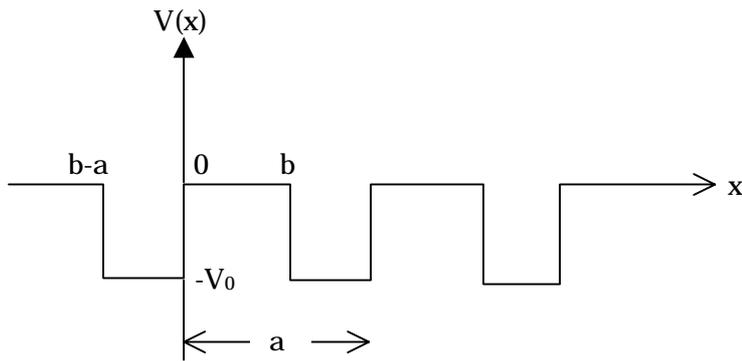


結晶中の電子（周期的ポテンシャル中）



**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 ( $\psi_1, \psi_2$ ) 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

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

を解くと、 $\lambda$  は2次方程式の解で  $\lambda_1, \lambda_2$  と2つ求まる。

もし  $(c_1, c_2)$  が、 $\lambda = \lambda_1, \lambda_2$  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  $\lambda_1$  と  $\lambda_2$  を式 (1) の固有値  $\lambda_1$  と  $\lambda_2$  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、 $\psi_1'$  と  $\psi_2'$  を  $\psi_1$  と  $\psi_2$  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

$$\lambda_1 \lambda_2 = 1$$

次に  $\lambda_1$  と  $\lambda_2$  を求めたい。  $|\lambda| > 1$  だと式より  $x \rightarrow +\infty$  の極限で  $\psi$  が発散し、 $x \rightarrow -\infty$  の極限で収束してしまう。  $|\lambda| < 1$  でも同様である。よって、

$\lambda_1 = \lambda_2 = 1$  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  $\psi$  が得られる。

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

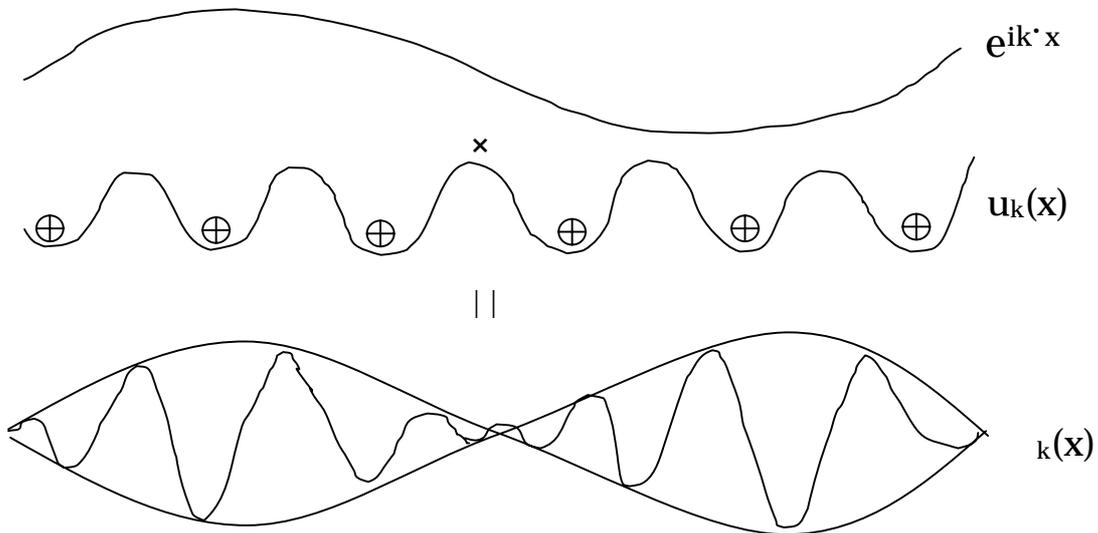
ブロッホの条件

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

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

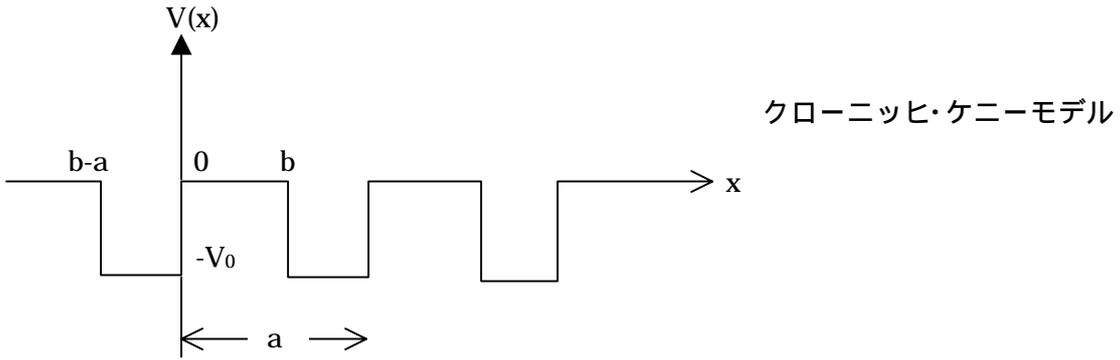
3次元では

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



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  $\frac{du_k(x)}{dx}$  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

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

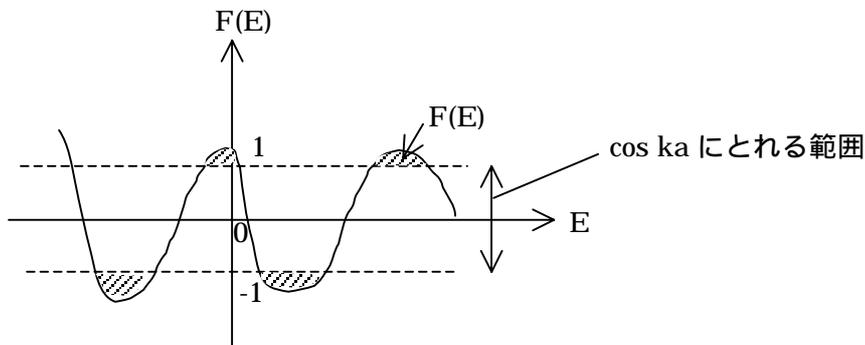
式\*2を導くにあたり、 $\alpha$  が実数または虚数など前提がなかったので\*2をかきかえるだけでよい。

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

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

$$F(E) = \cos ka$$

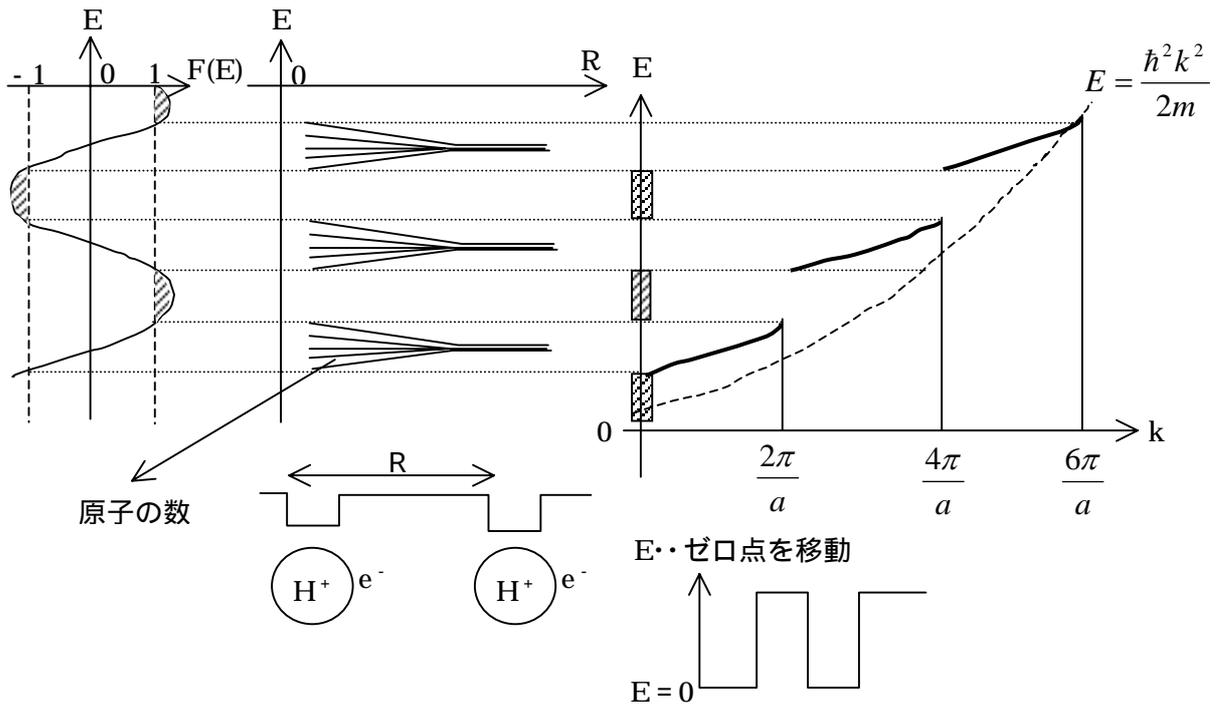
$E > -V_0$  に対してひとつの  $E$  に依存していた関数であらわせる。



$F(E) = \cos ka$  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**

-  $< x <$  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

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

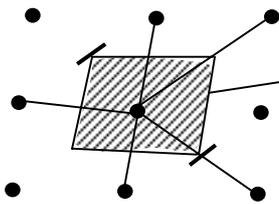
$$\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)$$

逆格子の基本単位胞

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

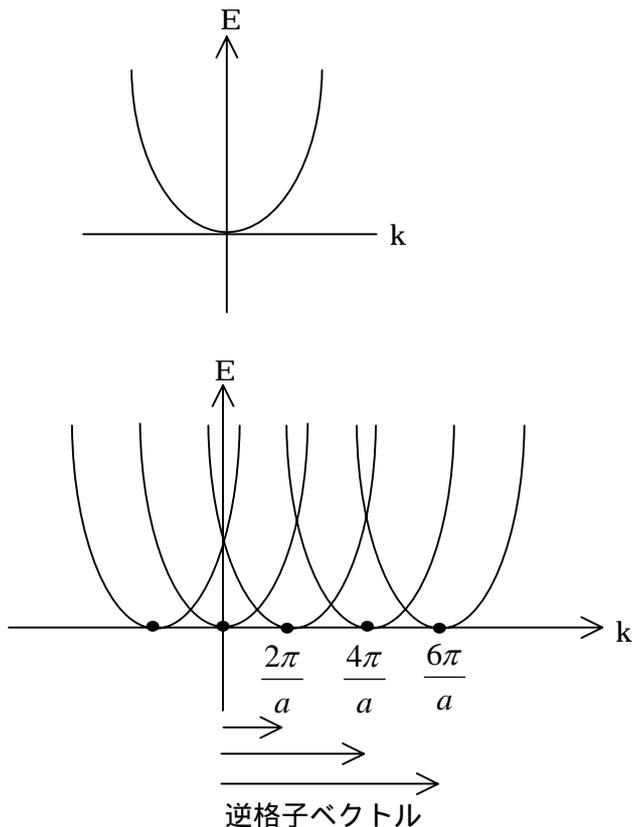
結晶を構成する原子の数

逆格子点

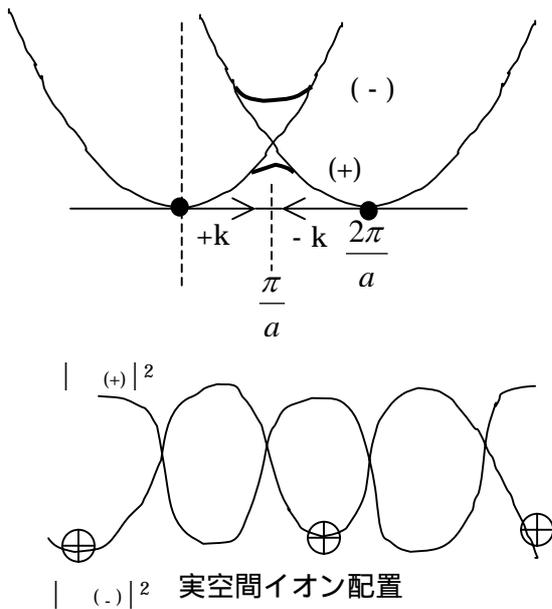
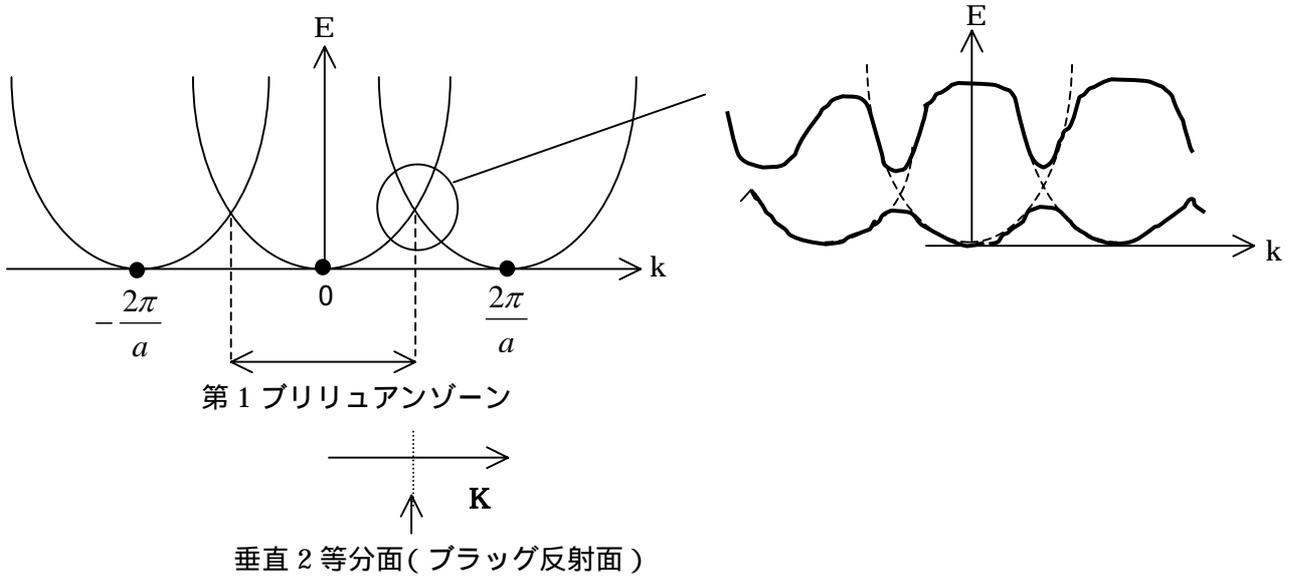


第1ブリリュアンゾーンの中に  
N個(スピンをいれれば2N個)の  
状態がある。

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

$$\psi_{(+)} = e^{ikx} + e^{-ikx}$$

$$= e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x}$$

$$= 2 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

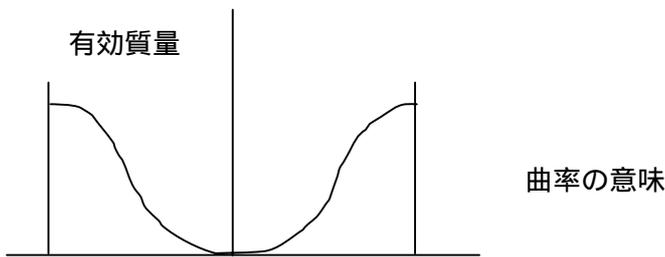
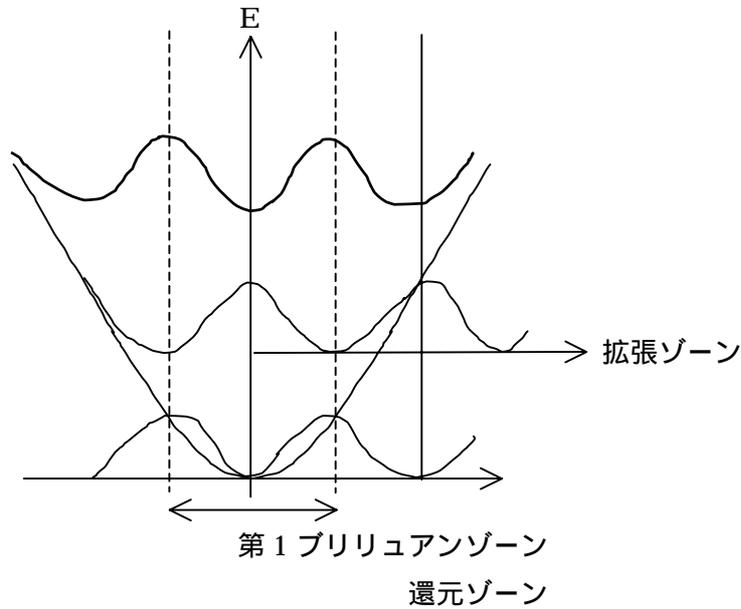
$$\psi_{(-)} = e^{ikx} - e^{-ikx}$$

$$= e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x}$$

$$= 2i \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

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

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



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  $\omega$  をおきかえる

有効質量

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

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

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

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

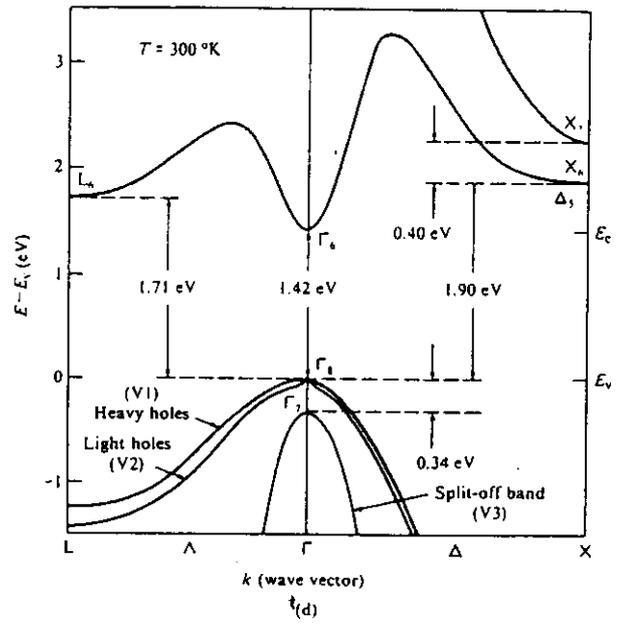
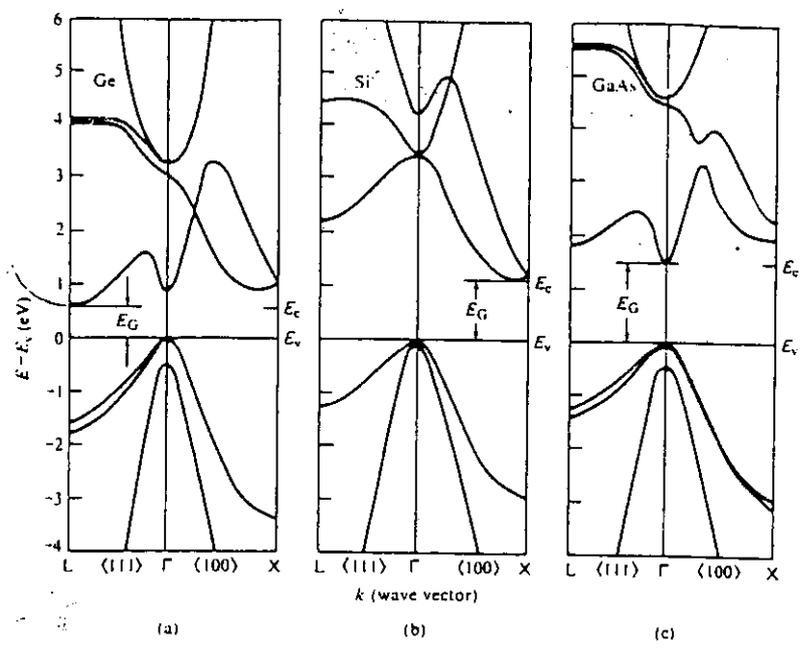
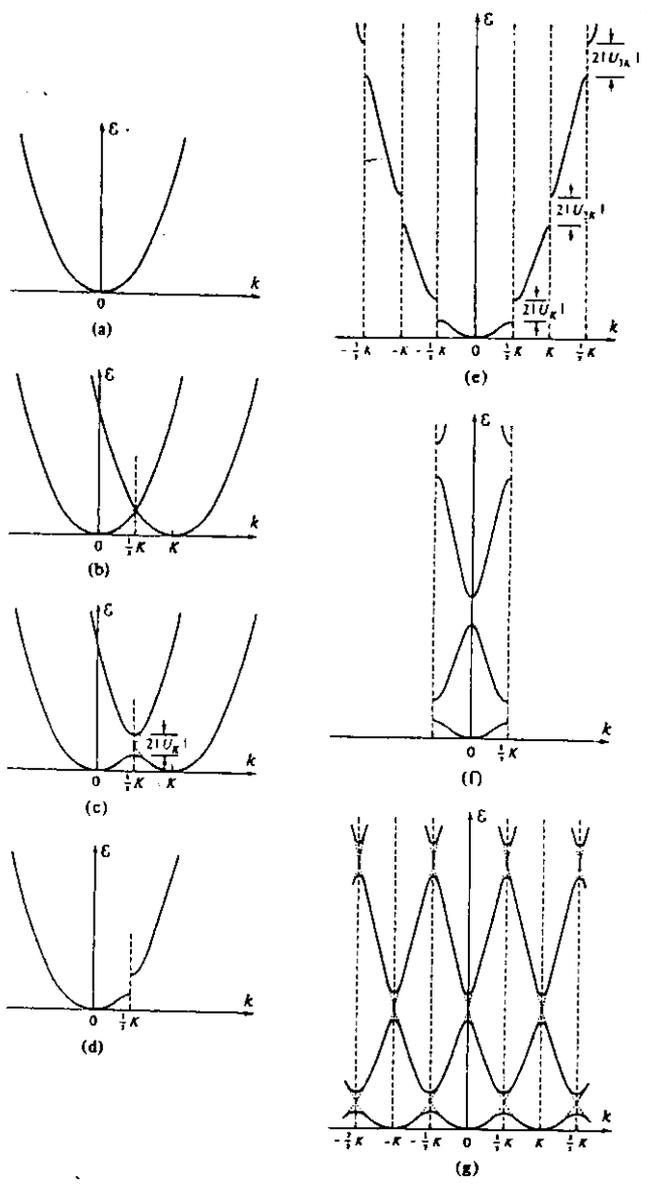
$$m^* = \hbar^2 \left( \frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}$$



$m^* > 0$  電子



$m^* < 0$  正孔 (ホール)



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

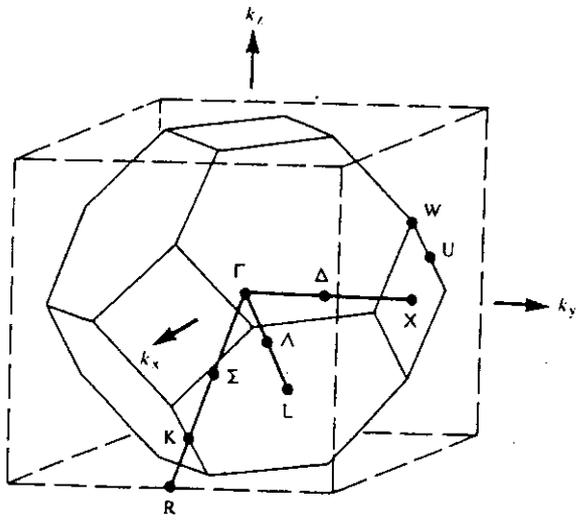


Fig. 3.12 First Brillouin zone for materials crystallizing in the diamond and zincblende lattices. (After Blakemore.<sup>[1]</sup> Reprinted with permission.)

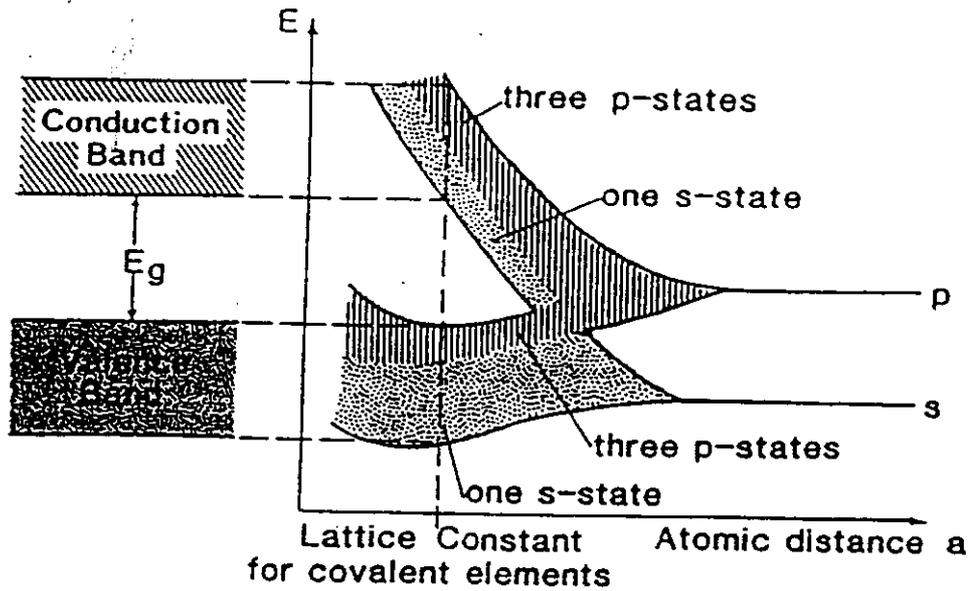


Figure 2.1. Sharp energy levels, widening into bands, and band overlapping with decreasing atomic distance for covalent elements such as Ge.<sup>10</sup>

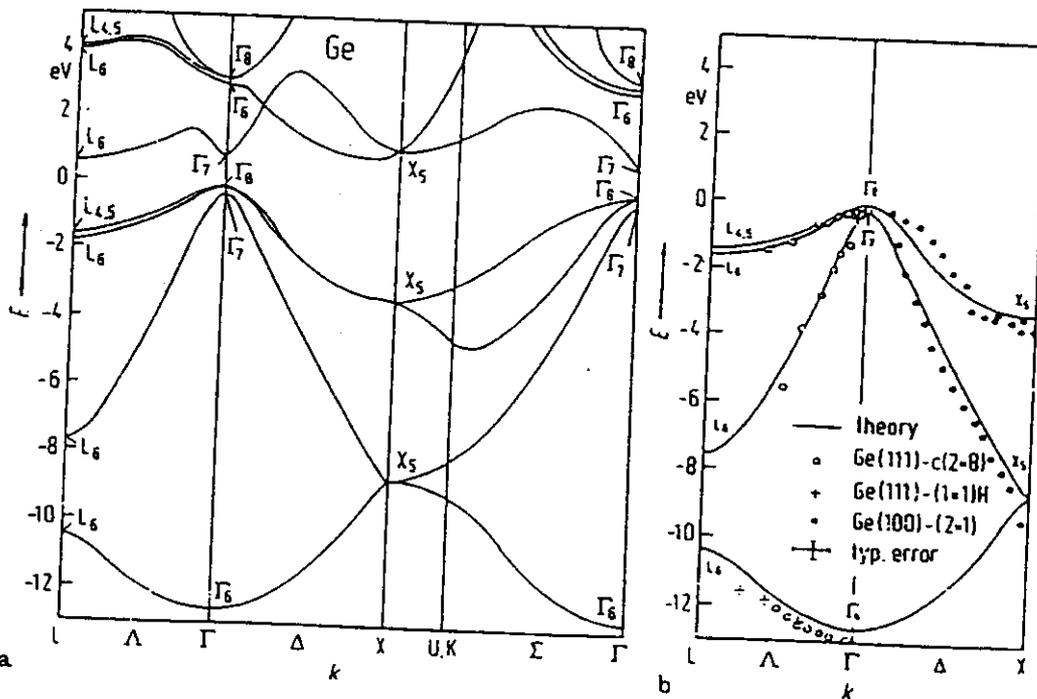


Figure 2.2. (a) Band structure of Ge obtained by a non-local pseudopotential calculation including spin orbit interaction,<sup>11</sup> (b) comparison of the calculated valence bands with angular resolved photoemission data.<sup>12</sup>

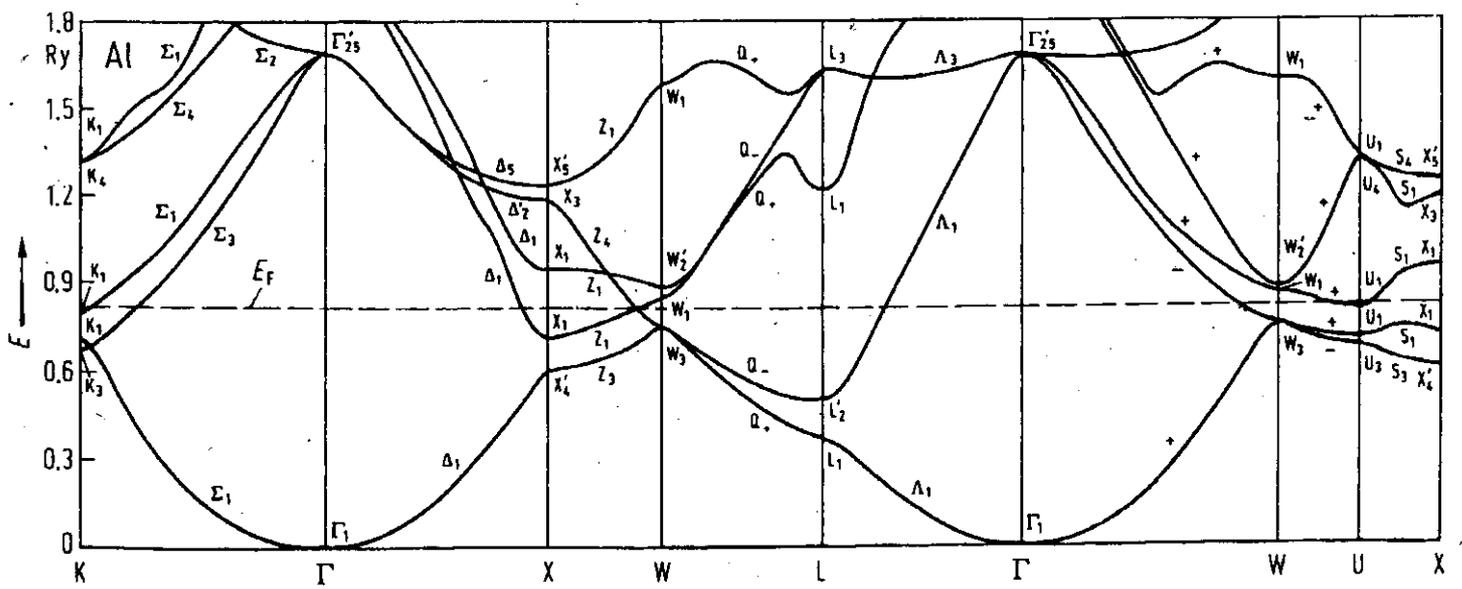


図 5 Al のバンド図

Density of states

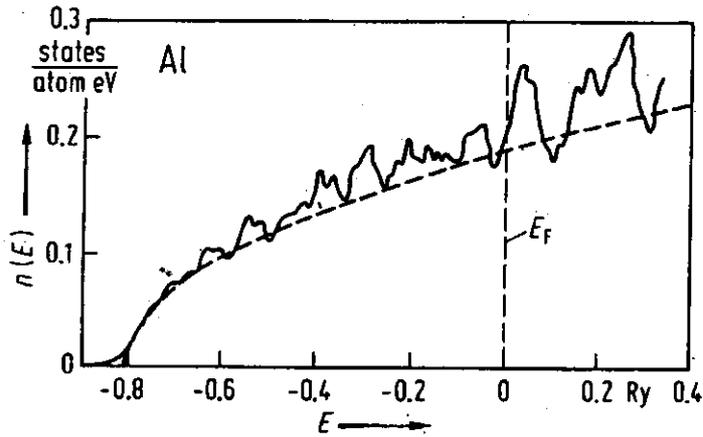


Fig. 8. Al. Density of states calculated from the band structure in Fig. 3. Al [67Sno2].

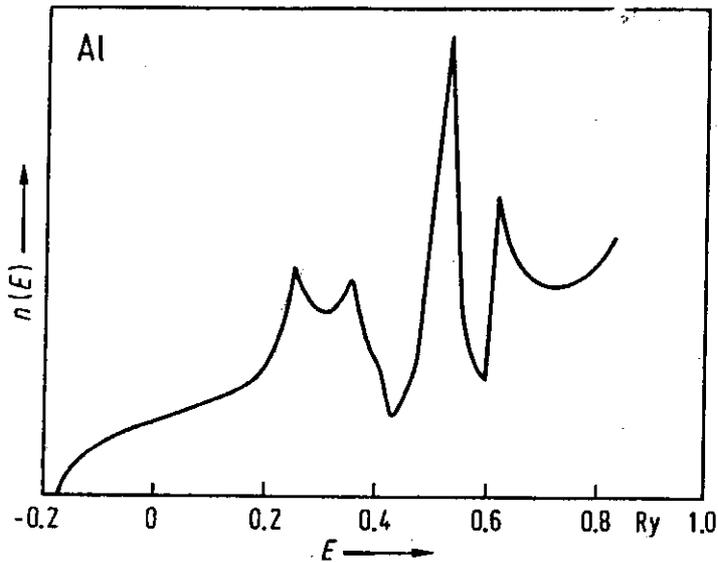


Fig. 9. Al. Density of states calculated from the energy bands in Fig. 4. Al [71Sch7].

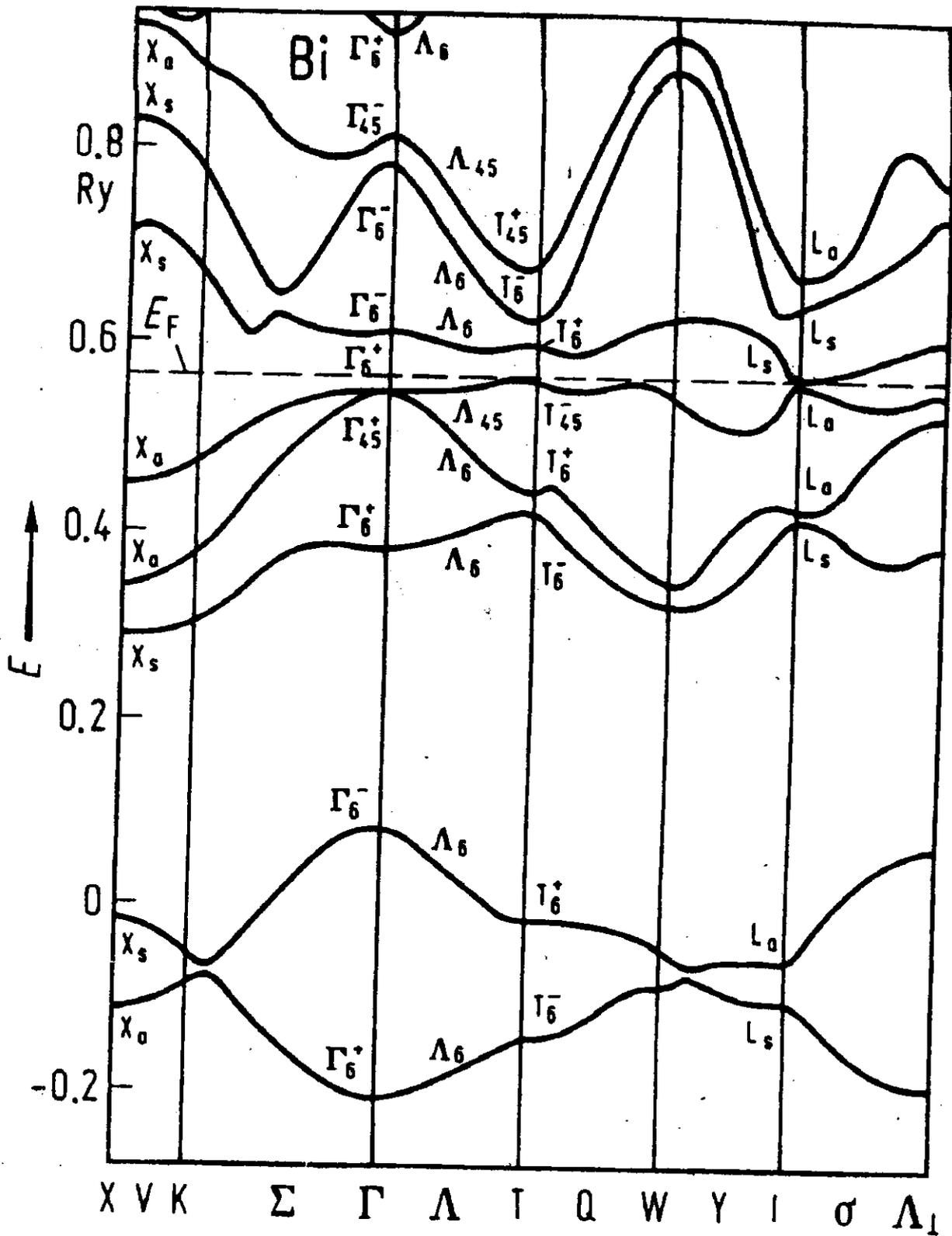


図4 Biのバンド図

金属、半導体 絶縁体の違いは？