

無機固体化学

試験について

- ・ 紙資料（講義配布資料、本、ノート）は持ち込み自由。電子機器の使用は時計以外は不可（携帯などを時計代わりに使うのも不可）。
- ・ 一部の重要な用語、概念などを除いては丸暗記問題は出さない（最低限覚えているべきことに関してはその設問が出る可能性がある）
- ・ 数式を最初から追って結論を導出する問題は出さないが、結論の数式が何を意味しているか、あるいは、それからどのような結論が出るのかを問う設問は出る可能性がある
- ・ 配布試料の章ごと講義で説明せずに飛ばした内容は、基本的にはださない。ただし、レポート課題や追加配布資料の説明の際に説明した内容は範囲内。

基本的に理解しているべき内容と試験範囲外の内容

化学反応と相図

- ・ 熱力学の基礎、ギブズの相律
- ・ 1 成分系状態図、2 成分状態図の読み方とギブズエネルギーとの関係
- ・ クラウジウスの式、「てこの原理」など、関連した概念など
- ・ 範囲外：配布資料中「物質の合成方法の例」、三成分系状態図

結合の種類と結晶構造

- ・ 結晶を作る化学結合の種類と分類
- ・ 代表的な結晶構造、および結晶構造と物質（金属、共有結合性結晶、イオン性結晶）との関係
- ・ イオン性結晶の結晶構造を決めている経験的則
- ・ マーデルングポテンシャル
- ・ 範囲外：原子・イオン間ポテンシャル、凝集エネルギー、格子エネルギーなどの細かい数式、ボルン-ハーバーサイクル

分子と結晶の対称性と群論

- ・ 対称操作
- ・ 基本的な群や格子など（結晶点群、ブラベー格子など）の意味と数
- ・ ヘルマン-モーガン記号の簡単な読み方
- ・ 範囲外：シェーンフリース記号と点群の問題、多面体群に関する込み入った問題

X 線回折と結晶構造解析

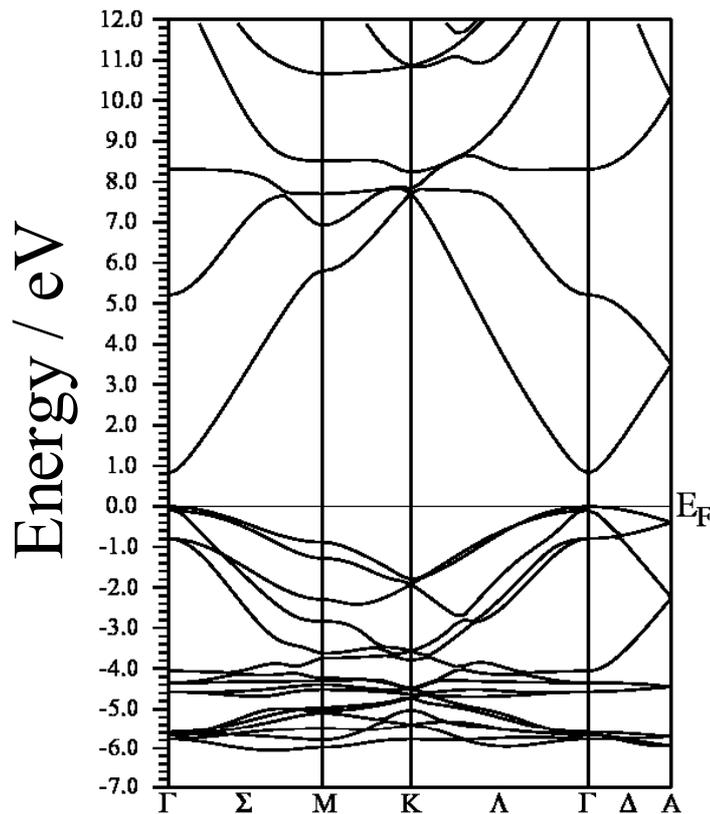
- ・ 追加配布資料でまとめた内容
- ・ 特に、X 線が散乱される原因、回折が起こる原因
 - ミラー面、方位などの定義など
 - 原子散乱因子、結晶構造因子の意味と消滅則
 - X 線回折測定によって何がわかるか
 - フーリエ変換との関係
 - 逆格子の持つ意味
- ・ 範囲外：偏光因子、Lorentz 因子、吸収因子、温度因子

物質の電子構造と物性

- ・ 追加配布資料でまとめた内容
- ・ 結晶でバンド構造が重要である理由
- ・ バンド構造の読み方
- ・ 金属、半導体、絶縁体とバンド構造の意味
- ・ バンド構造と光・電気物性の関係（7/14 講義範囲まで）

第11回講義レポート課題に関して

下図は ZnO のバンド構造である。次の間に答えよ。



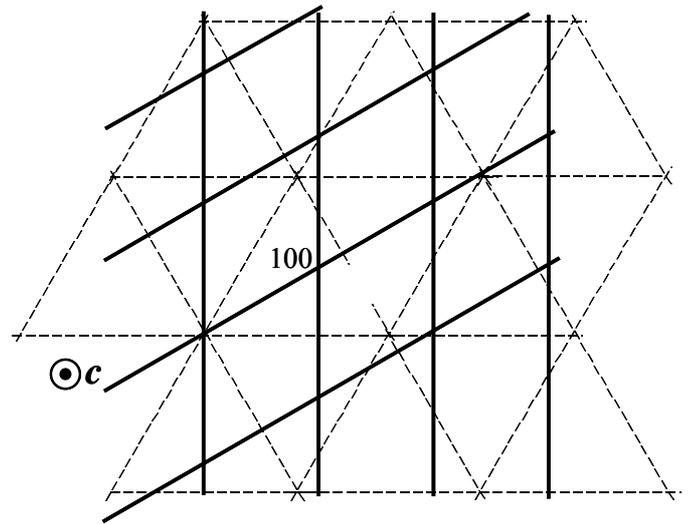
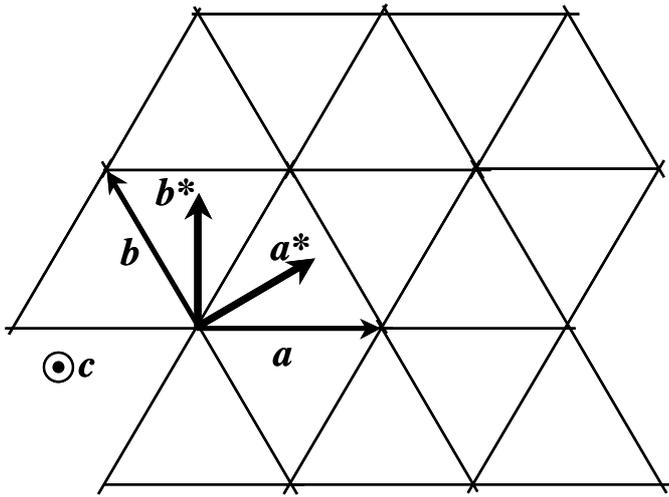
(ア) 最高被占有準位、最低非占有準位のエネルギーの値と k 点はどこか。また、ZnO は直接遷移型か間接遷移型か、理由をつけて答えよ。

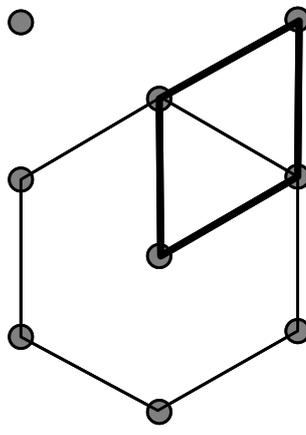
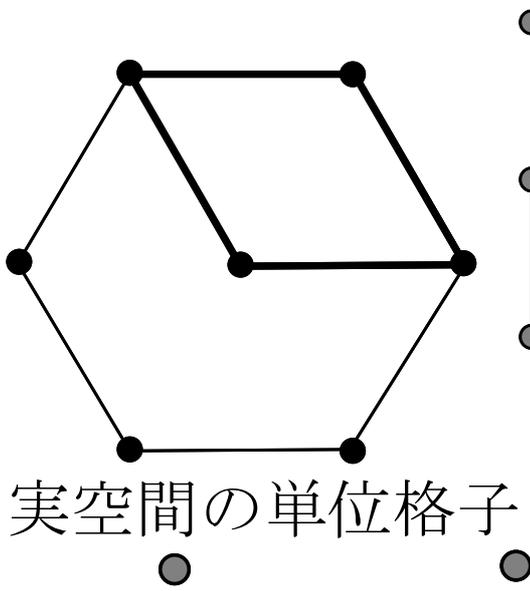
~~(イ) 電子と正孔のどちらの有効質量が軽いのか、理由をつけて答えよ。~~

(ウ) 実際の ZnO のバンドギャップはいくらか、調べてみよ。

(エ) 六方晶の実格子の単位格子(3次元の平行六面体図)を描き、M 点, K 点, A 点の実格子のどの方位になるかを描き加えよ。

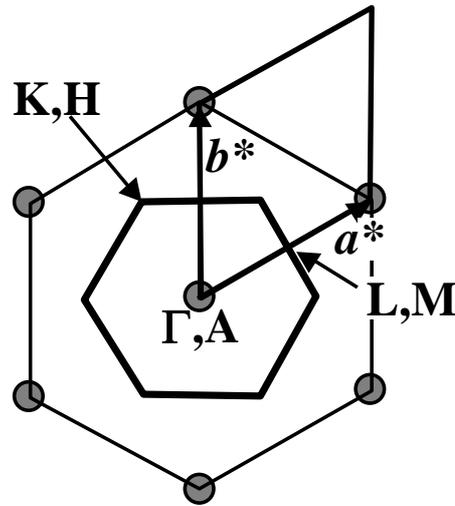
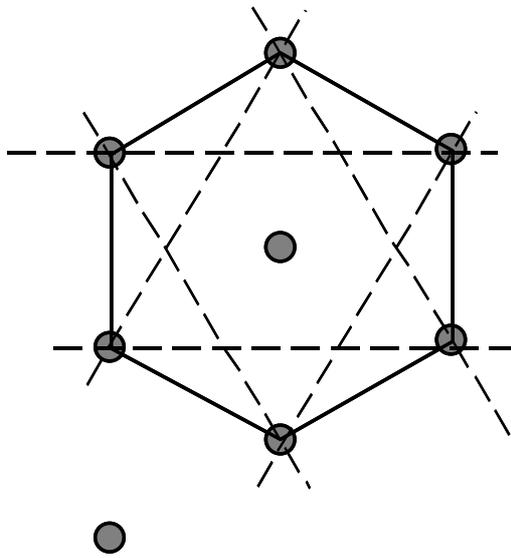
(訂正 : a^*, b^* の表記が逆)





実空間の単位格子

逆空間の単位格子



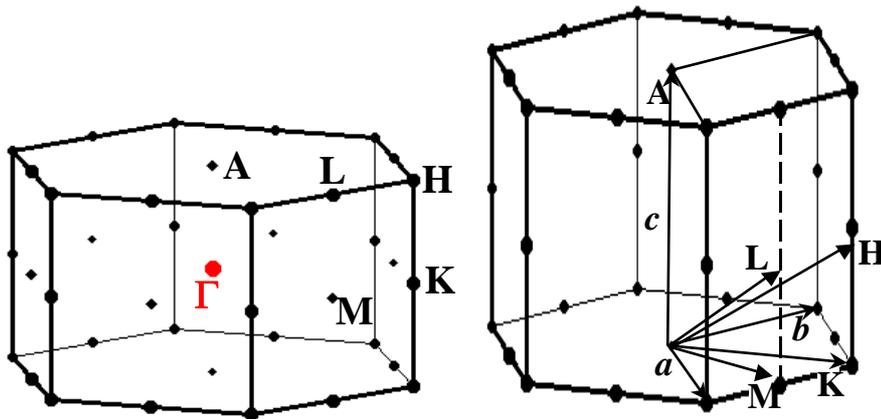
逆格子のボロノイ多面体
作り方

第一 BZ

ボロノイ多面体：空間中に多数の点が分散しているとき、隣り合った点の垂直2等分面を作ることにより全空間を多面体に分割することができる。この多面体をボロノイ多面体、この分割をボロノイ分割とよぶ。

ZnO: ウルツ鉱型、六方晶、 $P6_3mc$ (No.186)
第一 BZ 内の高対称点の名称と部分座標

Γ 点	0,0,0	
A 点	0,0,1/2	
K 点	1/3,1/3,0	
H 点	1/3,1/3,1/2	
M 点	1/2,0,0	
L 点	1/2,0,1/2	



逆空間表示。第一ブリルアンゾーン

実空間表示。

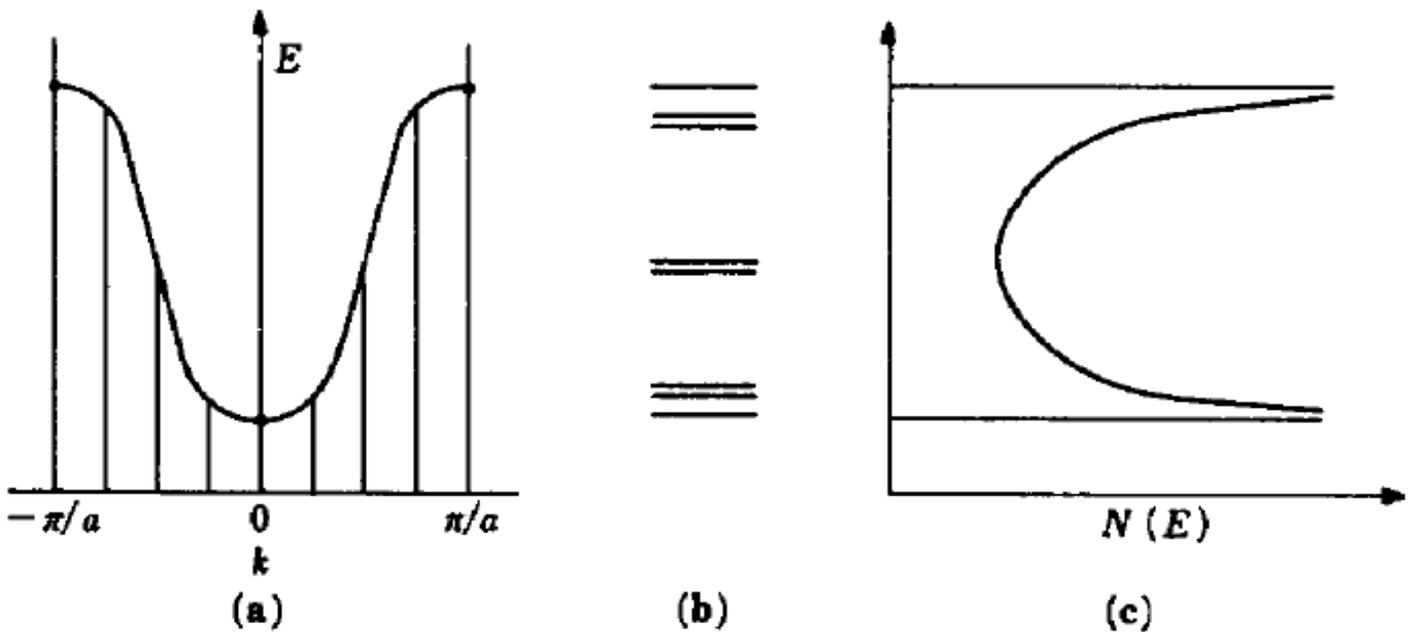
前回のまとめ

- 固体電子論における逆格子ベクトルと波数ベ

クトルの定義は、結晶学の定義とは 2π だけずれている。

$$\mathbf{a}_k^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j}{\mathbf{a}_k \cdot (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)}, \quad \mathbf{k} = 2\pi / \lambda$$

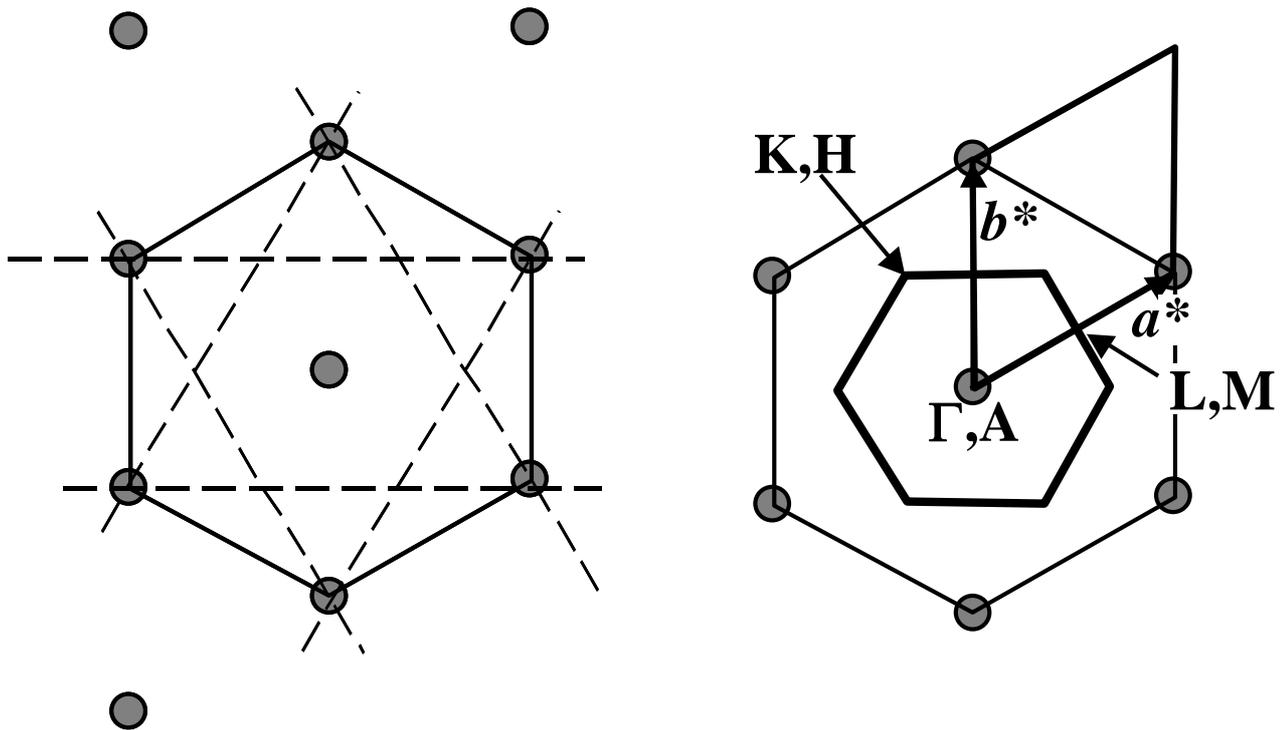
- 結晶のエネルギー準位は波数ベクトル \mathbf{k} をパラメータとする関数 $E(\mathbf{k})$ として表される。
 N 個の原子の周期的境界条件を仮定する \Rightarrow 独立な \mathbf{k} 点の数は N 個になる。



- $E(\mathbf{k})$ は任意の逆格子ベクトル \mathbf{G}_{hkl} (h, k, l は整数) の並進に対して対称である： $E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl})$
- 一般に $E(\mathbf{k})$ は \mathbf{k} について中心対称である： $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$ (磁場がある場合などは中心対称性がくずれる)。

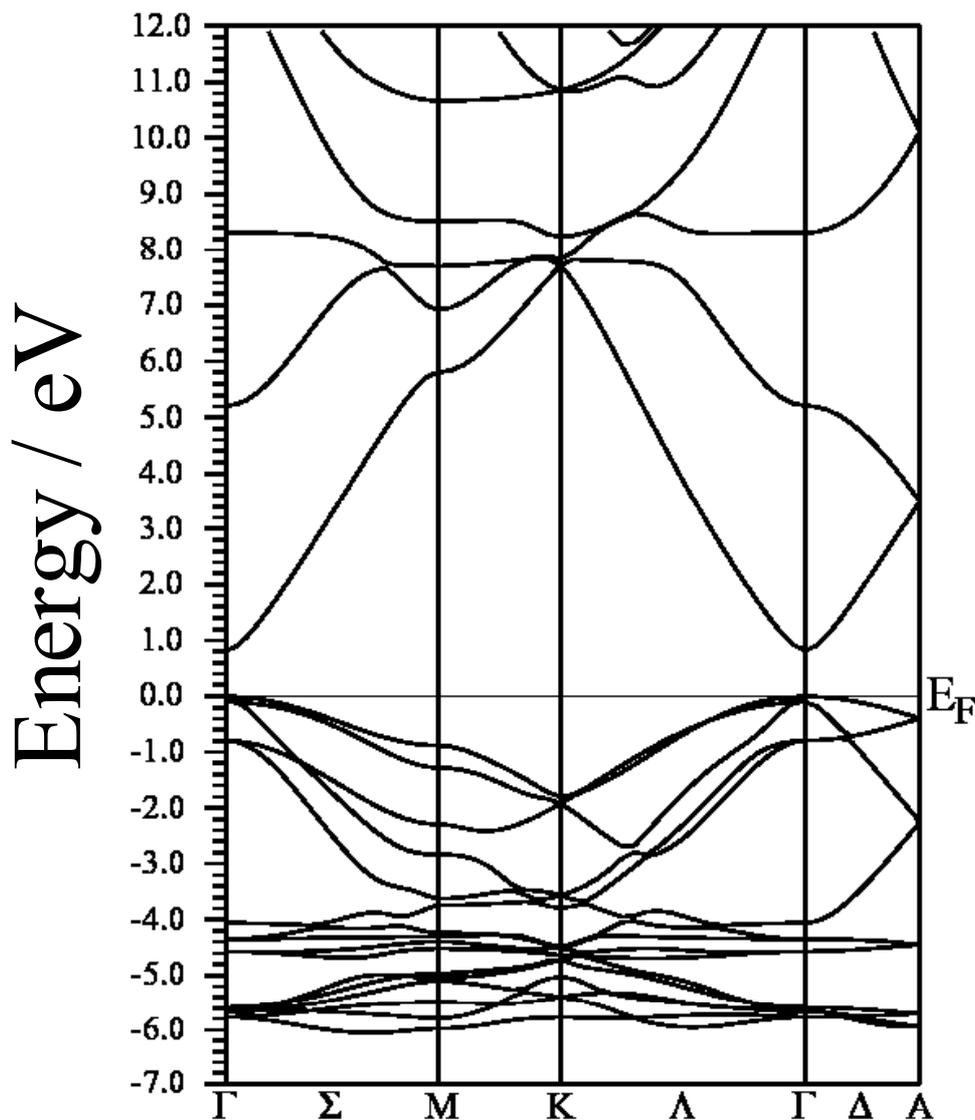
* XRD 図形が中心対称を持つと同じ

- 空間の原点を中心に、 \mathbf{G}_{hkl} の並進操作に対して独立な \mathbf{k} 点がつくる空間を「第一ブリルアンゾーン」と呼ぶ。
- 第一ブリルアンゾーンは、逆格子の原点を中心として逆格子点によって作られるボロノイ多面体によって定義される。



- 第一ブリルアンゾーンの最大の大きさは $-\mathbf{G}/2 \sim \mathbf{G}/2$ (\mathbf{G} は逆格子の基本ベクトル)
- 第一ブリルアンゾーン内の対称性の高い点、軸には特別な名称 (英字・ギリシャ文字アルファベット 1 文字) がついている。たとえば原点は常に Γ 点と呼ばれる。

- 高対称点の座標を逆格子の基本ベクトルを単位とする部分座標により表すと、 $-1/2 < x, y, z < 1/2$ となる
- バンド構造は、横軸に \mathbf{k} を、縦軸に $E(\mathbf{k})$ をプロットした図であり、一般に横軸の \mathbf{k} は、第一ブリルアンゾーン内の対称性の高い点、軸を選んで示している。



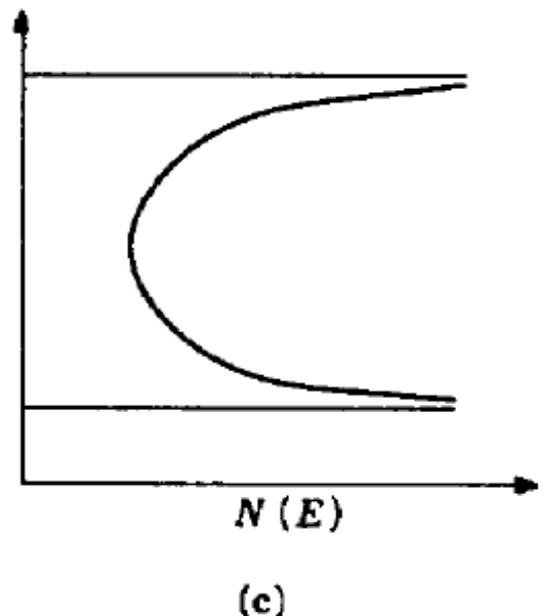
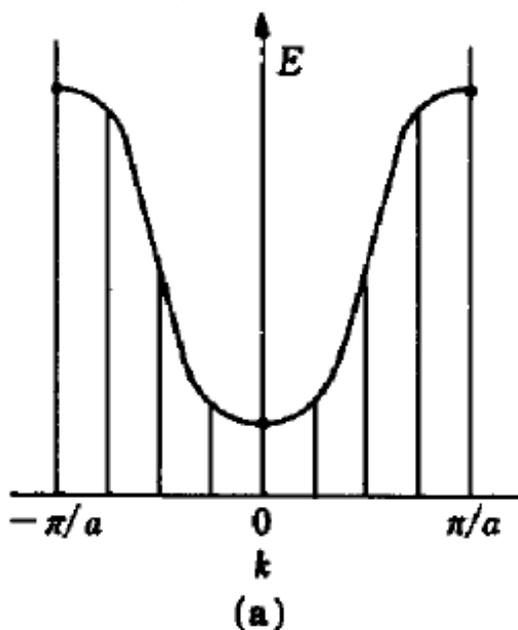
- 特に指定がなければ、バンド構造におけるエネルギーの原点は、それよりも小さいエネルギー

一の準位は電子が占有し、高いエネルギーの準位は空準位となるようにとられている。

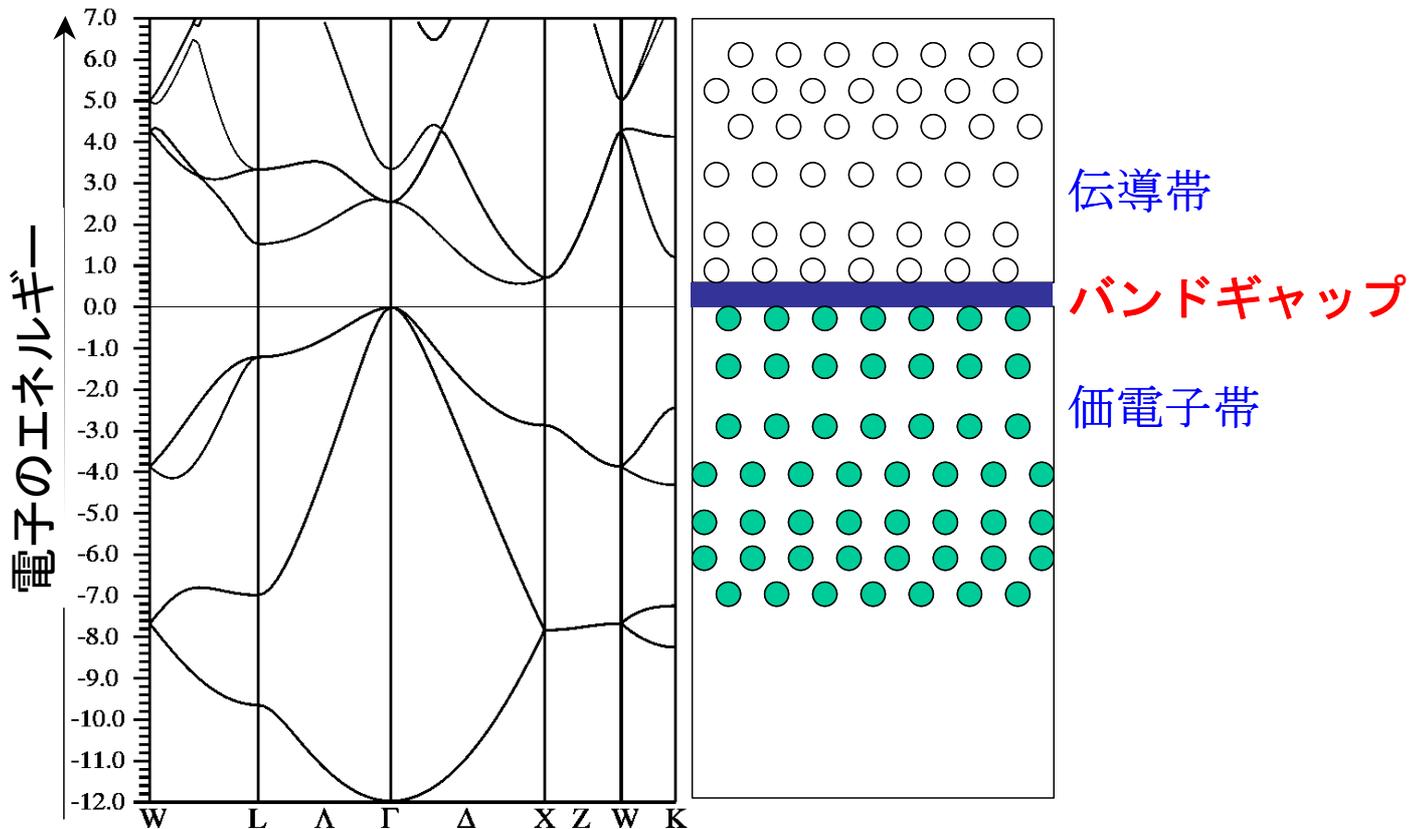
(明示的に指定があればこの限りではない)

バンド構造の表示の際、このときのエネルギーを「フェルミエネルギー (Fermi energy)」と称することがある。ただし、物理的にはフェルミエネルギーはフェルミーディラック分布関数と状態密度によって数学的に定義される。そのため、純粋な絶縁体、半導体ではバンドギャップのほぼ中央に位置するのが正しい。

- 十分原子数が多い結晶中では、 $E(k)$ は k の連続関数とみなせる。つまり、一つのエネルギーバンドの中にエネルギーの不連続性はないとみなしてかまわない。これを「エネルギー帯(energy band)」と呼ぶ。

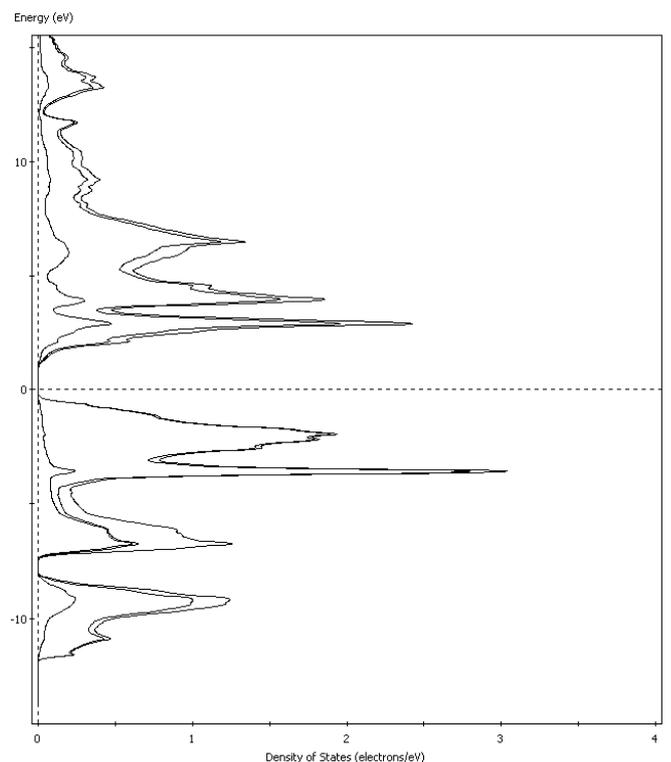
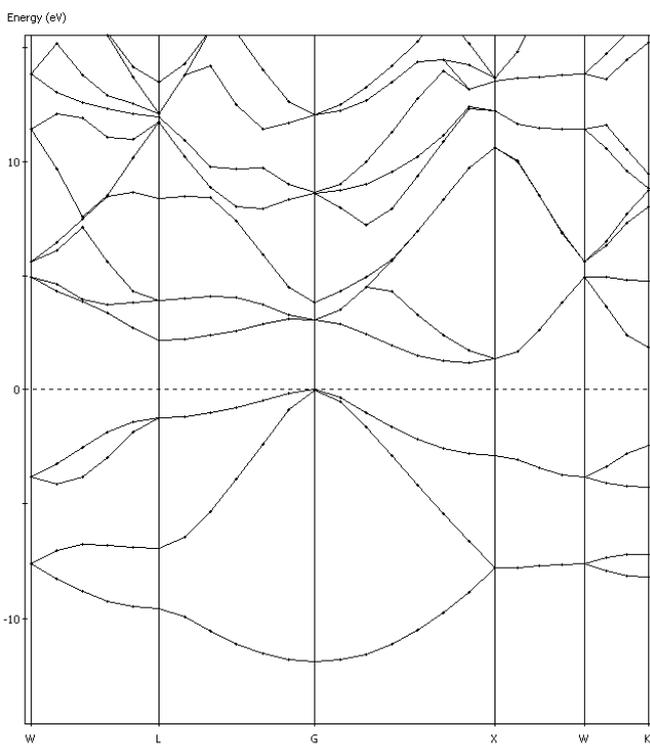
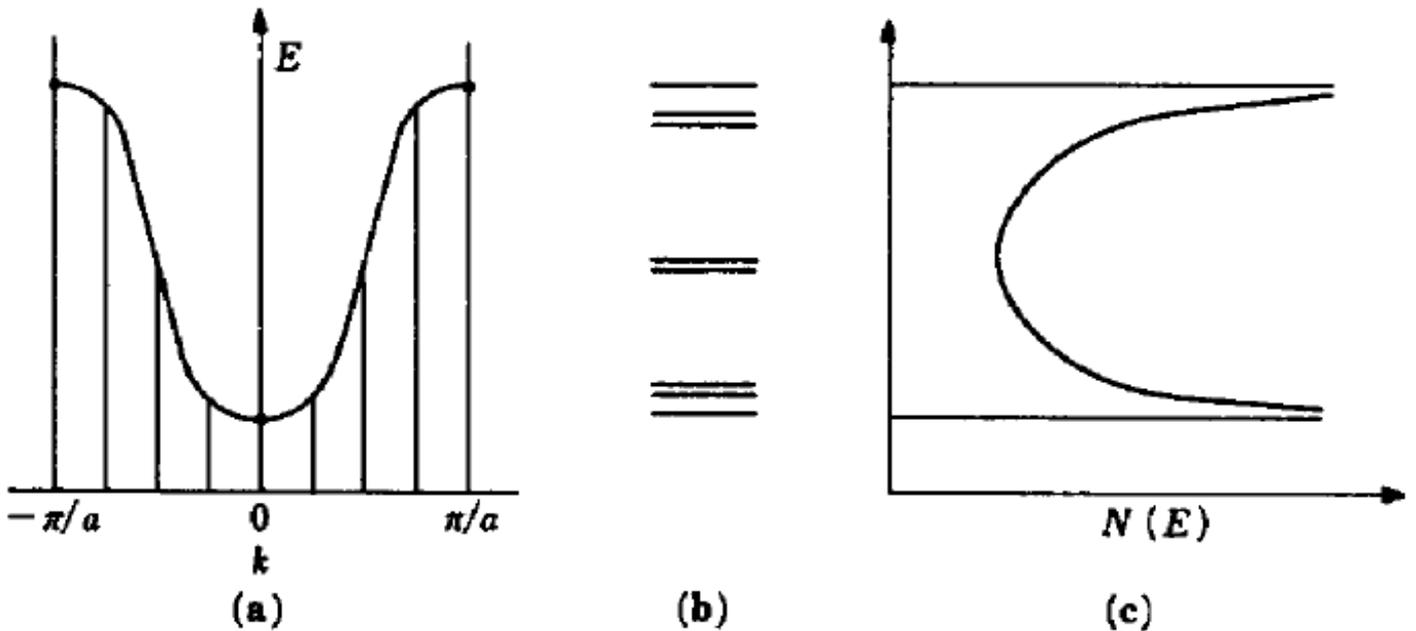


- LCAO 法では、異なるエネルギーバンド間に、電子がとることのできないエネルギー領域が存在することがある。



- 最高被占有準位と最低被占有準位の間、電子がとることのできないエネルギー領域が存在する場合、そのエネルギー領域を「禁制帯 (bandgap)」と呼び、その幅を「禁制帯幅 (bandgap / bandgap energy)」と呼ぶ。
- 最高被占有準位を含む被占有バンドを「価電子帯 (valence band)」と呼ぶ。
- 最低非占有準位を含む非占有バンドを「伝導帯 (conduction band)」と呼ぶ。

- 電子構造の表現方法として、小分子に使われるエネルギー準位図、結晶に使われるバンド構造図のほかに、状態密度(density of states)も使われる。状態密度 $D(E)$ は、エネルギー範囲 $E \sim E + \Delta E$ の間に電子が占めることのできる準位の数 $D(E) \Delta E$ に等しいとして定義される (電子スピンの多重度 2 も考慮するのが一般的)。



- ブロッホの定理：結晶の波動関数（「結晶軌道」）は周期関数 $u(\mathbf{r})$ と波数ベクトル \mathbf{k} の位相因子 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ の積であらわされる（「ブロッホ関数」）。 \mathbf{k} をブロッホ関数の波数ベクトルと呼ぶ。

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

- LCAO 法では、結晶軌道は「ブロッホ和」で表される。

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)$$

- ブロッホの定理を使うことで、結晶を構成する全ての N 個の原子に関する方程式を解く必要はなくなり、 \mathbf{k} を変えながら単位格子内の原子のみの方程式を解くことで、エネルギーと結晶軌道を \mathbf{k} の関数として知ることができる。

第10回 固体のバンド構造 (2006/7/14)

3-6. 結晶軌道のまとめ

N=6 の周期的境界条件を課したときの波動関数の模式図である。

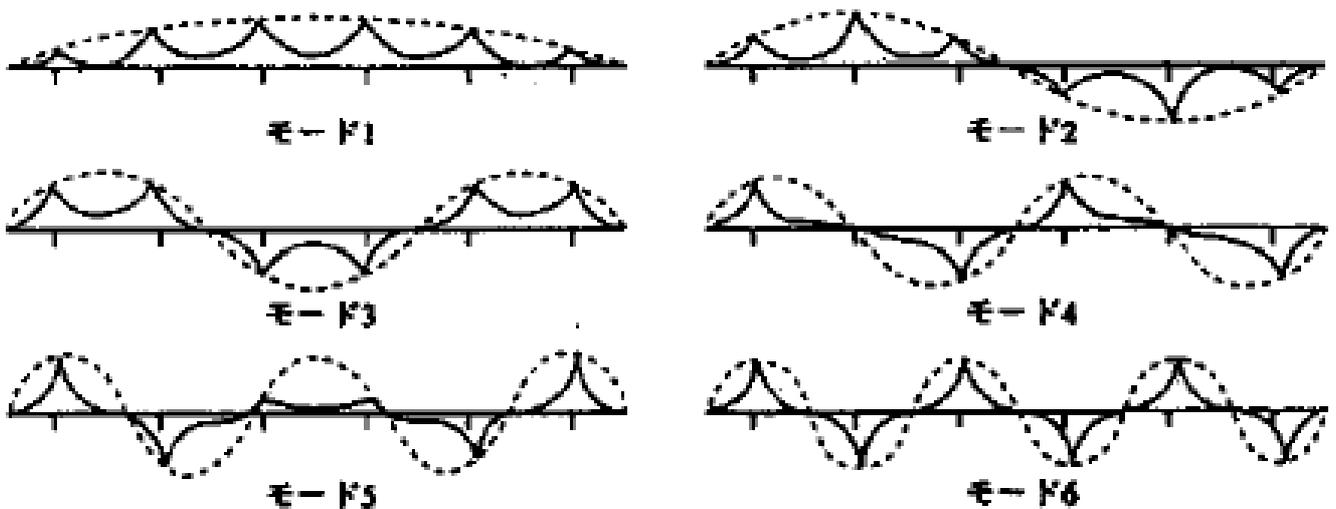
尖った波形： 1s 軌道 ϕ_{1s} の形

点線：ブロッホ関数

$$\phi_{\mathbf{k}l}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum_j \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j))$$

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)$$

の $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ の実数部



結晶軌道は、

原子軌道に

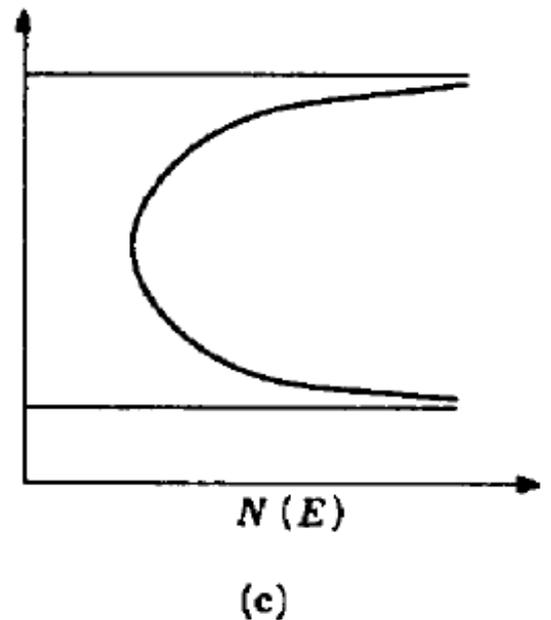
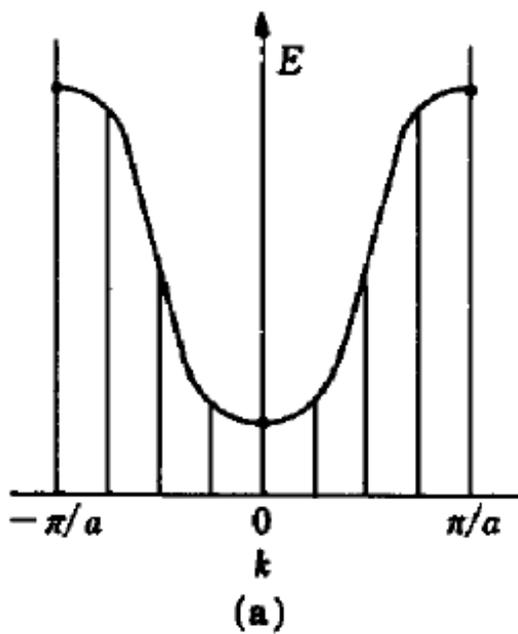
波数ベクトル k の波成分が重なったもの

エネルギー準位 $E(k) = \varepsilon_{1s} - |h_{12}| \cos(ka)$

$\varepsilon_{1s} - |h_{12}|$ から $\varepsilon_{1s} + |h_{12}|$ まで連続的に分布

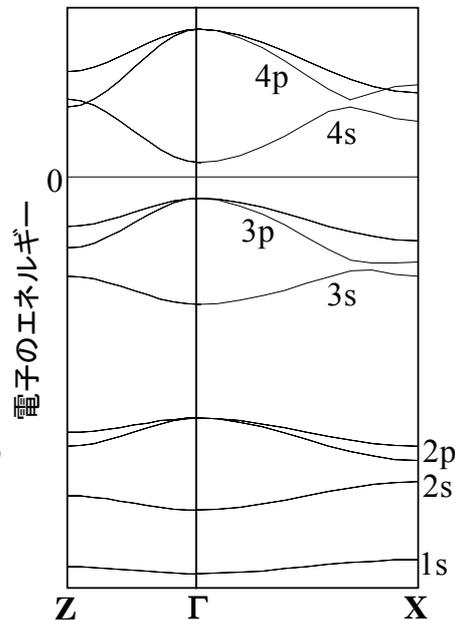
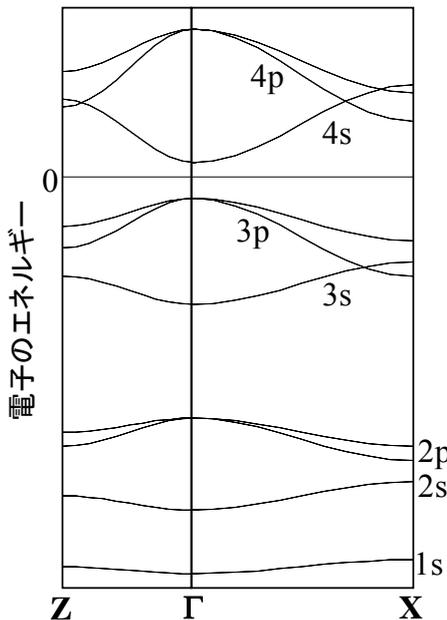
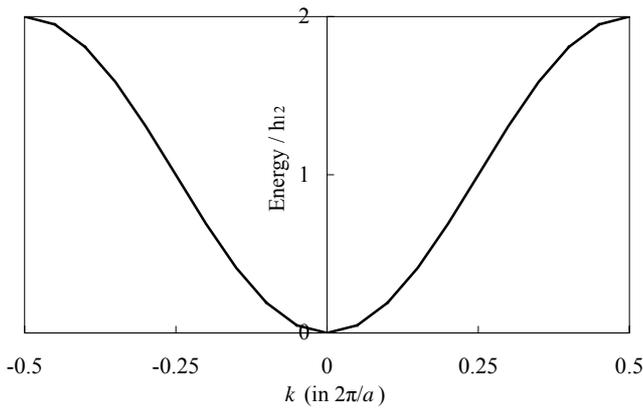
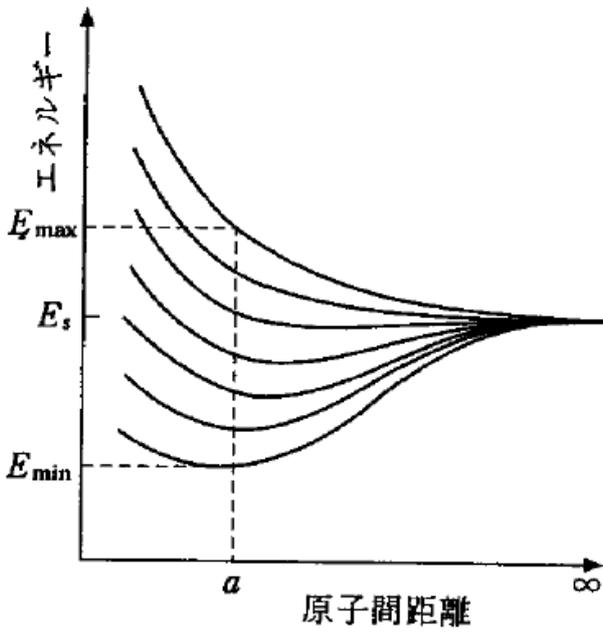
エネルギー帯 (バンド) :

連続的な k で表されるエネルギー準位領域をエネルギー帯と呼ぶ。



エネルギーバンドの形成過程：

$$E(k_1) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_1 a)$$



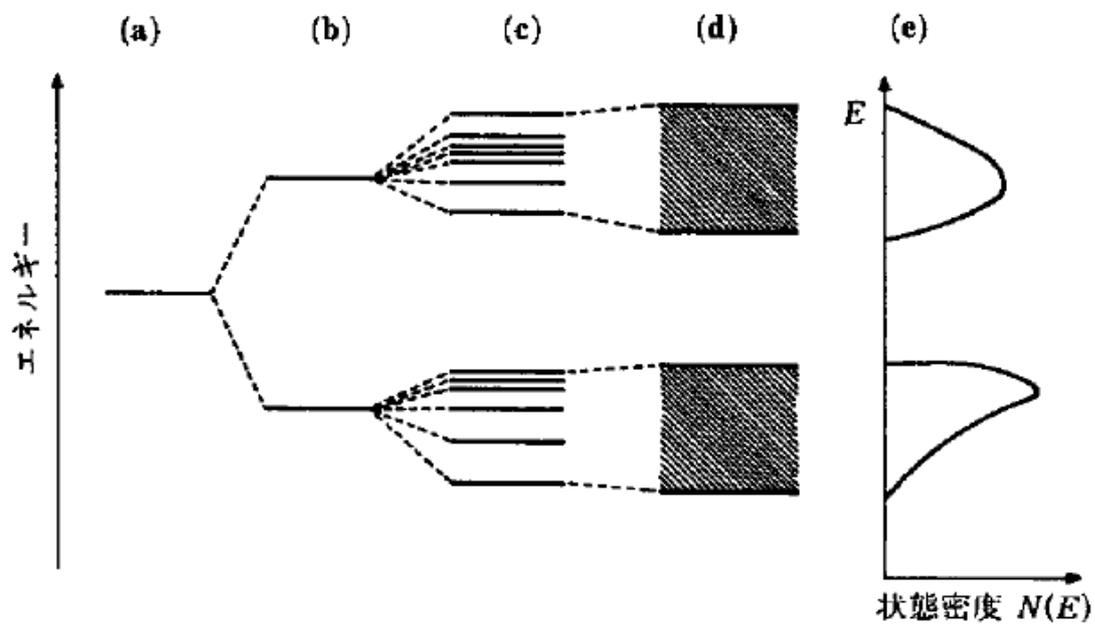
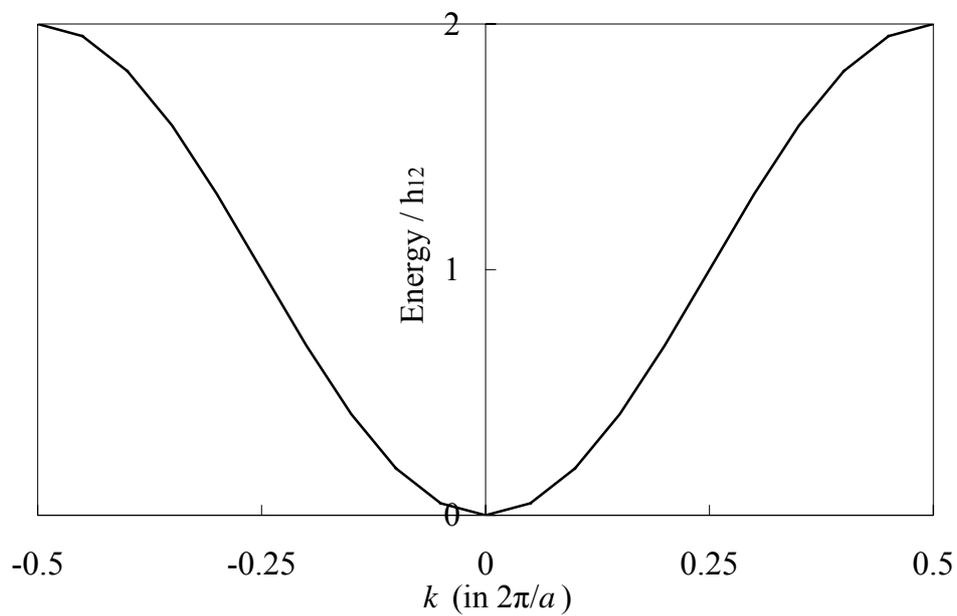
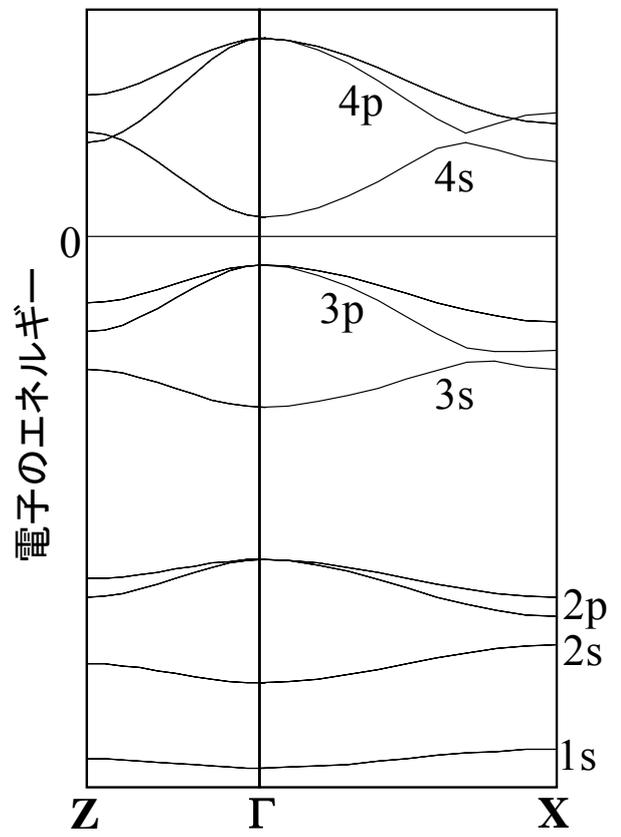
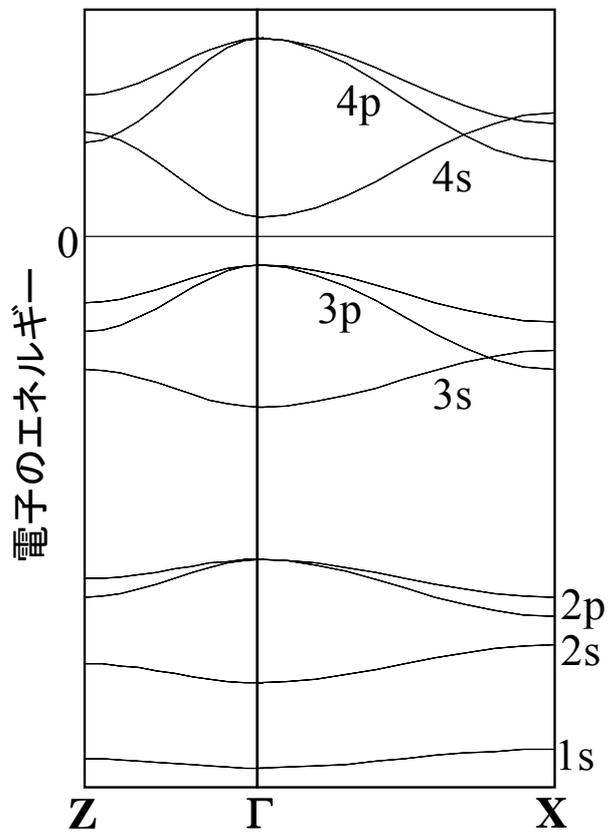


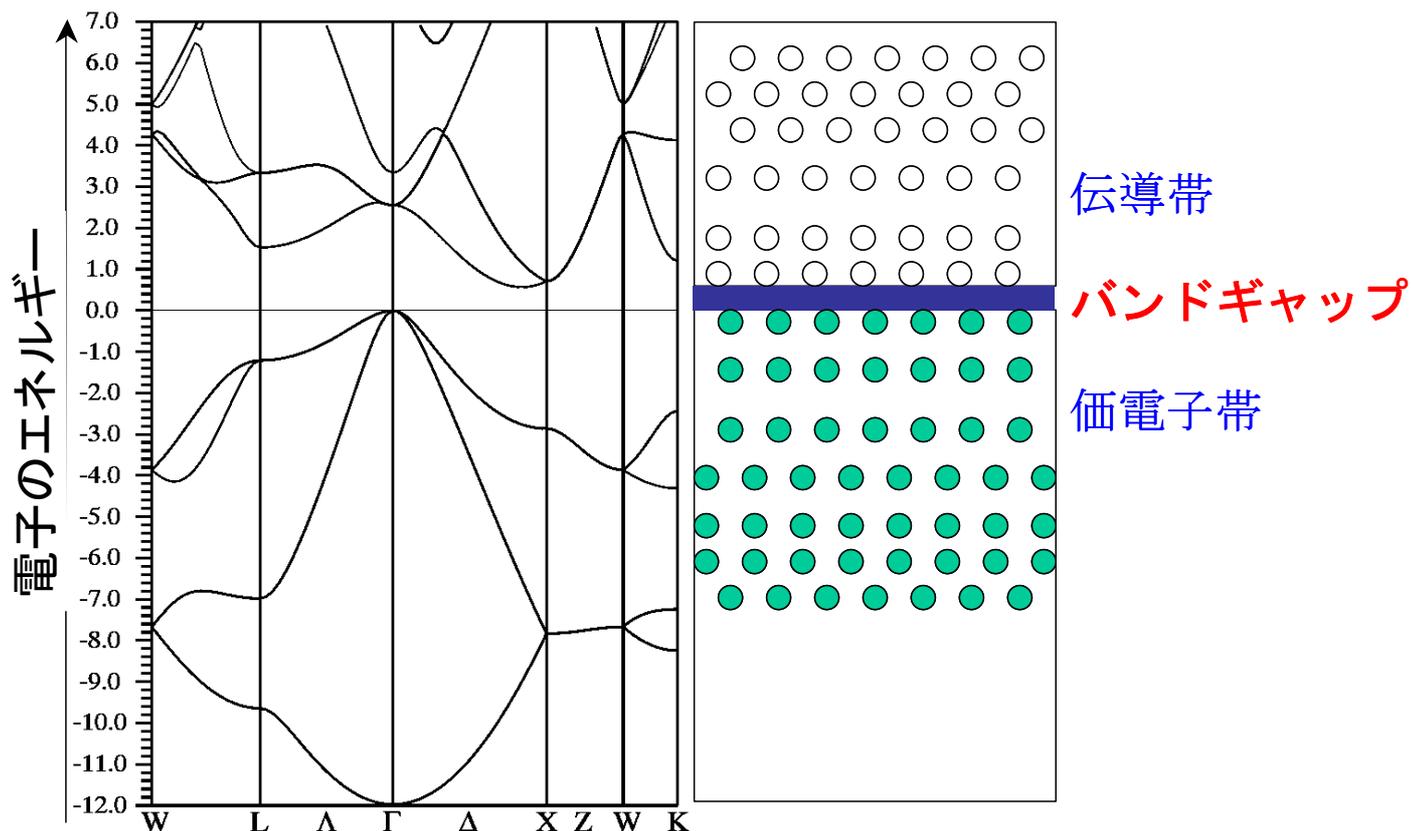
図 1.7 原子(a), 小さな分子(b), 大きな分子(c)および固体(d)の軌道エネルギーと(d)に対応した状態密度.

3-7. 複数の軌道を考慮した、LCAO 法によるバンドの形成



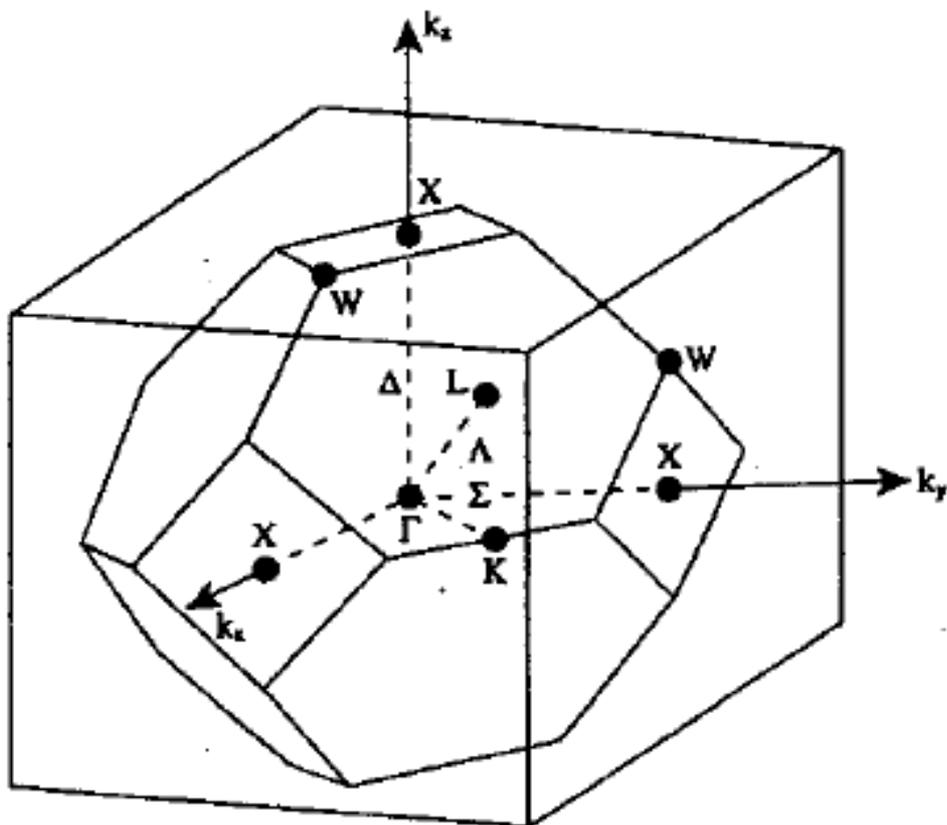


3-7. バンド構造の読み方：Si を例に



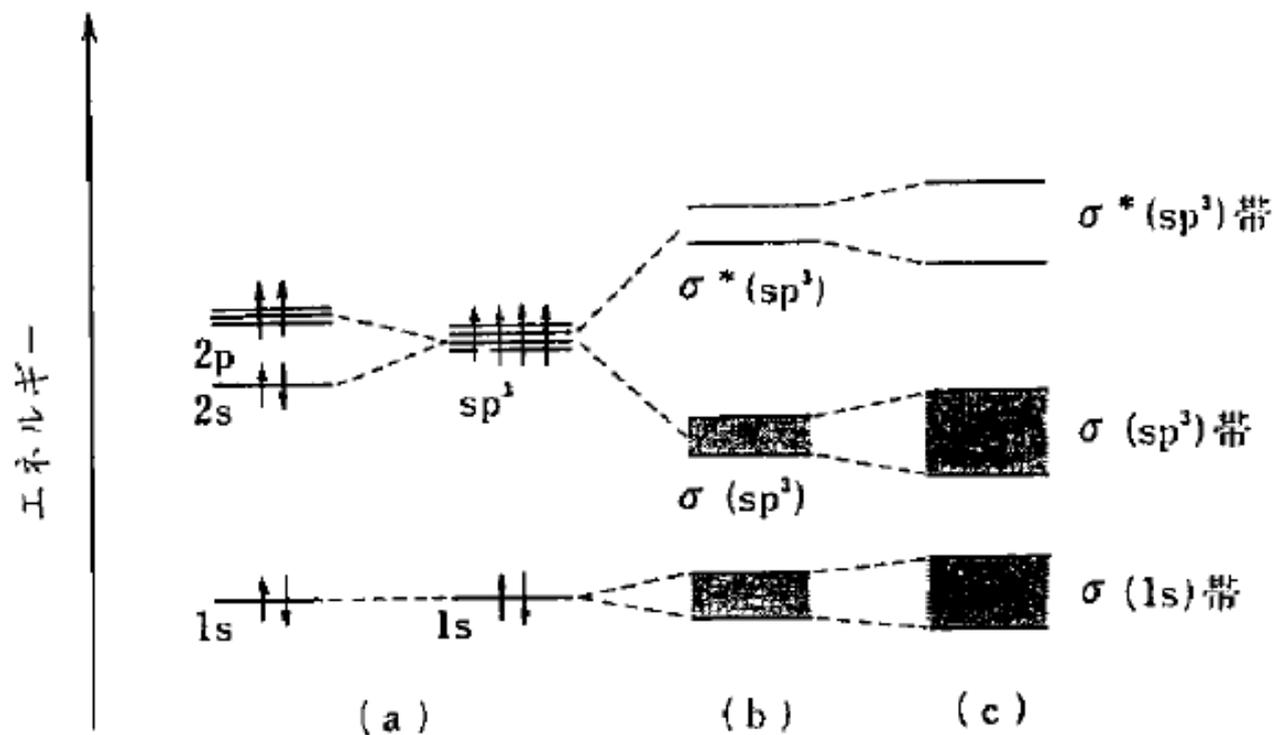
(左) Si のバンド構造。

(中) 伝導帯、バンドギャップ、価電子帯の模式図



(右) ダイヤモンド構造の第一ブリルアンゾーン

4-1. 等極性結合のバンド構造：IV 族元素の単体結晶



ダイヤモンドにおける sp^3 混成軌道の形成

C, Si, Ge など：等極性結合を持つ共有結合性結晶
 sp^3 混成軌道の結合軌道と反結合軌道：バンド
 バンドギャップ：エネルギー分裂幅

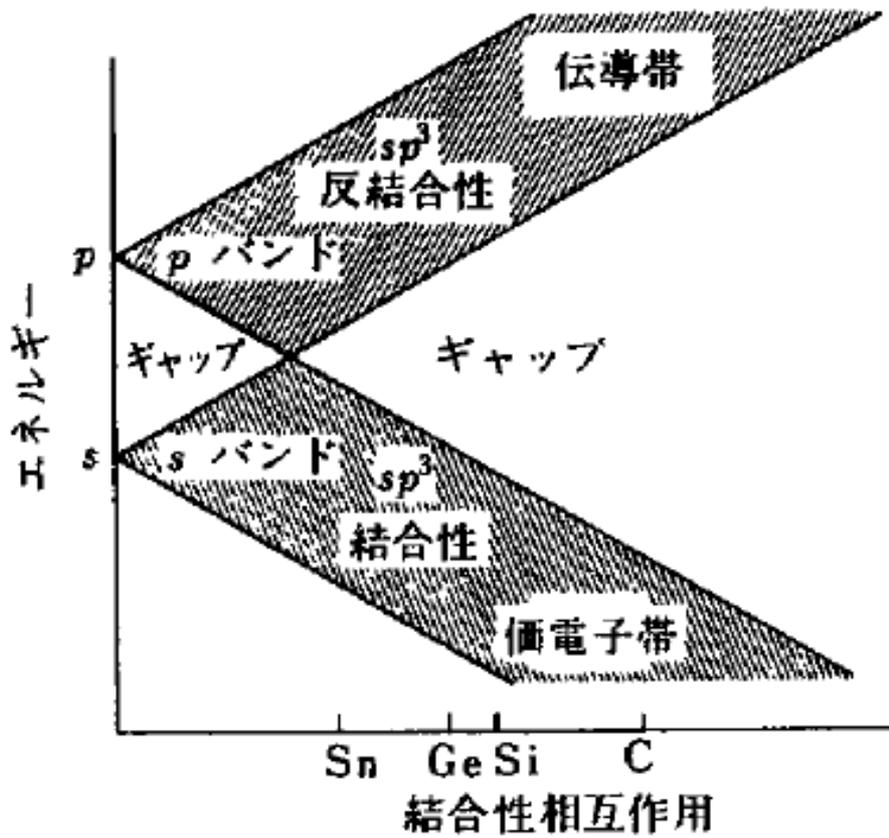
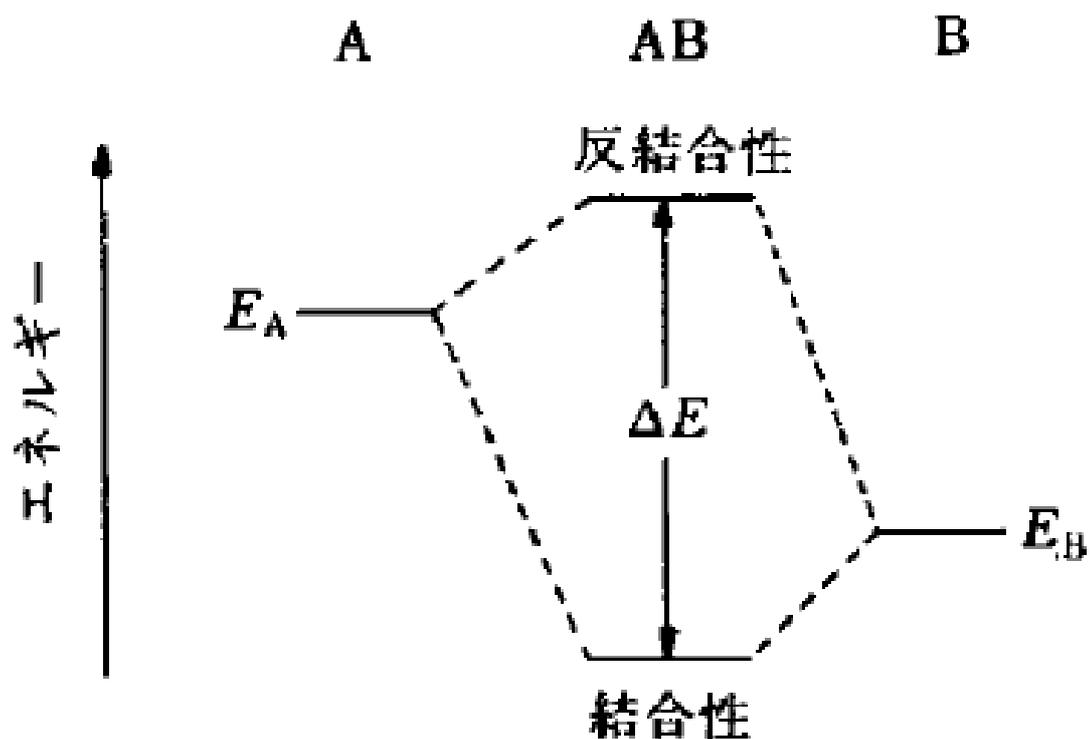


表 バンドギャップの値

IV	III - V	II - VI	I - VI
C 5.5			
Si 1.21	AlP 3.0		
Ge 0.75	GaAs 1.53	ZnSe 2.58	CuBr 2.94
Sn 0.08	InSb 0.25	CdTe 1.45	AgI 2.8

4-2. 異極性結合のバンド構造



異極性結合の二原子分子における結合軌道と反結合軌道の形成

$$\begin{vmatrix} E_A - \varepsilon & V_{AB} \\ V_{AB} & E_B - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\varepsilon = \frac{E_A + E_B}{2} \pm \sqrt{V_{AB}^2 + \frac{(E_A - E_B)^2}{4}}$$

エネルギー差：

$$\Delta\varepsilon = \sqrt{4V_{AB}^2 + (E_A - E_B)^2} = \sqrt{E_i^2 + E_C^2}$$

$E_i = E_A - E_B$: 孤立原子間のエネルギー差。
イオン結合性の寄与。

$E_C = V_{AB}$: 共有結合性の寄与

E_c の値の推定値

C	Si	Ge	Sn
14.0	6.0	5.6	4.3
eV			

表 E_i の値の推定値

Ge	GaAs	ZnSe	CuBr
0.0	1.9	3.8	5.6

表 バンドギャップの値

IV	III - V	II - VI	I - VI
C 5.5			
Si 1.21	AlP 3.0		
Ge 0.75	GaAs 1.53	ZnSe 2.58	CuBr 2.94
Sn 0.08	InSb 0.25	CdTe 1.45	AgI 2.8

4-3. イオン結合性結晶の形成とバンド構造

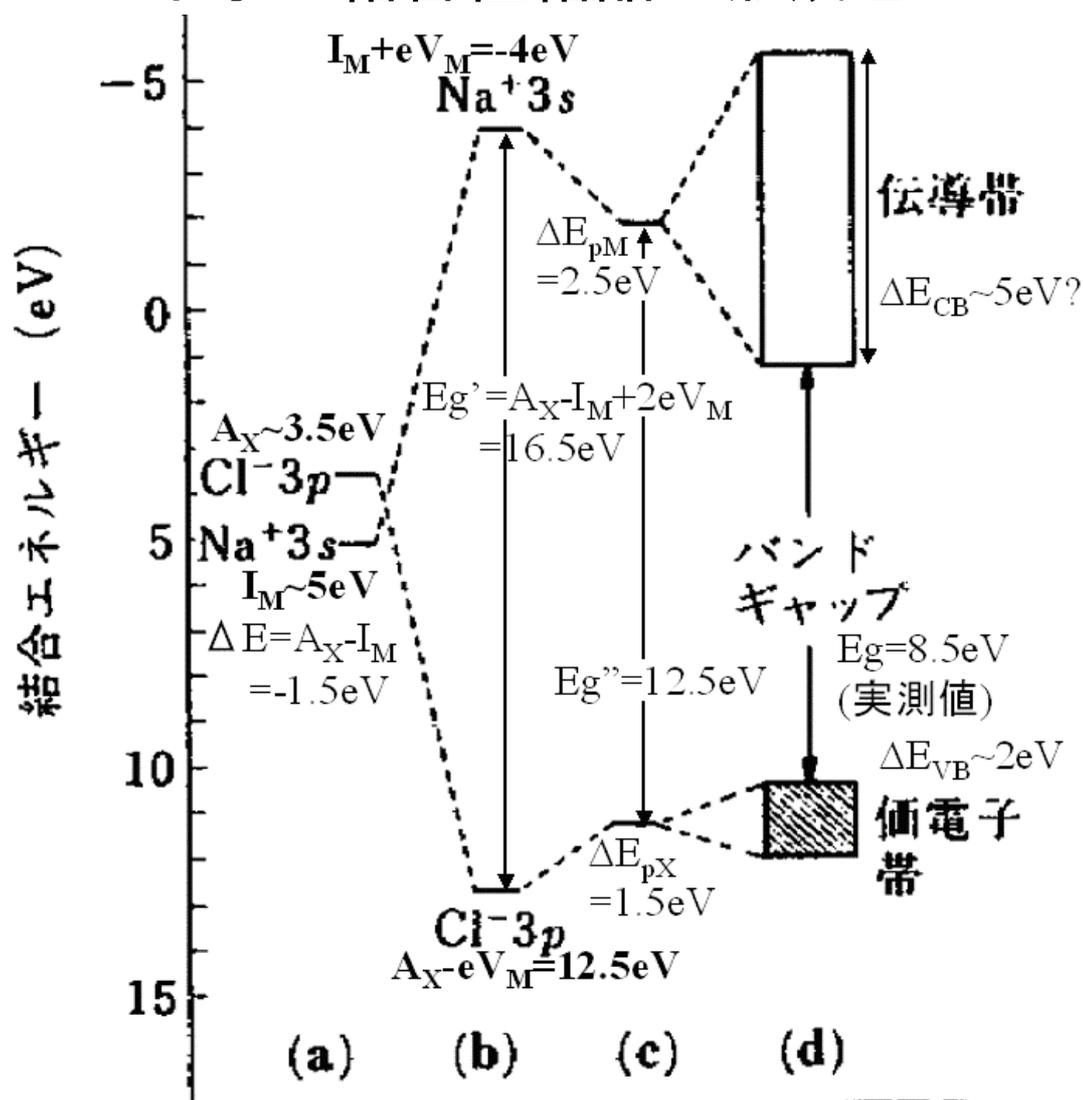
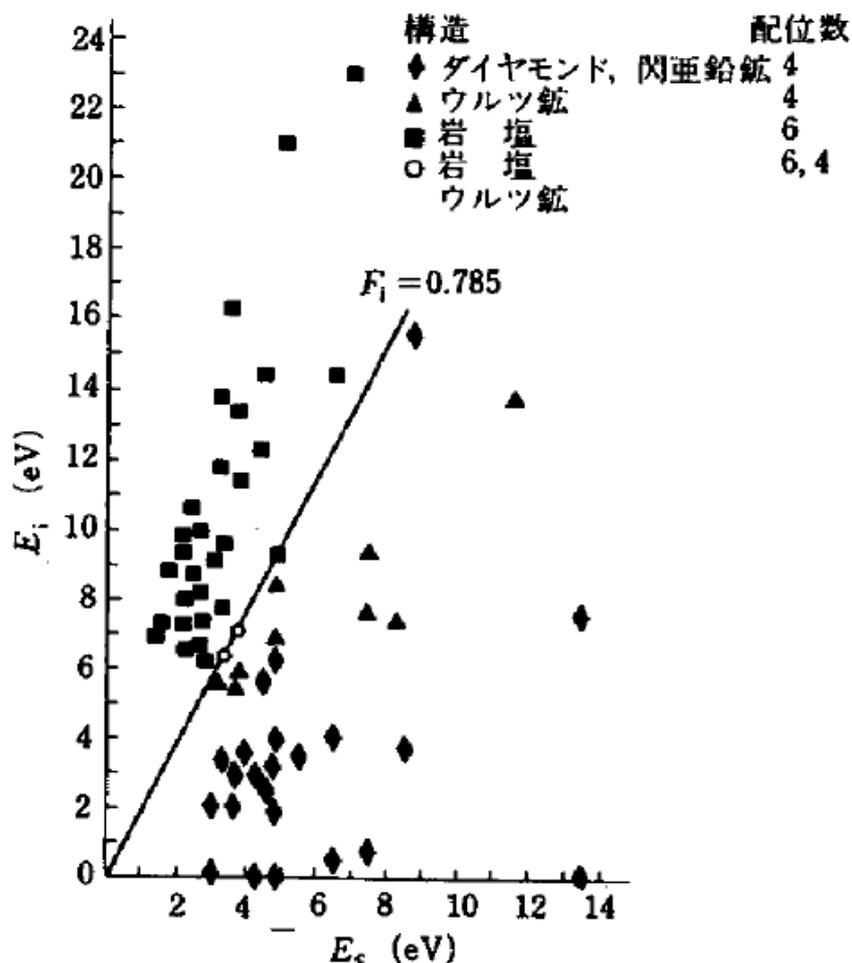


図3.1 塩化ナトリウムの価電子帯および伝導帯のエネルギーの算出。(a)自由イオン。(b)格子のマーデルングポテンシャル内のイオン。(c)電子を取り去ったり、つけ加えたりする際の静電分極に対する補正。(d)軌道の重なりによるバンドの形成。

4-4. 共有結合性、イオン結合性と結晶構造：閃亜鉛鉱型構造、ウルツ鉱型構造、岩塩型構造

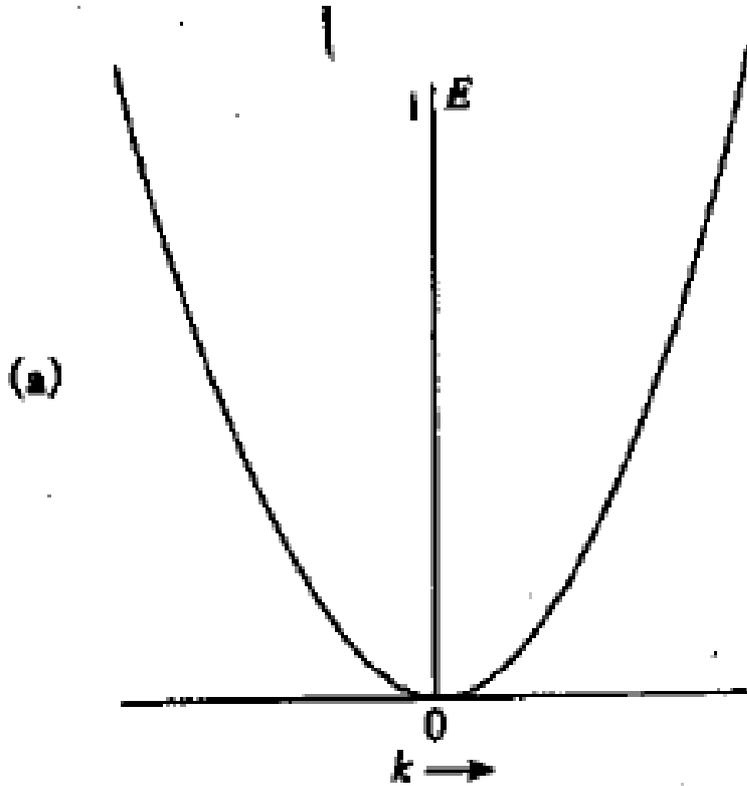


二原子化合物 AB に対するフィリップス・ファン・フェッツェンプロット。

5. 自由電子モデルとバンド構造

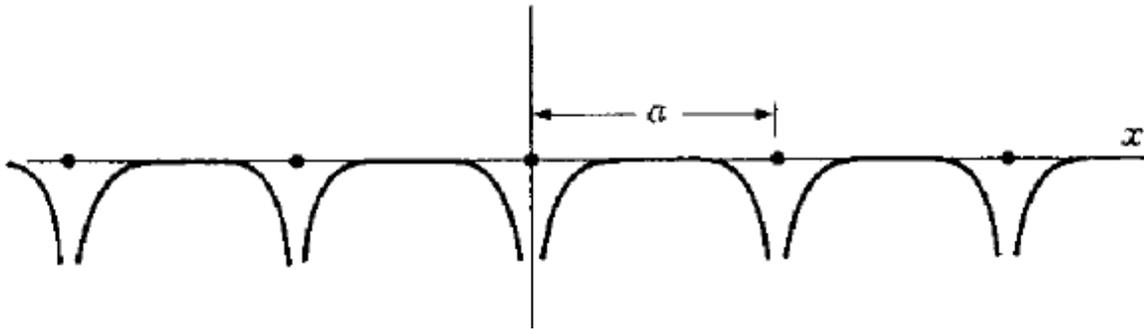
5-1 自由電子モデル

真空中の自由電子： $E = \hbar^2 k^2 / 2m$



単純金属：自由電子モデルがよく成立する金属
アルカリ金属、アルカリ土類金属、Al など
有効質量近似：半導体などに応用

5-2 自由電子モデルのエネルギーギャップ：ほとんど自由な電子近似



ポテンシャルエネルギー

格子定数 a

周期的境界条件： L

波数

$$k_n = \frac{2\pi}{L} n, \quad n=0,1,2,3, \dots$$

エネルギー準位

$$E(k_n) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} n \right)^2$$

実際の結晶の中：自由電子の波動関数を修正

Roothaan-Hall 方程式

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_1 - \varepsilon & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_2 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

バンド理論では、異なる k の波動関数を取れる

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon & h_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \\ h_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} & \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{aligned} h_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} &= \langle \psi_{\mathbf{k}'} | H | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = \int \psi_{\mathbf{k}'}^* H \psi_{\mathbf{k}} dv \\ &= \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}'}^* H u_{\mathbf{k}} dv \end{aligned}$$

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}_{\text{hkl}}$$

でなければ、 $h_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ は零：混成しない

混成軌道をつくる条件

\mathbf{k} と $\mathbf{k} + \mathbf{G}_{\text{hkl}}$ の状態のみ
エネルギーが近いこと

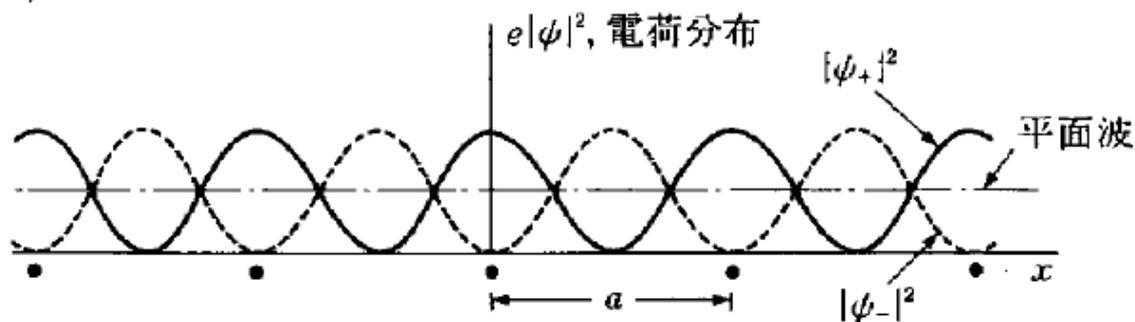
k と $k + G$ の状態のエネルギー

$\hbar^2 k^2 / 2m$ と $\hbar^2 (k + G)^2 / 2m$ が同じ：

$$k = \pi/a \text{ と } -\pi/a$$

$$\phi_+(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right) + \exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right) \right] = \sqrt{2} \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

$$\phi_-(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right) - \exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right) \right] = \sqrt{2} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$



電荷分布

上の ϕ_+ 、 ϕ_- の電子密度

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

原子核付近で最大の電子密度
低いエネルギー

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

原子核付近で最小の電子密度
高いエネルギー

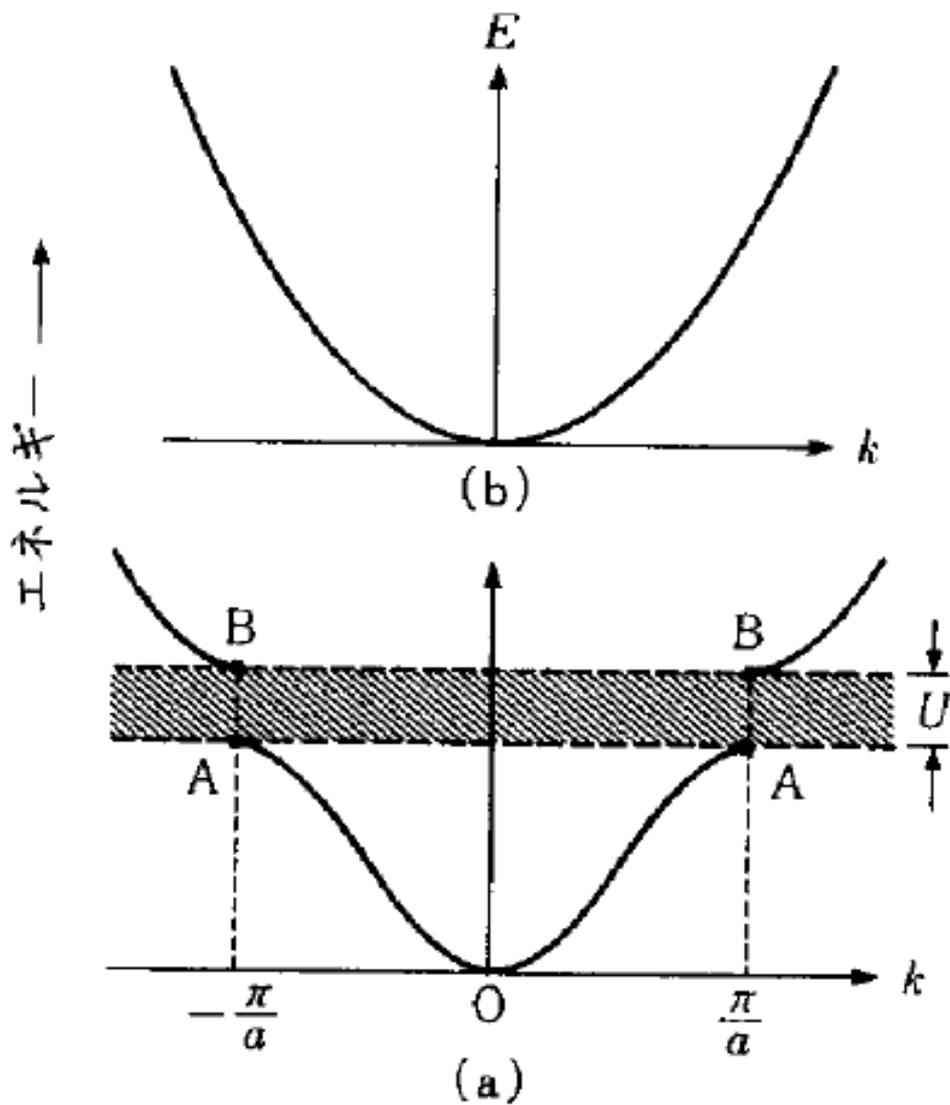
結晶が作るポテンシャルエネルギー：

$$V(x) = U \cos(2\pi x/a)$$

$$E_g = E_+ - E_-$$

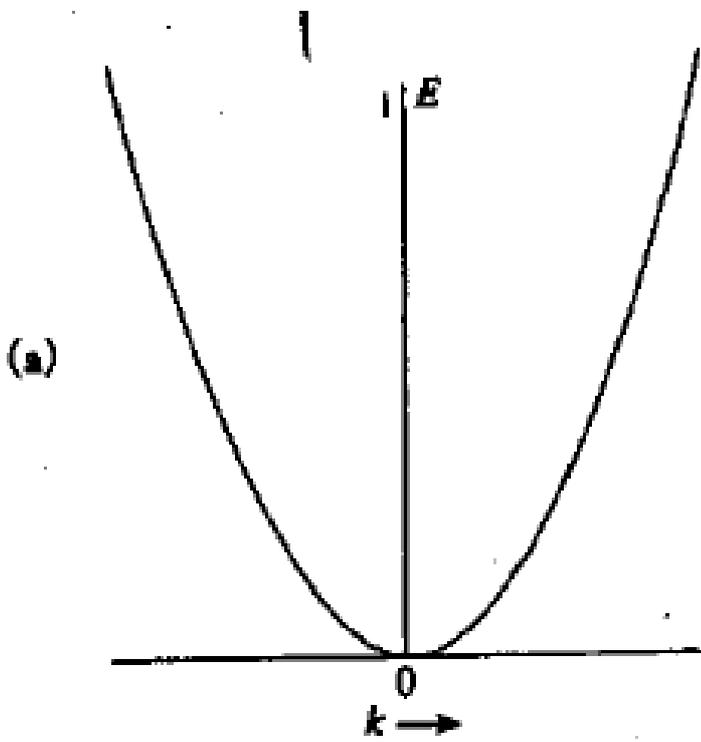
$$= \langle \phi_+ | K + V | \phi_+ \rangle - \langle \phi_- | K + V | \phi_- \rangle$$

$$= 2U \int_0^1 \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \left(\cos^2\left(\frac{2\pi}{a}x\right) - \sin^2\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \right) dx = U$$

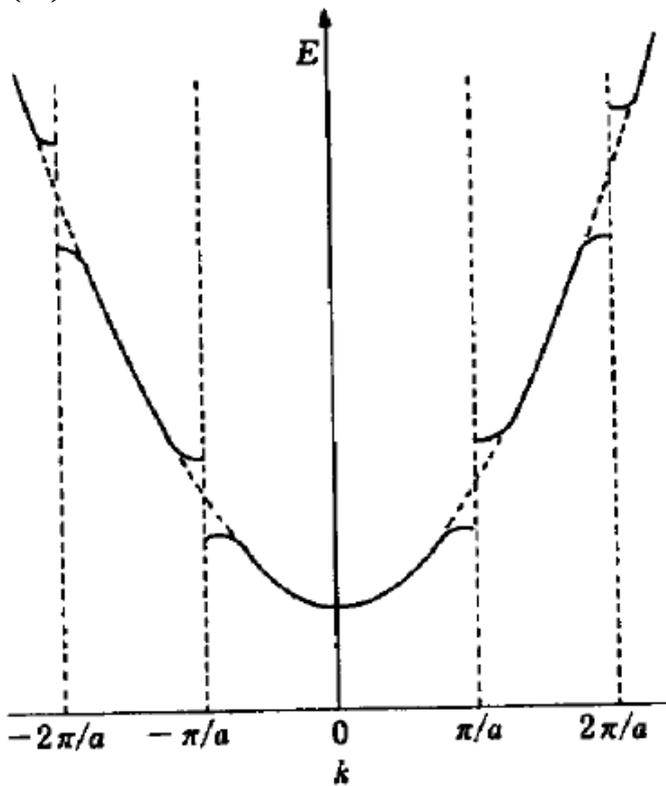


- (a) 周期ポテンシャル中のエネルギー分散。
 (b) 自由電子のエネルギー分散

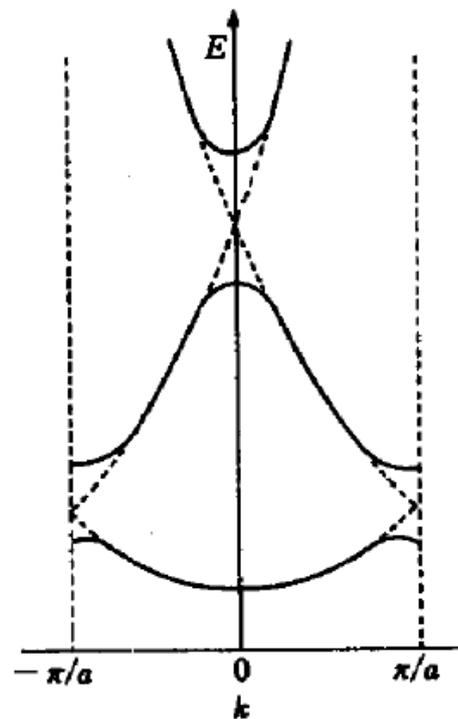
ブラッグ反射と類似



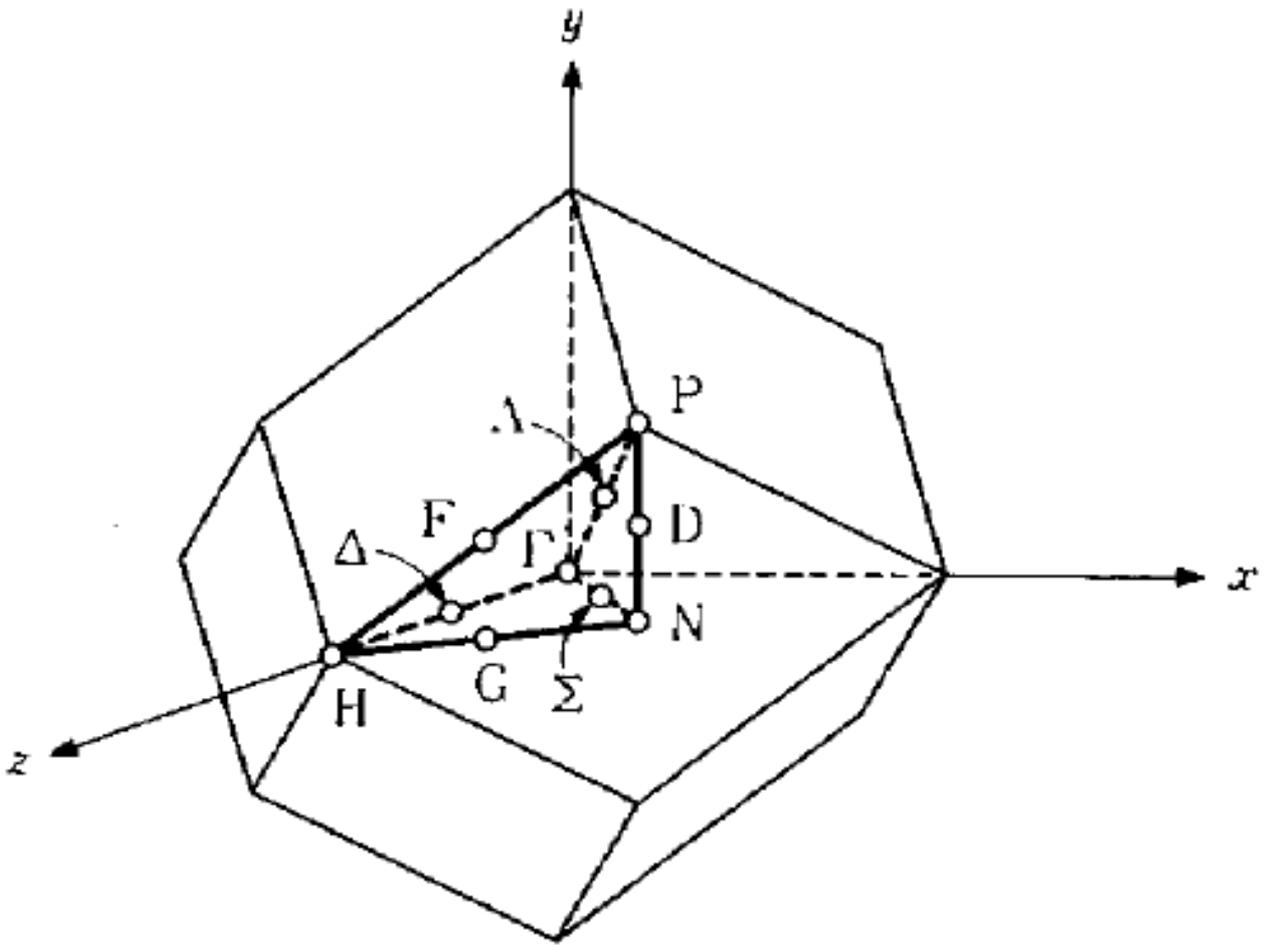
(a) 自由電子近似



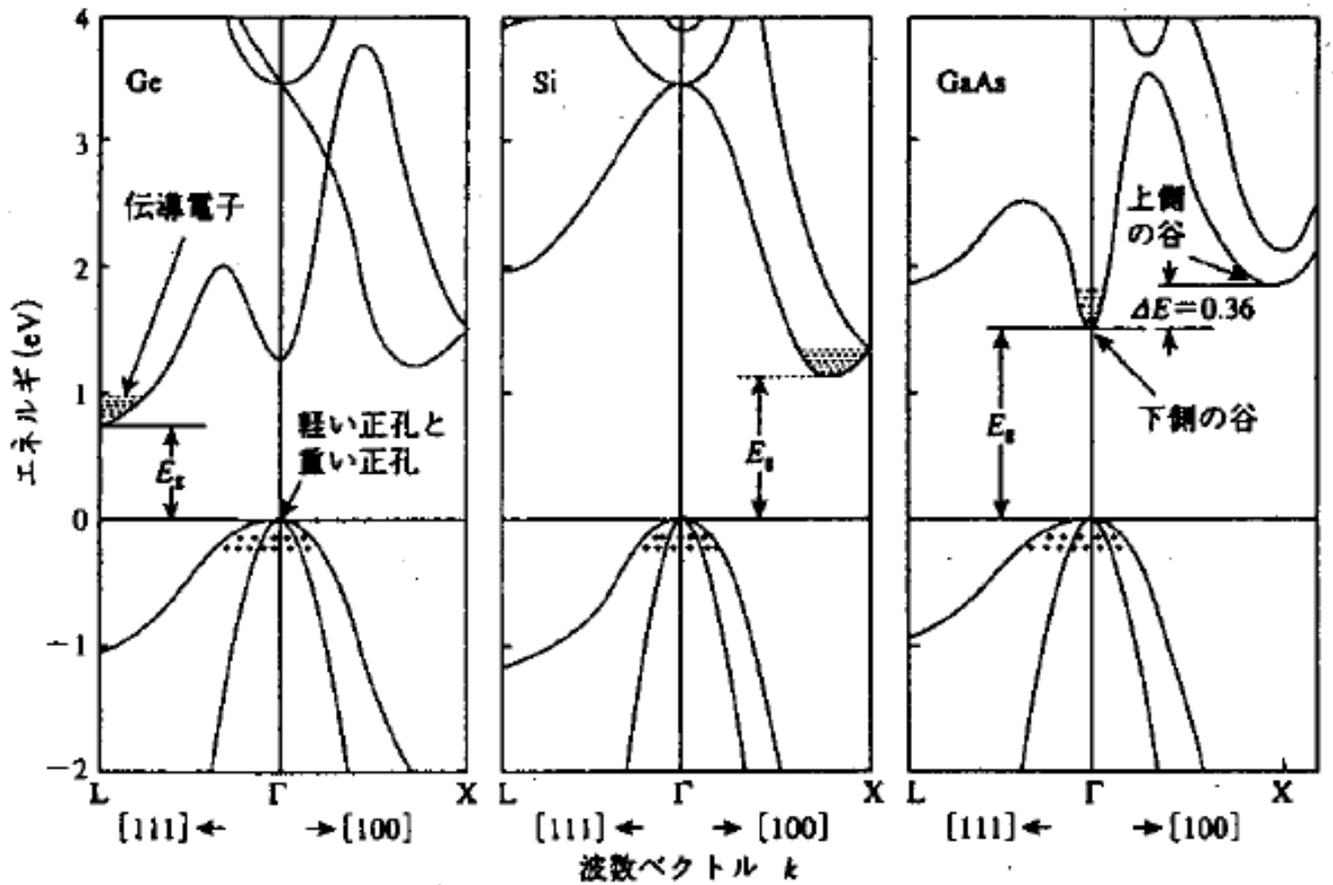
(b) 拡張ゾーン表示



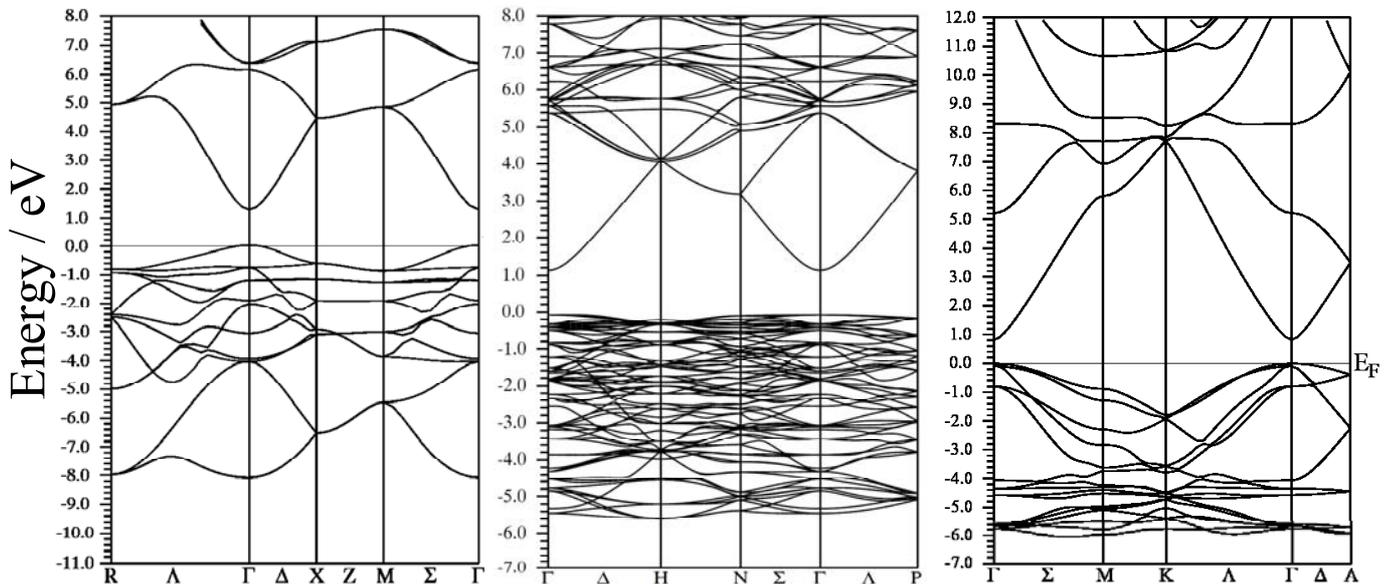
(c) 還元ゾーン表示



体心立方格子の第一ブリルアンゾーンと、対称性の高い点と軸の名称

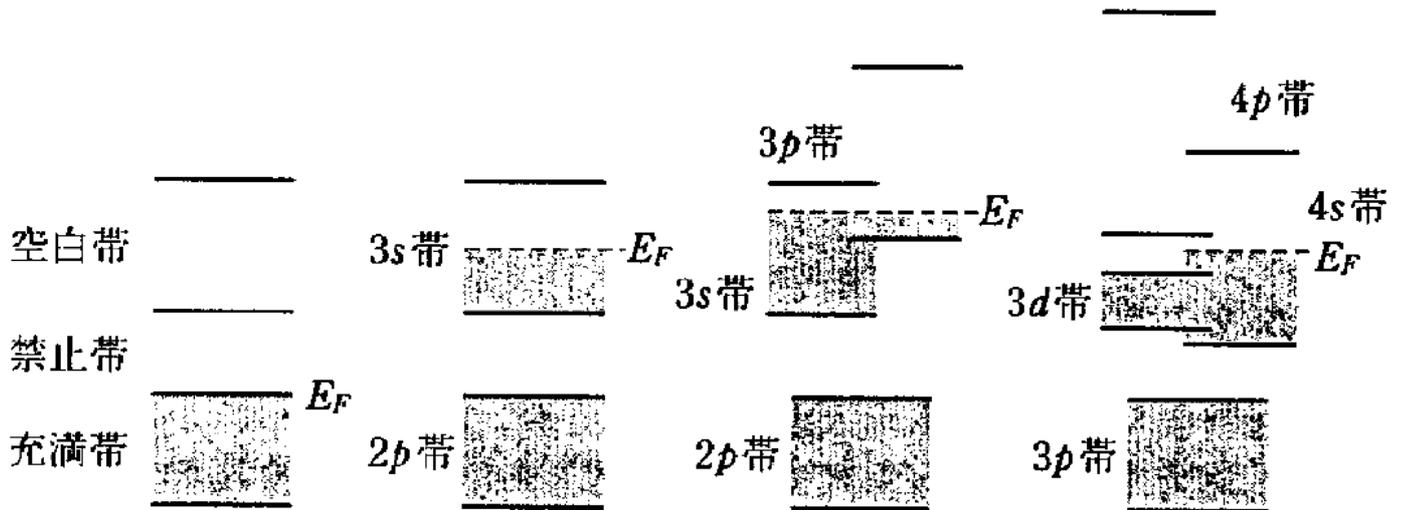


半導体 Ge, Si, GaAs のバンド構造「熱電変換工学」



透明酸化物導電体のバンド構造。左から SnO₂, In₂O₃, ZnO。密度汎関数関数法で計算しているため、バンドギャップは実験値よりも小さい。

6-2. 金属と絶縁体



(a) 絶縁体 (b) 1価金属Na (c) 2価金属Mg (d) 銅Cu

バンド構造の模式図

7. バンドギャップを形成する要因：まとめ

- (1) ほとんど自由な電子モデルで見たように、ブリルアンゾーン境界で電子の回折が起こってバンドギャップが形成される
- (2) Siなどの等極性結晶とLCAO法によるバンド形成で見たように、基本単位格子が2つ以上の原子を含み、それらの原子間の結合、反結合軌道のエネルギー分裂によってバンドギャップが形成される
- (3) 酸化物などの異極性結晶とLCAO法によるバンド形成で見たように、基本単位格子が2種類以上の原子を含み、それらの原子のエネルギー準位の違いによってバンドギャップが形成される

(4) 強電子相関系： d 電子、f 電子系

7. 電流と有効質量

7-1. バンド理論における準運動量

ブロッホ関数に現れる k :

任意の逆格子ベクトル \mathbf{G} だけの任意性がある。
つまり、 k は力学的な運動量ではない
(「運動量保存則」が成立しない)

ただし、多くの場合、 \mathbf{G} の任意性をのぞいては運動量と同じように扱える。

結晶運動量、準運動量

7-2. バンド理論における電子の速度

つぎに、ブロッホ関数について運動量演算子の期待値を考えると、

$$\frac{\langle p \rangle_k}{m} = v(k) = \frac{d\omega(k)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}$$

が得られる。

7-3. バンド理論における電子の運動方程式と有効質量

電荷 q をもつ荷電粒子に電場 F がかかっているときには運動方程式に似た

$$\frac{d[\hbar k(t)]}{dt} = -qF$$

が成立する。

$$v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}$$

から、

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x}{dt^2} &= \frac{dv(k)}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} \\ &= \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} \frac{dk}{dt} \end{aligned}$$

つまり

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} (qF)$$

ここで

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

を質量として導入すると、上式は古典的な運動方程式

$$Force = qF = m^* \frac{d^2 x}{dt^2}$$

と同じ表現になる。

m^* は「有効質量(effective mass)」と呼ばれる。

3次元の成分を考えると

$$\left(m^{-1}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j}$$

で定義される。

7-6. Tight-binding 近似における有効質量と有効質量の意味

$$E(k) = \varepsilon_{1s} - 2|h_{12}| \left[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a) \right]$$

$k=0$ の極小値付近：

$$E(k) = \varepsilon_{1s} - 6|h_{12}| + |h_{12}|a^2 |\mathbf{k}|^2 + O(k^4)$$

有効質量の定義

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}|^2$$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2|h_{12}|a^2}$$

隣り合った軌道間の重なり $|h_{12}|$ が大きいほど有効質量は小さい

バンドの頂上 $k_x = k_y = k_z \sim \pm \pi/a$:

有効質量 : $-m^*$ (負の値)

=> 正孔 : 有効質量 m^* と電荷 $+e$ をもつ自由粒子

7-9. 有効質量近似、有効媒質近似、連続媒質近似

有効質量 & 比誘電率