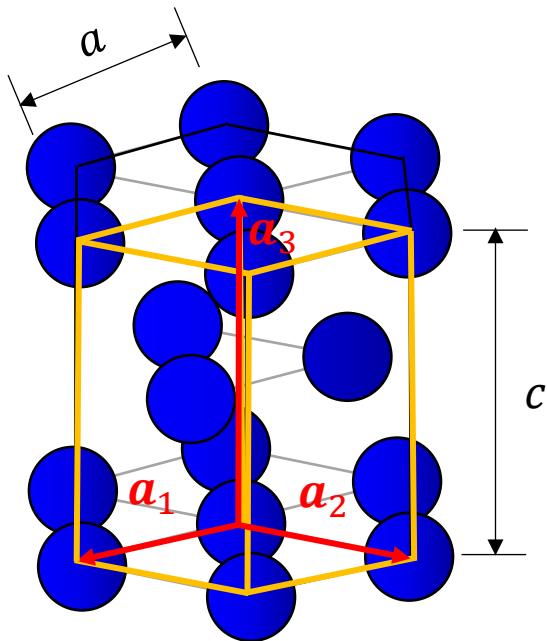


# 電子物性2 第10回目

### 3-6 hcp格子のブリルアン・ゾーン

六方稠密格子  
(Hexagonal close-packed)



六方最密充填構造

実空間

(a)六角形の底辺 $c$ 面、 $c$ 面内の最隣接原子間距離を $a$ とすると  
軸比 $c/a$ は、剛体球なら1.633

(b)hcp格子の基本並進ベクトル

$$\boldsymbol{a}_1 = \frac{a}{2} \boldsymbol{e}_x - \frac{\sqrt{3}a}{2} \boldsymbol{e}_y$$

$$\boldsymbol{a}_2 = \frac{a}{2} \boldsymbol{e}_x + \frac{\sqrt{3}a}{2} \boldsymbol{e}_y$$

$$\boldsymbol{a}_3 = c \boldsymbol{e}_z$$

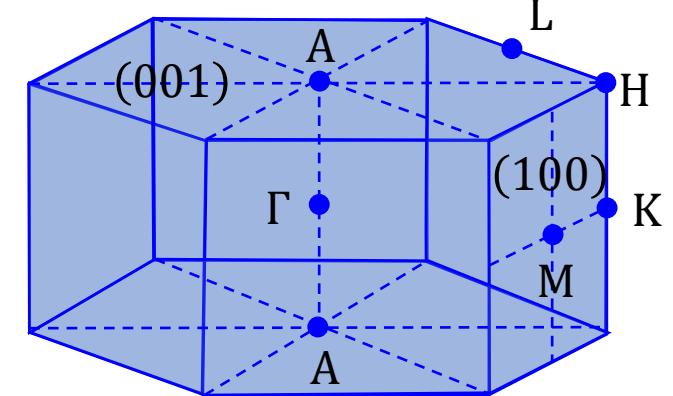
$$\begin{aligned}\text{体積} &= |\boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3)| = \boldsymbol{a}_1 \cdot \begin{vmatrix} \boldsymbol{e}_x & \boldsymbol{e}_y & \boldsymbol{e}_z \\ \frac{a}{2} & \frac{\sqrt{3}a}{2} & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix} \\ &= \left( \frac{a}{2} \boldsymbol{e}_x - \frac{\sqrt{3}a}{2} \boldsymbol{e}_y \right) \cdot \left( \frac{\sqrt{3}ac}{2} \boldsymbol{e}_x - \frac{ac}{2} \boldsymbol{e}_y \right) = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c\end{aligned}$$

## hcp格子のブリルアン・ゾーン 逆格子空間における基本並進ベクトル

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} = \frac{2\pi}{a} \left( \mathbf{e}_x - \frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{e}_y \right)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} = \frac{2\pi}{a} \left( \mathbf{e}_x + \frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{e}_y \right)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} = \frac{2\pi}{c} \mathbf{e}_z$$



hcp格子の第1ブリルアン・ゾーン

よって逆格子点の位置は、

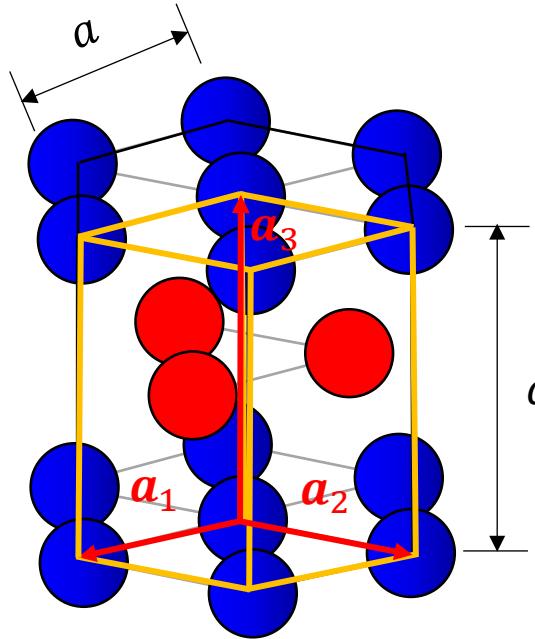
$$\mathbf{g}_{n_1 n_2 n_3} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3 = 2\pi \left\{ \left( \frac{1}{a} \right) (n_1 + n_2) \mathbf{e}_x + \left( \frac{1}{\sqrt{3}a} \right) (-n_1 + n_2) \mathbf{e}_y + \left( \frac{1}{c} \right) n_3 \mathbf{e}_z \right\}$$

第一ブリルアン・ゾーンは、最も原点から近い逆格子点

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_{100} &= \left( \frac{2\pi}{a} \right) \left\{ \mathbf{e}_x + \left( -\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \mathbf{e}_y \right\}, \quad \mathbf{g}_{\bar{1}00} = \left( \frac{2\pi}{a} \right) \left\{ -\mathbf{e}_x + \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \mathbf{e}_y \right\}, \quad \mathbf{g}_{010} = \left( \frac{2\pi}{a} \right) \left\{ \mathbf{e}_x + \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \mathbf{e}_y \right\}, \quad \mathbf{g}_{0\bar{1}0} = \left( \frac{2\pi}{a} \right) \left\{ -\mathbf{e}_x - \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \mathbf{e}_y \right\}, \\ \mathbf{g}_{110} &= \left( \frac{2\pi}{a} \right) \left\{ \left( \frac{2}{\sqrt{3}} \right) \mathbf{e}_x \right\}, \quad \mathbf{g}_{\bar{1}\bar{1}0} = \left( \frac{2\pi}{a} \right) \left\{ -\left( \frac{2}{\sqrt{3}} \right) \mathbf{e}_x \right\}, \quad \mathbf{g}_{001} = \left( \frac{2\pi}{c} \right) \mathbf{e}_z, \quad \mathbf{g}_{00\bar{1}} = \left( \frac{2\pi}{c} \right) (-\mathbf{e}_z) \end{aligned}$$

の垂直2等分面  $\Rightarrow$  側面6枚の{100}面と上下2枚の{001}面

hcpには中央に原子面が存在するので、第1ブリルアン・ゾーンの{001}面はギャップが消失するのでもう少し大きなゾーンを取る必要がある。

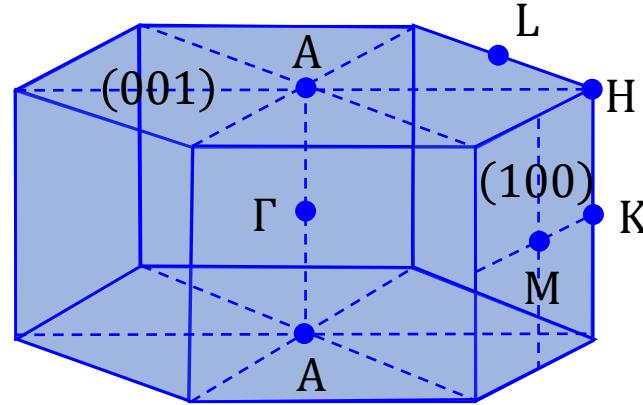


第2ブリルアン・ゾーンは、2枚の $\{002\}$ 面、12枚の $\{101\}$ 面、6枚の $\{100\}$ 面で構成される。

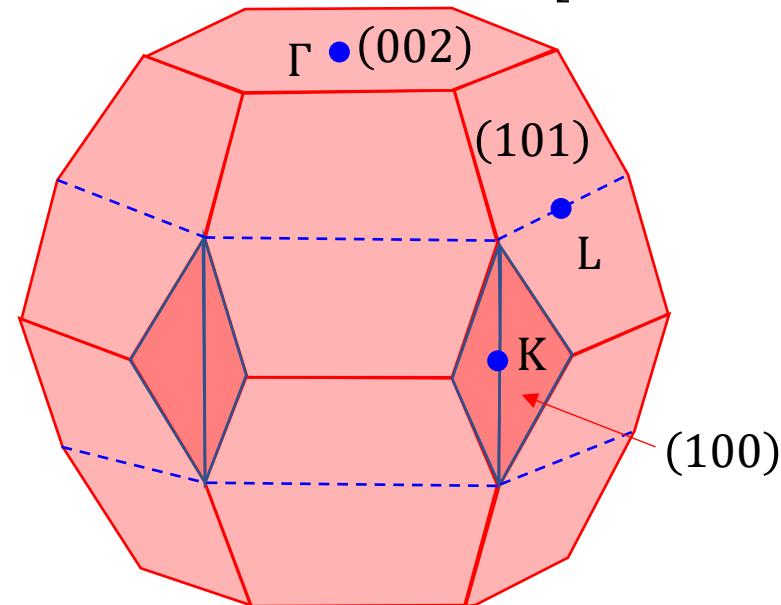
$\Gamma$ 点から見た最初に現れるエネルギー・ギャップ面は第1ゾーンと第2ゾーンの組み合わせたジョーンズ・ゾーンで生じる。

ジョーンズ・ゾーンに詰められる電子数は1原子当たり、

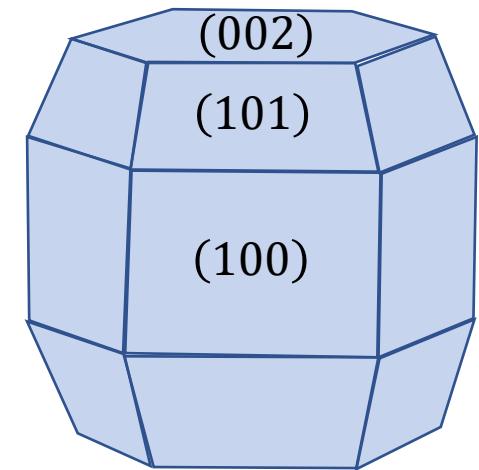
$$n = 2 - \frac{3}{4} \left( \frac{a}{c} \right)^2 \left[ 1 - \frac{1}{4} \left( \frac{a}{c} \right)^2 \right]$$



hcp格子の第1ブリルアン・ゾーン



hcp格子の第2ブリルアン・ゾーン



ジョーンズ・ゾーン

## 3-7 フェルミ面とブリルアン・ゾーン

$E - k$ の関係

波数ベクトルが  $k = \pm \frac{\pi}{a}$  (ブリルアン・ゾーンの境界) に近づくと  $E - k$  関係は自由電子の放物線からはずれ、エネルギー・ギャップが生じる。

結果として、フェルミ面は、ブリルアン・ゾーン境界に近づくと自由電子の球面から変形していく

- フェルミ球の大きさ → フェルミ波数で決まる。

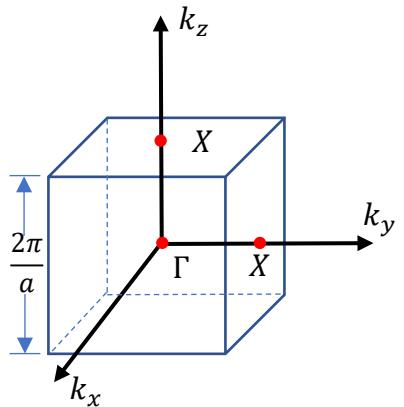
$$k_F = \left[ 3\pi^2 \left( \frac{N}{V} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \text{ or } \left[ 3\pi^2 \left( \frac{e}{a} \right) \right]^{\frac{1}{3}}$$

$\frac{e}{a}$ ; electron/atom

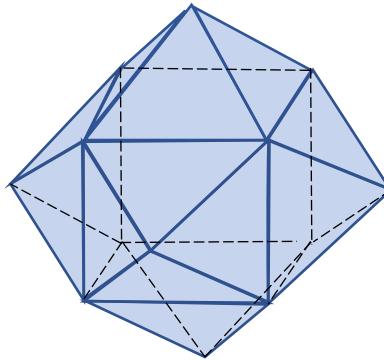
- ブリルアン・ゾーン → 金属の結晶構造と格子定数で決まる。

1原子当たりの伝導電子数によってフェルミ面はエネルギー・ギャップを超えて第2ゾーン、第3ゾーンに入ったりする。

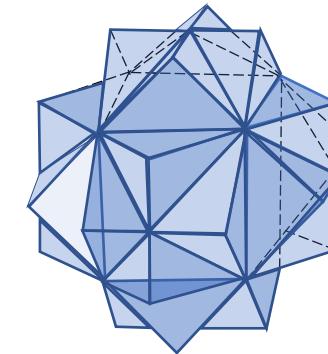
# 格子定数 $a$ の単純立方格子のフェルミ面とブリルアン・ゾーンの関係



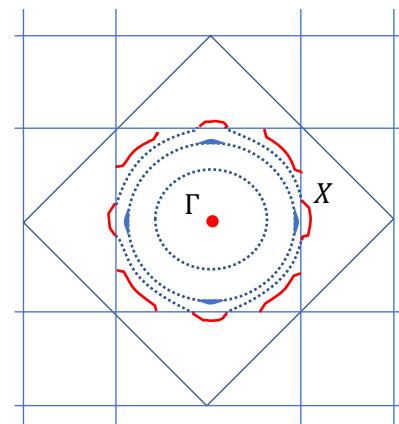
第1ブリルアン・ゾーン  
1辺 $\frac{2\pi}{a}$ の立方体



第2ブリルアン・ゾーン  
第1BZの上に乗る6個の正四角錐



第3ブリルアン・ゾーン  
第2BZの上に乗る24個の  
四面体



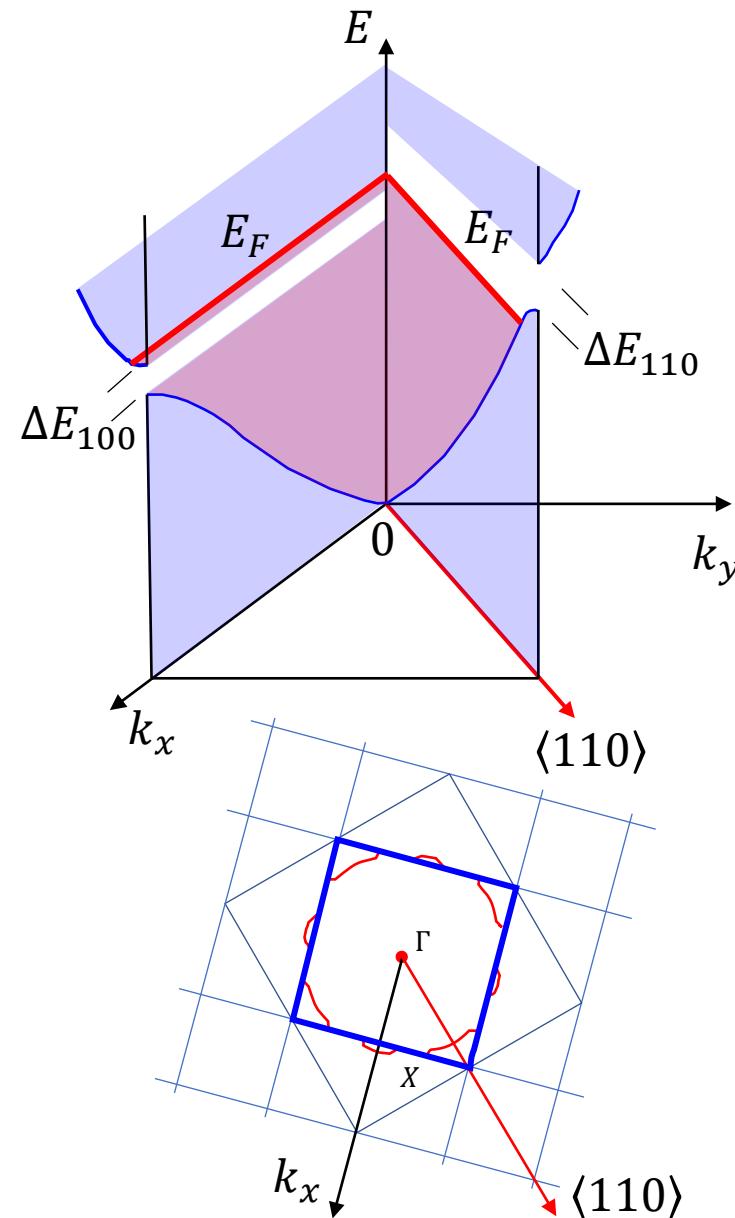
電子濃度が少なく、フェルミ面が丸い状態  
各ゾーンには1原子あたり2個の電子が入る。1価金属なら半分。

ΓX方向にやや歪んだフェルミ面  
1価金属に2価を合金化して伝導電子数を増やす。

第1ブリルアン・ゾーンに接触したフェルミ面

第2ブリルアン・ゾーンへ一部飛び出したフェルミ面

# 単純立方格子の $\langle 100 \rangle$ 方向と $\langle 110 \rangle$ 方向の $E - k$ 関係における伝導電子の状態の満たし方



$\Gamma$ 点からみて、ブリルアンゾーン境界までの距離は  
一様ではない。

$\Gamma$ 点から一番近い第1ブリルアン・ゾーン上の点はX点（ $\langle 100 \rangle$ 方向）  
最も遠いのは $\langle 110 \rangle$ 方向

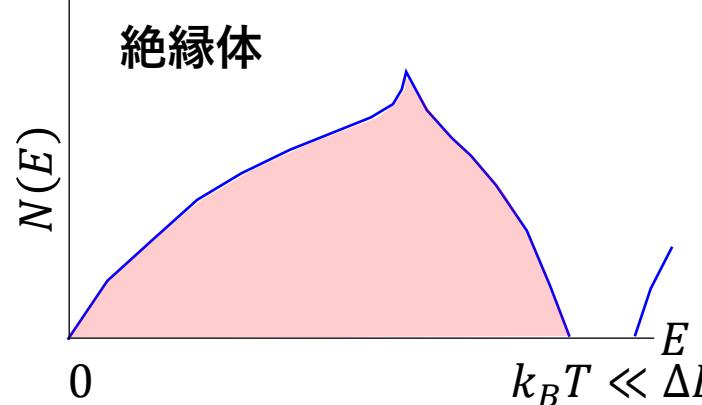
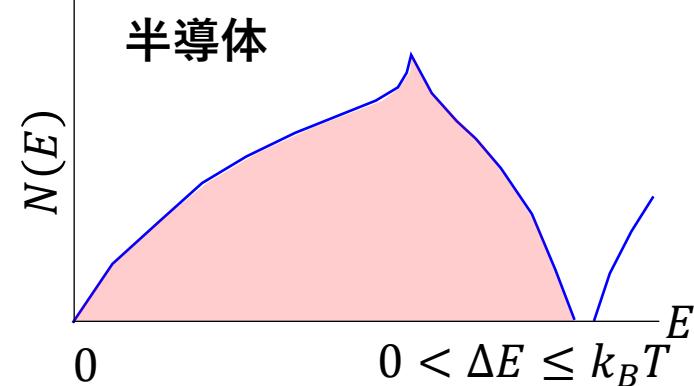
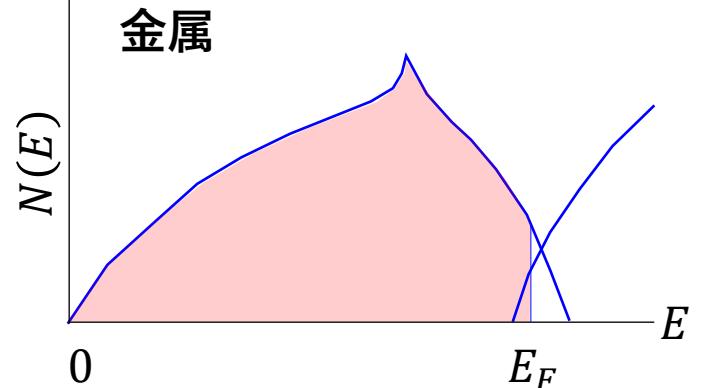
エネルギー・ギャップが小さければ、第1ブリルアン・ゾーンを  
完全に満たす前に第2ブリルアン・ゾーンに飛び出す。

エネルギー・ギャップが大きければ、第2ブリルアン・ゾーンに  
飛び出すことができず、第1ブリルアン・ゾーンの残された隙間を  
うめる。

2価金属に相当する電子数になると完全に埋まり、**フェルミ面は消失**。

エネルギー・ギャップを乗り越えるだけのエネルギーが与えられなければ、電子はエネルギーを吸収できず身動きが取れない→**絶縁体**

# 金属・半導体・絶縁体の区別の仕方



あらゆる波数ベクトルの方向に対して、電子がより高いゾーンへ飛び出しているかどうかを判断すれば、物質の電気的な性質を判断できる。

↓  
電子の**状態密度曲線**を用いればよい

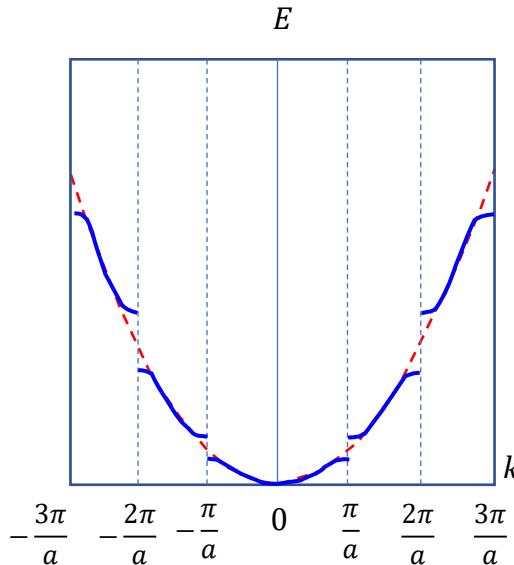
(重要な結晶面群に対応する逆格子ベクトル方向の  $E - \mathbf{k}$  関係から波数空間でフェルミ面が構築できる。また、等エネルギー面上の状態数を計算すれば状態密度曲線が得られる。)

金属 値電子帯 (or バンド) の一部に非占有状態がある。

半導体 第1ゾーンは電子で完全に埋め尽くされフェルミ面が消失  
エネルギー・ギャップの大きさが適度に小さい。  
有限温度での熱エネルギー  $k_B T$  程度で第2ゾーンに  
電子が励起され、第1ゾーンにはホールができる。  
(真性半導体)

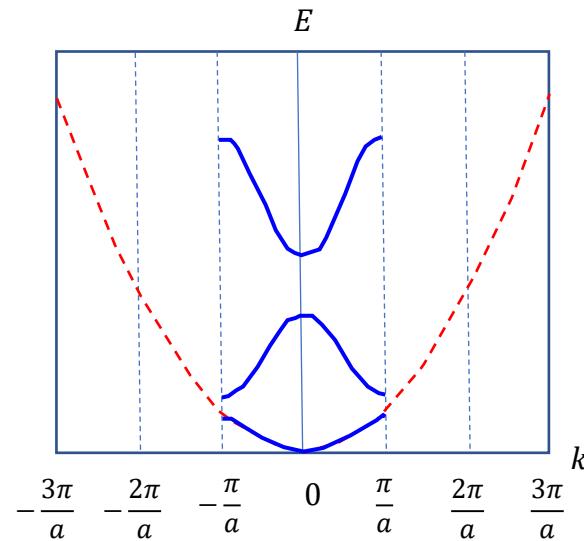
絶縁体 エネルギー・ギャップが大きく、熱や電磁場のような  
外部からのエネルギーを与えてもエネルギー・ギャップを超えるほど与えなければ電子はそのエネルギーを  
吸収できない

# $E - \mathbf{k}$ の表現の仕方(拡張、還元、反復ゾーン)



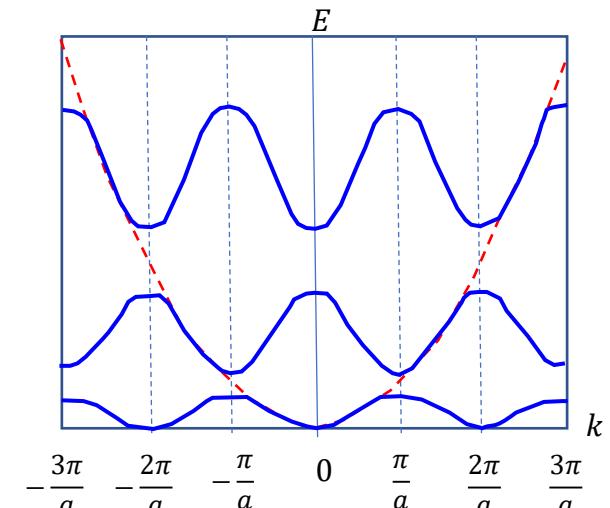
拡張ゾーン形式

$\pm \frac{n\pi}{a}$  ( $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ )ごとにエネルギー・ギャップが生じる様子を表現。



還元ゾーン形式

周期ポテンシャル中を運動する電子はブロックホ波なので、 $\mathbf{k}$ と  $\mathbf{k} + \mathbf{g}$  は同じ状態を表す。第1ブリルアン・ゾーンを超えた  $\mathbf{k}$  の領域の  $E - \mathbf{k}$  関係も  $\pm \frac{n\pi}{a}$  ずらして第1ゾーンに還元する表現方法。

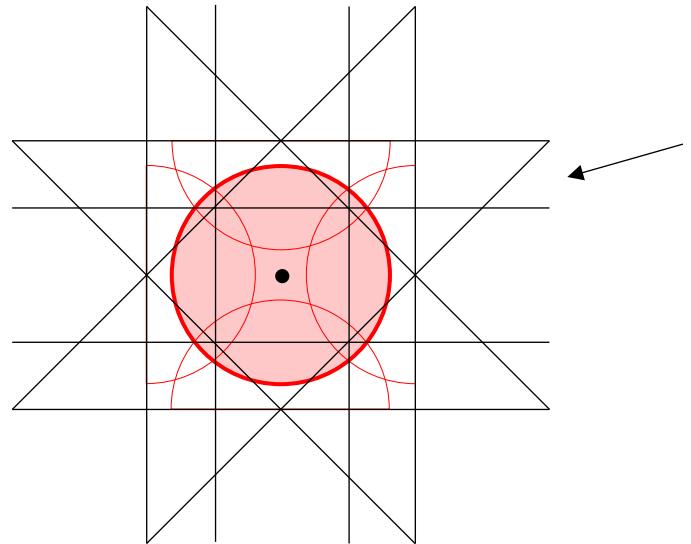


反復ゾーン形式

第  $n$  ゾーンを第1ゾーンに還元したあと第1ゾーンの外側にも拡張するやり方。

第1ゾーンをはみ出した大きなフェルミ面を表現するときにゾーンの選択が重要

# 単純立方格子のブリルアン・ゾーンとフェルミ面

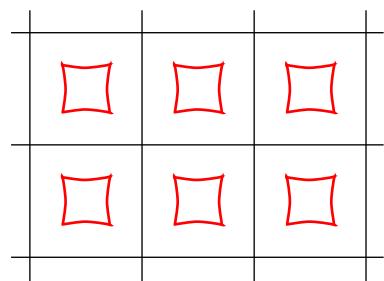


拡張ゾーン形式で書いたブリルアン・ゾーンと反復ゾーン形式で書いたフェルミ面

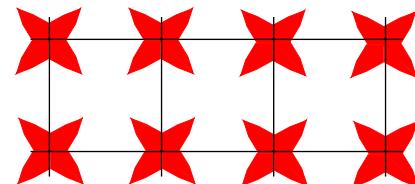
第1ゾーンは電子で完全に満たされ、フェルミ面が第4ゾーンまで飛び出している。第2～4ゾーンでフェルミ面は切れ切れになっている。逆格子ベクトル分ずらすことによって第1ゾーンに還元できる。

単純立方格子の $\Gamma$ 点を通り、(100)面に平行な断面。

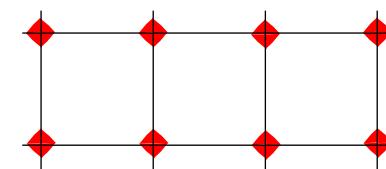
エネルギーギャップはゼロを仮定した図。



反復ゾーン形式でかいた  
第2ゾーンのホールの  
フェルミ面



反復ゾーン形式でかいた  
第3ゾーンの電子のフェルミ面



反復ゾーン形式でかいた  
第4ゾーンの電子のフェルミ面

実際のフェルミ面はエネルギー・ギャップを持つので球から歪む

## 4 章 代表的な金属の電子構造

## 4.1 元素の結晶構造

bcc	1価金属	Li,Na,K,Rb,Cs		
	遷移金属	V,Cr,Fe(3d) Nb,Mo(4d) Ta,W(5d)		
fcc	1価金属	Cu,Ag,Au		
	2価金属	Ca,Sr	hexagonal	半金属 C(グラファイト)
	3価金属	Al		
	4価金属	Pb	ダイヤモンド構造	C(ダイヤモンド) ,Si,Ge
	遷移金属	Ni(3d) Rh, Pd(4d) Ir,Pt(5d)		
hcp	2価金属	Be,Mg,Zn,Cd		
	遷移金属	Sc,Ti ,Co(3d) Y,Zr, ,Ru(4d) Hf,Re,Os(5d) La(Lanthanide)		

## 4.2 アルカリ金属の電子構造

アルカリ金属はすべてbcc構造。

伝導電子            Li(2s), Na(3s), K(4s), Rb(5s), Cs(6s)

伝導電子数        1 原子あたり 1 個 (bccのブリルアン・ゾーンの半分)

(例) Na (最も自由電子的) の  $E - \mathbf{k}$  の関係

特徴： $E_F$  は、ブリルアン・ゾーンの中心  $N$  点（ $\Gamma$  点から最も近い）のエネルギーより低い

エネルギー・ギャップ ( $N_1 - N'_1$ ) は 0.25eV (0.018 Ryd) 程度

フェルミ面はブリルアン・ゾーンに接触しておらず球に近い

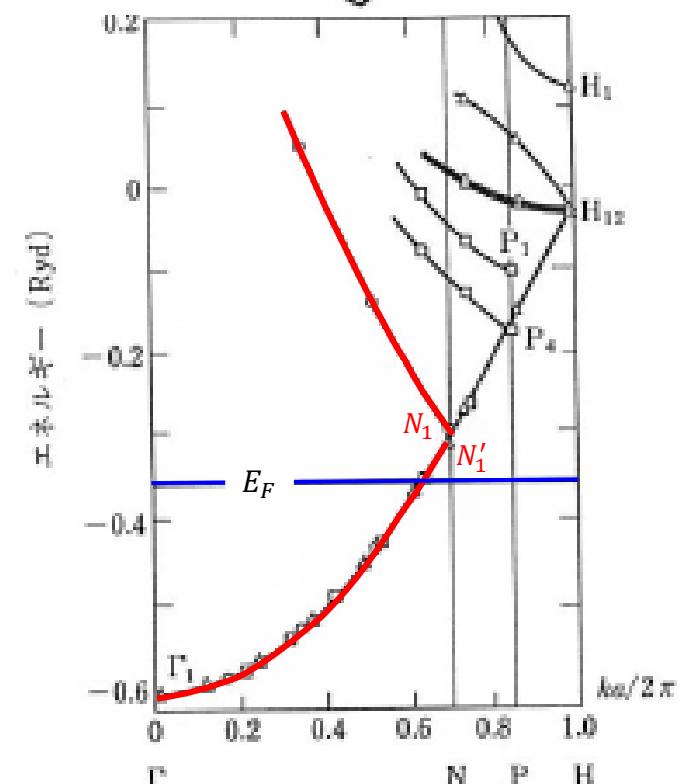
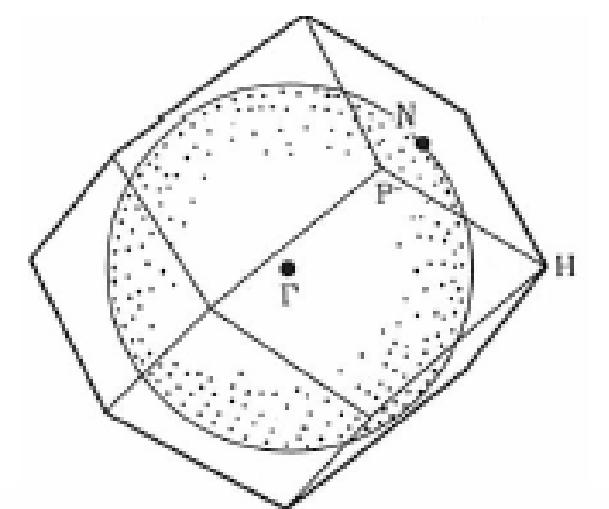


図 NaのE-k関係とブリルアンゾーンとフェルミ面

## (例) Li (Naと同じアルカリ金属) の $E - \mathbf{k}$ の関係

特徴： $E_F$ は、ブリルアン・ゾーンの中心 $N$ 点（ $\Gamma$ 点から最も近い）のエネルギーより低い

エネルギー・ギャップ $(N_1 - N'_1)$ は2.8 eV程度

フェルミ面はフェルミ準位に近づくにつれ放物線から外れていく。（ $\langle 110 \rangle$ 方向に膨らんでいる）

$E - \mathbf{k}$ 関係から計算される状態密度曲線もフェルミ準位が $\langle 110 \rangle$ 面に近づくにつれ自由電子模型から外れていく

LiはNaに比べ格子定数が小さく、周期ポテンシャルがより強く変動し、より強く電子に作用するため、バンドギャップが大きくなる。

格子定数 Li 3.49 Å Na 4.23 Å

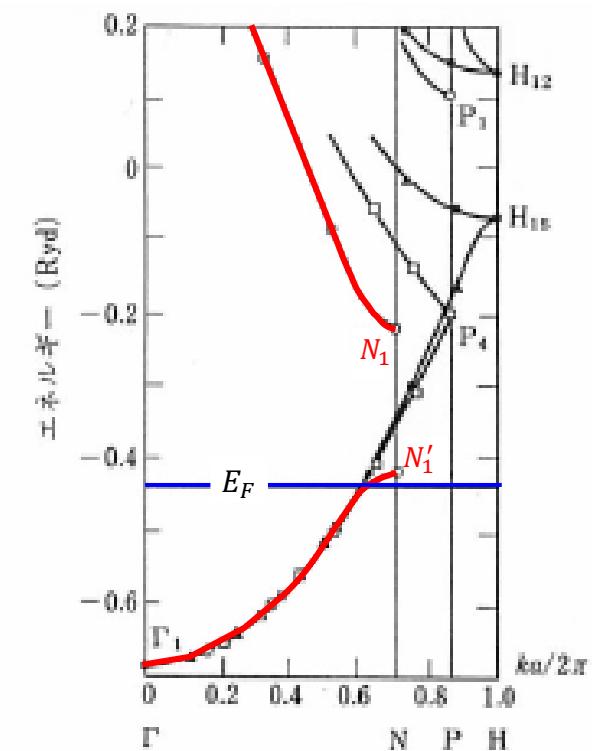
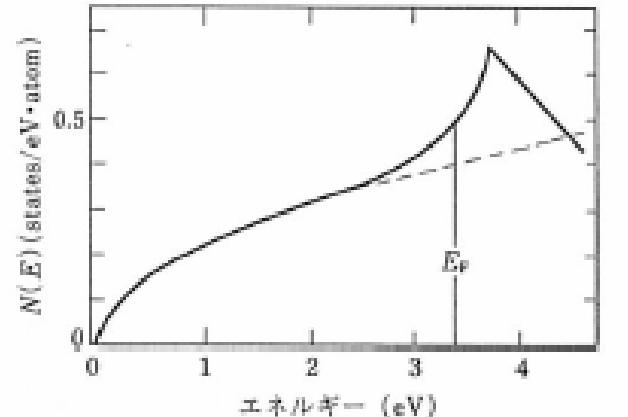


図 Liの $E - \mathbf{k}$ 関係と状態密度曲線

## 4.3 貴金属の電子構造

貴金属(Cu,Ag,Au)はすべてfcc構造

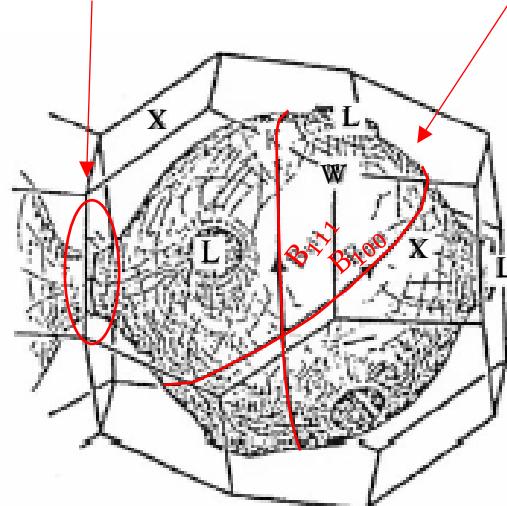
伝導電子 Cu(4s),Ag(5s),Au(6s)

伝導電子数 1原子あたり1個 (ブリルアン・ゾーンの半分)

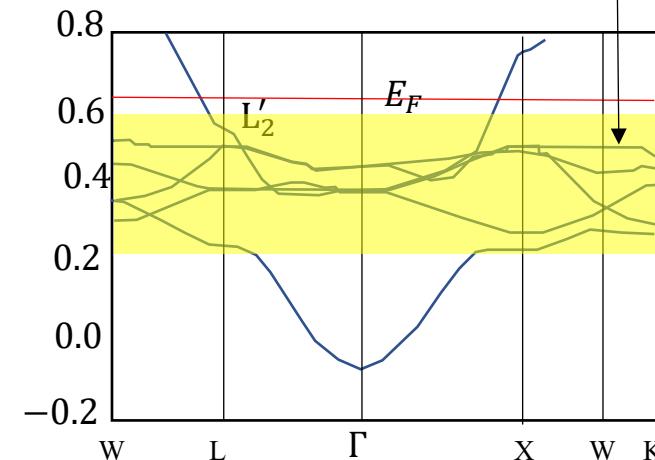
フェルミ面はブリルアン・ゾーンの{111}面に接触している

ネック

ブリルアン・ゾーンを  
飛び出してつながった部分



ベリー (腹)  
断面積が最大の部分



フェルミ準位から  
数eV下に幅の狭い  
3d電子由来のバンド

3dバンドは4sバンドに比べ  
圧倒的に背が高い

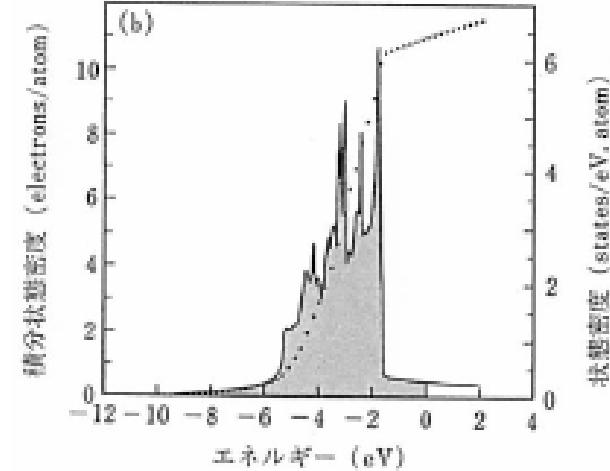


図 Cuのフェルミ面、 $E - \mathbf{k}$ 関係、状態密度曲線

### 4.3 2価金属の電子構造(Ca)

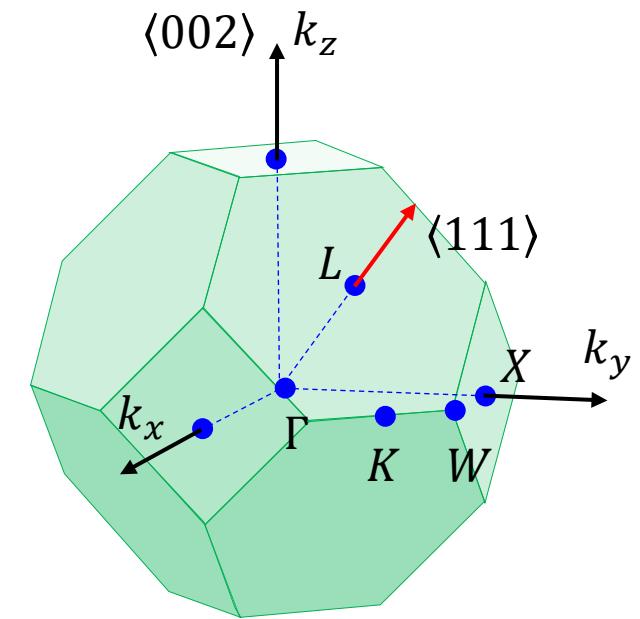
Ca : fcc構造

電子構造は、 $(1s)^2, (2s)^2, (2p)^6, (3s)^2, (3p)^6, (4s)^2 \leftarrow$ 伝導電子

1価金属に比べて大きなフェルミ面をもつ。

$W$ 点付近にホールが存在し、 $L$ 点から第2ゾーンに飛び出している。

ホールの量と第2ゾーンに飛び出した電子は同じ量



fcc格子のブリルアン・ゾーン

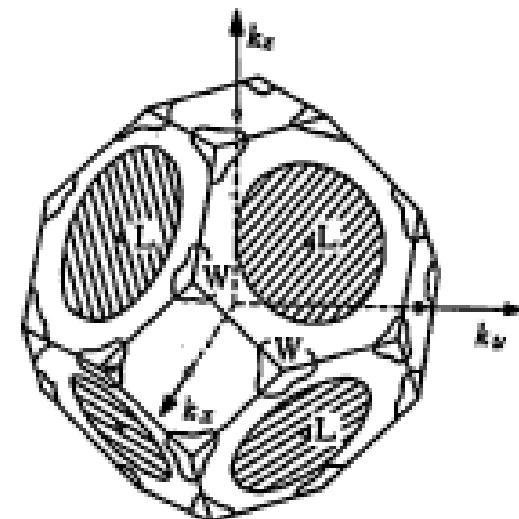


図 Ca(2価: fcc)のブリルアン  
ゾーンとフェルミ面

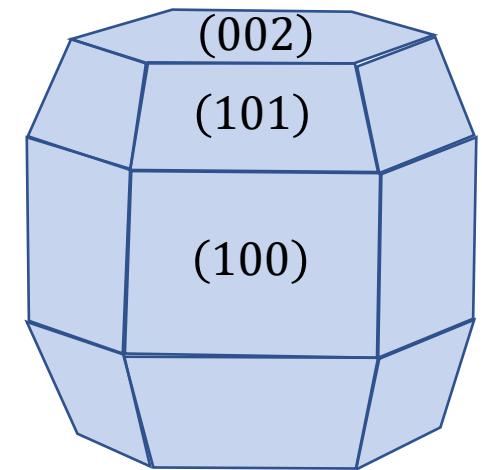
## 4.3 2価金属の電子構造(Zn)

Zn : hcp構造(2価金属に多い)

電子構造は、 $(1s)^2, (2s)^2, (2p)^6, (3s)^2, (3p)^6, (3d)^{10}, (4s)^2 \leftarrow$ 伝導電子

電子は  $L, K, \Gamma$  点から第2ゾーンに飛び出している。

フェルミ面の形は自由電子とは大きく異なりモンスターと呼ばれる。



ジョーンズ・ゾーン

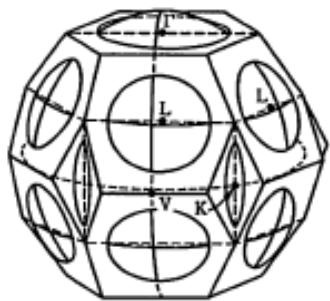


図 Zn(2価 : hcp)の拡張ゾーン形式の  
ブリルアンゾーンとフェルミ面  
( $L, K, \Gamma$ )から電子  
は第2BZに飛び出している。

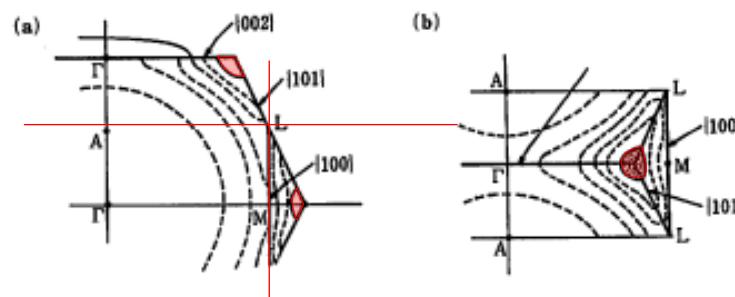


図 Zn(hcp)の第2BZを第1ゾーンに還元  
する作業

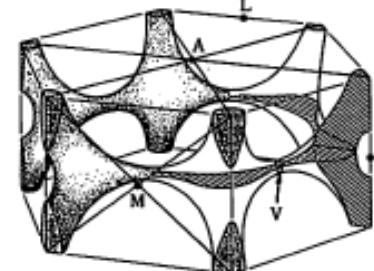


図 Zn(hcp)の第2ゾーンにおけるホール  
のフェルミ面  
自由電子とは大きく異なる

## 4.4 3価と4価金属の電子構造(AlとPb)

Al : fcc構造

電子構造は、 $(1s)^2, (2s)^2, (2p)^6, (3s)^2, (3p)^1 \leftarrow$ 伝導電子

自由電子近似がよく成り立つ3価金属。

$L$ 点、 $X$ 点、 $K$ 点、 $W$ 点いずれのギャップも超えて電子が飛び出している

Pb : fcc構造

電子構造は、 $(6s)^2, (6p)^2 \leftarrow$ 伝導電子

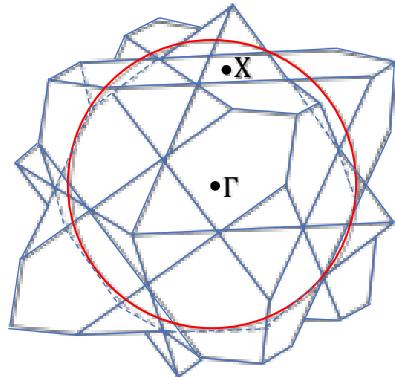


図 Alの拡張ゾーン形式のブリルアンゾーンとフェルミ面  
電子は第4ゾーンまで飛び出している  
丸は3価金属に相当するフェルミ球

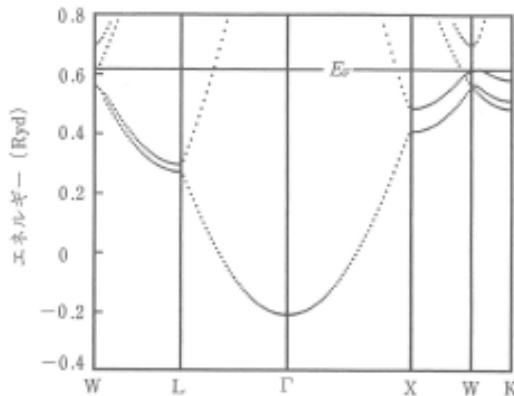


図 Alの  $E - \mathbf{k}$  関係

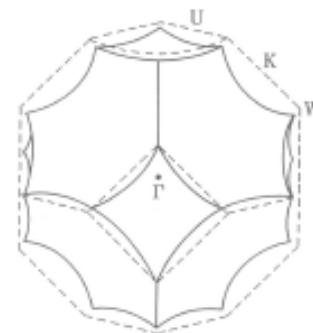


図 Alの第2ゾーンのホールのフェルミ面



図 Pbの第3ゾーンの電子のフェルミ面  
(ジャングルジム)

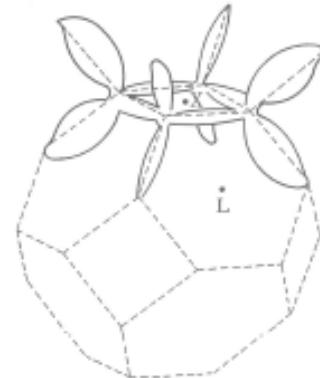


図 Alの第3ゾーンの電子のフェルミ面

## 4.5 グラファイトの電子構造（半金属：金属と半導体の中間）

グラファイト：六方晶

面内は強固な共有結合、面間は弱いファン・デル・ワールス結合  
電子構造は2次元的なハチの巣格子で理解できる。

2次元単位胞内には2個の炭素原子

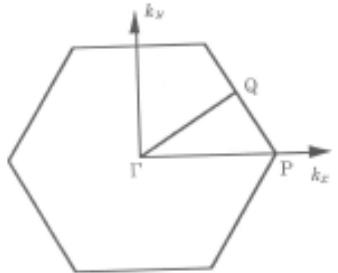
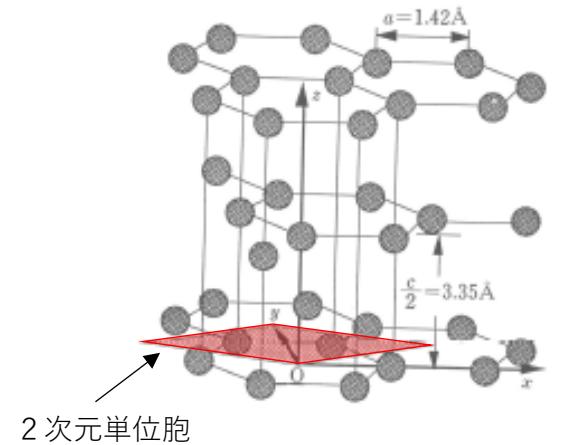
電子構造は、 $(1s)^2, (2s)^2, (2p)^2 \leftarrow 4$  個の価電子（単位胞では8個  
考える。）

電子構造の特徴

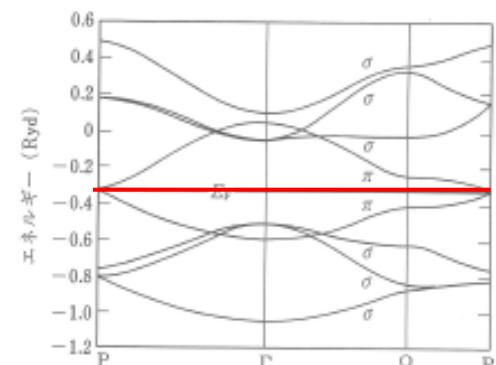
隣り合う原子間で $2s, 2p_x, 2p_y$ の3つの軌道は、結合型と反結合型の混成軌道を作る ( $sp^2$ 軌道 or  $\sigma$ バンド)

面に垂直方向の $2p_z$ 軌道は $2s, 2p_x, 2p_y$ と混ざり合うことなく、  
面内の隣接する $2p_z$ 同士で弱く相互作用。比較的狭いバンドを形成する。（ $\pi$ バンド）

6個の電子は $\sigma$ バンド、2個は $\pi$ バンドを占有  
エネルギー・ギャップがゼロの半導体のようなバンド構造



2次元格子モデルの  
第1ブリルアン・ゾーン



実際には面間にも弱い相互作用が存在するので、3次元構造で考える必要がある。

面間の相互作用はほとんど $2p_z$ 軌道間で生じる。

(P点で2重縮退が解けることにより、ホールと電子のフェルミ面が生じる)

状態密度曲線は、2つのベンドがフェルミ準位近傍で交差し、電子とホールが共存した状態を作っている。

電子とホールの小さなフェルミ面が共存する物質を半金属という。  
5価のAs,Sb,Biも半金属となる。

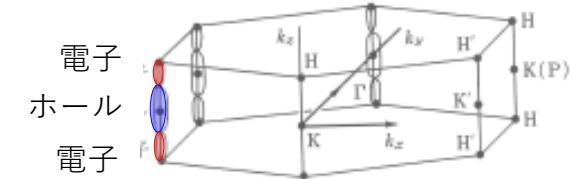


図 3次元で考えた  
第1ブリルアン・ゾーン

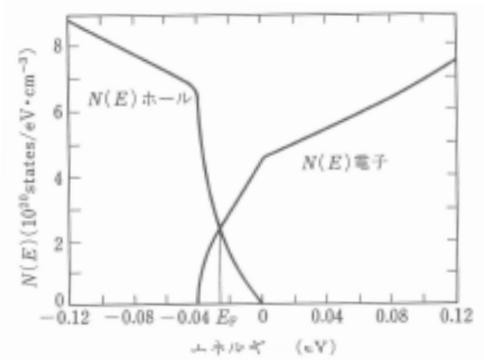


図 グラファイトの  
状態密度曲線

## 4.6 半導体

4価のSiやGeはダイヤモンド構造をとる半導体

原子間の結合は共有結合

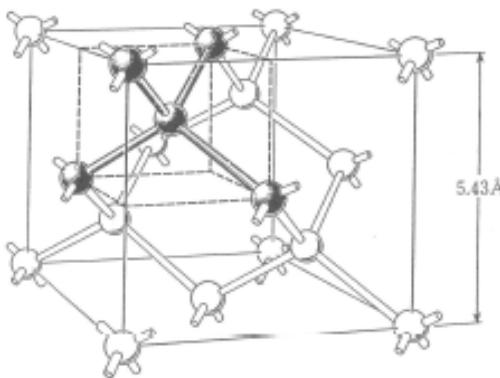
ブリルアン・ゾーンは完全に電子に満たされていてフェルミ面は存在しない。

電子はエネルギーがゼロの位置まで詰まっている。電子の励起は $\Gamma$ 点の真上にギャップがないので波数が保存されず、**間接遷移**という。電子が詰まっている、 $(3s)^2, (3p)^2$ を価電子帯、エネルギー・ギャップを挟んで上の空の状態を伝導体という。温度などによって、伝導体に電子が励起されると電気伝導性をもつ。このような半導体を**真性半導体**という。

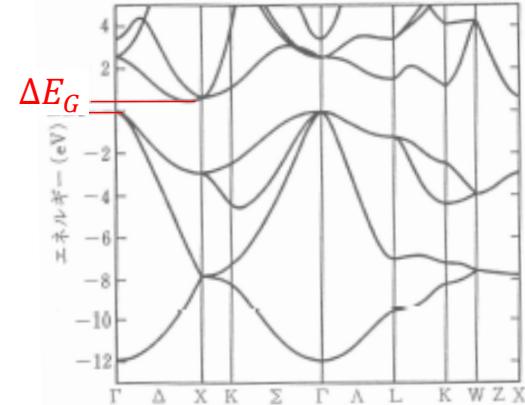
不純物半導体

Siに5価のP,As,Sbをドープ（電子ドープ）伝導帯直下に**ドナー準位**を作る

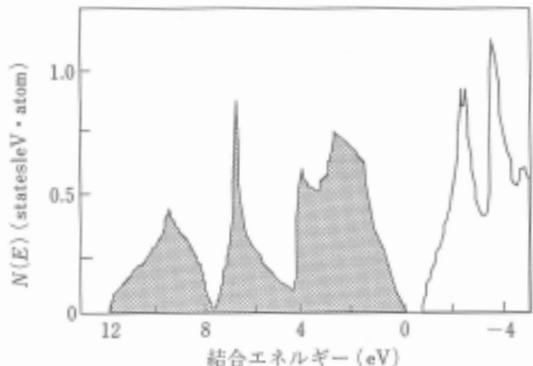
Siに3価のB,Al,Ga,Inをドープ（ホールドープ）価電子帯直上に**アクセプタ準位**を作る



Siの結晶構造



Siの $E - \mathbf{k}$ 関係



Siの状態密度曲線

