

# 固体物理学 I 講義ノート

井野明洋  
[ino@hiroshima-u.ac.jp](mailto:ino@hiroshima-u.ac.jp)

広島大学

2017年12月9日

## 第 8 章

# 電子構造の異方性

—— ブラッグ面とフェルミ面

### 8.1 導入

#### ■ 金属と絶縁体

前章の一次元バンド理論によれば、単位胞あたりの電子数  $N_e/N_{uc}$  が偶数のときに、絶縁体になる。しかし現実には、fcc の Ca、Sr、Ba は  $N_e/N_{uc} = 2$ 、fcc の Pb は  $N_e/N_{uc} = 4$ 、hcp の Be、Mg、Zn、Cd は  $N_e/N_{uc} = 4$  だが、いずれも金属になる。一方、ダイヤモンド構造の C、Si、Ge は  $N_e/N_{uc} = 8$  で、絶縁体になる。どうやら、一次元では、話が単純化されすぎているようだ。固体結晶中では、原子の並ぶ向きが定まっているため、方向によってギャップの開き方が違うはずで、前章のバンド理論を三次元に拡張する必要がある。

## ■ フェルミ面の観測

図 8.1(a) に、放射光角度分解光電子分光<sup>\*1</sup>で観測した銅のフェルミ面を示す。フェルミ面が完全な球ではないことがわかる。フェルミ面が隣とくっついて消えてしまっている方向があり、犬の骨 (dog's bone) と呼ばれる特徴的な断面形状が認められる。これは、結晶中における球対称性の破れを反映している。

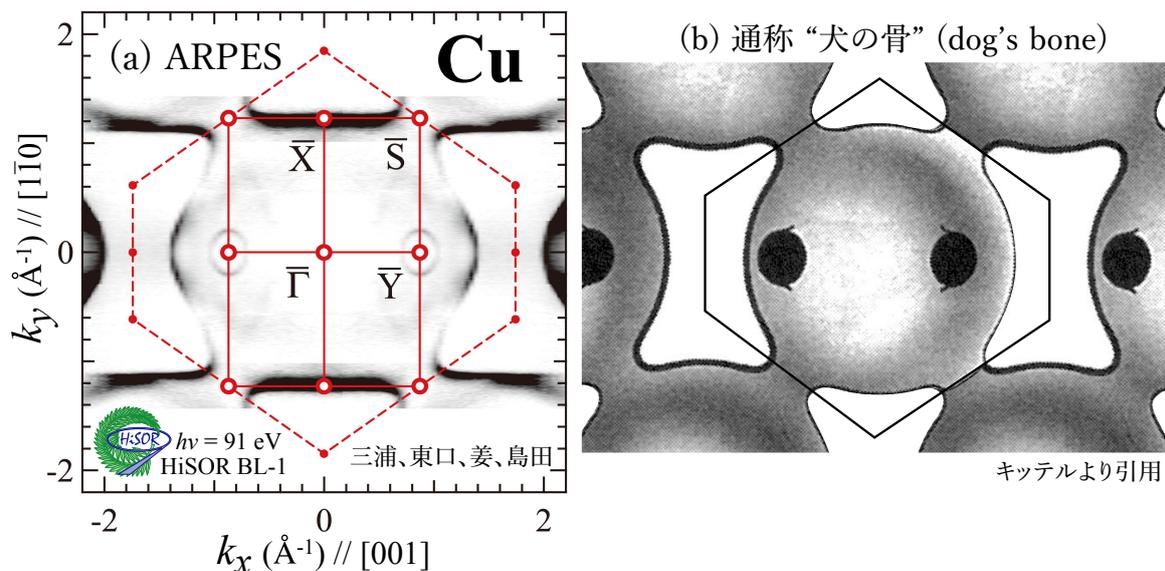


図 8.1 (a) 放射光角度分解光電子分光 (ARPES) による銅のフェルミ面の観測。島田賢也教授により提供されたデータ。 (b) 貴金属のフェルミ面には、“犬の骨” と呼ばれる断面がある [1]。

## ■ 課題

フェルミ面とバンド構造の異方性を理解したい。

## ■ 真空中と結晶中の違い

真空中から結晶中に移行すると、電子の固有状態は、波数  $\mathbf{k}$  の平面波  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  から、波数  $\mathbf{k} \pm \mathbf{G}$  の波が混成したブロッホ波  $\sum_{\mathbf{G}} \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$  になる。これにより、図 8.2 のように、波数空間が、逆格子に従って周期的に **折り畳まれる**。

<sup>\*1</sup> フェルミ面の観測には、磁化率や電気抵抗の量子振動 (dHvA: de Haas-van Alphen) を利用する方法と、角度分解光電子分光法 (ARPES: Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy) が有力だ。

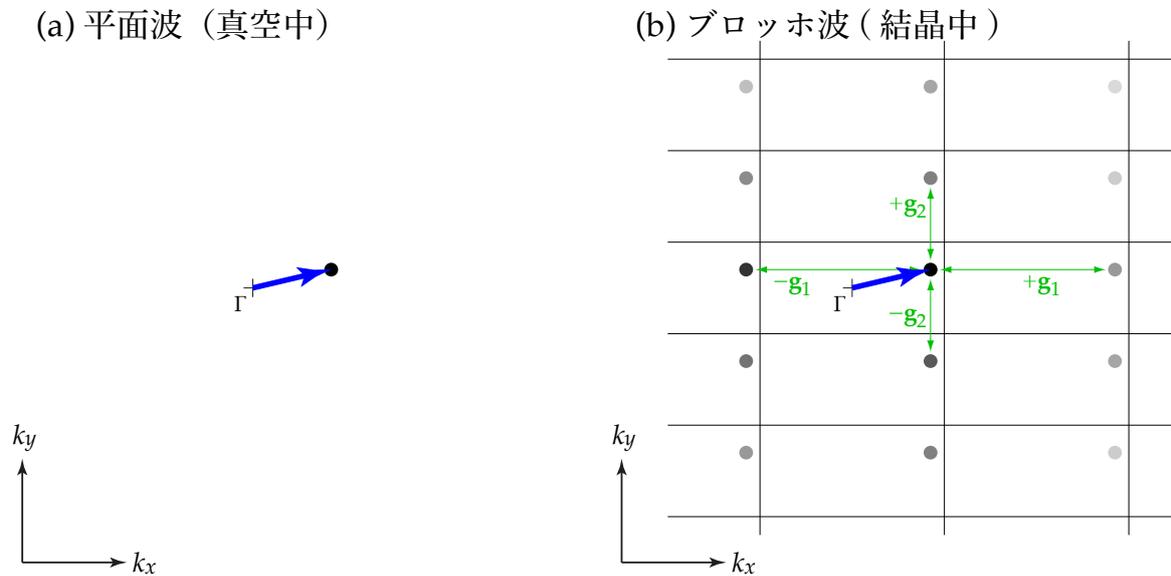


図 8.2 二次元波数空間における平面波とブロッホ波。結晶中では、波数空間が周期的に折り畳まれる。

## ■ 方針

波数空間を折りたたむ。Bragg 面と Fermi 面。Nearly-Free-Electron 模型。

## 8.2 二次元のブロッホ波

図 7.2 に示したブロッホ波の具体像を、二次元化しよう。図 8.3 では、標準偏差  $\sigma = 0.25a$  のガウシアンを正方格子状に並べて周期関数  $u(\mathbf{r})$  を構成し、平面波  $e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}}$  にかきあわせて、ブロッホ波  $u(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}}$  を合成した。実空間の掛け算は、逆空間での畳み込み積分となり、 $\mathbf{k}_0 \pm \mathbf{G}$  のところにデルタ関数が立つ。



## 8.3 ブラッグ面

### ■ 垂直二等分面

まず、混成前のエネルギーが **完全に縮退**

$$\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \quad (8.1)$$

する波数領域を求める。(8.1) 式に、自由電子の分散関係  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}|^2$  を代入する。

$$\begin{aligned} |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2 &= \mathbf{k}^2 \\ 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} &= \mathbf{G}^2 \\ \mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{G}}{|\mathbf{G}|} &= \frac{1}{2} |\mathbf{G}| \end{aligned}$$

左辺は、ベクトル  $\mathbf{k}$  を、 $\mathbf{G}$  の方向に射影した長さを表しており、波数点  $\mathbf{k}$  が逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  の **垂直二等分面** の上にあることを示している。二つの点から等距離にある点の集合が垂直二等分面になることは、容易に理解できるであろう。(8.1) 式は、回折実験でブラッグ散乱が起きるエネルギー条件と全く同じなので、(8.1) 式を満たす波数平面を、**ブラッグ面** と呼ぶ。逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  と、ブラッグ面の関係を図 8.4 に示す。

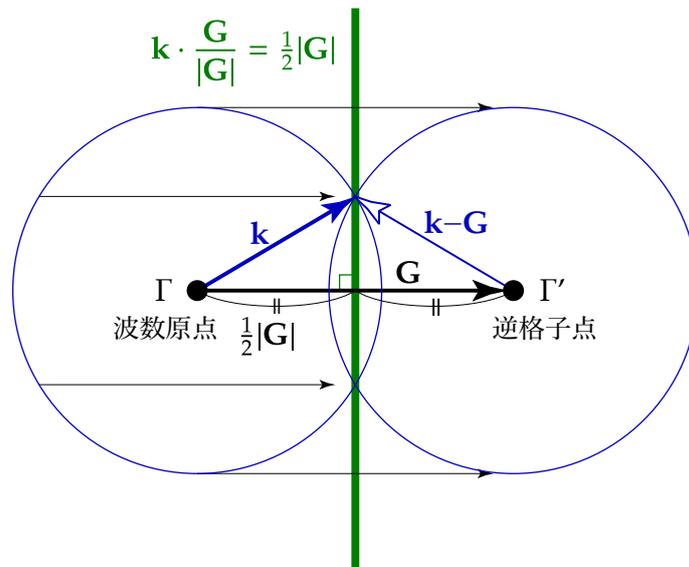


図 8.4  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$  を満たす  $\mathbf{k}$  を集めると、 $\mathbf{G}$  の垂直二等分面になる。

## ■ 近傍の状態

逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  のブラッグ面の近傍では、平面波  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  と平面波  $e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$  が混成し、固有状態は  $\psi(\mathbf{r}) = \Psi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$  の形になる。波数空間のシュレーディンガー方程式 (7.8) 式において、 $\Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$  と  $\Psi_{\mathbf{k}}$  以外の成分を無視すると、二準位問題に帰着する。

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} & V_{\mathbf{G}} \\ V_{\mathbf{G}} & \varepsilon_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \\ \Psi_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \\ \Psi_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \quad (8.2)$$

従って、7.3 節で得られた (7.18)–(7.21) 式をそのまま使うことができ、 $|1\rangle$  を  $|\mathbf{k}-\mathbf{G}\rangle$  に、 $|2\rangle$  を  $|\mathbf{k}\rangle$  に置き換えれば良い。

$$\text{エネルギー固有値} \quad E = \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}}{2}\right)^2 + |V_{\mathbf{G}}|^2} \quad (8.3)$$

$$\text{固有状態における } |\mathbf{k}\rangle \text{ の含有率} \quad |\Psi_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{1 + \left|\frac{E - \varepsilon_{\mathbf{k}}}{V_{\mathbf{G}}}\right|^2} \quad (8.4)$$

ここで、波数空間に正規直交座標  $(k_x, k_y, k_z)$  を導入し、逆格子ベクトルを  $\mathbf{G} = (g, 0, 0)$  とおく。(8.3) 式で分散関係を求め、(8.4) 式で重みづけをした結果を、図 8.5 に示す。また、波数空間における等エネルギー面を、図 8.6 に示す。(8.3) 式と (8.4) 式、および、図 8.5 と図 8.6 から、周期場  $V_{\mathbf{G}}$  が分散関係におよぼす影響をまとめると、次のようになる。

- ブラッグ面から離れた  $|\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}| \geq 2|V_{\mathbf{G}}|$  の領域では、エネルギーは  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  に **漸近する**。
- ブラッグ面の近傍  $|\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}| \leq 2|V_{\mathbf{G}}|$  の領域でのみ、エネルギーが  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  からズレる。
  - ▷ ブラッグ面に沿って、 $2|V_{\mathbf{G}}|$  の **ギャップが開く**。
  - ▷ ブラッグ面の内側では、エネルギーが少し下がる。
  - ▷ ブラッグ面の外側では、エネルギーが少し上がる。
- $|V_{\mathbf{G}}|$  とともにギャップが広がり、等エネルギー面がブラッグ面に **吸い込まれる**。

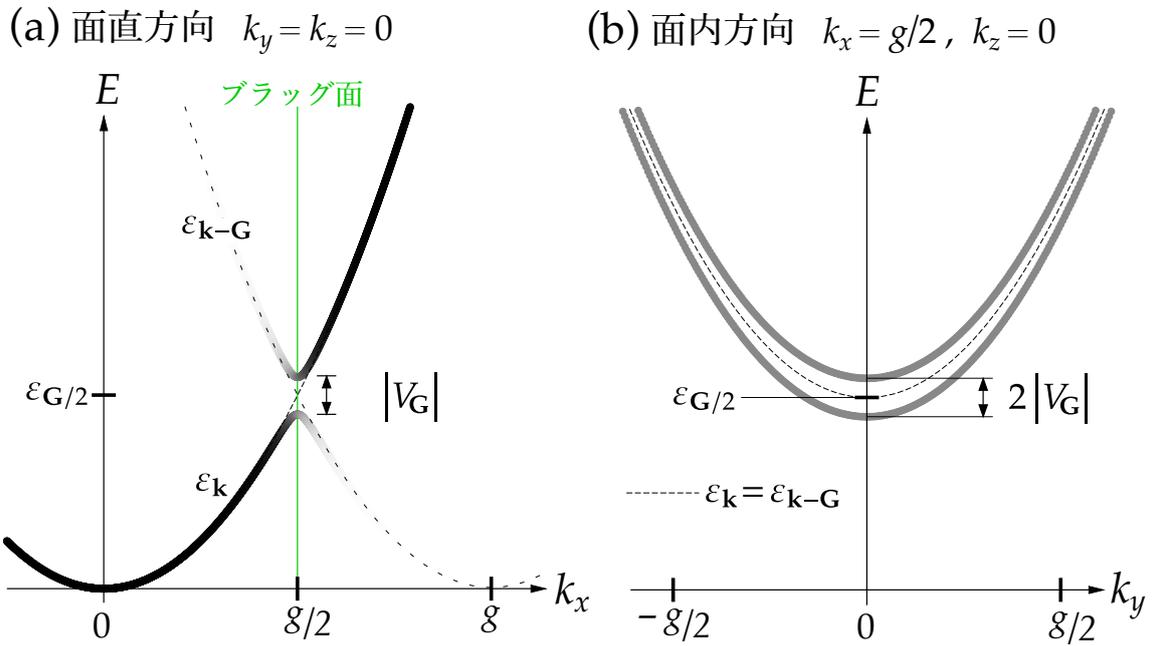


図 8.5  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  と  $\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$  の混成状態。ただし、 $\mathbf{G} = (g, 0, 0)$  および  $|V_{\mathbf{G}}| = 0.1 \varepsilon_{\mathbf{G}/2}$  のとき。  
 (a) ブラッグ面に垂直な波数経路 ( $k_y = k_z = 0$ )。 (b) ブラッグ面に沿った波数経路 ( $k_x = \frac{g}{2}$  かつ  $k_z = 0$ )。

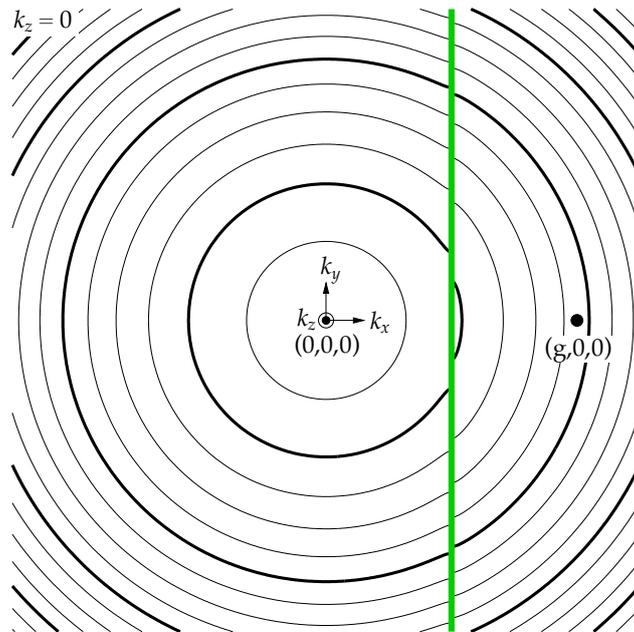


図 8.6 波数空間におけるブラッグ面 (緑) と等エネルギー面 (黒)。

## ■ ブリルアン・ゾーン

固体中の電子にとって、 $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k} - \mathbf{G}|$  で表現されるブラッグ面が、重要な意味をもつことがわかった。従って、このブラッグ面に合わせて逆空間の繰り返しの単位胞を設定すると、**何かと都合が良い**。無数に存在する逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  のひとつひとつに、対応するブラッグ面が存在するが、すべてのブラッグ面の内側、つまり、波数原点側の領域

$$|\mathbf{k}| \leq \min_{\mathbf{G} \neq 0} |\mathbf{k} - \mathbf{G}|$$

を第1ブリルアン・ゾーンと定義する。ただ単に、**ブリルアン・ゾーン (Brillouin zone)** と呼ばれることもある。とてもよく使われる言葉なので、よく BZ と省略される。面心立方格子 (fcc) と体心立方格子 (bcc) のブリルアン・ゾーンを、図 8.7 と図 8.8 に示す。

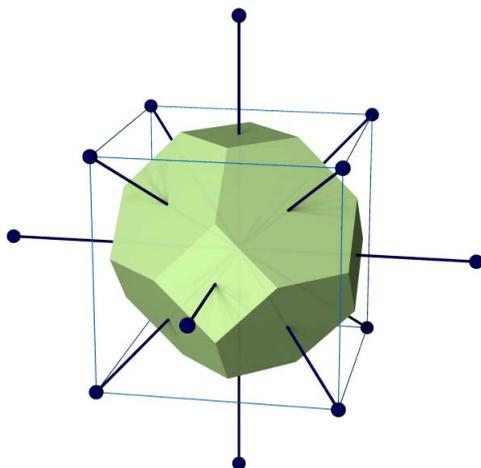


図 8.7 面心立方格子 (fcc) のブリルアン・ゾーン。逆格子は bcc になり、ブリルアン・ゾーンは切頂八面体になる。

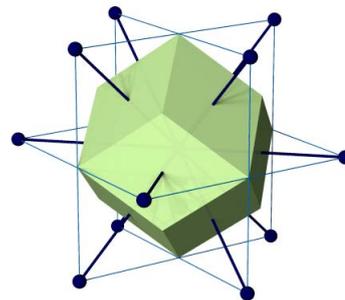


図 8.8 体心立方格子 (bcc) のブリルアン・ゾーン。逆格子は fcc になり、ブリルアン・ゾーンは菱形十二面体になる。

逆格子の周期性から、図 8.9 のように、第1ブリルアン・ゾーンをぴったりと並べることによって全波数空間を網羅することができ、狙い通り、**逆格子の単位胞** として使うことができる。例えば、逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  だけ異なる波数  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$  はすべて等価な『結晶波数』になるが、これらを集約して第1ブリルアン・ゾーン内の波数  $\mathbf{k}$  で表せば、結晶波数の任意性を消すことができる。これが、図 7.9(c) の還元ゾーン形式である。

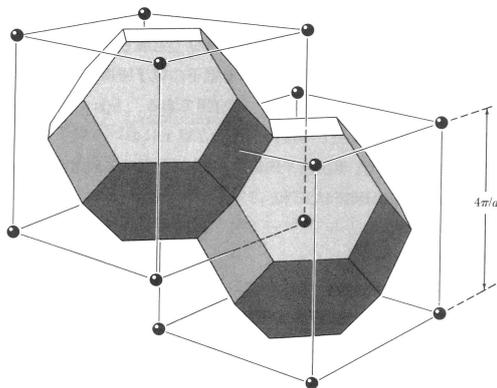


図 8.9 面心立方格子 (fcc) の逆格子点と、繰り返しの単位としての第 1 ブリルアン・ゾーン。[1]

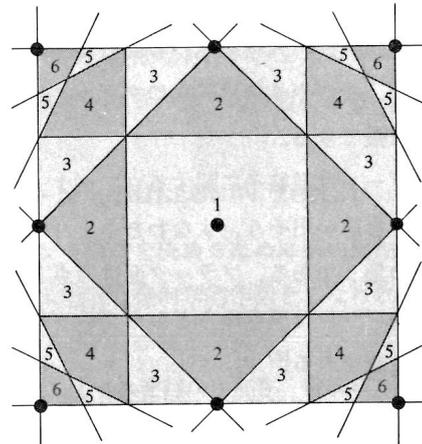


図 8.10 二次元正方格子のブラッグ面と第  $n$  ブリルアン・ゾーン [2]。

ちなみに、第  $n$  ブリルアン・ゾーンは、図 8.10 のように、波数原点から最短で  $n-1$  枚のブラッグ面を乗り越えて到達する領域と定義される。周期場中では、図 8.5(a) や図 8.6 に示すように、ブラッグ面を境にバンドやフェルミ面が分離する。そのため、複数に分かれたバンドやフェルミ面を区別するのに、第  $n$  ブリルアン・ゾーンという言葉が役に立つ。

## ■ 波数空間の体積

ブリルアン・ゾーンの体積は、逆格子単位胞の体積に等しいため、次のように表すことができる。

$$V_{\text{BZ}} = \begin{vmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \\ \mathbf{g}_3 \end{vmatrix} = (2\pi)^3 \begin{vmatrix} \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_2 & \mathbf{a}_3 \end{vmatrix}^{-1} = \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{uc}}}$$

ただし、 $V_{\text{uc}}$  は実格子単位胞の体積を表す。一方、周期的境界条件より、逆空間における波数点の密度は  $\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3$  なので、ブリルアン・ゾーン内の波数点の数は、

$$\frac{(2\pi)^3}{V_{\text{uc}}} \cdot \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{L^3}{V_{\text{uc}}} = N_{\text{uc}}$$

で与えられる。ただし、 $N_{\text{uc}}$  は実空間における単位胞の総数を表す。スピン量子数を考慮すると、1つの波数点に2つの電子が収容されるので、次の法則が得られる。

1つのバンドは、ブリルアン・ゾーン全域で  $2N_{\text{uc}}$  個の電子を収容する。

電子の収容数は波数空間の体積に比例するので、フェルミ面が囲む波数体積を  $V_{FS}$ 、全電子数を  $N_e$  とおくと、以下の比例関係が成り立つ。

$$\text{波数体積比の法則} \quad \frac{V_{FS}}{V_{BZ}} = \frac{N_e}{2N_{uc}} \quad (8.5)$$

## 8.4 ほぼ自由な電子模型

### ■ 二次元正方格子

簡単な例として、次の周期場  $V(\mathbf{r})$  による電子構造を予想する。

$$V(\mathbf{r}) = -2V \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) - 2V \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right) \quad (8.6)$$

これは、図 8.11 の左側のように、格子定数  $a$  の **二次元正方格子** になる。  $g = \frac{2\pi}{a}$  とおいて、 $\cos$  を指数関数に展開すると、

$$V(\mathbf{r}) = -Ve^{igx} - Ve^{-igx} - Ve^{igy} - Ve^{-igy}$$

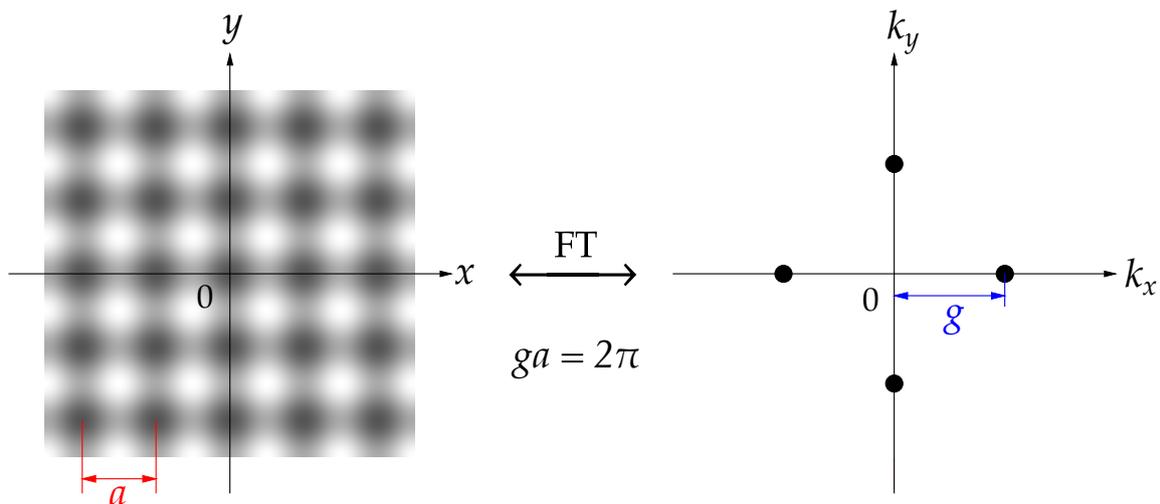


図 8.11 二次元正方格子を成す周期場  $V(\mathbf{r}) = -2V \cos(2\pi x/a) - 2V \cos(2\pi y/a)$ 。

となる。従って、周期場のフーリエ成分  $V_G$  のうち、値をもつ逆格子点は、

$$V_{(g,0)} = V_{(-g,0)} = V_{(0,g)} = V_{(0,-g)} = -V$$

の四つであり、逆空間像は図 8.11 の右側になる。それぞれのフーリエ成分によって、図 8.12 のように、四枚のブラッグ面が生じる。これらに囲まれた第 1 ブリルアン・ゾーンは、一辺の長さが  $g$  の正方形になる。ここでは、図 8.12 に示すように、対称性の高い波数点に  $\Gamma(0,0)$ 、 $X(\frac{g}{2},0)$ 、 $M(\frac{g}{2},\frac{g}{2})$  と名前をつけ、 $\Gamma-X-M-\Gamma$  の波数経路におけるエネルギー準位を予想する。また、エネルギーの基準単位として、 $\varepsilon_{g/2} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{g}{2}\right)^2$  を用いる。

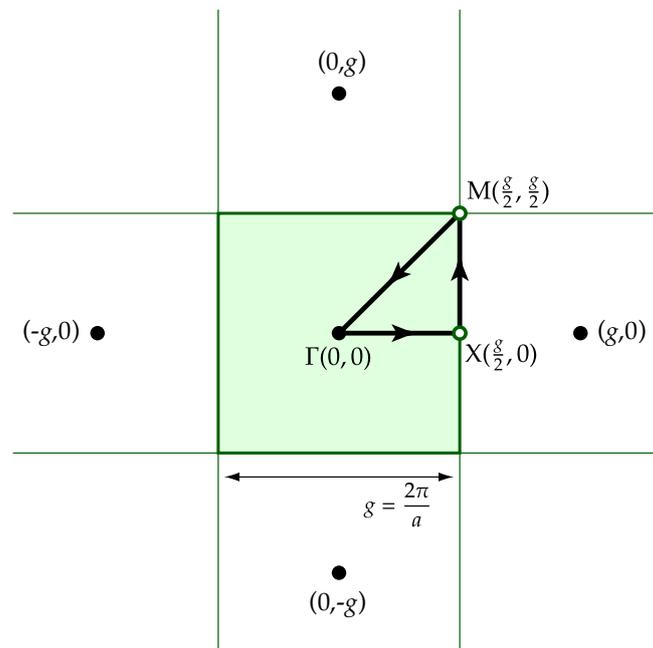


図 8.12 二次元正方格子のブリルアン・ゾーン。

### ■ 空格子近似

まず、非対角要素を  $V \rightarrow 0$  とした極限で、対角要素  $\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$  のエネルギーの様子を描く。つまり、周期場によるエネルギー固有値の変化 を無視して、周期場による波数空間の折り畳み だけを考える。これを、**空格子近似** と呼ぶ。具体的には、図 8.13 左側のようにして、対称性の高い波数点エネルギー  $\varepsilon_\Gamma$ 、 $\varepsilon_X$ 、 $\varepsilon_M$  を書き下す。波数空間で、近くの逆格

子点の距離から

$$\frac{\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}}{\epsilon_{g/2}} = \left( \frac{|\mathbf{k}-\mathbf{G}|}{g/2} \right)^2 \quad (8.7)$$

により算出する。等距離の逆格子点を数えれば縮退度も求まる。波数点の間の経路のエネルギーを (8.7) 式に従って放物線で補間すれば、図 8.13 右側のような分散形状を描くことができる。放物線に重ねた数字は縮退度を表す。

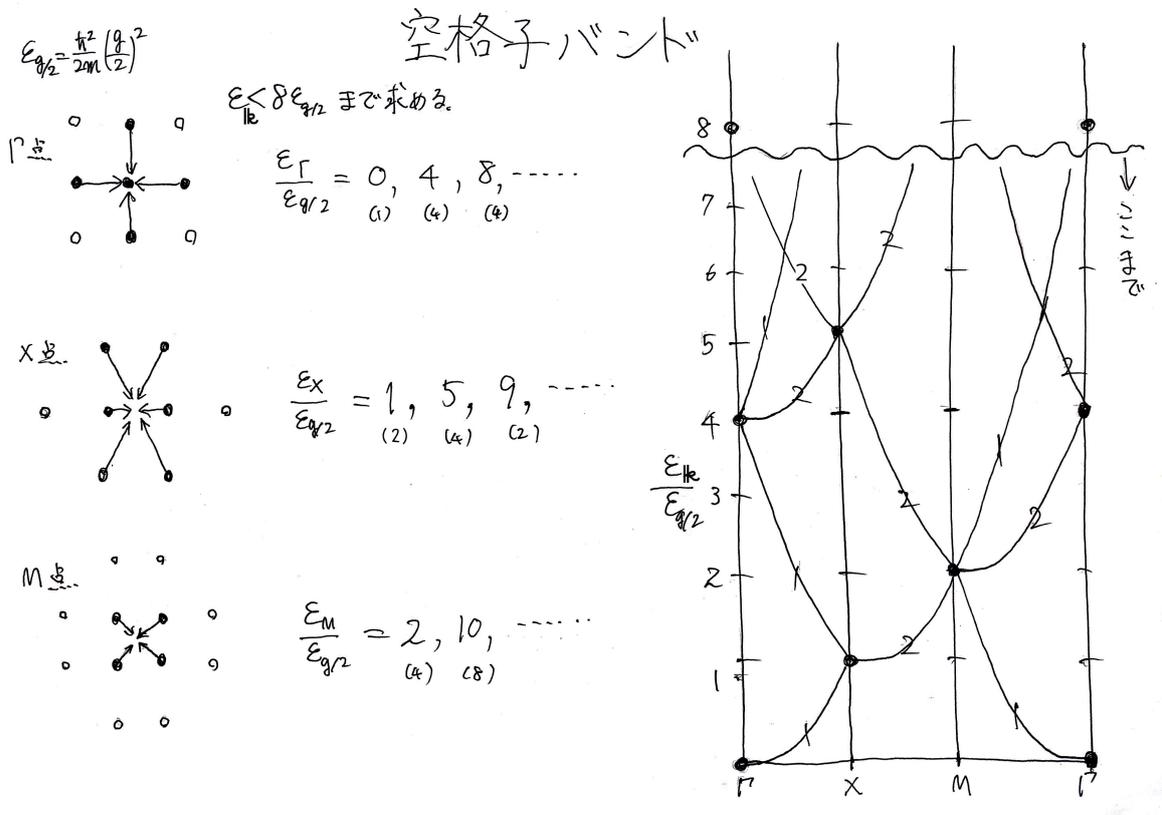


図 8.13 空格子バンドの導出。

空格子近似では、 $V \rightarrow 0$  なので、フェルミ面は球のままであり、二次元でのフェルミ面は円だ。ただし、**逆格子による波数空間の折り畳み**を考慮するため、ゾーン境界とフェルミ波数  $k_F$  の関係を知る必要がある。(8.5) 式より、ブリルアン・ゾーンに対するフェルミ面の面積比は、

$$\frac{S_{\text{FS}}}{S_{\text{BZ}}} = \frac{\pi k_F^2}{g^2} = \frac{N_e}{2N_{\text{uc}}}$$

で与えられる。これを解くと、フェルミ波数とフェルミ・エネルギーが求まる。

$$k_F = \frac{g}{2} \sqrt{\frac{2N_e}{\pi N_{uc}}} \quad (8.8)$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{2N_e}{\pi N_{uc}} \varepsilon_{g/2} \quad (8.9)$$

(8.8) 式に具体的な電子数を代入すると、

$$\frac{N_e}{N_{uc}} = 1 \text{ のとき、 } k_F \approx 0.80 \cdot \frac{g}{2}$$

$$\frac{N_e}{N_{uc}} = 2 \text{ のとき、 } k_F \approx 1.13 \cdot \frac{g}{2}$$

$$\frac{N_e}{N_{uc}} = 3 \text{ のとき、 } k_F \approx 1.38 \cdot \frac{g}{2}$$

と算出される。これらの数値を使うと、図 8.14 のようにフェルミ面を作図できる。

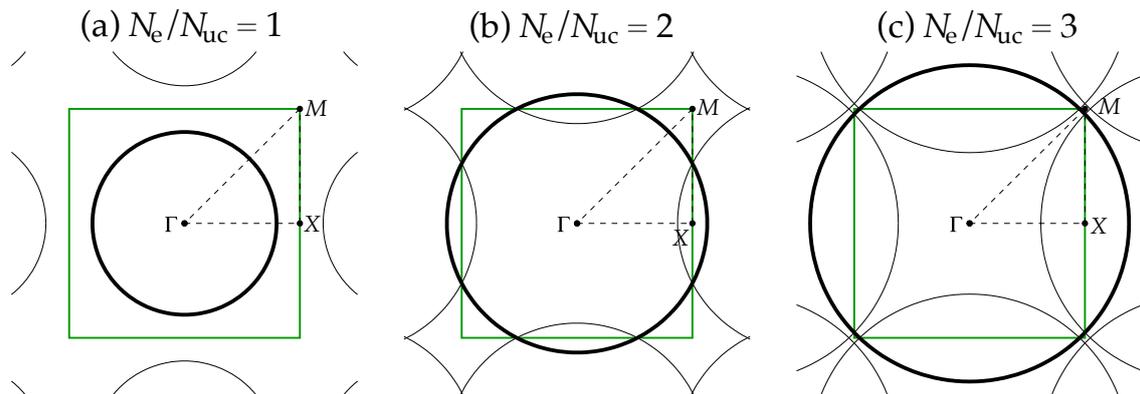


図 8.14 空格子近似のフェルミ面。(a)  $\frac{N_e}{N_{uc}} = 1$ 。(b)  $\frac{N_e}{N_{uc}} = 2$ 。(c)  $\frac{N_e}{N_{uc}} = 3$ 。

### ■ ほぼ自由な電子模型

空格子近似に、摂動として弱い周期場  $V$  を入れて、電子構造を予想する手法を、**ほぼ自由な電子模型** と呼ぶ。周期場があると、**ブラッグ面に沿ってギャップが開く**。図 8.15(a) の下段に示すように、分散の概形は空格子と変わらないが、 $X-M$  の波数経路で一様に  $2V$  のギャップが開き、赤で示す **価電子帯** と、青で示す **伝導帯** に分離する。しかし、 $X$  方向と  $M$  方向で、 $\Gamma$  点からブラッグ面までの距離が異なるので、 $M$  点にある価電子帯の

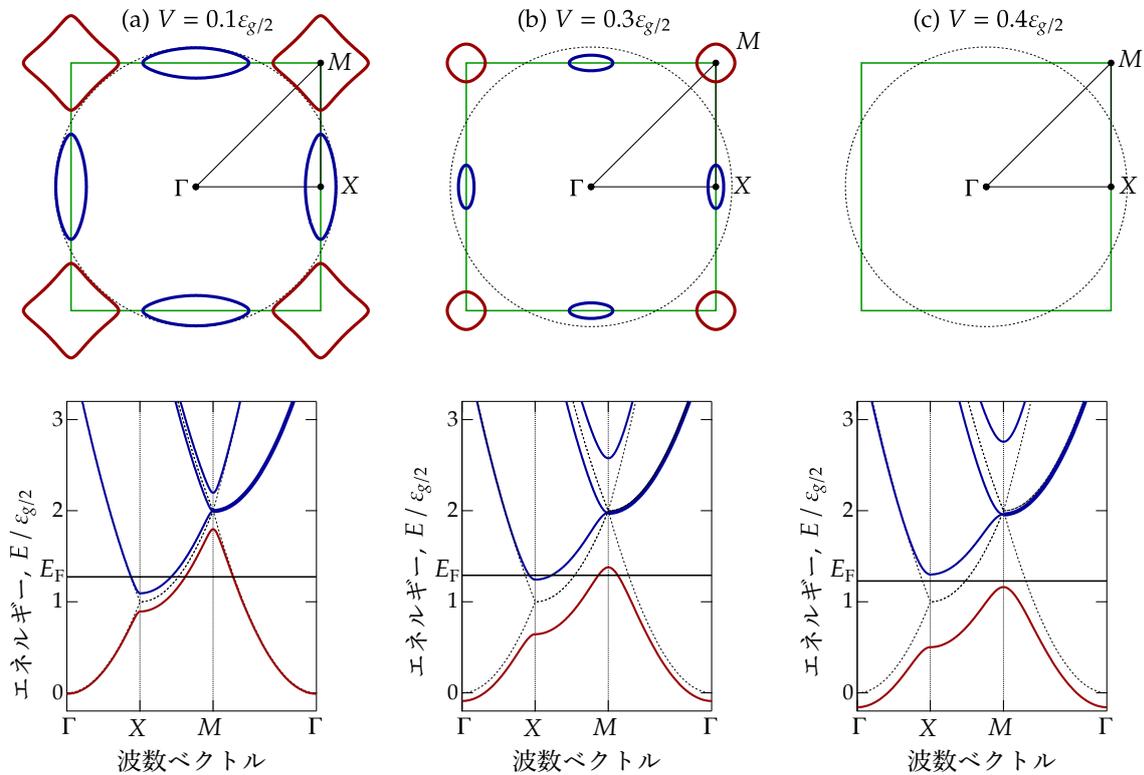


図 8.15 二次元正格子で、 $N_e/N_{uc} = 2$  のときのフェルミ面（上段）とバンド分散（下段）。周期場は  $V(\mathbf{r}) = -2V \cos(2\pi x/a) - 2V \cos(2\pi y/a)$ 。  
 (a)  $V = 0.05 \varepsilon_g/2$ 、半金属。(b)  $V = 0.3 \varepsilon_g/2$ 、半金属。(c)  $V = 0.4 \varepsilon_g/2$ 、絶縁体。

頂上が、X 点にある伝導帯の底よりも高く、価電子帯と伝導帯のエネルギー範囲に重なりが残る。 $N_e/N_{uc} = 2$  におけるフェルミ面を図 8.15(a) の上段に示すが、ブラッグ面に仕切られて、価電子帯と伝導帯のフェルミ面が分離している。周期場を強くすると、図 8.15(b) のように、価電子帯と伝導帯の間のエネルギー・ギャップが広がり、波数空間ではフェルミ面が徐々にブラッグ面に吸い込まれる。さらに周期場を強くすると、ギャップが異方性を上回り、図 8.15(c) のように、価電子帯の頂上が伝導帯の底より低くなる。価電子帯と伝導帯のエネルギー範囲が完全に分離し、波数空間ではフェルミ面が消えてしまう。

## 8.5 金属と絶縁体

図 8.15(c) のように、フェルミ準位  $E_F$  の上下に、バンド・ギャップが開いて、フェルミ面をもたない物質を **絶縁体** と呼ぶ。バンド理論では、フェルミ面の有無によって、**金属と絶縁体** を定義する。

### バンド理論における金属と絶縁体

<b>金属 (metal)</b>	フェルミ準位 $E_F$ が、バンド内にあるもの。
<b>絶縁体 (insulator)</b>	フェルミ準位 $E_F$ が、ギャップ中にあるもの。

応用上の観点から、絶縁体のうちギャップが比較的狭いものは、**半導体 (semiconductor)** と呼ばれるが、本質的な違いは無く、線引きも曖昧である。また、金属のうち、図 8.15(b) のように、ギャップ幅が狭くて、価電子帯の頂上と伝導帯の底がフェルミ準位を横切っているものを、**半金属 (semimetal)** と呼ぶ<sup>\*2</sup>。

単位胞あたりの電子数  $N_e/N_{uc}$  が **偶数** のとき、波数体積比の法則 (8.5) により、図 8.15(a) と (b) のように、ブラッグ面の外側にはみ出したフェルミ面 (青) の面積と、ブラッグ面の内側に残されたフェルミ面 (赤) の面積が等しくなる。従って、 $V$  を十分に大きくすると、必ず絶縁体に転移する。一方、 $N_e/N_{uc}$  が **奇数** のときは、波数体積比の法則 (8.5) により、すべてのバンドを電子で満たすことができず、 $V$  をいくら大きくしても、フェルミ面が消えることはない。ここまでの **バンド理論の予想** を整理すると、次のようになる。

- $N_e/N_{uc}$  が **奇数** のときは、常に **金属**。
- $N_e/N_{uc}$  が **偶数** のときは、
  - ▷ 周期場  $V$  が弱ければ、**半金属**。
  - ▷ 周期場  $V$  が強いと、**絶縁体**。

ただし、この結論が成り立つのは、あくまで、多体効果を無視した バンド理論の枠内に限られる。現実の物質では、必ずしも、バンド理論の予想通りにはならず、現代物理学の研

<sup>\*2</sup> 紛らわしいが、semimetal、half-metal、metalloid は、すべて異なる概念。英語でも混乱しているが、和訳すると益々ややこしくなる。

究対象となっている。例えば、遷移金属酸化物では、電子数が奇数であっても、強い電子相関のせいで絶縁体になることがあり、**モット絶縁体** と呼ばれている。

## 8.6 実験との比較

面心立方 (fcc) の空格子のフェルミ面を、図 8.16 に示す。空格子近似のフェルミ面は、周囲の逆格子点を中心とする球面のツギハギで構成される。弱い周期場を入れると、フェルミ面が少しだけブラッグ面に吸い込まれ、ブラッグ面でそれぞれのフェルミ面が切り離される。図 8.16 最下段のフェルミ面 [3] は、実験データをフィッティングで補間して描いたもので、空格子のフェルミ面と良く対応しており、ほぼ自由な電子模型でおおむね理解できる。

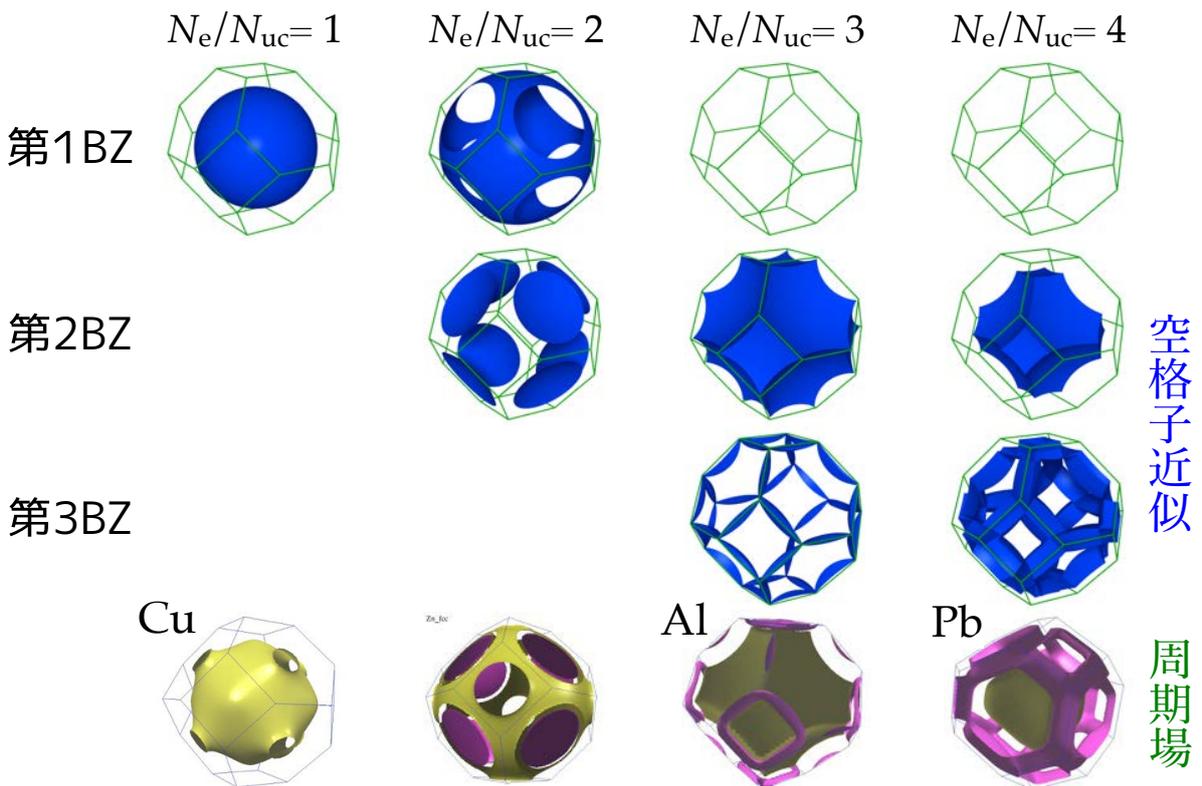


図 8.16 fcc 空格子のフェルミ面。最下段のフェルミ面<sup>\*3</sup>は、<http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/>より引用 [3]。

<sup>\*3</sup> 2 価の fcc 金属といえば Ca と Sr だが、<http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/> のデータは、何らかの手違いで電子面が脱落しているので、代わりに仮想的な fcc 構造の Zn のフェルミ面を引用した。

Alの電子構造を、図 8.17 に示す。Alの結晶構造は面心立方で、+3価なので  $N_e/N_{uc} = 3$  となる。バンド分散は、基本的には空格子バンドで、ブラッグ面に沿ってわずかなギャップが開いており、ほぼ自由な電子模型で、うまく説明できる。

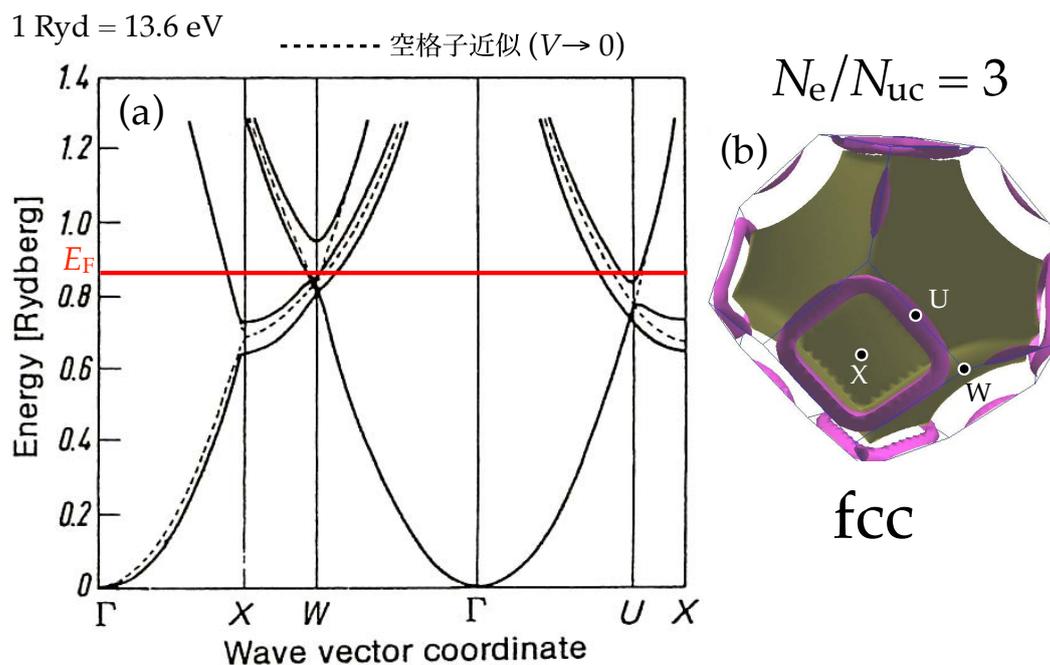


図 8.17 Alの電子構造。結晶構造は面心立方格子、電子数は  $N_e/N_{uc} = 3$ 。  
(a) バンド分散 [4]。点線は空格子バンドを示す。(b) フェルミ面 [3]。

Cuの電子構造を、図 8.18 に示す。Cuの結晶構造は面心立方で、+1価なので  $N_e/N_{uc} = 1$  となる。フェルミ準位近傍の状態は、 $s$  電子に由来するので、ほぼ自由な電子模型で、おおむね理解できる。しかし、エネルギーが  $-2 \text{ eV}$  から  $-5.5 \text{ eV}$  の狭い領域に、 $d$  電子による 5 本のバンドが集中している。一般に、ほぼ自由な電子模型は、波動関数が大きく広がった  $sp$  電子の記述に適しているが、波動関数が原子周辺に集中する  $d$  電子の取り扱いが難しい。 $d$  電子を記述するには、**強束縛模型 (tight-binding model)**<sup>\*4</sup> が効果的だ。

<sup>\*4</sup> 強束縛模型は、**死活的に重要**だが、残念ながら、固体物理 1 で扱うには時間が足りない。他書で自習するか、四年次や大学院の講義に期待せよ。

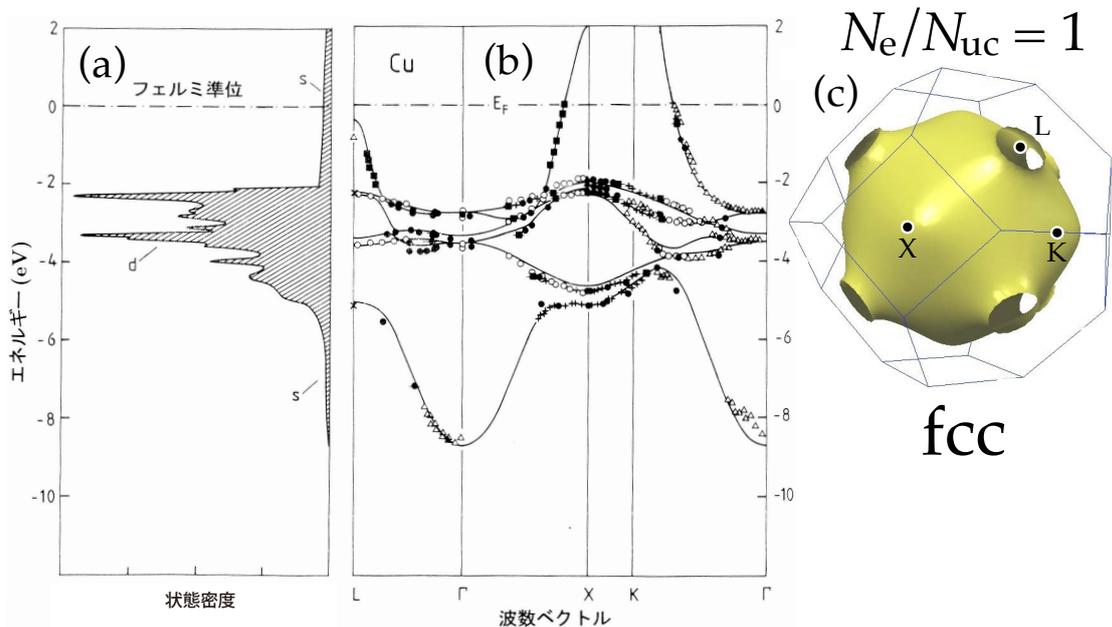


図 8.18 Cu の電子構造。結晶構造は面心立方格子、電子数は  $N_e/N_{uc} = 1$ 。  
 (a) 状態密度 [5]。 (b) バンド分散 [6]。 (c) フェルミ面 [3]。

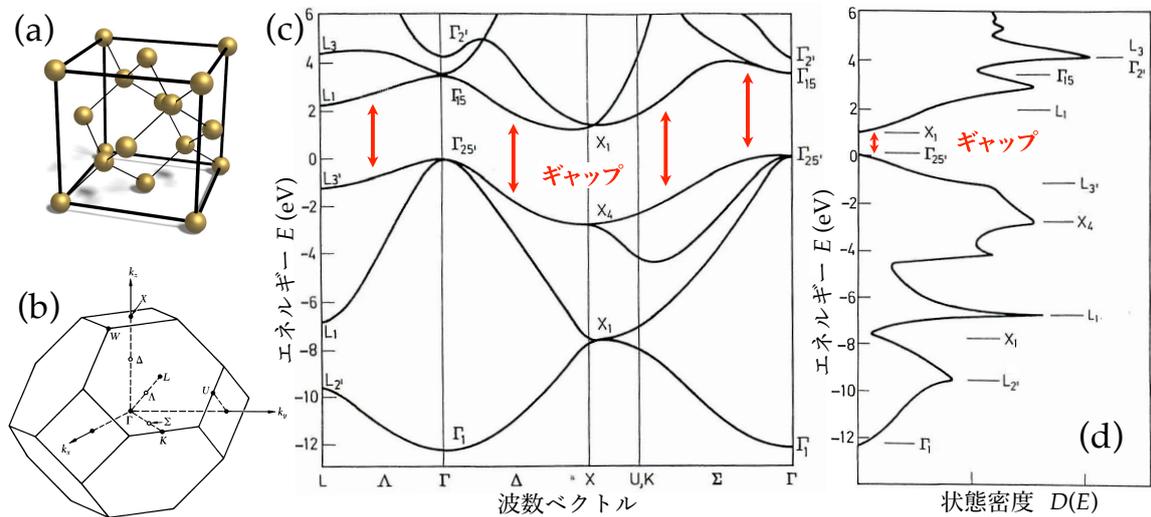


図 8.19 Si の電子構造。電子数は  $(N_e/N_{uc} = 8)$ 。バンドギャップは  $\sim 1.11$  eV。  
 (a) 結晶構造。 (b) ブリルアン・ゾーン。 (c) バンド分散 [7]。 (d) 状態密度 [8]。

Si の電子構造を、図 8.19 に示す。Si はダイヤモンド構造なので、fcc ブラベー格子の単位胞に 2 つの Si 原子があり、それぞれが 4 個の価電子を供出し、 $N_e/N_{uc} = 8$  となる。従って、下から順に 4 つのバンドが完全に占有される。図 8.19(c) のバンド分散から、ブラッグ面に沿ってほぼ平行に 3.5 eV 程度のギャップが開いていることがわかる。図 8.19(d) の状態密度から、価電子帯の頂上と伝導帯の底の間に 1.2 eV 弱のバンド・ギャップが開いており、**絶縁体** になっている。

## 8.7 まとめ

### ■ 電子構造の異方性

- フェルミ面の概形は、**結晶構造** と **電子数** で決まる。
- 結晶波数の周期性に従って、自由電子バンドを折り畳め (空格子近似)。
- 周期場が強くなると、フェルミ面が徐々にブラッグ面に吸い込まれ、フェルミ面が消えたら絶縁体になる。
- $N_e/N_{uc}$  が、奇数なら **金属**、偶数なら **半金属** または **絶縁体**。

### ■ 残された謎

周期場によって、電気抵抗が生じることはないが、バンド・ギャップが開いて分散関係が大きく変わってしまった。そして、 $E \propto p^2$  という古典的な分散関係が **破綻する**。古典力学を封じられた状態で、どうすれば、固体の中の電子の運動を予想できるのだろうか？ 差し当たって、ドルーデの式はどうなっちゃうのか？

## 参考文献

- [1] キッテル, “固体物理学入門 (第 6 版)”, 丸善 (1986).
- [2] アシュクロフト, マーミン, “固体物理の基礎”, 吉岡書店, 第 1 章 (1976).
- [3] T.-S. Choy, J. Naset, J. Chen, S. Hershfield, and C. Stanton, “A database of fermi surface in virtual reality modeling language (vrml)”, *Bulletin of The American Physical Society*, 45(1):L36 42, (2000); (<http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/>).
- [4] W. A. Harrison, “Solid State Theory”, MacGraw-Hill, New York (1969).
- [5] H. Eckardt, L. Fritsche, and J. Noffke, “Self-consistent relativistic band structure of the noble metals”, *J. Phys. F* **14**, 97 (1984).
- [6] R. Courths and S. Hüfner, “Photoemission experiments on copper”, *Phys. Rep.* **112**, 53–171 (1984).
- [7] J. R. Chelikowski and M. L. Cohen, “Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of zinc-blende semiconductors”, *Phys. Rev. B* **14**, 556 (1976).
- [8] J. R. Chelikowski, D. J. Chadi, and M. L. Cohen, “Calculated Valence-Band Densities of States and Photoemission Spectra of Diamond and Zinc-Blende Semiconductors”, *Phys. Rev. B* **8**, 2786 (1973).