

## 第4回 固体のバンド構造Ⅱ (周期ポテンシャル)

※本日の講義のポイント

固体のバンド構造の基礎として、周期ポテンシャル内の電子に関してシュレディンガーの波動方程式を解くことによりバンド構造のエネルギーを導出し、周期ポテンシャル内の電子の運動方程式を学ぶ。

### 周期的構造における電子の状態の記述

固体内の電子の状態：エネルギー $E$ （スカラー）と結晶運動量 $\hbar\mathbf{k}$ （ベクトル）で記述される

⇒ $E$  と  $\hbar\mathbf{k}$  の関係を知ることが固体内の電子の状態を知る上で必要となる

1次元系を仮定⇒ $\hbar\mathbf{k}$  は  $\hbar k$  で表される

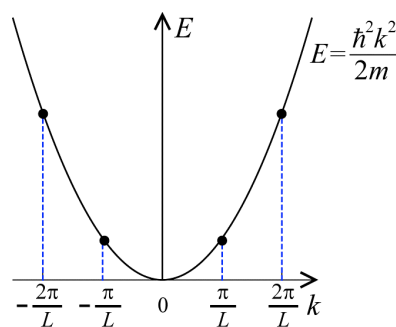
$\hbar$  は定数⇒ $\hbar k$  ではなく単に  $k$  を取り扱う

- 自由電子の  $E-k$  関係 ( $k$  空間、運動量空間)

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$

$$= \frac{P^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$E$  は  $k^2$  に比例 (連続的に表される)



井戸型ポテンシャル中では  
●のみが許される

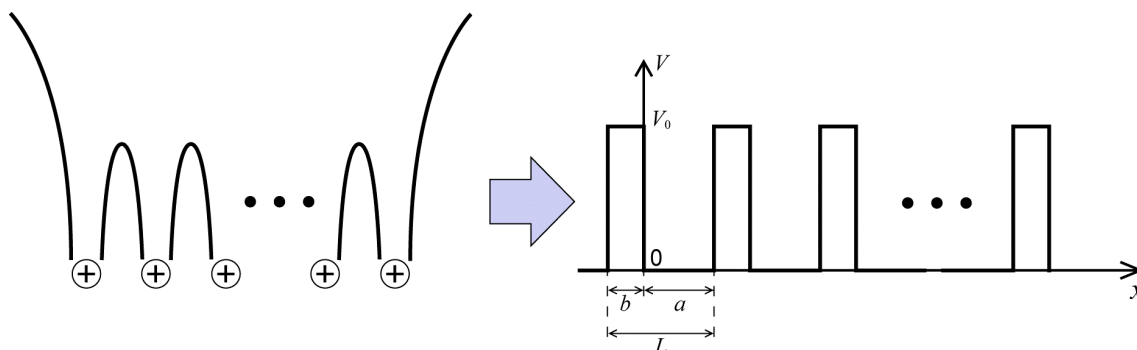
- 深いポテンシャル井戸内の電子

特定の  $k = \frac{n\pi}{L}$  のみ許される (とびとびの値になる)

- 周期ポテンシャル内の電子

ポテンシャル分布を周期的な矩形ポテンシャルとして単純化

(クローニヒ-ペニーモデル)



各領域における波動関数

$$0 \leq x \leq a, \quad V(x) = 0$$

$$\frac{d^2 \varphi_1(x)}{dx^2} + \alpha^2 \varphi_1(x) = 0, \quad \alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$-b \leq x \leq 0, \quad V(x) = V_0$$

$$\frac{d^2 \varphi_2(x)}{dx^2} - \beta^2 \varphi_2(x) = 0, \quad \beta^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)$$

ポテンシャルが周期的に変化している

↓

$x$  の点と  $x + L$  の点で電子の存在確率 (= 波動関数の振幅の2乗) が等しくなくてはならない

(逆に言うと…)

波動関数の位相は  $x$  の点と  $x + L$  の点で同じである必要はない

ブロッホの定理

$$V(x) = V(x + L)$$

のときに、波動関数を

$$\varphi(x) = U(x) \exp(j k x)$$

とおくと

$$U(x) = U(x + L)$$

である

ブロッホの定理を満たすような振幅を持つ波動関数であれば周期性を満たす

ブロッホの定理を基にしてシュレディンガー方程式を整理すると

$$\frac{d^2 U_1(x)}{dx^2} + 2jk \frac{dU_1(x)}{dx} + (\alpha^2 - k^2) U_1(x) = 0$$

$$\frac{d^2 U_2(x)}{dx^2} + 2jk \frac{dU_2(x)}{dx} - (\beta^2 + k^2) U_2(x) = 0$$

(2 階の 2 元連立方程式)

未定係数は 4 つなので次のように一般解を表す

$$U_1(x) = A \exp\{j(\alpha - k)x\} + B \exp\{-j(\alpha + k)x\}$$

$$U_2(x) = C \exp\{(\beta - jk)x\} + D \exp\{-(\beta + jk)x\}$$

( $A, B, C, D$  : 定数)

波の連続性の境界条件（4つの境界条件）

$$\begin{cases} U_1(0) = U_2(0) \\ \left. \frac{dU_1}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{dU_2}{dx} \right|_{x=0} \end{cases}, \begin{cases} U_1(a) = U_2(-b) \\ \left. \frac{dU_1}{dx} \right|_{x=a} = \left. \frac{dU_2}{dx} \right|_{x=-b} \end{cases}$$

$$\begin{cases} a_{11}A + a_{12}B + a_{13}C + a_{14}D = 0 \\ a_{21}A + a_{22}B + a_{23}C + a_{24}D = 0 \\ a_{31}A + a_{32}B + a_{33}C + a_{34}D = 0 \\ a_{41}A + a_{42}B + a_{43}C + a_{44}D = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{ij} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = \mathbf{0}$$

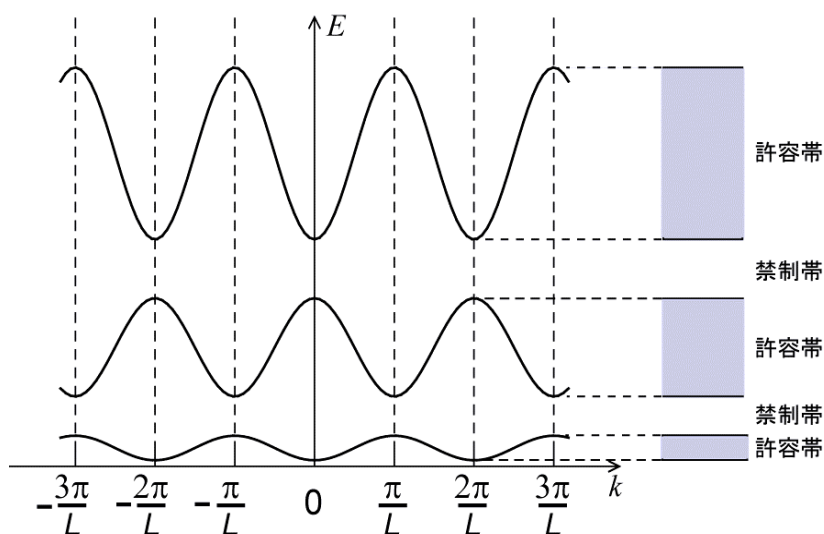
$A, B, C, D$  が 0 でない解を持つ  $\rightarrow |a_{ij}|=0$

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh(\beta b) \sin(\alpha a) + \cosh(\beta b) \cos(\alpha a) = \cos(kL)$$

左辺： $\alpha, \beta$  (エネルギー $E$ ) の関数

右辺：波数  $k$  (運動量) の関数

$\Rightarrow$  運動量( $k$ )を与えることでエネルギー $E$ が求まる： $E-k$  曲線



周期ポテンシャル中では電子のエネルギーは許容帯と禁制帯に分かれる

※ 禁制帯：解が存在しない領域

$$\Rightarrow -1 \leq \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh(\beta b) \sin(\alpha a) + \cosh(\beta b) \cos(\alpha a) \leq 1 \text{ とならない}$$

### 第1ブリルアンゾーンへの還元

$E-k$  曲線は周期的になっている ( $k = k' \pm \frac{2\pi n}{L}$  で同じ  $E$  をもつ)

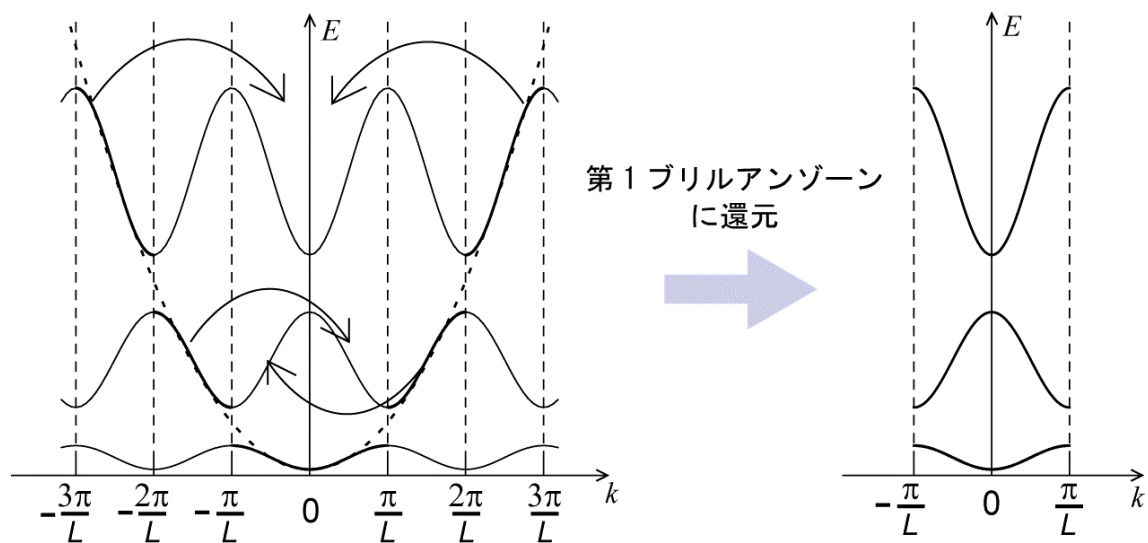
波動関数を書き表すと

$$\varphi(x) = U(x) \exp(j k x) = U(x) \exp(j k' x) \exp\left(\pm j \frac{2\pi n}{L} x\right)$$

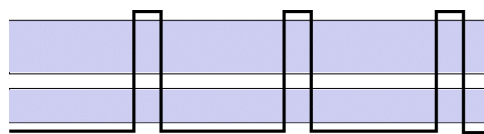
周期性的を持つ項

周期性を  $U(x)$  の中に含める → 波数の範囲を  $-\frac{\pi}{L} < k < \frac{\pi}{L}$  (第1ブリルアンゾーン) に限定で

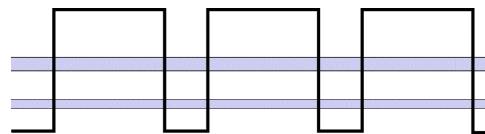
きる



### 井戸幅・障壁幅によるバンドの変化



$b/a$  が小さいとき



$b/a$  が大きいとき

$b/a$  が小さいとき：トンネル効果により隣の井戸に波動関数がしみ出す

→ 広い範囲に電子が存在でき、許容帯が広がる

$b/a$  が大きいとき：電子は井戸部分に局在化

→ エネルギー準位は離散的

周期ポテンシャル内の電子の運動方程式

( $ma=f$ は使えない)

→「有効質量」

「波束」：電子の存在する”位置” (前回の復習)

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  $v_g = \frac{d\omega}{dk}$

c.f. :  $y = a \cos(\omega t - kx)$  で表される単一の波の速度：位相速度  $v_p = \frac{\omega}{k}$

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d(\hbar\omega)}{d(\hbar k)} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

↙  $E-k$  曲線の傾きに対応

$f$ が $\Delta t$  [s]間加わったとする→エネルギーは $\Delta E$  だけ増加する

(動いた距離)×(力)=(エネルギー)

$$v_g \Delta t \times f = \Delta E$$

$$\Rightarrow f = \frac{1}{v_g} \frac{\Delta E}{\Delta t} = \hbar \frac{dk}{dE} \frac{dE}{dt}$$

$$f = \hbar \frac{dk}{dt} \quad (\text{固体中の電子の運動方程式})$$

$E-k$  曲線が分かれば上式より電子の運動が分かる

※ 古典論(ニュートンの運動方程式)とはかなり異なる

↓

ニュートンの運動方程式で扱えるように質量を解釈しなおす

(固体中であるということを質量に繰り込む) →「有効質量  $m^*$ 」

$$f = m^* \frac{dv_g}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} \Rightarrow m^* = \hbar \frac{dk}{dv_g}$$

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \text{ より } m^* = \frac{\hbar^2}{\left( \frac{d^2 E}{dk^2} \right)}$$

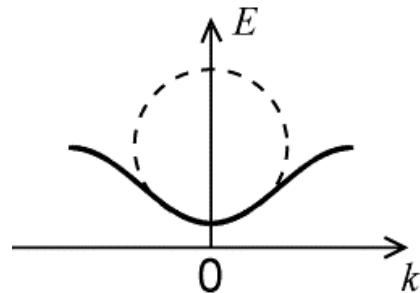
$$\frac{d^2 E}{dk^2} : E-k \text{ 曲線の曲率半径}$$

バンドの底付近では曲率はほぼ一定



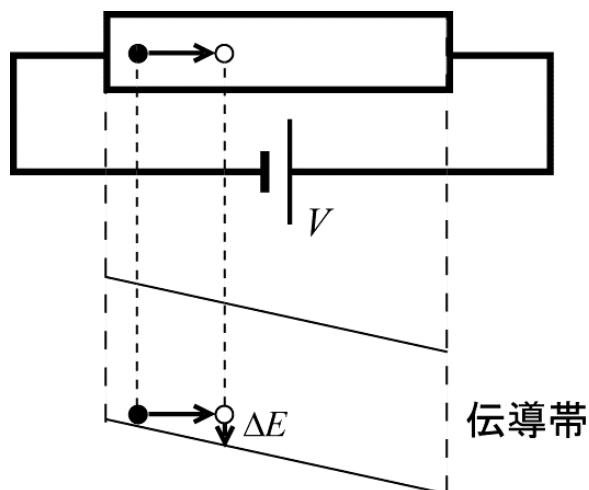
$k$  が変化しても  $m^*$  はあまり変化しない

$$\Rightarrow f = m^* \frac{dv_g}{dt} \text{ の式が利用できる (有効質量近似)}$$

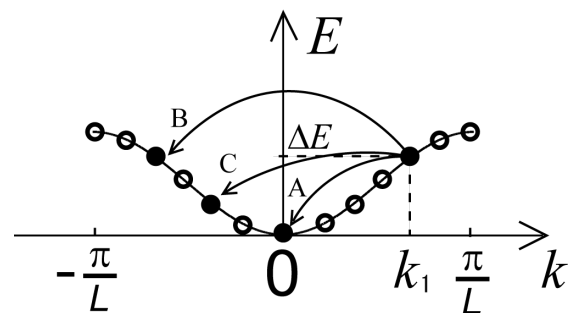


半導体の伝導帯における電子の運動(1次元系)

伝導帯の底( $k=0$ )に1つの電子が存在する場合



- A: 電子が持っているエネルギーをすべて格子に与える
- B: 完全弾性散乱(エネルギー損失無)
- C: 一部のエネルギーを格子に与える



半導体の両端(長さ  $l$ )に電圧  $V$  を印加すると運動方程式は

$$\hbar \frac{dk}{dt} = f = qF \left( = q \frac{V}{l} \right)$$

ある時刻  $t_1$  まで加速し散乱によってエネルギー  $\Delta E$  を格子に渡すとする、散乱の直前にある波数  $k_1$  は次のように与えられる。

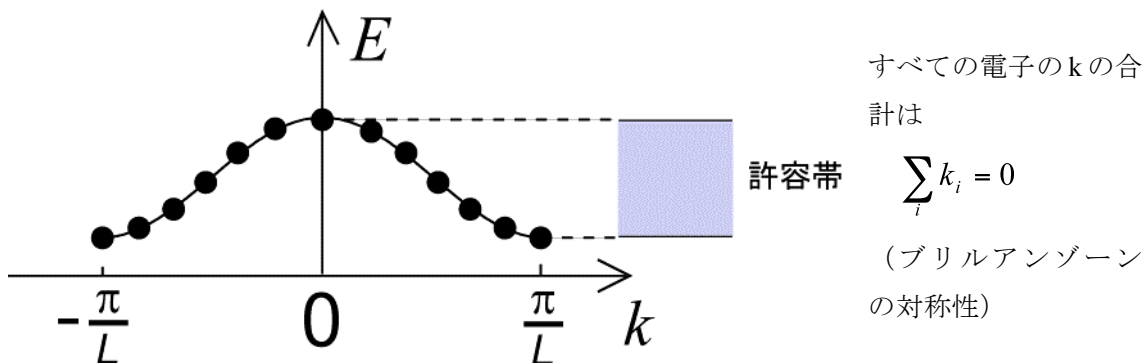
$$k_1 = \frac{qF}{\hbar} t_1$$

実際の半導体においては、電子が加速されあるエネルギーレベルに達すると散乱を受け、それ以上のエネルギーに達することはない。(人工的に作製した半導体超格子を除く)

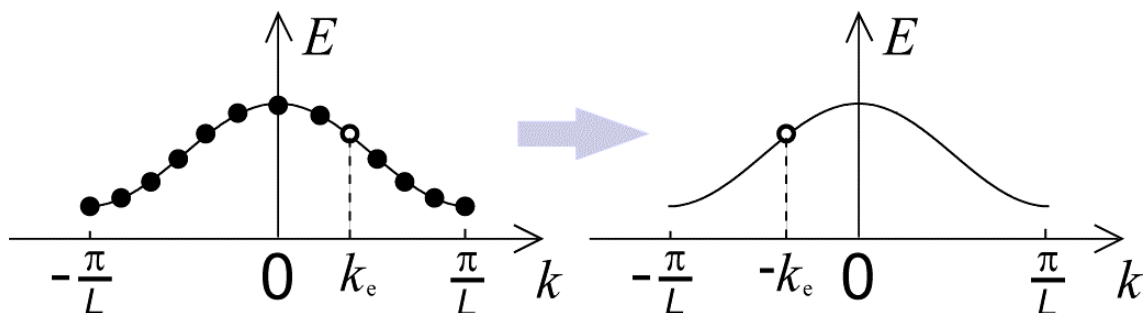
正孔（正の電荷を持つ粒子のように振舞うもの）

半導体の価電子帯を考えてみる（実際の半導体で価電子帯の  $E$ - $k$  曲線は上に凸になる）

- 完全に電子で満たされている場合（絶対零度）



- $k=k_e$  の電子を 1 つ取り除いた場合（熱励起などによる）



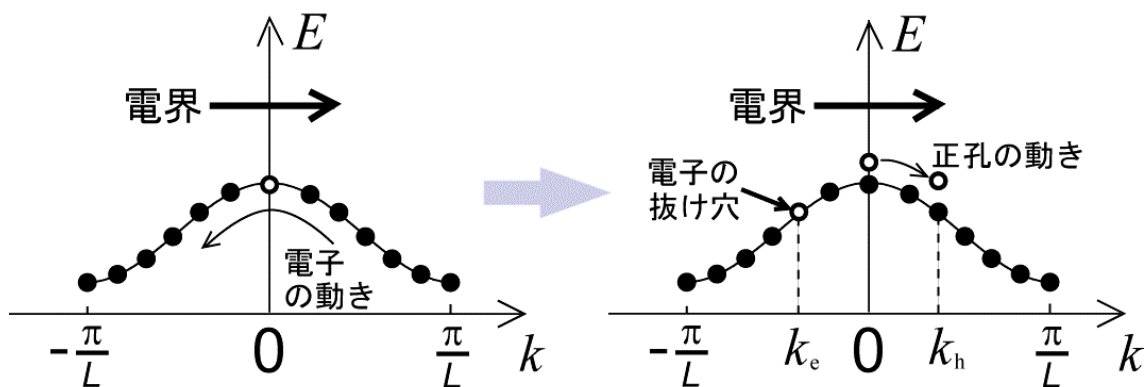
完全に満たされている場合

$$\sum_i k_i = 0 \Rightarrow \sum_{i \neq e} k_i + k_e = 0$$

電子が 1 つ抜けているときの、価電子帯の全電子の  $k$  の合計

$$\sum_{i \neq e} k_i = -k_e \quad (= \text{正孔の波数})$$

- $k=0$  に電子の抜け穴があり、これに電界を印加した場合



電界による力を受けてすべての電子は  $k$  軸の負の方向に移動

→電子の抜け穴も  $k$  軸の負の方向に移動

※ブリルアンゾーンの性質より  $k = -\frac{\pi}{L}$  と  $\frac{\pi}{L}$  は等価

→  $k = -\frac{\pi}{L}$  から左に動く電子は  $k = \frac{\pi}{L}$  に現れて左に移動

ある時刻に電子の抜け穴が  $k = -k_e$  の位置に移動

→正孔として考えると  $k_h = -k_e$  の位置に移動 (正方向に移動)

正孔は電界の向きと同じ方向に移動しているように見える

→正の電荷として振舞っているように見える

電子の抜け穴：熱励起などによって生成

→エネルギーの高い電子のほうが励起しやすい(=抜け穴になりやすい)

↓

$E$ - $k$  曲線におけるエネルギーの大きい電子( $k=0$  近傍の電子)が抜け穴になりやすい

$k=0$  近傍の  $E$ - $k$  曲線：上に凸の曲線

$m_e^* = \frac{d^2 E}{dk^2}$  は負の値になる(=負の有効質量を持った電子)

※“負の有効質量を持つ電子”とは

負の有効質量を持つ電子：ニュートンの運動方程式  $f = m_e^* \frac{dv_g}{dt}$  を満たす

( $f = qF = -eF$  : 静電気力 ( $F$ : 電場))

$$-eF = m_e^* \frac{dv_g}{dt} \quad (m_e^* < 0) \quad \dots \dots \dots \text{式(A)}$$

⇒電場と電子(負の電荷を持った粒子)の動く向きは同じ

(電子の通常の運動方向とは逆：電場の向きと逆向きに負電荷は動くはず)

式(A)の両辺に  $\times (-1)$  をしてみる

$$-(-e)F = -m_e^* \frac{dv_g}{dt}$$

$m_h^* = -m_e^* > 0$  という質量を持つ粒子を仮定すると

$$eF = m_h^* \frac{dv_g}{dt} \quad (m_h^* > 0) \quad \dots \dots \dots \text{式(B)}$$

式(B)は  $q=e$  という正の電荷を持ち、正の有効質量  $m_h^*$  を持つ粒子の運動を示している。

⇒これが「正孔」

式(B)より、正孔(正の電荷を持った粒子)は電場の方向と同じ向きに運動する  
(通常理解と合致する)

「正孔」を用いることで、価電子帯の電荷の運動は説明可能  
(一般的な解釈と合致してわかりやすい)  
+  
電子と正孔の双方において、ニュートンの運動方程式で電荷の運動が議論できる

伝導帯・価電子帯の電子の有効質量の符号

|         | 電荷 | 有効質量 |
|---------|----|------|
| 伝導体の電子  | 負  | 正    |
| 価電子帯の電子 | 負  | 負    |

伝導帯と価電子帯の電子の有効質量はそれぞれ符号が逆であるが、正孔の電荷の極性と相補的に動く電子の有効質量を合わせて考えると、伝導体の電子と同じように考えることができる。

→電子と正孔とで同じ形の式が使用可能