

無機固体化学

物性

教科書

キッテル 固体物理学入門 第 6 版、C. Kittel、宇野良清、津屋昇、森田章、山下二郎共訳、丸善、S63
 固体の電子構造と化学、P.A.Cox、魚崎浩平ほか訳、技報堂、1989

参考

半導体のキャリア濃度「熱電変換工学」

4.1 真性半導体

真性半導体において伝導帯の許容電子濃度は

$$n = \int_{E_c}^{E_{max}} D(E) f_0(E) dE \quad \dots\dots\dots (9)$$

で与えられ、ここで E_{max} は最大許容準位のエネルギー、 $D(E)$ は状態密度である。キャリア濃度と温度が十分に低く、電子は伝導帯の底近くに存在すると仮定すると、 $D(E)$ と E の関係はパラボリックであると近似でき、

$$D(E) = 2 \times 2\pi \left(\frac{2m_{de}^*}{h^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (10)$$

となる^{3), 12)}。伝導帯における電子の状態有効質量は

$$m_{de}^* = (m_1^* m_2^* m_3^*)^{1/3} \quad \dots\dots\dots (11)$$

で表され、 m_1^* 、 m_2^* 、 m_3^* は等エネルギー面の基本軸に沿う有効質量である。図13と表3に示す回転楕円体の等エネルギー面をもつシリコンとゲルマニウムの場合は $m_{de}^* = (m_1^* m_2^*)^{1/2}$ である (m_1^* と m_2^* はそれぞれ長軸と短軸の有効質量)。 $f_0(E)$ はフェルミ-ディラック分布関数

$$f_0(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad \dots\dots\dots (12)$$

で、 k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 E_F は電荷の中(立)性条件から決定できるフェルミエネルギーで、半導体では化学ポテンシャルに対応する。

式(9)の積分は

$$n = N_C \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2} \left(\frac{E_F - E_c}{k_B T} \right) \quad \dots\dots\dots (13)$$

となり、 N_C は伝導帯の有効状態密度

$$N_C \equiv 2 (2\pi m_{de}^* k_B T)^{3/2} / h^3 \quad \dots\dots\dots (14)$$

で与えられる。ここで $F_{1/2}(\xi_e^*)$ はフェルミ-ディラック積分、 $\xi_e^* = (E_F - E_c) / k_B T$ 、 $x = E / k_B T$ で、一般に

$$F_r(\xi^*) = \int_0^{\infty} \frac{x^r}{1 + \exp(x - \xi^*)} dx \quad \dots\dots\dots (15)$$

で表される。一般にフェルミ-ディラック積分 $F_{1/2}(\xi^*)$ は基本的な関数として表すことはできないが、実用的な観点から近似関数で表される。伝導帯の底より低いフェルミ準位, $\xi_e^* \leq -2$ をもつ非縮退半導体においては, 式(9)の $f_0(E)$ は古典統計の Maxwell-Boltzmann 分布がよい近似となり, 式(13)の積分は $\sqrt{\pi} \exp(\xi_e^*)/2$ で近似することができ(本稿5.2のガンマ関数参照), 非縮退状態の電子濃度は

$$n_c = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right) \dots\dots\dots (16)$$

となる。ここで n_c は古典統計近似による電子濃度である (Maxwell-Boltzmann 近似による n_c は $\xi_e^* = -2$ のとき, 式(13)の結果よりも約5%高い)。図17は電子濃度と $(E_F - E_c)/k_B T$ の関係で, フェルミ-ディラックの積分と近似式の限界を示す²⁴⁾。

同様にして, 価電子帯の頂上近くの正孔濃度は

$$p = N_v \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}\left(\frac{E_v - E_F}{k_B T}\right) \dots\dots\dots (17)$$

で表され, N_v は価電子帯の有効状態密度

$$N_v = 2(2\pi m_{dh}^* k_B T)^{3/2} / h^3 \dots\dots\dots (18)$$

で与えられる。 m_{dh}^* は価電子帯における正孔の状態有効質量で, 重い正孔と軽い正孔の有効質量をそれぞれ m_{hh}^* と m_{lh}^* とすると

$$m_{dh}^* = (m_{hh}^{*3/2} + m_{lh}^{*3/2})^{2/3} \dots\dots\dots (19)$$

で表される³⁾。さらに非縮退状態の正孔濃度は

$$p_c = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{k_B T}\right) \dots\dots\dots (20)$$

となる。ここで p_c は古典統計近似による正孔濃度である。

有限温度における真性半導体では, 価電子帯から伝導帯に電子が励起する熱動揺を継続し, 伝導帯の電子と価電子帯の正孔の個数が等しく, $n = p = n_i$ となる。熱平衡におけるキャリアの数は伝導帯の電子と価電子帯の正孔との再結合によって一定になる。非縮退状態の真性半導体のフェルミ準位は, 式(16)と式(20)を等しいとおき

$$\begin{aligned} E_F &= \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right) \dots\dots\dots (21) \\ &= \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln\left(\frac{m_{dh}^*}{m_{de}^*}\right) \end{aligned}$$

となる。したがって, 真性半導体のフェルミ準位は, $m_{dh}^* = m_{de}^*$ のとき, エネルギーギャップ E_g の中央近くに位置する。

真性半導体のキャリア濃度 (固有キャリア濃度) n_i は, 式 (16), 式 (20) および式 (21) から

$$n_c p_c = n_i^2 = N_c N_v \exp(-E_g / k_B T) \quad \dots\dots\dots (22)$$

あるいは

$$\begin{aligned} n_i &= \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad \dots\dots\dots (23) \\ &= 4.828 \times 10^{15} \left(\frac{m_{de}^* m_{dv}^*}{m_0^2}\right)^{3/4} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \end{aligned}$$

となる。ここで $E_g = (E_c - E_v)$, m_0 は自由電子の質量である。Ge, Si および GaAs の固有伝導領域におけるキャリア濃度の温度依存性を示した図 18 に見られるように^{25)~27)}, 固有キャリア濃度はエネルギーギャップが大きいほど小さくなる。

4.2.2 非縮退半導体のキャリア濃度とフェルミ準位

図 21 は真性半導体と不純物半導体の単純なエネルギー帯, 状態密度 $D(E)$, フェルミ-ディラック分布 $f_0(E)$ およびキャリア濃度を図式的に示す。真性半導体のフェルミ準位は式 (21) で与えられ, エネルギーギャップのはほぼ中央に位置する ($m_{de}^* = m_{dv}^*$ と仮定)。固有伝導の場合には, 図 21 (a) 右端に示すアミの部分の面積は伝導帯と価電子帯で等しくなり $n = p = n_i$ である。

この半導体に適正不純物原子を固溶させると, 図 21 (b) と (c) に示すようにフェルミ準位は電荷の中立性を保つ位置に移動する。濃度 N_D (m^{-3}) のドナー不純物を添加した n 型半導体の場合, 電気的中立を保持するには, 電子と未知イオン化アクセプタの数に相当する正味の負電荷は正孔とイオン化アクセプタの数に相当する正電荷に等しくなり

$$n = N_D^+ + p \quad \dots\dots\dots (25)$$

で表される。 N_D^+ はイオン化ドナーの数で, キャリア濃度が十分少ないとき ($\xi_c^* \leq -2$)

$$N_D^+ = N_D \left[1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right)} \right] \quad \dots\dots\dots (26)$$

で与えられ, E_D はドナー準位である。この式の g はドナー準位が上向きまたは下向きスピンを持つ電子を捕らえることができるかどうかを示すドナー不純物準位の基底状態における縮退度で, 普通の半導体では $g = 2$ である。一方, 濃度 N_A のアクセプタ不純物を添加した p 型半導体の場合, n 型半導体と同様に表すことができ, イオン

化アクセプタ数は

$$N_A^* = \frac{N_A}{1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_A - E_F}{k_B T}\right)} \dots\dots\dots (27)$$

で与えられ、 E_A はアクセプタ準位である。価電子帯の頂上が縮退していない半導体においては $g=2$ であるが、Ge, Si, GaAsなどのように $k=0$ において価電子帯の頂上が2重縮退している半導体では $g=4$ である。

電気的中立性の条件を示す式(25)は、式(16)、式(20)および式(26)を用いて

$$N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) = N_D \frac{1}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_F - E_D}{k_B T}\right)} + N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right) \dots\dots\dots (28)$$

のように表すことができる。この式からn型半導体のフェルミ準位は図式解法によって決定することができる²⁴⁾。ドナー濃度 $N_D = 10^{22} \text{ m}^{-3}$ をもつシリコンの300 Kにおけるフェルミ準位の決定法を図22に示す。この図の伝導帯の状態密度 N_C 、価電子帯の状態密度 N_V および固有伝導領域のキャリア濃度 n_i は式(13)、式(18)および式(23)によって決定でき、フェルミ準位 E_F の値は電子濃度 n の直線と $p + N_D^+$ の曲線の交点として与えられる。これと同様に300 K以外の温度においても、 E_F の値を決定することができ、低温では n_i は減少し(図18)、 N_C と N_V は $T^{3/2}$ に比例して小さくなるのでフェルミ準位はドナー準位 E_D の方向に移動する。温度が十分低くなると

フェルミ準位は E_D 上、あるいは E_D と伝導帯の底 E_C 間に位置するようになり、ドナー準位は部分的に電子を捕らえた状態になる。このような状態では、取り除くことのできない未知不純物として含まれるアクセプタ濃度 N_A が電子濃度より多くなることもあり、 $n < N_A < N_D$ のときの電子濃度は

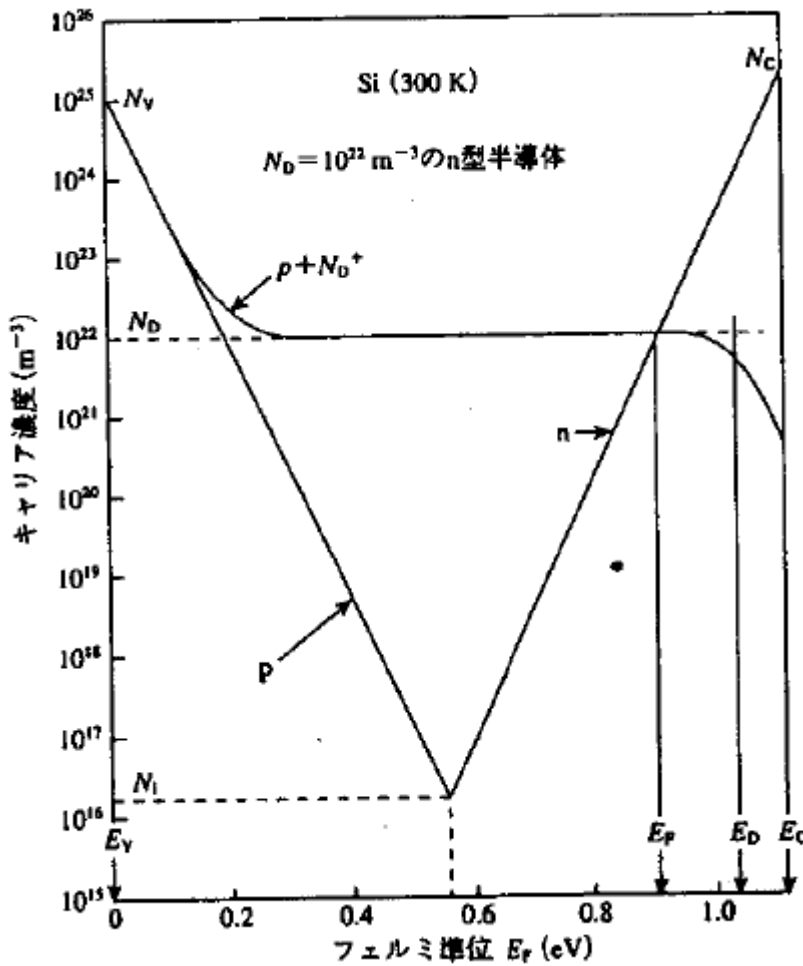
$$n_c = \left(\frac{N_D - N_A}{2N_A}\right) N_C \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) \dots\dots\dots (29)$$

で近似することができ、 $E_d \equiv (E_C - E_D)$ である^{31), 32)}。未知のアクセプタが非常に少なく $N_D > n > N_A$ の場合には

$$n_c = \left(\frac{N_D N_C}{2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_D}{2k_B T}\right) \dots\dots\dots (30)$$

となる。

以上の結果は $N_A > N_D$ のp型半導体に対しても適用することができ、価電子帯の正孔に対して式(28)と式(29)は



$$p < N_D$$

$$p = \left(\frac{N_A - N_D}{2N_D} \right) N_v \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \dots (31)$$

ドナー濃度 $N_D = 10^{22} \text{ m}^{-3}$ をもつシリコンの300 Kにおけるフェルミ準位の図式解法

$$N_A > p > N_D$$

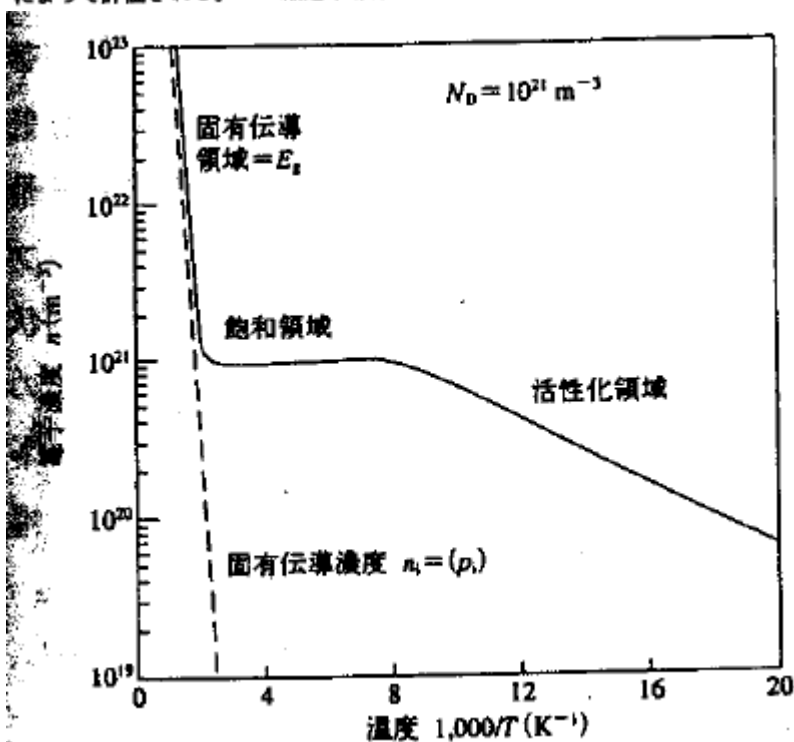
$$p = \left(\frac{N_A N_v}{2} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_A}{2k_B T}\right) \dots (32)$$

で与えることができる。また不純物領域における正確なキャリア濃度 n と p はすでに述べた式 (31) と式 (17) によって与えられる。

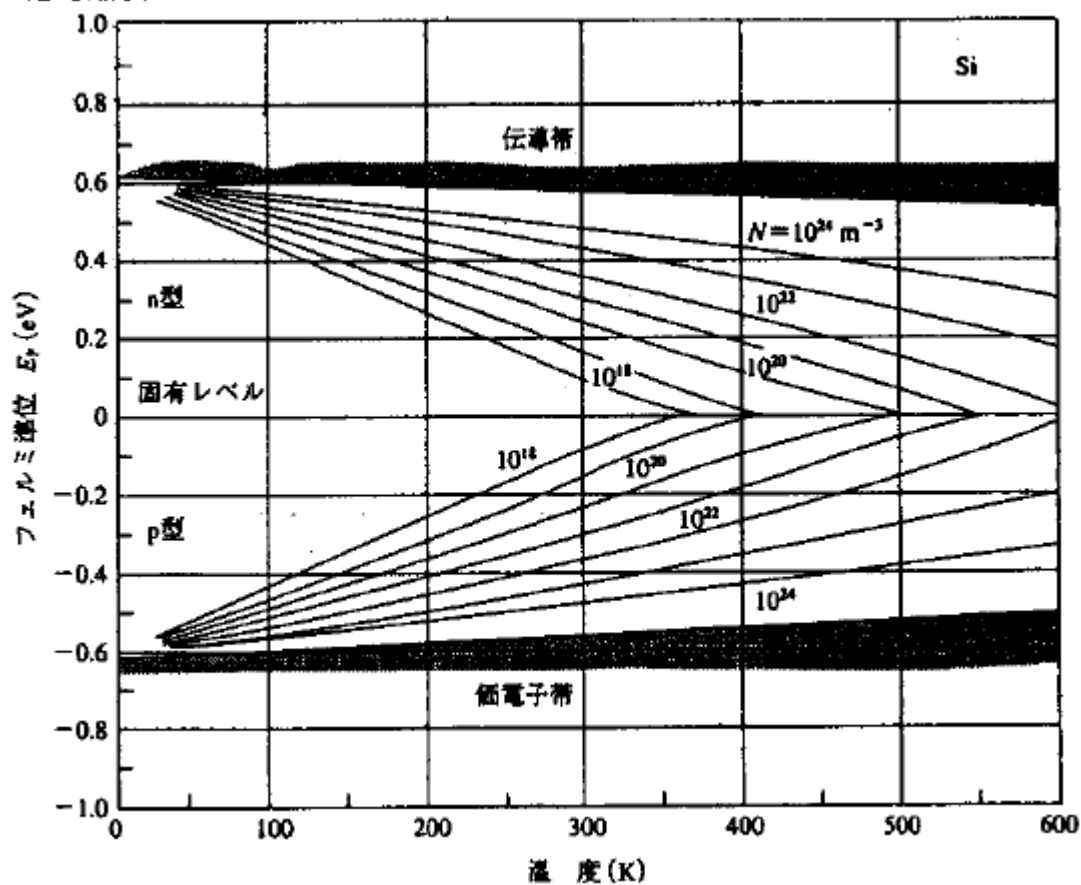
図23はボロン原子を添加したp型シリコンの正孔濃度と絶対温度の関係で正孔濃度が近似式 (31) と式 (32) で定義できる2つの領域を示している³⁾。また固有伝導と不純物伝導の中間領域におけるn型シリコンの電子濃度の温度依存性を図24に示す¹⁾。125 Kから室温の領域における電子濃度は一定の値を示し、この領域はドナーが電子をすべて放出した状態で、一般に飽和領域といわれている。高温においては $n \approx p > N_D$ の固有伝導領域になり、この領域における傾斜は E_g を与える。

図25はキャリア濃度が比較的低いシリコンのフェルミ準位の温度依存性と不純物濃度の関係を示す。低温においてドナー濃度が 10^{24} m^{-3} のフェルミ準位は伝導帯の底に接触し、ドナー濃度の減少に伴ってフェルミ準位は伝導帯の底より低い方向に移動する。またフェルミ準位はp型、n型ともに温度の上昇に伴ってエネルギーギャップの中央に近づき、固有伝導領域では不純物濃度に関係なくエネルギーギャップの中央に位置する。エネルギーギャップは図14に示したように温度依存性を持ち、高温では小さくなる。図26はp型およびn型ゲルマニウムのフェルミ準位と温度の関係を示す^{34), 35)}。ゲルマニウムのフェルミ準位はシリコンと同様な温度依存性を示すが、ドナー不純物が高濃度 10^{26} m^{-3} のフェルミ準位は約600 K以下で伝導帯中にあり、キャリア濃度は温度にほとんど依存しない。このような状態の半導体は縮

退半導体といわれる。このキャリア濃度は、一般に非縮退と完全縮退の中間状態 (図 26) にあるため、古典近似あるいは金属に適用される完全縮退近似によって表すことができず、式 (9) の分布関数 $f(E)$ にフェルミ-ディラック分布関数を用いた式 (13) によって評価される。この縮退半導体は熱電材料として重要であるばかりでなく、ト



ドナー不純物濃度が 10^{21} m^{-3} のシリコンに対する電子濃度と絶対温度の関係



シリコンのフェルミ準位の温度依存性と不純物濃度の関係

ンネルダイオード(エサキダイオード)、半導体レーザなどに利用される¹⁾。

4.3 縮退半導体

不純物濃度が非常に高い半導体では、(1)ドナーあるいはアクセプタ不純物状態は幅の広いエネルギー帯を形成して伝導帯あるいは価電子帯と重なり、(2)低温におけるフェルミ準位は伝導帯あるいは価電子帯中に位置し、(3)固有伝導におけるエネルギーギャップは減少する。この状態におけるn型縮退半導体の状態密度 $D(E)$ とエネルギーの関係を図27に示す。この図より不純物濃度が低くなると、フェルミ準位はエネルギーギャップの方向に移動し、不純物エネルギー帯の幅は狭まって(図27(a))、この帯と伝導帯は分離する。

不純物エネルギー帯の上端と伝導帯の底が接触し、電子濃度 n とイオン化ドナー濃度 N_D^+ が等しいとき、フェルミ準位は伝導帯の底に一致する。この状態のドナー濃度 N_D は式(13)と式(25)から

$$N_D = N_C \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}(0) \left[1 + \exp\left(\frac{E_D}{k_B T}\right) \right] \dots\dots\dots (33)$$

$$= 0.7651 N_D \left[1 + 2 \exp\left(\frac{E_D}{k_B T}\right) \right]$$

が得られる(伝導帯の底を基準、すなわち $E_C=0$ にした)。この式と前節(本稿4.2)のイオン化エネルギーを用いて、300 Kにおけるシリコンとゲルマニウムが縮退する不純物の限界濃度を評価すると、n型ではそれぞれ 2×10^{25} と $7 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ 、p型ではそれぞれ 1×10^{26} と $2 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ となり、これらの不純物濃度に等しいかあるいは多いと縮退半導体になる。しかしこのキャリア濃度は明らかな不純物準位をもつことを仮定した粗い近似で、不純物濃度の高いドナーやアクセプタは不純物エネルギー帯を形成するため、式(22)から得られる結果は縮退半導体になるドナーあるいはアクセプタ濃度の桁数を推測する程度のもので示した。

半導体中の不純物エネルギーの分布は添加量の増加によってデルタ関数からエネルギー帯に変化する。Brody³⁶⁾によって報告された不純物エネルギー帯の基本的なモデル³⁶⁾の1つを図28に示す。この図は水素原子のような電子軌道をもつ不純物の超格子構造に基づいて計算した不純物エネルギー帯で、ドナー濃度 $N_D=2 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ のときの室温における状態密度 $D(E)$ および電子分布である。このフェルミ準位は零に、Gauss分布の不純物エネルギー帯幅は0.25 eVととってある。縮退半導体における伝導帯の底、あるい

は価電子帯の頂上は具体的な形状がなく、エネルギーギャップ内においてエネルギー帯端は次第に細くなり、エネルギー帯端は尾を引くようになる (band-edge tailing)。この状態密度の変化は、金属-半導体に対するトンネル効果によって確認されている³⁷⁾。図27と図28に示すように縮退半導体のエネルギーギャップ E_g は真性半導体のエネルギーギャップ E_g より減少する。室温における高純度ゲルマニウムのエネルギーギャップは、表3に見られるように0.665 eVであるが、不純物濃度 10^{25} m^{-3} を添加した縮退半導体のエネルギーギャップは0.5 eVである³⁸⁾。この現象はエネルギー帯端の尾の長さに対応し、不純物添加濃度の増加に伴ってエネルギー帯端の尾は長くなる³⁷⁾。この尾の理論はトマース-フェルミ近似を用いてKane³⁹⁾によって導かれ、エネルギー状態密度は

$$D(E) = \frac{8\pi m^{*3/2} V}{h^3} \sqrt{2} \epsilon Y(E/\epsilon) \dots\dots\dots (34)$$

$$Y(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^x (x - \xi^*)^{1/2} \exp(-\xi^{*2}) d\xi^*$$

で与えられる。ここで $x \equiv E/\epsilon$ 、 V は体積で、 ϵ は不純物濃度 N_D の $5/12$ 乗に比例するパラメータである。この式はエネルギー帯端の尾の部分では $D(E) \equiv \exp(-E^2/\epsilon)$ であるが、エネルギーが高くなると $D(E) \equiv E^{1/2}$ のパラボリックになる。

フォノン

結晶中の各原子はそれぞれの平衡位置のまわりで熱運動を行っている。その格子波の量子であるフォノンの概念を導入する前に、格子振動のアインシュタインモデルを説明しよう。各原子は近接原子の作るポテンシャルの中で、互いに独立な調和振動子の集合として振舞う。このアインシュタインモデルは比較的高い温度での熱振動を記述するのには有効である。しかし、格子振動全体のスペクトルを記述するためには、隣りあった原子の運動は互いに影響をおよぼしあっているため、その相互作用をとり入れて構成粒子の運動を完全に記述しなければならない。格子の並進対称性からくるブロッホの定理を用いて、この運動方程式は容易に解くことができる。 l 番目の単位格子の中の s 番目の原子の平衡位置からの変位を u_{sl} とする。その原子の質量を M_s とすると、この格子系の運動エネルギー H_K は次のように書ける：

$$H_K = \sum_{sl} \frac{1}{2} M_s |\dot{\mathbf{u}}_{sl}|^2 \quad (3.1)$$

結晶全体のポテンシャルエネルギー V は全原子が平衡位置にあるときに極小値をとる。このポテンシャルエネルギーを平衡点のまわりで展開して、変位ベクトル $\{\mathbf{u}_{sl}\}$ のデカルト成分 $\{u_{sl}^j\}$ のべき級数で展開する。平衡の条件から展開の一次の項は消えるので、重要となる最初の項は $\{u_{sl}^j\}$ について二次の調和項である：

$$V_H = \frac{1}{2} \sum_{ss', ll', jj'} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial u_{sl}^j \partial u_{s'l'}^{j'}} \right]_0 u_{sl}^j u_{s'l'}^{j'} \quad (3.2)$$

(3.1) 式の運動エネルギーと (3.2) 式のポテンシャルエネルギーの下での変位の各成分の運動方程式はラグランジェの方法を用いて次のように求められる：

$$M_s \ddot{\mathbf{u}}_{sl} = - \sum_{s'l'} \mathbf{G}_{sl, s'l'} \mathbf{u}_{s'l'} \quad (3.3)$$

ここで、

$$\left[\frac{\partial^2 V}{\partial u_{sl}^j \partial u_{s'l'}^{j'}} \right]_0 \equiv G_{sl, s'l'}^{jj'}$$

をベクトル形式で書き表わした。この力のテンソル \mathbf{G} は l と l' の相対位置 $\mathbf{h} = l' - l$ だけの関数 $\mathbf{G}_{sl, s'l'} \equiv \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{h})$ であるので、運動方程式 (3.3) は次のように表わせる：

$$M_s \ddot{\mathbf{u}}_{sl} = - \sum_{s'h} \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{h}) \mathbf{u}_{s'l+h} \quad (3.4)$$

この運動方程式は並進対称性をもつので、 \mathbf{u}_{sl} はブロッホの定理 (2.15) 式を満たす。すなわち、

$$\mathbf{u}_{sl}(t) = e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}} \mathbf{u}_{s0}(t) \quad (3.5)$$

の関係を満たす波数ベクトル \mathbf{q} が存在する。(3.5) 式を (3.4) 式に代入すると、

$$M_s \ddot{\mathbf{u}}_{s0} = - \sum_{s'} \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{q}) \mathbf{u}_{s'0} \quad (3.6)$$

ここに $\mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{q}) \equiv \sum_{\mathbf{h}} \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{h}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{h}}$ は力のテンソル \mathbf{G} のフーリエ変換である。格子変位 \mathbf{u}_{s0} は波数ベクトル \mathbf{q} をもつ格子波 \mathbf{U}_{sq} を形成する：

$$M_s \ddot{\mathbf{U}}_{sq} = - \sum_{s'} \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{q}) \mathbf{U}_{s'q} \quad (3.7)$$

結晶は N 個の単位格子よりなり、その単位格子は S 個の原子よりなるとき、格子変位ベクトルの 3 つの独立なデカルト成分を考慮すると、方程式 (3.4) は $3SN$ 次元の連立方程式である。ところで、ブロッホの定理を適用することによって、(3.7) 式は $3S$ 次元に還元できた。一つの波数ベクトル \mathbf{q} に対して、 $3S$ 個の固有モードが決められる。NaCl 結晶では、単位格子に Na と Cl の 2 原子があるので、一つの波数ベクトル \mathbf{q} につき 6 元の方程式を解いて 6 個の固有モードが決められる。 $U_{s\mathbf{q}}$ は時間因子 $\exp(-i\omega t)$ をもつと仮定すると、

$$\sum_{s'j'} [G_{ss'jj'}(\mathbf{q}) - \omega^2 M_s \delta_{ss'} \delta_{jj'}] U_{s'\mathbf{q}^{j'}} = 0 \quad (3.8)$$

の $3S$ 元の固有方程式を解いて、一つの波数ベクトルにつき固有振動数 ω が $3S$ 個決まる。

【例題 3.1】 単位格子あたり質量 M の原子を 1 個もつ、平均の格子間隔 a の一次元の鎖を考える。最近接原子間にのみ力がはたらき、鎖方向の原子の変位 u_i に対して、原子間の相互作用は次のポテンシャルエネルギーで記述できると仮定する：

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \alpha (u_i - u_{i+1})^2 \quad (a)$$

ここに α は力の定数であり、 $u_{N+1} = u_1$ とする。そのときの格子振動の分散を求めよ。

【解】 運動方程式はラグランジェの方程式より、

$$M\ddot{u}_i = -\alpha(2u_i - u_{i+1} - u_{i-1}) \quad (b)$$

ここで、ブロッホの定理より $u_i = U_q(t) e^{iqia}$ とおけるので、(b) 式は次のように変換される：

$$\begin{aligned} M\ddot{U}_q &= -(2\alpha - \alpha e^{iqa} - \alpha e^{-iqa}) U_q \\ &= -2\alpha(1 - \cos qa) U_q \end{aligned} \quad (c)$$

これは調和単振動子の方程式である。その振動数は、(c) 式で $U_q = U_{q0} e^{-i\omega t}$ とおいて、次のように求まる：

$$\omega_q = 2\sqrt{\frac{\alpha}{M}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right| \quad (d)$$

波数 q は、周期的境界条件 $e^{iqNa} = 1$ より

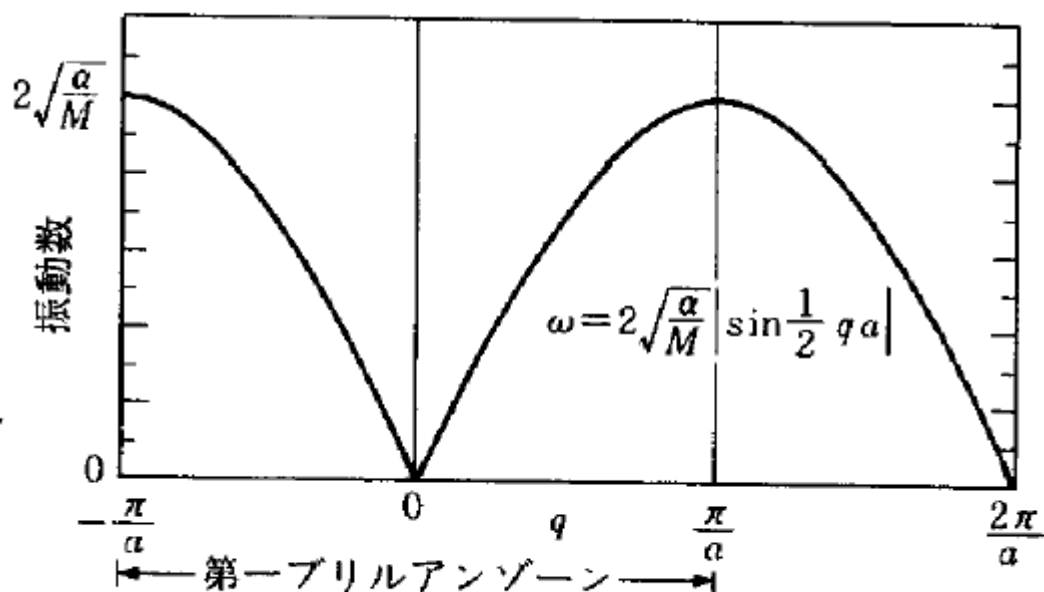
$$q = \frac{2\pi n}{Na} \quad (n: \text{整数})$$

と与えられ、第一ブリルアンゾーン

$$-\frac{\pi}{a} \leq q < \frac{\pi}{a}$$

の範囲にとればよい。ブリルアンゾーンの中で許される q の N 個の値に対応して、まさに N 個の解が存在する。これはもとの格子の自由度 N と一致する。(d) 式の格子振動の分散を 3-1 図に示す。 $qa \ll 1$, すなわち、格子波の波長 $\lambda \equiv 2\pi/q \gg a$ のときには

$$\omega_q \sim \sqrt{\frac{\alpha}{M}} a q$$



3-1 図 単位格子に原子 1 個含む系の格子振動の分散と波数に比例する弾性波（音波）を得る。

【例題 3.2】 単位格子あたり質量 M_1 と質量 M_2 の二つの原子をもち、平均の格子間隔 a の一次元の鎖を考える。最近接原子間にのみ、力の定数 α の力がはたらき、原子の鎖方向のみの変位を考える。そのときの原子系の運動を調べよ。

【解】 質量 M_1 と M_2 の原子が奇数番目 ($2l+1$) と偶数番目 ($2l$) の格子に配列するとする。運動方程式はラグランジェの方法により、

$$\left. \begin{aligned} M_1 \ddot{u}_{2l+1} &= -\alpha(2u_{2l+1} - u_{2l} - u_{2l+2}) \\ M_2 \ddot{u}_{2l} &= -\alpha(2u_{2l} - u_{2l-1} - u_{2l+1}) \end{aligned} \right\} \quad (a)$$

ブロッホの定理より

$$\left. \begin{aligned} u_{2l+1} &= U_1(t, q) e^{iq(2l+1)a} \\ u_{2l} &= U_2(t, q) e^{iq2la} \end{aligned} \right\} \quad (b)$$

これを (a) 式に代入すると

$$\left. \begin{aligned} M_1 \ddot{U}_1 &= -2\alpha U_1 + 2\alpha \cos qa \cdot U_2 \\ M_2 \ddot{U}_2 &= -2\alpha U_2 + 2\alpha \cos qa \cdot U_1 \end{aligned} \right\} \quad (c)$$

$U_1 = U_{10} e^{-i\omega t}$, $U_2 = U_{20} e^{-i\omega t}$ において (c) 式に代入し、固有振動数 ω を求めるには、次の行列式を解けばよい：

$$\begin{vmatrix} 2\alpha - M_1 \omega^2 & -2\alpha \cos qa \\ -2\alpha \cos qa & 2\alpha - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (d)$$

(d) 式を解いて、二つの固有振動数 ω_+ と ω_- が求まる：

$$\omega_{\pm}^2 = \alpha \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \alpha \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 qa}{M_1 M_2}}$$

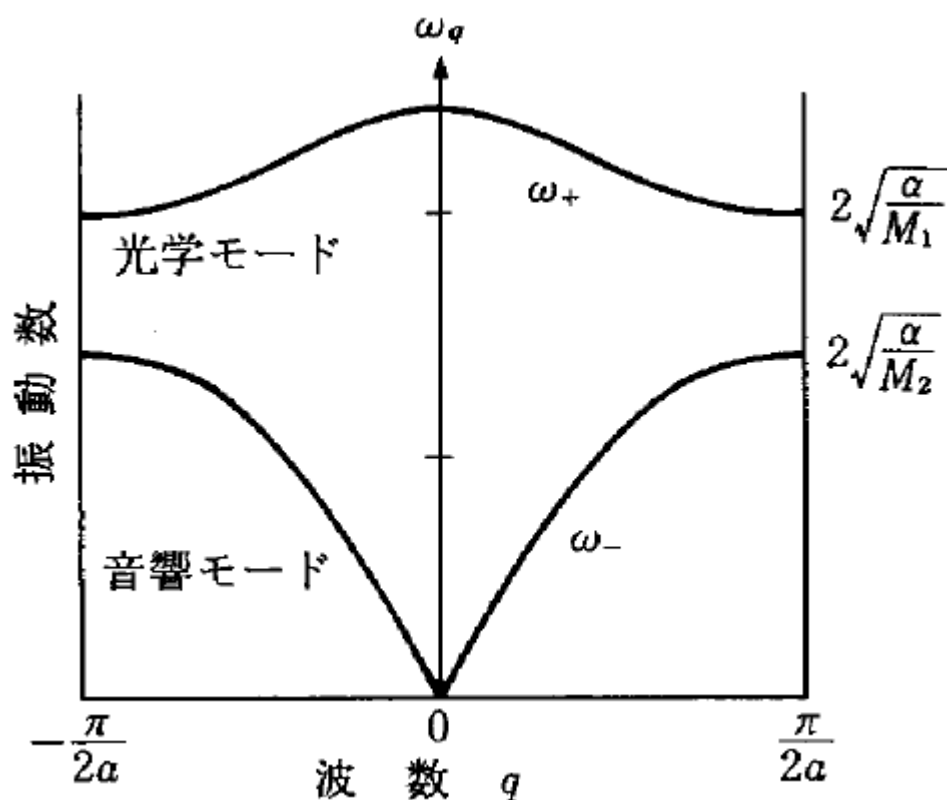
この二つのモードの分散関係を 3-2 図に示す。 ω_- のモードは $qa \ll 1$, すなわち、固有振動の波長 $\lambda \equiv \frac{2\pi}{q} \gg a$ のときは、

$$\omega_- \sim \sqrt{\frac{2\alpha a^2}{M_1 + M_2}} q$$

と音波の分散を示すので、 ω_- モードを音響モードとよぶ。 ω_+ のモードは $qa \ll 1$ では

$$\omega_+ \sim 2\alpha \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$$

となり、光学モードとよぶ。長波の極限では、一つの単位格子内の重い原子と軽い原子が二原子分子を形成するように互いに反対向きに動き、近隣分子とは無関係のように振動している。イオン結晶のように、2つの原子の電荷の符号が反対のときには、 ω_+ モードは光学活性な電



3-2 図 単位格子に2原子（質量 $M_1 < M_2$ ）を含む系の格子振動の分散

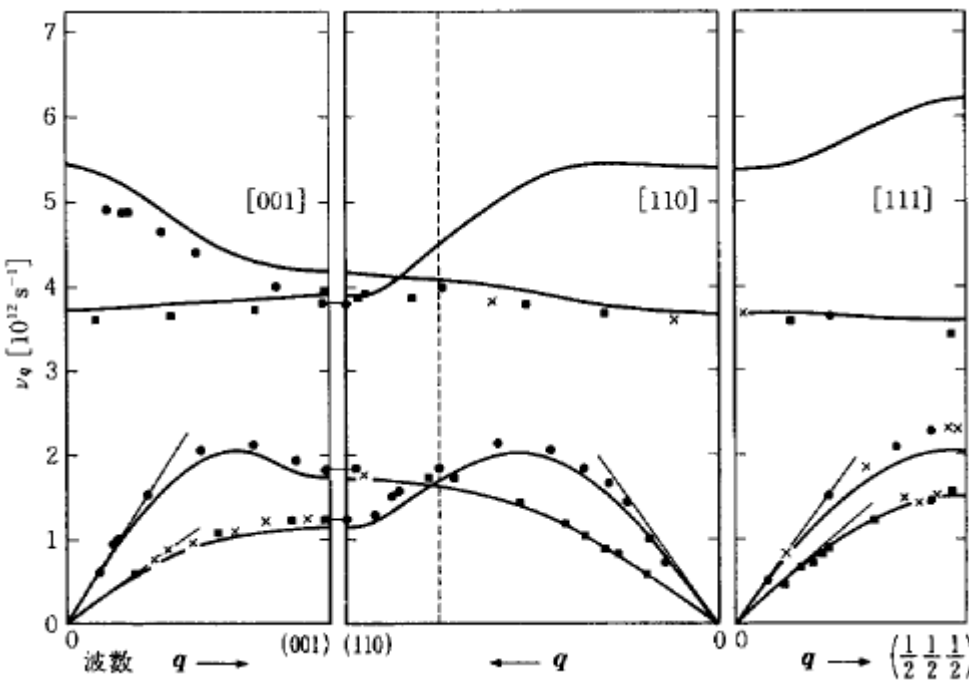
波の極限では、一つの単位格子内の重い原子と軽い原子が二原子分子を形成するように互いに反対向きに動き、近隣分子とは無関係のように振動している。イオン結晶のように、2つの原子の電荷の符号が反対のときには、 ω_+ モードは光学活性な電気双極子モーメントを誘起する。

一次元の結晶格子を考えても、一個の原子の変位の方向は3つある。すなわち、鎖方向の変位の波とそれに垂直な2つの方向の変位である。鎖方向に伝播する波動として考えると前者は縦波で、後者は2つの横波になる。二次元、三次元の結晶では一般には複雑である。しかし、波長の大きい波動として媒質の中を伝播する格子波としては、3つの異なる速度で伝播する音波（音響波）が存在することはよく知られている。

この3つの音響モードの違いは、その分極の違いによる。等方的な連続体においては、1つのモードは波数ベクトルの方向に、すなわち、伝播方向に分極した縦波である。他の2つのモードは、波数ベクトルに垂直な2つの方向に分極した2つの横波であり、縮退している。すなわち、横波では、原子は波数ベクトルに垂直な平面内で運動している。

一般的に、縦モードは横モードより速度は大きい。波長が格子間隔と同程度になるとき、すなわち、第一ブリルアンゾーンの端付近になると、縦波と横波の区別が明らかではなくなる。結晶中には、波数ベクトル q が零の付近で音波につながる格子波の音響モードには、各波数ベクトルあたり縦波1つと横波2つ、計3つの分枝が存在する。

単位格子が単一原子よりなるときは、3種の音響モードの格子波のみが存在する。単位格子に複数個の原子が存在するときには、3つの音響型分散に加えて、波数ベクトル q が零で有限の振動数をもつ格子波のモードが存在する。これをすべて光学モードとよぶ。たとえば、NaCl結晶では、単位格子は Na^+ イオンと Cl^- イオンよりなり、長波の光学型モードは正の Na^+ イオンと負の Cl^- イオンが分子を構成して伸縮する運動を行い、光学型モードの固有周波数で振動する電気分極を形成する。分極の方向は、波数ベクトル q に平行な縦波と垂直な2つの横波がある。この横波は光学活性であるので、縦波を含めてこの2つのモードを光学型モードとよぶのである。



3-3 図 NaI の格子振動の分散。● 縦波，■ 横波，× 不明，実線は理論

これら、音響型と光学型の縦波と横波の1波数ベクトルあたり6個あるモードの分散は、中性子の非弾性散乱スペクトルの解析により、3-3図のように観測されている。これはNaIの例である。この散乱過程におけるエネルギーと波数ベクトルの保存則から、散乱中性子のエネルギーと波数ベクトルを観測することによって、その散乱に関与した格子波モードのエネルギー $\hbar\omega_q = \hbar\nu_q$ と波数ベクトル q が決められる。その結果、 $\hbar\omega_q$ の分散が決められている。

§ 3.2 音響型フォノンと比熱

格子振動は、波数ベクトル \mathbf{q} をもつ調和振動子の集まりとして記述できることがわかった。調和振動子のエネルギーは量子化されており、その振動数を $\omega_{\mathbf{q}}$ とすると、そのエネルギー量子は $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ である。このエネルギー量子をフォノンとよぶ。波数ベクトル \mathbf{q} の格子波の振幅が大きいときは、その調和振動子の高い固有状態にある。 $n_{\mathbf{q}}$ 次の固有状態にあるときは、そのモードのエネルギー $\varepsilon_{\mathbf{q}}$ は

$$\varepsilon_{\mathbf{q}} = \left(n_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_{\mathbf{q}} \quad (3.9)$$

である。すなわち、 $n_{\mathbf{q}}$ 個のフォノンが励起されているとみなす。調和振動子の量子化で特徴的なことは、エネルギーの離散化とともに、零点振動 $(1/2)\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ の存在である。フォノンが1個も励起されないときでも、調和振動子は平衡点のまわりを振動し、エネルギーは $(1/2)\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ である。実際の格子変位は、波数ベクトル \mathbf{q} をもつ音響型および光学型の縦波および横波の各モードの、波数ベクトル \mathbf{q} とモードに関する重畳で記述されている。

格子比熱

格子波は熱で励起され、それが結晶の比熱として観測される。前節で示したように、格子変位はプロッホの定理により格子波の集まりとして記述できた。その格子波は独立な調和振動子であり、調和振動子は量子化されることをみてきた。しかも、その量子はボース-アインシュタイン統計にしたがう。波数ベクトル \mathbf{q} 、分極 s をもつフォノンのエネルギー量子を $\hbar\omega_{s\mathbf{q}}$ と書くと、このモードの熱励起されている量子の平均数は

$$n_{s\mathbf{q}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{s\mathbf{q}}}{k_B T}\right) - 1} \quad (3.10)$$

で与えられる。

【例題 3.3】 エネルギー量子 $\hbar\omega$ をもつボース-アインシュタイン統計にしたがう粒子（いまの場合はフォノン）の、温度 T における平均粒子数を求めよ。

【解】 ボース-アインシュタイン統計にしたがうことより、この粒子 $\hbar\omega$ の量子状態に何個の粒子でも占めることが許される。その結果、粒子数の熱平均値は

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \exp\left[-\frac{\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)}{k_B T}\right]}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)}{k_B T}\right]} \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \log(1 - e^{-x}) \Big|_{x=\hbar\omega/k_B T} \end{aligned}$$

ポーラロン「電気伝導性酸化物」

2.4.2 電子-フォノン相互作用

単純な金属では、普通、単位胞に1個しか原子がないから、フォノンは音響波のみであるが、酸化物では最低2個のイオンがいるから光学波フォノンが現れる。

Fröhlich はイオン結晶中での分極場 P と電子との相互作用を

$$U = -e\Phi(\mathbf{r}_{el}), \quad \text{grad } \Phi = \epsilon_0(\mathbf{P}_{opt} + \mathbf{P}_{ir}) \quad (2.18)$$

ただし、 \mathbf{r}_{el} は電子の座標、opt, ir は紫外および赤外領域振動数とし、電子-フォノン相互作用を次式で与えた。⁹⁾

$$\left. \begin{aligned} H_{e-p} &= \sum_q V_q [b_q^\dagger e^{-iq \cdot r} - b_q e^{iq \cdot r}] \\ V_q &= \frac{i}{|q|} \sqrt{\frac{\hbar \omega_l e^2}{2V\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{roo}} - \frac{1}{\epsilon_{rs}} \right)} \end{aligned} \right\} \quad (2.19)$$

ここで、 ω_l は縦波光学波の角振動数、 ϵ_{roo} , ϵ_{rs} は高振動数、低振動数極限での相対誘電率、 b_q^\dagger , b_q は波数ベクトル q のフォノンの生成、消滅演算子である。これに基づき Howarth と Sondheimer は弱い相互作用の極限で、電気伝導度を (5.26), (5.27), (5.29) のように与えた。

Si では単位胞に2個原子がいるが、変位に基づく分極は生じないから (2.19) は零になるが、電子のエネルギーは縦波音響波による格子の圧縮、膨張により上下する。Bardeen と Shockley はその変動分が歪みに比例するとして、相互作用ハミルトニアンを次のように与えた。¹⁰⁾

$$\begin{aligned} H_{e-p} &= E_1 \text{div } \mathbf{u}(\mathbf{r}) \\ &= E_1 \sum_q \sqrt{\frac{\hbar}{2NM\omega(q)}} i(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}) [b_q e^{iq \cdot r} - b_q^\dagger e^{-iq \cdot r}] \end{aligned} \quad (2.20)$$

ここで、 $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ は質量 M 、数密度 N の原子の変位、 $\boldsymbol{\epsilon}$ は変位の方向への単位ベクトルであり、 E_1 は比例定数で変形ポテンシャル (deformation potential) の大きさを表している。生成、消滅演算子はフォノンのそれである。この表式による移動度は (5.24) で与えられる。

単純金属では縦波音響波と電子の相互作用による抵抗率は

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{\sigma} = \frac{3\pi N}{e^2 n^2} \frac{m^{*2} E_1^2}{M \hbar k_B \theta_b} \left(\frac{T}{\theta_b} \right)^5 J_5 \left(\frac{\theta_b}{T} \right) \\ J_5(x) &= \int_0^x \frac{e^z z^5}{(e^z - 1)^2} dz \quad (2.21) \\ &= \frac{x^4}{4} - \frac{x^6}{72} + \dots \quad (x \ll 1) \\ &= 124.4 \quad (x \gg 1) \end{aligned}$$

T は温度、 θ_b はデバイ温度、 n は電子密度、 m^* は電子のバンド質量である。^{11,11a)}

長波長の横波音響波はほとんど電子と相互作用をもたないが、短波長のそれは縦波と同程度に作用する。¹²⁾

これは個々の相互作用の強さの Fermi 面での期待値をとったものである。 φ_p は波数ベクトル p の電子の波動関数、 ∇V はフォノンによる電子の感じるポテンシャルの勾配、 M は原子の質量、 N はその数密度、 ν はフォノンのモード、 ϵ は偏極方向への単位ベクトルである。 $\alpha^2 F(\omega)$ は電子-フォノン相互作用のスペクトル関数とよばれている。 λ は平均値を使って

$$\lambda = \frac{N(E_F) \langle M_{pp\nu}^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle} \quad (2.24)$$

$N(E_F)$ は Fermi 面での状態密度、 ω はフォノンの角振動数である。¹³⁾ 状態密度がエンハンスされるから電子比熱も $1 + \lambda$ 倍エンハンスされる。しかし、Pauli の常磁性磁化率はエンハンスされない。なぜなら、この効果は Fermi 面に固着しているから、上向きスピンと下向きスピンの数の差には影響を与えないからである。

抵抗率は $\alpha^2 F$ を使って次のように表される。^{14,15)}

$$\rho = \frac{(4\pi)^2}{\omega_p^2} \int_0^{\omega_m} \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \alpha^2 F(\omega)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right]} d\omega \quad (2.25)$$

$$\rho \rightarrow \frac{8\pi^2 k_B}{\hbar} \frac{\lambda_1}{\omega_p^2} T \quad (k_B T \gg \hbar\omega)$$

ω_p はプラズマ振動数である。高温近似式と抵抗率の実験値から λ_1 を出す場合があるが、それはその温度より小さいエネルギーのフォノンによる散乱であるから、超伝導の T_c を推定するには使えない。あえて使った場合は過小評価になることがある。また、(2.25) の $\alpha^2 F$ は (2.23) の $\alpha^2 F$ とは若干異なるが、ほぼ等しいとみてよい。^{15a,b)}

通常の金属では Coulomb 相互作用は 1 \AA 程度で遮蔽されるから、電子に影響を与える原子の変位はその場所での原子の変位であるが、遮蔽が弱い場合には、遠方のイオンの変位によるポテンシャルの変化分も含まねばならない。¹⁶⁾

このことは Zeyher¹⁶⁾ や Hopfield¹⁷⁾ によれば次のように言うことができる。いま、電子の散乱が、あるイオンの上で起こると考える取扱いでよいとする。つまり、Wannier 関数で考えたとする。その場合 (2.23) の散乱前後の波動関数は、相互作用のハミルトニアンがそのイオンの変位に比例した p 関数と同じ形になっているなら、つまり、方位量子数 $l = 1$ になっているのなら、 $\Delta l = \pm 1$ だけ変化しなければならない。たとえば、d 電子なら p 電子に散乱される。しかし、相互作用が遠くのイオンの変位による部分を含むなら、それは $l = 1$ のもののみではないから、前後の波動関数は $\Delta l = 0$ のものもあってよい。つまり、Madelung ポテンシャルの変化である。Zeyher は、このように考えられるのなら電子-フォノン相互作用は更に大きくなりうることを示した。高温超伝導の銅酸化物では層状構造をとっているため、少なくとも面に垂直方向では Coulomb 相互作用の遮蔽は弱く、このような形の相互作用は期待できる。

ポーラロン

Fröhlich のハミルトニアンを使うと、バンド電子の分散関係 $E(k) - k$ は、電子-フォノン相互作用が弱いとき、次のように表される。⁹⁾

$$E = -a\hbar\omega + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \left(1 - \frac{\alpha}{6}\right) + \dots \quad (2.26)$$

これは第 1 項のシフト分を除くと、バンド質量 m^* が大きくなっただけである。ここで、 α は

$$\alpha = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\hbar} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar\omega}} \left(\frac{1}{\epsilon_{r\infty}} - \frac{1}{\epsilon_{rs}}\right) \quad (2.27)$$

質量のエンハンスメントは

$$m_p = \frac{m^*}{1 - \frac{\alpha}{6}} \quad (2.28)$$

この式は $\alpha > 1$ では使えないが、Lee らは次のような表現を与え、 $\alpha < 5$ までは使えるとしている。¹⁸⁾

$$E = -a\hbar\omega + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^* \left(1 + \frac{\alpha}{6}\right)} + \dots \quad (2.29)$$

このような電子は依然として走り回っているバンド電子であり、大きいポーラロン (large polaron) とよばれている。化合物中の動き回っている電子は、一般にこの状態なのであるが、普通は大きいポーラロンといわずに単に電子といっている。

電子-フォノン相互作用が強くなると、電子は隣接の陰イオンをますます遠くへ押しやるようになり、その結果、隣接する軌道間の重なりが小さくなって、ついには孤立波になる。このような局在ポーラロンを小さいポーロン (small polaron) とよぶ。Holstein によれば、このような効果がないときの2電子間の重なり積分 J は

$$J \rightarrow J \exp(-S) \quad (2.30)$$

のように小さくなる。ここで S は、フォノンエネルギーをポーロン結合エネルギーで割ったもので温度とともに大きくなる。¹⁹⁾ その結果、Debye 温度のほぼ半分以上の温度では、ホッピング伝導、それ以下ではトンネル伝導が優先すると考えられている。ただし、酸化物では、フォノンとの相互作用で局在したと確認されているスモールポーロンはまだ無い。(このことは、ホッピング伝導がないということではない。)

以上はフォノンの関連した分極である。Kasuya と Yanase はスピンの周りのマグノンの分極を考え、磁気ポーロンと名づけた。²⁰⁾ 磁気的分極は §5.9 の EuO で、また、マグノンによる散乱については §5.8 の Fe_3O_4 で解説されるが、酸化物では磁気ポーロンと認められたものはまだない。マグノンの交換による超伝導機構を考える人もいるが、皆の認めるところとはなっていない。

電子分極率

電子分極の計算
イオンの分極率

$$\alpha_i = \frac{4\langle x^2 \rangle^2}{a_0} \left(1 - \frac{8\langle x^2 \rangle^3}{a_0^2 e^2} E_i^2 \right)$$

$$\alpha \propto r_i^4 ?$$

結晶の電子分極率

Clausius-Mossotti relation

$$n^2 = \epsilon$$

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum N_j \alpha_j \quad \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum N_j \alpha_j \right)$$

- イオン性が強い結晶では良く一致
- ただし、共有性が出てくると大きく見積もりすぎる

共有性イオン--->電子雲の広がりが小さく、
分極率が小さくなるため

イオン性固体では、非共鳴条件の電子分極率は個々のイオンの分極率で良くあらわされる。

	$\epsilon(\text{Calc})$	$\epsilon(\text{Obs})$
NaCl	2.34	2.25
LiCl	2.94	2.75
LiI	3.94	3.8
KF	1.79	1.83
NaF	1.77	1.76
KCl	2.10	2.13
KBr	2.27	2.33
KI	2.56	2.69
CaO	4.77	4.28
MgO	8.60	4.95
SrO	6.25	4.31
TiO ₂	15.85	6.83
		8.43
BaTiO ₃	9.73	5.6

イオン結晶の誘電率

イオン分極率

印加電場で誘起された イオンの変位が作り出す分極電荷

イオン変位 δx_i の見積もり

$U_0(x_{0i})$: 結晶の全エネルギー イオンの位置の関数

$U(x_i)$: 外場が無く、イオンが平衡位置にいる時の全エネルギー

外部電場 E によって電荷 q_i を持つイオンが δx_i 変位したならば、系の全エネルギーは

$$U = U_0 + \left(\frac{\partial U_0}{\partial \delta x_i} \right)_0 \delta x_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U_0}{\partial \delta x_i \partial \delta x_j} \right)_0 \delta x_i \delta x_j - q_k E_i \delta x_i$$

で表せる。

平衡条件
$$\frac{\partial U}{\partial \delta x_i} = 0$$

δx_i を決定すると、イオンの変位

$$\delta x_i = q_k (W^{-1})_{ij} E_j$$

イオンの変位を D に変換する

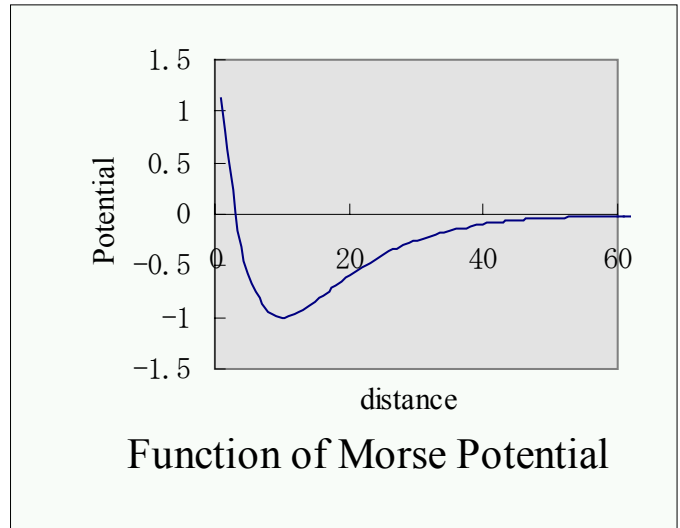
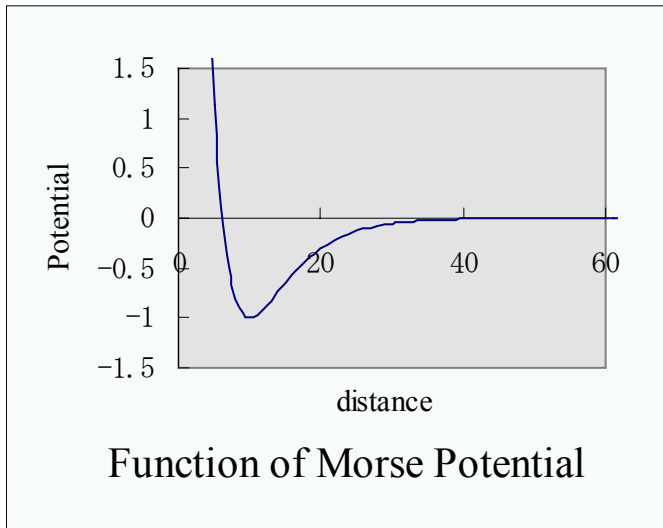
$$D_i = \epsilon_0 E_i + P_i = \epsilon_0 E_i + \frac{1}{V} \sum q_k \delta x_i = \epsilon_{ij} E_j$$

イオン分極の誘電率

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_0 \delta_{ij} + \frac{1}{V} \sum q_k q_{k'} (W^{-1})_{ij}, \quad W_{ij} = \frac{\partial^2 U_0}{\partial x_i \partial x_j}$$

ポテンシャルの曲率 W で誘電率は決定される。
$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{1}{V} \frac{q}{W}$$

ポテンシャルの曲率と誘電率



	緩やかな ポテンシャル	急峻な ポテンシャル
ポテンシャルの 曲率 W	小さい	大きい
イオンの変位 パラメータ b	大きい	小さい
誘電率	大きい	小さい

NaCl型構造を持つ無機化合物の誘電率

誘電率 = イオン分極の寄与 + 電子分極の寄与
として見積もる。

$$\text{電子分極の寄与} = (\text{屈折率})^2 - 1$$

	ポテンシャル	イオン分極	電子分極	誘電率 (計算値)	誘電率 (測定値)
NaCl	F&T	4.19	1.25	5.44	5.62
LiCl	F&T	13.90	1.75	15.70	11.05
LiI	F&T	24.59	2.80	27.4	11.03
KF	F&T	7.99	0.85	8.84	6.05
KCl	F&T	3.82	1.13	4.95	4.68
KBr	F&T	3.33	1.33	4.66	4.78
KI	F&T	3.30	1.69	4.99	4.94
CaO	Kawamura	2.93	3.28	6.21	11.8
	Catrow	7.57	3.28	10.85	11.8
MgO	Kawamura	3.44	2.95	6.4	9.8
	Catrow	7.55	2.95	10.85	9.8
SrO	Catrow	8.25	3.31	11.56	13.3

F&T Fumi and Tosi
Kawamura
Catrow

フォノンの固有振動数

結晶格子内のイオンが一樣に変位する時の運動方程式 (長波長近似)

$$m_k \frac{d^2 u_{ik}}{dt^2} = -W_{iki'k'} u_{i'k'}$$

解として $u_{ik} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} U_{0ik} e^{i\omega t}$

固有値方程式

$$\omega^2 U_{0ik} - \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} W_{ik'k'} U_{0i'k'} = 0$$

----- > ω

U_{0ik} ----- > フォノンの振動パターン

温度依存性

熱力学：巨視的物性量と自由エネルギーを結び付ける。

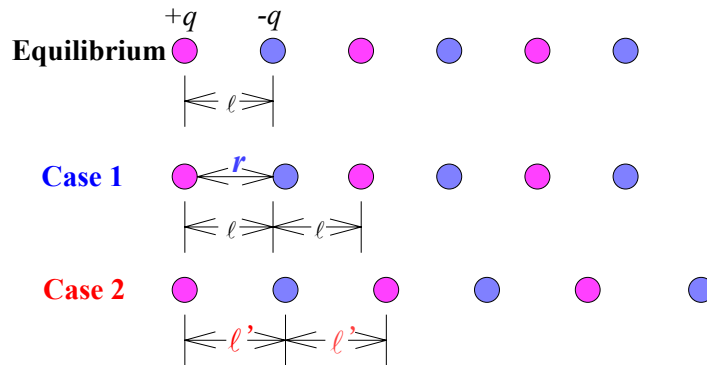
入力・出力 熱力学変数
物質 自由エネルギーを持つ実態
物性量は自由エネルギーと熱力学変数で表現できる

統計力学：微視的な量と熱力学を結び付ける。

自由エネルギーを原子論的に求めれば、物性の温度依存性を見積もれる。

ポテンシャルの微分係数と物性

2原子一次元格子を考える。



格子定数 $a=2l$

Case 1 誘電率 $\epsilon = \epsilon_0 + \frac{q^2}{\square} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_0^{-1}$

$$U = \sum U_{ij}(r_{ij}) = \sum U_{ij}(r_{0ij} + \delta r_j - \delta r_i)$$

Case 2 弾性定数 $C = l^2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial^2} \right)_0^{-1}$ $U = \sum U_{ij}((j-i)l)$

誘電率・弾性率・圧電定数の計算

電場を印加：イオンが変位し、格子が歪む

応力を印加：格子が歪み、イオンが変位

実はどちらも同時に起こる現象

$$s_{ij} = \left(\frac{\partial \delta x_i}{\partial \alpha_j} + \frac{\partial \delta x_j}{\partial \alpha_i} \right), \quad s_{11} = \frac{\delta a}{a}, \quad s_{12} = \delta(\cos \gamma)$$

s_{ij} : Strain x_i : Coordinate

$$U(x, s) = U(x_0, s_0) + \frac{1}{2} \delta x^T W_{xx} \delta x + s^T W_{sx} x + \frac{1}{2} \delta s^T W_{ss} \delta s - q \delta x^T E + V \sigma^T s$$

$$\frac{\partial U}{\partial(\delta x)} = W_{xx} \delta x + W_{sx}^T s - qE = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial s} = W_{sx} \delta x + W_{ss} s + V \sigma = 0$$

$$\delta x = W_{xx}^{\sigma^{-1}} qE - V W_{xx}^{\sigma^{-1}} W_{sx}^T W_{ss}^T \sigma$$

誘電率と圧電定数が求められる。

$$W_{xx}^{\sigma} = W_{xx} + W_{sx}^T W_{ss}^{-1} W_{sx}$$

: σ 一定でのポテンシャル曲率

$$\delta x = W_{xx}^{-1} qE$$

W_{xx} : V 一定でのポテンシャル曲率

$E=0$ で求めると、

$$\frac{\partial U}{\partial s} = W_{sx} \delta x + W_{ss} s + V \sigma = 0$$

$$\frac{\partial U}{\partial(\delta x)} = W_{xx} \delta x + W_{sx}^T s = 0$$

$$\sigma = \frac{1}{V} \left\{ W_{sx}^T W_{xx}^{-1} W_{sx} + W_{ss} \right\} s$$

弾性率が求められる

$$W^E = \left\{ W_{sx}^T W_{xx}^{-1} W_{sx} + W_{ss} \right\}$$

: 原子に働く力が0の時のポテンシャル曲率

計算で物性値を求める時に、どのような条件での計算か、明らかにしなければならない

- P一定, V一定
- T一定, S一定
- E一定, D一定

熱膨張率の計算

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

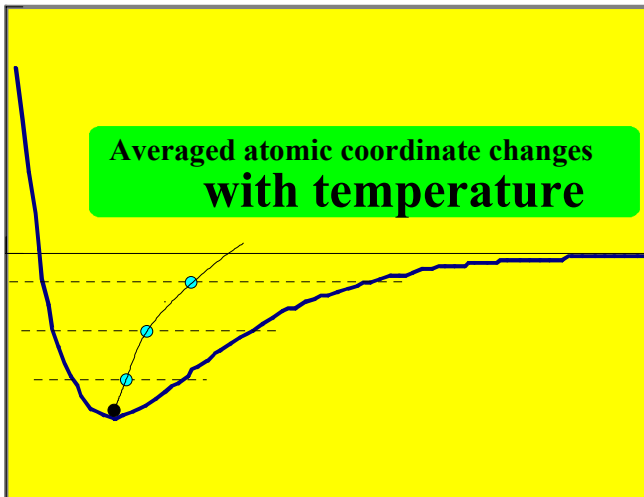
$$V(x) = V_0 + \frac{1}{2}ax^2 - bx^3 - cx^4 \dots$$

$$Z(\tau) = \left(\frac{2\pi m}{\tau}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\tau a}{2}x^2\right) [1 + \tau bx^3 + \tau cx^4 + \dots] dx$$

$$Z(\tau) = \frac{2\pi}{\tau} \sqrt{\frac{m}{a} \left(1 + \frac{3c}{a^2\tau} + \frac{15b^2}{2a^3\tau}\right)}$$

$$U_T = kT + \left(\frac{3c}{a^2} + \frac{15b^2}{2a^3}\right)(kT)^2 \quad \text{比熱の温度依存性}$$

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\tau V(x)} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\tau V(x)} dx} = \frac{\frac{3b}{\tau a^2}}{1 + \frac{3c}{\tau a^2} + \frac{15b^2}{2\tau a^3}} \cong \left(\frac{3b}{a^2} kT\right)$$



$$\alpha_{line} \propto \frac{d\langle x \rangle}{dT} = \frac{3bk}{a^2}$$

誘電率の温度依存性

熱力学の関係式

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{,P} = \left(-\frac{\varepsilon}{V} + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V}\right)_{,P}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{,P} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{,V}$$

- 右辺
- 第一項 熱膨張で体積が増大し、分極密度が減少する事に起因
 - 第二項 熱膨張で体積が増大し、イオンの束縛が小さくなり、分極率が大きくなる事に起因
 - 第三項 体積一定の時の温度係数

$$U(x) = a_x x^2 + a_y y^2 + a_z z^2 + b_{xx} x^4 + b_{yy} y^4 + b_{zz} z^4 + 2b_{yz} y^2 z^2 + 2b_{zx} z^2 x^2 + 2b_{xy} x^2 y^2$$

Lorentz Field $\mathbf{E} = \square \mathbf{P}$

Ionic charge \square

$$\Delta E = -\beta(\gamma_x x P_x + \gamma_y y P_y + \gamma_z z P_z)$$

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta \square \mathbf{r} \mathbf{P} + a_x x^2 + \dots + b_{xx} x^4 + \dots + b_{yz} y^2 z^2 + \dots}{kT}\right)$$

$$A = -NkT \sum \log Z + \frac{1}{2} \beta (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)$$

$$A = N \sum \left[-\frac{1}{2} kT \log \frac{(\pi kT)^3}{a_x a_y a_z} + (kT)^2 \left(\frac{3}{4} \frac{b_{xx}}{a_x^2} + \dots + \frac{1}{2} \frac{b_{yz}}{a_y a_z} + \dots \right) \right]$$

$$+ P_x^2 \left[\frac{1}{2} \beta - \frac{1}{4} N \beta^2 \sum \left(\frac{\gamma_x^2}{a_x} - 3kT \frac{b_{xx} \gamma_x^2}{a_x^3} - kT \frac{b_{xy} \gamma_x^2}{a_x a_y} - kT \frac{b_{xz} \gamma_x^2}{a_x^2 a_z} \right) \right] + \dots$$

$$+ P_x^4 N \beta^4 \sum \frac{b_{xx} \gamma_x^4}{a_x^4} + \dots + P_y^2 P_z^2 N \beta^4 \sum \frac{b_{yz} \gamma_y^2 \gamma_z^2}{a_y^2 a_z^2} + \dots$$

$$A = \frac{1}{2} c_{11} (x_x^2 + y_y^2 + z_z^2) + c_{12} (y_y z_z + z_z x_x + x_x y_y) + \frac{1}{2} c_{44} (x_y^2 + y_z^2 + z_x^2)$$

$$+ \frac{1}{2} \chi^{-1} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \dots$$

$$\chi^{-1} = \beta - \frac{1}{2} N \beta^2 \sum \left\{ \frac{\gamma_x^2}{a_x} - \frac{kT \gamma_x^2}{a_x^2} \left(3 \frac{b_{xx}}{a_x} + \frac{b_{xy}}{a_y} + \frac{b_{xz}}{a_z} \right) \right\}$$

Currieの法則

物性の温度依存性の計算 : Self Consistent Enstein Approximation

系のハミルトニアン

$$H = \sum_{\kappa} \frac{P_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right)^2}{2m_{\kappa}} + \frac{1}{2} \sum_{\psi} \varphi \left(\begin{matrix} ll\psi \\ \kappa\kappa\psi \end{matrix} \right)$$

自由エネルギーは

$$F = -kT \log \left[Tr \exp \left(-\frac{H}{kT} \right) \right]$$

熱力学の変分原理から、

$$F = F_0 + \langle H - H_0 \rangle$$

調和振動子--->F₀

を極小化した結果が最も精確な解となる。

計算は複雑であるが、**Fを格子定数、原子座標の関数として計算できる**ので、やはり誘電率、弾性率などを計算できる。

$$H_0 = \sum_{\kappa} \frac{P_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right)^2}{m_{\kappa}} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} m_{\kappa} \omega_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right)^2 u_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right)^2$$

を用いて、Fを $\omega_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right)$ について最少化する

電気光学定数の計算

電気光学定数

- 1) 非線型光学効果
- 2) 圧電効果による格子変形に起因する電子分極率の変化

$$\mathbf{P}(\omega) = \chi^{(1)} \mathbf{E}(\omega) + \chi^{(2)} \mathbf{E}(0) \mathbf{E}(\omega) + \chi^{(3)} \mathbf{E}(0) \mathbf{E}(0) \mathbf{E}(\omega) + \dots$$

電気光学効果発現機構

$$\frac{1}{n_{ij}^2} = \frac{1}{(n_{ij})_0^2} + rE(0) + gE(0)E(0)$$

r : PockelsConstant g : Karr Constant

$$\Delta \left(\frac{1}{n^2} \right) = \frac{2}{n^3 n_0 \epsilon_0 v} \sum_l \sum_m p_{lm} \alpha_{m0} \theta_m E_m^{spon} (\eta_m + \zeta_m) E^{bias}$$

$$\frac{\partial P_l}{\partial \alpha_m} = p_{lm} E^{light} \quad P: Polarization \quad E^{light}: Electric Field of Light$$

α : Electric polarizability

$$\alpha_m = \alpha_{0m} \left(1 - \theta_m E_m^2 \right) : \text{局所電場 } E_m \text{ の変化による}$$

電子分極率の変化

θ_m : 量子力学的に計算されるパラメータ

E_m^{spon} : 自発分極により生ずる局所電場

$\eta_m E^{bias}$: バイアス電場により電子分極率が
変化し局所電場が変化する項

$\zeta_m E^{bias}$: バイアス電場によりイオンが
変位し、局所電場が変化する項

自由エネルギーの微分と物性まとめ

次数	座標	格子
2	誘電率	弾性率
3	誘電率の正の 温度変化	熱膨張
4	誘電率の負の 温度変化	

圧電効果

座標・格子の複合
微分 項で決まる

電気光学効果

圧電・非線型光学

効果の複合効果

系の熱力学的平衡条件

自由エネルギー・・・ 巨視変数の関数

変数 T, P, V, E, H, \square , etc.

系のエネルギー U(S, V, a_i)

ヘルムホルツの自由エネルギー F(T, V, a_i)

Gibbsの自由エネルギー G(T, P, a_i)

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

$$dQ = dU - dW \quad dS \geq \frac{dU - dW}{T}$$

断熱過程 $dQ = 0$

$$dU \leq 0$$

等温過程 $dT = 0$

$$d(U - TS) = dF \leq dW$$

等温等圧 $dP = 0$

$$dW = -PdV$$

$$d(U - TS + PV) = dG \leq 0$$

$$dU = TdS + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{D}} \right)_{S} = \mathbf{E}$$

UはS一定での微分--->T一定での表現を得るためにFを使う。
同じ様に

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\mathbf{D}} = T$$

は \mathbf{D} 一定で微分する。 $\tilde{U} = U - \mathbf{E} \cdot \mathbf{D}$ を導入することで \mathbf{E} 一定の微分に直せる。

ここで、 $\int_V \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} dV = \sum \varphi_a e_a$ を考えると、

断熱等積 $\frac{\partial U}{\partial a_i} = 0$

等温等積 $\frac{\partial F}{\partial a_i} = 0$

等温等圧 $\frac{\partial G}{\partial a_i} = 0$

電場を含む場合

$$dW = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}$$

$$dU = TdS + dW$$

$$dF = -SdT + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}$$

ポテンシャル \mathbf{E}, \mathbf{H} 一定の条件下では、熱力学ポテンシャルは

$$F = U - TS \text{ であらわされる。}$$

電荷・磁化一定の条件では

$$F^* = F - \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} - \mathbf{H} \cdot \mathbf{B}$$

$$dF^* = -SdT - \mathbf{D} \cdot d\mathbf{E} - \mathbf{B} \cdot d\mathbf{H}$$

$$dU = dQ - PdV + DdE + BdH$$

$$F = U + ST$$

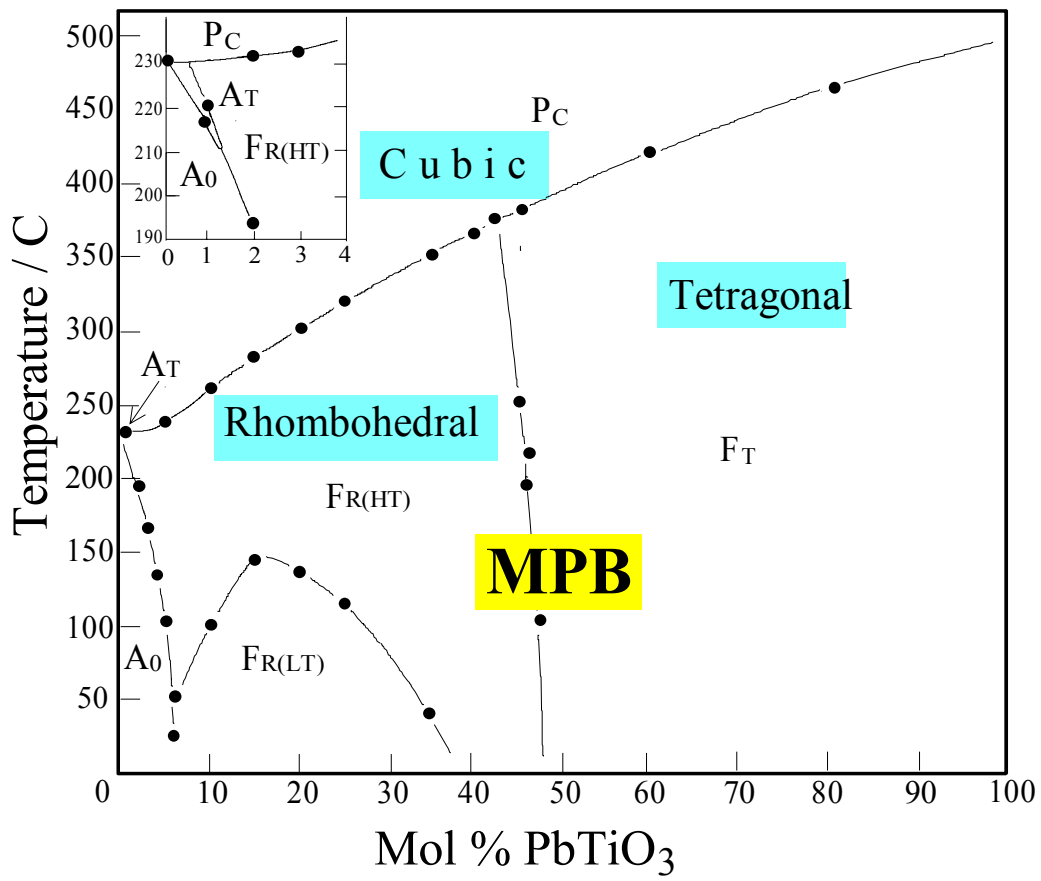
$$dF = dU + SdT + TdS$$

$$= dQ - PdV + SdT \quad (dS = 0)$$

$$G = F + PV$$

$$dG = dF + PdV + VdP$$

$$= dQ + VdP + SdT$$



Phase diagram of PbTiO_3 - PbZrO_3 system