

### 2.1.5 強束縛近似

自由空間の連続エネルギーに格子ポテンシャルによる干渉効果によってエネルギーギャップというスリットが入った、と捉えるほとんど自由な電子の近似に対して、空間的に局在して離散的な原子軌道エネルギー準位が、隣接サイト間の (ここでは単位胞を「サイト」と称する) トンネルにより広がりを持ち、バンドを形成する、というのが強束縛近似 (tight-binding approximation, TBA) の考え方である。

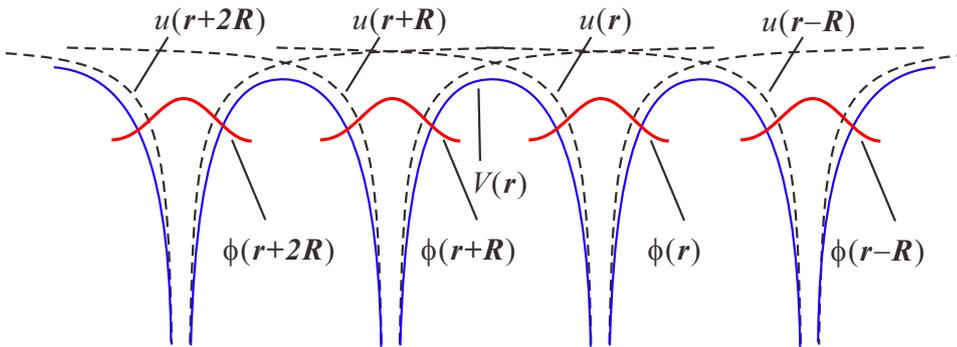


図2.4 強束縛近似の説明図. 青線の周期ポテンシャルは、破線の原子ポテンシャルの和である. 赤線で示された原子局在関数の線形和をブロッホ関数形に書く.

基本的な考え方を図2.4に示した. 1サイトの電子に対するハミルトニアンを

$$\mathcal{H}_a = \hat{T} + u \quad (2.12)$$

とする.  $\hat{T}$ ,  $u$  は, それぞれ運動エネルギーとサイトポテンシャルである.  $i$  サイトの格子点位置を  $\mathbf{R}_i$  として,  $\mathbf{R}_i$  にサイトがある時の  $\mathcal{H}_a$  の座標表示を  $\mathcal{H}_a(\mathbf{R}_i) = \hat{T} + u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  と書く.  $\mathbf{R}_i$  が原点の時の規格直交固有関数系を  $\{\phi_n\}$ , すなわち,

$$\mathcal{H}_a(\mathbf{R}_i)\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = \epsilon_n\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (2.13)$$

とする.  $n$  はサイト局在ポテンシャルによる離散準位の指数である.  $u$  のオーバーラップにより得られた周期ポテンシャルを  $V(\mathbf{r})$  とすると, 全体のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \hat{T} + V(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

である. 図2.4のように  $u$  を並べて生じる周期ポテンシャルに対する解を考える. 簡単のため, 隣接サイトの  $\phi_n$  間の直接のオーバーラップ (重なり積分) はないものとする ( $\langle \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle = \delta_{ij}$ ). また,  $\mathcal{H}$  による  $n$  の異なる状態からの混じりも無視できるとすると, 全体の波動関数は  $\phi_n$  の線形結合で書ける. サイトの同等性から, 系のサイト数を  $N$  として, 各係数は  $c/\sqrt{N}$ ,  $|c| = 1$ ,  $c$  は  $\mathbf{r}$  に対して定数, の形になるべきである. 一方, 全サイトの和を取ると, 関数は Bloch 型になっている必要がある. 以上の要請から, 次のようにすべきであることがわかる.

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{N}} \left[ \sum_i e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right]. \quad (2.15)$$

最後の  $[\dots]$  の部分は, 格子周期関数になっているので, 全体として Bloch 型になっていることが確認される.

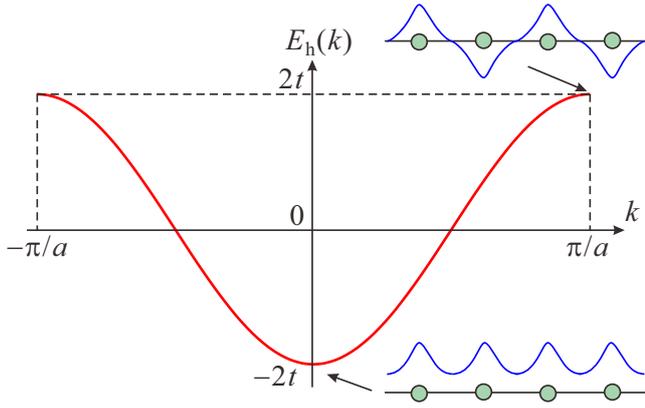


図 2.5 1次元強束縛近似で、隣接サイト間だけ  $t$  の飛び移り積分があるとした時のコサインバンド分散関係。模式的に描いたのは、バンドの底と頂上で隣接波動関数がどのような位相で重ね合わされているか、の図。

この  $\psi_{n\mathbf{k}}$  で  $\mathcal{H}$  の期待値 (エネルギー期待値) を取ると、

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \mathcal{H} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle &= N^{-1} \sum_{i,j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \langle \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | [\hat{T}_r + V(\mathbf{r})] | \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle \\
 &= N^{-1} \sum_{i,j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \langle \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | [\hat{T}_r + u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + V(\mathbf{r}) - u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] | \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle \\
 &= \epsilon_n + N^{-1} \sum_{i,j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \langle \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | [V(\mathbf{r}) - u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] | \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle \\
 &= \epsilon_n + \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \langle \phi_n(\mathbf{r}) | [V(\mathbf{r}) - u(\mathbf{r})] | \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

2行目から3行目では、 $\hat{T}_r + u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  が  $i$  サイトの原子ハミルトニアンであることを用い、再び重なり積分を無視している。3行目から4行目では、 $\mathbf{r}$  で無限積分することから、各項について  $\mathbf{R}_i$  を原点に座標を取り直して同じ項の  $N$  倍にして規格化定数とで1となることを使った。以上から、結晶ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  と孤立ポテンシャル  $u(\mathbf{r})$  の差を  $v(\mathbf{r}) \equiv V(\mathbf{r}) - u(\mathbf{r})$  と書くと、

$$E_n(\mathbf{k}) = \epsilon_n + \langle \phi_n(\mathbf{r}) | v(\mathbf{r}) | \phi_n(\mathbf{r}) \rangle - \sum_{\mathbf{R}_j \neq 0} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} t_n(\mathbf{R}_j), \tag{2.17}$$

ただし、飛び移り積分 (hopping integral)  $t_n(\mathbf{R}_j)$  は

$$t_n(\mathbf{R}_j) \equiv -\langle \phi_n(\mathbf{r}) | v(\mathbf{r}) | \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle \tag{2.18}$$

と定義される。

簡単のため、1次元系で考えることにし、飛び移り積分が、隣接サイト間でのみ値  $t$  を持つ、と近似すると、(2.17) は格子定数を  $a$  として  $R_j = \pm a$  のみの和となるので

$$E_n(k) = \epsilon_n - \alpha_n - t(e^{ika} + e^{-ika}) = \epsilon_n - \alpha_n - 2t \cos ka \tag{2.19}$$

とコサイン型のバンドが得られる。 $\alpha_n \equiv -\langle \phi_n(r) | v(r) | \phi_n(r) \rangle$  は孤立ポテンシャルから結晶ポテンシャルへ変わった事によるオンサイトのエネルギー変化で結晶場 (crystal field) の寄与と呼ばれる。

図 2.5 に、このコサインバンドの様子を示した。NFEA の場合は、バンドの底  $k = 0$  から始まって、バンド端へ進むにつれて摂動が強くなったが、強束縛近似では出発点はバンド中央であり、例えば  $a$  を固定して  $t$  を変化させて摂動として考えたとすると、フラットなバンドからバンドが広がって図 2.5 の状態になったことになる。

この時、バンドの底では、(2.19) からわかるように、定在波状態となっており各原子の局在波動関数は図中に模式的に示したように同位相で足しあわされている。これに対してバンド頂上では同様に (2.19) より、やはり定在波状態であるが、隣接状態は逆位相になっている。これらの特徴は、縮退した2重量子井戸間にトンネルマトリクス  $t$  を導入した場合や2原子分子と全く同じで、逆位相で足しあわされた反結合性軌道 (anti-bonding orbital) がエネルギーが高くなり、同位相の結合性軌道 (bonding orbital) がエネルギーが下がる (すなわち準位間反交差) ことに対応している。

## 2.2 バンド構造の測定, 計算

エネルギーバンド構造, すなわち第一ブリュアンゾーンでのエネルギー分散関係の, 物質科学, 工学にとっての重要さは言を俟たない. 前節の2つの極限からの見方は, バンド概念を理解したり更にはそこで生じる現象について一般的な物理的視点を得るには有用であるが, 実験データを定量的に解析したり, 現実の材料を選択して所望の素子を設計したりするためには, バンド構造を実験及び理論計算を用いて必要な精度まで得ておかななくてはならない.

バンド構造も, 光学応答, ホットエレクトロン特性などが問題の場合には, 広い結晶波数の範囲で分散がどのようになっているかが重要であるが, 光学応答でも, バンド端からの発光や, 励起子などの問題, 低い電場に対する電気伝導などについては, バンドの端の分散を精密に知ることが必要になる. 前者を「大域的バンド構造」, 後者を「バンド端構造」と呼ぼう. それぞれについて得るための, 代表的な実験的, 理論的な手法を紹介する. 実験の測定値に直接よらずに計算する「第一原理計算」の手法の一つを付録2Aで紹介する.

### 2.2.1 大域的バンド構造測定: 角度分解光電子分光法

近年著しく分解能が向上し, 大域的なバンド構造を直接的に実験的に得る手段として角度分解光電子分光法 (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) がある.

まず, 右に示したのが, 光電子分光 (photoemission spectroscopy) の概念図である. 真空準位を基準とした光電子のエネルギーを  $E^\nu$ , フェルミ準位  $E_F$  を基準とする電子の結合エネルギーを  $E_B$ , 光のエネルギーを  $h\nu$ , 測定物質の仕事関数を  $\phi$  とすると, 右に示した光吸収過程においてエネルギー保存則

$$E^\nu = h\nu - \phi - E_B \quad (2.20)$$

が成立する. 実験で測定されるのは,  $E_{\text{kin}} = \phi + E^\nu$  であり, むしろ関係は簡単で,

$$E_B = h\nu - E_{\text{kin}} \quad (2.21)$$

より, 結合エネルギーが求められる. 以上の光電子分光法では放出光電子は角度によらず集められたので, 結局状態密度が求められる.

光電子放出過程において, 表面に平行な結晶波数成分  $\mathbf{k}_\parallel$  と逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  を加えたものは保存される. 始状態の波数を  $\mathbf{k}_i$ , 真空中に取り出された電子波数を  $\mathbf{k}_f$  とすると,

$$(\mathbf{k}_i + \mathbf{G})_\parallel = \mathbf{k}_{f\parallel}. \quad (2.22)$$

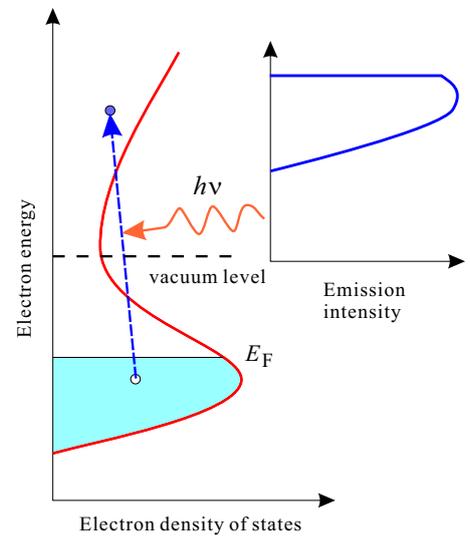
エネルギー保存則は

$$E_i(\mathbf{k}_i) + h\nu = E_f(\mathbf{k}_i) = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_0} + \phi \quad (2.23)$$

である. 仕事関数  $\phi$  と結晶内の終状態の分散関係  $E_f(\mathbf{k})$  が既知であれば, これらから分散  $E_i(\mathbf{k})$  を求めることができる. ここで,  $E_f(\mathbf{k})$  を自由電子分散関係で近似することが良く行われる. ただし, この引数の波数は結晶波数であるから, この近似でのエネルギー保存則 (2.23) は,

$$E_i(\mathbf{k}_i) + h\nu = \frac{\hbar^2(\mathbf{k}_i + \mathbf{G})^2}{2m_0} + V_0 = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_0} + \phi \quad (2.24)$$

となる. これでも, 「結晶内自由電子」のゼロ運動エネルギー位置 (ポテンシャル)  $V_0$  が不明であるが, 様々な実験結果の解釈がコンシステントになるように決めることが行われる.



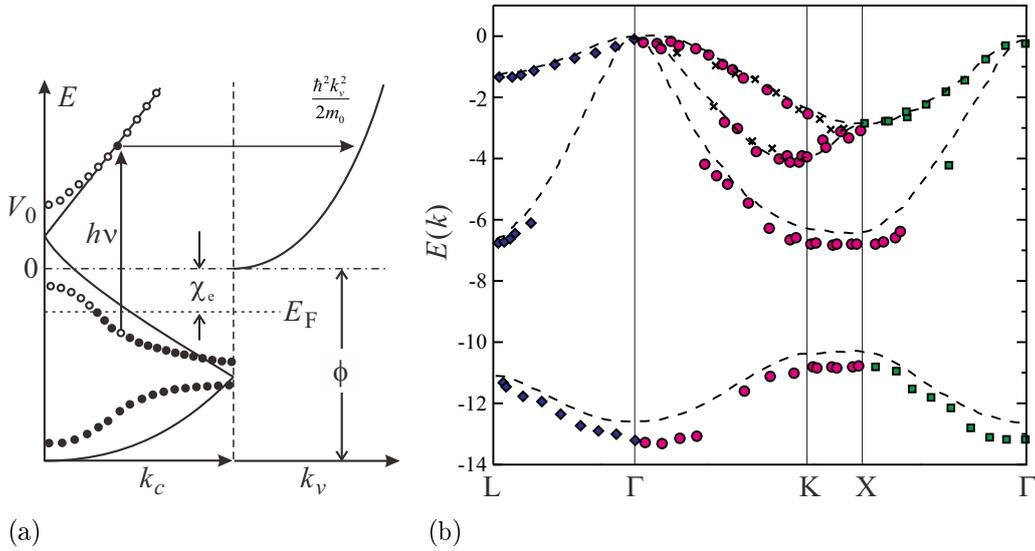


図 2.6 (a) ARPES において、分散関係を求めるための手続きの模式図. (b) GaAs について、垂直放出法により求めたバンド構造.

この手法により、最も簡単に分散関係を得るには、表面に垂直方向に放出される光電子のみを測定する手法もある。この場合は、 $\mathbf{k}_{\parallel} = 0$  より、エネルギー保存則は

$$E_i(\mathbf{k}_i) + h\nu = \frac{\hbar^2 |(\mathbf{k}_i + \mathbf{G})_{\perp}|^2}{2m_0} + V_0 = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_0} + \phi \quad (2.25)$$

となり、

$$|(\mathbf{k}_i + \mathbf{G})_{\perp}| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_0} + \phi - V_0 \right)} \quad (2.26)$$

より、 $\mathbf{k}_i$  また、分散を求めることができる。

## 2.2.2 大域的バンド構造計算：(経験的) 擬ポテンシャル法

擬ポテンシャル (pseudo potential) 法は、Bloch 関数の格子周期関数部分を平面波展開し、展開係数を求めることで、波動関数を得ようというものである [2, 3]。その際、原子核近傍のポテンシャルが強く、高い波数の平面波を多く要するところを、なだらかなポテンシャル (擬ポテンシャル) で代用し、バンドを与える波動関数の裾の部分は元のポテンシャルと同じになるようにする。経験的な擬ポテンシャル法では、更に実験値を援用することで擬ポテンシャルパラメーターを得る。極めて少ないパラメーターで ARPES の結果などを再現することができる。

周期ポテンシャル  $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  ( $\mathbf{R}$  は格子ベクトル) 中の定常 Schrödinger 方程式

$$\mathcal{H}\psi(\mathbf{r}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

の解、バンド指数を省略した Bloch 関数を

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

と書く。格子周期関数  $V(\mathbf{r})$ ,  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  を逆格子  $\mathbf{G}$  を用いてフーリエ展開し、

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} \quad (2.29)$$

とする。(2.28), (2.29) を (2.27) へ代入することで、

$$\sum_{\mathbf{G}} \left[ \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - E \right\} C_{\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} C_{\mathbf{G}'} \right] e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = 0.$$

$\mathbf{G}$  の和の各項が 0 でなければならないから

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[ \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 - E \right\} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} \right] C_{\mathbf{G}'} = 0 \quad (2.30)$$

という  $\{C_{\mathbf{G}}\}$  の連立方程式が得られ、自明でない解を持つための条件は

$$\left| \left[ \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - E \right\} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} \right]_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \right| = 0 \quad (2.31)$$

である。現実の 3 次元結晶に対して (2.30) の展開が完全に行えれば (2.31) の永年方程式を解くことで、結晶中のバンド構造  $E(\mathbf{k})$  を求めることができる。式 (2.31) より計算に必要なものは、周期ポテンシャルのフーリエ展開係数  $V_{\mathbf{G}}$  である。

擬ポテンシャル法 (pseudo potential method) は、有効な  $V_{\mathbf{G}}$  を次のような考えに基づき計算する。

(1) まず、半導体の性質を議論する上で重要なのは、フェルミ準位を挟む価電子帯と伝導帯である。これらは、構成原子の最外殻電子が形成しており、内殻の電子は原子核周辺に強く局在しているので、結晶周期ポテンシャルに絡り込み、外殻電子に対して、上記の永年方程式を適用する。

(2) 以下が、擬ポテンシャル法特有の部分である。 $V(r)$  は原子核近傍では核からの距離を  $r$ 、原子番号を  $Z$  として

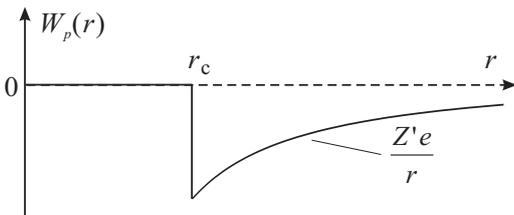
$$V(r) = Ze/r$$

で、問題となる外殻電子も原子核近傍では強く波打っている (振幅の空間変調が大きい)。一方、核より遠い地点では、これら内殻の電子 ( $Z_c$  個としよう) によってポテンシャルの遮蔽が生じ、有効原子番号は  $Z' = Z - Z_c$  へと減少する。更に Coulomb 相互作用を平均場近似などで取り込んだとすると、遮蔽によって  $r$  に対して  $r^{-1}$  よりも速くポテンシャルは弱くなり、波動関数の波打ちも比較的弱い。バンド構造は、隣接サイトの局在波動関数との重なりによって生じており、現実にはこのポテンシャルの弱い部分で決まっている。

このような  $V(r)$  をそのままフーリエ展開すると、核付近の強い空間変化によって多量の高周波成分が入ってくるが、上の考えに基づけば、これらはバンド構造には関係しない。これら  $V_{\mathbf{G}}$  は、その計算自身が無駄である上に、(2.31) の永年方程式に入り込むことで、バンド構造計算を困難にしている。

そこで、核付近を単純化し、波動関数の裾野付近を再現するような「擬ポテンシャル」を探し、これについて  $V_{\mathbf{G}}$  を求めて (2.31) を解こう、というのが擬ポテンシャル法の基本的な考え方である。

最も簡単なものとして例えば左図のように



$$W_p(r) = 0 \quad (r < r_c), \quad W_p(r) = Z'e/r \quad (r \geq r_c) \quad (2.32)$$

とすると、 $r_c$  を適当に取れば、最外殻電子波動関数の裾野部分を近似しつつ、固有エネルギーを維持し、また、イオンコア付近のポテンシャルは小さく、小さな波数展開で近似できる擬ポテンシャルを構成できる。上を単位胞位置  $\mathbf{R}_j$  について加えることで

結晶の擬ポテンシャル

$$V_p(\mathbf{r}) = \sum_{j,\alpha} W_p^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \boldsymbol{\tau}_\alpha) \quad (2.33)$$

が得られる。ここで、 $\alpha$  は単位胞を形成する各原子を指定する指数で、 $\boldsymbol{\tau}_\alpha$  は単位胞の基準位置からの各構成原子の相対位置ベクトルである。

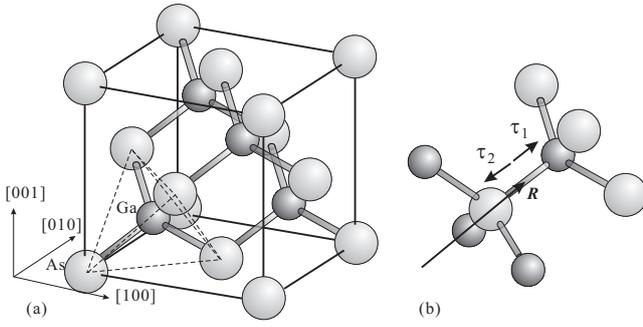


図 2.7 (a) 閃亜鉛鉱型結晶の単位胞 (GaAs) の例。ダイヤモンド構造で、格子点を III 族 (Ga) 原子と IV 族 (As) 原子が交互に占める。破線で示した正四面体を取ると、頂点に As、中心部に Ga が来る。(b) 基本胞は Ga と As を 1 個ずつ含む。(a) の単位胞の一辺を  $a$  とし、格子点を Ga と As の中点に取ると、Ga と As の位置ベクトルは格子点からそれぞれ  $(a/8)(1, 1, 1)$ ,  $(-a/8)(1, 1, 1)$  である。

	$v_p^s(111)$	$v_p^s(220)$	$v_p^s(311)$	$v_p^a(111)$	$v_p^a(200)$	$v_p^a(311)$
Si	-2.856	0.544	1.088	0	0	0
Ge	-3.128	0.136	0.816	0	0	0
GaAs	-3.128	0.136	0.816	0.952	0.68	0.136
CdTe	-2.72	0	0.544	2.04	1.224	0.544

表 2.3 代表的半導体の、特に光反射実験結果と一致するようにして求めた擬ポテンシャル形状因子。単位は eV。値は、M L. Cohen and T. K. Bergstresser Phys. Rev. **141**, 789 (1966) より。

格子と同じ周期性を持つポテンシャル (2.33) のフーリエ変換は、波数が逆格子点  $\mathbf{K}$  となる成分のみである。

$$\begin{aligned}
 v_p(\mathbf{K}) &= \int \sum_{j,\alpha} W_p^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \boldsymbol{\tau}_\alpha) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \frac{d\mathbf{r}}{V} \\
 \mathbf{r}' &\equiv \mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \boldsymbol{\tau}_\alpha, \quad N: \text{単位胞数}, \quad \Omega: \text{単位胞体積}, \quad \text{として}, \quad e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_j} = 1 \text{ より} \\
 &= \frac{1}{N} \sum_j e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_j} \sum_\alpha e^{-i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_\alpha} \frac{1}{\Omega} \int_\Omega W_p^\alpha(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}'} d\mathbf{r}' = \sum_\alpha e^{-i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_\alpha} \frac{1}{\Omega} \int_\Omega W_p^\alpha(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}'} d\mathbf{r}', \\
 &= \sum_\alpha e^{-i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_\alpha} w_p^\alpha(\mathbf{K}). \tag{2.34}
 \end{aligned}$$

$w_p^\alpha(\mathbf{K})$  は (2.32) のフーリエ変換であり、原子種  $\alpha$  すなわち核ポテンシャルの強さや形状には依存するが結晶形には依らず、形状因子 (form factor) と呼ばれる。これに対して  $e^{-i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_\alpha}$  は、原子種の空間配置 (結晶形) のみに依存し、これを構造因子 (structure factor) と呼ぶ。この分離により、実験値を使った類似結晶からの類推が可能になる。

閃亜鉛鉱構造の場合図 2.7(b) より  $\boldsymbol{\tau}_1 = -a(1/8, 1/8, 1/8) = -\boldsymbol{\tau}_2 \equiv \boldsymbol{\tau}$  と書くことができるので、(2.34) は

$$\begin{aligned}
 v_p(\mathbf{K}) &= e^{i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_1} v_p^1(\mathbf{K}) + e^{-i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_1} v_p^2(\mathbf{K}) = (v_p^1 + v_p^2) \cos \mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau} + (v_p^1 - v_p^2) \sin \mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau} \\
 &= v_p^s(\mathbf{K}) \cos \mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau} + v_p^a(\mathbf{K}) \sin \mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau} \tag{2.35}
 \end{aligned}$$

となる。ここで、形状因子の  $v_p^s$  と  $v_p^a$  はそれぞれ、 $v_p$  の対称成分、反対称成分、余弦/正弦関数部分が構造因子である。Si, Ge などダイヤモンド構造の場合、閃亜鉛鉱構造で  $v_p^1 = v_p^2$  とすれば良く、 $v_p^a = 0$  となる。

擬ポテンシャルの具体形は、形状因子の計算に必要な。が、ここで、具体形から演繹的に形状因子を計算するのではなく、むしろ光学測定などの実験結果に合うように、形状因子をフィッティングパラメーターとして決めてしまおう、というのが経験的擬ポテンシャル法 (empirical pseudo potential method) である。

### 2.2.3 ダイヤモンド型、閃亜鉛鉱型半導体の大域的バンド構造

ダイヤモンド構造の場合、 $v_p^a(\mathbf{K}) = 0$  であり、擬ポテンシャルを考えていることから、 $|\mathbf{K}|$  の小さな逆格子点について  $v_p^s(\mathbf{K})$  を計算すればよい。 $|\mathbf{K}| \leq \sqrt{11}$  を考えることにすると、??頁に示した  $a\mathbf{K}/2\pi = (000), (111), (200), (220), (310)$  およびその要素の符号を変えたもの 51 個が該当する (以下、しばらくベクトル要素間のコンマを省略する)。従って、式 (2.30) 左辺の行列のサイズは  $51 \times 51$  である。

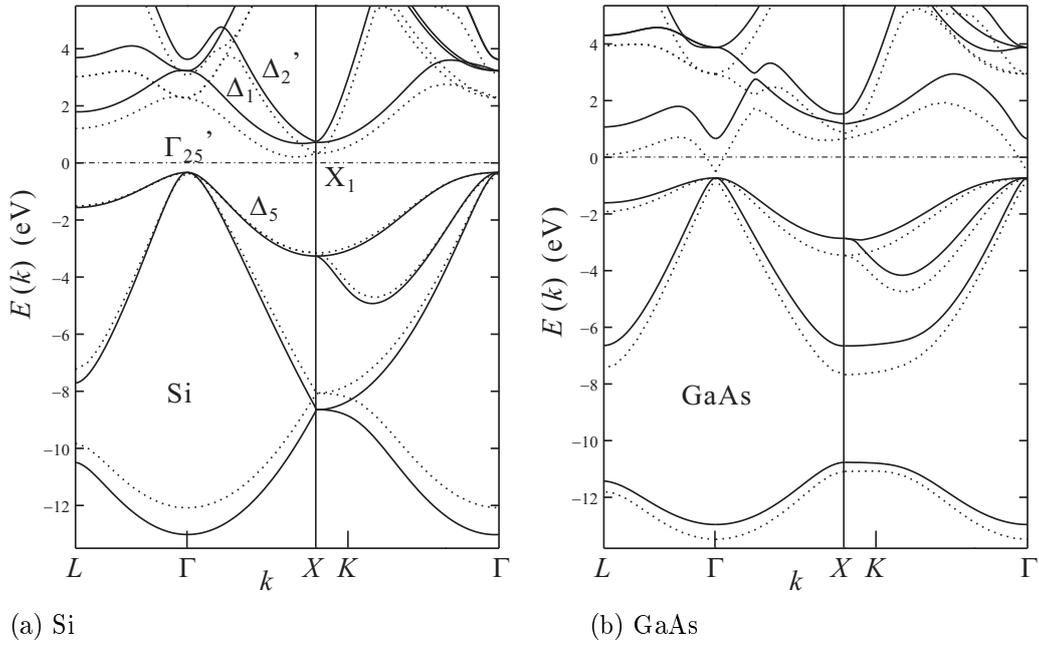


図 2.8 表 2.3 の形状因子により求めたそれぞれ (a) Si, (b) GaAs のバンド構造の展開図 (実線). 点線は第一原理バンド計算でも最も簡易なもの 1 つ, Linear Muffin-Tin Orbital (LMTO) 法の結果である. 2 種類の結果は伝導帯頂上で一致させている. フェルミ準位位置を  $E(k) = 0$  に取った.

ポテンシャルは逆格子点  $\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2$  間の要素中に  $V_{\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2}$  として現れるが,  $\mathbf{K}_1 = \mathbf{K}_2$  のポテンシャル対角要素はエネルギーの一樣シフトを生じるのでゼロとする. また,  $|\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2| \equiv |\Delta\mathbf{K}|$  が  $\sqrt{11}$  よりも大きな項もゼロとする. 原子ポテンシャルは (2.32) のように回転対称とすると, そのフーリエ変換である形状因子も波数の絶対値のみの関数であるから  $\sqrt{11}$  以下では, (111), (200), (220), (311) の形状因子がわかれば良い. このうち, (200) は構造因子  $\cos \mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\tau}$  が零となるので考える必要がなく, 零と置く. 最終的にそれ以外の 3 つの形状因子のみが必要である. そこで, Si, Ge について適当に内殻電子をカバーしてエネルギー固有値から得られる物理量が実験値と一致するように形状因子を決める. 更にパラメーターを減らしたい場合は, 例えば (2.32) の  $r_c$  を決め, これより  $v_p^s(\mathbf{K})$  を計算し, 実験と一致するように繰り返して最適値を決定する. 表 2.3 に示したのは, ダイヤモンド構造, 閃亜鉛鉱構造の代表的半導体について擬ポテンシャル形状因子の例で, Si, Ge については特に光反射のデータと一致するように 3 つのパラメーター  $v_p^s(\mathbf{K})$  を決定した.

閃亜鉛鉱型半導体についても同様に決めれば良いが,  $v_p^s(\mathbf{K})$  が有限となりパラメーターの数が増えるため, 補助的な方法を使うことも考えられ, 表 2.3 の GaAs の場合, 周期律表上で Ge を挟んだ形をしているため,  $v_p^s(\mathbf{K})$  については Ge の値を用いている. 非対称項は (2.35) より  $\sin \mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\tau}$  に比例するので, (220) については寄与がなく, (110), (200), (311) が対象となる. これらについて, 光学測定の結果を再現するように決定した結果が表 2.3 である. II-VI 族の CdTe の場合も同様に,  $v_p^s(\mathbf{K})$  として Sn (灰色スズ) の値を用いて求めている.

以上で  $v_p(\mathbf{K})$  が求まったので, これを (2.31) の, 今の場合  $51 \times 51$  行列の固有値問題を解いて  $E(\mathbf{k})$  を求める. このようにして計算した大域的バンド構造について図 2.8 に示した.

以上の計算を見てわかるように, この計算には, バンド構造の上で重要なスピン軌道相互作用が考慮されていない. このため, 計算結果では, 特に価電子帯頂上付近で, 3 つのバンドが縮退している. スピン軌道相互作用を入れて擬ポテンシャル法計算をすることももちろん可能であり, 3 つの内 1 つはこれによって下に離れる. 図 2.9 の Ge の計算ではスピン軌道相互作用が取り入れられており, 価電子帯頂上でスピン軌道分裂が観察される.

以上のようにして求めた代表的ダイヤモンド型, および閃亜鉛鉱型半導体の Si, GaAs, Ge のバンド構造を, 図 2.8, 図 2.9 に示した. Si の伝導帯の底は, X 点近傍にあるが, 良く見ると X 点よりも若干第 1 ブリュアンゾーン内部に位置している. GaAs は  $\Gamma$  点, Ge は L 点にある. 従って, 等エネルギー面を伝導帯について描くと, 良く知られているように, 模式的には図 2.10 のように表せる. 元のグラフを見れば, かなりこれが誇張した表現になってい

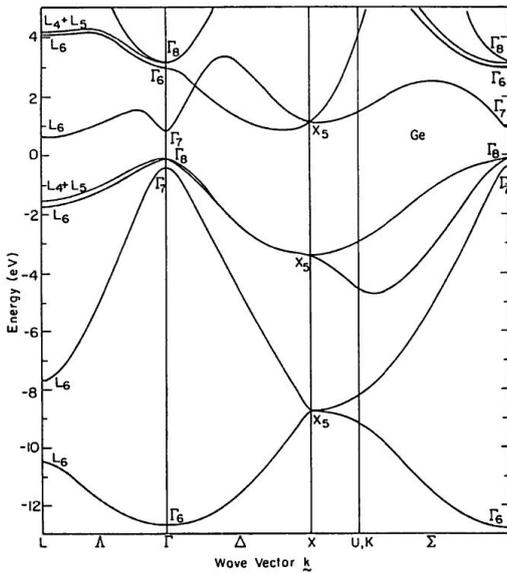


図 2.9 半経験的擬ポテンシャル法で計算した Ge の大域的バンド構造. スピン軌道相互作用を考慮しているため, 価電子帯頂上でスピン軌道分裂が見られる. 文献 [2] より.

ることがわかるであろう.

Si では第 1 ブリュアンゾーン内に 6 つの底が存在し, これらは谷 (valley) と呼ばれる. 伝導帯側にフェルミ準位が来た場合, 谷の数だけのフェルミ面が生じるので, フェルミ面上での積分を行う場合などには注意が必要である. GaAs では谷は 1 つだけ  $\Gamma$  点にあり, 有効質量も等方的である. Ge は L 点が谷であり, L 点は  $[\pm 1, \pm 1, \pm 1]$  方向に合計 8 点あるので, 谷も 8 個になるが, それぞれの谷は隣接ブリュアンゾーンで中央から分け合うことになるので, 実質的な谷の数は 4 である.

## 2.2.4 バンド端構造 : 有効質量

バンドの端, エネルギーギャップ領域との境目付近のバンド構造は, 半導体物理, 工学にとって極めて重要である. これを有効質量 (effective mass) という概念で扱うことが多く, 人間の考察にとっては非常に有用である. 有効質量近似については, 次週で扱うが, ここで, 有効質量の定義を導入しておく.

ブロッホ電子波動関数  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  が, エネルギー分散関係  $E_n(\mathbf{k})$  を持つとすると, その群速度は

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \hbar^{-1} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) \quad (2.36)$$

で与えられる. 従って, 加速度は

$$\frac{d\mathbf{v}_n}{dt} = \frac{d\mathbf{k}}{\hbar dt} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} (\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})) = \frac{\nabla_{\mathbf{k}}}{\hbar^2} \sum_{j=x,y,z} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial k_j} F_j \quad (2.37)$$

で与えられる.  $\mathbf{F} = d\mathbf{p}/dt = \hbar d\mathbf{k}/dt$  は, 「力」を表すベクトルである.

$$\left( \frac{1}{m^*} \right)_{ij} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \quad (2.38)$$

と定義すると, (2.37) は,

$$\frac{dv_i(\mathbf{k})}{dt} = \sum_j \left( \frac{1}{m^*} \right)_{ij} F_j \quad (2.39)$$

と書ける. (2.39) の形から,  $1/m^*$  を逆有効質量テンソルと呼ぶ. 有効質量テンソル (effective mass tensor)  $m^*$  は, この逆行列として定義される.

$$F_i = \sum_j m_{ij}^* \frac{dv_j(\mathbf{k})}{dt}. \quad (2.40)$$

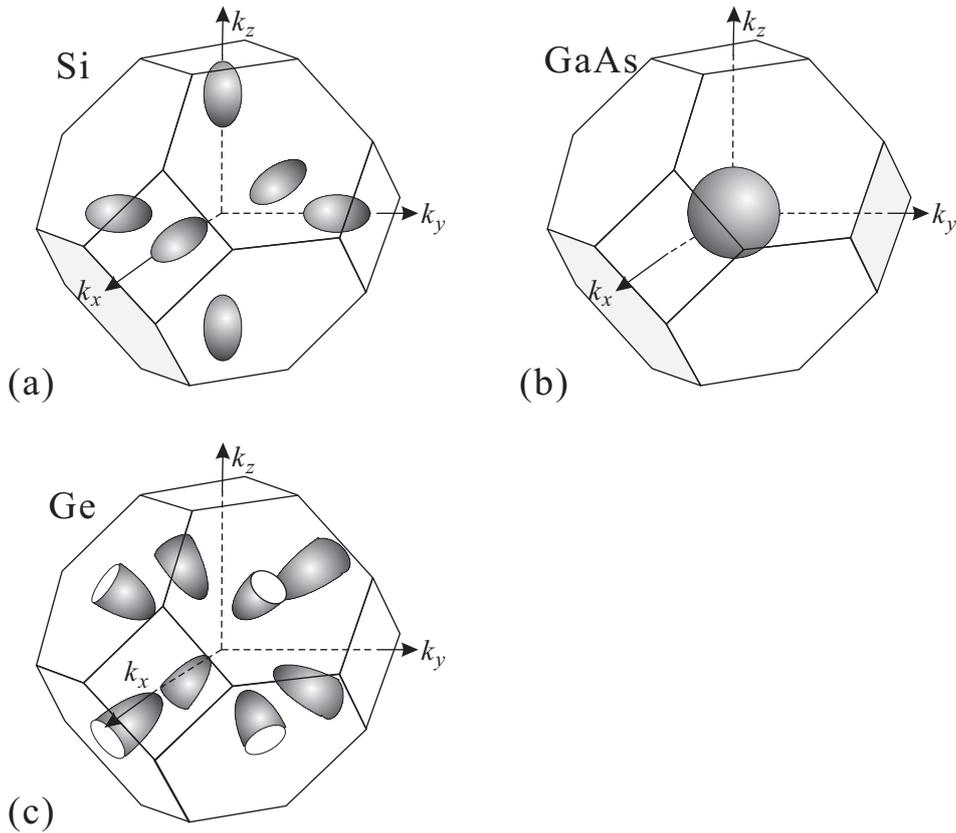


図 2.10 図 2.9 の擬ポテンシャル計算から得られたバンド構造を元に、(a) Si, (b) GaAs, (c) Ge の伝導帯の適当なエネルギーについて、 $k$  空間内での等エネルギー面を模式的に描いたもの。第 1 ブリュアンゾーンに限定したため、L 点にバンドの谷の底がある Ge の場合、ゾーン界面が谷を表す回転楕円体の中央を分断する形になっている。

今、あるエネルギーバンドの底の分散関係が等方的で  $E(k) = ak^2$  のようであったとすると、 $m^*$  はスカラーとなり、 $\hbar^2/(\partial^2 E(k)/\partial k^2) = \hbar^2/2a$  である。また、NFEA でギャップが開いた (1.9) の場合を考えると、 $\Delta k \sim 0$  では、

$$E_{\pm} \approx \epsilon_z \pm V_0 \left[ 1 + \frac{\epsilon_z}{2V_0} \left( \frac{\Delta k}{k_g} \right)^2 \right], \quad k_g \equiv \frac{\sqrt{2m_0 V_0}}{\hbar} \quad (2.41)$$

であるから、有効質量は

$$m^* = \pm \frac{\hbar^2}{2} \frac{2V_0}{\epsilon_z} \frac{2m_0}{\hbar^2} = \pm \frac{2V_0}{\epsilon_z} m_0 = \pm \frac{\epsilon_g}{\epsilon_z} m_0 \quad (2.42)$$

となる。 $\epsilon_z$  はバンドの幅、 $\epsilon_g$  はバンドギャップ幅であるから、この簡単な近似では、バンド幅に比べてバンドギャップがどの程度あるかによって有効質量が決まっており、ギャップが相対的に大きいほど有効質量は重くなる。もちろん、大変粗い近似の結論ではあるが、同型のバンドの場合、傾向としては一致することが多く、例えば GaAs, InP, InAs の  $\Gamma$  点の伝導帯の有効質量などではこのような傾向がある。

## 2.2.5 バンド端構造測定：サイクロトロン共鳴

2.2.1 節で見た ARPES は、原理的に測定範囲が  $E_F$  以下に限られる。また、半導体特有の電気伝導や光学応答について理論的な予言を行うのに必要なパラメーターを得るには、まだ精度が十分とは言えない。伝導帯、価電子帯の「底」の部分の情報を実験的に得る手段として、古くから使われてきたのがサイクロトロン共鳴 (cyclotron resonance) である。これは、磁束密度  $B$  中の電荷  $q$ 、質量  $m$  の荷電粒子の運動を磁場に垂直な面に射影すると、サ

イクロトン振動数

$$\omega_c = \frac{qB}{m} \quad (2.43)$$

で円運動することを使っている。

古典的に解析してみる。有効質量テンソル  $\overleftrightarrow{m}$ ，電荷  $q$  のキャリアに対する運動方程式は，散乱時間を  $\tau$  として，

$$\overleftrightarrow{m} \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{\overleftrightarrow{m}\mathbf{v}}{\tau} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.44)$$

である。電場が  $\mathbf{E}e^{-i\omega t}$ ，速度も  $\mathbf{v}e^{-i\omega t}$  のように変動するものとする，

$$\left(-i\omega + \frac{1}{\tau}\right) \overleftrightarrow{m}\mathbf{v} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (2.45)$$

$\mathbf{v}$  を一旦こう置いてしまうと，共鳴条件は  $\mathbf{E} = 0$  でも同じであるため，簡単のために  $\mathbf{E} = 0$  とする。標記簡単化のため  $\omega' = \omega + i/\tau$  とし， $\mathbf{B} = B(\alpha, \beta, \gamma)$ ，また

$$\overleftrightarrow{m}^{-1} = \begin{pmatrix} m_1^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & m_2^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & m_3^{-1} \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

とすると (結晶が立方対称である時，この条件が満たされる)，

$$\begin{aligned} i\omega' m_1 v_x + q(v_y B_z - v_z B_y) &= 0, \\ i\omega' m_2 v_y + q(v_z B_x - v_x B_z) &= 0, \\ i\omega' m_3 v_z + q(v_x B_y - v_y B_x) &= 0. \end{aligned}$$

これがトリビアルでない解を持つためには

$$\begin{vmatrix} i\omega' m_1 & qB\gamma & -qB\beta \\ -qB\gamma & i\omega' m_2 & qB\alpha \\ qB\beta & -qB\alpha & i\omega' m_3 \end{vmatrix} = 0. \quad (2.47)$$

条件  $\omega_c \tau \gg 1$  より，

$$\omega_c = \frac{qB}{m_c} = qB \sqrt{\frac{m_1 \alpha^2 + m_2 \beta^2 + m_3 \gamma^2}{m_1 m_2 m_3}} \quad (2.48)$$

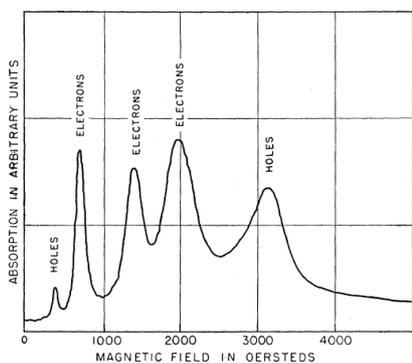
である。 $m_c$  は (2.43) が成立するとして実験的に得られる質量で，サイクロトン質量と呼ぶ。

実験では，条件  $\omega_c \tau \gg 1$  が成立しなければならないが，このためには不純物が少ない試料である必要があり，低温ではキャリア濃度 (後出) が大変低くなる。このため，実験においては通常光照射などによってキャリアを励起して測定する。図 2.11(a) に示したのはこのような方法によって，マイクロ波 (24 GHz) の吸収を通してサイクロトン共鳴信号を得た例である。いくつかのピークに伝導帯の励起である electron(電子)，価電子帯の励起である hole(正孔) というサインがある。電子が負電荷を持つものに対して，正孔は先の講義で説明するように正の電荷を持っている。このため，マイクロ波として円偏光したものを使用すると，偏波の回転方向により吸収強度の応答が逆になり，そのことによりこのようなアサインができたものである。

実際の解析においては，結晶の対称性からバンド端付近の等エネルギー面は回転楕円体になることが結論されるため楕円体方向に座標軸を取り直すと，有効質量は，長軸 (主軸) 方向の  $m_l$  と単軸方向の 2 つの  $m_t$  を対角項とするテンソルで表される。磁場と長軸との角度を  $\theta$  として，(2.48) は

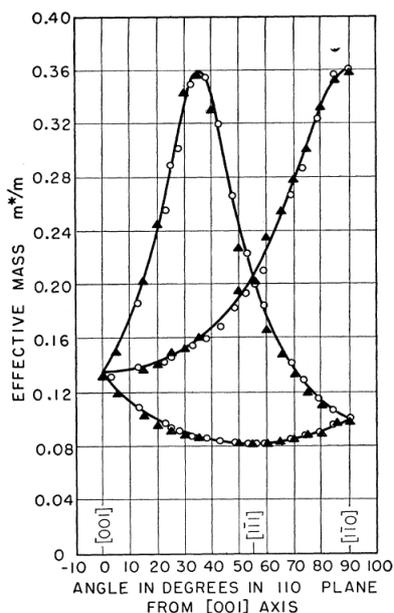
$$\left(\frac{1}{m_c}\right)^2 = \frac{\cos^2 \theta}{m_t^2} + \frac{\sin^2 \theta}{m_l m_t} \quad (2.49)$$

となる。Ge と Si の電子信号についての磁場角度依存性をそれぞれ図 2.11(b), (c) に示した。この信号解析から，回転楕円体の向き (従って対称性からその数)， $m_t$ ， $m_l$  の値を知ることができる。

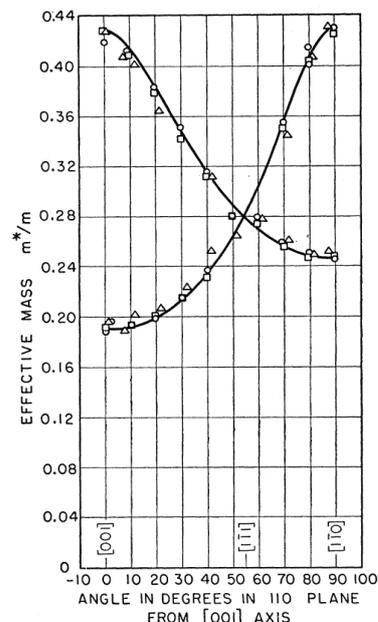


(a)

図 2.11 (a) サイクロトロン共鳴によるマイクロ波吸収信号の例 (Ge). (b) サイクロトロン質量の磁場角度依存性 (Ge 電子). (c) 同じく Si 電子. [1] より.



(b)



(c)

## 2.2.6 バンド端構造計算 : k · p 摂動法

k·p 摂動の基本は、第 1 回の講義で提示した式 (1.4) である。すなわち、ブロッホ関数  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  を元の周期ポテンシャル Schrödinger 方程式に代入して得られる  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  の条件式である。1次元の (1.4) を、3次元系について書き直すと、

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_0} - i\frac{\hbar^2}{m_0} \mathbf{k} \cdot \nabla \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.50)$$

が得られる。ブロッホ波数  $\mathbf{k}$  はパラメータ (c 数) で演算子ではない点に注意する。

(2.50) 左辺の括弧内を  $\mathbf{k}$  に依存するハミルトニアン  $\mathcal{H}(\mathbf{k})$  と考え、 $\mathcal{H}_0 \equiv \mathcal{H}(\mathbf{0})$  を無摂動ハミルトニアン、

$$\mathcal{H}'(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_0} - i\frac{\hbar^2}{m_0} \mathbf{k} \cdot \nabla \quad (2.51)$$

を摂動項として扱う。演算子の項は第 2 項であり、 $\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{p}}$  の形をしているのが、命名の所以である。

すなわち、(2.51) は  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  でゼロになるので、この無摂動状態の解 (格子周期ポテンシャル中の格子周期関数) を、何らかの方法で精確に求めることができたとする。この固有関数の集合  $\{u_{j0}(\mathbf{r})\}$  は完全系であるから、

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=0}^{\infty} c_{nj}(\mathbf{k}) u_{j0}(\mathbf{r})$$

と展開できる。この  $c_{nj}(\mathbf{k})$  を  $\mathcal{H}'(\mathbf{k})$  に対する摂動論で求めよう、というのが、k·p 摂動法である。

上では、 $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  を無摂動点にとったが、k 空間で結晶の対称性が高い点では、7.1 節の空格子点近似で見たように何らかの状態の縮退が生じており、準位間反交差によって  $\partial E / \partial k = 0$  となっているから、ここを起点に  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  ( $\Gamma$  点) の場合と同様、k·p 摂動を行うことができる。このような点の周りでは  $\mathcal{H}'(\mathbf{k})$  は小さく、摂動として扱うことが現実的となる。また、このような点のバンド構造が様々な半導体特有の性質を決定していることが多い。上の展開で現実には無限和を求めることはできないので、問題にしているバンド  $n$  の周りで幾つのバンドを入れて計算するか、そして摂動の次数により精度が決まる。

(a)  $u_{i0}(\mathbf{r})$  に縮退がない場合

$$u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{i0}(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \frac{\langle j | \mathcal{H}' | i \rangle}{E_i - E_j} u_{j0}(\mathbf{r}), \quad E_i(\mathbf{k}) = E_i(0) + \langle i | \mathcal{H}' | i \rangle + \sum_{j \neq i} \frac{|\langle i | \mathcal{H}' | j \rangle|^2}{E_i - E_j} \quad (2.52)$$

が1次摂動の結果として得られる。ただし、 $|u_{i0}(\mathbf{r})\rangle$  を  $|i\rangle$  と略記した。 $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$ ,  $\langle i|\nabla|i\rangle = 0$  であるから、

$$E_i(\mathbf{k}) = E_i(0) + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_0} - \frac{\hbar^4}{m_0^2} \sum_{j \neq i} \frac{\langle i|\mathbf{k} \cdot \nabla|j\rangle \langle j|\mathbf{k} \cdot \nabla|i\rangle}{E_i - E_j}. \quad (2.53)$$

(b)  $u_{i0}(\mathbf{r})$  が縮退している場合  $u_{00}(\mathbf{r})$  が  $n$  重縮退している場合 (他の準位の場合も同様), この準位を直交基底  $u_{00}^j(\mathbf{r})$  ( $j = 1, \dots, n$ ) で表し ( $|0j\rangle$  と略記), 摂動を受けた波動関数を1次結合  $|u_{0\mathbf{k}}\rangle = \sum_{j=1}^n A_{ij}(\mathbf{k})|0j\rangle$  で近似しよう。これを (2.50) へ代入して  $[\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' - E_0(\mathbf{k})]u_{0\mathbf{k}} = 0$  として,  $|0i\rangle$  との内積を取ると,

$$\sum_{j=1}^n A_{ij}(\mathbf{k}) [\langle 0i|\mathcal{H}_0|0j\rangle + \langle 0i|\mathcal{H}'|0j\rangle - \langle 0i|E_0(\mathbf{k})|0j\rangle] = \sum_{j=1}^n A_{ij}(\mathbf{k}) [\langle 0i|\mathcal{H}'|0j\rangle + (E_0 - E_0(\mathbf{k}))\delta_{ij}] = 0 \quad (2.54)$$

であるから, 自明でない解が存在するための条件は永年方程式

$$[\langle 0i|\mathcal{H}'|0j\rangle + (E_0 - E_0(\mathbf{k}))\delta_{ij}] = 0 \quad (2.55)$$

であり, これから分散関係  $E_0(\mathbf{k})$ , また解  $A_{ij}(\mathbf{k})$  から  $\mathbf{k}$  に対応する固有関数系の近似式を得ることができる。

## 2.2.7 スピン軌道相互作用

スピン軌道相互作用 (spin-orbit interaction) をきちんと導出するには, Dirac 方程式まで戻す必要があり, 時間不足であるので, ここでは, スピン軌道相互作用ハミルトニアンとして

$$\mathcal{H}_{so} = -\frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \times (\nabla V) \quad (2.56)$$

を採用してバンド構造への影響を調べる。 $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  はパウリ行列

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.57)$$

を要素とするベクトルである。(2.50) に (2.56) を加えて (1.5) を用い,

$$\left[ \frac{p^2}{2m_0} + V + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\pi} + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma} \times \nabla V \right] |n\mathbf{k}\rangle = E_n(\mathbf{k})|n\mathbf{k}\rangle, \quad (2.58)$$

$$\boldsymbol{\pi} \equiv \mathbf{p} + \frac{\hbar}{4mc^2} \boldsymbol{\sigma} \times \nabla V,$$

である。再びバンド端の基底  $|\nu 0\rangle$  を用いての展開を行う。ただし, 今度はスピン自由度を考慮し,  $|\nu, \sigma\rangle \equiv |\nu 0\rangle \otimes |\sigma\rangle$  として,  $|n\mathbf{k}\rangle = \sum_{\nu', \sigma'} c_{n\nu\sigma} |\nu', \sigma'\rangle$  と展開し,  $\langle \nu, \sigma|$  と内積を取ることによって固有方程式

$$\sum_{\nu', \sigma'} \left\{ \left[ E_{\nu'}(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right] \delta_{\nu\nu'} \delta_{\sigma\sigma'} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{P}_{\sigma\sigma'}^{\nu\nu'} + \Delta_{\sigma\sigma'}^{\nu\nu'} \right\} c_{n\nu'\sigma'} = E_n(\mathbf{k}) c_{n\nu\sigma} \quad (2.59)$$

が得られる。ただし,

$$\mathbf{P}_{\sigma\sigma'}^{\nu\nu'} \equiv \langle \nu\sigma|\boldsymbol{\pi}|\nu'\sigma'\rangle, \quad \Delta_{\sigma\sigma'}^{\nu\nu'} \equiv \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \langle \nu\sigma|[\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma} \times (\nabla V)]|\nu'\sigma'\rangle \quad (2.60)$$

である。固有値問題を解くことで分散関係が得られる。この表式においてはスピン軌道の部分を省略しても十分良い近似であることが多い。この場合は  $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p}$ ,  $\mathbf{P}_{\sigma\sigma'}^{\nu\nu'} = \delta_{\sigma\sigma'} \mathbf{P}_{\nu\nu'}$  である。

## 2.2.8 fcc 半導体の $\Gamma$ 点付近波動関数

半経験論的  $k \cdot p$  法では、固有関数の詳細は未知のまま物理量計算に必要なパラメーターを抽出し、ここに実験値を使う。これらのパラメーターは、対称性の高い点の周りでは無限積分により多くが零となり計算を容易にするので、結晶格子及び原子軌道の空間対称性の知見が有用である。組織的な議論には空間群の知識が有効であるが、紙数もないためここでは fcc 構造を持つ半導体の例を見ておこう。 $\Gamma$  点周辺のみを考える。

IV 族ダイヤモンド構造および III-V 族閃亜鉛鉱構造 (これら 2 つを DZB 構造と略記) 半導体のブラベー格子は fcc であり、図 5.10(b) の構造からもわかるように、化学結合論的には各原子において  $sp^3$  混成軌道を生じて共有結合的に結晶が形成されている。III-V 族では、 $sp^3$  電子配置を取るため各原子がイオン化し、イオン結合性も持つ。結局バンドギャップ付近バンド構造に直接影響するのは  $s$  軌道、 $p$  軌道である。DZB 構造では、fcc 1 原子あたり 2 個の原子がある (図 5.10)。図 5.9 で  $Z = 2 \times 4 = 8$  としてみると、 $\Gamma$  点からの距離  $\sqrt{3}$  付近の縮退点でフェルミ準位付近にギャップが開くことがわかる。

原子核近傍では  $|s\rangle$  類似の角度依存性を持ち、並進対称性を持つ関数  $|S\rangle$  を考える。具体的には、 $s$  軌道そのもの  $|s\rangle$  の線形結合 (linear combination of atomic orbitals) を取って

$$|u_s\rangle = \sum_{i,\beta} a_{i\beta} |s_{i\beta}\rangle$$

のようにする。ここで、 $i$  は単位胞の指数、 $\beta$  は擬ポテンシャルの時に見たように、単位胞内の原子の指数である。上式は、結晶の並進対称性は満たしているが、結晶ポテンシャルに対する Schrödinger 方程式には従っていない。そこで、上式で  $s$  軌道の回転対称性は保ったまま  $|s\rangle$  の形を変化させることで、 $|u_s\rangle$  が Schrödinger 方程式に従うようにできる、と考える。このように変化させた LCAO 波動関数を  $|S\rangle$  と書き、

$$\mathcal{H}_0 |S\rangle = \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \right] |S\rangle = E_c |S\rangle \quad (2.61)$$

を満たすことを要請する。全く同様に、 $|p_x\rangle$ ,  $|p_y\rangle$ ,  $|p_z\rangle$  類似の並進対称関数  $|X\rangle$ ,  $|Y\rangle$ ,  $|Z\rangle$  を考える。 $\Gamma$  点では、伝導帯の底付近は  $s$  軌道、価電子帯の頂上付近は  $p$  軌道からできているので、これらの関数について無摂動 ( $\mathbf{k} = 0$ ,  $\Gamma$  点) の方程式、

$$\mathcal{H}_0 |\zeta\rangle = \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \right] |\zeta\rangle = E_b |\zeta\rangle \quad (2.62)$$

( $\zeta = S, X, Y, Z$  で、 $E_b$  は  $\zeta = S$  に対し伝導帯の底で  $E_c$ 、それ以外に対し価電子帯の頂上で  $E_v$ ) を満たすことを要請する。本当にこのようにできるのかどうかを疑問に思われると思うが、実は、空格子近似で  $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$  を中心とするパラボラが縮退している点の周りでは、対称性の議論から上記  $s$  軌道、 $p$  軌道 3 種と同じ角度依存性の軌道を適用して良いことがわかっている\*1。

スピン軌道相互作用を考える際の便宜のため、縮退している  $|X\rangle$ ,  $|Y\rangle$ ,  $|Z\rangle$  について、角運動量固有関数  $|p_{+1}\rangle$ ,  $|p_0\rangle$ ,  $|p_{-1}\rangle$  に相当する、

$$|+\rangle \equiv (|X\rangle + i|Y\rangle)/\sqrt{2}, \quad |0\rangle \equiv |Z\rangle, \quad |-\rangle \equiv (|X\rangle - i|Y\rangle)/\sqrt{2}$$

を基底に取り直す。以上軌道部分の 4 つと、スピン部分の  $\uparrow$ ,  $\downarrow$  の 2 基底の直積で全部で 8 つの基底を用い、縮退・スピン軌道相互作用を考慮した  $k \cdot p$  摂動計算を行う。

$|n\mathbf{k}\rangle$  に対する摂動ハミルトニアンを

$$\mathcal{H}' + \mathcal{H}_{\text{SO}} = -i \frac{\hbar^2}{m_0} \mathbf{k} \cdot \nabla - \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p} \times \nabla V) \quad (2.63)$$

\*1 犬井, 田辺, 小野寺, 「応用群論」(裳華房, 1976) 第 11 章。

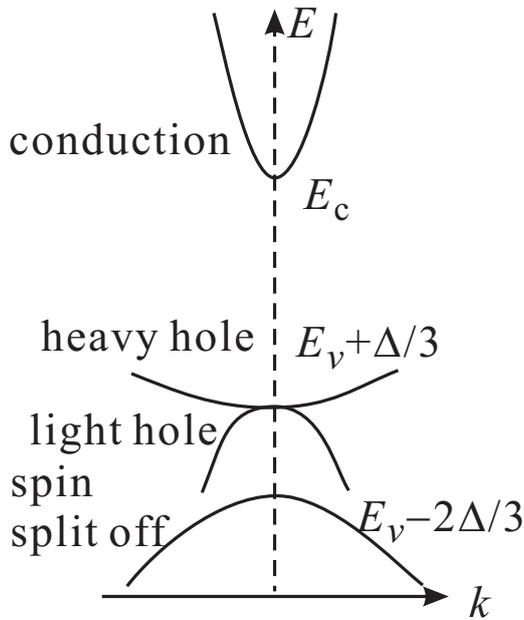


図 2.12 ダイヤモンド，閃亜鉛鉱型半導体について，S 軌道，P 軌道だけを考慮して  $k \cdot p$  摂動を行なって得られたバンド構造。スピン軌道相互作用によるスプリットは現れているが，重い正孔の有効質量は電子と同じ，すなわち，正孔質量が負になってしまう結果が得られた。

と取る。(2.58) から高次の項を落として  $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p}$  とした。また， $|S\rangle$ ， $|X\rangle$  等の間での行列要素は

$$P \equiv \frac{\hbar}{m_0} \langle S|p_x|X\rangle = \frac{\hbar}{m_0} \langle S|p_y|Y\rangle = \frac{\hbar}{m_0} \langle S|p_z|Z\rangle, \quad (2.64)$$

$$\Delta \equiv -\frac{3i\hbar}{4m_0^2c^2} \langle X|[\nabla V \times \mathbf{p}]_y|Z\rangle = (xyz \text{ の循環}) \quad (2.65)$$

およびその共役要素しか存在しないことが原子核周りの対称性からわかる。

$\mathcal{H}'$  の行列要素で零でないものは，

$$\langle S\alpha|\mathcal{H}'|0\alpha'\rangle = Pk_z\delta_{\alpha\alpha'}, \quad \langle S\alpha|\mathcal{H}'|\pm\alpha'\rangle = \frac{\mp P}{\sqrt{2}}(k_x \pm ik_y)\delta_{\alpha\alpha'} \quad (2.66)$$

及び，この共役要素 ( $\mathcal{H}'_{ji} = (\mathcal{H}'_{ij})^*$ ) である。 $\alpha, \alpha'$  はスピン座標を表す。 $\mathcal{H}_{SO}$  については，

$$\begin{aligned} \langle \pm\uparrow|\mathcal{H}_{SO}|\pm\uparrow\rangle &= -\langle \pm\downarrow|\mathcal{H}_{SO}|\pm\downarrow\rangle = \pm\Delta/3, \\ \langle \pm\alpha|\mathcal{H}_{SO}|0\alpha'\rangle &= (1 - \delta_{\alpha\alpha'})\sqrt{2}\Delta/3 \end{aligned} \quad (2.67)$$

以外の要素はすべてゼロになる。(2.62) より，無摂動部分  $\mathcal{H}_0$  については

$$\langle S\alpha|\mathcal{H}_0|S\alpha'\rangle = \delta_{\alpha\alpha'}E_c, \quad \langle \{+, 0, -\}\alpha|\mathcal{H}_0|\{+, 0, -\}\alpha'\rangle = \delta_{\alpha\alpha'}E_v \quad (2.68)$$

である。

以上から，永年方程式を得てエネルギー固有値  $E_n(\mathbf{k})$  を求める。今の基底で  $\mathcal{H}'$  を表す行列は， $8 \times 8$  であるが，簡単のため  $\mathbf{k} = (0, 0, k)$  と波数を  $z$  方向に限ると

$$\begin{bmatrix} H_d & 0 \\ 0 & H_d \end{bmatrix}$$

のように  $4 \times 4$  行列に分解され，

$$H_d = \begin{bmatrix} E_c & 0 & kP & 0 \\ 0 & E_v - \Delta/3 & \sqrt{2}\Delta/3 & 0 \\ kP^* & \sqrt{2}\Delta/3 & E_v & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_v + \Delta/3 \end{bmatrix} \quad (2.69)$$

である。

これから、固有値  $\lambda$  についての永年方程式を求めると、

$$\lambda = E_v + \frac{\Delta}{3},$$

$$(\lambda - E_c) \left( \lambda - E_v + \frac{2\Delta}{3} \right) \left( \lambda - E_v - \frac{\Delta}{3} \right) - |P|^2 k^2 \left( \lambda - E_v + \frac{\Delta}{3} \right) = 0.$$

である。2番目の式については、 $|P|^2 k^2$  の項が小さいと近似すると、伝導帯側  $E_c(\mathbf{k})$  と、価電子帯側  $E_{vj}(\mathbf{k})$  について、

$$E_c(\mathbf{k}) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{|P|^2 k^2}{3} \left[ \frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta} \right], \quad (2.70)$$

$$E_{v1}(\mathbf{k}) = E_v + \frac{\Delta}{3} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}, \quad (2.71)$$

$$E_{v2}(\mathbf{k}) = E_v + \frac{\Delta}{3} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{2|P|^2 k^2}{3E_g}, \quad (2.72)$$

$$E_{v3}(\mathbf{k}) = E_v - \frac{2\Delta}{3} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{|P|^2 k^2}{3(E_g + \Delta)} \quad (2.73)$$

が得られる。

以上から得られる  $k = 0$  付近のバンドの様子を図 2.12 に示した。有効質量の小さな伝導帯、2種類の有効質量を持つ価電子帯頂上とスピン軌道相互作用のためにエネルギーが低い位置にあるスピンスプリットオフバンドは再現され光学測定やサイクロトロン共鳴の結果とはこれらの点では一致しているものの、特に重い方の価電子帯の有効質量が真空中電子と同じで曲率が反転しており、従って重い正孔の質量が負になってしまう点など、現実とは全く異なる結果を与えている。これは、縮退した4バンドだけ考慮して1次の摂動を行った粗い近似によるものであり、周囲のバンドも考慮し、摂動も2次まで行うことで精度は向上する。アルゴリズム開発や計算機性能の向上などにより、20バンド程度を超える計算も行われ、 $k$  の大きなところまで使える高精度の結果も得られている [4]。

少数の実験値を使って半経験的に  $k$ - $p$  の結果を使用する方法としては（ここはフィッティングするだけで  $k$ - $p$  の計算は全く行わないわけだが）、2次摂動の結果を少数のパラメーター（Luttinger パラメーターなど）で表し、実験値に合うようにパラメーターを決める、というものである。ダイヤモンド型、閃亜鉛鉱型半導体の価電子帯の場合、

$$E_v(\mathbf{k}) = E_v + \frac{\Delta}{3} + Ak^2 \pm \sqrt{B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2)}, \quad (2.74)$$

$$E_{vsp}(\mathbf{k}) = E_v - \frac{2\Delta}{3} + Ak^2 \quad (2.75)$$

として、 $A$ ,  $B$ ,  $C$  をサイクロトロン共鳴などから求める。

## 2.3 2次元物質：グラフェンのバンド構造

2次元系の形成法として、文字通り2次元的に原子が並んだ結晶（2次元物質）を使用するものがあり、グラフェンがその代表である。強束縛近似の応用の格好の例であるので、ここでバンド構造計算について取り上げておこう。

単層グラフェンの結晶は、図 2.13(a) のように、炭素原子が6角格子を組んだ単純な構造をしている。図に示した菱形が単位胞で、単位格子ベクトルおよび逆格子ベクトルは、

$$\mathbf{a}_1 = \begin{pmatrix} \sqrt{3}a/2 \\ a/2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ a \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_1 = \begin{pmatrix} 4\pi/\sqrt{3}a \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_2 = \begin{pmatrix} -2\pi/\sqrt{3}a \\ 2\pi/a \end{pmatrix} \quad (2.76)$$

と書くことができる。

以下、最も簡単な近似の下、グラフェンの電子状態を計算してみる。大変粗い近似であるから、実験と比べると精度はないが、真性グラフェンにおいて、フェルミ準位位置にディラック点があることが結晶構造から結論されることは理解できる。C原子はIV族で、最外殻電子は  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  に詰めることになるが、結晶構造からもわ

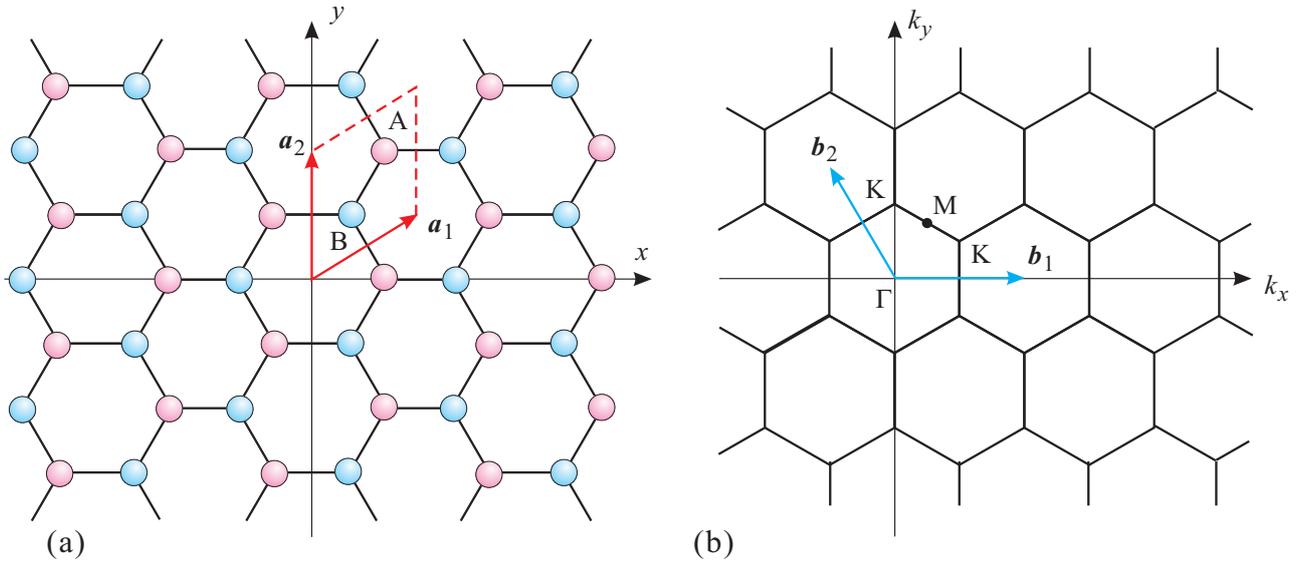


図 2.13 (a) グラフェンの 2 次元結晶構造. 炭素原子が蜂の巣的な六角格子構造を組んでいる. A 位置と B 位置の 2 種類の面心平方格子を重ねたものと見ることもできる. (b)(a) の逆格子.  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  に対応する逆格子ベクトルは  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  である. 第一ブリルアンゾーンの中心を  $\Gamma$  点, 対称性の良い点としては, 図に示した K 点, M 点がある.

かのように, これらは 1 次結合を作ることで,  $sp^2$  混成の  $\sigma$  電子と  $\pi$  電子に別れ,  $\sigma$  電子は共有結合を作って六角格子を形成しており, そのエネルギー帯は低い位置にある. 従って, フェルミ準位付近で問題となるのは  $\pi$  電子の方である. そこで, 六角格子上の  $\pi$  電子系について Schrödinger 方程式を考える.

これを

$$\psi = \mathcal{H}\psi \quad (2.77)$$

とし, 図 2.13(a) のように, 格子上のサイトを A サイトと B サイトとに分け, 強束縛近似で考える. すなわち,

$$\psi = \zeta_A \psi_A + \zeta_B \psi_B, \quad (2.78)$$

$$\psi_A = \sum_{j \in A} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (2.79a)$$

$$\psi_B = \sum_{j \in B} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j). \quad (2.79b)$$

$\phi(\mathbf{r})$  は  $\pi$  電子の原子波動関数,  $\mathbf{r}_j$  は格子位置である. ここで各部分格子波動関数間のハミルトニアン行列要素を

$$H_{AA} = \langle \psi_A | \mathcal{H} | \psi_A \rangle, \quad H_{BB} = \langle \psi_B | \mathcal{H} | \psi_B \rangle, \quad H_{AB} = H_{BA}^* = \langle \psi_A | \mathcal{H} | \psi_B \rangle, \quad (2.80)$$

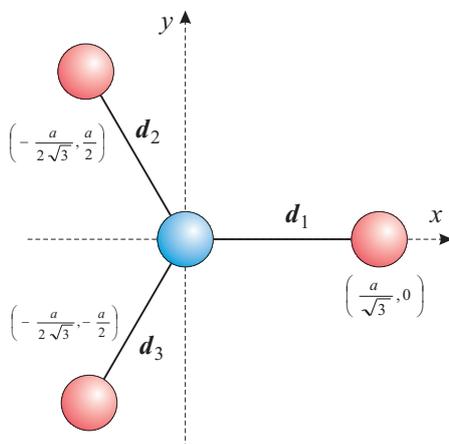


図 2.14 3 つの炭素原子最近接間結合を表すベクトル.

とする。また、系内の原子数を  $2N$ 、すなわち

$$\langle \psi_A | \psi_A \rangle = \langle \psi_B | \psi_B \rangle = N \quad (2.81)$$

とする。強束縛近似で  $\langle \psi_A | \psi_B \rangle = 0$  とすると、式 (2.78) を (2.77) に代入してトリビアルでない  $(\zeta_A, \zeta_B)$  が存在する条件から、永年方程式

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - NE & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} - NE \end{vmatrix} = 0 \quad (2.82)$$

が得られ、結局

$$E = (2N)^{-1} \left( H_{AA} + H_{BB} \pm \sqrt{(H_{AA} - H_{BB})^2 + 4|H_{AB}|^2} \right) \equiv h_{AA} \pm |h_{AB}|. \quad (2.83)$$

ただし、対称性より、 $H_{AA} = H_{BB}$  であることを用い、また、 $(2N)^{-1}$  で原子あたりにした量を小文字で表した。

$$H_{AB} = \sum_{l \in A, j \in B} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)] \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) | \mathcal{H} | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle_{\mathbf{r}}. \quad (2.84)$$

ここで更に、 $\mathcal{H}$  の行列要素は最近接波動関数にしかない、と近似する。計算するための中心原子を図 2.13(a) の A と書かれた原子に取ると、A から最近接原子 1, 2, 3 までの 3 つのベクトルを  $\mathbf{d}_i (i = 1, 2, 3)$  とすると、図から明らかのように、

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1 = \frac{k_x a}{\sqrt{3}}, \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2 = \left( -\frac{k_x}{2\sqrt{3}} + \frac{k_y}{2} \right) a, \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3 = \left( -\frac{k_x}{2\sqrt{3}} - \frac{k_y}{2} \right) a \quad (2.85)$$

である ( $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ )。また、 $\langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) | \mathcal{H} | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle_{\mathbf{r}}$  の項については、対称性から全て等しく、これを  $\xi$  と置く。結局結晶構造から残りの共鳴積分はこの繰り返しであるから、

$$h_{AB} = \left( \sum_{j=1}^3 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_j) \right) \xi. \quad (2.86)$$

である。

式 (2.85), (2.86) を式 (2.83) へ代入することで、次のエネルギー表式が得られる。

$$E = h_{AA} \pm \xi \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}. \quad (2.87)$$

第 2 項が隣接原子共鳴積分による摂動項であるが、逆格子空間で K 点と呼ばれる

$$(k_x, k_y) = \left( 0, \pm \frac{4\pi}{3a} \right), \quad \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \pm \frac{2\pi}{3a} \right), \quad \left( -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \pm \frac{2\pi}{3a} \right) \quad (2.88)$$

でゼロとなることがわかる。 $k_y = 4\pi/3a$  とすると、 $k_x = 0$  (K 点の 1 つ) の周りで (2.87) は

$$E \left( k_x, \frac{4\pi}{3a} \right) \approx h_{AA} + \frac{\sqrt{3}\xi a}{2} |k_x| \quad (2.89)$$

と表される。すなわち、K 点では上側のバンドは下側にリニアな尖った形になっている。下側も同様であるから、結局、K 点では図 2.15 のようにディラック点と呼ばれる、エネルギーギャップと有効質量がないバンド構造が生じる。

式 (2.87) 自身は、1 次元結晶の強束縛近似で余弦バンドが現れるのと同様で余り現実的なものではないが、上の議論で K 点にディラック点が現れた理由を考えると、式 (2.86) で  $2\pi$  を 3 等分する方向に等しい共鳴積分が存在することが挙げられ、このことは、近似の精度を上げて同じ対称性が成立するため、同じようにバンド構造に現れる。すなわち、K 点は現実的にディラック点と考えて良い。

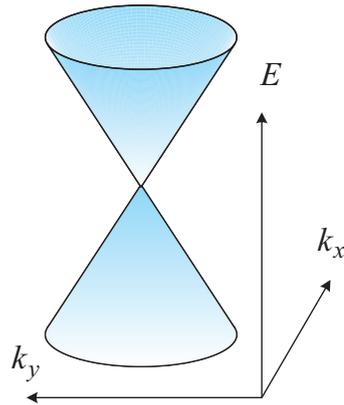
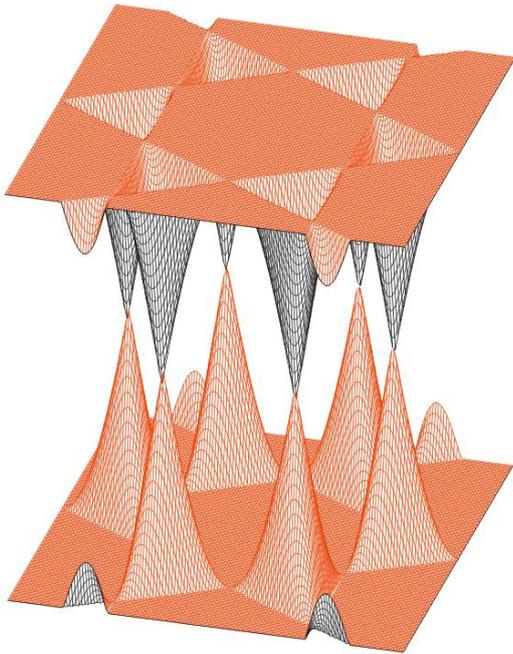


図 2.15 左図：グラフェンのエネルギーバンド表式 (2.87) をプロットし、K 点にコーンの頂点が一致した、ディラック点が現れる様子を示したもの。上図：ディラック・コーンを模式的に描いた。

## 付録 2A：密度汎関数法によるバンド計算

実際の物質中には多数の電子が存在し、その状態を表す波動関数は、粒子の入れ替え操作に対して反対称というフェルミ粒子の対称性を持っている。このために電子相関効果が生じる。また、電子間にはクーロン反発力が働いている。半経験的バンド計算においては、これらの電子間相互作用の効果は、一電子バンド描像のパラメーターを実験値へのフィットから得る際に取り込まれていたが、いわゆる第一原理 (ab initio) 計算においては、電子間相互作用を考慮することが求められる。電子間相互作用を取り入れた計算は、精度の高い計算には膨大な計算量を要し、計算機資源節約が求められるが、密度汎関数理論 (density functional theory, DFT) はその点が大変有利であり、様々な第一原理計算に使用されている。最近では、計算パッケージングによって、どんな計算をしているのかわからなくても答えが得られることもあるが、ここでは基本的な原理についてごく簡単に触れておく [5, ?].

第一原理から、様々な近似による計算結果を通して明らかになったことは、半導体のバンド構造の定性的な特徴は比較的簡単な近似でも再現できる一方、最も基本的な量であるバンドギャップですら、量子相関効果を取り入れなくては再現できない、ということである。相関効果をきちんと取り入れるのは DFT と言えども簡単ではなく、様々な場合によっては「第一原理」とは程遠い ad hoc と言われても仕方ないような理論の改変も行われる。当然ながら、計算がどのような近似で行われ、どの程度の精度があるか、注意が必要である。

### 2A.1 Kohn-Sham 方程式

Hohenberg と Kohn はポテンシャル  $v(\mathbf{r})$  中の電子ガスの状態について、電子分布密度を  $\rho(\mathbf{r})$  とすると、 $v(\mathbf{r})$  に依存しないユニバーサルな汎関数  $F\{\rho(\mathbf{r})\}$  を用いて  $\rho(\mathbf{r})$  に対する電子系のエネルギー  $E\{\rho(\mathbf{r})\}$  が

$$E\{\rho(\mathbf{r})\} = F\{\rho(\mathbf{r})\} + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2A.1)$$

と書けること、また、 $E\{\rho(\mathbf{r})\}$  は、正しい基底状態の一電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  に対して最小値を取ることを証明した。この証明は、基底状態に縮退がない場合についてであったが、Levy によってその制限は取り除かれている。証明は略す。

密度汎関数  $F\{\rho\}$  は  $v(\mathbf{r})$  を除くハミルトニアンを

$$\mathcal{H}_f = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i>j}^N V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (2A.2)$$

として、形式的には次のように書かれる。

$$F\{\rho\} = \langle \Psi_N | \mathcal{H}_f | \Psi_N \rangle. \quad (2A.3)$$

$\Psi_N$  は  $\rho(\mathbf{r})$  を与える波動関数である。その具体的な形を求めるため、 $F\{\rho\}$  を

$$F\{\rho\} = T\{\rho\} + U\{\rho\} + E_{xc}^{(0)}\{\rho\} \quad (2A.4)$$

と分けて書いてみる。 $T\{\rho\}$  は運動エネルギー、 $U\{\rho\}$  は電子間のクーロン相互作用エネルギーを平均場近似で書いたもの

$$U\{\rho\} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2A.5)$$

で Hartree 項と呼ばれる。残りの  $E_{ex}\{\rho\}^{(0)}$  は交換相関 (exchange-correlation) エネルギーと呼ばれる。

$T\{\rho\}$  も運動エネルギーを  $\rho$  によって表すのは難しいので、次のような方法を使って変形する。仮想的な相互作用のない電子系が仮想的なポテンシャル  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  中にあるとする。

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2A.6)$$

ただし、この仮想的電子系の電子濃度は、これまで考えた相互作用する電子系の濃度と一致する、とする。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2A.7)$$

この仮想系の運動エネルギーは

$$T_S\{\rho\} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2A.8)$$

である。 $T_S\{\rho\}$  と  $T\{\rho\}$  との差も  $E_{ex}$  の方へくり込み

$$E_{ex}\{\rho\} = E_{ex}^{(0)} + T\{\rho\} - T_S\{\rho\} \quad (2A.9)$$

とすると、全エネルギーは

$$E\{\rho\} = T_S\{\rho\} + U\{\rho\} + E_{ex}\{\rho\} + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2A.10)$$

と書ける。

ここで、 $\psi_i(\mathbf{r})^*$  について変分を行い、 $E\{\rho\}$  を最小化する。その際、規格化条件  $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$  より、Lagrange の未定定数  $-\epsilon_i$  を導入する。すると、停留条件は

$$\frac{\delta E\{\rho\}}{\delta \psi_i^*} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{ex}(\mathbf{r}) - \epsilon_i \right] \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (2A.11)$$

となる。 $\mu_{ex}(\mathbf{r})$  は、

$$\mu_{ex}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{ex}\{\rho\}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2A.12)$$

で定義される、交換相関ポテンシャル (exchange-correlation potential) と呼ばれる量である。停留条件を固有値方程式の形に書くと、

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{ex}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2A.13)$$

となる。(2A.13) は Kohn-Sham 方程式と呼ばれる。

結局以上で行ったことは、多体効果を  $E_{\text{ex}}\{\rho\}$  に押し込んだことである。今度はこれをどう得るかが問題となる。最も良く使用されてきた局所密度近似 (local density approximation, LDA) では、

$$E_{\text{ex}}\{\rho\} = \int \epsilon_{\text{ex}}\{\rho(\mathbf{r})\}\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2A.14)$$

として、 $\epsilon_{\text{ex}}\{\rho(\mathbf{r})\}$  としては、密度が  $\rho$  の一様電子ガスについて解かれた交換相関エネルギーの結果を用いる。その他、様々な近似が行われている。

## 参考文献

- [1] G. Dresselhaus, A. F. Kip, and C. Kittel, Phys. Rev. **98**, 368 (1955).
- [2] M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky, "Electronics Structure and Optical Properties of Semiconductors" (Springer, 1988).
- [3] 浜口智尋「半導体物理」(朝倉書店, 2001). バンド計算などが比較的詳しく書かれている。良書だがこれも絶版のようである。英語版は C. Hamaguchi, "Basic Semiconductor Physics" (Springer, 2017). 高価だが ebook もある。
- [4] L. C. Lew Van Voon, M. Willatzen, "The k-p method" (Springer, 2009).
- [5] 望月和子, 鈴木 直「固体の電子状態と磁性」(大学教育出版, 2003). 多体問題やバンド計算の解説としても良書であるが、これもまた絶版。
- [6] 常田貴夫「密度汎関数法の基礎」(講談社, 2012). Kindle など, ebook あり。絶版になりにくいと期待している。