電子物性2　第13回目

5.4　結晶内電子の運動(II)

固体に外場をかけても$\boldsymbol{v}=\frac{1}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}}\varepsilon(\boldsymbol{k})$が成立するものとする。（ブロッホ波で構成された波束の速度）

単位時間あたりに場がする仕事（電場$\boldsymbol{E}$、群速度$\boldsymbol{v}$）

$$(-e)\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}=(-e)\times\boldsymbol{E}\cdot\frac{1}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}}\varepsilon(\boldsymbol{k})\cdots(5.22)$$

この時の電子エネルギーの変化は

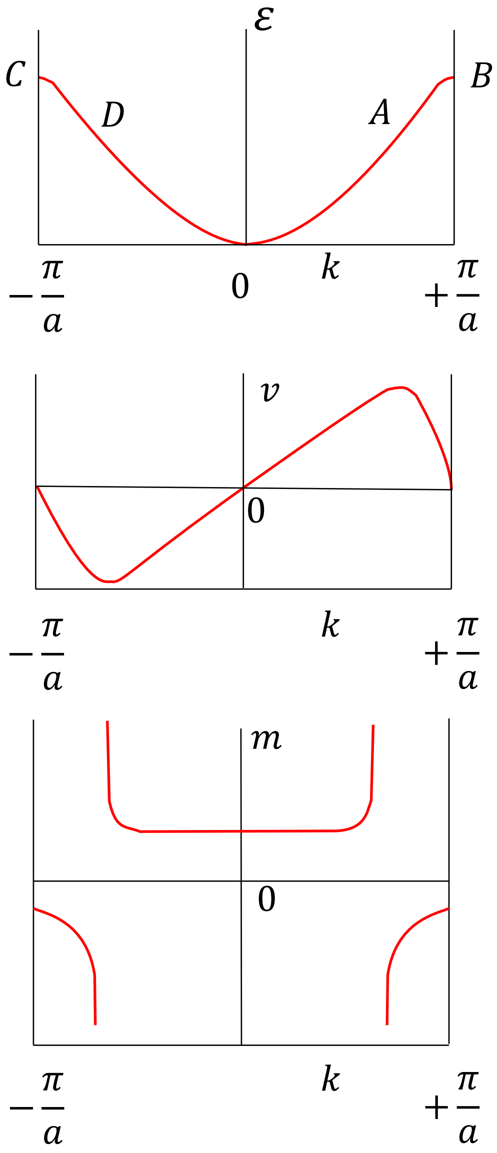
$$\frac{d\varepsilon}{dt}=\frac{d\varepsilon}{d\boldsymbol{k}}\cdot\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}=\nabla_{\boldsymbol{k}}\varepsilon(\boldsymbol{k})\cdot\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\cdots(5.23)$$

(5.22)と(5.23)が等しいと置くと

$$\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}=\frac{(-e)}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdots(5.24)$$

これは自由電子における運動方程式$\frac{d\boldsymbol{p}}{dt}=\frac{\hbar d\boldsymbol{k}}{dt}=(-e)\boldsymbol{E}$と同じ式。(5.24)は電場がかかった結晶内のブロッホ波にも拡張可能（波束の中心を形成する$\boldsymbol{k}$は電場により波数空間を一定の速度で伝播）

→伝導電子の運動=波束の中心の運動



$\varepsilon - k$関係$\left(k = \pm\dfrac{\pi}{a}\right.$にギャップがある$\left.\right)$

$$\frac{d\boldsymbol{k}}{dt} = \frac{(-e)}{\hbar}\boldsymbol{E} \cdots (5.24)$$

例）$\boldsymbol{k} = \boldsymbol{0}$の電子に$E < 0$の電場
(5.24)により電子は$(-e)\boldsymbol{E}$の力を受け$\boldsymbol{k}$の正の方向に移動

O→A→B=C→D→O(これを繰り返す)

$\boldsymbol{k}$と$\boldsymbol{k} \pm \boldsymbol{g}$のブロッホ波は等価

自由電子のフェルミ球→電場と反対の方に無限に移動

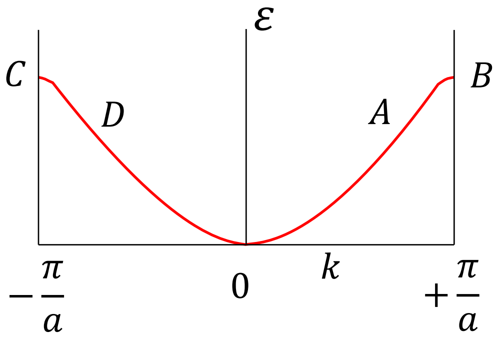
周期場を運動する電子　→　BとCでブラッグ散乱
電子は格子と結晶運動量のやり取り
BC間を往復運動

電子のエネルギーは無限大にはならない

BC間の折り返し運動は電気抵抗に寄与しない。
オームの法則を導くにはフェルミ球がある程度移動すると止まる機構
→　散乱機構が働いて定常状態になる必要がある。

波束の加速度

$(5.22) = (5.23)$ より $\frac{d\varepsilon(\boldsymbol{k})}{dt} = \frac{(-e)}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}}\varepsilon(\boldsymbol{k})$

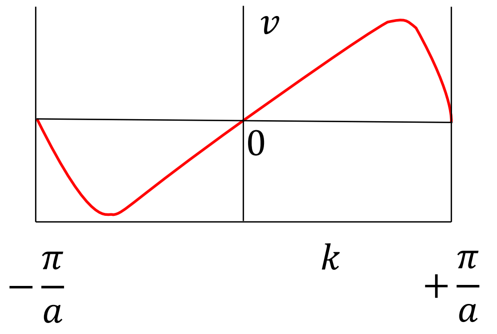


$$\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar}\frac{d}{dt}\nabla_{\boldsymbol{k}}\varepsilon(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}}\left(\frac{d\varepsilon(\boldsymbol{k})}{dt}\right) = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}}\left\{\frac{(-e)}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}}\varepsilon(\boldsymbol{k})\right\}$$

$$= \frac{(-e)}{\hbar^2}\nabla_{\boldsymbol{k}}\{\boldsymbol{E}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}}\varepsilon(\boldsymbol{k})\}\cdots(5.25)$$

ここで、 $\nabla_{\boldsymbol{k}} = \boldsymbol{e}_1\frac{\partial}{\partial k_1} + \boldsymbol{e}_2\frac{\partial}{\partial k_2} + \boldsymbol{e}_3\frac{\partial}{\partial k_3}, \boldsymbol{E}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}}\varepsilon(\boldsymbol{k}) = E_1\frac{\partial\varepsilon(\boldsymbol{k})}{\partial k_1} + E_2\frac{\partial\varepsilon(\boldsymbol{k})}{\partial k_2} + E_3\frac{\partial\varepsilon(\boldsymbol{k})}{\partial k_3}$ より、

$$\nabla_{\boldsymbol{k}}\{\boldsymbol{E}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}}\varepsilon(\boldsymbol{k})\}_i = \sum_{j=1}^{3}\boldsymbol{e}_j\frac{\partial^2\varepsilon(\boldsymbol{k})}{\partial k_i\partial k_j}E_j$$



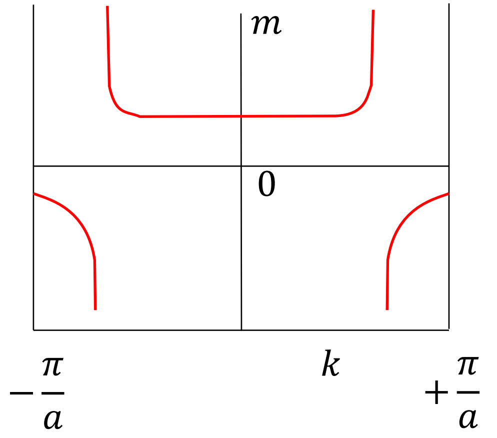
だから成分で書くと、

$$\frac{dv_i}{dt} = \frac{(-e)}{\hbar^2}\sum_{j=1}^{3}\boldsymbol{e}_j\frac{\partial^2\varepsilon(\boldsymbol{k})}{\partial k_i\partial k_j}E_j\cdots(5.26)$$

ここで、質量m,電荷$-e$の古典粒子を考えると$\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v} = \hbar\boldsymbol{k}$より

$$\frac{dp_x}{dt} = \frac{\hbar dk_x}{dt} = (-e)E_x\cdots(5.1)$$

$$\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = \frac{(-e)}{m}\boldsymbol{E}\cdots(5.27)$$



(5.27)を$\frac{dv_i}{dt} = (-e)\sum_j\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij}E_j$と拡張して$(5.26)$と対応させると

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2\varepsilon(\boldsymbol{k})}{\partial k_i\partial k_j}\cdots(5.28)$$

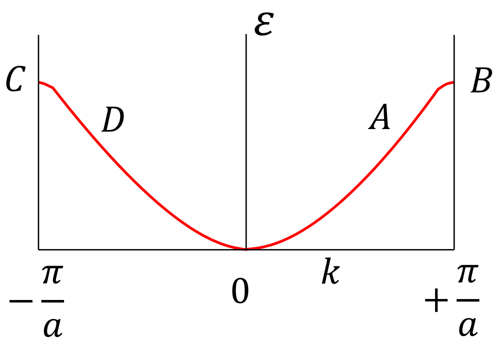
$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\begin{pmatrix}\frac{\partial^2\varepsilon(\boldsymbol{k})}{\partial k_1\partial k_1} & \frac{\partial^2\varepsilon(\boldsymbol{k})}{\partial k_1\partial k_2} & \frac{\partial^2\varepsilon(\boldsymbol{k})}{\partial k_1\partial k_3}\\ \frac{\partial^2\varepsilon(\boldsymbol{k})}{\partial k_2\partial k_1} & \frac{\partial^2\varepsilon(\boldsymbol{k})}{\partial k_2\partial k_2} & \frac{\partial^2\varepsilon(\boldsymbol{k})}{\partial k_2\partial k_3}\\ \frac{\partial^2\varepsilon(\boldsymbol{k})}{\partial k_3\partial k_1} & \frac{\partial^2\varepsilon(\boldsymbol{k})}{\partial k_3\partial k_2} & \frac{\partial^2\varepsilon(\boldsymbol{k})}{\partial k_3\partial k_3}\end{pmatrix}$$

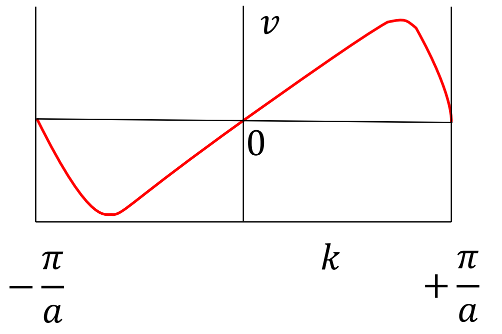
群速度は、B→Cの繰り返し運動

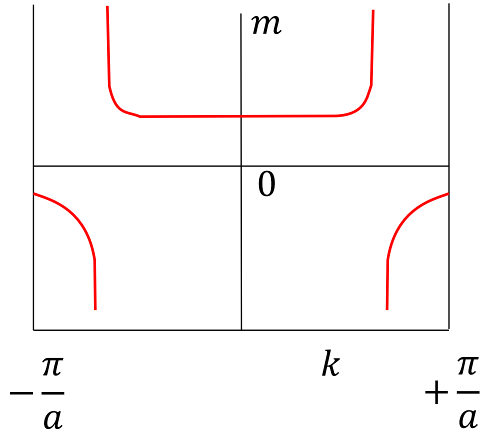
O→A　一定の割合で増加　Aで極大後減少→Bでゼロ

C→D　負の方向に増加　　Dで極大後増大→原点に戻る

$\varepsilon - k$関係の中を運動するブロッホ波







逆格子ベクトル$\boldsymbol{g}$の結晶面群（周期場）を運動する伝導電子（波数$\boldsymbol{k}$）

ブロッホ波　$\Psi_{\boldsymbol{k}}(r) = \left(1 + \alpha e^{i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}} + \beta e^{-i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}}\right) e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$

（ $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = 1 + \alpha e^{i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}} + \beta e^{-i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}}$と置くと

$$u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{l}) = 1 + \alpha e^{i\boldsymbol{g}\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{l})} + \beta e^{-i\boldsymbol{g}\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{l})} = 1 + \alpha e^{i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}} e^{i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{l}} + \beta e^{i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}} e^{i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{l}}$$
$$= 1 + \alpha e^{i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}} + \beta e^{-i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}} = u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

となりブロッホ波の条件を満たしている。 $-\frac{\pi}{a} \le k \le 0$で$\beta = 0,\ 0 \le k \le \frac{\pi}{a}$で$\alpha = 0$と考える。）

１次元のとき$g = \frac{2\pi}{a}$であり、$0 \le k \le \frac{\pi}{a}$について$(\alpha = 0)$:

$$\Psi_{\boldsymbol{k}}(r) = \left(1 + \alpha e^{i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}} + \beta e^{-i\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}}\right) e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} + \beta e^{-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{g})\cdot\boldsymbol{r}}$$

e^{ikx} $\rightarrow$　右向きに進行

$e^{i\left(k-\frac{2\pi}{a}\right)x}$ $\rightarrow$　左向きに進行

0→A　　$\varepsilon(\boldsymbol{k})$は自由電子的

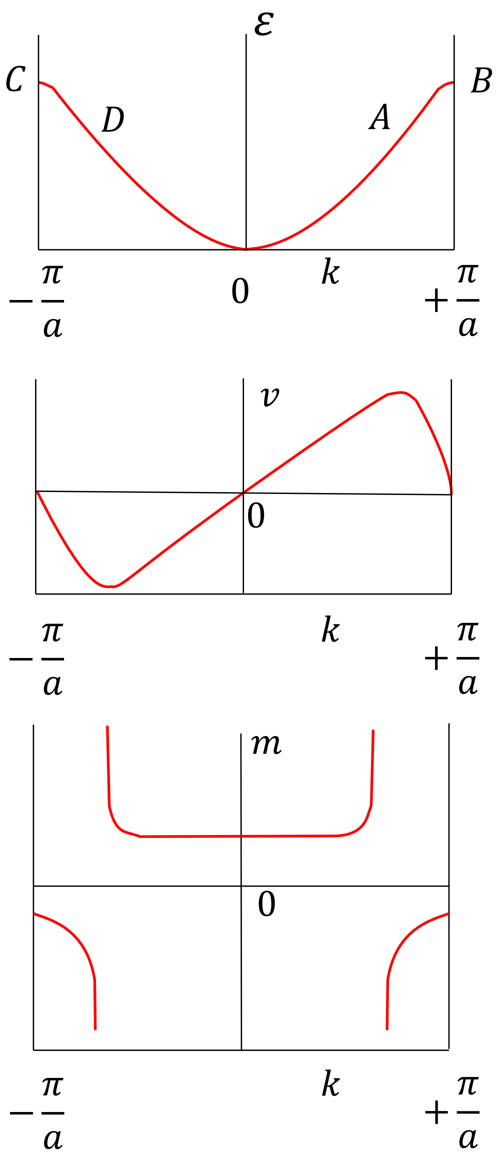
A→B $\varepsilon - k$の関係が緩やか→周期場から運動量$-\hbar g$を貰っている。

(βの寄与が大きくなっていくことに対応)

B点　　傾き0 →　エネルギーギャップ

$k = \frac{\pi}{a}$となり式の右向き、左向きの波数が一致して定在波を形成する

$e^{i\frac{\pi}{a}x} \pm e^{-i\frac{\pi}{a}x} \Rightarrow$ブラッグ散乱に相当



$-\frac{\pi}{a} \le k \le 0$について$(\beta = 0)$

C点：B点と$\boldsymbol{g}$だけ異なり等価、群速度$= 0$（定在波）

波数kは負　→　e^{ikx} →　左向きに進行

$e^{i\left(k+\frac{2\pi}{a}\right)x}$　→　右向きに進行

$C \to D$ αは徐々に減少。左向きのe^{ikx}が支配的

$D \to 0$ 自由電子的な振る舞いに戻る

電場によって加速度を持って周期的な結晶場を運動する伝導電子は、AB or CD間を通過するとき結晶場から$-\hbar g$ or $+\hbar g$に相当する運動量を繰り返し受け取る

質量が負になる状況

→ブラッグ散乱によって格子系から運動量をもらって電子波$e^{i(k-g)x}$ or $e^{-i(k-g)x}$ が混じり始め電場で加速された波束にブレーキがかかるため

磁場も存在する場合は(5.24)は

$$\frac{d\boldsymbol{k}}{dt} = \frac{(-e)}{\hbar}(\boldsymbol{E} + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}) \cdots (5.29)$$

となる。

5.5　電子とホール

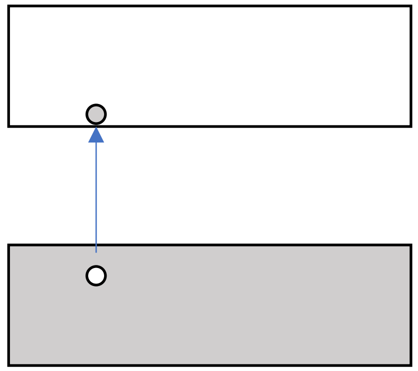
Siのような半導体　→　絶対零度では価電子帯を形成する。ブリルアン・ゾーン内は電子が完全に占有。
伝導帯には電子がない空の状態。

完全に占有された価電子帯　→　１個電子を伝導帯に励起
何が起こるのか？価電子帯の電子の運動を考察

価電子帯の中の$\boldsymbol{k}$に中心を持つ電子波束による電流　→　電子１個当たり$\boldsymbol{J}_{\boldsymbol{k}} = (-e)\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}$

絶縁体では電流が流れないから、

$$\boldsymbol{J} = \sum_{\boldsymbol{k}} (-e)\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} = \boldsymbol{0}$$



今、このバンドの中の１つの状態$\boldsymbol{k}$に孔をあけた状況を考える。
電流は、

$$\boldsymbol{J}_{\boldsymbol{k}} = \sum_{\boldsymbol{k}' \neq \boldsymbol{k}} (-e)\,\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}'}$$

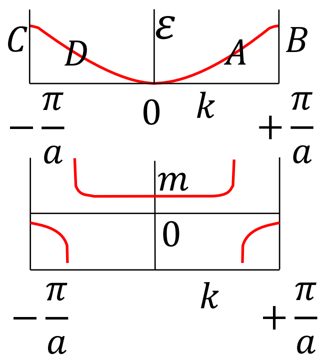
状態$\boldsymbol{k}$以外の他のすべての電子が作る電流

あけた孔を波数ベクトル$\boldsymbol{k}$の電子で埋めると、

$$\left\{\sum_{\boldsymbol{k}' \neq \boldsymbol{k}} (-e)\,\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}'}\right\} + (-e)\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} = \boldsymbol{0}$$

よって、孔（ホール）による電流は、

$$\boldsymbol{J_k} = \sum_{\boldsymbol{k'} \neq \boldsymbol{k}} (-e)\,\boldsymbol{v_{k'}} = -(-e)\boldsymbol{v_k} = (+e)\boldsymbol{v_k} \cdots (5.30)$$



→電子の抜けた孔は電流に関して正電荷を持っているように振舞う。

孔に電場$\boldsymbol{E}$を作用　→　電子は力$(-e)\boldsymbol{E}$を受けて$\boldsymbol{E}$と反対方向に移動

$0 \to A \to B \to C \to D \to 0$

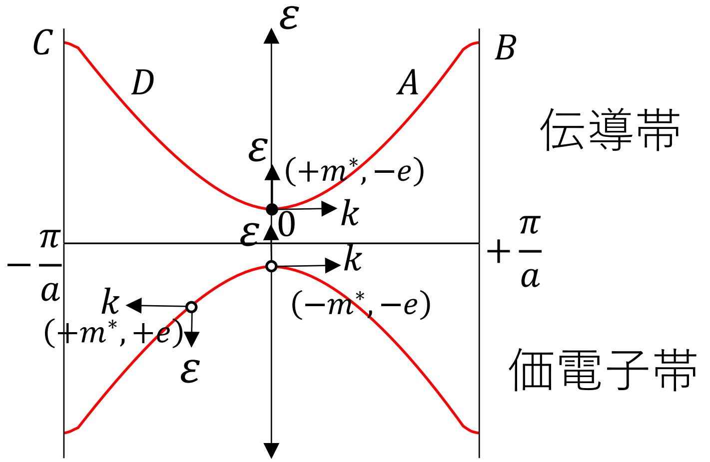
孔も電子とともに$\boldsymbol{E}$と反対方向に押し流されて$\frac{dv_i}{dt} = \frac{1}{\hbar^2}\sum_{j=1}^{3} \boldsymbol{e}_j \frac{\partial^2 \varepsilon(\boldsymbol{k})}{\partial k_i \partial k_j} E_j \cdots (5.26)$に従う。

価電子帯の$\varepsilon(k) - k$関係 →**上に凸**

$k = 0$近傍　電子波の群速度$\boldsymbol{v} = \frac{1}{\hbar}\nabla_k \varepsilon(k)$は$k$の増加に対して減少。有効質量は負

（電子）運動方程式は、$(-m^*, -e)$で表した座標軸$\varepsilon - k$で示される。

$$(-m^*)\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = (-e)\boldsymbol{E}$$



（正孔）孔は正の電荷をもち正の有効質量をもって運動

$$-(-m^*)\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = -(-e)\boldsymbol{E} \Rightarrow m^*\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = (+e)\boldsymbol{E}$$

価電子帯の$\varepsilon(k) - k$関係は上に凸だから$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 \varepsilon(\boldsymbol{k})}{\partial k_i \partial k_j} \cdots (5.28)$より本来$m^* < 0$であるが

$m^* > 0$と考えるので　エネルギー軸は下向き正とする。電荷$(+e)$

波数ベクトル$\boldsymbol{k}$は左向き正

6章　ボルツマン方程式

6.1　ボルツマン方程式

ドゥルーデモデル…キャリアはすべて同じ速度で運動していると考えた。

実際には、速度の分布は統計力学における分布関数で与えられるが、その関数は平衡状態の分布関数であるため、
電流密度の期待値を求めようとしても反対方向の成分と相殺して0になってしまう。電流密度の期待値を求めるためには非平衡状態の分布関数を用いなければならない。

⇒ボルツマン方程式によって与えられる。

電場によって加速された伝導電子　→　（結晶内の不純物や格子波など）周期ポテンシャル場の乱れにより散乱
電場からのエネルギーや運動量を失い定常状態になる

ボルツマン方程式　…　実空間の場所$\boldsymbol{r}$において波数ベクトル$\boldsymbol{k}$の波束で表される電子や正孔が

空間的な温度差や外場により平衡が乱された後、定常状態に達した時の

局所的な電子やホールの分布に関する釣り合いを表す方程式

①空間的な温度差による速度$\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}$の電子の拡散

Δt秒後⇒ $\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} \cdot \Delta t$進む。

時刻tにおける位相空間の座標$(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$の電子分布$f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t)$

時刻$t - \Delta t$における電子分布$f(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} \cdot \Delta t, \boldsymbol{k}, t - \Delta t)$

等しいと仮定

拡散による分布の時間変化は

$$\left(\frac{\partial f(\boldsymbol{k})}{\partial t}\right)_{\mathrm{diffusion}} = \frac{f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t) - f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t - \Delta t)}{\Delta t} = \frac{f(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} \cdot \Delta t, \boldsymbol{k}, t - \Delta t) - f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t - \Delta t)}{\Delta t}$$

$$= \frac{f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t - \Delta t) - \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} \cdot \Delta t \dfrac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + O(\Delta t^2) - f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}, t - \Delta t)}{\Delta t}$$

$$= \frac{-\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} \cdot \Delta t \dfrac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}}}{\Delta t} = -\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} = -\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} \cdot \nabla_{\boldsymbol{r}} f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) \cdots (6.1)$$

②外場の効果…$\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}$の式を考慮すると外場は波数を変化させる。

$$\frac{\partial \boldsymbol{k}}{\partial t}=\frac{(-e)}{\hbar}(\boldsymbol{E}+\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B})$$

時刻tにおける位相空間の座標$(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k})$の電子分布$f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)$

等しいと仮定

時刻$t-\Delta t$における位相空間の座標$\left(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}-\left(\frac{\partial \boldsymbol{k}}{\partial t}\right)\Delta t,t-\Delta t\right)$の電子分布$f\left(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}-\left(\frac{\partial \boldsymbol{k}}{\partial t}\right)\Delta t,t-\Delta t\right)$と考える。

外場による分布の時間変化は

$$\left(\frac{\partial f(\boldsymbol{k})}{\partial t}\right)_{\text{field}}=\frac{f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)-f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t-\Delta t)}{\Delta t}=\frac{f\left(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}-\left(\frac{\partial \boldsymbol{k}}{\partial t}\right)\Delta t,t-\Delta t\right)-f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t-\Delta t)}{\Delta t}$$

$$=\frac{f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t-\Delta t)-\left(\frac{\partial \boldsymbol{k}}{\partial t}\right)\Delta t\times\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{k}}+\mathrm{O}(\Delta t^2)-f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t-\Delta t)}{\Delta t}=\frac{-\left(\frac{\partial \boldsymbol{k}}{\partial t}\right)\Delta t\times\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{k}}}{\Delta t}=-\left(\frac{\partial \boldsymbol{k}}{\partial t}\right)\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{k}}$$

$$=-\frac{(-e)}{\hbar}(\boldsymbol{E}+\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B})\cdot\frac{\partial f(\boldsymbol{k})}{\partial \boldsymbol{k}}\cdots(6.2)$$

③温度差や外場などの擾乱による位相空間の電子分布の変化をくい止めて定常状態に戻すもの→散乱の効果

位相点$(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k})$での電子分布の全変化$\frac{df}{dt}$は

$$\frac{df}{dt}=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{diffusion}}+\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{field}}+\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{scatter}} \cdots (6.3)$$

定常状態では

$\frac{df}{dt}=0$より、(6.31)と(6.32)を代入すると、

$$\boxed{-\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}\cdot\nabla_{\boldsymbol{r}}f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k})-\frac{(-e)}{\hbar}(\boldsymbol{E}+\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B})\cdot\frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k})}{\partial\boldsymbol{k}}=-\left(\frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k})}{\partial t}\right)_{\mathrm{scatter}} \cdots (6.4)}$$

ボルツマン方程式(Boltzmann equation)