

1 結晶格子

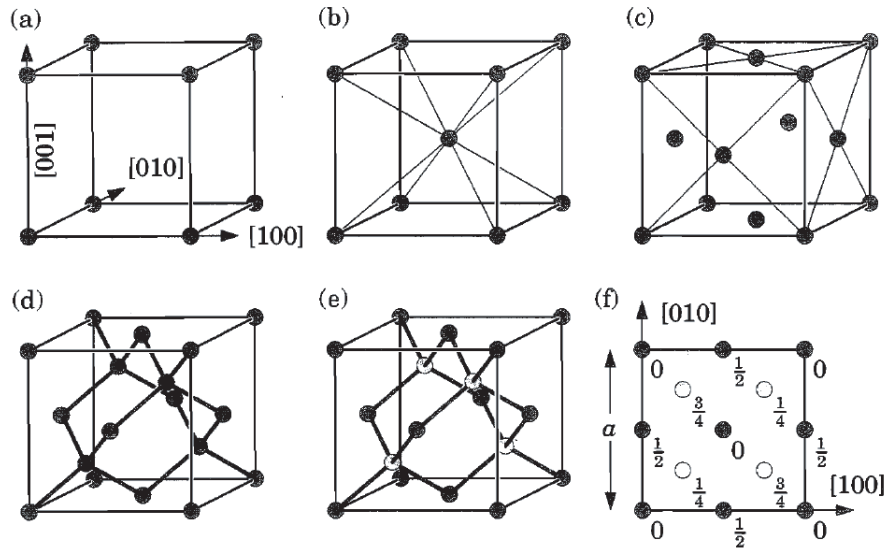


図 1: (a) 単純立方格子, (b) 体心立方格子, (c) 面心立方格子。よく用いる半導体は (d) ダイヤモンド構造あるいは (e) 閃亜鉛鉱構造である。(f) は閃亜鉛鉱構造の [001] 軸上方から見た図。

結晶は格子ベクトル R_n だけシフトすると元の結晶の原子位置が重なる性質を持っている (並進対称性)。基本格子ベクトルを a_1, a_2, a_3 とすると

$$R_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (1)$$

と整数の組 (n_1, n_2, n_3) であらわされる。

ある格子点とその最近接格子点とを結ぶ線分の 2 等分面から作られる単位胞を Wigner-Seitz 胞と呼ぶ。(特に k 空間では Brillouin 帯域と呼ぶ。) これは最小の体積を持ち、図 2(b) のようにこれを単位として空間を埋めつくすことができる。

R_n に対して

$$G_m \cdot R_n = 2\pi \times (\text{整数}) \quad (2)$$

となる逆格子空間 (あるいは k 空間) の格子点を与えるベクトル G_m を逆格子ベクトルという。

面指数

Brillouin ゾーン

¹ogawa@eedept.kobe-u.ac.jp, 神戸大学大学院工学研究科電子工学専攻

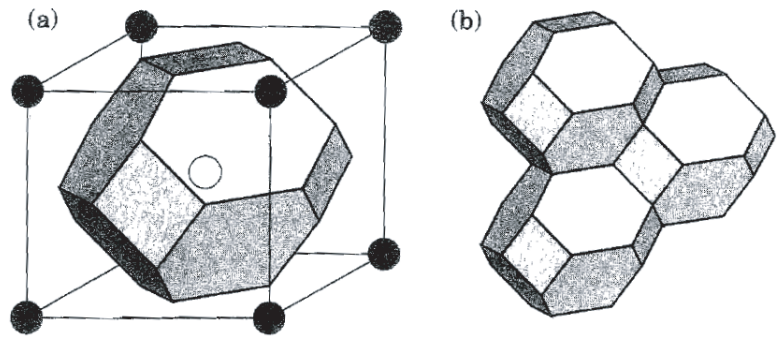


図 2: (a) 体心立方格子の Wigner-Seitz 胞と, (b) それのつなぎあわせで空間が埋めつくされていく様子。

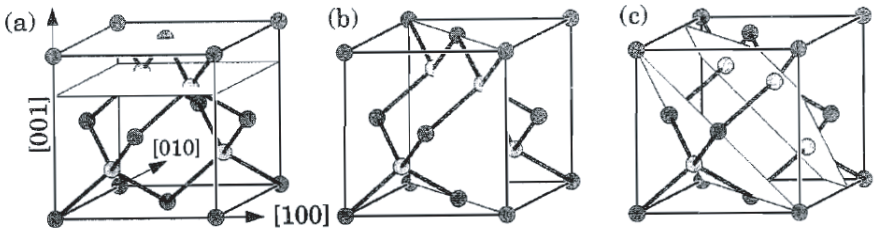


図 3: 面心立方格子における面。(a)(001) 面, (b)(110) 面, (c)(111) 面。

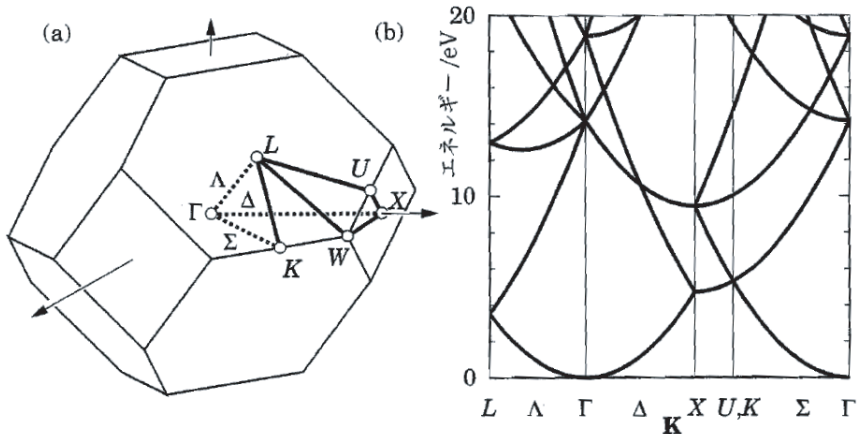


図 4: 面心立方格子の逆格子空間内の Brillouin ゾーンと対称性の高い点。(b) 自由電子モデルのバンド構造。

問題 1 結晶格子

結晶格子の基本ベクトルを a_1, a_2, a_3 とすると、格子ベクトル R は n_1, n_2, n_3 を整数として $R = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$ と書ける。この時、逆格子の基本ベクトルは

$$A_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}, \quad A_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}, \quad A_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}$$

で与えられ、逆格子ベクトルは m_1, m_2, m_3 を整数として $G = m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3$ と書ける。

- (1) 図の面心立方格子に対して a_1, a_2, a_3 および A_1, A_2, A_3 を求めよ。
- (2) 上の逆格子の名称は何か。
- (3) Miller 指数が (h, k, l) である結晶格子面と、逆格子ベクトル $G_{h k l} = h A_1 + k A_2 + l A_3$ は直交することを示せ。

解答 ベクトル $A = (a_1, a_2, a_3)$, $B = (b_1, b_2, b_3)$ とが与えられた時

$$A \times B = \begin{vmatrix} i & j & k \\ a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \end{vmatrix}, \quad (3)$$

ただし i, j, k はそれぞれ x, y, z 方向の単位ベクトルである。また、 $A \times B$ は A, B に垂直である (*).
更に $C = (c_1, c_2, c_3)$ に対して

$$A \cdot (B \times C) = \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{vmatrix}, \quad (4)$$

が成り立ち、右辺は A, B, C で構成される平行六面体の体積を表す。

面心立方格子の基本格子ベクトルは

$$a_1 = \frac{a}{2}(0, 1, 1) \quad a_2 = \frac{a}{2}(1, 0, 1) \quad a_3 = \frac{a}{2}(1, 1, 0) \quad (5)$$

なので式 (3) より逆格子ベクトルは

$$b_1 = \frac{2\pi}{a}(-1, 1, 1) \quad b_2 = \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1) \quad b_3 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1) \quad (6)$$

となる。

上記の基本逆格子ベクトルから次のベクトルを作る

$$b'_1 = b_1 + b_2 + b_3 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1) \quad b'_2 = b_3 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1) \quad b'_3 = \frac{2\pi}{a}(-1, 1, 1) \quad (7)$$

この時

$$b_1 \cdot (b_2 \times b_3) = b'_1 \cdot (b'_2 \times b'_3) \quad (\text{各自確かめよ}) \quad (8)$$

が成り立つので、基本逆格子ベクトルを式 (7) の様に書き換えても基本逆格子の体積は変わらない。すなわち式 (7) を基本逆格子ベクトルとして採用しても良い。

体心立方格子の基本格子ベクトルは

$$\mathbf{c}_1 = \frac{a}{2}(1, 1, 1) \quad \mathbf{c}_2 = \frac{a}{2}(1, 1, -1) \quad \mathbf{c}_3 = \frac{a}{2}(-1, 1, 1) \quad (9)$$

となることに注意すると式 (7) は

$$\mathbf{b}'_1 = \frac{4\pi}{a^2}\mathbf{c}_1 \quad \mathbf{b}'_2 = \frac{4\pi}{a^2}\mathbf{c}_2 \quad \mathbf{b}'_3 = \frac{4\pi}{a^2}\mathbf{c}_3 \quad (10)$$

となる。従って面心立方格子の逆格子は体心立方格子である。

(3) ミラー指数

図 1 に結晶の基本格子ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ で形成される結晶面 (格子面) を示す。格子面が各座標軸を m, n, o の値で切るとする (図では $m = 1, n = 2, o = 2$ の値)。 m, n, o は基本格子ベクトルを単位としてその整数倍で表した時の値である。これらの逆数 $h' = 1/m, k' = 1/n, l' = 1/o$ をとり、適当な整数 p 倍して互いに素な整数の組 $(h k l)$ を作る。この数字 h, k, l を格子面 $(h k l)$ のミラー指数という。

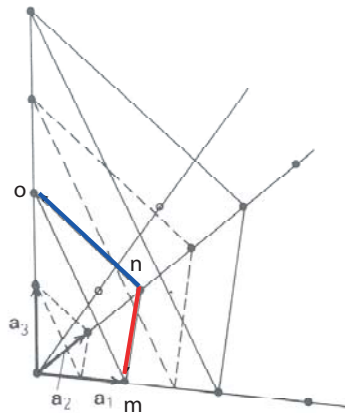


図 5: 結晶格子面の例。ここで太線の面は $m = 1, n = 2, o = 2$ の値を持つ。対応するミラー指数は指数の組 $(1/m, 1/n, 1/o)$ に整数 $p = 2$ を掛けることにより $(h k l) = (2 1 1)$ を得る。

次のベクトル (図中での太線のベクトル)

$$m\mathbf{a}_1 - n\mathbf{a}_2 \quad \text{及び} \quad o\mathbf{a}_3 - n\mathbf{a}_2 \quad (11)$$

はこの格子面 $(h k l)$ を張る (この格子面上の任意の点はこのベクトルで一意に表せる)。外積を計算すると

$$(m\mathbf{a}_1 - n\mathbf{a}_2) \times (o\mathbf{a}_3 - n\mathbf{a}_2) = -mn(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) - no(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) - om(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \quad (12)$$

を得るがこれは (*) の性質より格子面 $(h k l)$ に垂直である (**)。右辺に $-2p\pi/[\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)]$ を掛けて得られるベクトル

$$\begin{aligned} & 2\pi p \left[\frac{1}{m} \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} + \frac{1}{n} \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} + \frac{1}{o} \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \right] \\ &= 2\pi p \left[h' \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} + k' \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} + l' \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \right] \\ &= 2\pi \left[h \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} + k \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} + l \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \right] \quad (13) \end{aligned}$$

は逆格子ベクトル $G_{h k l} = h\mathbf{A}_1 + k\mathbf{A}_2 + l\mathbf{A}_3$ であるが、(**) より格子面 $(h k l)$ に垂直である。(勿論内積をとって零であることを示しても良い。)

2 結晶中の電子

2.1 1次元系のバンド構造

結晶中のポテンシャルは周期的であるから格子定数を a として結晶ポテンシャルが

$$V(x+a) = V(x) \quad (14)$$

という周期関数となっている。周期関数は Fourier 級数によってあらわすことができるので次式が成り立つ。

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V_n \exp\left(i\frac{2\pi n}{a}x\right) \equiv \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V_n \exp(iG_n x) \quad (15)$$

ただし、 $G_n = (2\pi/a)n$ は逆格子ベクトルである。結晶中の電子の波動関数を $\psi(x)$ とした時、電子の存在確率密度 $|\psi(x)|^2$ はそれぞれの単位胞では分布が同じになると考えられるから、ポテンシャルと同様に周期関数となり周期 a の周期関数となる。すなわち $|\psi(x+a)|^2 = |\psi(x)|^2$ を満たす。このような関数は、自由空間 (自由粒子の) の波動関数である平面波に周期 a の周期関数 $u_k(x)$ をかければ得られる。

$$\psi_k(x) = u_k(x) \exp(ikx), \quad u_k(x+a) = u_k(x) \quad (16)$$

このときの $u_k(x)$ は k の値によって異なる。周期ポテンシャル中のこのような形の波動関数を Bloch 関数と呼ぶ。等価な内容 (Bloch の定理) を次のようにあらわすこともできる。

$$\psi_k(x+a) = \exp(ika)\psi_k(x) \quad (17)$$

この式は隣接する単位胞の位相の違いが ka であることを表している。suffix の k は波数 (Bloch 波数) と呼ばれる。このとき、 $\hbar k$ は、結晶運動量と呼ばれる²。

還元ゾーン形式

たとえば k が $\pi/a \leq k \leq 3\pi/a$ の範囲にあるとする。これを $k = (2\pi/a) + k'$ とおくと、 $|k'| \leq \pi/a$ となり、Bloch 関数は

$$\psi_k(x) = u_k \exp(ikx) = u_k \exp\left(i\frac{2\pi}{a}x\right) \exp(ik'x) \quad (18)$$

とあらわせる。 $\exp\left(i\frac{2\pi}{a}x\right)$ も $u_x(x)$ と同様に周期 a をもつ周期関数なので、両者をまとめると

$$\psi_k(x) = \left[u_k \exp\left(i\frac{2\pi}{a}x\right) \right] \exp(ik'x) = u_{k'} \exp(ik'x) \quad (19)$$

とあらわせる。

このように Bloch 波数を $-\pi/a \leq k' \leq \pi/a$ の範囲へ還元することができるが、この波数の範囲を第一 Brillouin ゾーンと呼ぶ。同様にして任意の k に対して $2\pi/a$ の整数倍を適当に引くことで第一 Brillouin ゾーンへの端数の還元が可能である。すなわち k に G_n を加えることで還元できる。 k が任意の値をとれる形式を拡張ゾーン形式 (extended zone scheme)、 $|k| \leq \pi/a$ を用いる形式を還元ゾーン形式 (reduced zone scheme) と呼ぶ。

²結晶中の電子の運動量は厳密には $\hbar k$ ではないことに注意されたい。(何故でしょうか?)

2.2 バンドギャップの形成

一次元結晶中のバンド構造をみると大部分の波数に対して $\varepsilon_n \approx \varepsilon_0$ のように自由粒子のエネルギーで近似できる。しかし、ゾーンの境界の $k = \frac{1}{2}G_n = n\pi/a$ 付近ではエネルギー分散関係 $\varepsilon_n(k)$ 波自由電子のエネルギーは放物線から離れて、エネルギーをとりえない状態 (伝播しない状態) すなわち、エネルギーギャップを生じる。