sn 灰色スズ(ダイヤモンド型)(絶) 白色スズ(金)	3 3 4 6
15	N N ₂ (気)	P 白リンP ₄ (絶) 黒リン(金)	As 黄色ヒ素As ₄ (絶) 黒リン型(金)	Sb 黄色アンチモンSb ₄ (絶) 黒リン型(金)	3 3
16	O O ₂ (気), O ₃ (気)	S 単斜硫黄S ₈ (絶) 斜方硫黄S ₈ (絶)	Se 分子性結晶Se ₈ (絶) らせん型(半) ポリニウム型(金)	Te らせん型(半) ポリニウム型(金)	2 2 6

 常温・常圧で不安定な構造
 常温・常圧で安定な構造
 高圧下で安定な構造
 (気) : 気体 (絶) : 絶縁体 (半) : 半導体 (金) : 金属

図 7.12 14, 15, 16 族における代表的な同素体。

(小川圭一郎, 小島憲道, 「現代物性化学の基礎 第3版」 (講談社) p.207)

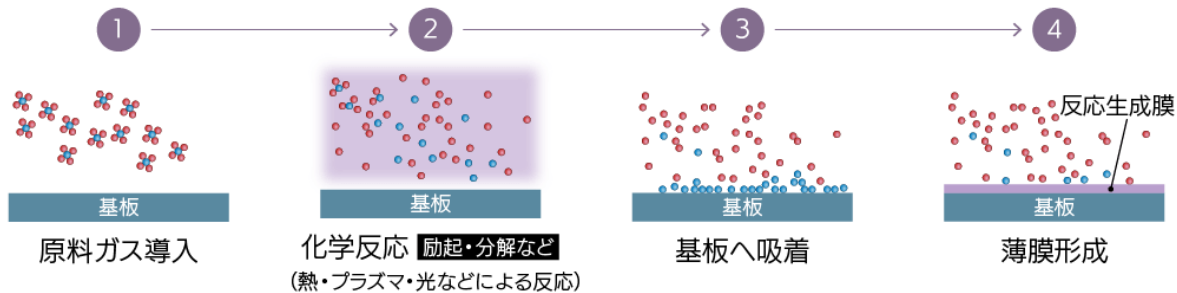


n型半導体とp型半導体

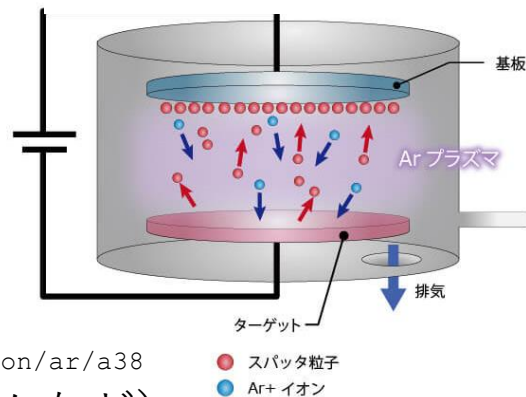
半導体薄膜の作製

物性化学ノート2025 p.11欄外

化学気相成長法



イオンスパッタリング法



<https://coating.nidek.co.jp/article/information/ar/a38>

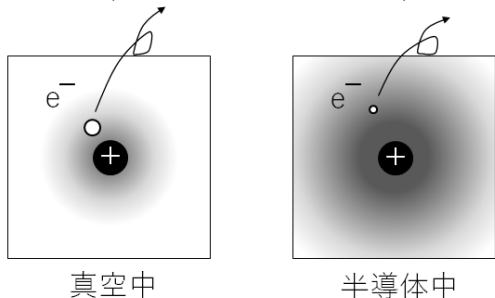
物性化学ノート2025 図12-16

異なる原子・イオンをごく少量混在させる (イオンビームなど)

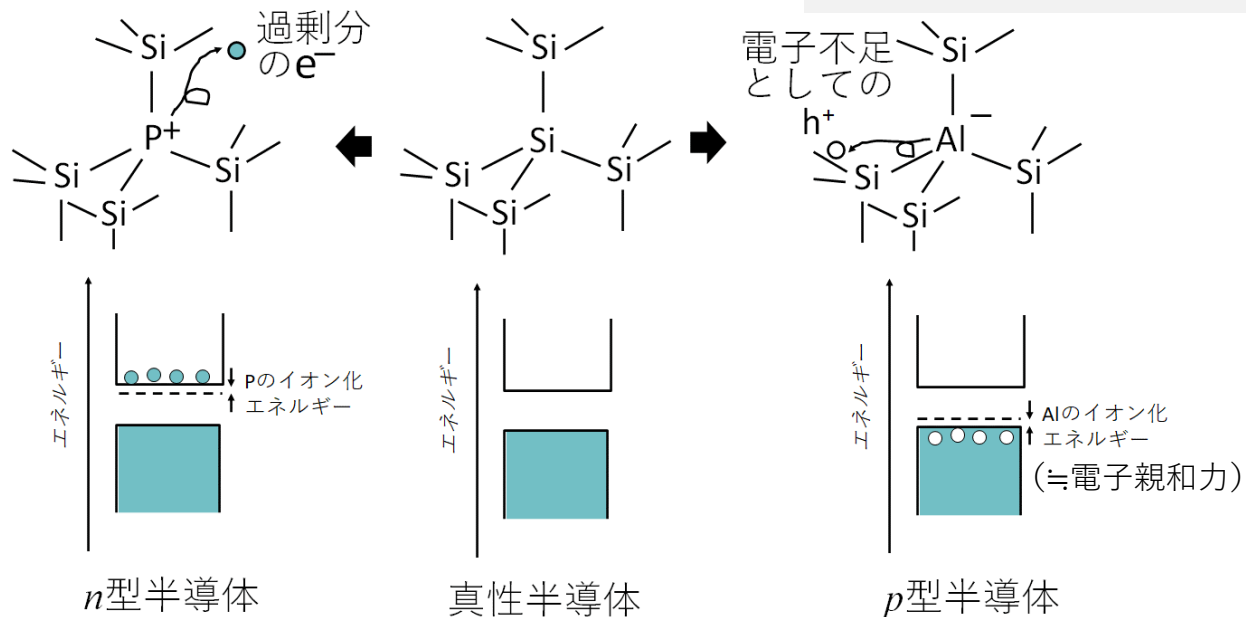
⇒ 加熱冷却 (固相反応)

⇒ 電気伝導率の増大

大きなイオン化エネルギー 小さなイオン化エネルギー

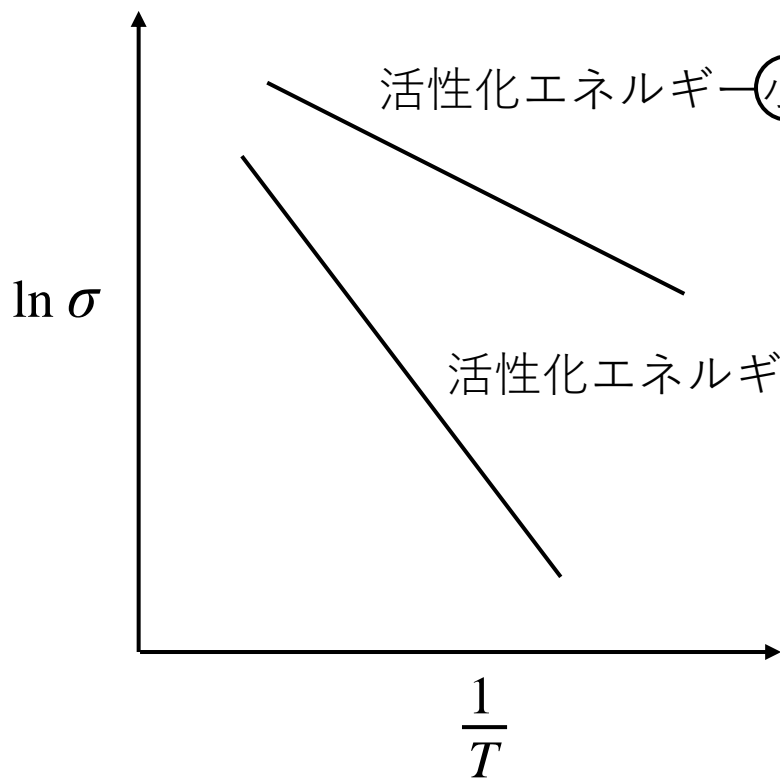


周囲の原子のおかげで、
電子は小さなイオン化
エネルギーで原子核から
遊離する



活性化エネルギーによる半導体の電気伝導率の解釈

電気伝導率のアレニウスプロット (第2回で説明)



$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\left[\begin{array}{l} E_a: \text{活性化エネルギー} \\ R: \text{気体定数}, T: \text{温度} \end{array} \right]$$

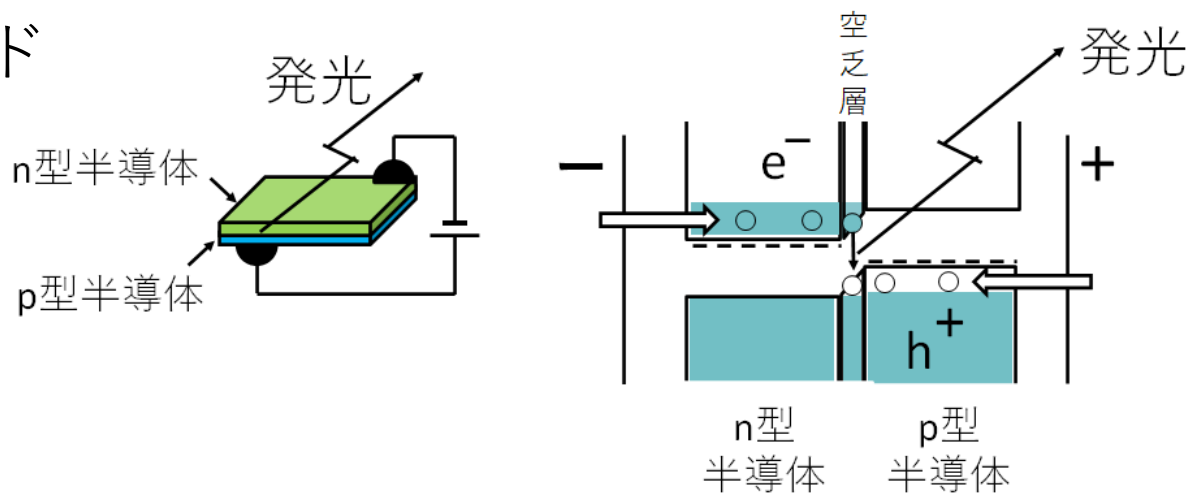
半導体での熱による電子や正孔の生成は、化学反応と解釈できる



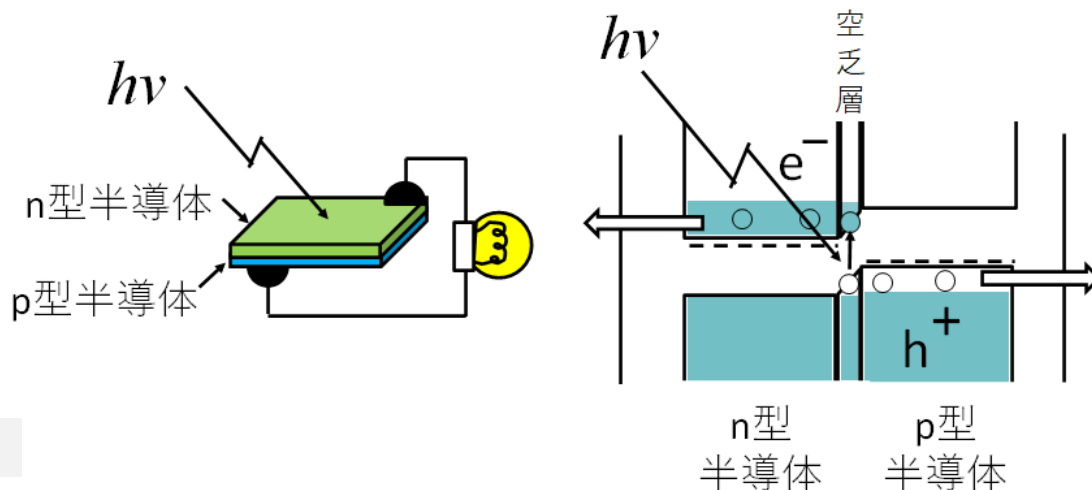
物性化学ノート2025 p.12欄外

n型半導体とp型半導体の接合による電子デバイスの作製

発光ダイオード



太陽電池



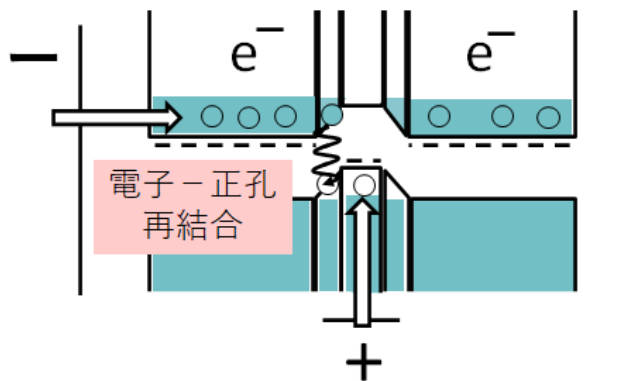
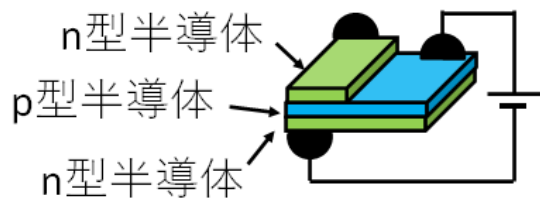
物性化学ノート2025 図12-17

n型半導体とp型半導体の接合による電子デバイスの作製の続き

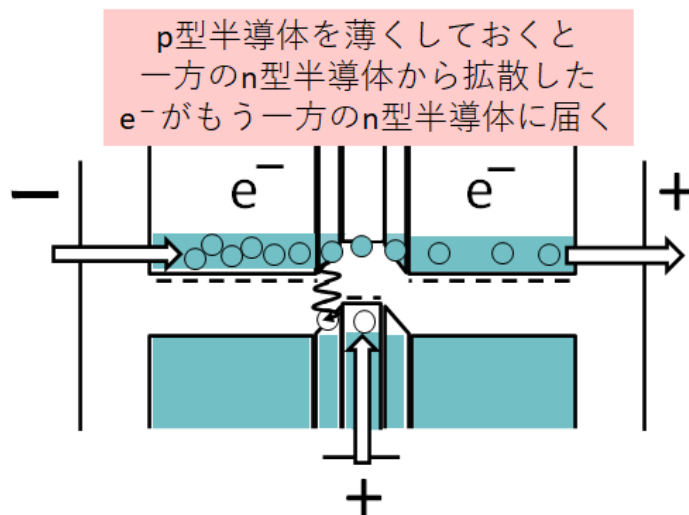
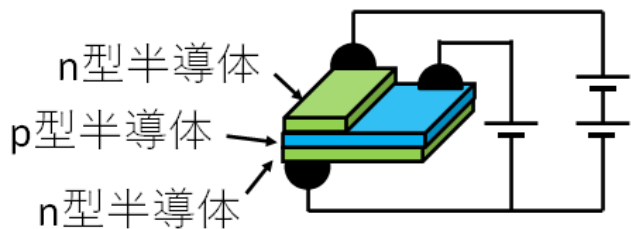
nnp型バイポーラトランジスタ

: n型半導体間の電流が, np接合の電流で調整されるデバイス

(a)



(b)



12.5 電子のトンネル現象

トンネル現象

電子の存在空間を決めるポテンシャルエネルギーは、無限ではなく、実際には有限の値であり、その場合、波動関数の振幅がその空間を越えてもすぐにゼロにならず、ポテンシャルエネルギーの壁を電子は“しみだして”減衰する。

ポテンシャルエネルギー $V(x)$ が、 $x < 0$ で $V(x) = 0$, $x \geq 0$ で $V(x) = V_0$ ($V_0 > 0$) とするとき、自由電子が運動する状況をシュレーディンガー方程式を近似して解く。

物性化学ノート2025 p.15欄外

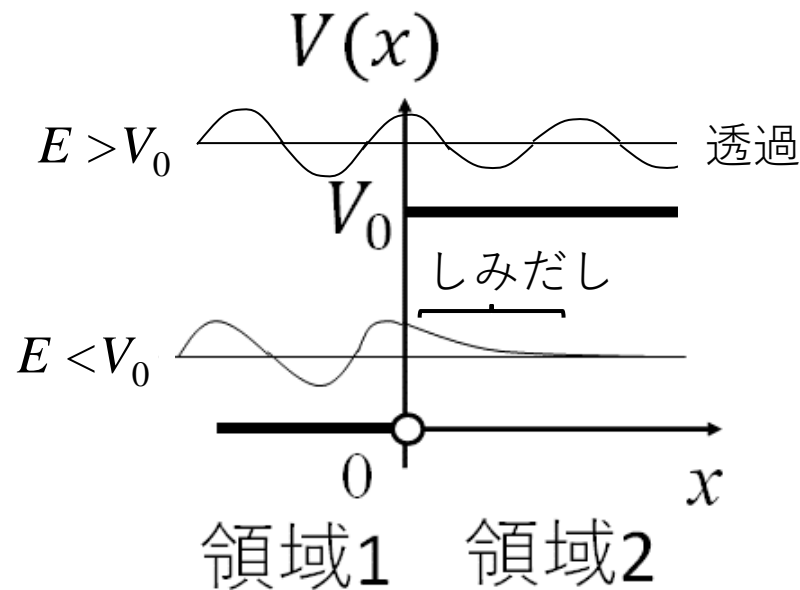
近似1：ポテンシャルエネルギーの不連続点での波動関数

波動関数は $x = 0$ で連続でなめらか。

近似2：ポテンシャルエネルギーの壁の中での運動量

負の方向への進行波の寄与を無視。

近似は、自然現象の真の姿を扱えないが、我々がその現象の本質を理解するには有用なアプローチである。

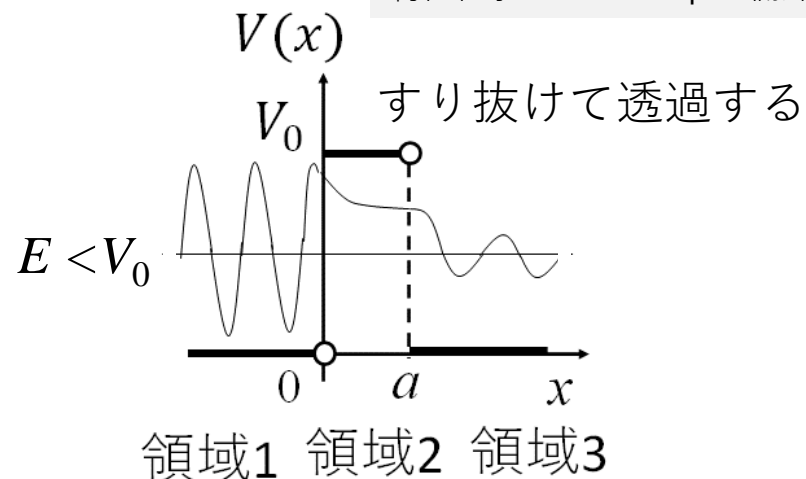


電子のトンネル現象の続き

ポテンシャルエネルギー $V(x)$ が、 $x < 0$ で $V(x) = 0$, $0 \leq x < a$ で $V(x) = V_0$ ($V_0 > 0$), $x \geq a$ で $V(x) = 0$ とするとき、自由電子が運動する状況をシュレーディンガー方程式を近似して解く。

物性化学ノート2025 p.16欄外

- 近似1：ポテンシャルエネルギーの不連続点での波動関数
 波動関数は $x = 0, a$ で連続でなめらか。
 近似2：ポテンシャルエネルギーの壁をこえた先の領域での運動量負の方向への進行波の寄与を無視。

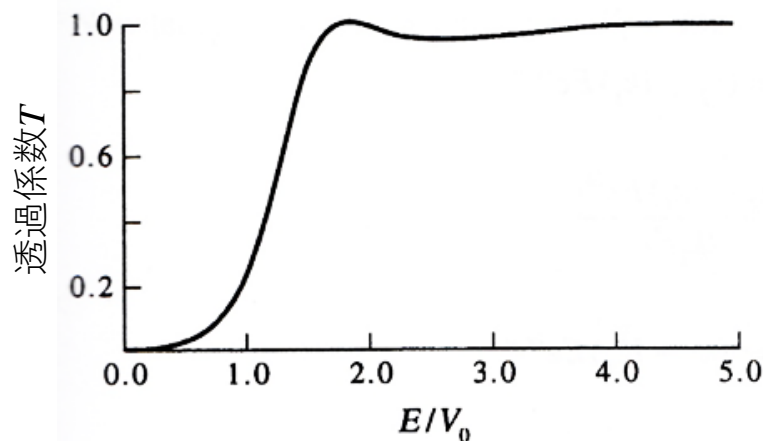


物性化学ノート2025 図12-19

正の向きに電子が移動する透過係数

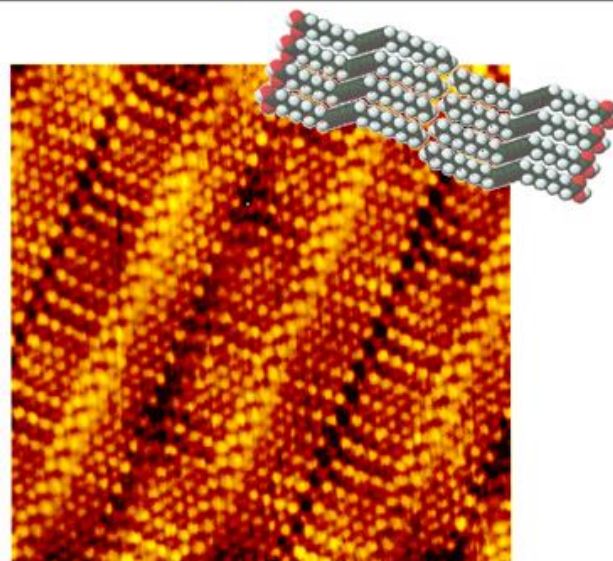
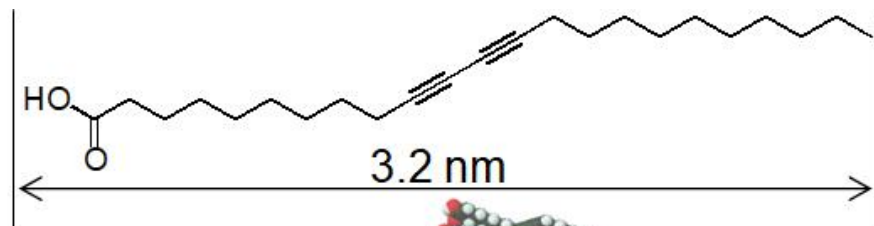
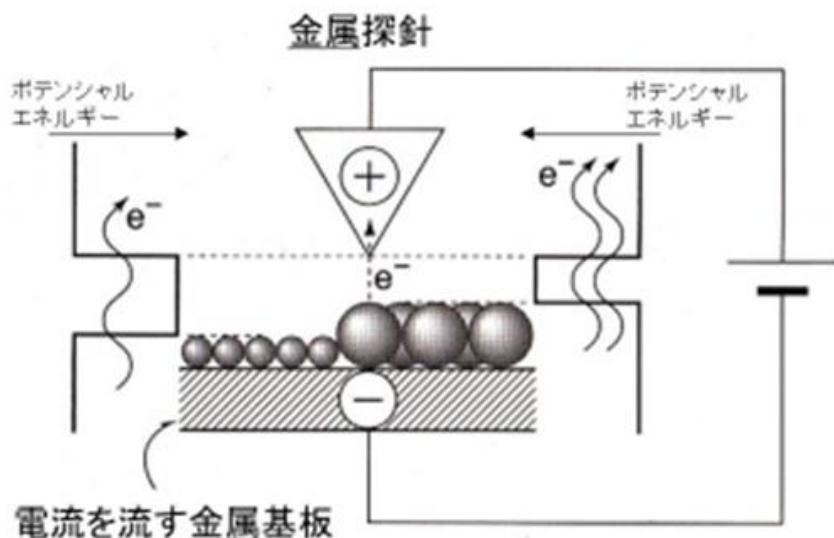
$$T = \frac{1}{1 + \frac{\sinh^2\{\sqrt{8\pi^2 m_e V_0(1-r)} a/h\}}{4r(1-r)}}$$

a : ポテンシャル壁の幅
 $r = E/V_0$
 m_e : 電子の質量, h : プランク定数



12.6 走査型トンネル顕微鏡

物性化学ノート2025 図12-20

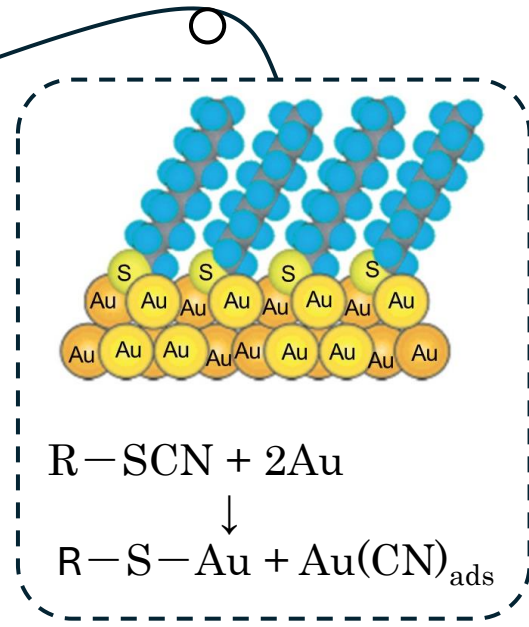
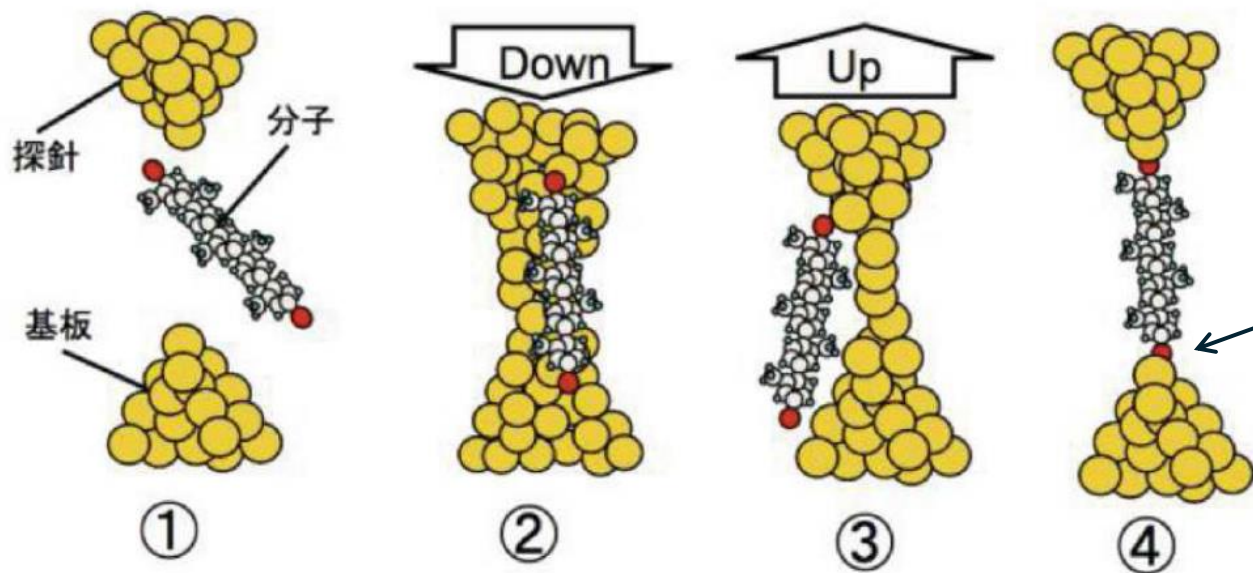


STM image obtained by A. Kumakura@Sugawara Lab.

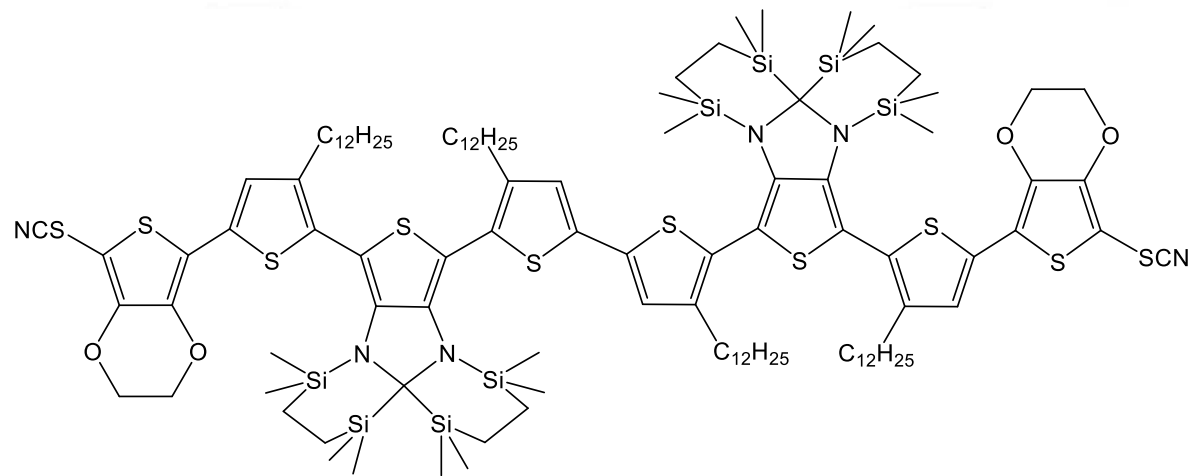
鋭利な金属製探針を+電極、金属基板を-電極として、探針先端を10 nmくらいまで基板に近づける。すると、金属基板側の電子が有機分子と空気の層を“すり抜けて”探針に移動するようにトンネル現象が起こる。

→ 探針を水平方向にずらして電流値をマッピングすると二次元画像が得られ、分解能が原子サイズを下回ると分子内の原子像が得られる。

単分子エレクトロニクス



物性化学ノート2025 p17欄外



(夢田博一, 生産と技術 第67巻 第1号 (2015))

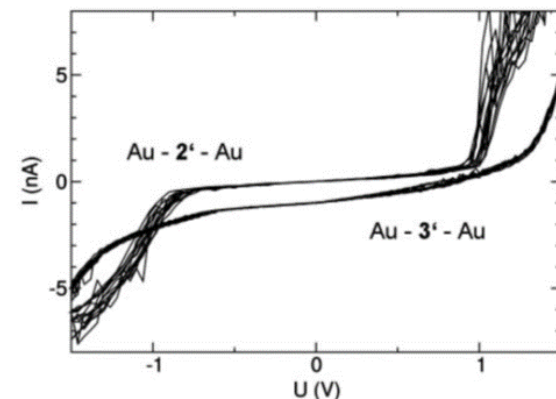
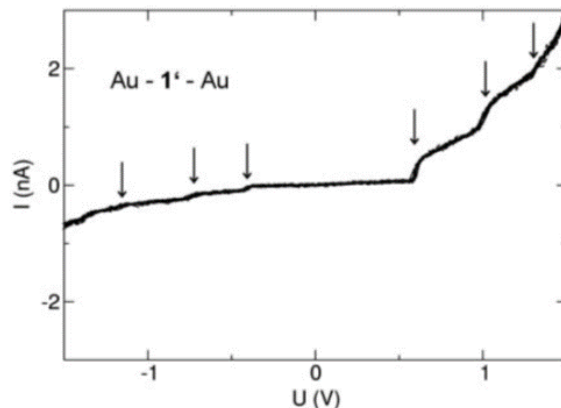
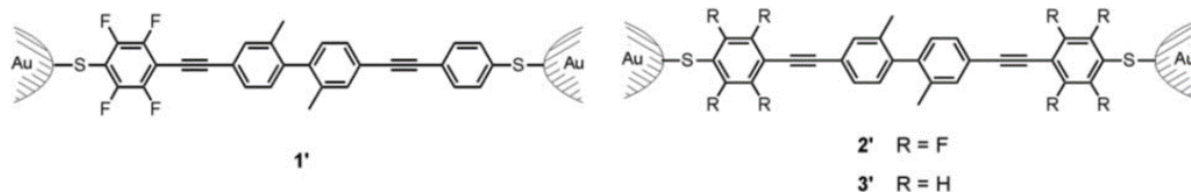


単分子エレクトロニクス の 続き

単分子ダイオード

物性化学ノート2025 図12-22

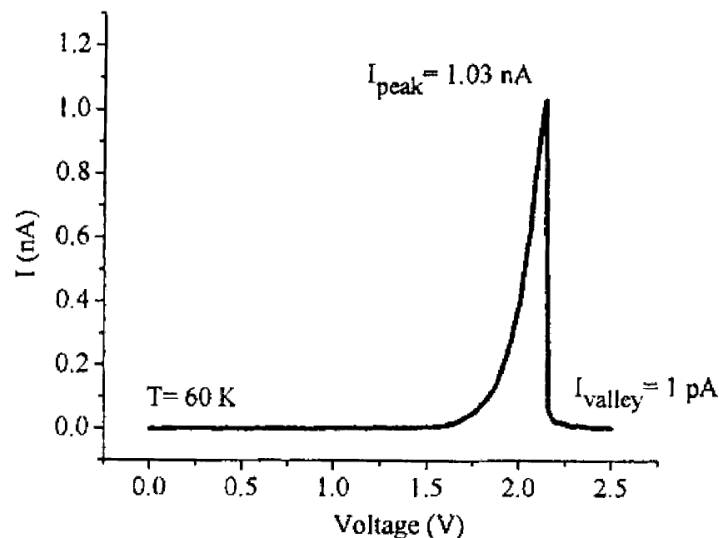
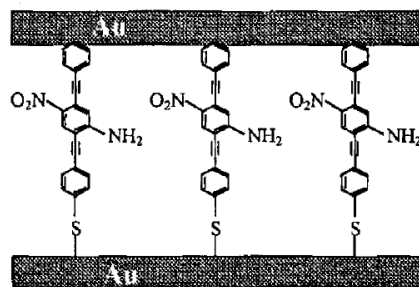
(Elbing et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102, 8815-8820 (2005))



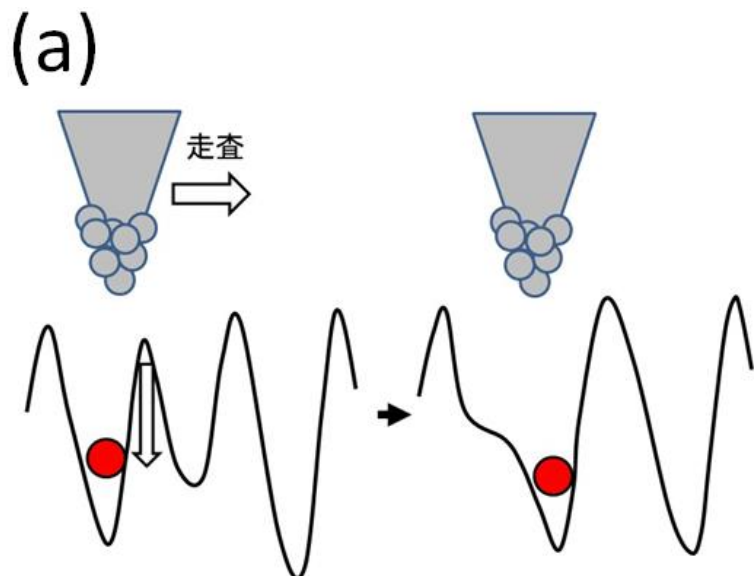
電力ヒューズ型単分子ワイヤー

物性化学ノート2025 図12-23

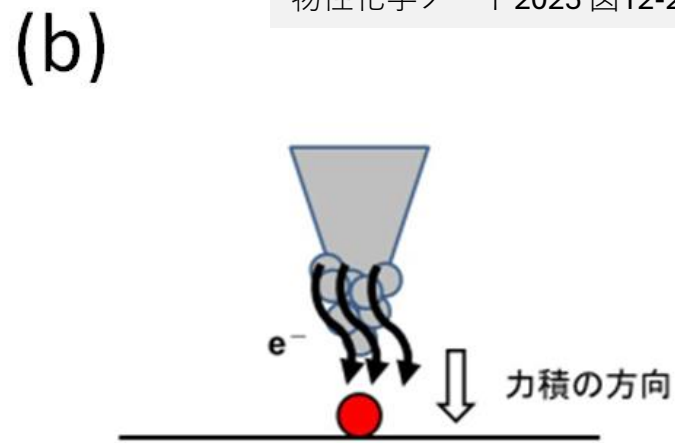
(Chen et al., *Science*, 286, 1550 (1999))



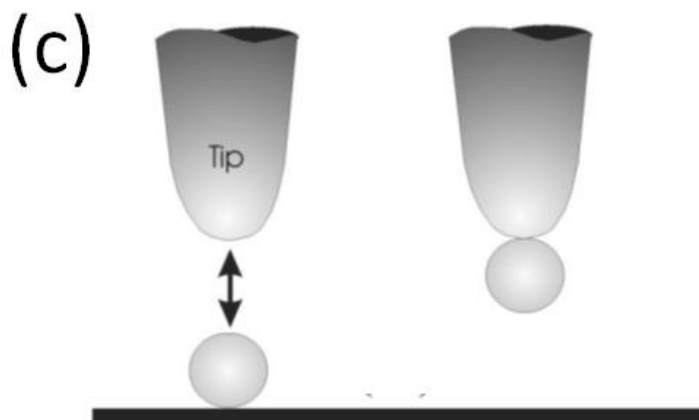
単原子・単分子操作



吸着サイト周囲のポテンシャルエネルギーを調整



高電流で力積を与えて押し付けたり
浮き上がらせたりする



金属-分子の結合（配位結合）の
LUMOに電子を流し込み結合を弱める

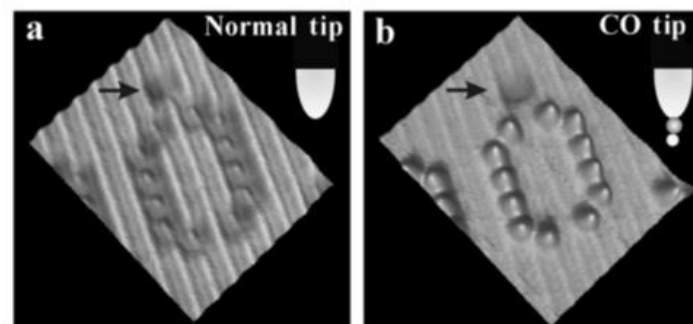


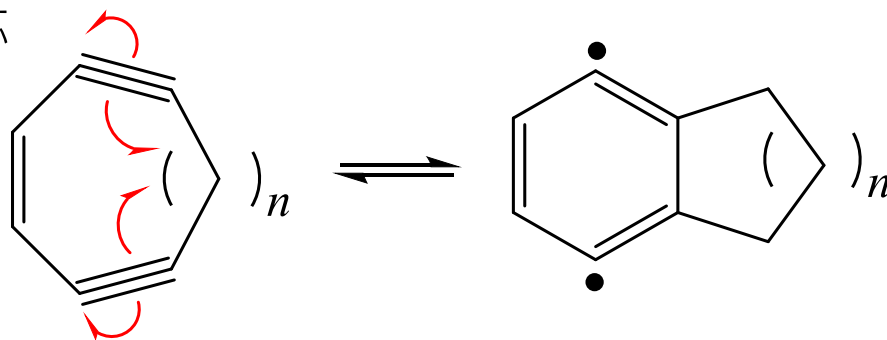
Figure 15 Imaging with a CO-molecule functionalized tip. STM images showing the number 0 formed with eight CO molecules on Cu[211]. CO molecules appear as (a) indentations when imaged with a normal tip and as (b) protrusions when imaged with a CO functionalized tip. An unknown adsorbate (shown with arrow) still remains as an indentation in both images; thus, chemical contrast can be achieved. (Courtesy of J. Repp)

(Hla, S.-W., Rieder, K.-H., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54, 307-330 (2003))

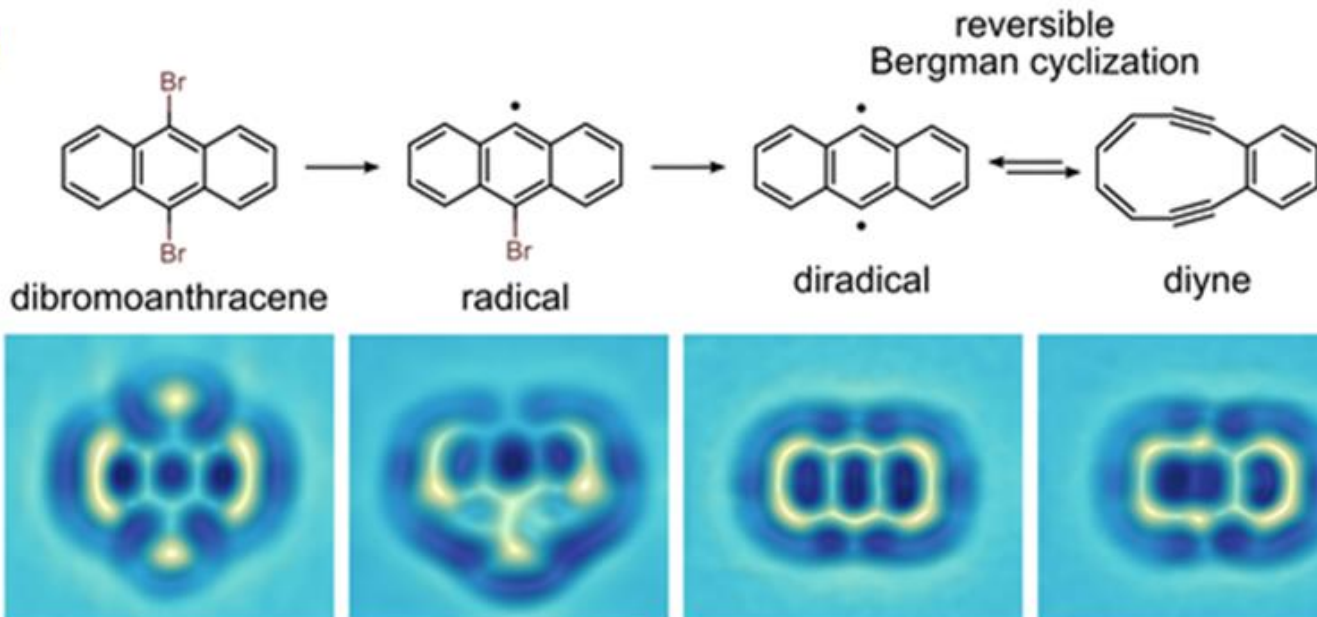
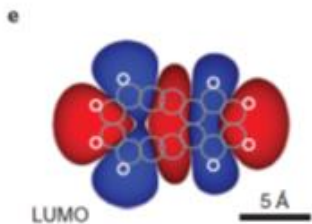
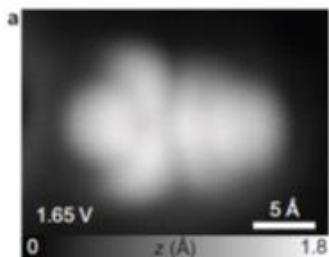
〔発展〕 単一有機分子の反応

正宗ーバーグマン環化反応

物性化学ノート2025 図12-26



STM像 (LUMO)



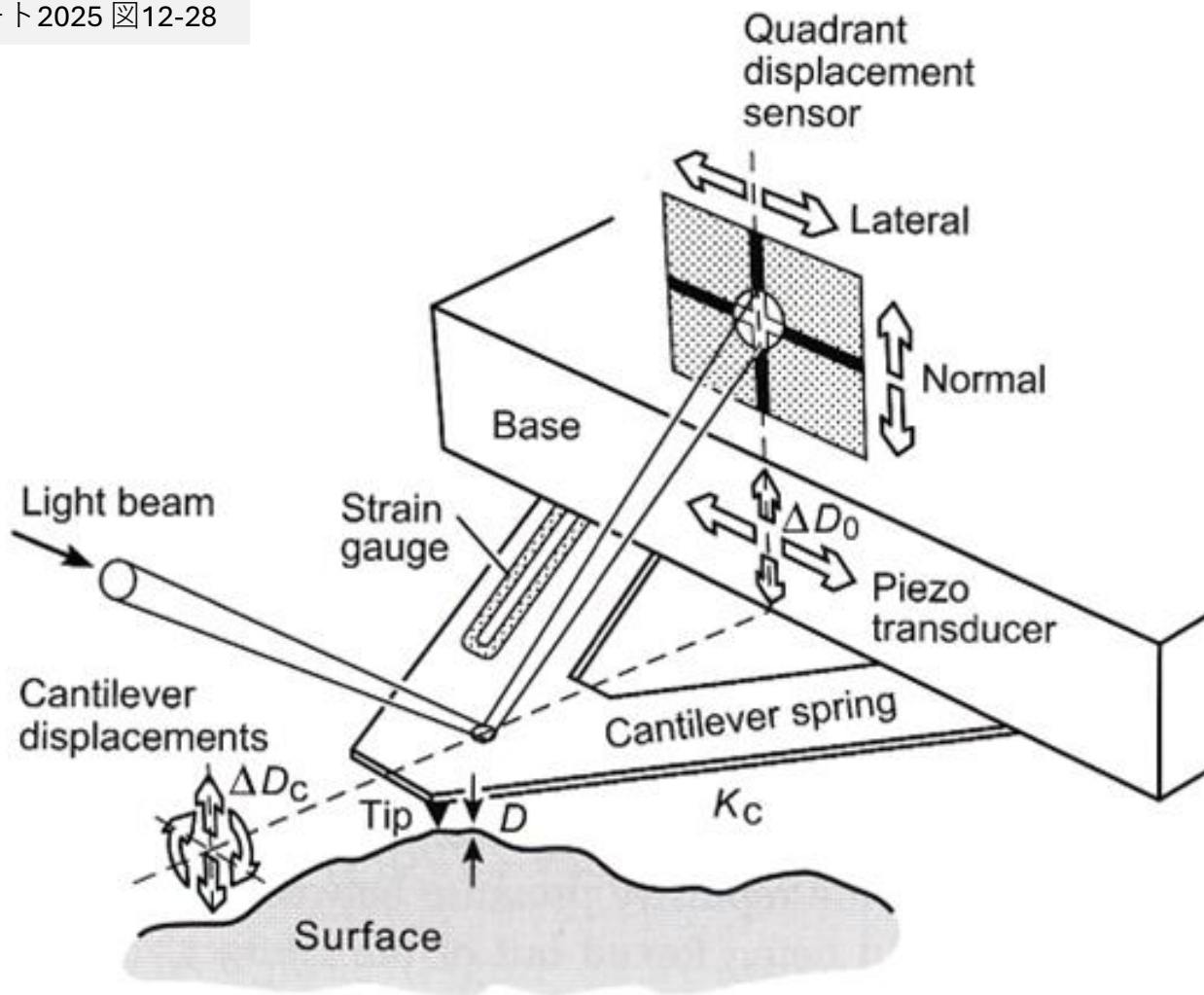
(Schuler et al., *Nat. Chem.*, 8, 220–224 (2016))

物性化学ノート2025 図12-27



原子間力顕微鏡：原子レベルの凹凸を観測できる顕微鏡法

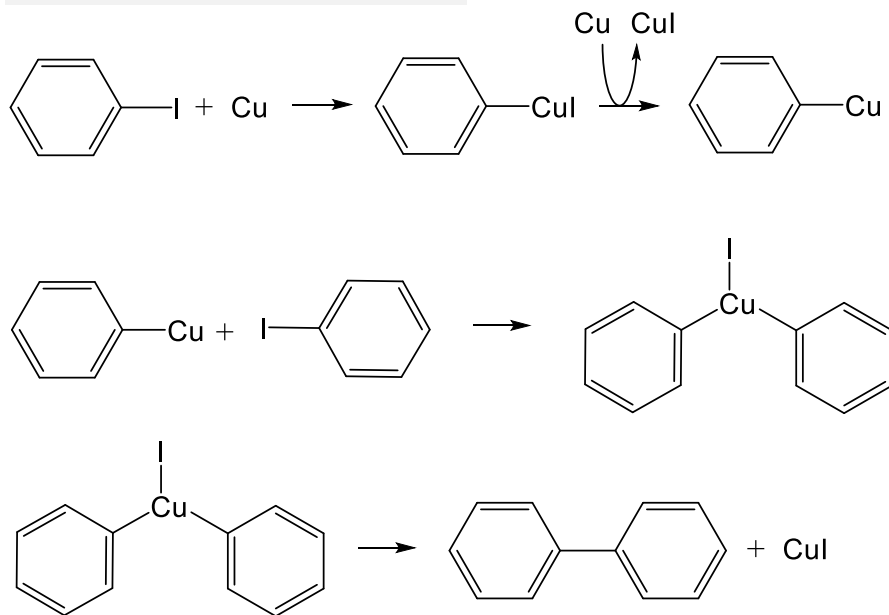
物性化学ノート2025 図12-28



(J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed, Academic Press, 2011.)

単一分子のウルマンカップリング

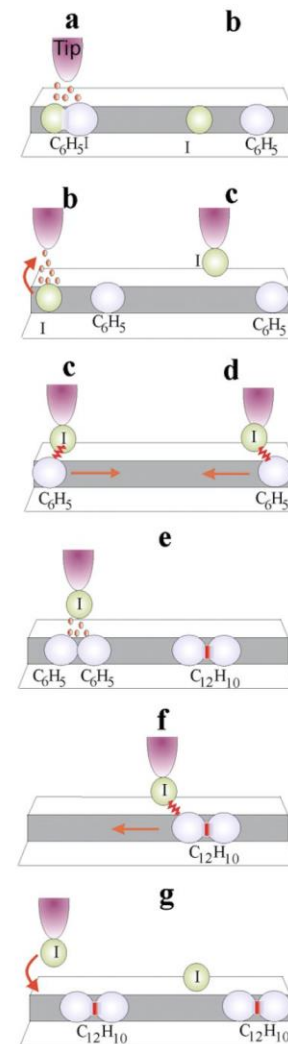
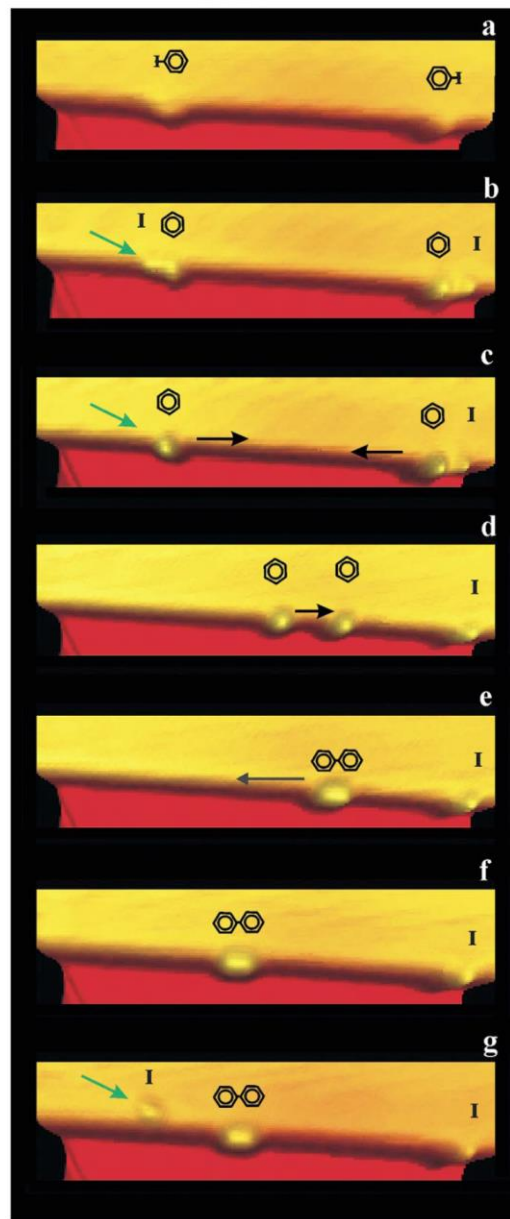
物性化学ノート2025 図12-29



ウルマンカップリングの反応機構 (推定)

物性化学ノート2025 図12-30

(Hla, S.-W., Rieder, K.-H., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54, 307-330 (2003))



今回のチェックリスト

- 物質の外部電場への応答は（化学反応しない限りで），電流を生じるか生じないかであり，その媒体は電子またはイオンである。電流の大きさは温度によっても変化し，イオン伝導体の場合は昇温すると電流は[a]する。電子伝導体の場合，電流は大きいのが昇温すると減少するものを導体（金属），導体と同じようにふるまうが電流が小さいものを半金属，電流は小さいのが昇温すると増大するものを半導体とよぶ。
- 導体は，電子が物質全体にわたった定常波としてふるまうと考え，被占軌道でできた[b]を占めている電子の一部が熱で空軌道に励起されて[c]となる。[c]は物質中の原子核の振動に干渉されるため，昇温すると導体の抵抗率が大きくなり，電気伝導率は減少する。
- 絶縁体は，空軌道がつくるバンド構造（[d]とよぶ）と被占軌道がつくるバンド構造（[e]とよぶ）の間に大きなエネルギーギャップがあり，[e]の電子は熱では[d]へ遷移しないため，電流は生じない。半金属は，[d]と[e]が一部重ね合うことで導体のようにふるまう。半導体は，昇温のみで電子が超えられるエネルギーギャップが存在するため，昇温するほどその電気伝導率は増大する。
- 非金属元素の単体の結晶を15族や16族で比較すると，低い周期のものは[f]であり，高い周期のものは，原子軌道の動径分布関数が広がり原子軌道どうしが重なりやすく，エネルギーギャップが小さくなるため，電気伝導率が[g]くなる傾向がある。
- 半導体に微量の異種の原子を混合することで，[h]をより小さくすることができ，電気伝導率を[i]できる。
- 有限のポテンシャルエネルギーの壁に対して，電子はその壁を超えても存在確率がゼロにならない（[j]現象とよぶ）。試料と探針に電場をかけて走査すると，トンネル電流の増減から原子像が得られる。