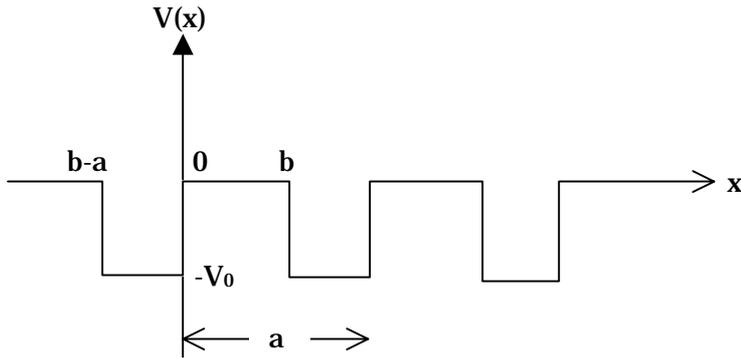


結晶中の電子（周期的ポテンシャル中）



Bloch Waves (ブロッホ波)

$$\psi(x) = c_1 \psi_1(x) + c_2 \psi_2(x) \dots$$

シュレディンガー方程式は2次方程式のため
2つの独立した波動関数 (ψ_1, ψ_2) の線形結合で
解があらわされる。

$\psi_1(x+a), \psi_2(x+a)$ もやはり波動関数の解

$$\begin{cases} \psi_1(x+a) = a_{11} \psi_1(x) + a_{12} \psi_2(x) \dots \\ \psi_2(x+a) = a_{21} \psi_1(x) + a_{22} \psi_2(x) \end{cases}$$

• $\psi(x+a)$ がやはり解である性質を利用して $\psi(x)$ に代入すると

$$\begin{aligned} \psi(x+a) &= (c_1 a_{11} + c_2 a_{21}) \psi_1(x) + (c_1 a_{12} + c_2 a_{22}) \psi_2(x) \\ &= d_1 \psi_1(x) + d_2 \psi_2(x) \end{aligned}$$

ここで $\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$

この行列を対角化するために

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

を解くと、 λ は2次方程式の解で λ_1, λ_2 と2つ求まる。
もし (c_1, c_2) が、 $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ の固有値に対応する固有ベクトルだとすると

$$d_1 = c_1, d_2 = c_2$$

よって、解である $\psi(x)$ のうち2つの波動関数が

$$\psi(x+a) = \lambda \psi(x)$$

を満たしている。よって

$$\psi(x+na) = \lambda^n \psi(x) \quad n=0, \pm 1, \pm 2$$

ここで λ_1 と λ_2 を式 (1) の固有値 λ_1 と λ_2 に対応するエネルギー E に関するシュレディンガー方程式の解とする。

さらに、 ψ_1' と ψ_2' を ψ_1 と ψ_2 の微分と定義すると

$$W = \begin{vmatrix} \psi_1 & \psi_1' \\ \psi_2 & \psi_2' \end{vmatrix} \quad \text{Wronskian (ワンスキアン)}$$

$$W(x+a) = \lambda W(x)$$

ここで、シュレディンガー方程式の2つの解のロンスキアンもエネルギーEの固有値に対応するため

$$u_1 u_2 = 1$$

次に u_1 と u_2 を求めたい。 $|k| > 1/a$ だと式より $x \rightarrow +\infty$ の極限で u_1 が発散し、 $x \rightarrow -\infty$ の極限で収束してしまう。 $|k| < 1/a$ でも同様である。よって、

$u_1 = u_2 = 1$ の必要がある。

$$\text{ここで、 } \lambda_1 = e^{iKa} \quad \lambda_2 = e^{-iKa}$$

とおくと、 $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ の領域のみで全ての u_k が得られる。

$$\boxed{u_k(x+na) = e^{inKa} u_k(x) \quad n=0, \pm 1, \pm 2, \dots}$$

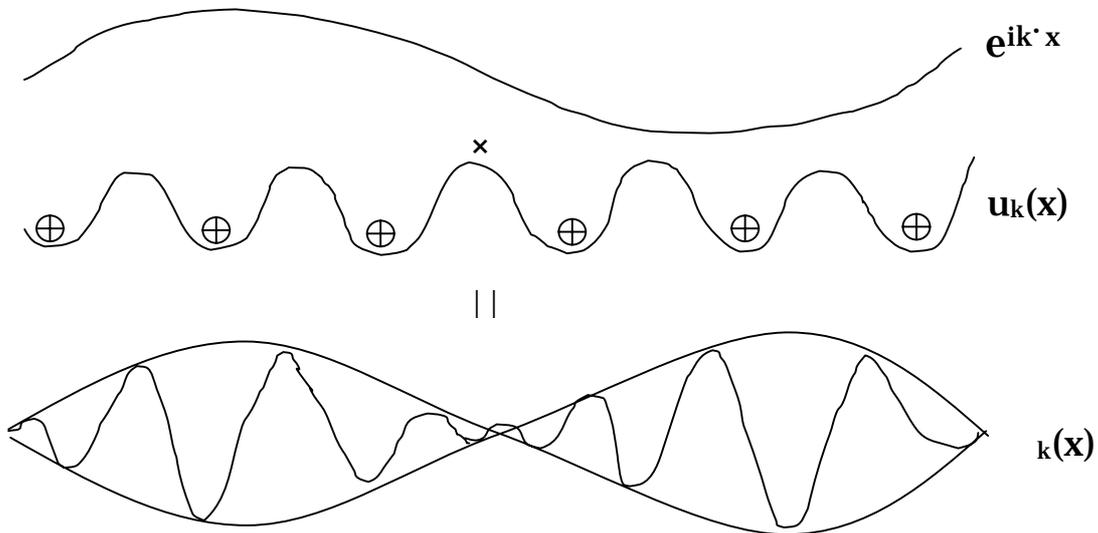
ブロッホの条件

$$\boxed{u_k(x) = e^{ikx} u_k(x)} \quad \text{とおくと}$$

$$\boxed{u_k(x+a) = u_k(x)} \quad \text{ブロッホの定理}$$

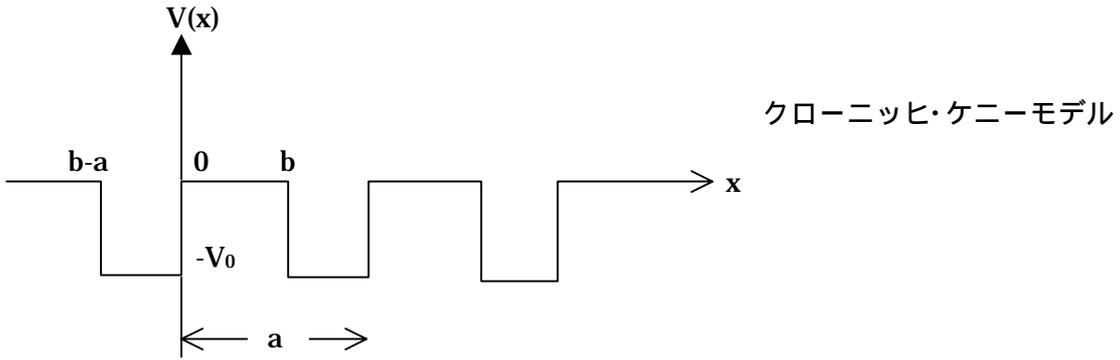
3次元では

$$\left\{ \begin{array}{l} u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R}) \\ (\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r} + \vec{R})} u_k(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} u_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r}) \\ (\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} u_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r}) = e^{i(\vec{k} + \vec{K})\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r}) \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \leftarrow \\ \leftarrow \\ \leftarrow \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{逆格子の} \\ \text{並進性} \end{array}$$



逆格子では？

エネルギーバード



ケース 1 $-V_0 < E < 0$

$$\begin{cases} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \alpha^2\psi(x) = 0 & (\text{ } \begin{array}{|c|} \hline \text{ } \\ \hline \end{array} \text{ の部分}) \\ \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - \beta^2\psi(x) = 0 & (\text{ } \begin{array}{|c|} \hline \text{ } \\ \hline \end{array} \text{ の部分}) \end{cases}$$

$$\alpha = \left[\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \beta = \left(-\frac{2m}{\hbar^2} E \right)^{\frac{1}{2}}$$

ひとつの $\begin{array}{|c|} \hline \text{ } \\ \hline \end{array}$ と $\begin{array}{|c|} \hline \text{ } \\ \hline \end{array}$ に対しては

$$\begin{cases} \psi(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x} & (b-a < x < 0) \\ \psi(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x} & (0 < x < b) \end{cases}$$

ここでブロッホの定理によると $\psi(x) = e^{ikx} u_R(x)$ が周期的ポテンシャルの解。

よって電子はたった1つの井戸 (原子、 \oplus イオン) には属さず、全ての井戸周辺に存在確立を有する。

少なくとも $b-a$ と b ($\begin{array}{|c|} \hline \text{ } \\ \hline \end{array}$) の間では

$$\begin{cases} u_k(x) = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x} & (b-a < x < 0) \\ u_k(x) = ce^{(\beta-ik)x} + de^{-(\beta+ik)x} & (0 < x < b) \end{cases} \quad (*1)$$

$u_k(x)$ は周期的であるため式 *1 は全ての x の $u_k(x)$ を与える。例えば、 $b < x < a$ の領域に対しては $u_k(x) = u_k(x-a)$ より

$$u_k(x) = Ae^{i(\alpha-k)(x-a)} + Be^{-i(\alpha+k)(x-a)} \quad b < x < a \text{ となる。}$$

境界条件 (1つの井戸に対して求めれば、並進性から、全ての井戸に対して求めた事になる。)

式 *1 に対して $u_k(x)$ と $\frac{du_x(x)}{dx}$ が $x=0$ で連続である条件は

$$\begin{cases} A+B=C+D \\ i(-k)A - i(+k)B = (-ik)C - (+ik)D \end{cases}$$

又、 $x=b$ で同様の条件は

$$\begin{cases} Ae^{-i(\alpha-k)c} + Be^{i(\alpha+k)c} = Ce^{(\beta-ik)b} + De^{-(\beta+ik)b} \\ i(\alpha-k)Ae^{-i(\alpha-k)c} - i(\alpha+k)Be^{i(\alpha+k)c} = (\beta-ik)Ce^{(\beta-ik)b} - (\beta+ik)De^{-(\beta+ik)b} \end{cases}$$

ここで $c=a-b$ とおいた。

これらをまとめると、

$$\cos \alpha c \cosh \beta b - \frac{\alpha^2 - \beta^2}{2\alpha\beta} \sin \alpha c \sinh \beta b = \cos k a \quad (*2)$$

という条件が求まる。

ケース2 $E > 0$ の場合

$$E \text{ が正のとき } \alpha \text{ は虚数になる} \quad = ik \quad k = \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

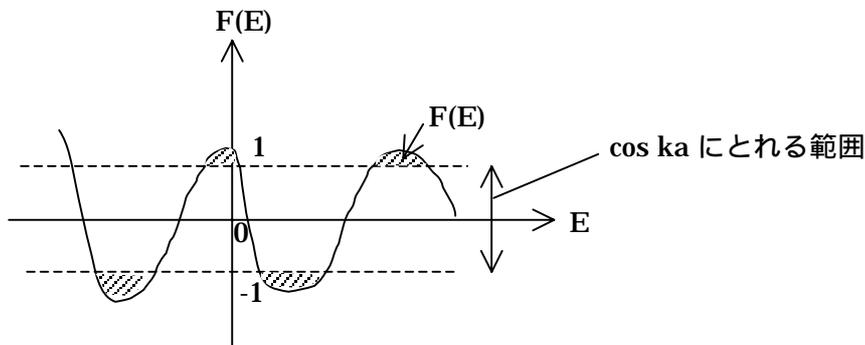
式*2を導くにあたり、 α が実数または虚数など前提がなかったので*2をかきかえるだけでよい。

$$\cos \alpha c \cos kb - \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha k} \sin \alpha c \sin kb = \cos k a \quad (*3)$$

式(*2)と(*3)が $E=0$ で連続であるように関数 $F(E)$ を定めると、*2と*3はまとめて

$$F(E) = \cos k a$$

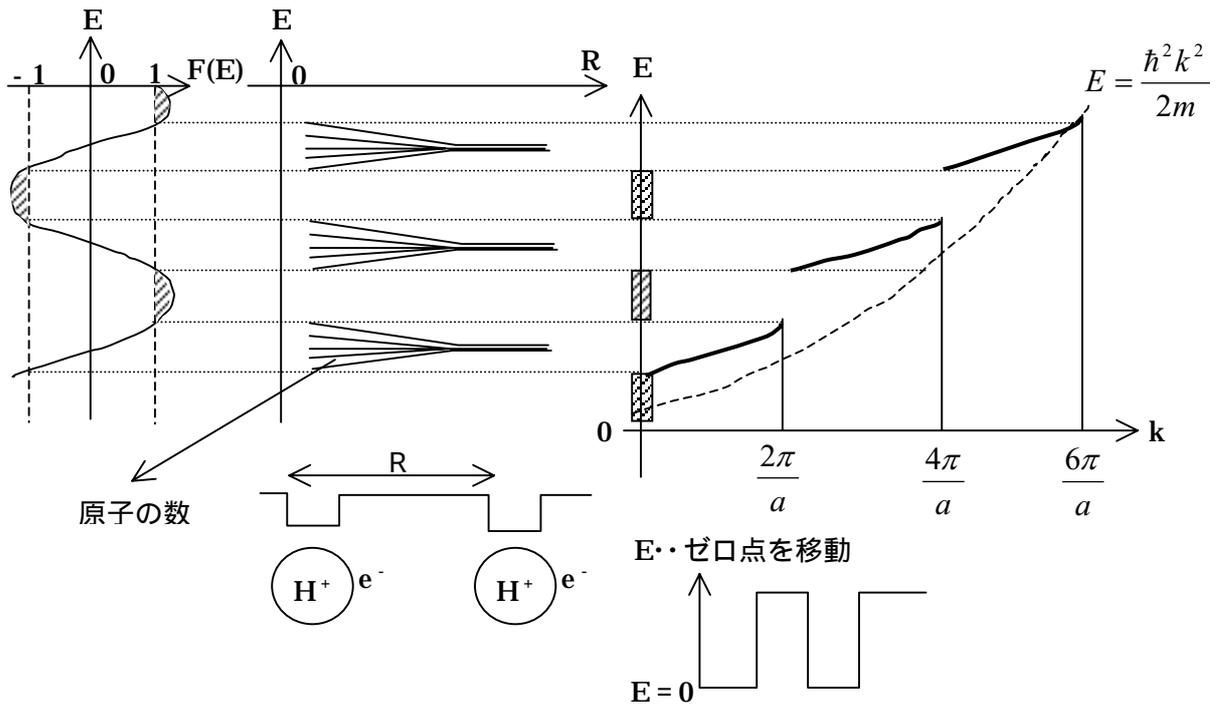
$E > -V_0$ に対してひとつの E に依存していた関数であらわせる。



$F(E) = \cos ka$ が (x) に対する条件であった。

よって $-1 < F(E) < 1$ のエネルギー(E)が条件を満たし

$F(E) < -1$ または $F(E) > 1$ の E は条件を満たさない。



周期的境界条件

- $x < x + Na$ の (x) に対する境界条件をどうおくか？
 極めて多くの N 個の原子をリング状につなぐ。



$$\psi(x + Na) = \psi(x)$$

リング1周分

ブロッホの条件より $\psi(x + Na) = e^{iNka} \psi(x)$

$$n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$e^{iNka} = 1$$

よって、とりえる k は $k = \frac{2\pi n}{Na}$ $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots, N$

$k = \frac{2\pi n}{Na}$ $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots, N$ は何を意味するのか？

逆格子ベクトル $K = \frac{2\pi}{a}$

よって $k = \frac{n}{N} K$ $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots, N$

$\left\{ \begin{array}{l} 0 < k < \frac{2\pi}{a} \text{の間は } n=1, \dots, N \text{ と 全部で } N \text{ 個ある。} \\ -\frac{2\pi}{a} < k < 0 \text{の間は } n=-1, -2, \dots, -N \text{ と 全部で } N \text{ 個ある。} \end{array} \right\}$
 スピンを考慮すると、すべて $2N$

当然 $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$ の間も N 個の状態がある。

(ブリリュアンゾーン)

i=1, 2, 3 基本ベクトル

3次元では $(\vec{r} + Ni\vec{a}_i) = \underbrace{e^{iN\vec{k}\cdot\vec{a}_i}}_{=1} (\vec{r})$

ここで、 $k = x_1\vec{b}_1 + x_2\vec{b}_2 + x_3\vec{b}_3$ より

$$1 = e^{iN\vec{k}\cdot\vec{a}_i} = e^{2\pi i N_i x_i}$$

$$x_i = \frac{m_i}{N_i} \quad m_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N_i$$

ブロッホの定理によりとりえる \vec{k} の値は

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{b}_i$$

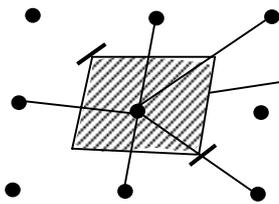
$$\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)$$

逆格子の基本単位胞

あたりとり得る状態の数は $N_1 \times N_2 \times N_3 - N$

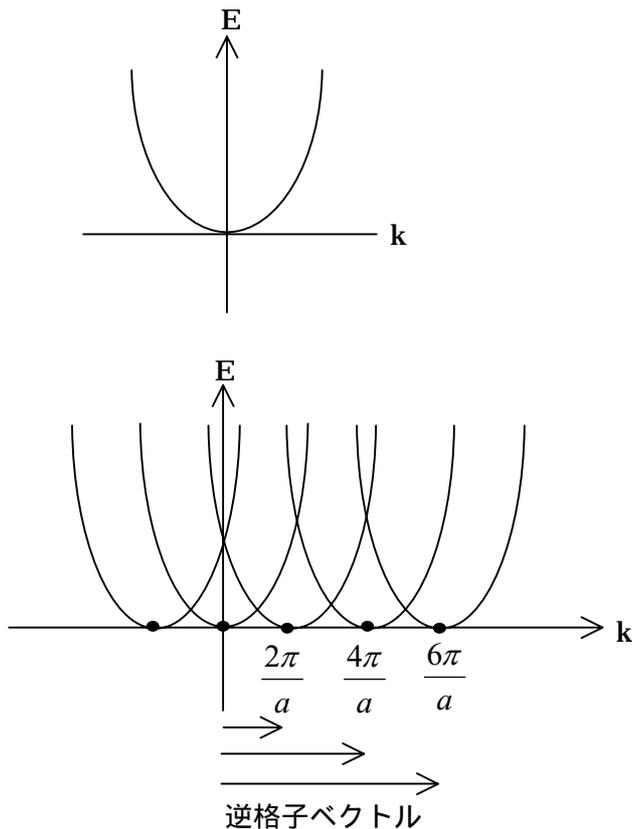
結晶を構成する原子の数

逆格子点

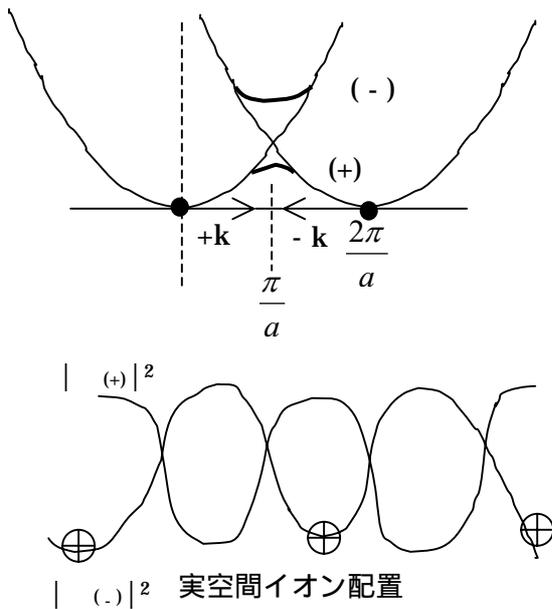
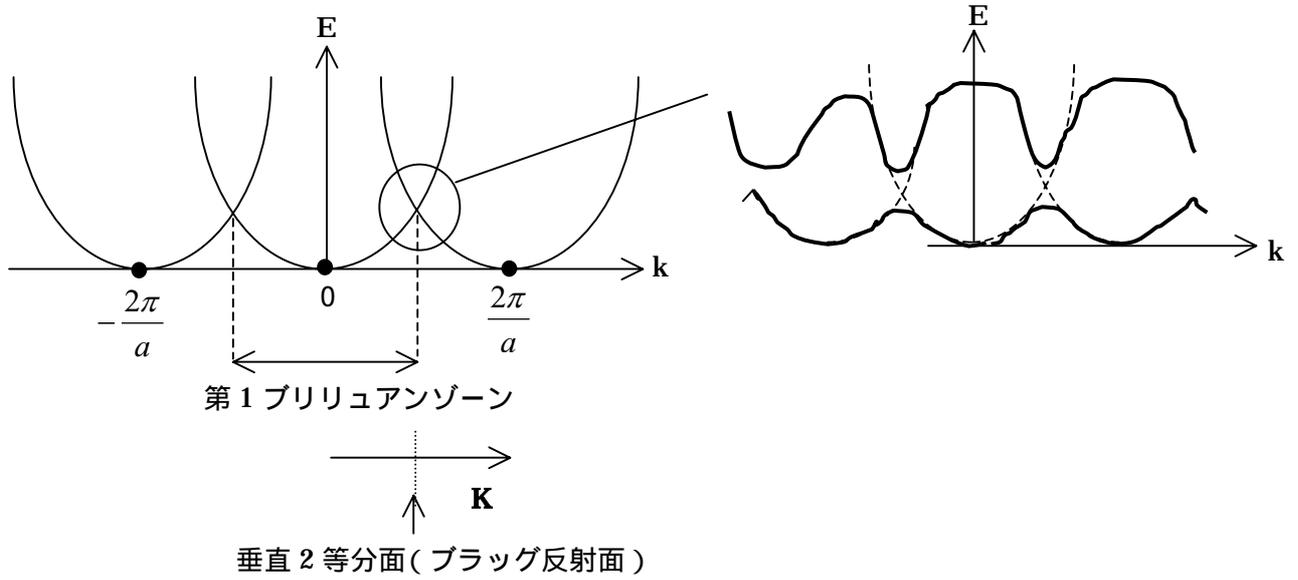


第1ブリリュアンゾーンの中に
N個(スピンをいれれば2N個)の
状態がある。

エネルギーバンド図



拡大図



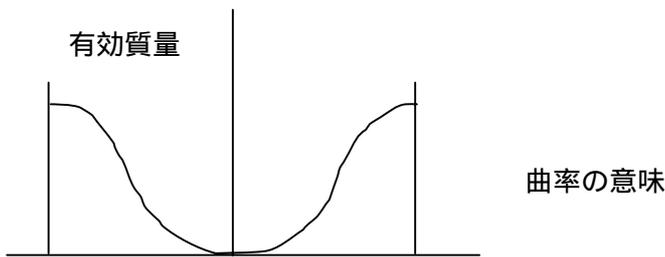
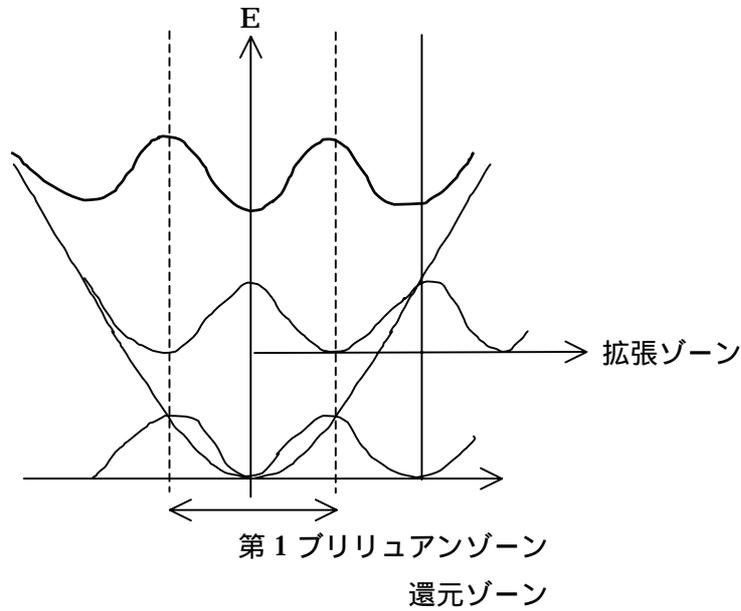
(+)の方が (-)より
エネルギーが低い

$$\begin{aligned} \psi_{(+)} &= e^{ikx} + e^{-ikx} \\ &= e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x} \\ &= 2 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{(-)} &= e^{ikx} - e^{-ikx} \\ &= e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x} \\ &= 2i \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \end{aligned}$$

$$|\psi_{(+)}|^2 \propto \cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

$$|\psi_{(-)}|^2 \propto \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$



群速度 $V_g = \frac{d\omega}{dk}$ (古典) $\xrightarrow{\text{量子では } E = \hbar\omega}$ $V_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$

$\frac{E}{\hbar}$ が ω をおきかえる $E = \hbar\omega$

有効質量 $\frac{dV_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{dk^2} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{d^2E}{dk^2} \left(\frac{dk}{dt} \right) \right) \xrightarrow{\hbar \frac{dk}{dt} = F}$

$$= \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} \right) F$$

$$F = \frac{\hbar^2}{d^2E/dk^2} \frac{dV_g}{dt}$$

$$F = m \frac{dV_g}{dt} \text{ と比較すると}$$

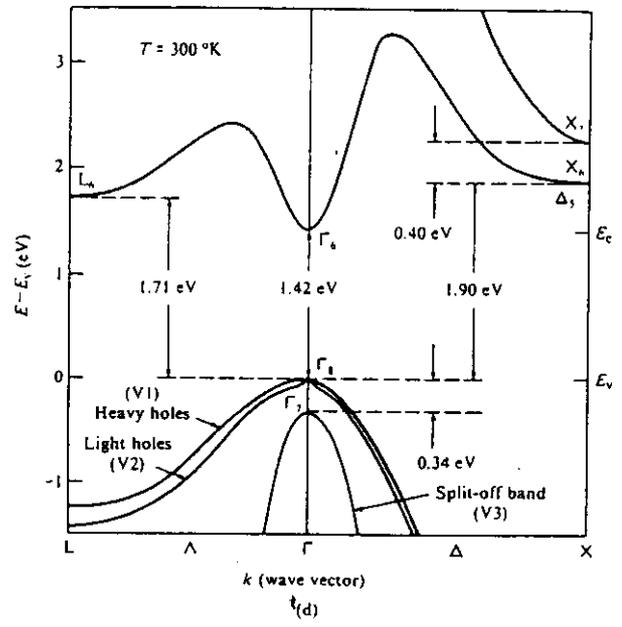
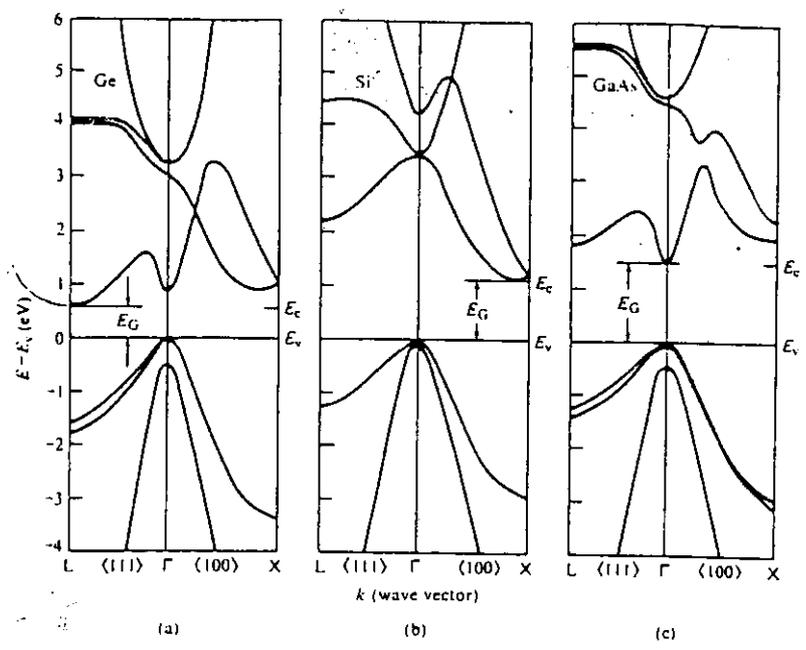
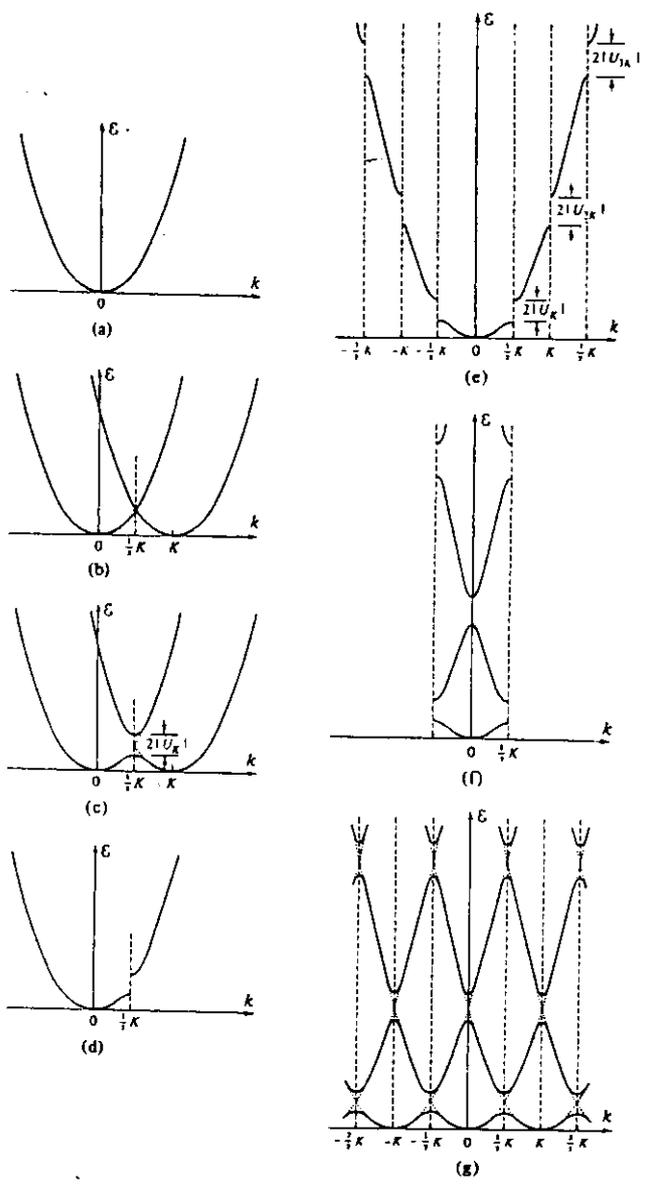
$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2E}{dk^2} \right)^{-1}$$



$m^* > 0$ 電子



$m^* < 0$ 正孔 (ホール)



Γ 点 $k=0$
 X 点 $\langle 100 \rangle$ 方向
 L 点 $\langle 111 \rangle$ 方向

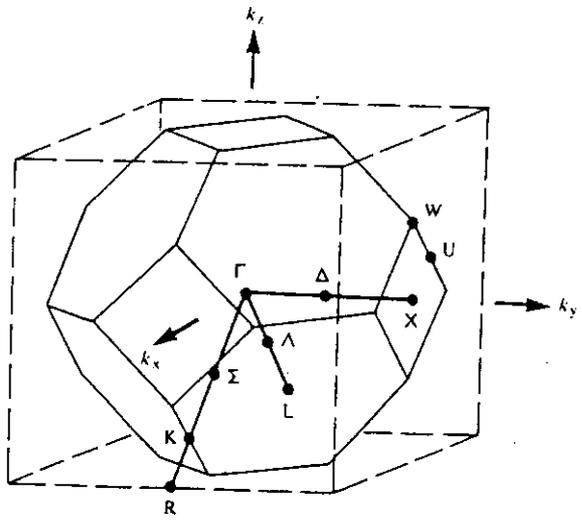


Fig. 3.12 First Brillouin zone for materials crystallizing in the diamond and zincblende lattices. (After Blakemore.^[1] Reprinted with permission.)

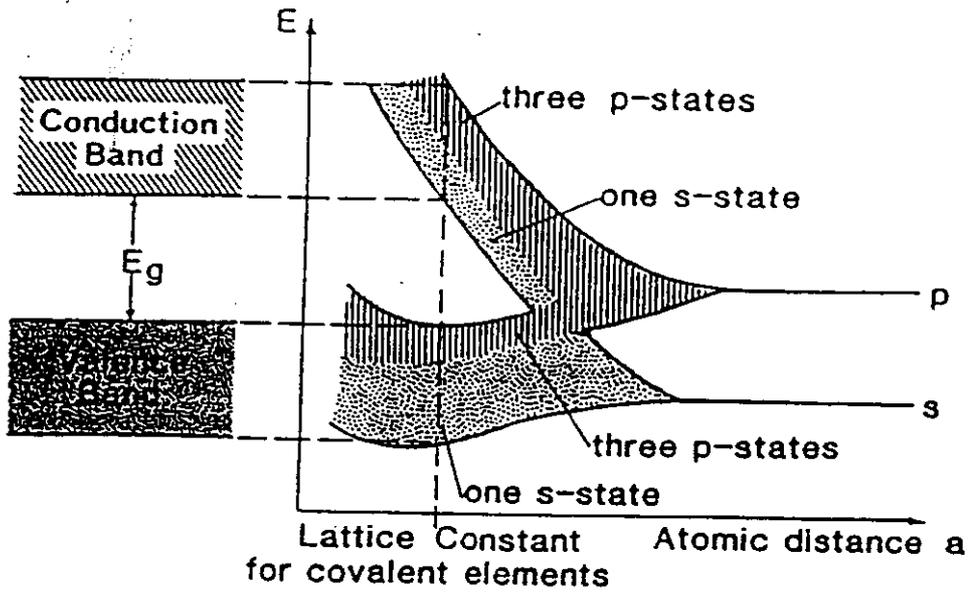


Figure 2.1. Sharp energy levels, widening into bands, and band overlapping with decreasing atomic distance for covalent elements such as Ge.¹⁰

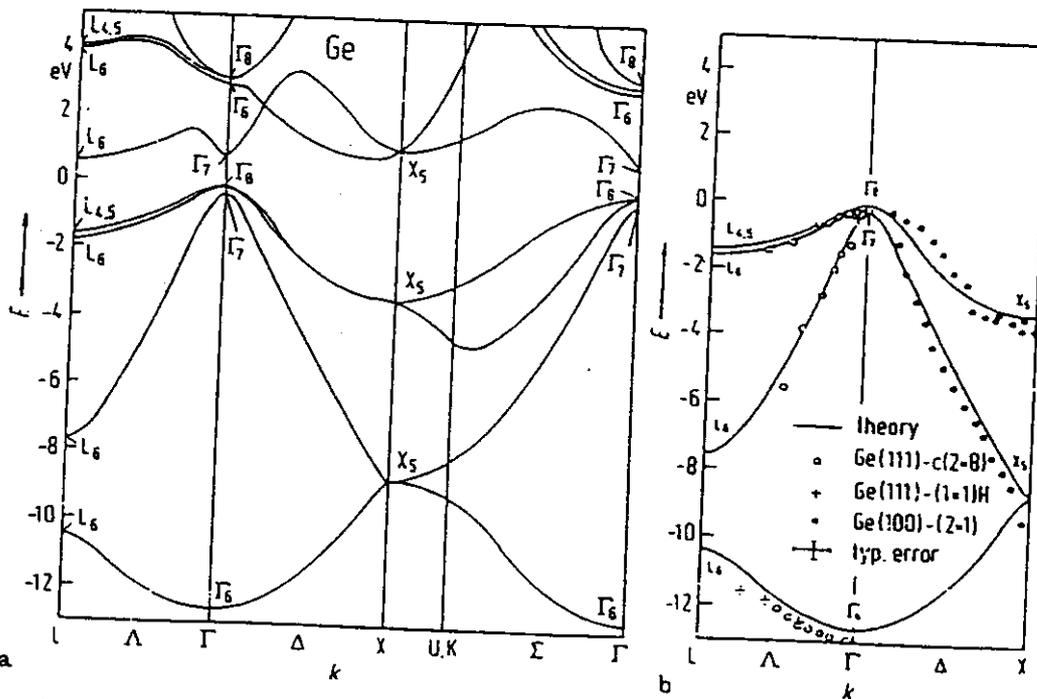


Figure 2.2. (a) Band structure of Ge obtained by a non-local pseudopotential calculation including spin orbit interaction,¹¹ (b) comparison of the calculated valence bands with angular resolved photoemission data.¹²

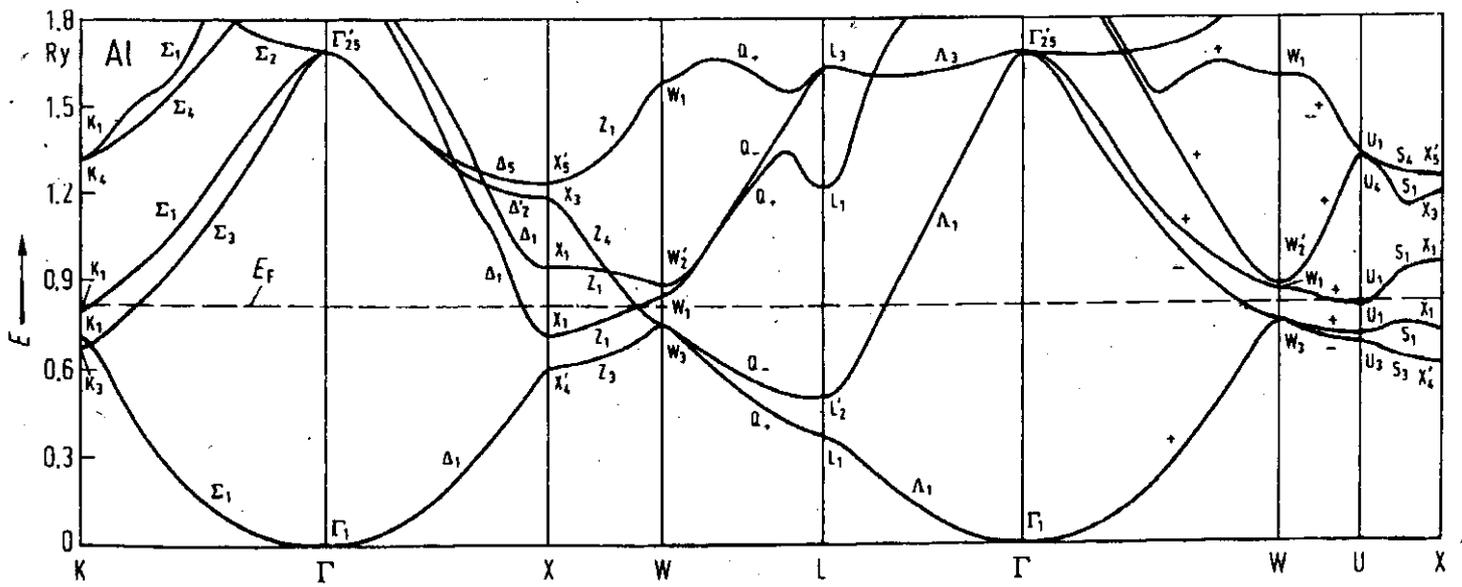


図 5 Al のバンド図

Density of states

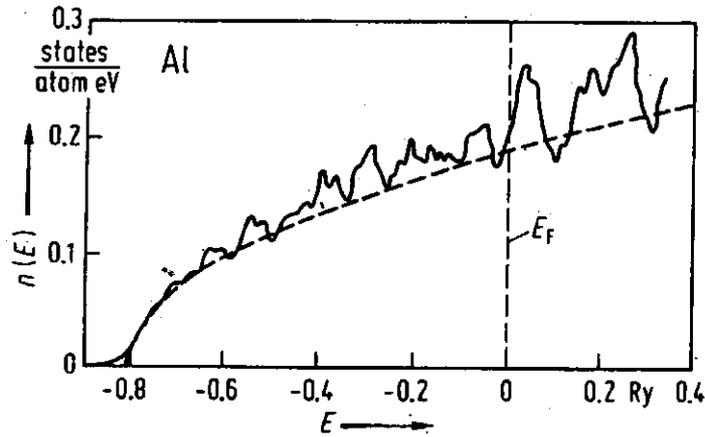


Fig. 8. Al. Density of states calculated from the band structure in Fig. 3. Al [67Sno2].

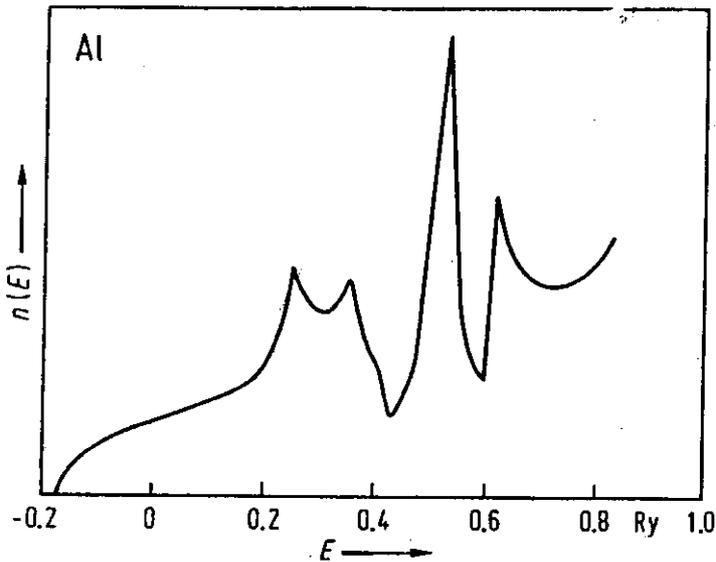


Fig. 9. Al. Density of states calculated from the energy bands in Fig. 4. Al [71Sob7].

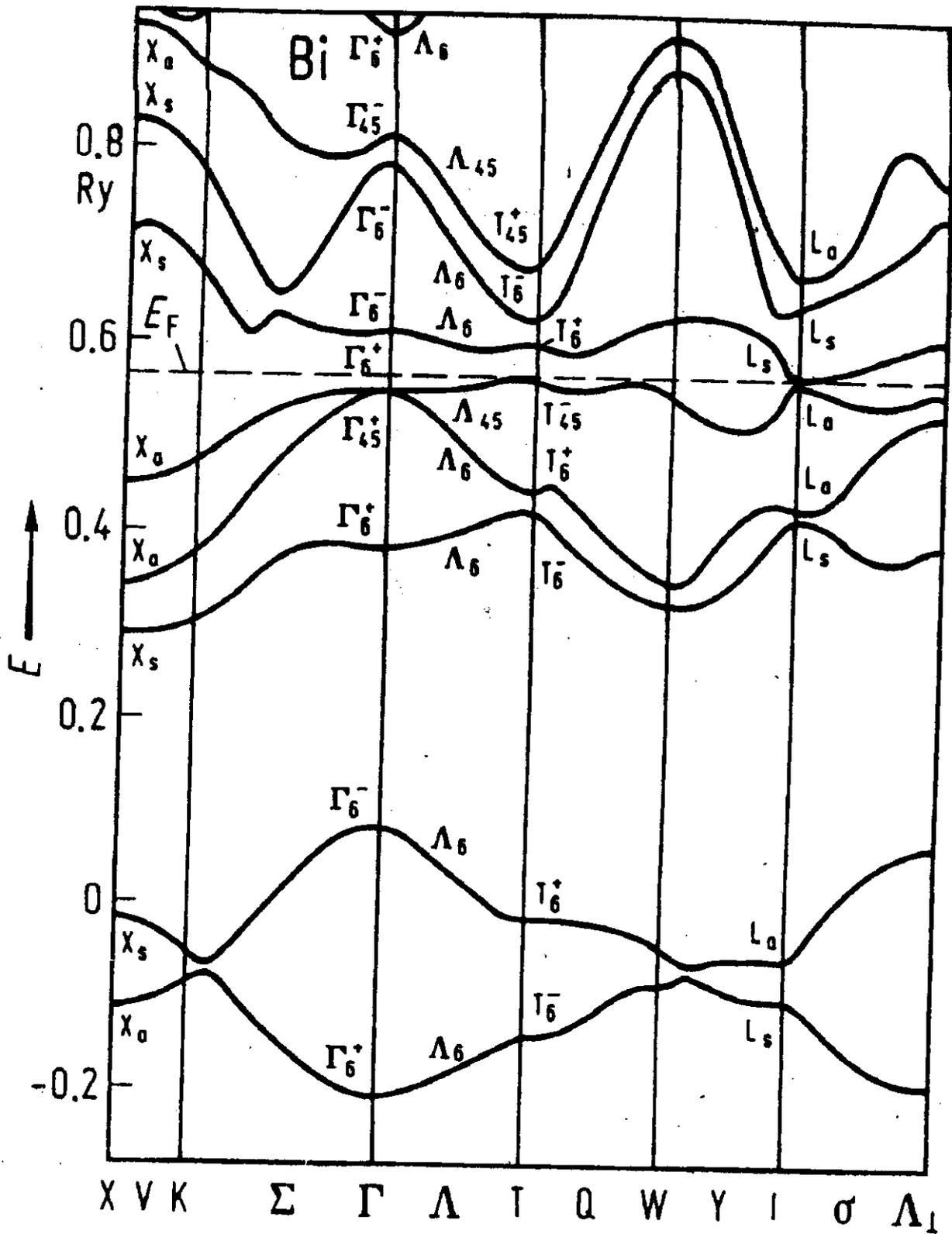


図4 Biのバンド図

金属、半導体 絶縁体の違いは？