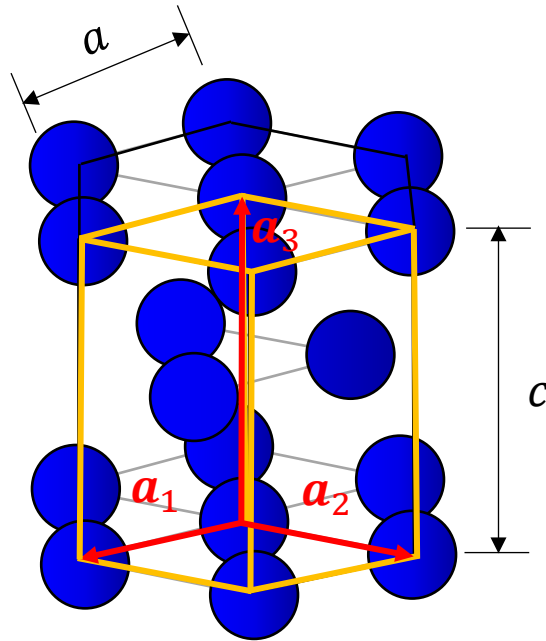


電子物性2 第10回目

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} = \frac{2\pi}{a} \left(\mathbf{e}_x - \frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{e}_y \right) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} = \frac{2\pi}{a} \left(\mathbf{e}_x + \frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{e}_y \right) \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} = \frac{2\pi}{c} \mathbf{e}_z \end{aligned}$$

よって逆格子点の位置は、

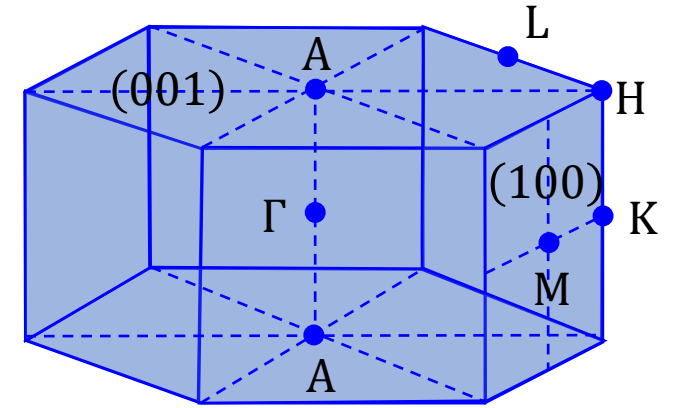
$$\mathbf{g}_{n_1 n_2 n_3} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3 = 2\pi \left\{ \left(\frac{1}{a} \right) (n_1 + n_2) \mathbf{e}_x + \left(\frac{1}{\sqrt{3}a} \right) (-n_1 + n_2) \mathbf{e}_y + \left(\frac{1}{c} \right) n_3 \mathbf{e}_z \right\}$$

第一ブリルアン・ゾーンは、最も原点から近い逆格子点

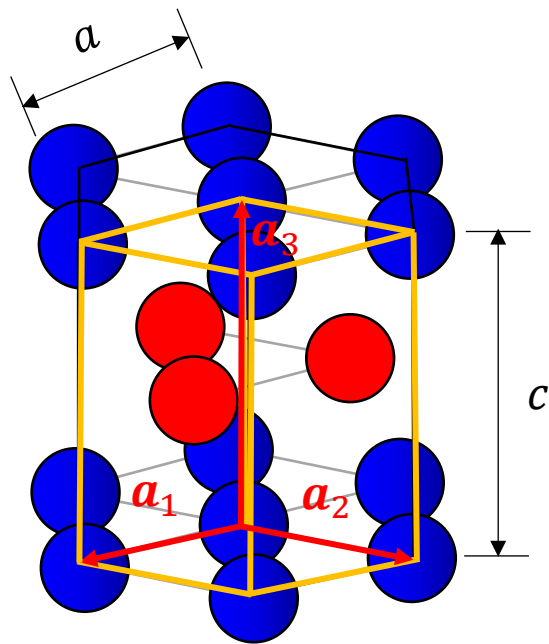
$$\begin{aligned} \mathbf{g}_{100} &= \left(\frac{2\pi}{a} \right) \left\{ \mathbf{e}_x + \left(-\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \mathbf{e}_y \right\}, \mathbf{g}_{\bar{1}00} = \left(\frac{2\pi}{a} \right) \left\{ -\mathbf{e}_x + \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \mathbf{e}_y \right\}, \mathbf{g}_{010} = \left(\frac{2\pi}{a}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

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。



hcp格子の第1ブリルアン・ゾーン



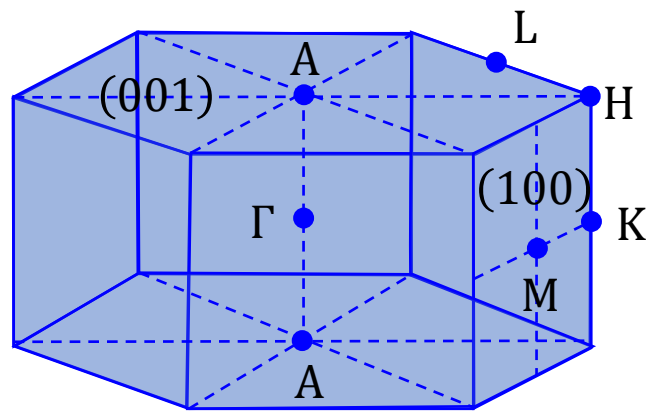
hcpの{001}面間で回折するはずのX線が中央の原子面との間で180°位相がずれて干渉するためギャップが消失する。

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。

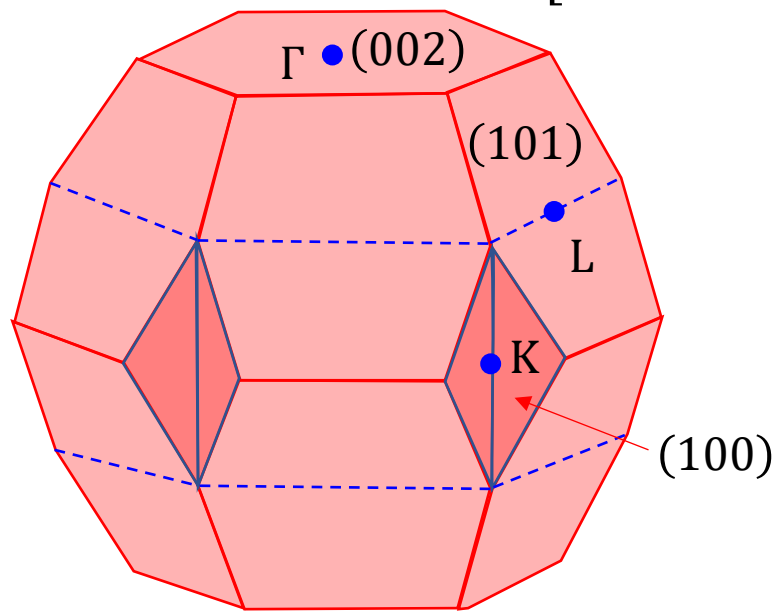
Γ点から見た最初に現れるエネルギー・ギャップ面は第1ゾーンと第2ゾーンの組み合わせたジョーンズ・ゾーンで生じる。

ジョーンズ・ゾーンに詰められる電子数は1原子当たり、

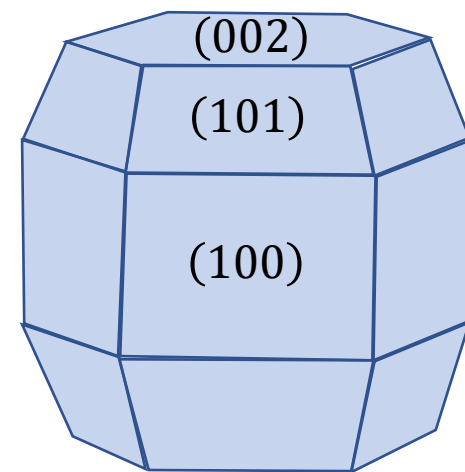
$$n = 2 - \frac{3}{4} \left(\frac{a}{c} \right)^2 \left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right]$$



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

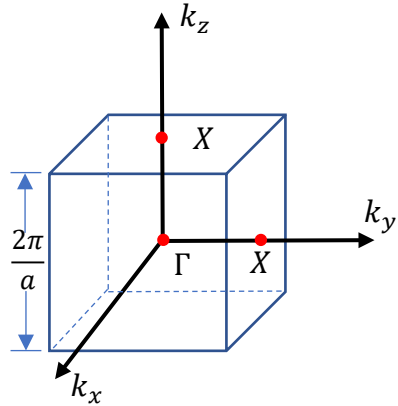
- ・フェルミ球の大きさ→フェルミ波数で決まる。

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

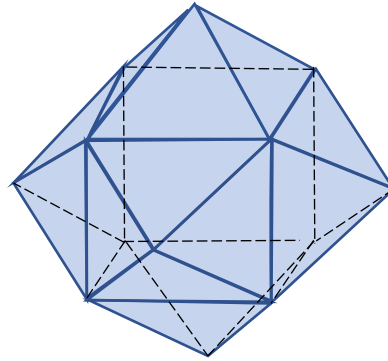
- ・ブリルアン・ゾーン→金属の結晶構造と格子定数で決まる。

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。

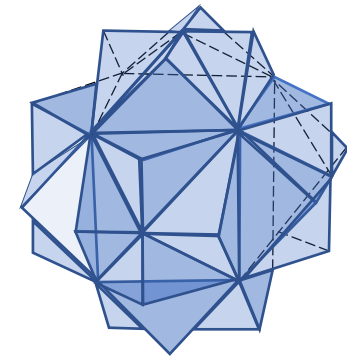
格子定数 a の単純立方格子のフェルミ面とブリルアン・ゾーンの関係



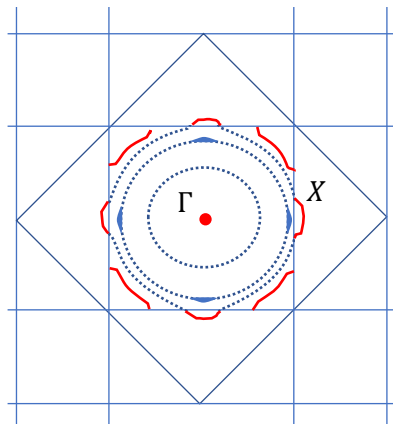
第1 ブリルアン・ゾーン
1辺 $\frac{2\pi}{a}$ の立方体



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2 BZの上に乗る24個の四面体



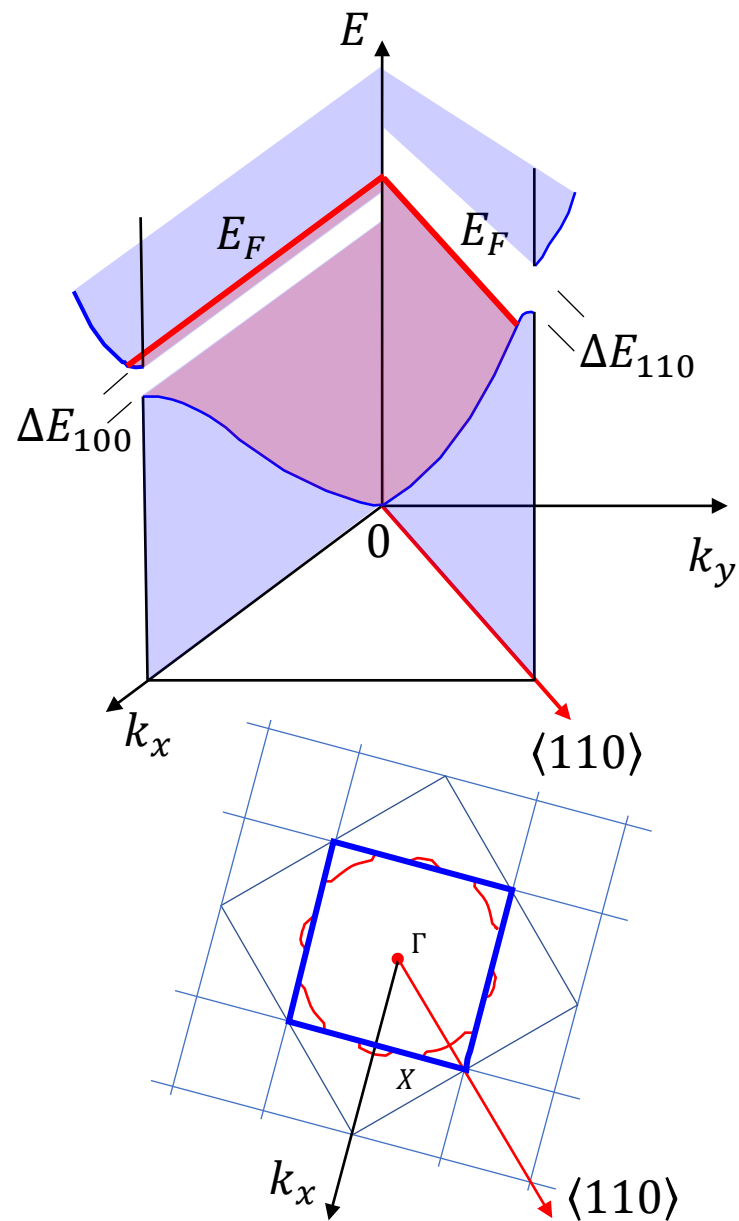
電子濃度が少なく、フェルミ面が丸い状態
各ゾーンには1原子あたり2個の電子が入る。1価金属なら半分。

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



Γ 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。

Γ 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**

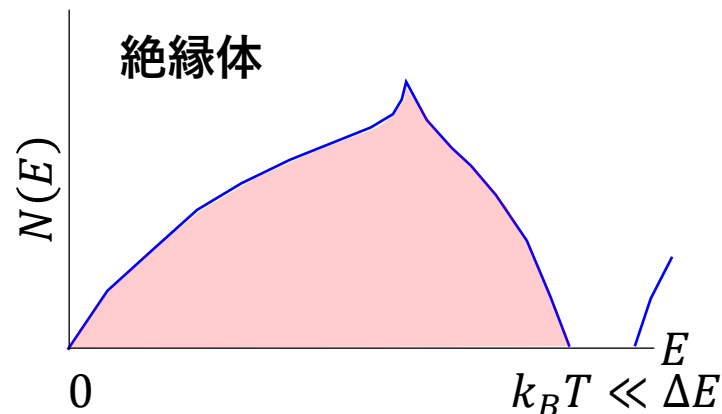
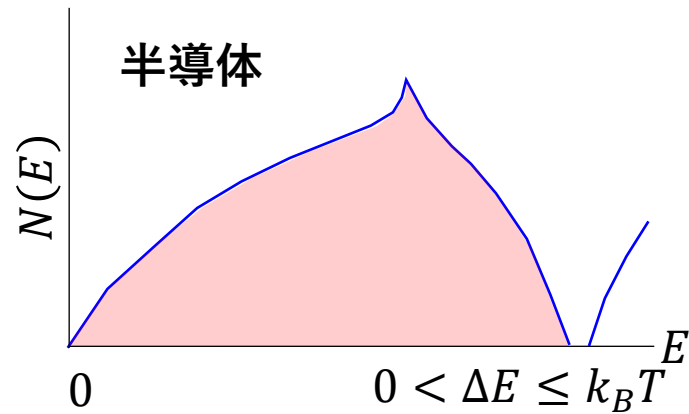
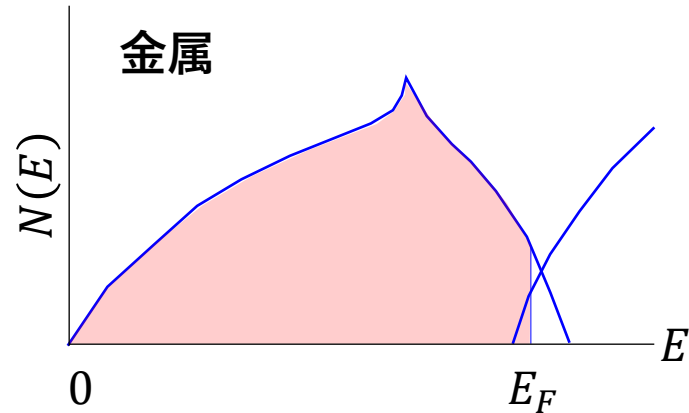
金属・半導体・絶縁体の区別の仕方

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、物質の電氣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。)

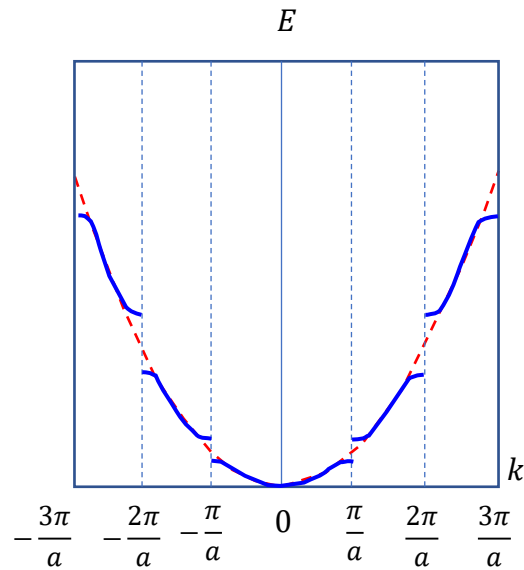


金属 価電子帯 (or バンド) の一部に非占有状態がある。

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)

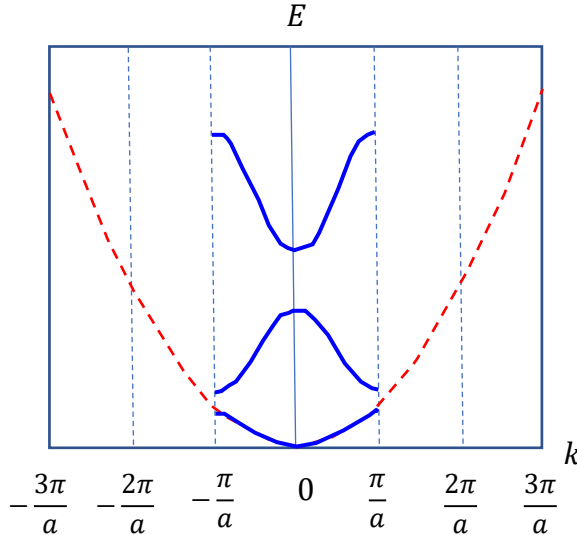
絶縁体 エネルギー・ギャップが大きく、熱や電磁場のような
外部からのエネルギーを与えてもエネルギー・ギャップを
超えるほど与えなければ電子はそのエネルギーを
吸収できない

$E - \mathbf{k}$ の表現の仕方(拡張、還元、反復ゾーン)



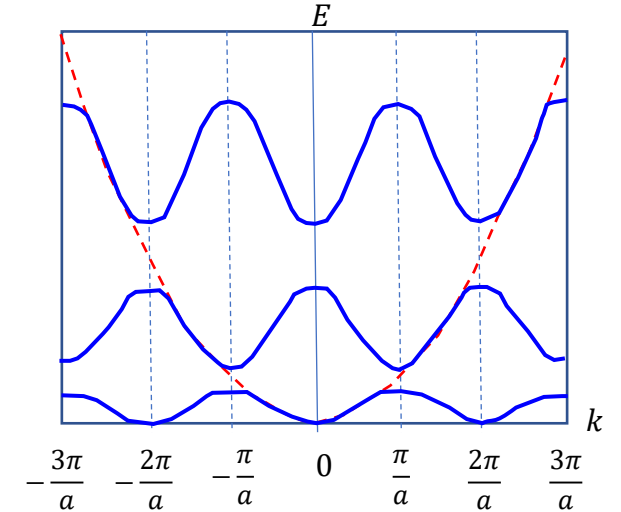
拡張ゾーン形式

$\pm \frac{n\pi}{a}$ ($n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$)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。

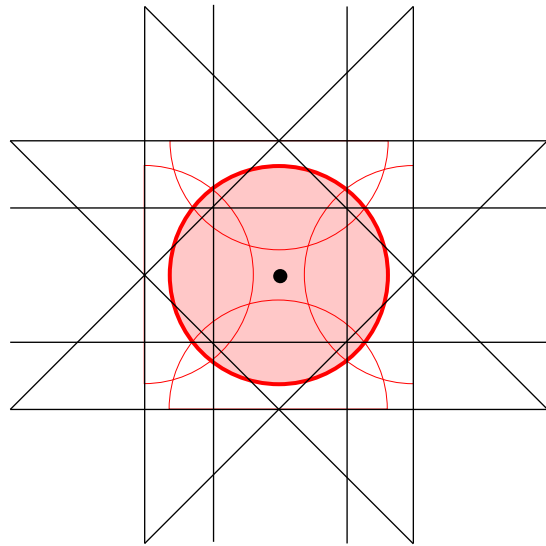


反復ゾーン形式

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

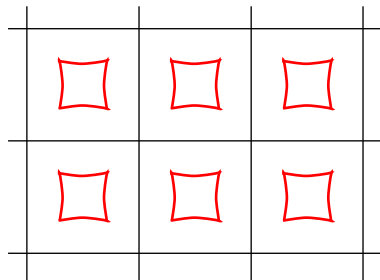
単純立方格子のブリルアン・ゾーンとフェルミ面



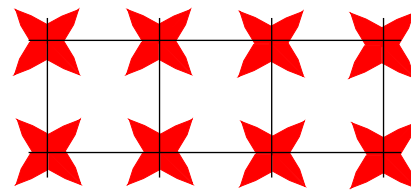
拡張ゾーン形式で書いたブリルアン・ゾーンと反復ゾーン形式で書いたフェルミ面

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。

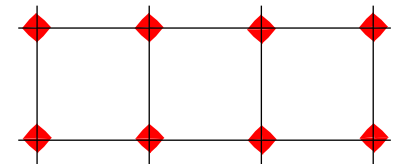
単純立方格子の Γ 点を通り、(100)面に平行な断面。
エネルギーギャップはゼロを仮定した図。



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 遷移金属	Li,Na,K,Rb,Cs V,Cr,Fe(3d) Nb,Mo(4d) Ta,W(5d)			
fcc	1 価金属 2 価金属 3 価金属 4 価金属 遷移金属	Cu,Ag,Au Ca,Sr Al Pb Ni(3d) Rh, Pd(4d) Ir,Pt(5d)	hexagonal	半金属	C(グラファイト)
			ダイヤモンド構造		C(ダイヤモンド) ,Si,Ge
hcp	2 価金属 遷移金属	Be,Mg,Zn,Cd 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 (Γ 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 0.25 eV (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

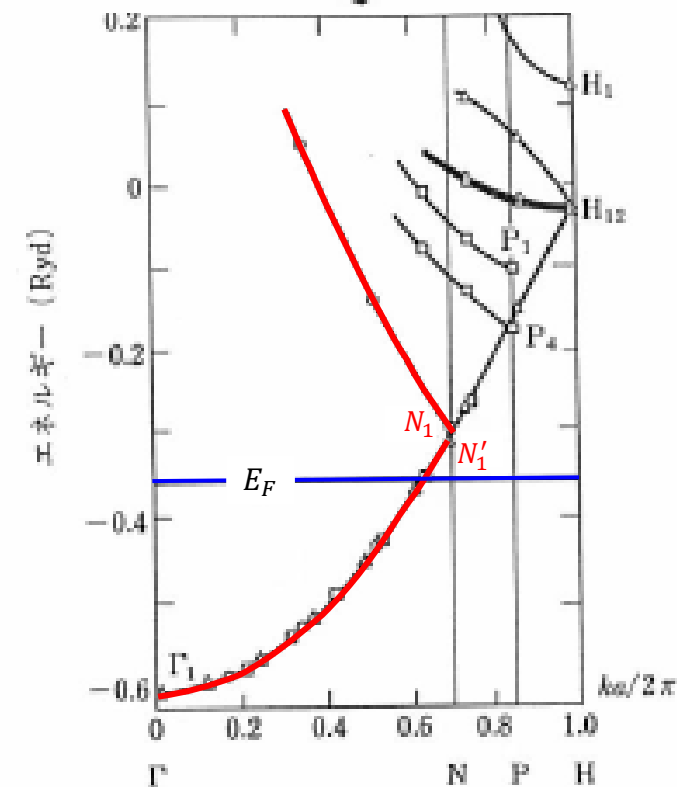
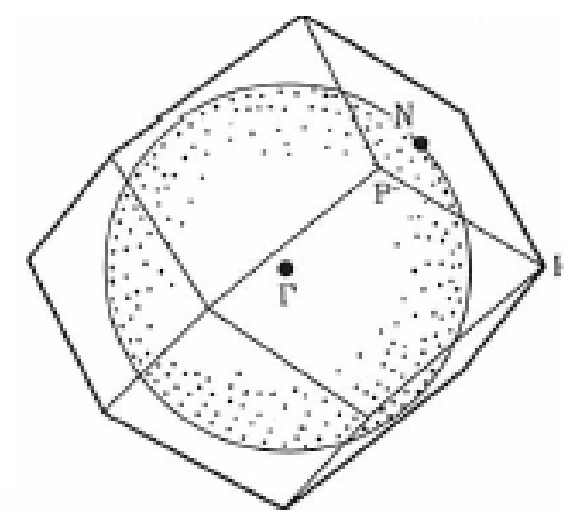


図 NaのE-k関係とブリルアンゾーンとフェルミ面

(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 (Γ 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。(〈110〉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(110)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

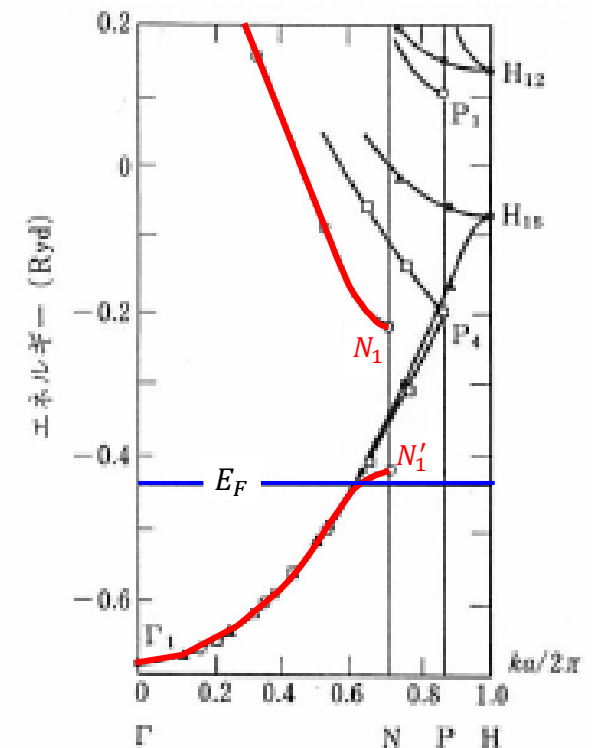
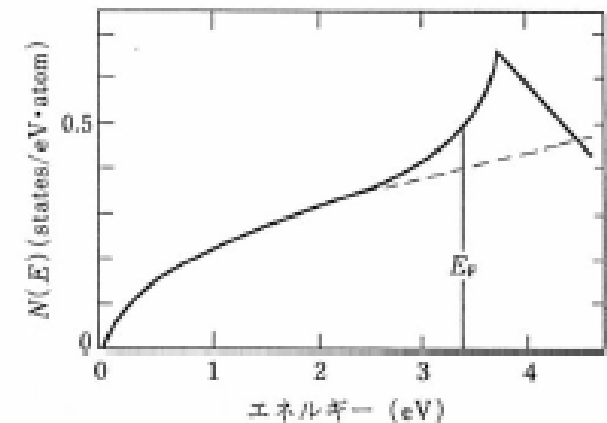


図 Liの $E - \mathbf{k}$ 関係と状態密度曲線

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

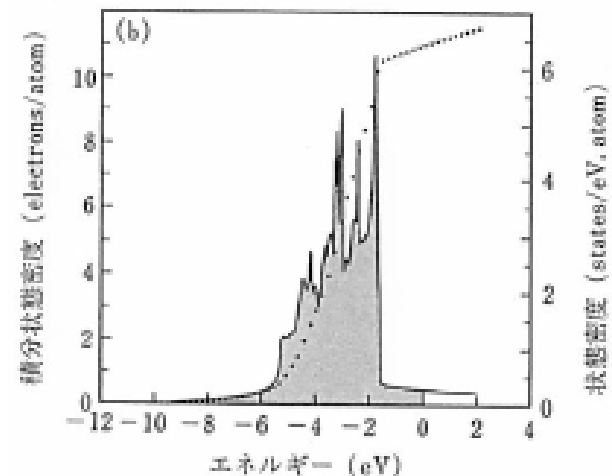
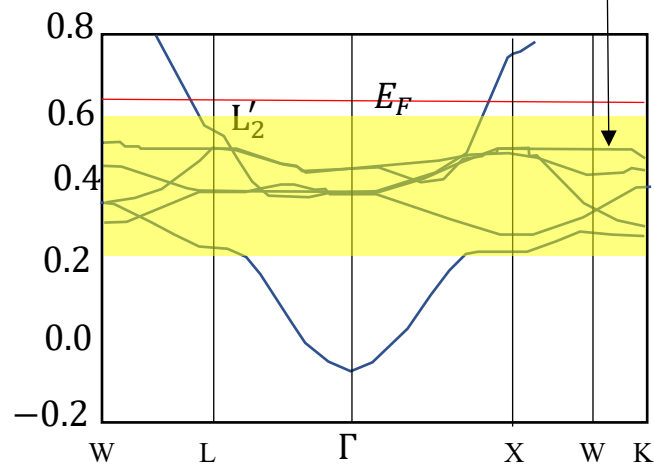
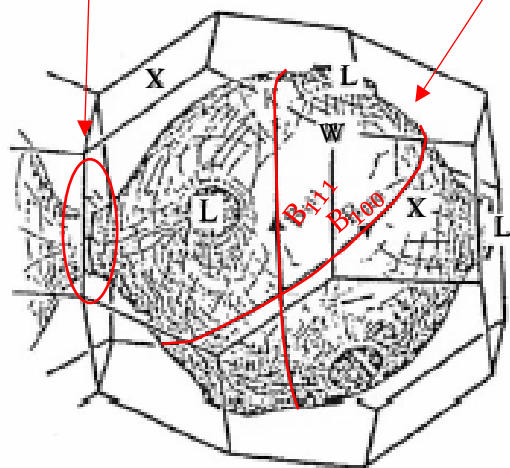


図 Cuのフェルミ面、 $E - k$ 関係、状態密度曲線

4.3 2価金属の電子構造(Ca)

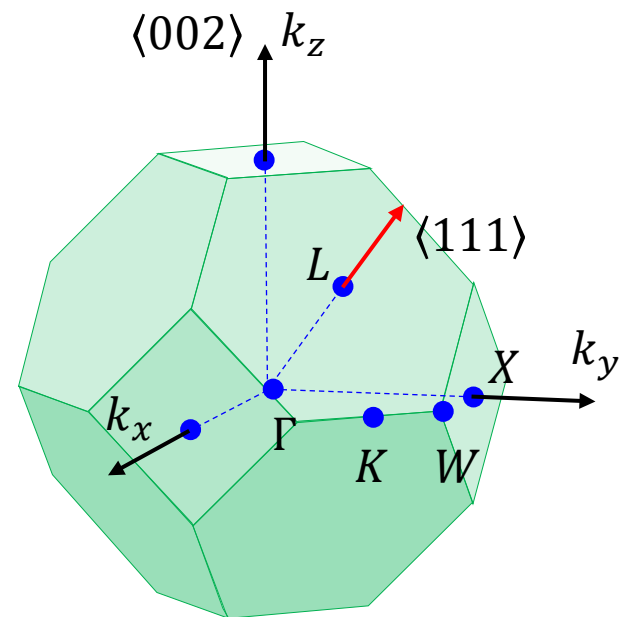
Ca: fcc構造

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

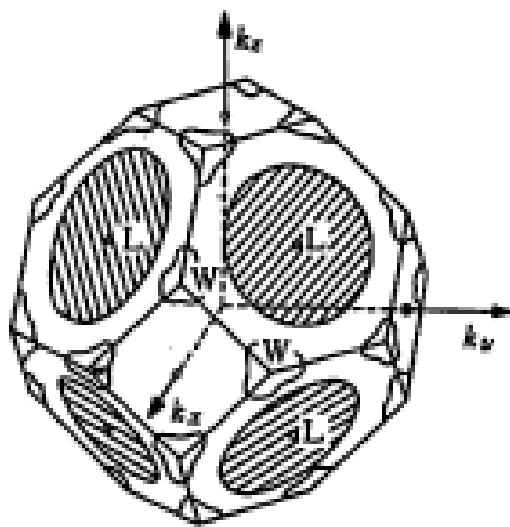


図 Ca(2価: fcc)のブリルアンゾーンとフェルミ面

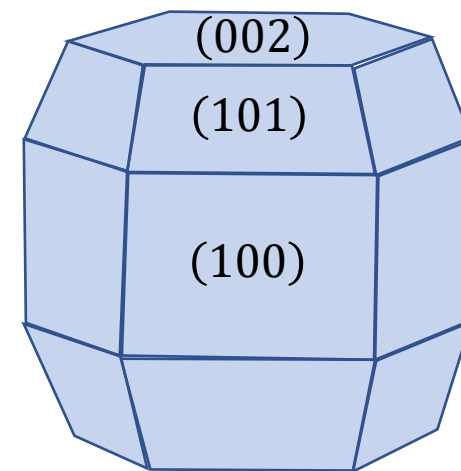
4.3 2価金属の電子構造(Zn)

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, Γ 点から第2ゾーンに飛び出してる。

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

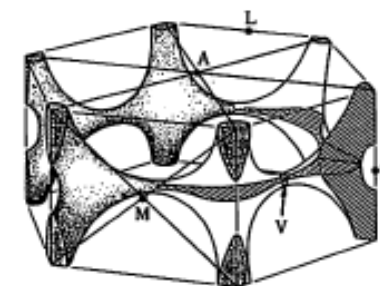
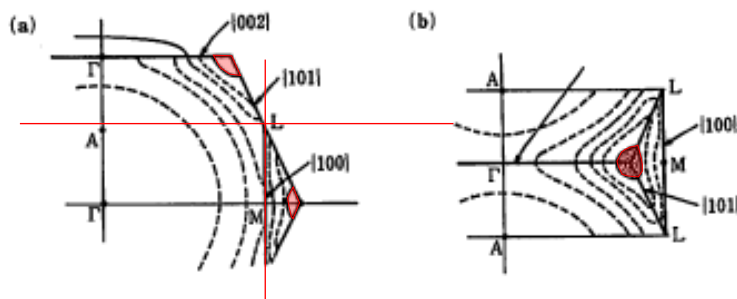
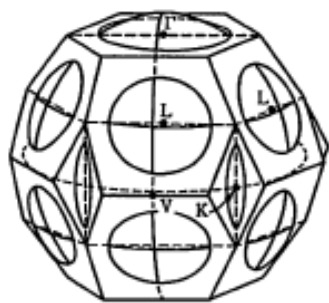


図 Zn(2価: hcp)の拡張ゾーン形式のブリルアンゾーンとフェルミ面(L, K, Γ)から電子は第2BZに飛び出している。

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 Pbの第3ゾーンの
電子のフェルミ面
(ジャングルジム)

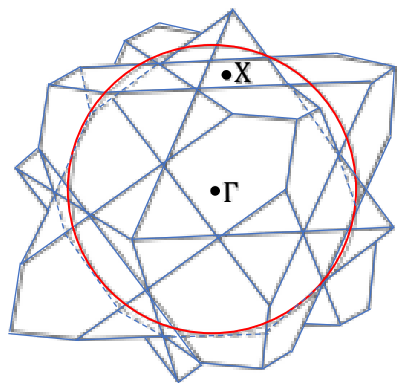


図 Alの拡張ゾーン形式のブリルアン
ゾーンとフェルミ面
電子は第4ゾーンまで飛び出している
丸は3価金属に相当するフェルミ球

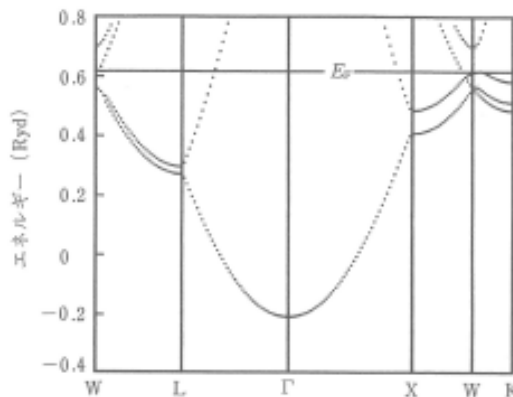


図 Alの $E - k$ 関係

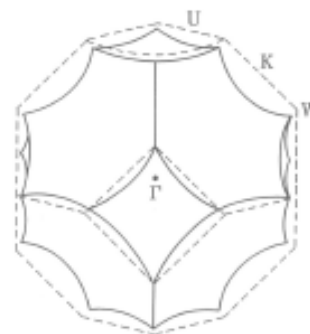


図 Alの第2ゾーンの
ホールのフェルミ面

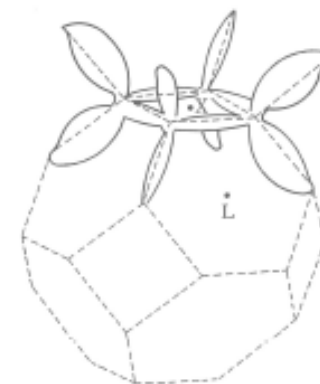


図 Alの第3ゾーンの
電子のフェルミ面

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

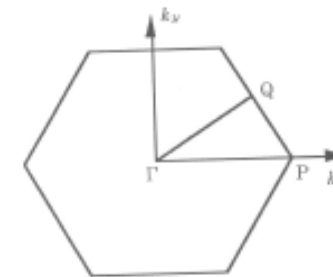
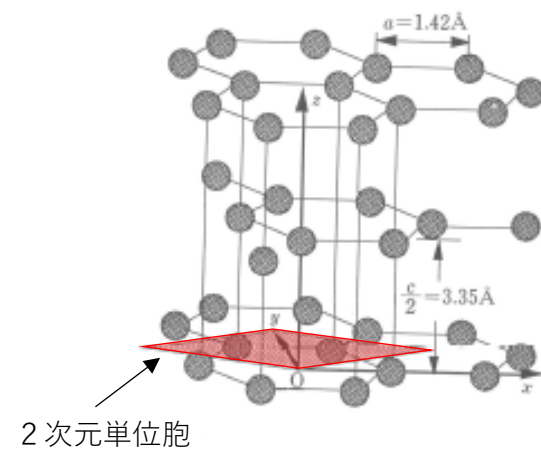
電子構造は、 $(1s)^2, (2s)^2, (2p)^2 \leftarrow 4$ 個の価電子（単位胞では8個考える。）

電子構造の特徴

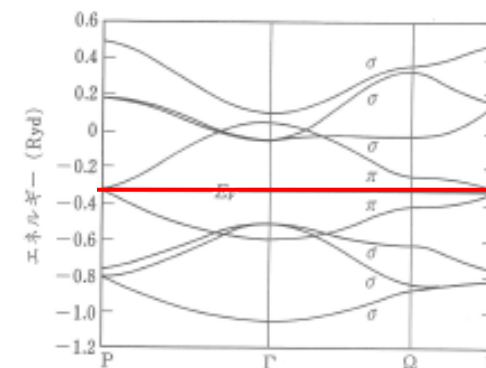
隣り合う原子間で $2s, 2p_x, 2p_y$ の3つの軌道は、結合型と反結合型の混成軌道を作る（ sp^2 軌道 or σ バンド）

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。（ π バンド）

6個の電子は σ バンド、2個は π 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。

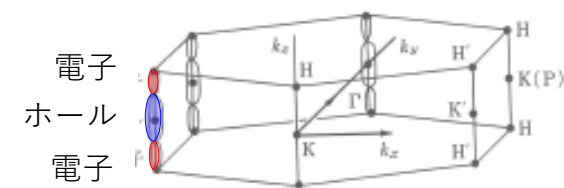


図 3次元で考えた
第1ブリルアン・ゾーン

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つのバ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。

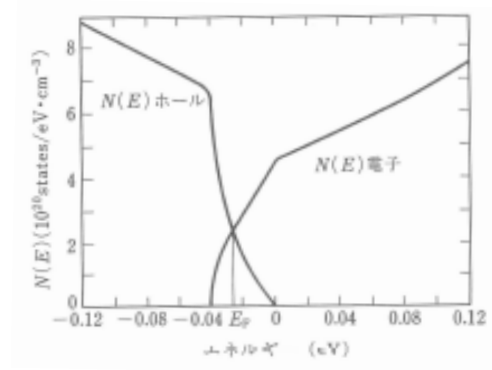


図 グラファイトの
状態密度曲線

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。

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

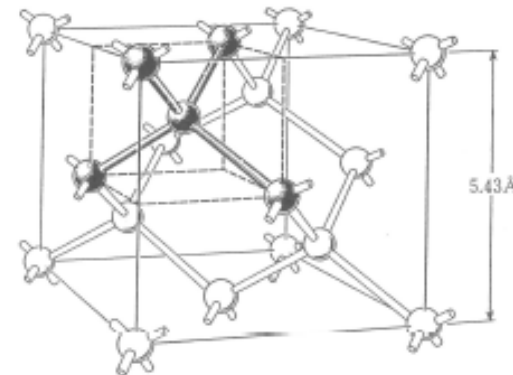
ブリルアン・ゾーンは完全に電子に満たされていてフェルミ面は存在しない。

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 Γ 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帯という。温度などによって、伝導帯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。

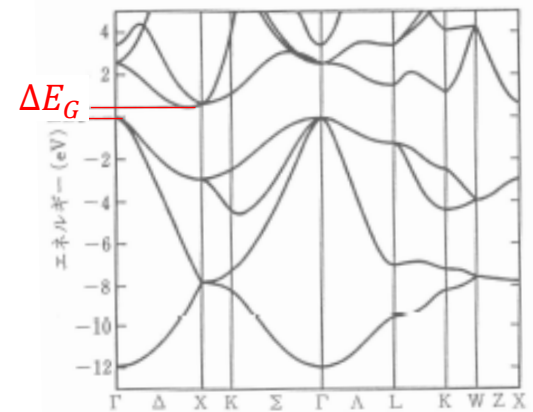
不純物半導体

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

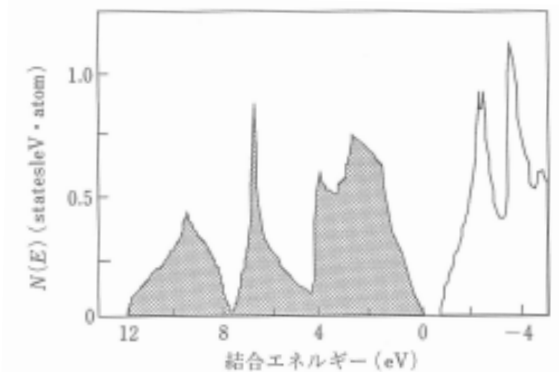
Siに3価のB,Al,Ga,Inをドーピング（ホールドーピング）価電子帯直上に**アクセプタ準位**を作る



Siの結晶構造



Siの $E - k$ 関係



Siの状態密度曲線

