

# 固体電子工学

## 第9回 エネルギーバンド

名古屋大学工学部電気電子・情報工学科  
中里 和郎、新津 葵一

# 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

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



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

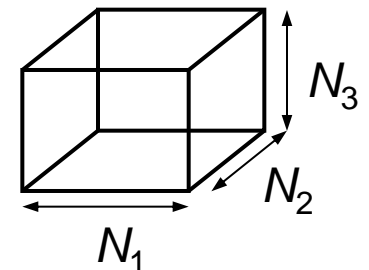
$c_{\vec{k}}$  : 波数ベクトル  $\vec{k}$  が互いに逆格子ベクトル  $\vec{G}_h$  だけ異なるもの同士を結びつける

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

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

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

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

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

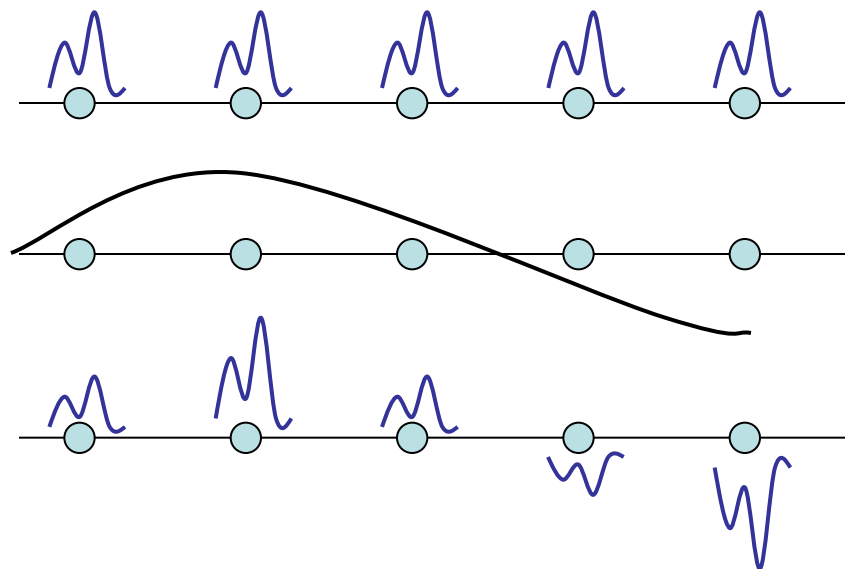
で表わされ  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  は格子の周期性を持つ

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

$u_{\vec{k}}(\vec{r})$  : 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

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



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

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

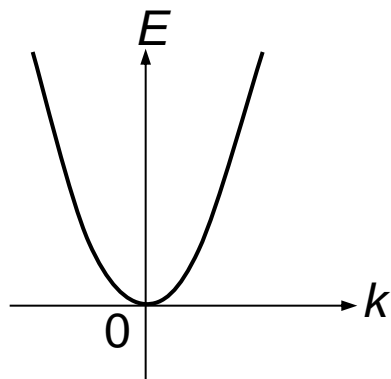
$\vec{k}$  は第1ブリルアン・ゾーンのみを考えれば良い

第1ブリルアン・ゾーンでの  $\vec{k}$  の状態の数

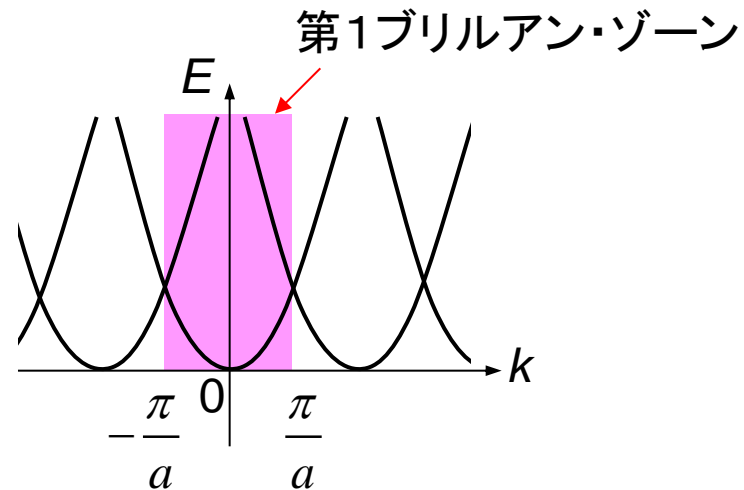
= 単位胞の数  $N_1 \times N_2 \times N_3$

# ほとんど自由な電子の近似

ポテンシャル・エネルギー  $V(\vec{r})$ : 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

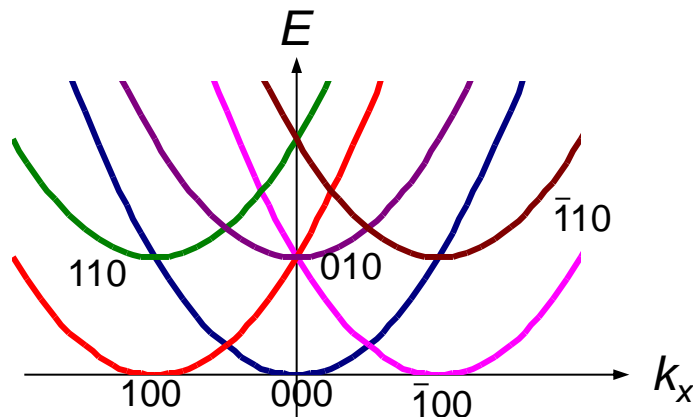
$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}_h)$$

$\vec{k} = (k_x, 0, 0)$  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

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

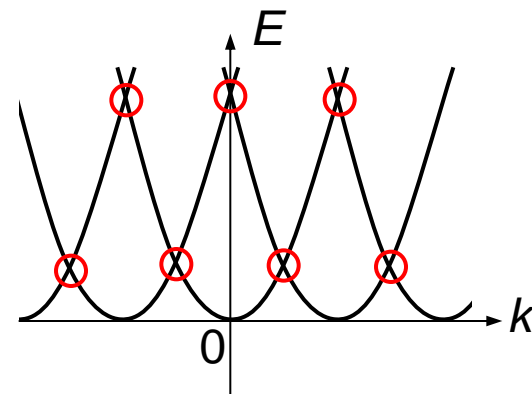
$V$  が小さいとき、  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$c_{\vec{k}}$  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)





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

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



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

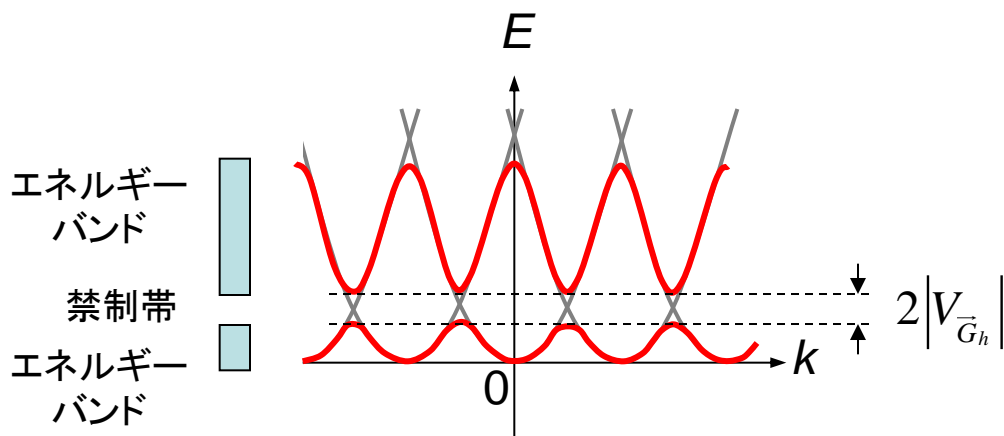


$$\left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) \left( \frac{\hbar^2 (\vec{k}-\vec{G}_h)^2}{2m} - E \right) - |V_{\vec{G}_h}|^2 = 0$$



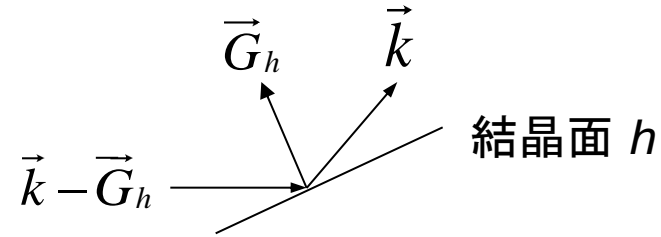
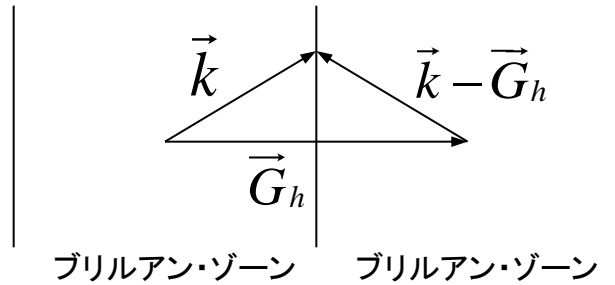
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm |V_{\vec{G}_h}|$$

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



1つのバンドに收容しうる電子数=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

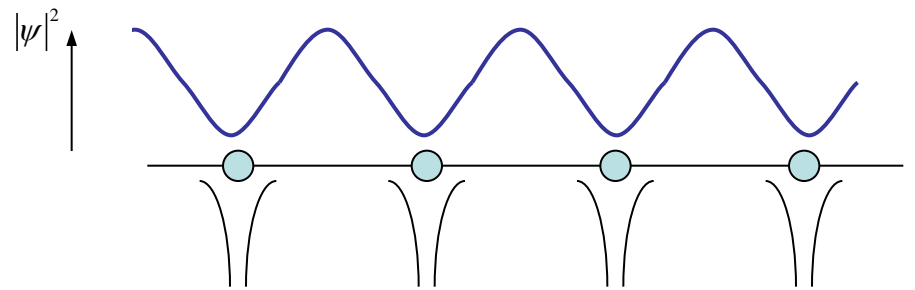


$\vec{k}$  がブラッグ反射して波  $\vec{k} - \vec{G}_h$  が作られる

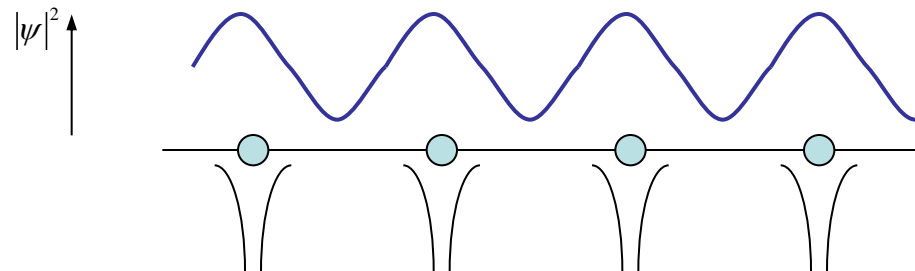


2つの波  $\vec{k}$ 、 $\vec{k} - \vec{G}_h$  が干渉し定在波を形成

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

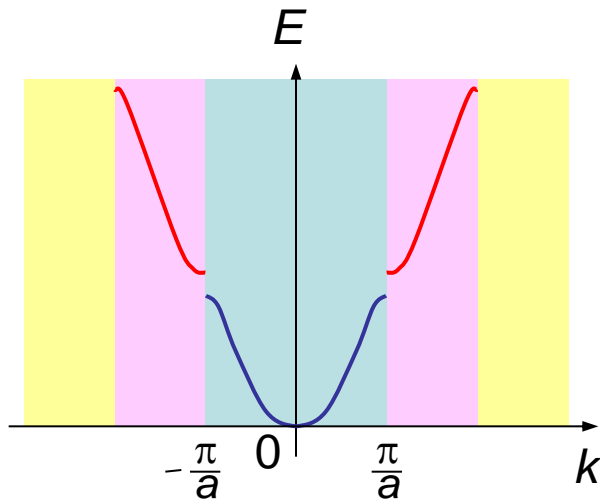


$$\psi = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + e^{i(\vec{k}-\vec{G}_h)\cdot\vec{r}}$$

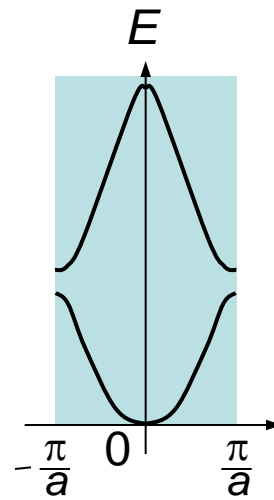


# 電子のエネルギーの表わし方

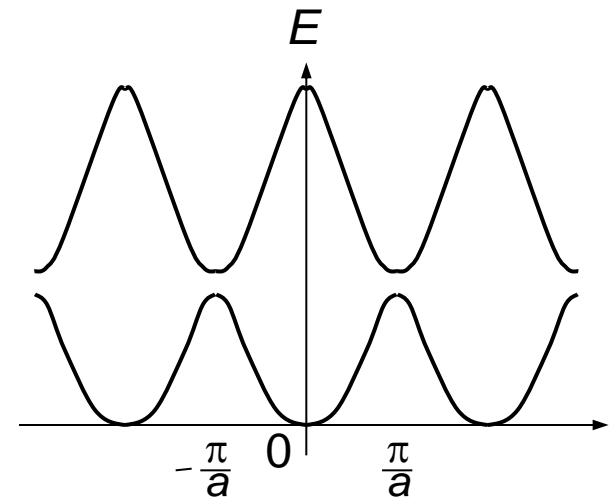
## 1次元の場合



自由電子近似表示



還元ゾーン形式



拡張ゾーン形式

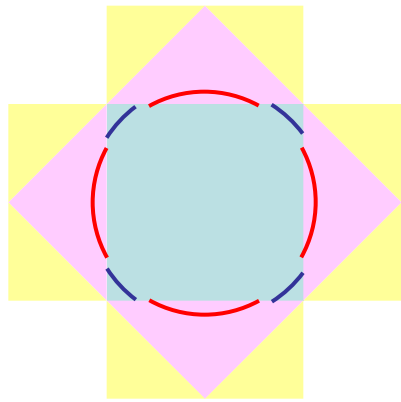
第1ブリルアン・ゾーン

第2ブリルアン・ゾーン

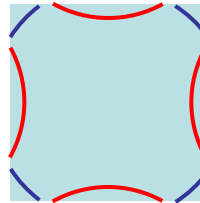
第3ブリルアン・ゾーン

# 電子のエネルギーの表わし方

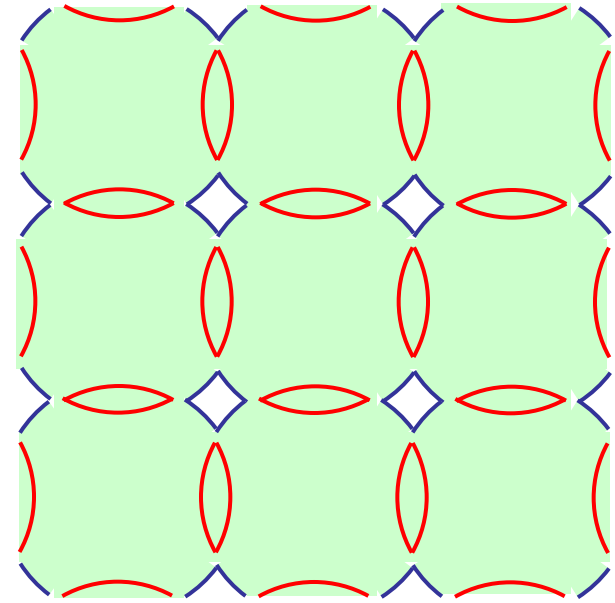
## 2次元の場合



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

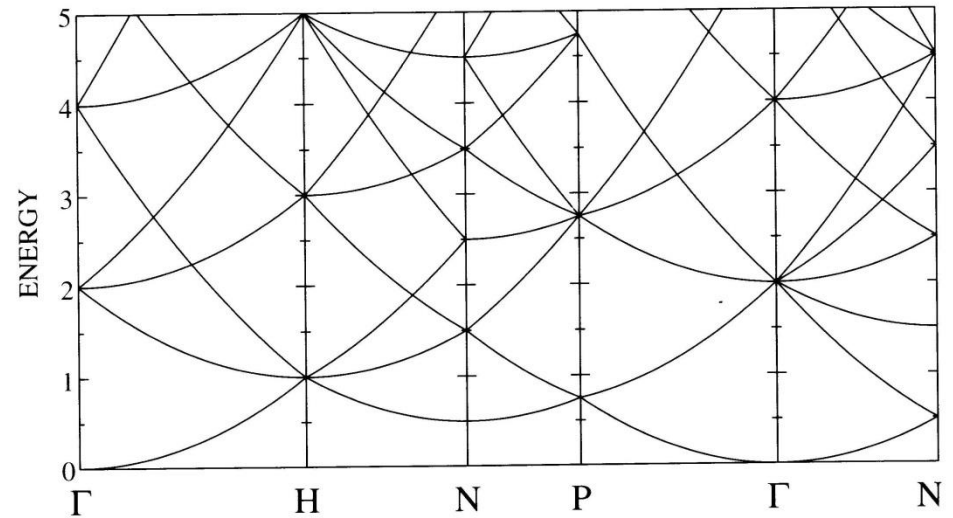
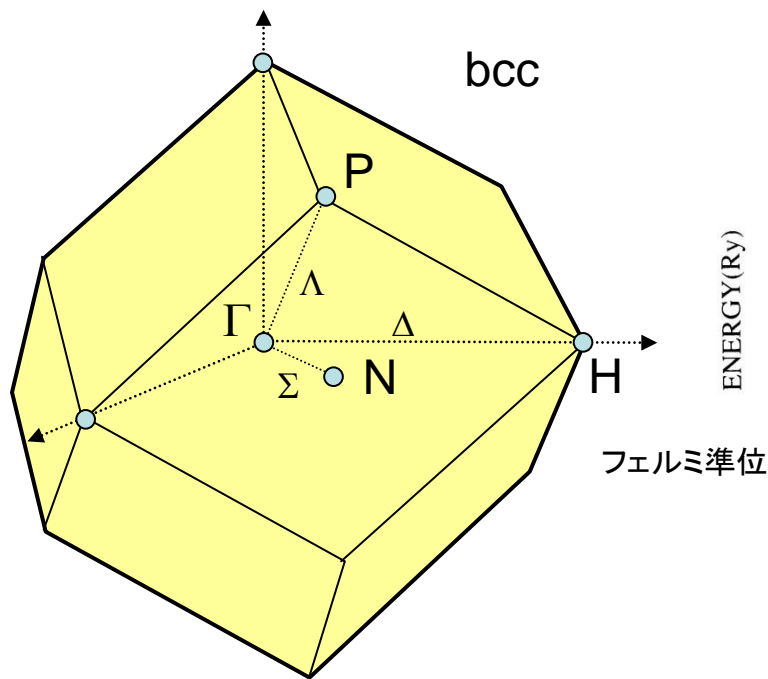


図 4.6: bcc 格子における自由電子のバンド構造.

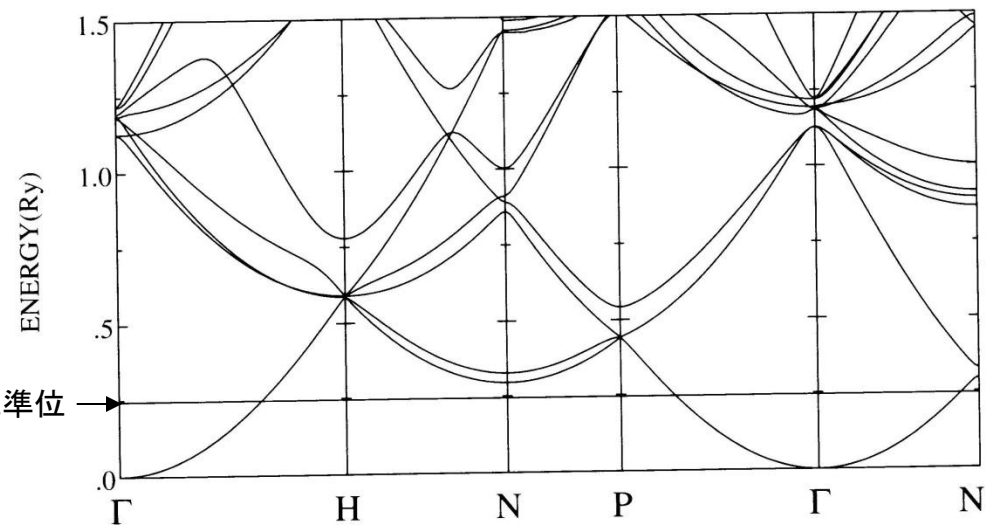


図 5.2: bcc 構造の Na のバンド構造.

# 3次元の例

Al

価電子数=3

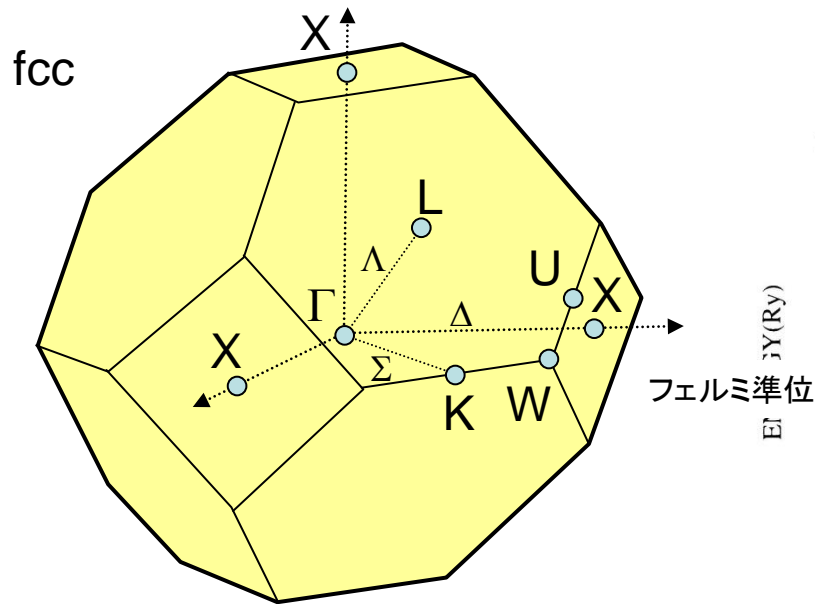
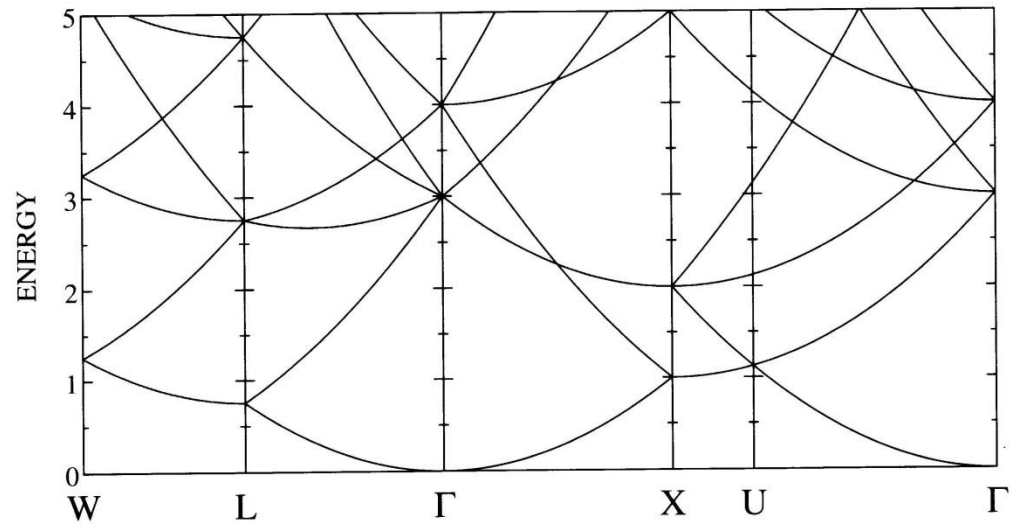


図 4.5: fcc格子における自由電子のバンド構造。

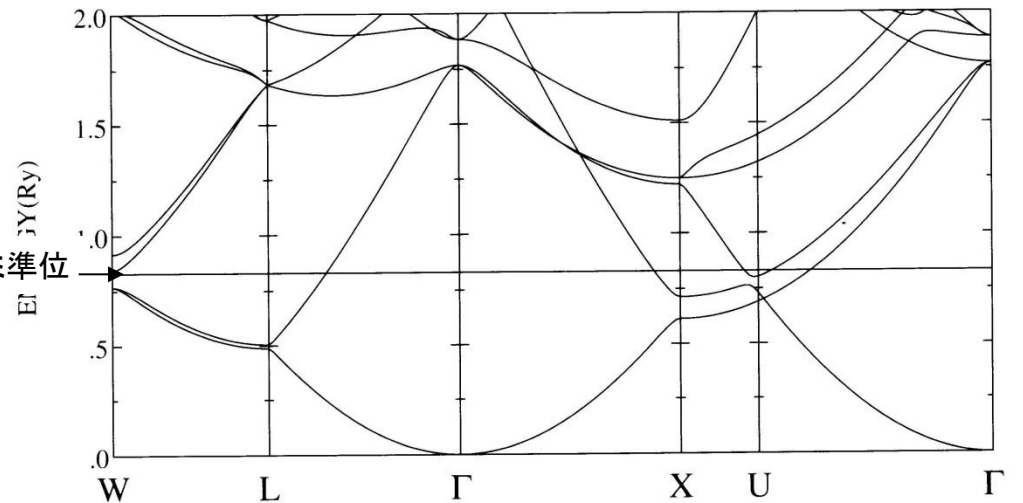
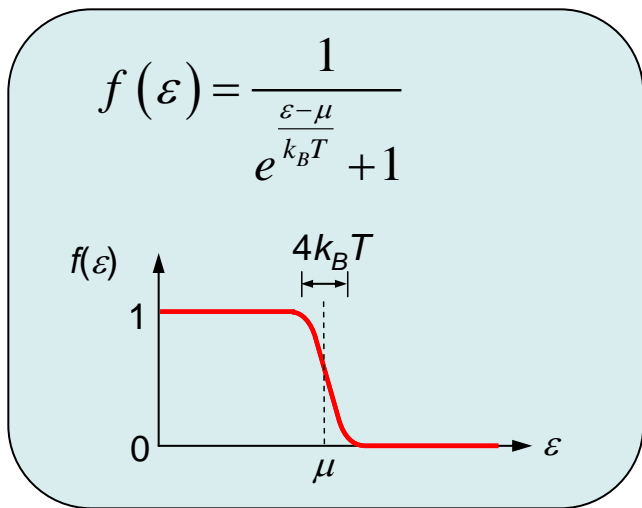


図 5.1: fcc構造のAlのバンド構造。

# フェルミ球

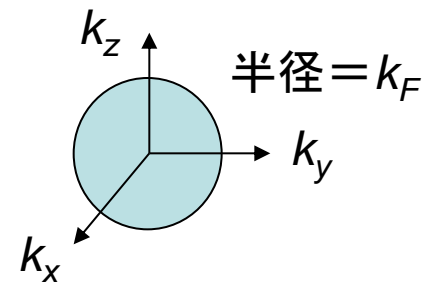


電子の分布: フェルミ分布関数

エネルギー  $\varepsilon < \mu$  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) =  $Z$

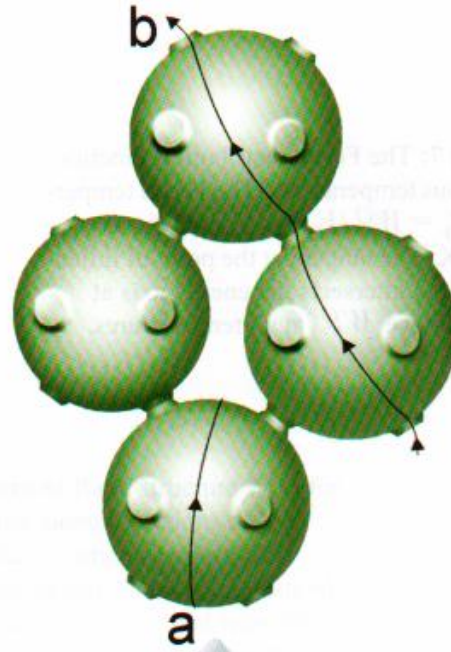
$$2 \cdot \frac{V_C}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} k_F^3 = Z$$

$V_C$ : 基本単位胞の体積

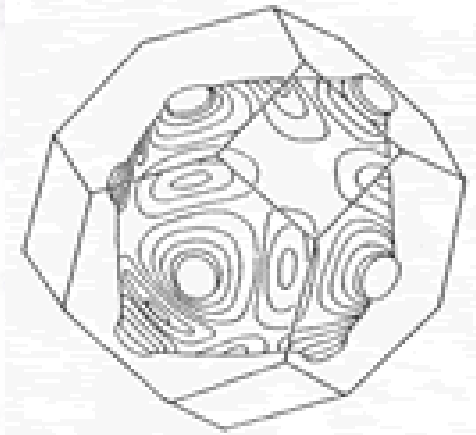
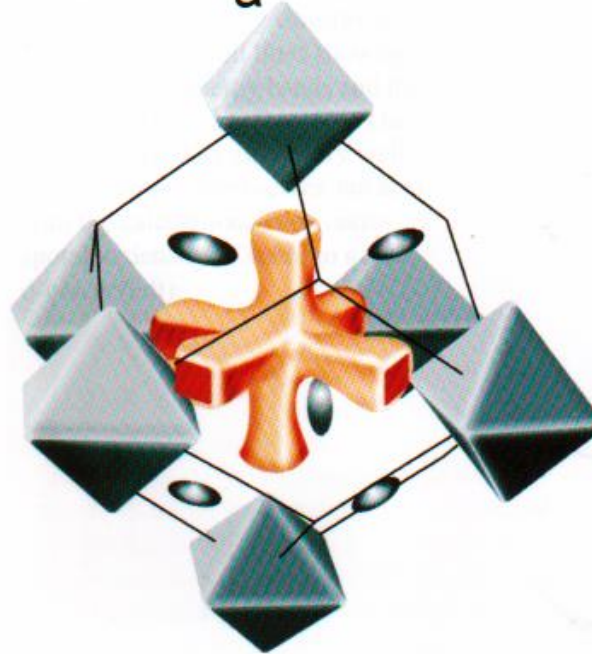
1つのバンドに收容しうる電子数 =  $2N$   
 $N$ : その結晶の含む基本単位胞の数

フェルミ球がブルルアン・  
ゾーンの境界を横切ると形  
状が複雑になる

Cu



W



銅のフェルミ面



# 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

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

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

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

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

$mn(n)$  :  $n$  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

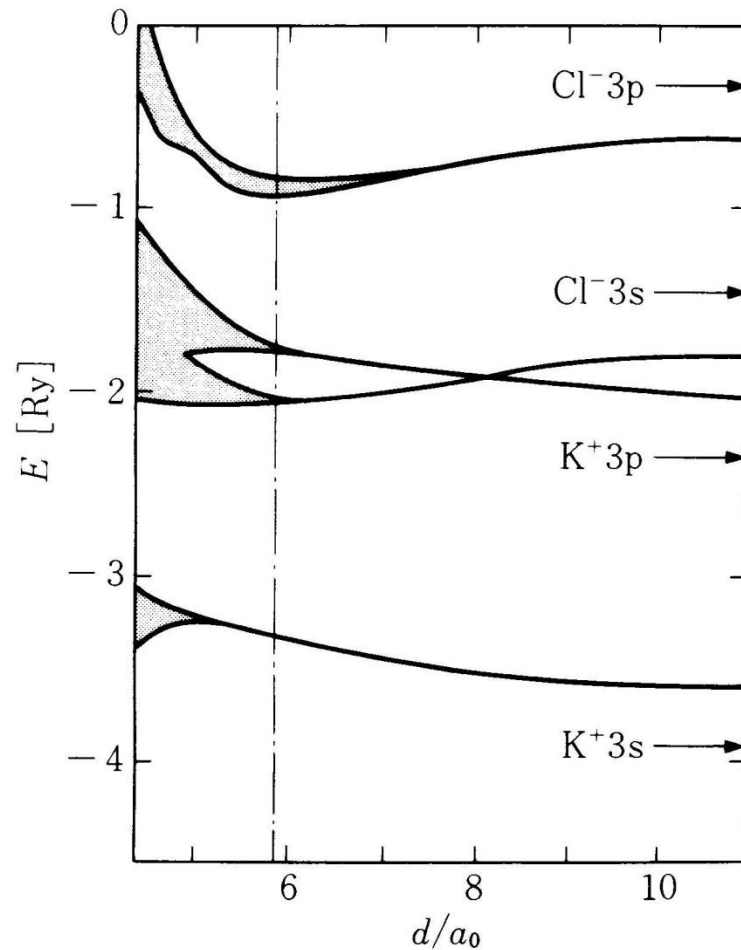
$$E_{\vec{k}} = E_i - A_i - 2B_i \left[ \cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a) \right]$$

- $B_i$  : 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

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

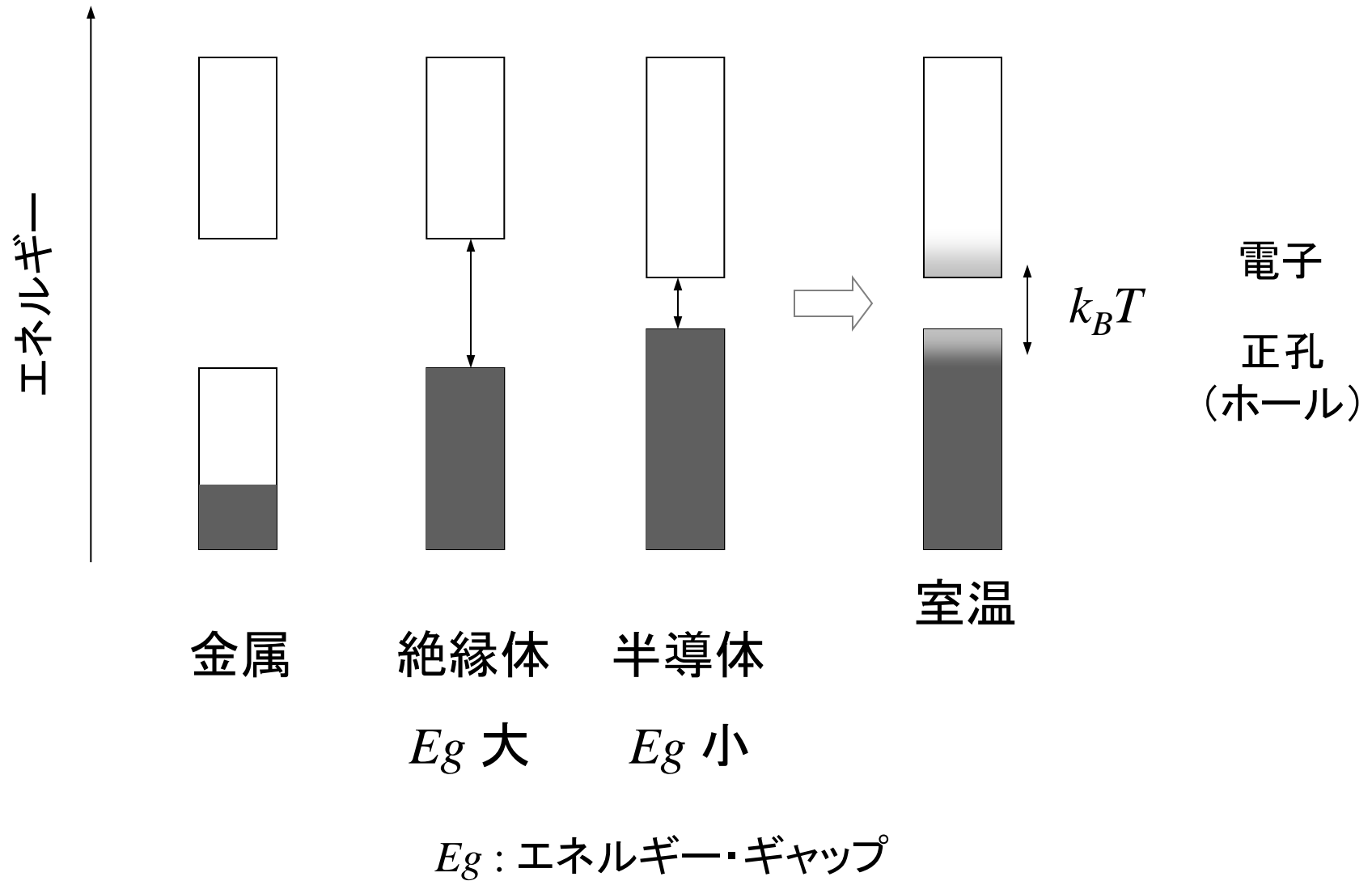
$$B_i a^2 = \frac{\hbar^2}{2m^*} \quad m^* : \text{有効質量}$$

- 1つのバンドに  $2N$  個の電子が占有できる ( $N$  : 原子の数)

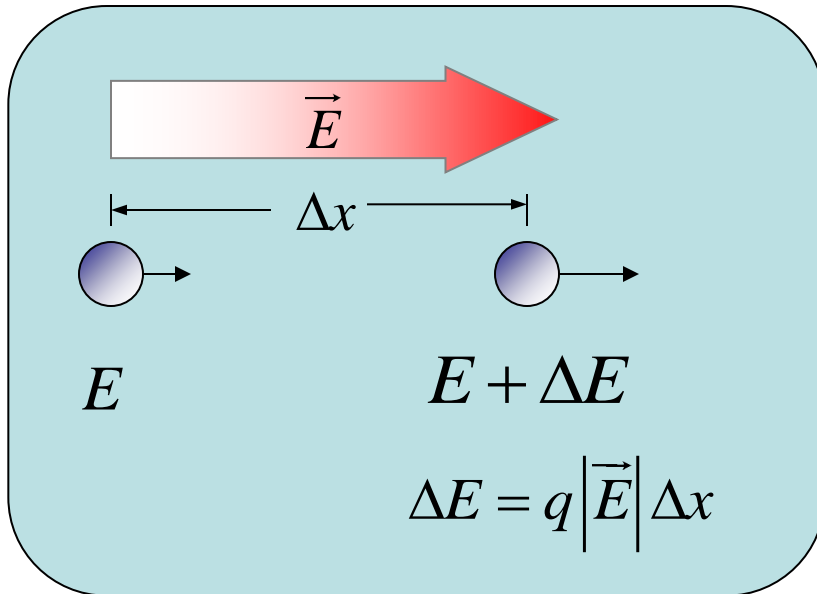


7-9図 イオン間距離  $d$  を変えたときの KCl のバンド変化. 右端の矢印は孤立イオンにおけるエネルギー準位.  $a_0$  はボーア半径. 鎖線は現実の結晶における平衡イオン間距離を表す. (L. P. Howard : Phys. Rev. **109** (1958) 1927 より)

# エネルギー・バンドで固体の電氣的性質が理解される



# 電界 $\vec{E}$ による電子の運動

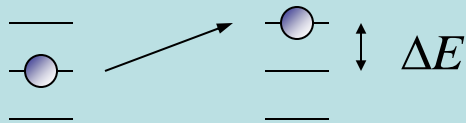


電界により加速される



電界により電子はエネルギーを得る

量子力学では



電界によりエネルギーの高い状態に遷移

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・バンドで固体の電氣的性質が理解される

