

エネルギー物質理工学

「固体物理学入門」 C. Kittel, (株)丸善

2023年秋学期・大学院講義 客員教授 田中基彦

「宇宙プラズマ」と「固体物理学」という2つの分野。実際は同等に扱える分野

≫ **高温プラズマ 希薄密度**
宇宙プラズマ, 太陽風,
磁気圏リコネクション

≫ **固体物理学 濃い密度**
アルカリ・アルカリ金属,
シリコン, 金属, 半導体,
太陽電池

物理の宝庫!



「固体物理学入門」 C. Kittel, (株)丸善

講義全15回 総数 138ページ

第1章 結晶構造 pp.1-23

第2章 波の回折と逆格子 pp.24-36まで

第3章 結晶結合と弾性定数 pp.52-79

(弾性ひずみの解析 pp.80-96はスキップ)

第4, 5章 フォノンI,II (最後2回で講義)

結晶の振動, 熱的性質 pp.97-139

第6章 自由電子フェルミ気体 pp.140-168

第7章 エネルギーバンド pp.171-194

第8章 半導体 pp.196-230

目次

第1章 結晶構造

第2章 波の回折

(前半を読む pp.26-36)

目 次

1 結 晶 構 造	1
原子の周期的配列	1
格子並進ベクトル 単位構造と結晶構造 基本単位格子	
空間格子の基本型	6
2次元格子の型 3次元格子の型	
結晶面の指数	13
簡単な結晶構造	15
塩化ナトリウム構造 塩化セシウム構造 六方最密構造 (hcp)	
ダイヤモンド構造 立方硫化亜鉛構造	
原子構造の直接像	21
理想的でない結晶構造	22
積層不整と構造多形	
結晶構造データ集	23
ま と め	23
問 題	23
2 波の回折と逆格子	27
結晶による波の回折	27
ブラッグの法則	
散乱波の振幅	30
フーリエ解析 逆格子ベクトル 回折の条件 ラウエ方程式	
ブローマン・ゾーン	37
単純立方 (sc) 格子の逆格子 体心立方 (bcc) 格子の逆格子	
面心立方 (fcc) 格子の逆格子	
単位構造のフーリエ解析	44
体心立方 (bcc) 格子の構造因子 面心立方 (fcc) 格子の構造因子	

原子構造因子	
ま と め	49
問 題	50
3 結晶結合と弾性定数	52
希ガス結晶	52
ファン・デル・ワールス-ロンドン相互作用 斥力相互作用	
平衡格子定数 凝集エネルギー	
イオン結晶	65
静電(マードリング)エネルギー マードリング定数の計算	
共有結合結晶	71
金属結晶	75
水素結合をもつ結晶	76
原子半径	77
イオン半径	
弾性ひずみの解析	79
影象 応力成分	
弾性コンプライアンスとスティフネス定数	83
弾性エネルギー密度 立方結晶の弾性スティフネス定数 体積弾性率と圧縮率	
立方結晶の弾性波	87
[100] 方向の弾性波 [110] 方向の弾性波	
ま と め	92
問 題	93
4 フォノン I : 結晶の振動	97
単原子結晶の振動	97
第1ブリルアン・ゾーン 群速度 長波長の極限 実験的に力定数を決定すること	
基本格子が3個の原子を含む格子	103
弾性波の量子化	108

フォノンの運動量	109
フォノンによる非弾性散乱	110
ま と め	111
問 題	112
5 フォノン II : 熱的性質	114
フォノン比熱	114
プランク分布 規準モードの算定 1次元格子における状態密度	
3次元格子における状態密度 状態密度に対するデバイ・モデル	
デバイの D^3 法則 状態密度に対するアインシュタイン・モデル	
$D(\omega)$ に対する一般式	
結晶における非調和相互作用	128
熱膨張	
熱伝導率	150
フォノン気体の熱抵抗 ワムクラップ過程 格子の不完全性	
問 題	138
6 自由電子フェルミ気体	140
1次元のエネルギー単位	142
フェルミディラックの分布関数に対する温度の効果	144
3次元の自由電子気体	145
電子気体の比熱	150
金属の比熱の実験値	
電気伝導率/オームの法則	157
金属の電気抵抗の実験値 ワムクラップ散乱	
磁場内の運動	163
ホール効果	
金属の熱伝導率	167
熱伝導率と電気伝導率との比	
問 題	168

7 エネルギーバンド	171
自由電子に近い電子モデル	173
エネルギーギャップの起因 エネルギーギャップの大きさ	
ブロッホ関数	177
クローニッヒペニー・モデル	178
周期的ポテンシャル内の電子の波動方程式	180
ブロッホの定理の再説 電子の結晶運動量 基本方程式の解	
逆格子におけるクローニッヒペニー・モデル 空格子近似	
ゾーンの境界付近の近似解	
バンドの中の状態数	191
金属と絶縁体	
ま と め	193
問 題	194
8 半 導 体	196
バンドギャップ	199
運動方程式	201
$\hbar\mathbf{k}-\mathbf{p}$ の物理的な導出 ホール 有効質量 有効質量の物理的	
解釈 半導体における有効質量 シリコンとゲルマニウム	
固有領域のキャリアー濃度	216
固有伝導領域での移動度	
不純物伝導	222
ドナーとアクセプターの熱的イオン化	
熱電効果	228
半 金 属	230
超 格 子	231
ブロッホ振動子 ツェナーのトンネル効果	
ま と め	232
問 題	233

9 フェルミ面と金属	235
還元ゾーン形式 周期的ゾーン形式	
フェルミ面の構成	240
自由電子に近い電子	
電子軌道, ホール軌道, 開いた軌道	245
エネルギーバンドの計算	247
エネルギーバンドに対する準束縛の近似 ウィグナー-サイツの方	
法 擬ポテンシャル法	
フェルミ面を研究する実験的方法	259
磁場における軌道の量子化 ド・ハース-ファン・アルフェン効果	
ま と め	272
問 題	272
10 超 伝 導	276
実験事実	276
超伝導の発生 磁場による超伝導の消失 マイスナー効果 比熱	
エネルギーギャップ マイクロ波および赤外線領域の諸性質	
同位体効果	
理論的考察	289
超伝導転移の熱力学 ロンドン方程式 コヒーレンスの長さ	
超伝導のBCS理論 BCS基底状態 超伝導リングの中の磁束の量	
子化 永久電流の持続 第II種超伝導体 1粒子トンネル効果	
ジョセフソン超伝導トンネル効果	
高温超伝導体	315
ま と め	316
問 題	317
参 考 文 献	318

物 理 定 数 表

量	記号	数 値	CGS	SI
光速	c	2.997925	$10^{10} \text{ cm s}^{-1}$	10^8 m s^{-1}
陽子の電荷	e	1.60219	—	10^{-19} C
プランク定数	h	4.80325	10^{-27} esu	—
	$\hbar = h/2\pi$	6.62620	10^{-27} erg s	10^{-34} J s
アボガドロ数	N	1.05459	10^{-27} erg s	10^{-34} J s
	N	$6.02217 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	—	—
原子質量の単位	amu	1.65053	10^{-24} g	10^{-27} kg
原子の静止質量	m	9.10936	10^{-28} g	10^{-31} kg
陽子の静止質量	M_p	1.67251	10^{-24} g	10^{-27} kg
陽子質量/電子質量	M_p/m	1836.1	—	—
微細構造定数の逆数	$1/\alpha$	137.036	—	—
$\hbar c/e^2$				
電子半径 e^2/mc^2	r_e	2.81794	10^{-10} cm	10^{-16} m
電子のコンプトン波長	λ_e	3.86159	10^{-11} cm	10^{-12} m
\hbar/mc				
ボーア半径 \hbar^2/mc^2	r_0	5.29177	10^{-9} cm	10^{-11} m
ボーア磁子 $eh/2mc$	μ_B	9.27410	$10^{-21} \text{ erg G}^{-1}$	$10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
リュードベリ定数 $mc^4/2\hbar^2$	R_∞ or R_y	2.17991	10^{-11} erg	10^{-18} J
		13.6058 eV		
1 電子ボルト	eV	1.60219	10^{-12} erg	10^{-19} J
	eV/h	$2.41797 \times 10^{14} \text{ Hz}$	—	—
	eV/hc	8.06546	10^8 cm^{-1}	10^9 m^{-1}
	eV/k _B	$1.16048 \times 10^4 \text{ K}$	—	—
ボルツマン定数	k_B	1.38062	$10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$	$10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
真空誘電率	ϵ_0	—	1	$10^7/4\pi c^2$
真空透磁率	μ_0	—	1	$4\pi \times 10^{-7}$

出典：B. N. Taylor, W. H. Parker, and D. N. Langenberg, Rev. Mod. Phys. 41 375 (1969).
 また、E. R. Cohen and B. N. Taylor, Journal of Physical and Chemical Reference Data 2(4), 663 (1973) を参照せよ。

英語文章の翻訳 考えてみよう！

もとの英語は正しい
が、翻訳には間違い
がある。物理定数表
はどこが誤りか？

研究のホームページ *physique* を公開

日本語, 英語で。
ホームページ作成で20年を超えた実績がある。

Materials Science of Plasma and Condensed Matters - Molecular Dynamics Simulations

JAPANESE
/ ENGLISH

分子動力学法による物質の理工学



Photo by M. Tanaka

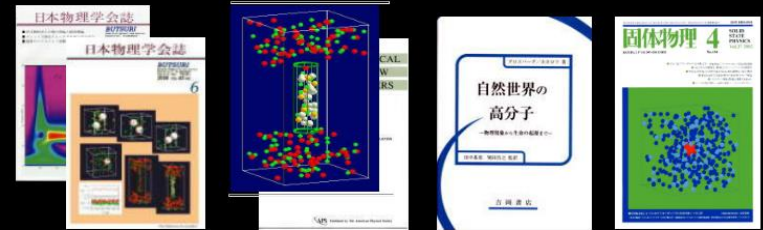
Carbon NanoTube Accelerator
>> ANIMATION Movies

Selective Heating of Magnetic Metal Oxides by a Microwave Magnetic Field
Microwave Heating of Water, Ice and Salt Solutions

DNA in Nanopores

Charge Inversion Phenemena of Macroions

Relativistic and Electromagnetic: Molecular Dynamics Simulation (2019)



物理学会誌から

自然世界の高分子 (翻訳)

出版物の紹介

▶ CentOS7 Fortran (PGI) の運用法
SUSE Linux クラスター 計算機の利用・運用
PC cluster with high-speed communication

特定領域研究 (2006-2011)

マイクロ波による物質の加熱機構

Relativistic molecular dynamics simulation in nanotube (Elsevier, 2019)

Recent Pages

分子動力学の物質研究
Heating by Far-Infrared Waves
プラズマと物質研究の17年間

近い未来のエネルギー源

研究/Research

▶ **日本語ページ**
▶ **English Pages**

▶ **情報スキル 応用編**

Video Movies of Molecular

<http://physique.isc.chubu.ac.jp/> <- 表示できる

田中基彦 大学院担当 東京大学理学博士

物理研究で「なぜか？」を知ることで、広く応用できる。

プラズマ物理, 高分子, マイクロ波物理,

(実験と理論のあいだの) 計算機シミュレーション研究

◆ プラズマの加速・加熱 *固体, 液体, 気体, 「プラズマ」*

太陽・惑星系空間は, 「プラズマ」現象の宝庫,

宇宙99%は「プラズマ」 太陽風, オーロラ, 超高層プラズマ

◆ 自然の高分子

高分子はプラズマと同じもの。中性/電離状態は異なるが。

人間は「高分子」である 例: DNA 自然の一部である

固体物理学入門 (C. Kittel)

第1章 結晶構造

結晶とは、原子の規則的配列でできているもの。図は天然の水晶 (SiO₂)

2 1 結晶構造

原子の周期的配列

固体物理学の本格的な研究は、結晶による X 線回折の発見と、結晶と結晶内電子の性質に関する、一遍の単純な計算が発表されたときに始まった。なぜ非晶質の固体よりも結晶性の固体を問題にするのだろうか、固体の重要な電子の性質は結晶において一番よく現れているからである。最も重要な半導体の物性は母体の結晶構造に依存している。特に電子の波が短い波長をもち、試料での原子の規則正しい周期配列から、劇的に影響を受けるからである。よく知られたガラスなどの非晶質物質は光の透過に関して重要な性質をもつ。光はその波長が電子の波長より長く、つぎつぎに並んだ原子と平均的に作用し、局所的な規則性からの影響を受けにくいからである。

本書では結晶に關することから始める。結晶は一定の環境の下で、通常は溶液の中で、原子を付け加えていくことにより形成される。たぶん読者の見た最初の結晶は、高温高压の水に溶解した珪酸塩溶液から、地質学的な緩慢な過程の下で成長した天然水晶であろう。結晶の形は、構造単位である同じ形のブロックが、絶え間なく付け加えられて形成されている。図 1 は結晶成長の過程を理想化した図であって約 200 年前に画かれたものである。ここでの構造単位の構成ブロックは、原子か原子団である。このように形成された結晶は同じ形のブロックの 3 次元の周期配列であって、偶然に構成物の中に含まれたり組み込まれたりした、不純物や不規則性は省かれている。

結晶構造の周期性に関する最初の実験的証拠は、鉱物学者により発見された、結晶の外表面の方向を定義する指数には、整数しか現れないという法則である。この証拠は 1912 年の結晶による X 線回折の発見により支持された。それは Laue が周期的配列による X 線回折の理論を確立し、共同研究者が結晶による X 線回折の最初の実験結果を報告したときであった。この研究における X 線の重要性

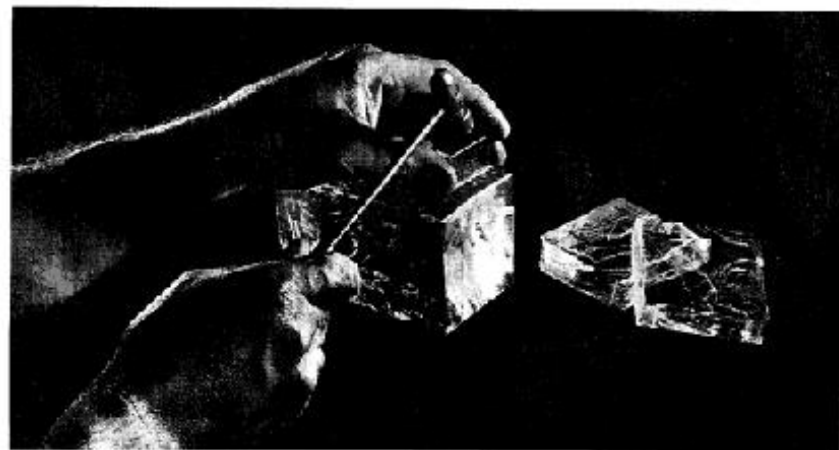
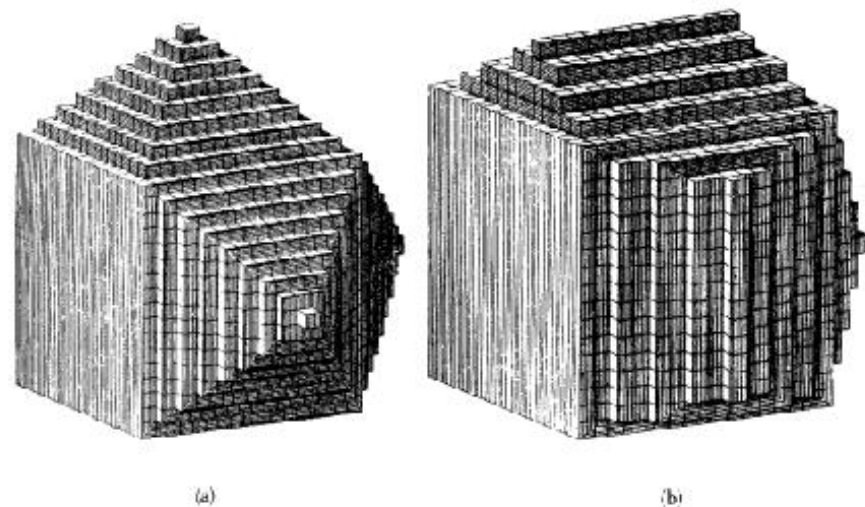


図 1 結晶の外形とその構造単位ブロックの形との関係。(a) と (b) とにおいては単位ブロックは等しいが異なる結晶面が成長している。(c) 岩塩結晶のへき割。

◆ 2次元, 3次元格子

- 2次元格子

例: 液晶の場合

- 3次元格子

例: 3つの立方格子

sc 単純立方格子

bcc 体心立方格子

fcc 面心立方格子

◆ 結晶系 Crystal systems

- triclinic 三斜晶系 一般的なもの
- monoclinic 単斜晶系 斜めに傾斜
- orthorhombic 斜方晶系 各辺 90° 各辺が違う
- tetragonal 正方晶系 辺 a_3 が違う, 横長
- cubic **立方晶系**
sc bcc fcc (p.10)
- rhombohedral hcp (p.17) **菱面体晶系**
- hexagonal **六方晶系** 角度 $\gamma = 120$

◆ 3種の立方格子

[演習] 最近接粒子間の距離を求めよ

自分で画を描いてみる。

SC a

BCC $(\sqrt{3} / 2) a = 0.866 a$

FCC $(\sqrt{2} / 2) a = 0.707 a$

「固体物理学入門」C. Kittel, 丸善

2023年秋学期・大学院講義客員教授 田中基彦

第2回講義

簡単な結晶構造（第1章，後半）

(a) 塩化ナトリウム構造

fcc 面心立方格子

NaCl PbS KCl

(b) 塩化セシウム構造

scc 単純立方格子

NH₄Cl AgMg CsCl

(c) 六方最密構造

hcp 六方晶系

He Be Mg Ti Zn Cd Co

充填率 FCCと同じく、0.74

(d) ダイヤモンド構造

半導体 Si Ge

隙間が多い

(0,0,0)と $\frac{1}{4}*(1,1,1)$ の 2 原子で構成

(e) 立方硫化亜鉛構造

ダイヤモンド構造で、2成分系

ZnS AlP GaAs III-V族半導体

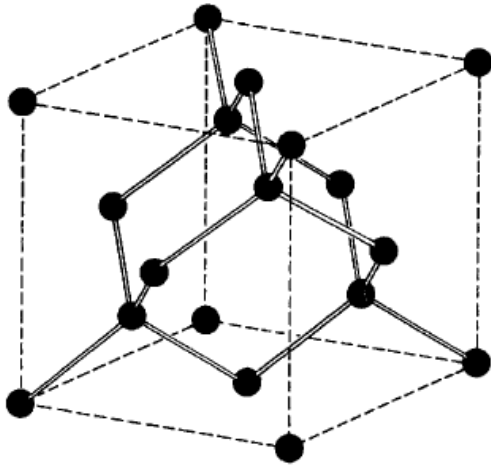


図 23 ダイヤモンドの結晶構造。正4面体をなす化学結合を示す。

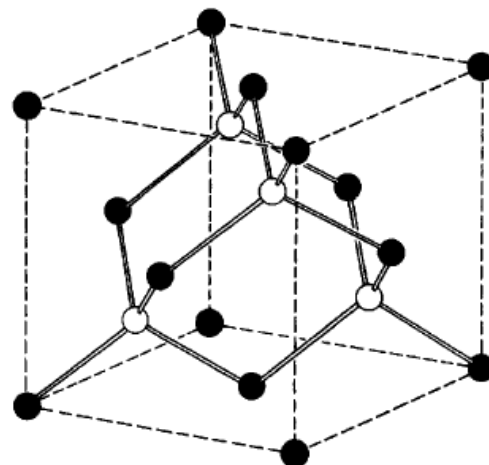


図 24 立方硫化亜鉛の結晶構造。

[問題] 正4面体構造の角を求めよう (p.23)。

[解答] 原点Oを中心として、点 $(1,1,-1)/2$ と $(-1,1,1)/2$ の作る立方体の体対角線が求める角である。

ベクトル解析において、公式によると

$$\begin{aligned}\vec{a} \cdot \vec{b} &= a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3 \\ &= ab \cos \theta = \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2} \sqrt{b_1^2 + b_2^2 + b_3^2} \cos \theta\end{aligned}$$

$$(\sqrt{3}/2)^2 \cos \theta = (-1+1-1)/4$$

$$\cos \theta = \frac{-1}{3} = -0.333 \rightarrow \theta = 70.6^\circ$$

◆ 表3 元素の結晶構造

結晶構造は、ある程度は決まっている **p.24**

アルカリ bcc 唯一Hはhcp

アルカリ金属 Be Mg は hcp Caは fcc

遷移金属

Ti は hcp Feは bcc Co hcp Ni Cu は fcc

第4族

C Si Ge diamond crystal

第5族

第6族

第7族

第8族 He hcp Ne Ar fcc

表4 元素の密度と原子濃度、原子間距離

第3周期までを見ると

アルカリ金属、アルカリ土類金属 rare earth

軽い

遷移金属(第3周期～)

重い Cr Mn Fe Ni Cu Zn

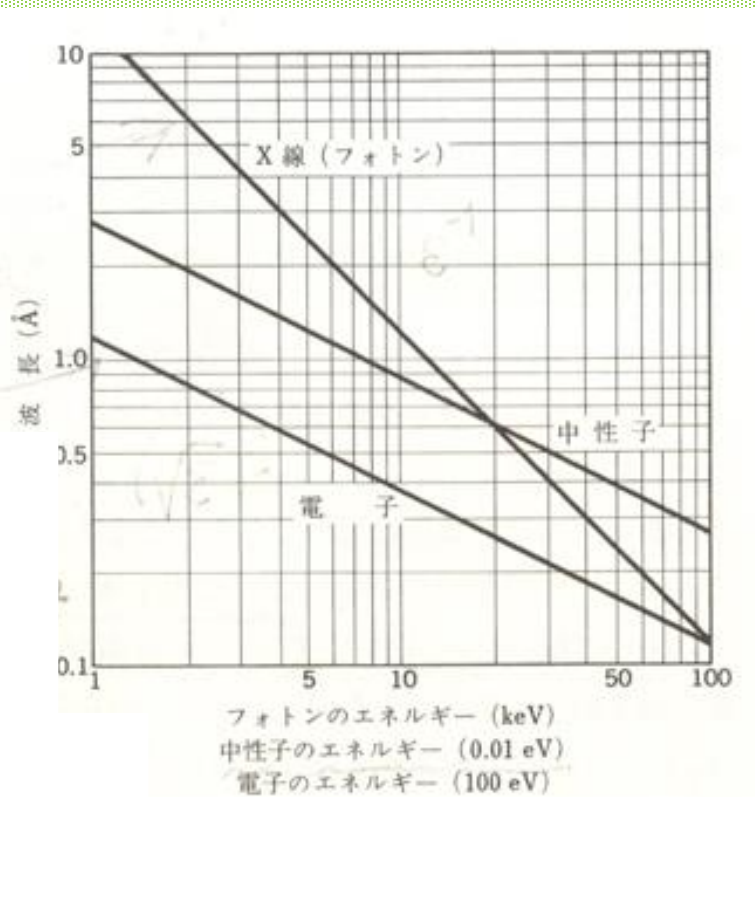
第4族

Si 比較的軽い

第8族

軽い

第2章 波の回折と逆格子



[問題] X線の傾きはなぜか？

X線 (フォトン), 中性子, 電子の
波長と光子のエネルギーの関係

各エネルギーは異なるが,
X線は中性子, 電子などとは
直線の勾配が違う。

その理由はなぜか?
(質量の違いを考えよう)

論文 All-solid-state DSSC – Dye-Sensitized Solar Cell, Dr. Snaith and Dr. Murakami

All solid-state DSSC – Perovskite solar cell 全固体型の有機色素太陽電池で、変換効率が20%を超えた。



ポストドク時代の実験室の様子。有機合成中の友人 Nick Evans とともに / The lab during my post-doc time. With a friend Nick Evans during organic synthesis.

ペロブスカイト太陽電池で、固体化に初めて成功 Nature 2013 Graezel Group

Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells

Julian Burschka^{1,a}, Norman Pellet^{1,2,a}, Soo-Jin Moon¹, Robin Humphry-Baker¹, Peng Gao¹, Mohammad K. Nazeeruddin¹ & Michael Grätzel¹

Following pioneering work¹, solution-processable organic-inorganic hybrid perovskites—such as $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)—have attracted attention as light-harvesting materials for mesoscopic solar cells^{2–18}. So far, the perovskite pigment has been deposited in a single step onto mesoporous metal oxide films using a mixture of PbX_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{X}$ in a common solvent. However, the uncontrolled precipitation of the perovskite produces large morphological variations, resulting in a wide spread of photovoltaic performance in the resulting devices, which hampers the prospects for practical applications. Here we describe a sequential deposition method for the formation of the perovskite pigment within the porous metal oxide film. PbI_2 is first introduced from solution into a nanoporous titanium dioxide film and subsequently transformed into the perovskite by exposing it to a solution of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. We find that the conversion occurs within the nanoporous host as soon as the two components come into contact, permitting much better control over the perovskite morphology than is possible with the previously employed route. Using this technique for the fabrication of solid-state mesoscopic solar cells greatly increases the reproducibility of their performance and allows us to achieve a power conversion efficiency of approximately 15 per cent (measured under standard AM1.5G test conditions on solar zenith angle, solar light intensity and cell temperature). This two-step method should provide new opportunities for the fabrication of solution-processed photovoltaic cells with unprecedented power

conversion efficiencies and high stability equal to or even greater than those of today's best thin-film photovoltaic devices.

We prepared mesoporous TiO_2 (anatase) films by spin-coating a solution of colloidal anatase particles onto a 30-nm-thick compact TiO_2 underlayer. The underlayer was deposited by aerosol spray pyrolysis on a transparent-conducting-oxide-coated glass substrate acting as the electric front contact of the solar cell. Lead iodide (PbI_2) was then introduced into the TiO_2 nanopores by spin-coating a 462 mg ml^{-1} ($\sim 1 \text{ M}$) solution of PbI_2 in *N,N*-dimethylformamide (DMF) kept at 70°C . The use of such a high PbI_2 concentration is critical to obtaining the high loading of the mesoporous TiO_2 films required to fabricate solar cells of the highest performance. Further experimental details are provided in Methods.

Figure 1a presents a cross-sectional scanning electron microscopy (SEM) image of the thus-prepared film. The absence of any PbI_2 crystals protruding from the surface of the mesoporous anatase layer shows that our infiltration method leads to a structure in which the PbI_2 is entirely contained within the nanopores of the TiO_2 film.

Dipping the $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2$ composite film into a solution of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ in 2-propanol (10 mg ml^{-1}) changes its colour immediately from yellow to dark brown, indicating the formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. We monitored the dynamics of the formation of the perovskite by optical absorption, emission and X-ray diffraction (XRD) spectroscopy. Figure 1b shows that the increase over time of the perovskite absorption at 550 nm is

