３．固体のバンド構造Ⅰ

※本日の講義のポイント

固体のバンド構造の基礎として、井戸型ポテンシャルにおけるエネルギー準位と状態数をシュレディンガーの波動方程式を解くことにより学ぶ。

量子力学の基礎

・ 粒子と波動

光量子―波動　周波数νで振動する波

―粒子　エネルギー$h\nu$を持つ粒子（h: プランク定数、6.626×10^{-34} J･s）

（光量子、フォトン）

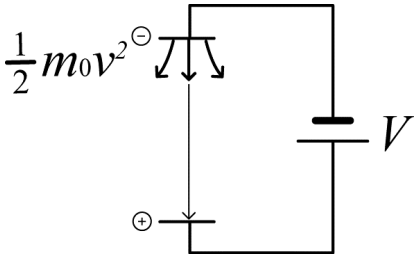
電子―粒子　1.602×10^{-19} C の負の電荷を持つ粒子

―波動　運動量 P を持つ粒子は $\lambda = \dfrac{h}{P}$ で与えられる波長λの波で置き換えられる

（ド･ブロイの関係式）

例）質量 m_0 の電子が加速電圧 V で加速した場合

(電子の運動エネルギー)＝(位置エネルギー)



$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{2}m_0v^2 &= eV\\ P &= m_0v\end{aligned}\right\} \Rightarrow \lambda = \sqrt{\frac{1.5}{V}}\ \text{(nm)}$$

・ ハイゼンベルグの不確定性原理

粒子の空間的な位置と運動量を同時に正確には決定できない

$\Delta x\cdot\Delta p \sim h$　　（Δx：位置の広がり、Δp：運動量の広がり）

エネルギーの広がりΔE と時間の広がりΔt：にも同様の不確定性が存在する

$\Delta E\cdot\Delta t \sim h$

・ 波の基本式

$y = a\cos(\omega t - kx)$　（a：振幅、k：波数$\left(=\dfrac{2\pi}{\lambda}\right)$）

電子の存在する”位置”：波束に対応

波長が異なる波を無数に合成

→ある狭い範囲にしか波が存在しない(振幅が現れない)ように見える

振幅が大きくなった部分；波束(wave packet)

不確定性により広がりを持つ

波束の移動する速度：群速度 $v_g = d\omega / dk$

$y = a\cos(\omega t - kx)$ で表される波の速度：位相速度 $v_p = \omega / k$

シュレディンガーの波動方程式（波の伝播を記述する基本方程式）

波の基本式 $y = a\cos(\omega t - kx)$ を指数関数を用いて $\Psi = \exp\{j(kx - \omega t)\}$ と書く

(簡単のため a=1 としている)

$$\Psi = \exp\{j(kx - \omega t)\}$$

$$\begin{cases} E = h\nu \\ \lambda = \dfrac{h}{P} \end{cases}$$ を用いて書き換えると

$\Psi = \exp\left\{ j\dfrac{1}{\hbar}(Px - Et) \right\}$ となる　（$\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$）

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -\frac{jE}{\hbar}\Psi \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} &= -\frac{P^2}{\hbar^2}\Psi \end{aligned}\right\}$$ を電子の持つエネルギー $E = \dfrac{P^2}{2m} + V$ に代入

$$\Rightarrow j\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V\Psi$$ （時間を含むシュレディンガーの波動方程式）

Ψ：時間 t と位置 x にのみ依存する

$\Rightarrow \Psi(x,t) = \exp(jkx)\exp(-j\omega t) = \varphi(x)\eta(t)$ と書き表せる

※　定常状態を考えてみる

$\Psi(x,t) = \varphi(x)\eta(t)$ と $j\hbar\dfrac{d\eta(t)}{dt} = E\eta(t)$ を用いて $j\hbar\dfrac{\partial \Psi}{\partial t} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V\Psi$ を変形

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + (V - E)\varphi(x) = 0$$ （時間を含まないシュレディンガーの波動方程式）

（$\varphi(x)$ ：波動関数）

$\varphi(x)$ の絶対値：波の振幅に対応

電子の占有確率：$\varphi^*(x)\varphi(x)$ に比例する

空間内のどこかに電子は存在する→全空間で積分すると確率は 1

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x)\varphi(x)dx = 1$$ （規格化条件）

固体内のポテンシャル

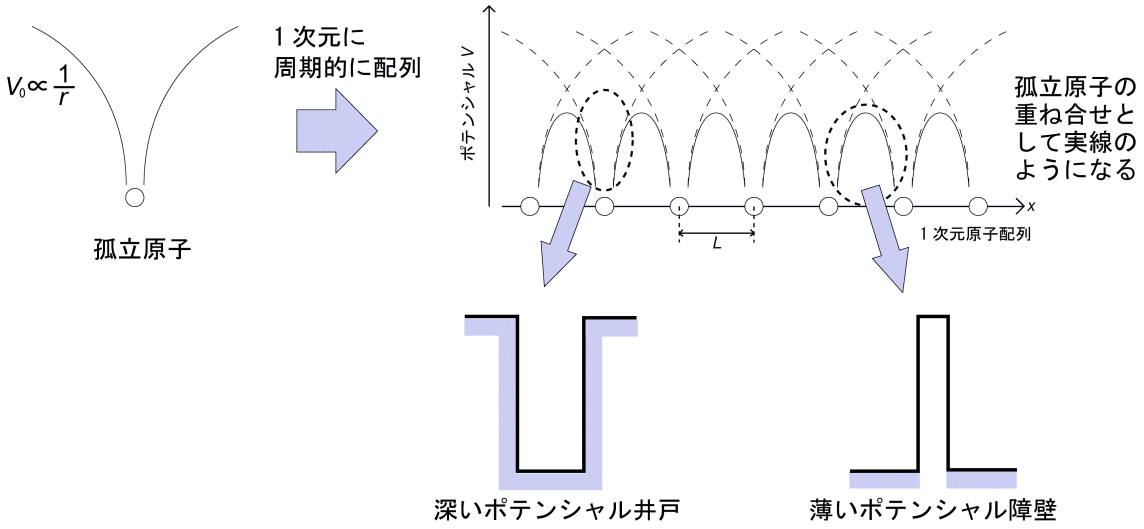
実際の固体内（界面を除く）では原子が 3 次元の周期性を持って配列

→1 次元モデルに単純化

孤立原子を L(＝原子間隔）で並べる

⇒ 全体のポテンシャルはそれぞれの原子が作るポテンシャルのたし合わせ

⇒ 周期的なポテンシャルを形成



孤立原子が形成するポテンシャル：$V_0(x)$

→合成のポテンシャル $V(x) = \sum_n V_0(x - nL)$

２つの極端な例を考えてみる

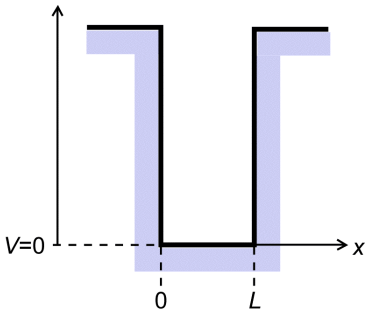
ｉ）原子核近傍：ポテンシャルが低い

→深い井戸のように考えてみる

ii）L が小さい：ポテンシャル障壁が非常に薄い

→トンネル効果

無限に深いポテンシャル井戸に閉じ込められた電子(1 次元)



ポテンシャルを次のように仮定

$$V = \begin{cases} 0 & (0 \le x \le L) \\ \infty & (x < 0,\ x > L) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \varphi(0) = \varphi(L) = 0$$

考えている電子のエネルギーを E とすると、(定常状態における)シュレディンガー方程式は次のように書ける

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = E\varphi(x) \quad (0 \le x \le L)$$

ここで $k^2 = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)E$ とすると次のように書き換えられる。

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -k^2\varphi(x)$$

この式の一般解は、積分定数を A, B とすると次のようになる。

$$\varphi(x) = A\exp(jkx) + B\exp(-jkx)$$

（ちなみに時間依存項を入れると $\Psi = \varphi\eta = A\exp\{j(kx-\omega t)\} + B\exp\{-j(kx-\omega t)\}$）

境界条件 $\varphi(0) = 0 \rightarrow A = -B$ 、すなわち

$$\varphi(x) = A\exp(jkx) - A\exp(-jkx)$$
$$= j2A\sin(kx)$$

とかける。次に $\varphi(L) = 0$ より

$$\varphi(L) = j2A\sin(kL) = 0$$

ここで A=0 は電子が全く存在しないことになってしまうので $A \neq 0$ である。したがって

$$\sin(kL) = 0 \Rightarrow k = \frac{n\pi}{L}\ (n = 1, 2, \ldots)$$

となる。この k を用いるとエネルギーE と波動関数$\varphi(x)$は

$$E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}n^2$$

$$\varphi(x) = C\sin(\frac{n\pi}{L}x) \qquad (C \equiv j2A)$$

となる。$\varphi(x)$の係数は規格化条件より

$$\int_0^L \varphi^*(x)\varphi(x)dx = \int_0^L C^2\sin^2(\frac{n\pi}{L}x)dx$$
$$= 1$$

とかけるので、$C=\sqrt{\frac{2}{L}}$ となる。以上より

$$E=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}n^2$$

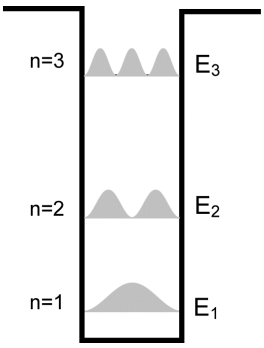
$$\varphi(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{n\pi}{L}x)$$

となる。

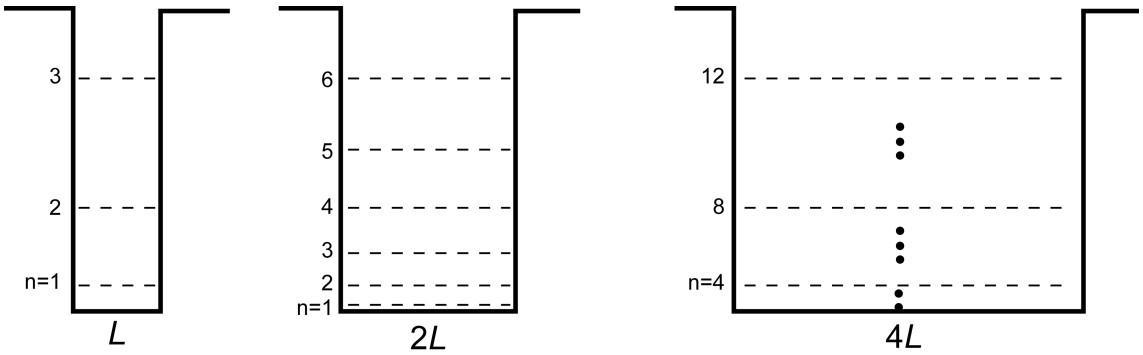
n=1 のときのエネルギー及び井戸内の電子の存在確率は次のようになる。

$$E_1=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$$

$$\varphi_1\varphi_1^*=\left\{\sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{\pi}{L}x)\right\}^2$$



電子のエネルギーと存在確率



井戸の幅とエネルギーの関係

<u>結晶中での運動量の扱い(結晶運動量)</u>

自由電子の運動エネルギーは次のように表せる。

$$E=\frac{m\boldsymbol{v}^2}{2}=\frac{(m\boldsymbol{v})^2}{2m}$$

一方、井戸形ポテンシャル中における電子のエネルギーの導出から

$$E=\frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m}$$

とかけるので、両者を比較すると自由電子の運動量 $\boldsymbol{P}$ は

$$\boldsymbol{P} = m\boldsymbol{v} = \hbar\boldsymbol{k}$$

と与えられ、ド・ブロイの関係が成り立つことが分かる。したがって自由電子に対する運動方程式は、波数 $\boldsymbol{k}$ を用いると

$$\frac{d(m\boldsymbol{v})}{dt} = \frac{d(\hbar\boldsymbol{k})}{dt} = \boldsymbol{f}$$

のように表される。一般に実際の固体内では必ずしも $m\boldsymbol{v} = \hbar\boldsymbol{k}$ となるわけではないが、固体内の運動方程式は

$$\frac{d(\hbar\boldsymbol{k})}{dt} = \boldsymbol{f}$$

と表されるので、$\hbar\boldsymbol{k}$ は結晶運動量と呼ばれる。

<u>無限に深いポテンシャル井戸に閉じ込められた電子(3 次元へ拡張)</u>

x, y, z 軸方向に起きる現象がそれぞれ独立であると仮定

波動関数と電子のエネルギーは次のように書ける。

$$\varphi(x, y, z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{3}{2}} \sin\left(\frac{n_x\pi}{L}x\right)\sin\left(\frac{n_y\pi}{L}y\right)\sin\left(\frac{n_z\pi}{L}z\right) \qquad (n_x, n_y, n_z：自然数)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

(20 個の電子を順番に井戸内に入れる)

※ エネルギーの小さい順に電子は入る(絶対零度を仮定)

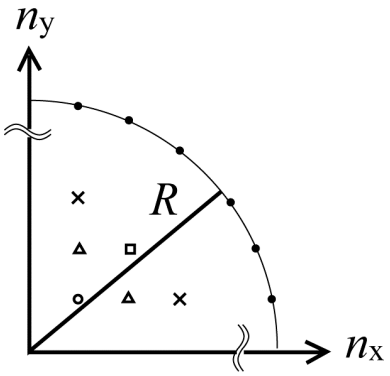
※ 1 つのエネルギー準位に 2 つの電子が入る(電子スピンの up と down)

	n_x	n_y	n_z	$n_x^2+n_y^2+n_z^2$	電子数
E_1	1	1	1	3	2
E_2	2	1	1	6	6
	1	2	1		
	1	1	2		
E_3	2	2	1	9	6
	2	1	2		
	1	2	2		
E_4	3	1	1	11	6
	1	3	1		
	1	1	3		

同じエネルギーで違う(n_x, n_y, n_z)の組み合わせを取る
(同じエネルギーで異なる波動関数を持つ) ⟹ 縮退(degenerate)

実際の固体中：10^{22} 個程度の電子が存在している(手計算では無理)
⇒解析的にエネルギー状態を考える

まずは 2 次元



$$E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2\right)$$

$$\Rightarrow n_x^2 + n_y^2 = \frac{2mL^2E_0}{\pi^2\hbar^2} = R^2$$

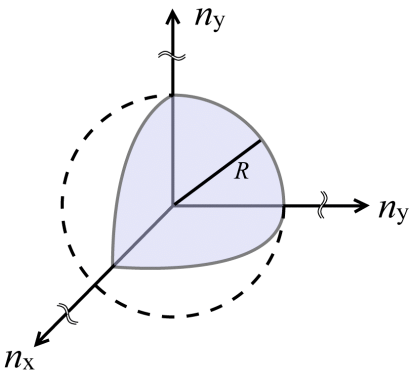
エネルギーE_0 以下の(n_x, n_y)の組み合わせは(n_x, n_y)の範囲が十分に大きい場合次のように表せる。

$$\frac{1}{4}\pi R^2 \quad \text{(円の 1/4 の面積)}$$

スピンを考慮すると 2 倍になるので次のようになる

$$2\times\frac{1}{4}\pi R^2$$

3 次元に拡張



$$E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

$$\Rightarrow n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{2mL^2E_0}{\pi^2\hbar^2} = R^2$$

(n_x, n_y, n_z)の範囲が十分大きい時の組み合わせは

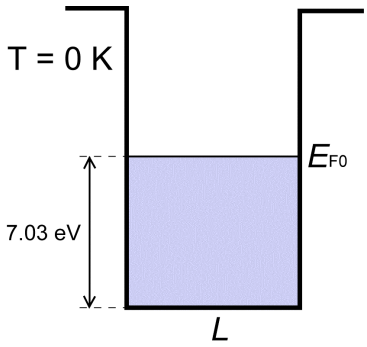
$$\frac{1}{8}\times\frac{4}{3}\pi R^3$$

であり、スピンを考えるとエネルギーE_0 内の状態数 N は次のようになる。

$$N = 2\times\frac{1}{8}\times\frac{4}{3}\pi R^3$$

ここで電子濃度を $n \equiv \dfrac{N}{L^3}$ と定義すると以下の式が得られる。

$$\left.\begin{aligned} E &= \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}R^2 \\ N &= 2\times\frac{1}{8}\times\frac{4}{3}\pi R^3 \\ N &= nL^3 \end{aligned}\right\} \Rightarrow E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n\right)^{\frac{2}{3}}$$



$E_{F0} = \dfrac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n\right)^{\frac{2}{3}}$: 絶対零度でのフェルミエネルギー

銅の場合(n=8.47×10^{22})　E_{F0} = 7.03 eV

運動エネルギー $E = \dfrac{1}{2}mv^2$ に E_{F0} を適用

(E_{F0} における電子の速度を計算)

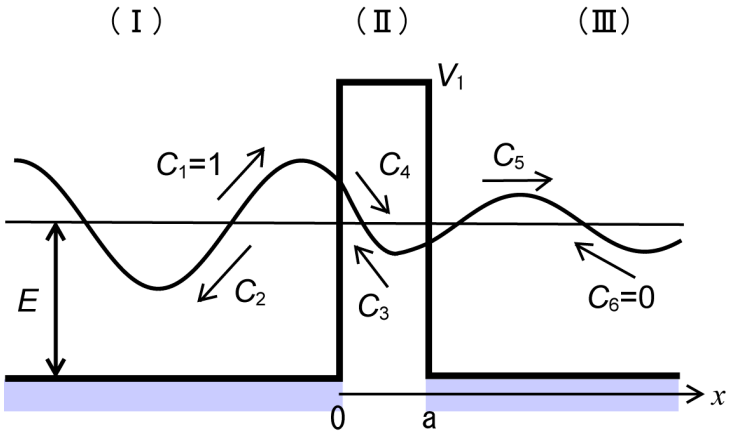
$$E_{F0} = \frac{1}{2}mv_F^2$$

フェルミ速度 v_F

銅の場合 v_F = 1.33×10^8 cm/s

トンネル効果

次のようなポテンシャル障壁において電子がトンネルするとしたとき、その透過確率について考えてみる。



領域(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)のそれぞれにおいてシュレーディンガーの波動方程式を解くと

(Ⅰ) $$\frac{d^2\varphi_1}{dx^2}+\alpha^2\varphi_1=0,\quad \alpha^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$$
$$\Rightarrow \varphi_1=C_1\exp(j\alpha x)+C_2\exp(-j\alpha x)$$

(Ⅱ) $$\frac{d^2\varphi_2}{dx^2}-\beta^2\varphi_2=0,\quad \beta^2=\frac{2m(V_1-E)}{\hbar^2}$$
$$\Rightarrow \varphi_2=C_3\exp(\beta x)+C_4\exp(-\beta x)$$

(Ⅲ) $$\frac{d^2\varphi_3}{dx^2}+\alpha^2\varphi_3=0$$
$$\Rightarrow \varphi_3=C_5\exp(j\alpha x)+C_6\exp(-j\alpha x)$$

簡単のため次のように考える

C_1=1：規格化

C_6=0：x が正の無限大のほうからやってくる電子はない

x=0, a で波の連続性が成り立つという境界条件から

$$\begin{cases}\varphi_1(0)=\varphi_2(0)\\ \left.\dfrac{d\varphi_1}{dx}\right|_{x=0}=\left.\dfrac{d\varphi_2}{dx}\right|_{x=0}\end{cases},\quad \begin{cases}\varphi_2(a)=\varphi_3(a)\\ \left.\dfrac{d\varphi_2}{dx}\right|_{x=a}=\left.\dfrac{d\varphi_3}{dx}\right|_{x=a}\end{cases}$$

が成り立ち、これから各係数 C_2, C_3, C_4, C_5 を決定することができる。

この結果からトンネル確率 P は次のように表すことができ、電子は障壁を透過することになる。

$$P=\frac{C_5C_5^*}{C_1C_1^*}=C_5C_5^*=\frac{4\alpha^2\beta^2}{4\alpha^2\beta^2+\left(\alpha^2+\beta^2\right)^2\sinh^2(\beta a)}$$