

固体電子工学

第9回 固体中の電子

電子のポテンシャル

結晶の中で電子が受けるポテンシャル・エネルギー $V(\vec{r})$

結晶格子の周期性をもつ

$$V(\vec{r} + \vec{r}_n) = V(\vec{r})$$

$$\vec{r}_n : \text{格子ベクトル} \quad \vec{r}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

(n_1, n_2, n_3 は整数)

$V(\vec{r})$ は逆格子ベクトルでフーリエ級数展開できる

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}_h} V_{\vec{G}_h} e^{i\vec{G}_h \cdot \vec{r}}$$

$$\vec{G}_h : \text{逆格子ベクトル} \quad \vec{G}_h = h_1 \vec{g}_1 + h_2 \vec{g}_2 + h_3 \vec{g}_3$$

(h_1, h_2, h_3 は整数)

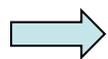
電子の波動関数

シュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

周期的境界条件

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} c_{\vec{k}}$$



$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}_h} V_{\vec{G}_h} c_{\vec{k}-\vec{G}_h} = 0$$

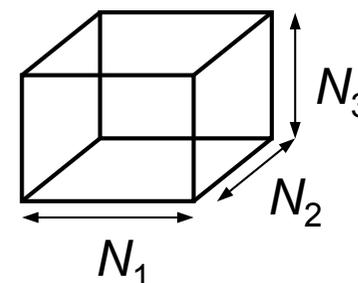
$c_{\vec{k}}$: 波数ベクトル \vec{k} が互いに逆格子ベクトル \vec{G}_h だけ異なるもの同士を結びつける

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}_h} e^{i(\vec{k}-\vec{G}_h)\cdot\vec{r}} c_{\vec{k}-\vec{G}_h} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}_h} e^{-i\vec{G}_h\cdot\vec{r}} c_{\vec{k}-\vec{G}_h} \quad : \text{格子の周期性を持つ}$$

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{r}_n) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

結晶は $N_1 \times N_2 \times N_3$ 個の単位胞からなる



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

(m_1, m_2, m_3 : 整数)

ブロッホの定理

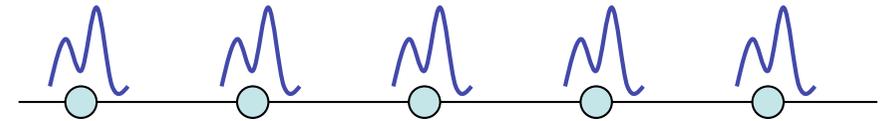
周期ポテンシャルに対する 1 電子シュレディンガー方程式の解は

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

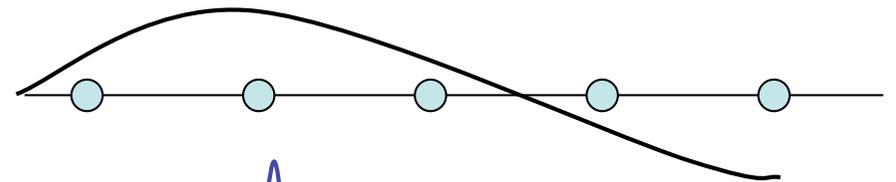
で表わされ $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ は格子の周期性を持つ

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{r}_n) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

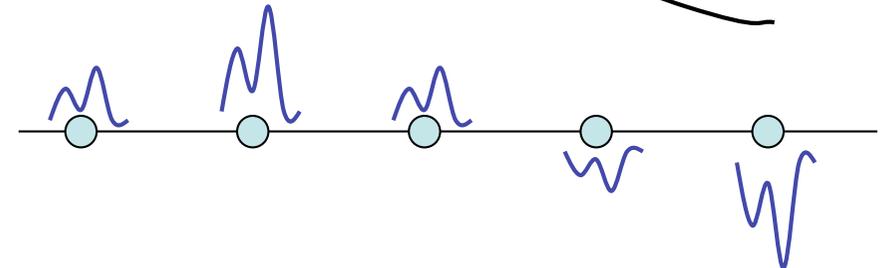
$u_{\vec{k}}(\vec{r})$: 格子点のまわりの構造を記述



$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$: 結晶全体での波を記述



$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$



$\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$: k に対し、逆格子の周期性を持つ

$$\psi_{\vec{k}+\vec{G}_h}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

電子のエネルギーも、逆格子の周期性を持つ

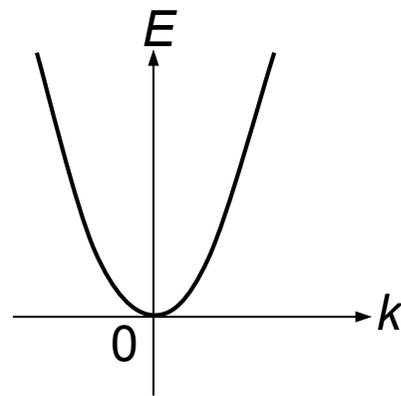
$$E_{\vec{k}+\vec{G}_h} = E_{\vec{k}}$$

\vec{k} は第1ブリルアン・ゾーンのみを考えれば良い

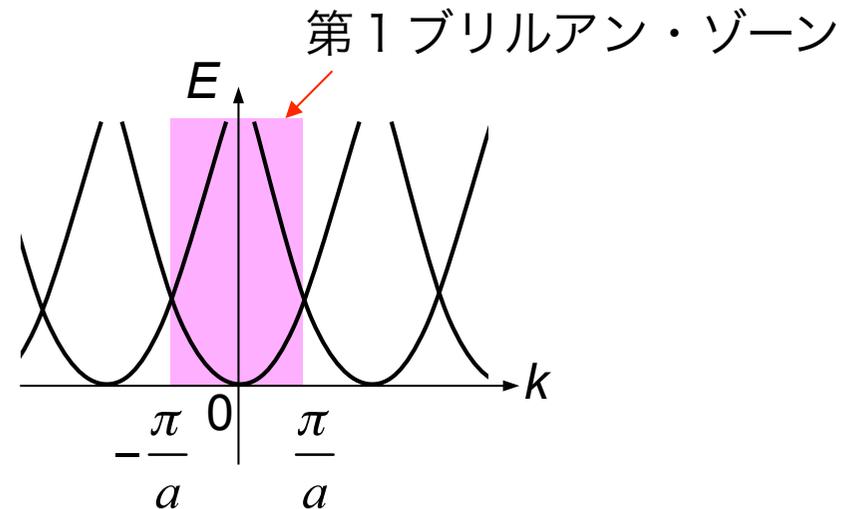
第1ブリルアン・ゾーンでの状態の数
= 単位胞の数 $N_1 \times N_2 \times N_3$

ほとんど自由な電子の近似

ポテンシャル・エネルギー $\varphi(\vec{r})$: 小



自由電子モデル



固体の中の
ほとんど自由な電子

空格子近似 ($V=0$)

結晶構造は逆格子ベクトルに
対する対称性のみを取り入れ
る

3次元の場合には更にエネルギーの線が重なる

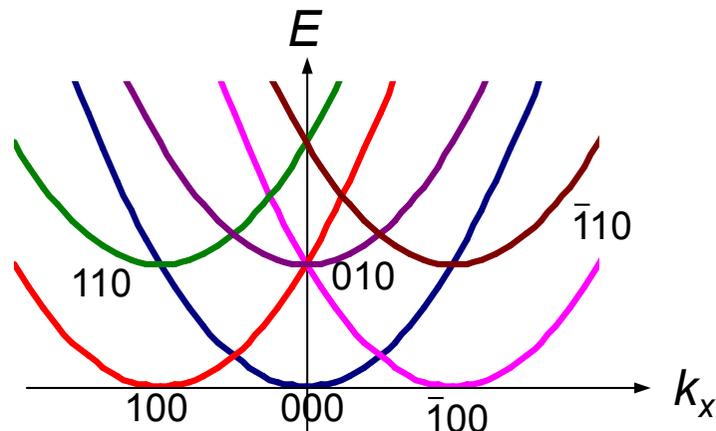
$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}_h)$$

$\vec{k} = (k_x, 0, 0)$ のとき

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}_h) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x + G_{hx})^2 + \frac{\hbar^2}{2m} (G_{hy} + G_{hz})^2$$

例えば単純立方格子の場合

$$\vec{G}_h = h_1 \vec{g}_1 + h_2 \vec{g}_2 + h_3 \vec{g}_3 = \left(h_1 \frac{2\pi}{a}, h_2 \frac{2\pi}{a}, h_3 \frac{2\pi}{a} \right)$$



電子の受けるポテンシャルを最低次で取り入れる

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}_h} V_{\vec{G}_h} c_{\vec{k}-\vec{G}_h} = 0$$

V が小さいとき、 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$c_{\vec{k}}$ と結合する係数 $c_{\vec{k}-\vec{G}_h}$

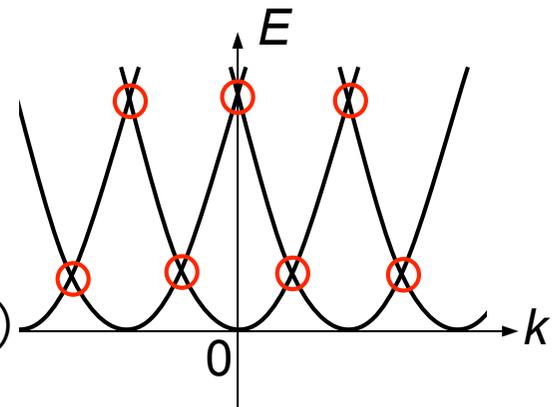
$$\left(\frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{G}_h)^2}{2m} - E \right) c_{\vec{k}-\vec{G}_h} + \sum_{\vec{G}_h} V_{\vec{G}_h} c_{\vec{k}-\vec{G}_h-\vec{G}_h} = 0$$

$E \neq \frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{G}_h)^2}{2m}$ のときには $c_{\vec{k}-\vec{G}_h} = -\frac{\sum_{\vec{G}_h} V_{\vec{G}_h} c_{\vec{k}-\vec{G}_h-\vec{G}_h}}{\frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{G}_h)^2}{2m} - E}$ は V のオーダー

大きな $c_{\vec{k}-\vec{G}_h}$ が得られるのは

$\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ と $\frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{G}_h)^2}{2m}$ が同じ値をとるとき

(縮退しているとき)



$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right) c_{\vec{k}} + V_{\vec{G}_h} c_{\vec{k}-\vec{G}_h} = 0$$

$$\left(\frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{G}_h)^2}{2m} - E\right) c_{\vec{k}-\vec{G}_h} + V_{-\vec{G}_h} c_{\vec{k}} = 0$$



$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E & V_{\vec{G}_h} \\ V_{-\vec{G}_h} & \frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{G}_h)^2}{2m} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\vec{k}} \\ c_{\vec{k}-\vec{G}_h} \end{pmatrix} = 0$$

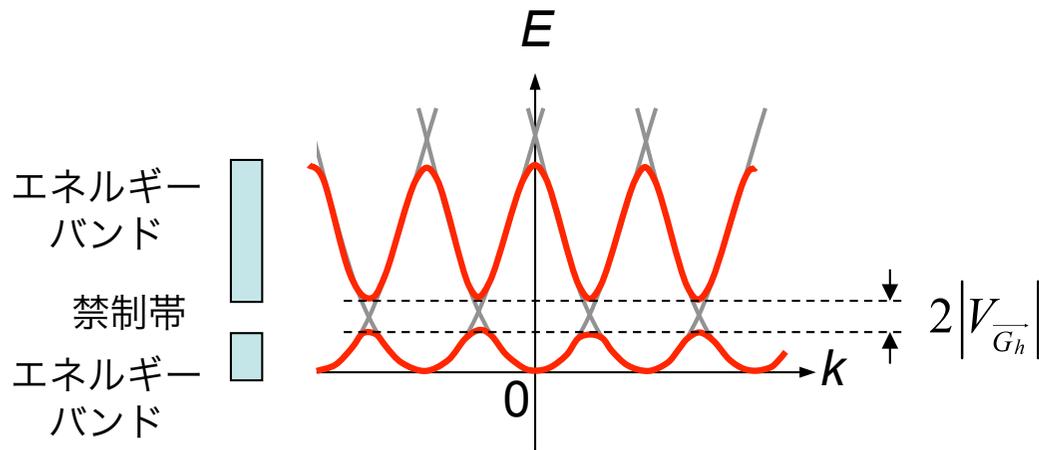


$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right) \left(\frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{G}_h)^2}{2m} - E\right) - |V_{\vec{G}_h}|^2 = 0$$



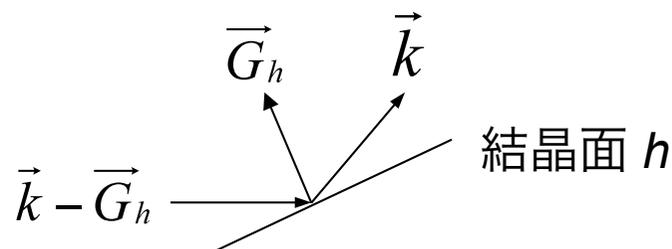
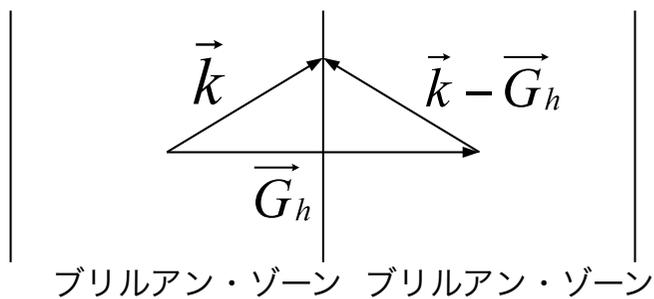
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm |V_{\vec{G}_h}|$$

$$c_{\vec{k}-\vec{G}_h} = \mp c_{\vec{k}}$$



1つのバンドに収容しうる電子数 = その結晶の含む基本単位胞の数の2倍 $2N$

$$k^2 = (\vec{k} - \vec{G}_h)^2$$



ブラッグ反射の起こる条件

\vec{k} がブリルアン・ゾーンの境界にあるとき $|\psi|^2$

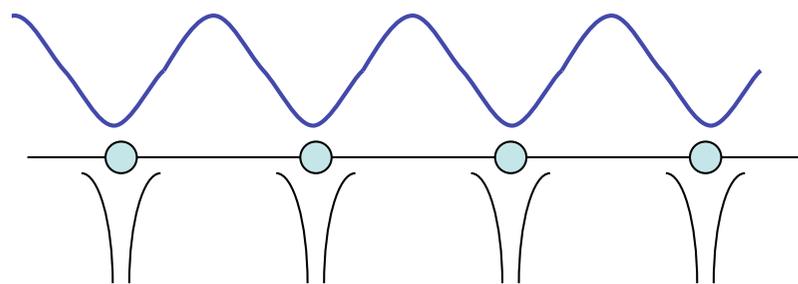


\vec{k} がブラッグ反射して波 $\vec{k} - \vec{G}_h$ が作られる

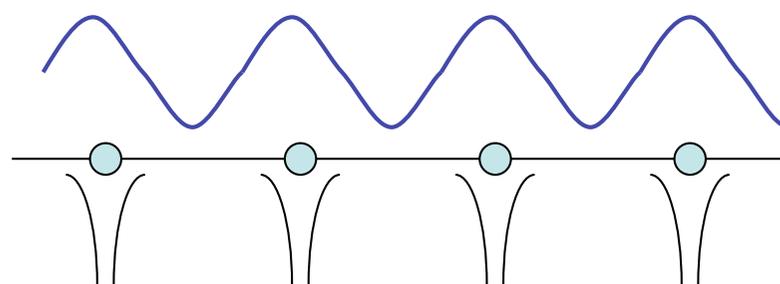


2つの波 \vec{k} $\vec{k} - \vec{G}_h$ が干渉し
定在波を形成

$$\psi = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - e^{i(\vec{k}-\vec{G}_h)\cdot\vec{r}}$$

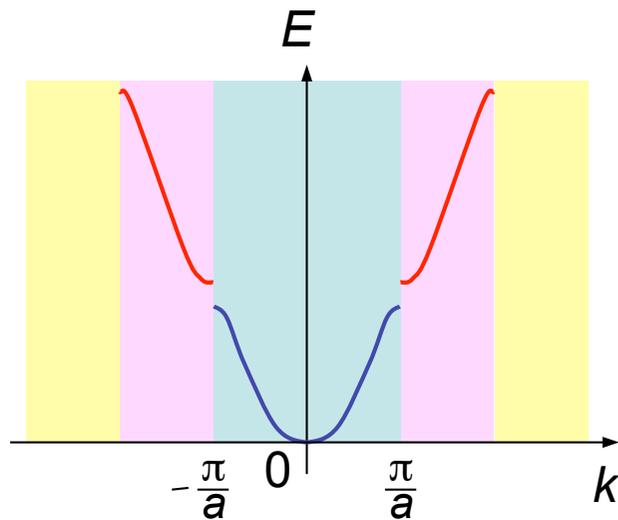


$$\psi = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + e^{i(\vec{k}-\vec{G}_h)\cdot\vec{r}}$$

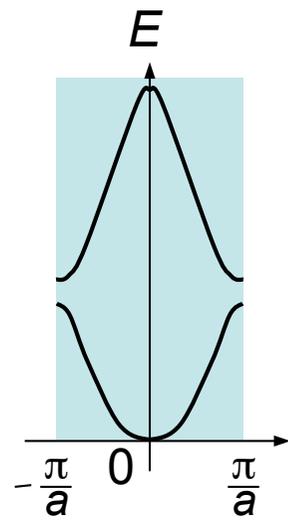


電子のエネルギーの表わし方

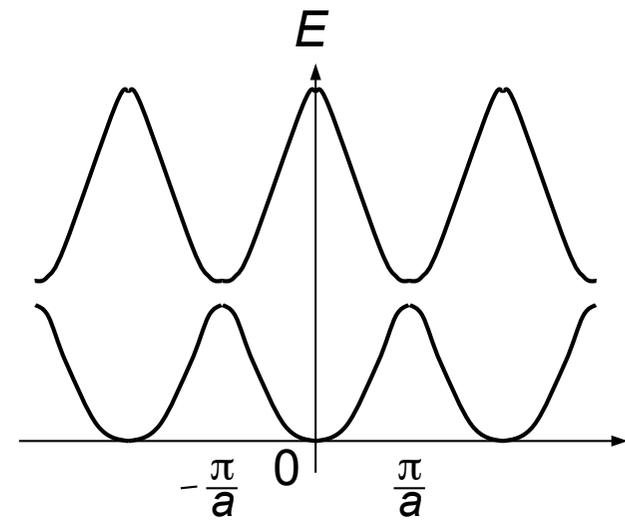
1次元の場合



自由電子近似表示



還元ゾーン形式



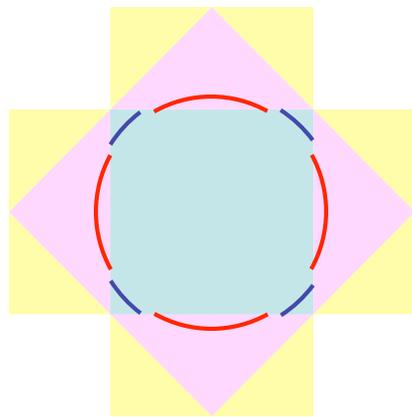
拡張ゾーン形式

第1ブリルアン・ゾーン

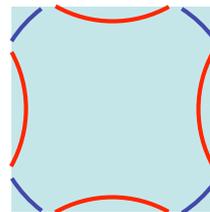
第2ブリルアン・ゾーン

第3ブリルアン・ゾーン

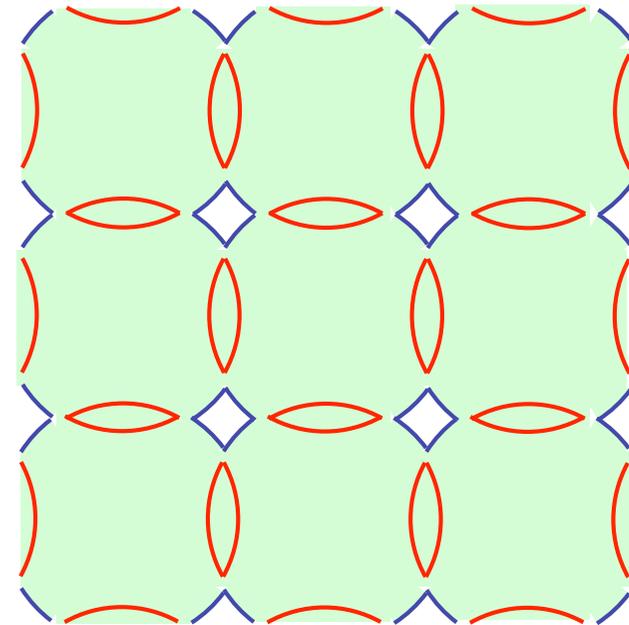
電子のエネルギーの表わし方 2次元の場合



自由電子近似表示



還元
ゾーン
形式



拡張ゾーン形式

- 第1ブリルアン・ゾーン
- 第2ブリルアン・ゾーン
- 第3ブリルアン・ゾーン

3次元の例

還元ゾーン形式で主要な軸に沿って表わす

Na

アルカリ金属

価電子数 = 1

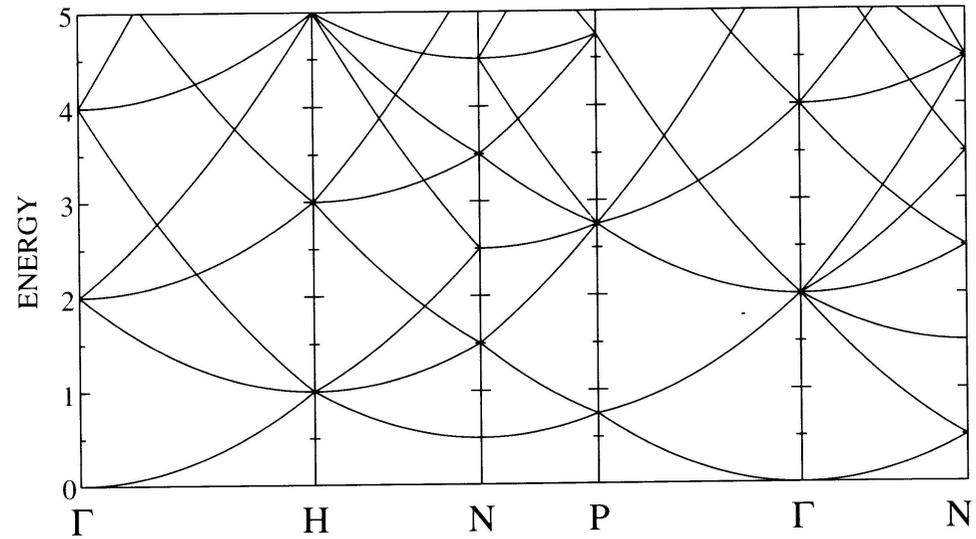
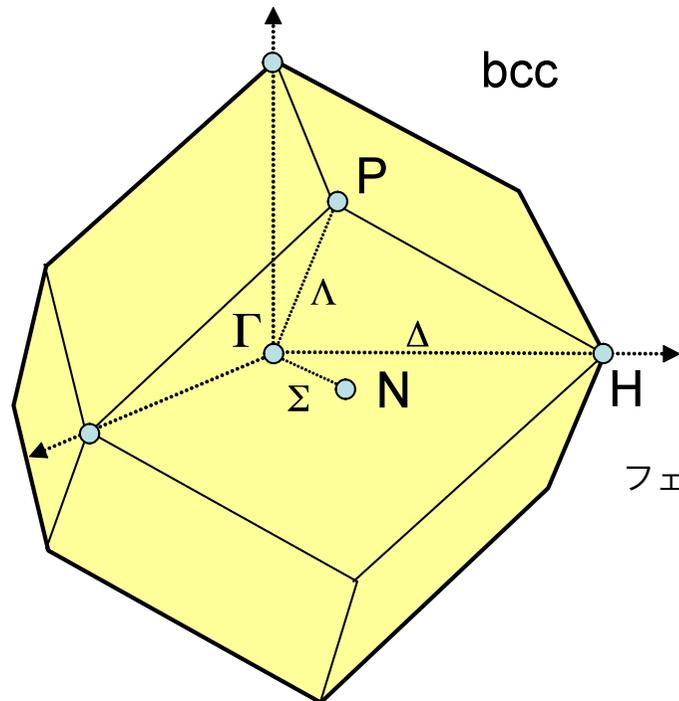


図 4.6: bcc 格子における自由電子のバンド構造.

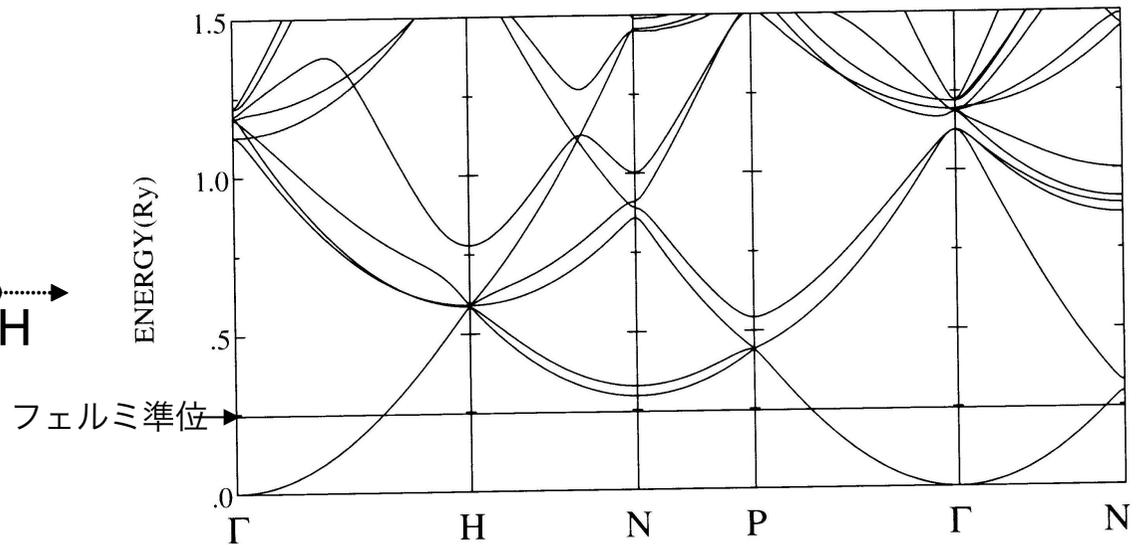


図 5.2: bcc 構造の Na のバンド構造.

3次元の例

Al
価電子数=3

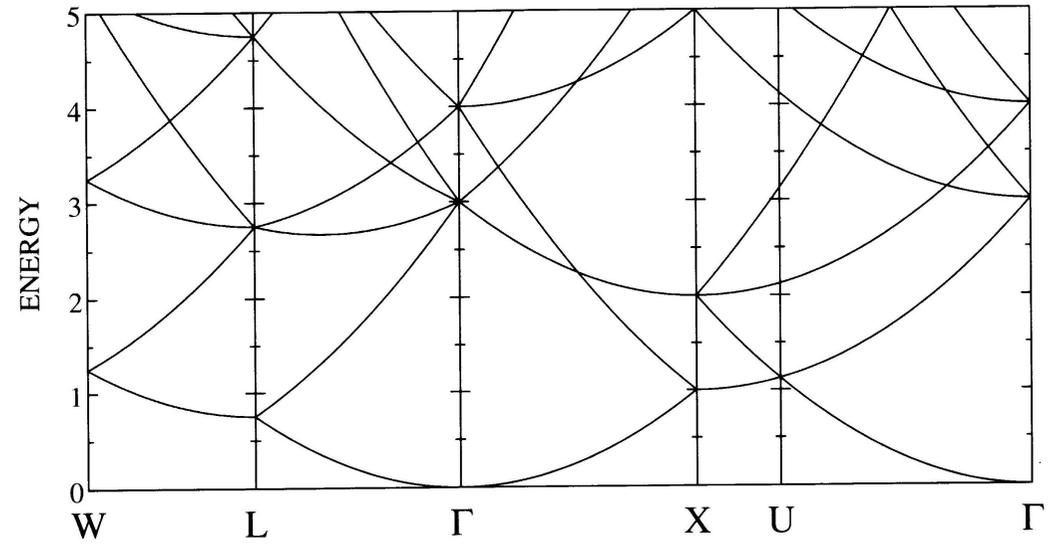
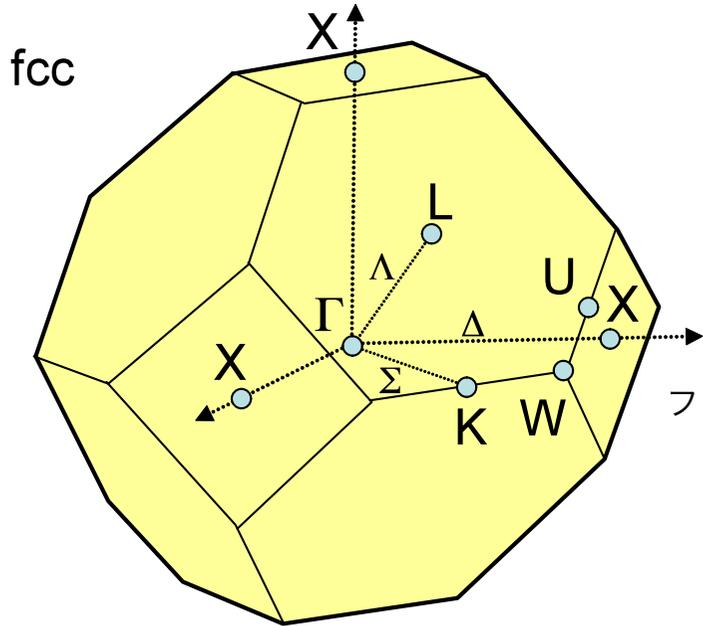


図 4.5: fcc格子における自由電子のバンド構造.

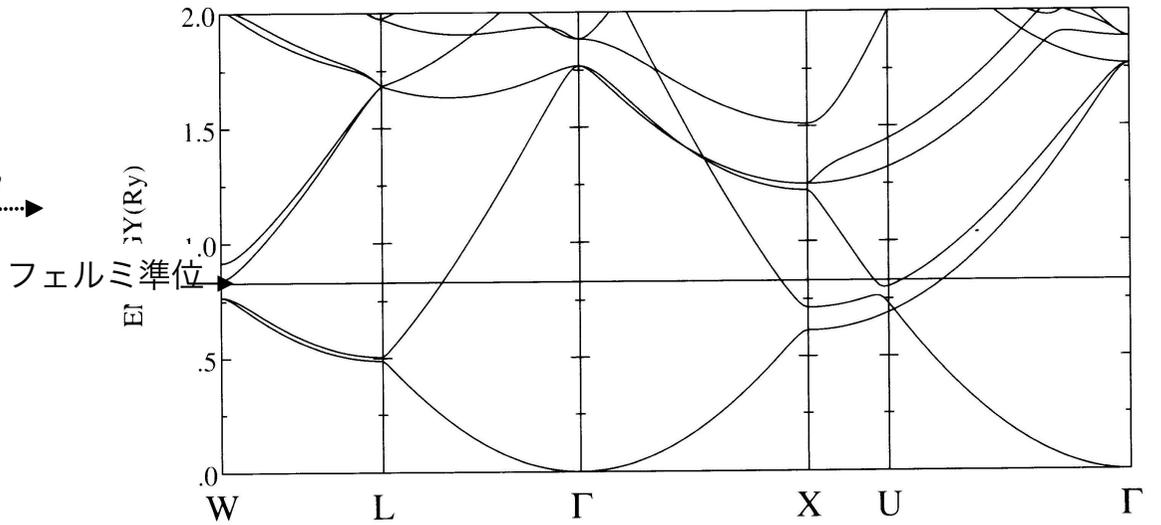
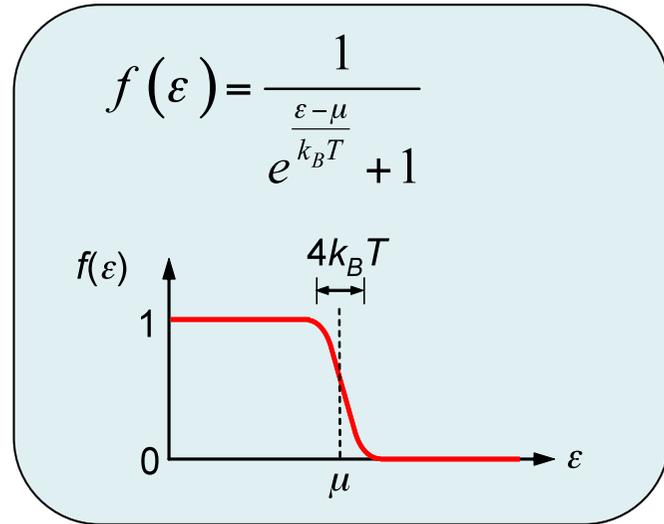


図 5.1: fcc構造のAlのバンド構造.

フェルミ球

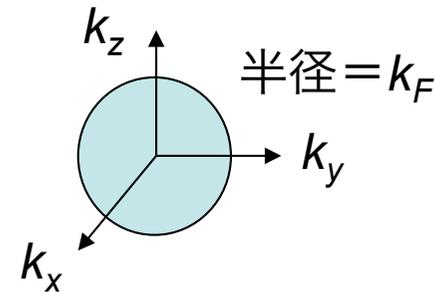


電子の分布：フェルミ分布関数

エネルギー $\epsilon < \mu$ の状態をとる

k 空間では

自由電子では球になる



価電子数（最外殻の電子数） $=Z$

$$2 \cdot \frac{V_C}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} k_F^3 = Z$$

V_C ：基本単位胞の体積

1つのバンドに収容しうる電子数=
 $2N$

N ：その結晶の含む基本単位胞の数

強く束縛された電子の近似

LCAO法 (Linear Combination of Atomic Orbital)

原子軌道 $\phi_i(\vec{r} - \vec{r}_n)$ \vec{r}_n : 格子点 (原子の位置)
原子エネルギー準位 E_i

結晶での電子軌道

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_n} \phi_i(\vec{r} - \vec{r}_n)$$

$$E_{\vec{k}} = \frac{\int \psi_{\vec{k}}^* H \psi_{\vec{k}} d\vec{r}}{\int \psi_{\vec{k}}^* \psi_{\vec{k}} d\vec{r}}$$

$$\begin{aligned} \int \psi_{\vec{k}}^* \psi_{\vec{k}} d\vec{r} &= \sum_m \sum_n \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{r}_m) \phi_i(\vec{r} - \vec{r}_n) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m)} d\vec{r} \\ &\equiv \sum_n \int |\phi_i(\vec{r} - \vec{r}_n)|^2 d\vec{r} = N \end{aligned}$$

$$\int \psi_{\vec{k}}^* H \psi_{\vec{k}} d\vec{r} = N \left\{ E_i - A_i - B_i \sum_{m=mn(n)} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m)} \right\}$$

$mn(n)$: n の最近接



$$E_{\vec{k}} = E_i - A_i - B_i \sum_{m=mn(n)} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m)}$$

$$E_{\vec{k}} = E_i - A_i - B_i \sum_{m=mn(n)} e^{ik \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m)}$$

例： 単純立方格子

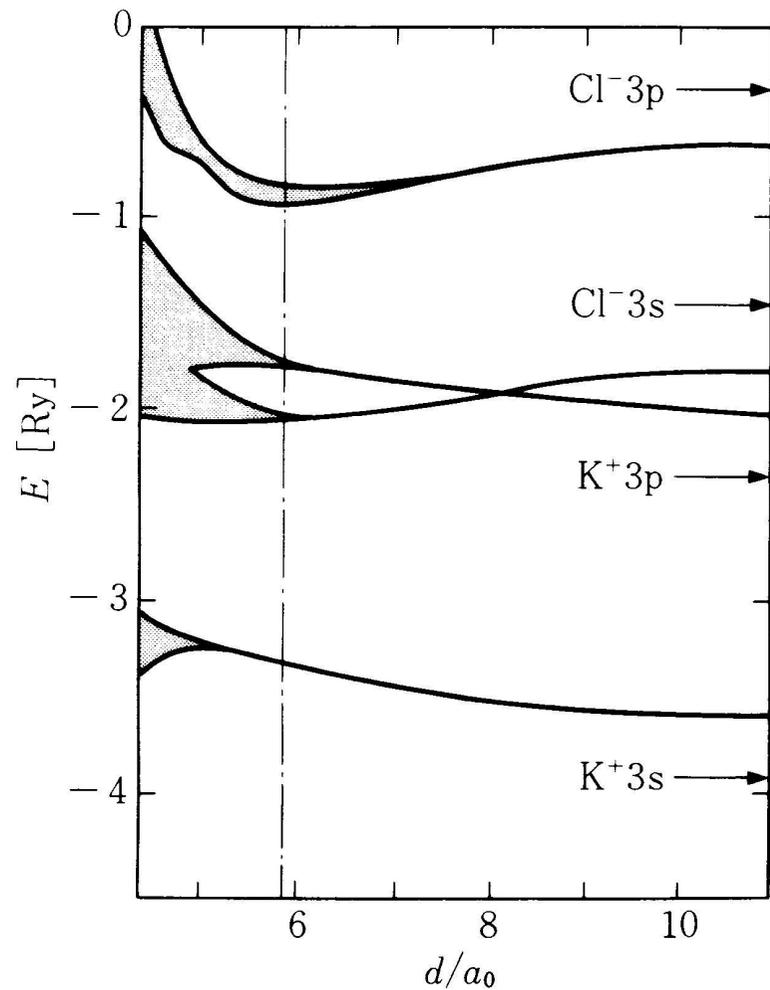
$$E_{\vec{k}} = E_i - A_i - 2B_i [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]$$

- B_i : 近接原子の波動関数の重なりが増すほど増大
- k が小さいとき

$$E_{\vec{k}} = E_i - A_i - 6B_i + B_i a^2 k^2$$

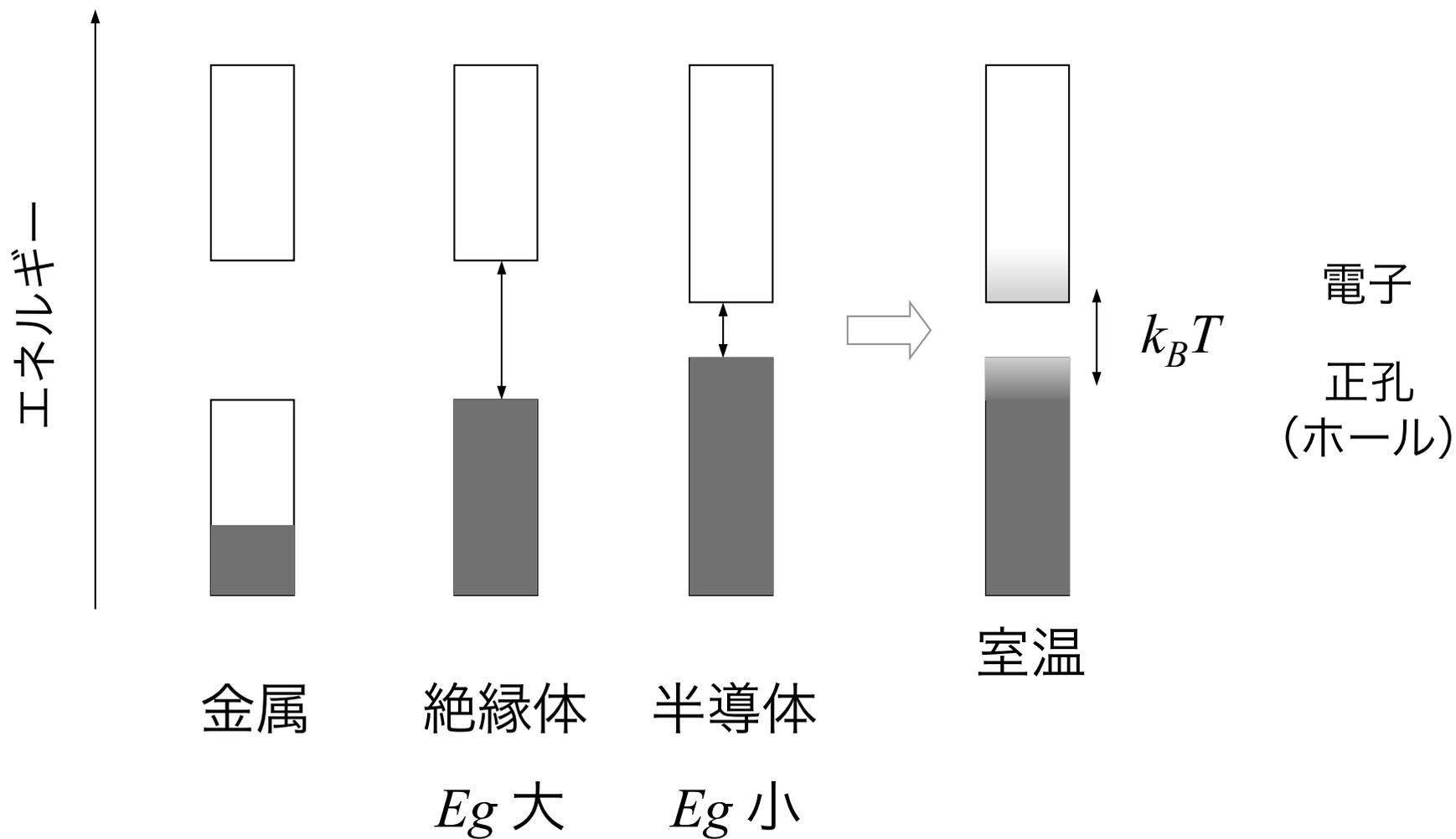
$$B_i a^2 = \frac{\hbar^2}{2m^*} \quad m^* : \text{有効質量}$$

- 1つのバンドに $2N$ 個の電子が占有できる (N : 原子の数)



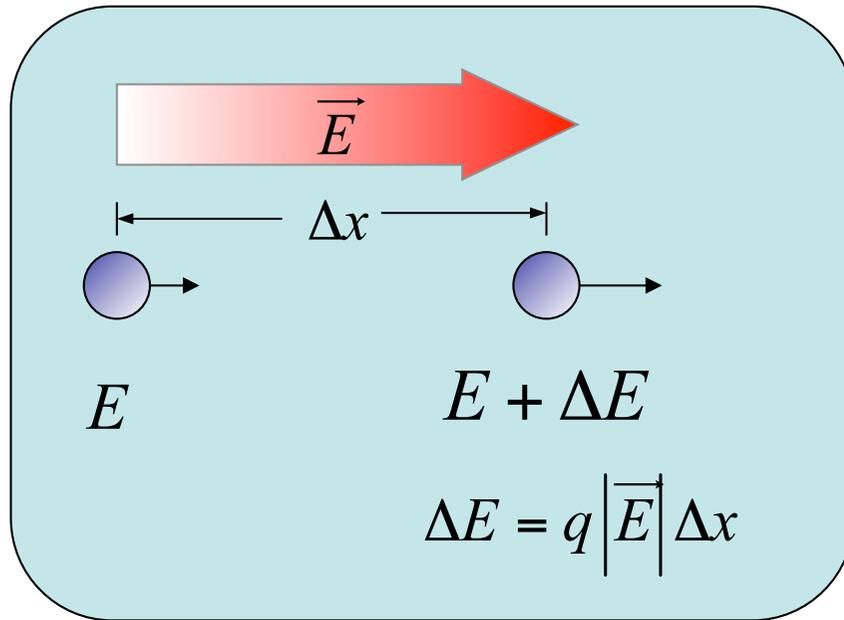
7-9 図 イオン間距離 d を変えたときの KCl のバンド変化. 右端の矢印は孤立イオンにおけるエネルギー準位. a_0 はボーア半径. 鎖線は現実の結晶における平衡イオン間距離を表す. (L. P. Howard : Phys. Rev. **109** (1958) 1927 より)

エネルギー・バンドで固体の電気的性質が理解される



E_g : エネルギー・ギャップ

電界 \vec{E} による電子の運動

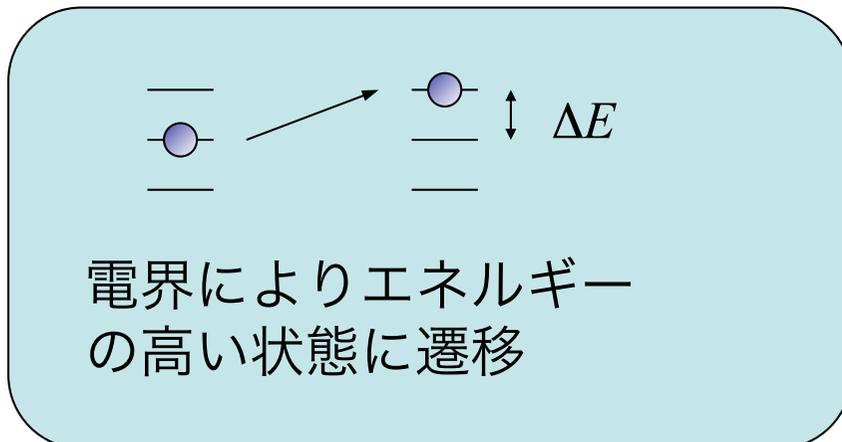


電界により加速される



電界により電子は
エネルギーを得る

量子力学では



しかし、

$E + \Delta E$ の量子状態が無いと
電子は遷移できない

エネルギー・バンドで固体の電気的性質が理解される

