

固体電子工学

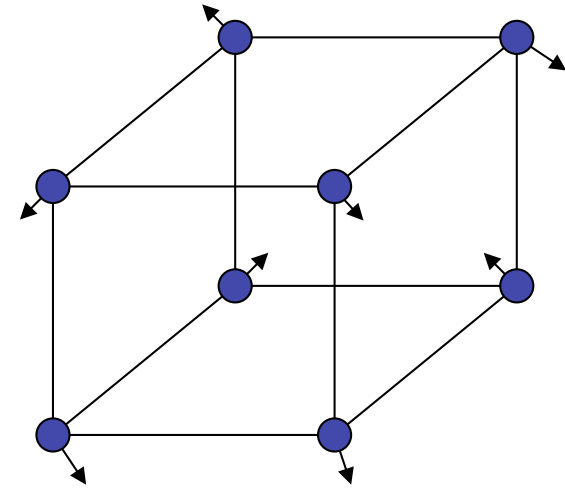
第8回 格子振動

格子振動

結晶中の原子 . . . これまでは平衡の位置に固定されているとしてきた

実際には

平衡位置の周りに振動している
熱運動



固体の物理的性質

— 電子

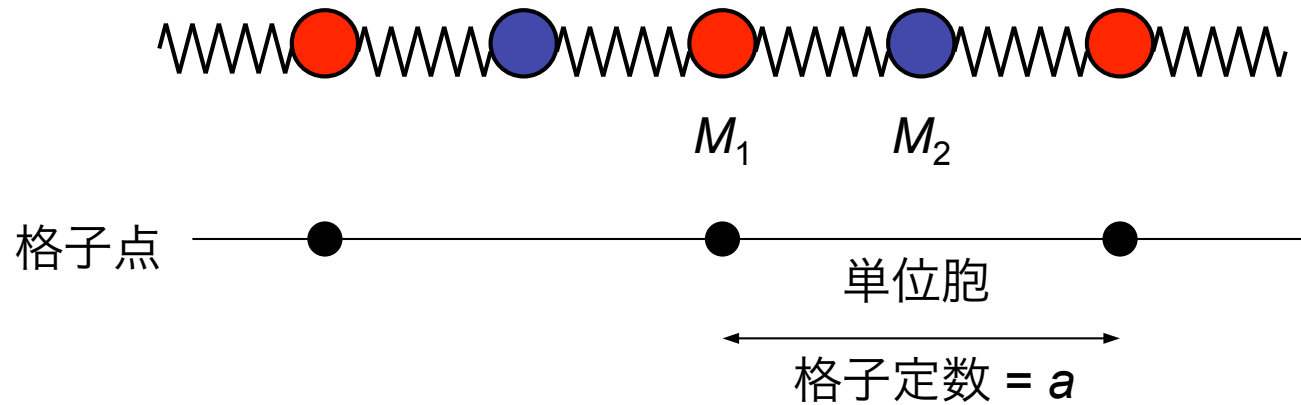
— 原子の平衡位置の周りの運動 (格子振動)

音速

熱的性質 格子比熱、熱膨張、熱伝導

例：2原子1次元格子

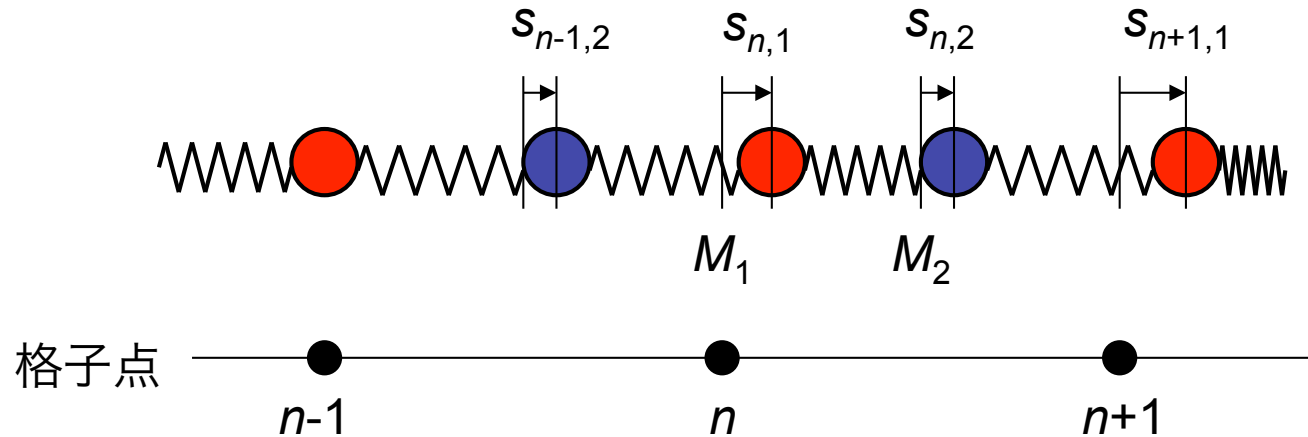
質量 M_1 , M_2 の原子がばね定数 f のばねで結ばれている



例：2原子1次元格子

原子の平衡位置からのずれを

$s_{n,1}$ 原子 1
 $s_{n,2}$ 原子 2 } とする



$$M_1 \frac{d^2 s_{n,1}}{dt^2} = -f(s_{n,1} - s_{n-1,2}) + f(s_{n,2} - s_{n,1}) = f(s_{n,2} - 2s_{n,1} + s_{n-1,2})$$

$$M_2 \frac{d^2 s_{n,2}}{dt^2} = -f(s_{n,2} - s_{n,1}) + f(s_{n+1,1} - s_{n,2}) = f(s_{n+1,1} - 2s_{n,2} + s_{n,1})$$

例：2原子1次元格子

$$M_1 \frac{d^2 s_{n,1}}{dt^2} = f (s_{n,2} - 2s_{n,1} + s_{n-1,2})$$

$$M_2 \frac{d^2 s_{n,2}}{dt^2} = f (s_{n+1,1} - 2s_{n,2} + s_{n,1})$$

$$\left. \begin{aligned} s_{n,1} &= \frac{1}{\sqrt{M_1}} u_1(q) e^{i(qan - \omega t)} \\ s_{n,2} &= \frac{1}{\sqrt{M_2}} u_2(q) e^{i(qan - \omega t)} \end{aligned} \right\} \text{とおくと (} x = an \text{)}$$

$$\begin{bmatrix} \omega^2 - \frac{2f}{M_1}, & \frac{f}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + e^{-iqa}) \\ \frac{f}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + e^{iqa}), & \omega^2 - \frac{2f}{M_2} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} u_1(q) \\ u_2(q) \end{pmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} \omega^2 - \frac{2f}{M_1}, & \frac{f}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + e^{-iqa}) \\ \frac{f}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + e^{iqa}), & \omega^2 - \frac{2f}{M_2} \end{vmatrix} = \omega^4 - 2f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \omega^2 + \frac{4f^2}{M_1 M_2} \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \omega^2 = f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right)}$$

例：2原子1次元格子

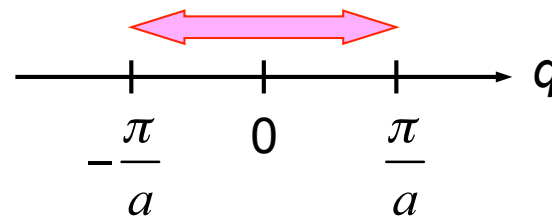
$$\omega^2 = f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right)}$$

□ ω は波数 q の関数になる。

$$\omega = \omega_i(q) \quad \text{分散関係}$$

□ qa に関し 2π の周期関数

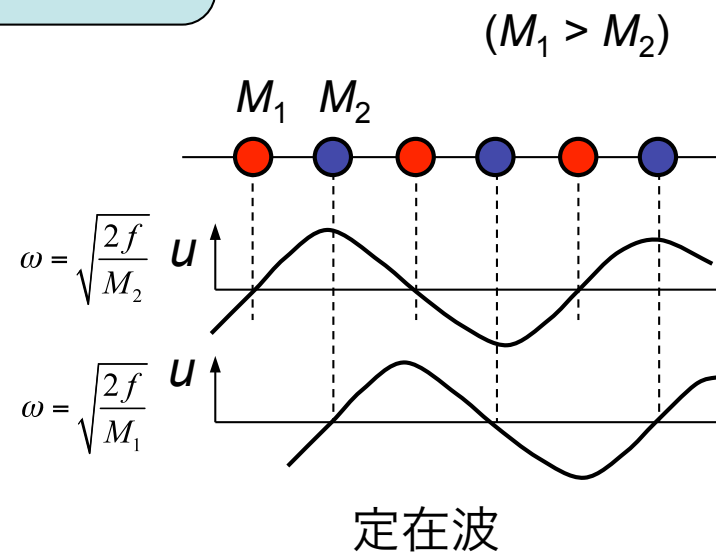
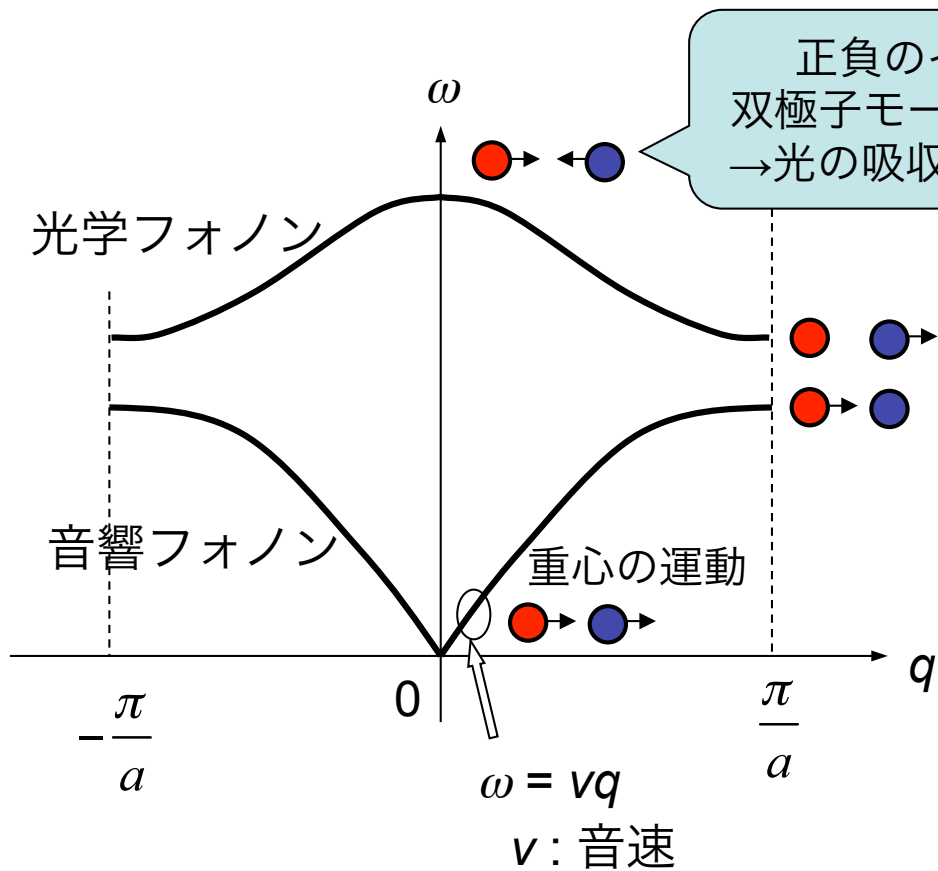
q は $-\pi/a \sim \pi/a$ の区間のみ考えれば良い



第1ブリルアン・ゾーン

例：2原子1次元格子

$$\omega^2 = f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right)}$$



例：2原子1次元格子

格子振動の状態

$$s_{n,1} = \frac{1}{\sqrt{M_1}} u_1(q) e^{i(qan - \omega t)}$$

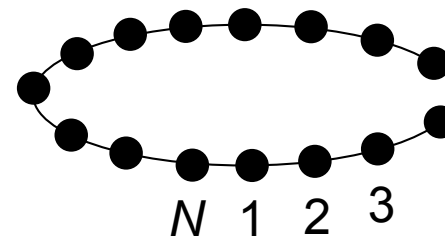
$$s_{n,2} = \frac{1}{\sqrt{M_2}} u_2(q) e^{i(qan - \omega t)} \quad (x = an)$$

q の取り得る値は？

周期的境界条件

$$s_{n+N,1} = s_{n,1}$$

$$s_{n+N,2} = s_{n,2}$$



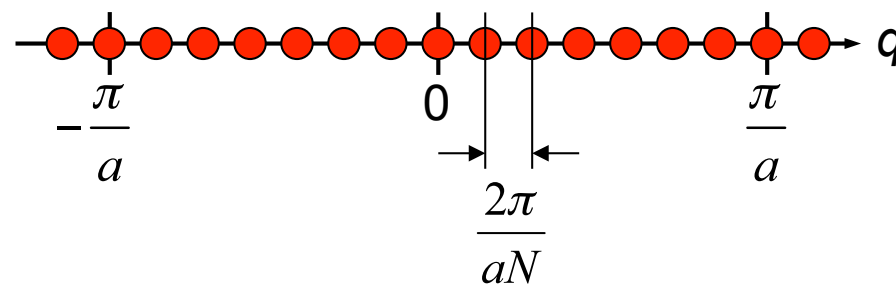
$$\Rightarrow qaN = 2\pi m \quad (m \text{ は整数})$$

$$\Rightarrow q = \frac{2\pi m}{aN}$$

q は間隔 $2\pi/aN$ で等間隔に並ぶ。

独立な状態の数は

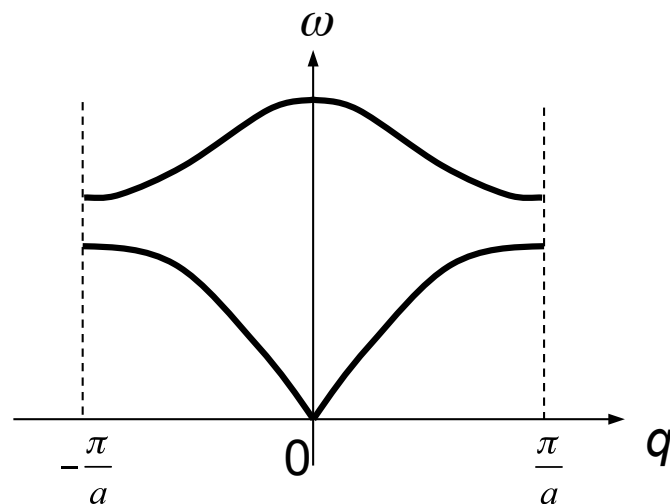
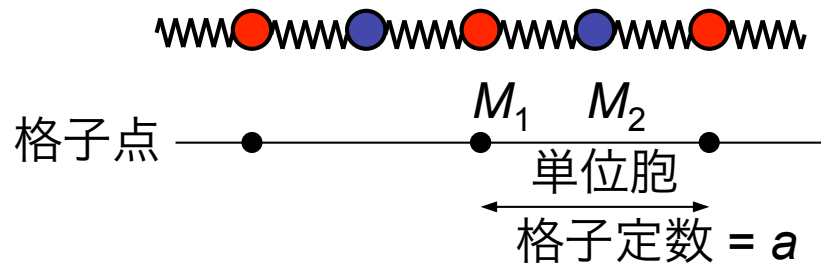
$$-\frac{\pi}{a} < q < \frac{\pi}{a} \quad \Rightarrow \quad -\frac{N}{2} < n < \frac{N}{2}$$



N 個の状態： これは原子の自由度に一致

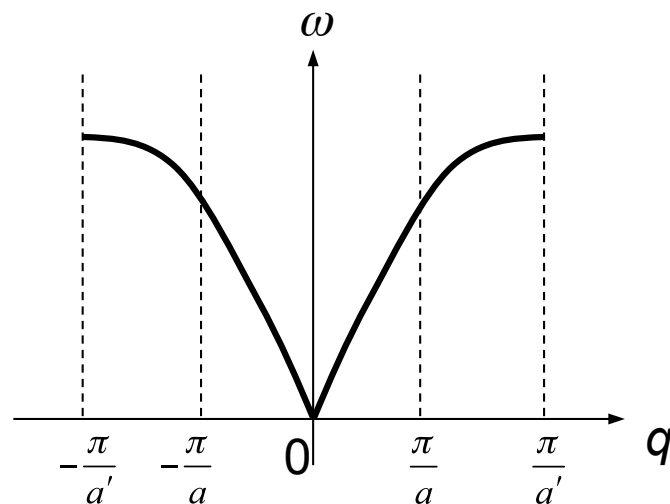
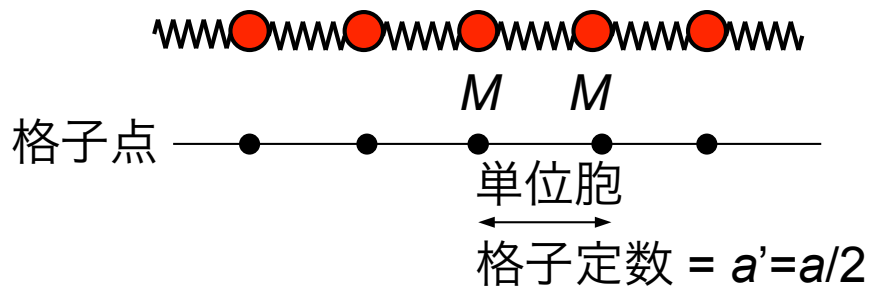
考察

2原子 1次元格子



$M_1 = M_2 = M$ のときには

1原子 1次元格子



格子振動の一般論

原子の位置 $\vec{r}_{n\alpha} + \vec{s}_{n\alpha}$
 $\vec{r}_{n\alpha}$ → 平衡位置 $\vec{s}_{n\alpha}$ → 平衡位置からのずれ

結晶の全エネルギー Φ : 平衡位置の周りにテーラー展開 2次まで

$$\Phi(\vec{r}_{n\alpha} + \vec{s}_{n\alpha}) = \Phi(\vec{r}_{n\alpha}) + \underbrace{\sum_{n\alpha i} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{n\alpha i}}}_{=0} s_{n\alpha i} + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha i} \sum_{m\beta j} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_{n\alpha i} \partial r_{m\beta j}} s_{n\alpha i} s_{m\beta j}$$

$$\Phi_{\alpha i; \beta j}(\vec{n} - \vec{m}) = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_{n\alpha i} \partial r_{m\beta j}}$$

原子の運動方程式

$$M_\alpha \frac{d^2}{dt^2} s_{n\alpha i} + \sum_{m\beta j} \Phi_{\alpha i; \beta j}(\vec{n} - \vec{m}) s_{m\beta j} = 0$$

格子振動の一般論

$$M_\alpha \frac{d^2}{dt^2} s_{n\alpha i} + \sum_{m\beta j} \Phi_{\alpha i; \beta j}(\vec{n} - \vec{m}) s_{m\beta j} = 0$$

平面波による展開 $s_{n\alpha i} = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} u_{\alpha i}(\vec{q}) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r}_n - \omega t)}$

$$-\omega^2 u_{\alpha i}(\vec{q}) + \sum_{\beta j} D_{\alpha i; \beta j}(\vec{q}) u_{\beta j}(\vec{q}) = 0$$

$$D_{\alpha i; \beta j}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \sum_n \Phi_{\alpha i; \beta j}(\vec{n}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_n}$$

$3r \times 3r$ の行列方程式 r : 単位胞中の原子数

$$\det \left[-\omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} + D_{\alpha i; \beta j}(\vec{q}) \right] = 0$$

ω と \vec{q} の関係が定まる $\omega = \omega_i(\vec{q})$ 分散関係 : $3r$ 個

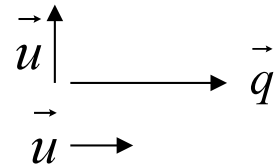
格子振動の一般論

$$D_{\alpha i; \beta j}(\vec{q} + \vec{G}) = D_{\alpha i; \beta j}(\vec{q}) \quad \vec{G} : \text{逆格子ベクトル}$$

\vec{q} は第1ブリルアン・ゾーンのみを考えれば良い

分散関係 $3r$ 個

3: 空間方向



変位:

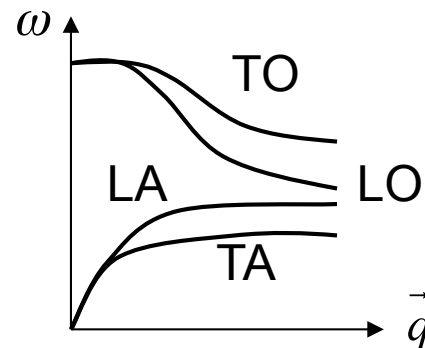
$\vec{u} \parallel \vec{q}$ 波の進行方向 縦波 Lon

進行方向に垂直 $\vec{u} \perp \vec{q}$ 横波 Transversal

横波には2方向ある

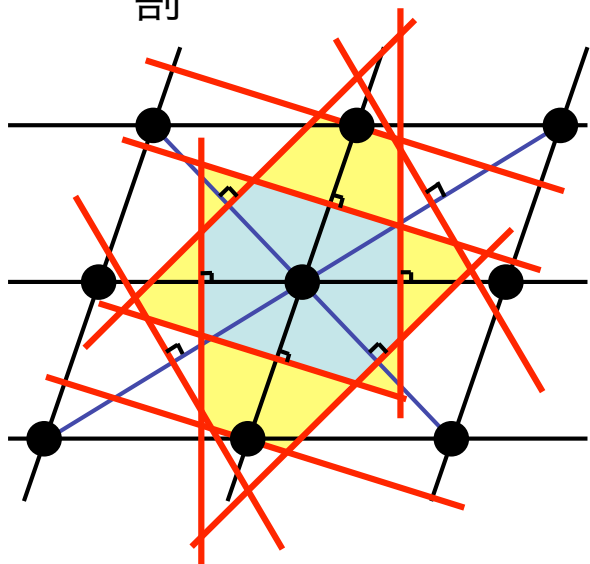
r : 1 個は $\omega(\vec{q}=0) = 0$ 音響フォノン Acoustic

$r-1$ 個 $\omega(\vec{q}=0) \neq 0$ 光学フォノン Optical



ブリルアン・ゾーン

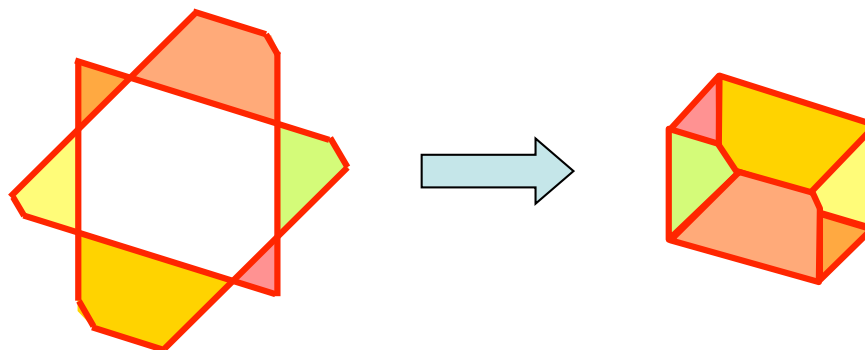
原点と逆格子点の垂直2等分面で囲まれた多面体で逆格子空間を分割



第1ブリルアン・ゾーン 原点を含む最小の領域
逆格子空間でのウィグ
ナー・ザイツ・セル

第2ブリルアン・ゾーン 第1ブリルアン・ゾー
ンに辺で接し原点に次に近
い領域を集めたもの

第2ブリルアン・ゾーンの配置を変えると、第1ブリルアン・ゾーンと同じ形にな

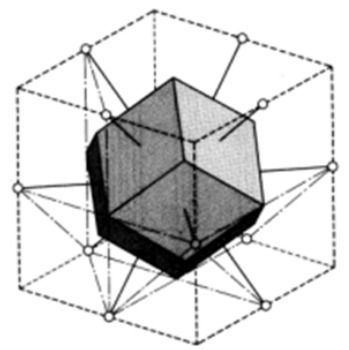
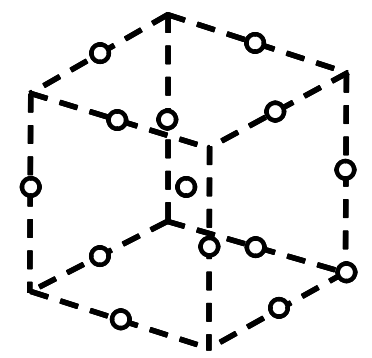


3次元格子

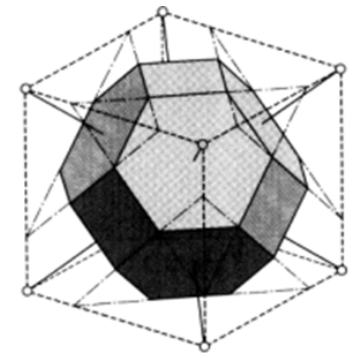
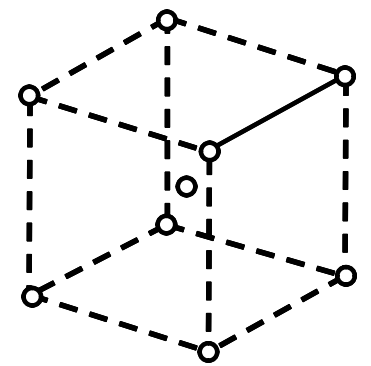
ウィグナー・ザイツ (Wigner-Seitz) セル

格子	逆格子
単純	単純
面心	体心
体心	面心

面心立方格子
(fcc : face centered cubic)

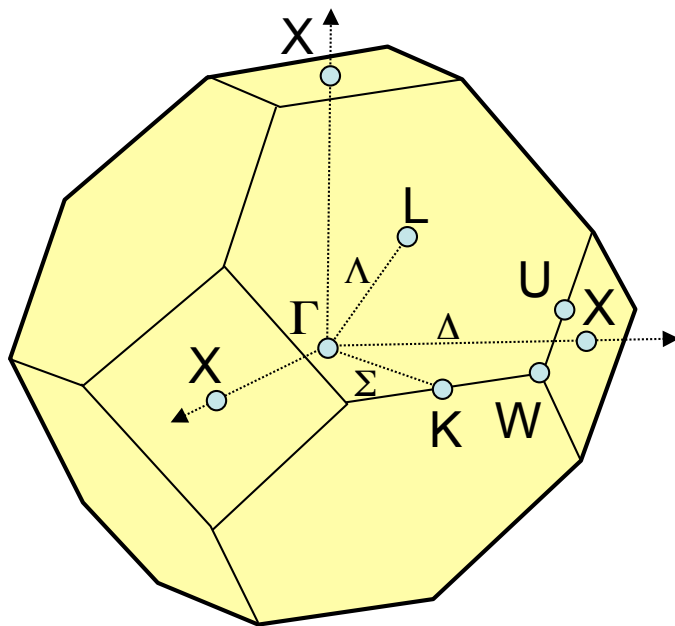


体心立方格子
(bcc : body centered cubic)

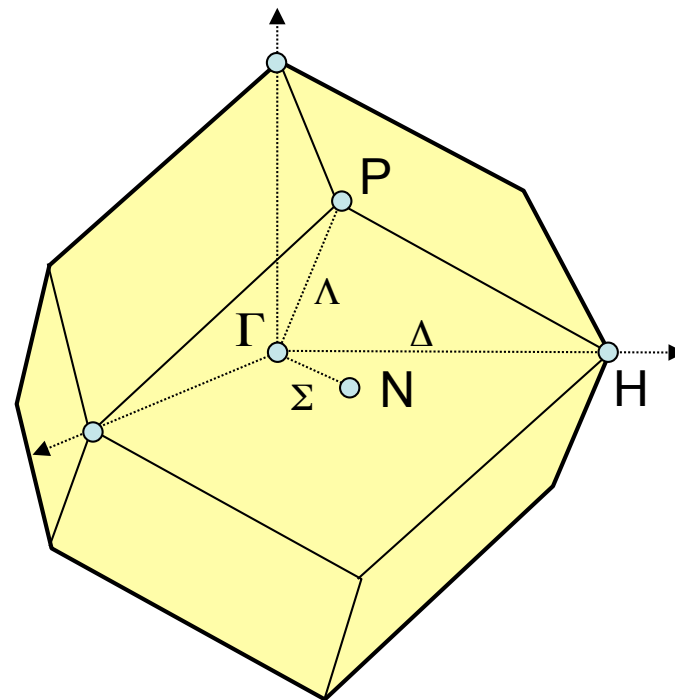


ブリルアン・ゾーン

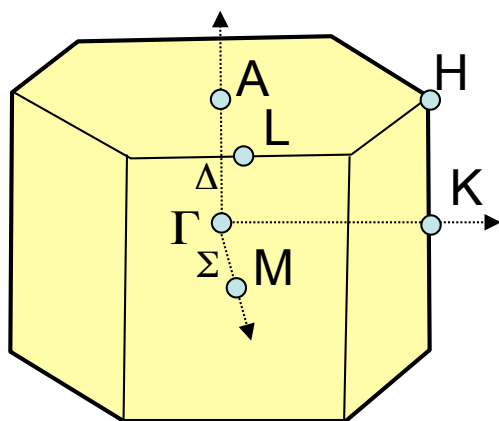
面心立方格子 fcc



体心立方格子 bcc



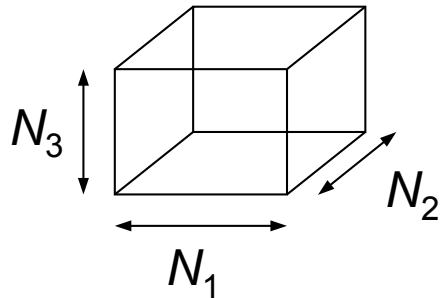
六方格子 hex



記号：対称性の高い点
表面上の点：ローマ字
内部の点：ギリシャ文字
いずれも大文字

平面波による展開

$$s_{n\alpha i}^- = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} u_{\alpha i}(\vec{q}) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r}_n^- - \omega t)}$$



結晶全体 = $N_1 N_2 N_3$ 個の単位胞からなるとする

周期的境界条件 全ての $\vec{R}_{n_1, n_2, n_3} = n_1 N_1 \vec{a}_1 + n_2 N_2 \vec{a}_2 + n_3 N_3 \vec{a}_3$ (n_1, n_2, n_3 : 整数)

に対し $\vec{R}_{n_1, n_2, n_3} \cdot \vec{q} = 2\pi m$ (m : 整数)

$N_1 \vec{a}_1, N_2 \vec{a}_2, N_3 \vec{a}_3$ の逆格子ベクトルは $\frac{\vec{g}_1}{N_1}, \frac{\vec{g}_2}{N_2}, \frac{\vec{g}_3}{N_3}$ $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$: 逆格子ベクトル

逆格子点

\vec{G}_h が逆格子点 \longleftrightarrow 全ての格子点 \vec{r}_n に対し
 $\vec{r}_n \cdot \vec{G}_h = 2\pi m$ (m : 整数)

$$\vec{q} = \frac{m_1}{N_1} \vec{g}_1 + \frac{m_2}{N_2} \vec{g}_2 + \frac{m_3}{N_3} \vec{g}_3$$

(m_1, m_2, m_3 : 整数)

平面波による展開

$$s_{n\alpha i}^- = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} u_{\alpha i}(\vec{q}) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r}_n - \omega t)}$$

$$\vec{q} = \frac{m_1}{N_1} \vec{g}_1 + \frac{m_2}{N_2} \vec{g}_2 + \frac{m_3}{N_3} \vec{g}_3 \quad (m_1, m_2, m_3 : \text{整数})$$

\vec{q} は逆格子点を等間隔で分割するように分布

\vec{q} は逆格子ベクトルの周期性を持つ

独立な \vec{q} として第1ブリルアン・ゾーンを考えればよい

独立な状態の数 = $N_1 N_2 N_3$: これは原子の自由度に一致

$q_1 \sim q_1 + \Delta q_1, q_2 \sim q_2 + \Delta q_2, q_3 \sim q_3 + \Delta q_3$ の領域の状態数

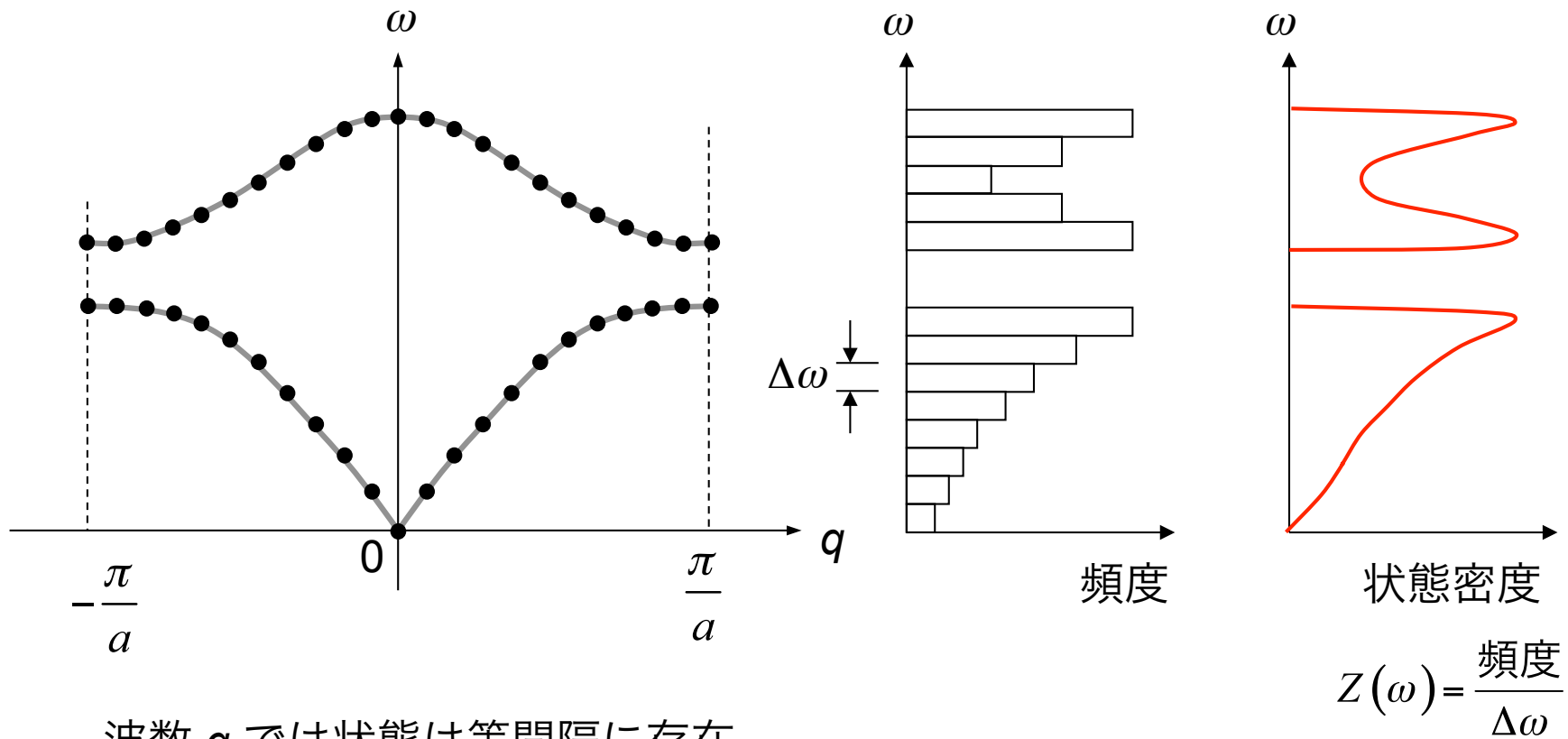
$$\frac{N_1 N_2 N_3}{g_1 \cdot (g_2 \times g_3)} \Delta q_1 \Delta q_2 \Delta q_3 = \frac{V}{(2\pi)^3} \Delta q_1 \Delta q_2 \Delta q_3$$

$$V : \text{結晶の体積} \quad g_1 \cdot (g_2 \times g_3) = \frac{(2\pi)^3}{V_C}$$

V_C : 単位胞の体積

格子振動の状態密度

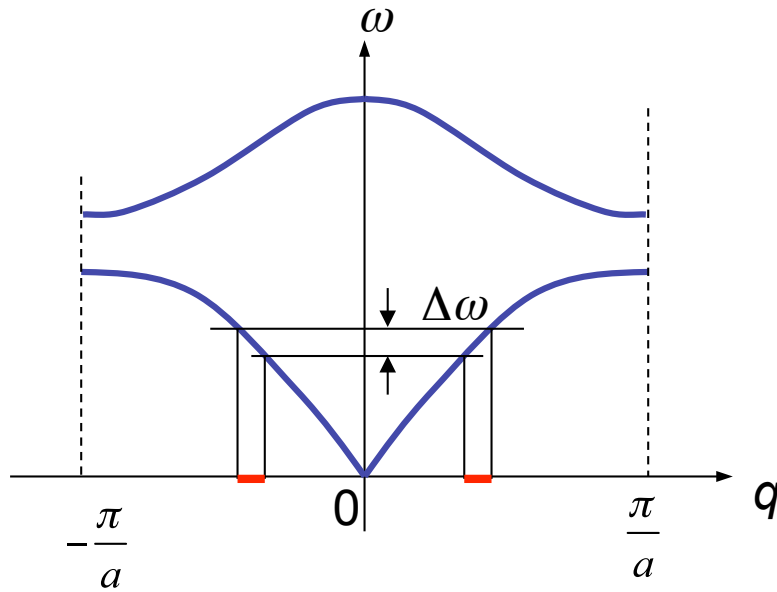
: 角振動数 $\Delta\omega$ の中にある状態の数



波数 q では状態は等間隔に存在

格子振動の状態密度

: 角振動数 $\Delta\omega$ の中にある状態の数

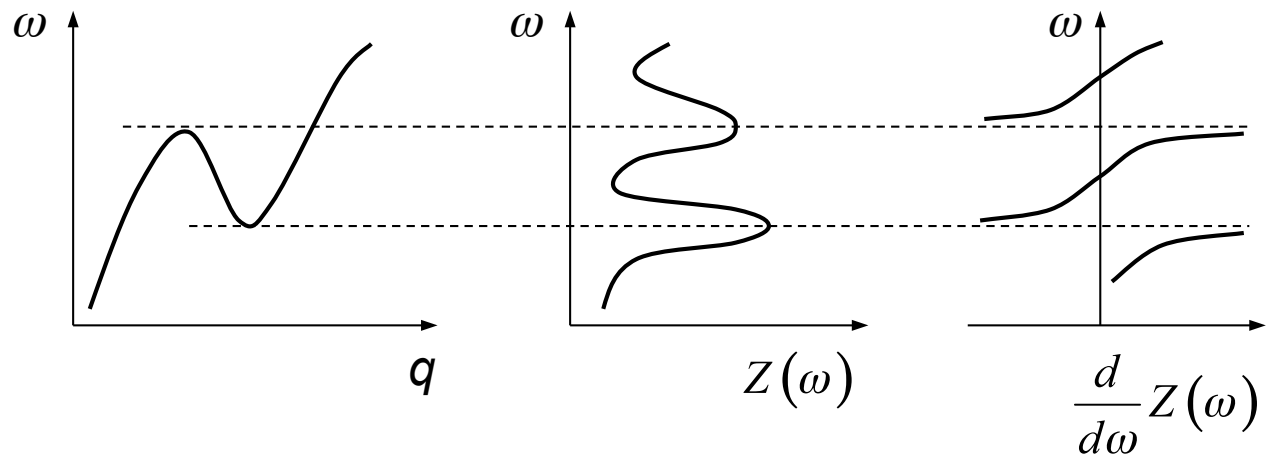


単位体積あたり

$$Z(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{\Delta\omega} \int_{\omega}^{\omega+\Delta\omega} d\vec{q}$$

van Hove の特異点

分散関係が水平な接線を持つ周波数では状態密度の周波数に関する微分は特異性をもつ



音響フォノンの状態密度

音響フォノン (Acoustic Phonon)

$$\omega = cq$$

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{\Delta\omega} \int_{\omega}^{\omega+\Delta\omega} d\vec{q} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{\Delta\omega} \int_{\omega}^{\omega+\Delta\omega} 4\pi q^2 dq \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{\Delta\omega} \frac{4\pi\omega^2 \Delta\omega}{c^3} \\ &= \frac{\omega^2}{2\pi^2 c^3} \end{aligned}$$

縦波 (Longitudinal) 音速 C_L
横波 (Transversal) C_T

$$Z(\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \omega^2$$

格子の比熱

単位体積当たりの内部エネルギー $U = \int_0^{\infty} \varepsilon Z(\omega) d\omega$

調和振動子の固有エネルギー $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$

ボーズ分布関数

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

$$\Rightarrow \varepsilon = \hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

比熱

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} U = \int_0^{\infty} \hbar\omega \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right) Z(\omega) d\omega$$

音響フォノンによる比熱

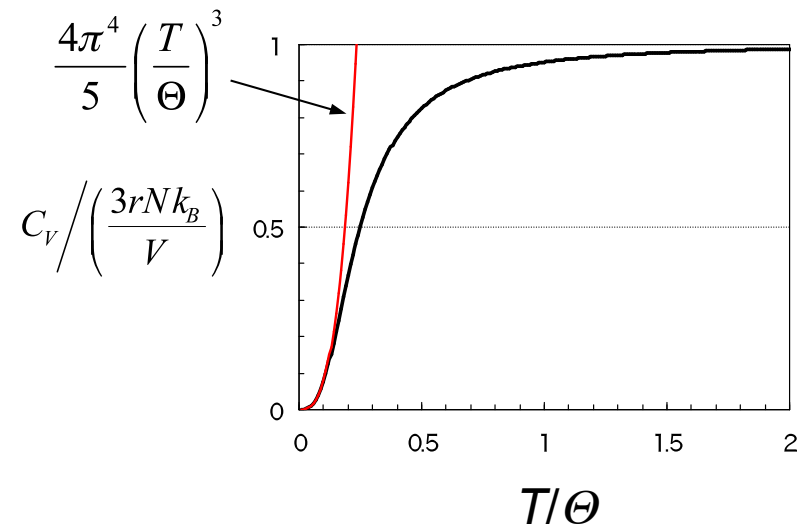
$$C_V = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \int_0^{\omega_D} \hbar \omega^3 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right) d\omega$$

ω_D : Debye 遮断周波数 $\hbar\omega_D = k_B \Theta$ Θ : Debye 温度

状態数から決める

$$\int_0^{\omega_D} Z(\omega) d\omega = \frac{3rN}{V} \quad \Rightarrow \quad \omega_D^3 = \frac{9rN}{V} \frac{2\pi^2}{\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3}}$$

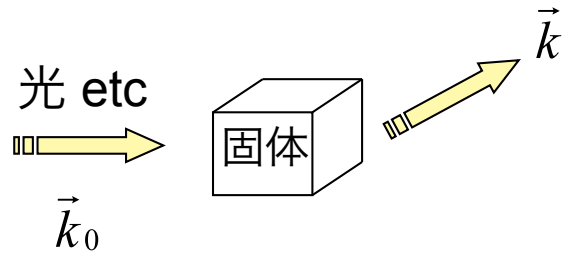
$$C_V = \frac{9rNk_B}{V} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} dy$$



Θ : Debye 温度 [K]

Cs	38	Pt	240	LiCl	422
Hg	72	Nb	275	Al	428
Se	90	ZnS	315	Mo	450
K	91	NaCl	321	Ni	340
Ar	93	Cu	343	Fe	467
Pb	105	Li	344	Cr	630
In	108	Ge	370	Si	640
Te	153	W	400	LiF	732
Au	165	C	420	Be	1440
KCl	235	Ir	420	C	2230

格子振動による散乱



散乱振幅

$$A \propto e^{-i\omega_0 t} \int \rho(r) e^{-i(\vec{k}-\vec{k}_0)\vec{r}} d\vec{r}$$

$$= e^{-i\omega_0 t} \sum_{n\alpha} f_\alpha e^{-i(\vec{k}-\vec{k}_0)r_{n\alpha}}$$

格子振動を考慮

$$A \propto e^{-i\omega_0 t} \sum_{n\alpha} f_\alpha e^{-i(\vec{k}-\vec{k}_0)(\vec{r}_{n\alpha} + \vec{s}_{n\alpha})}$$

$$\cong e^{-i\omega_0 t} \sum_{n\alpha} f_\alpha e^{-i(\vec{k}-\vec{k}_0)r_{n\alpha}} \left[1 - i(\vec{k}-\vec{k}_0) \cdot \vec{s}_{n\alpha} \right]$$

$$\vec{s}_{n\alpha} = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} \vec{u}_\alpha(\vec{q}) e^{i(\vec{q}\vec{r}_n - \omega(\vec{q}))}$$

⇓

$$\cong -i \sum_{n\alpha} f_\alpha e^{-i(\vec{k}-\vec{k}_0-\vec{q})r_{n\alpha} - i(\omega_0 + \omega(\vec{q}))} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} (\vec{k}-\vec{k}_0) \cdot \vec{u}_\alpha(\vec{q})$$

n について和をとると

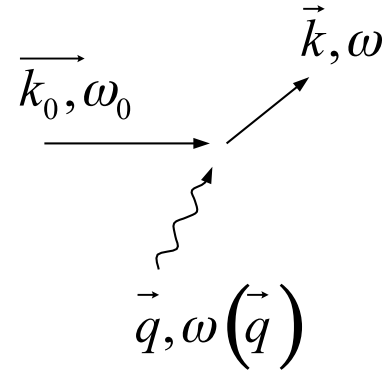
$$\vec{k} - \vec{k}_0 - \vec{q} = \vec{G}$$

\vec{G} : 逆格子ベクトル

$$\omega = \omega_0 + \omega(\vec{q})$$

$$\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{q} + \vec{G}$$

$$\omega = \omega_0 + \omega(\vec{q})$$



波	⇔	粒子
角振動数 ω		エネルギー $\hbar\omega$
波数ベクトル \vec{k}		運動量 $\hbar\vec{k}$
光 (電磁波)		フォトン
格子振動		フォノン

粒子の描像では

エネルギー $\hbar\omega_0$
運動量 $\hbar\vec{k}_0$ } のフォトンが

エネルギー $\hbar\omega(\vec{q})$
運動量 $\hbar\vec{q}$ } のフォノンを吸って

エネルギー $\hbar\omega$
運動量 $\hbar\vec{k}$ } のフォトンに成った

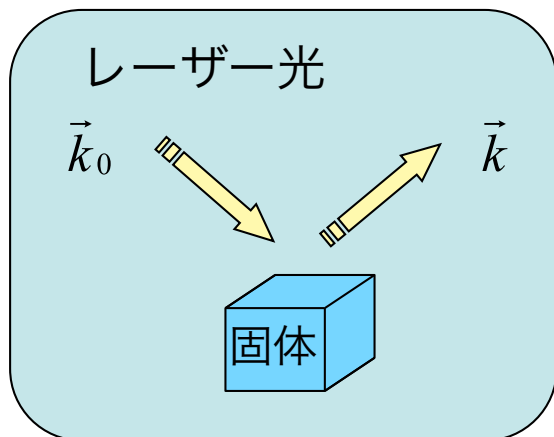
$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}_0 + \hbar\vec{q} + \hbar\vec{G}$$

運動量の保存：ただし逆格子ベクトルの任意性がある

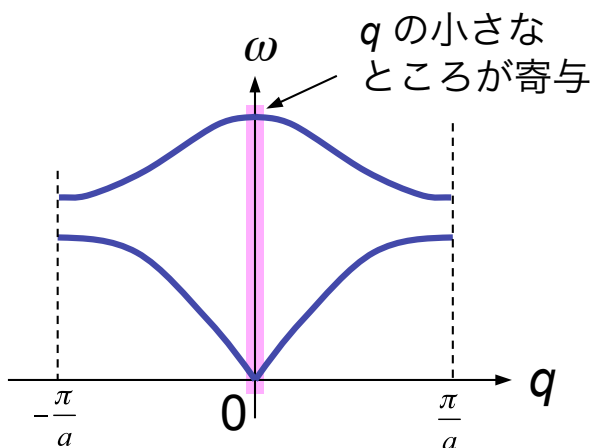
$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 + \hbar\omega(\vec{q})$$

エネルギーの保存

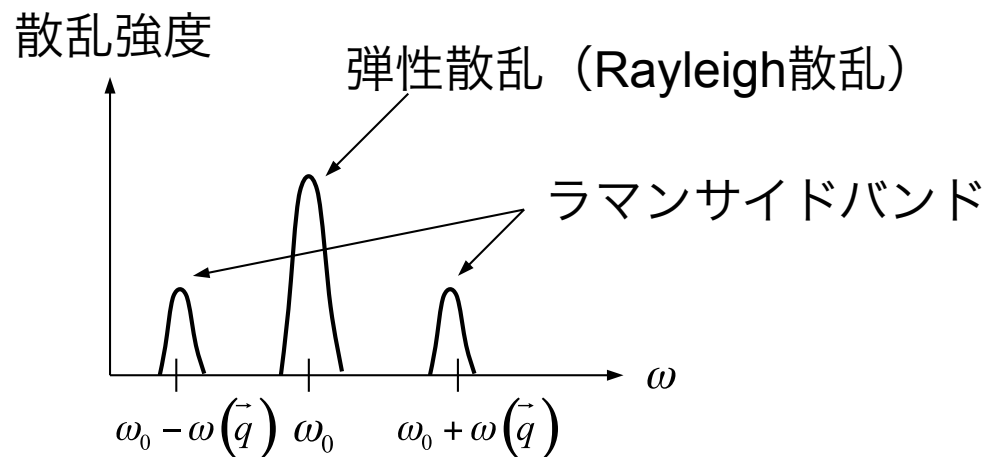
ラマン分光



$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \lambda = 500 \text{ nm}$$



$$a \sim 0.5 \text{ nm}$$



ストークス線

反ストークス線

フォノン吸収

フォノン放出

結晶構造に対する知見が得られる