

# 第 1 1 回講義レポート課題に関して

下図は、六方晶系に属する ZnO のバンド構造である。

1. 次の問いに答えよ。

(ア) 最高被占有準位、最低非占有準位のエネルギーの値と k 点はどこか。また、ZnO は直接遷移型か間接遷移型か、理由をつけて答えよ。

最高被占有準位： 0eV、 $\Gamma$ 点

最低非占有準位： 0.8eV、 $\Gamma$ 点

最高被占有準位と最低非占有準位の  $k$  が同じだから、直接遷移。

~~(イ) 電子と正孔のどちらの有効質量が軽いのか、理由をつけて答えよ。~~

(ウ) 実際の ZnO のバンドギャップはいくらか、調べてみよ。

約 3.3eV

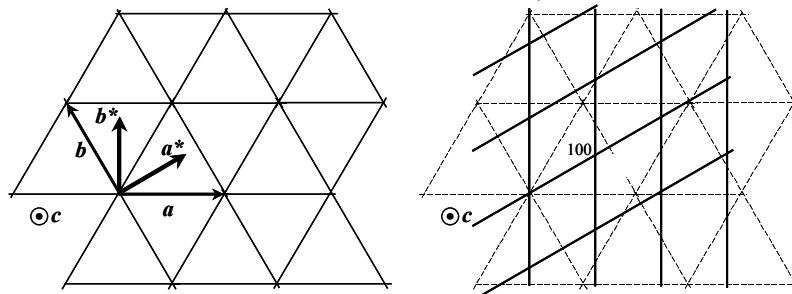
バンド構造図から読み取れるバンドギャップが 0.8eV と小さいのは、「密度汎関数法」という計算方法によるもの。一般に、Schrödinger 方程式を一電子方程式に簡単化して計算した電子構造は「一電子電子構造」であり、電子が占有していない状態を正確に計算できないため、さらに高度な補正が必要である。

(エ) 六方晶の実格子の単位格子(3次元の平行六面体図)を描き、M 点、K 点、A 点が実格子のどの方位になるかを描き加えよ。

下の追加資料を参照

## 3-6. ブリルアンゾーンの作り方の例：六方晶

(訂正：以前に配布した資料の六方晶の逆格子の基本ベクトル  $a^*$ ,  $b^*$  の表記が逆)

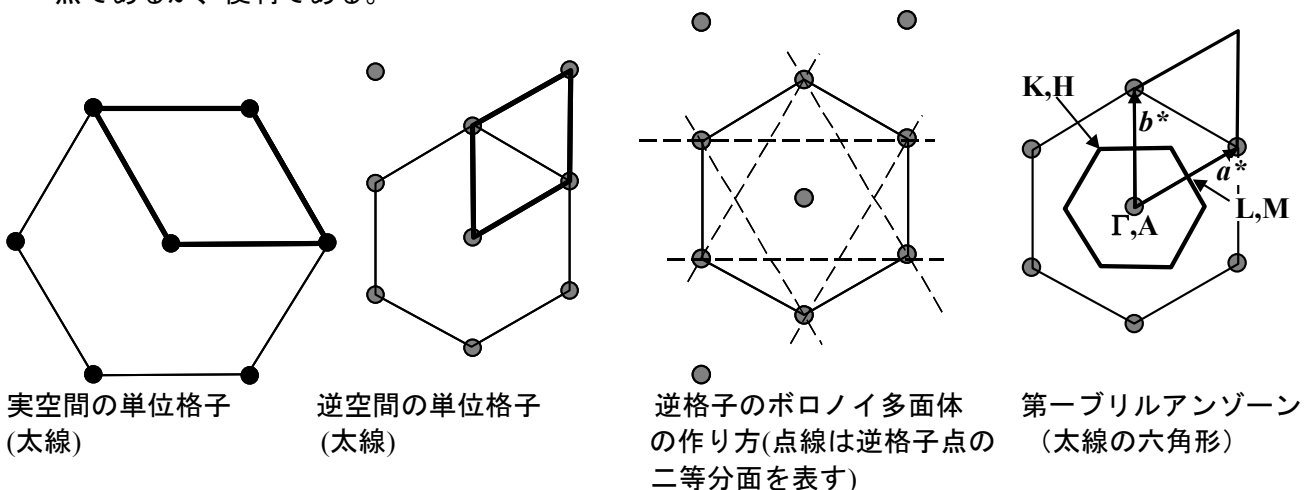


実空間、逆空間の単位格子の基本ベクトルと格子

たとえば ZnO はウルツ鉱型の結晶構造をもち、六方晶に属する(空間群は  $P6_3mc$ , No.186)。実空間の単位格子は、上左図(c軸方向からの a-b 面の投影図)に示すように、基本ベクトル  $a$ ,  $b$  が  $120^\circ$  で交差し、 $a=b$  であるが、逆格子は  $a^*$  と  $b^*$  が  $60^\circ$  で交差する。上右図は、実格子の平行四面体を点線で、逆格子の平行四面体を実線で表したものである。

下左図は、実空間の原点を中心とした周りの6つの格子点を併せて描いたもので、太線の平行四辺形が六方晶の単位格子を表す。その右の図は、逆格子の原点の周りの逆格子点と逆格子の単位格子を示したものである。これから、実格子と逆格子の格子点の配列は、 $30^\circ$  ずれた正六角形配列となることがわかる。すでに述べたように、第一ブリルアンゾーンは、逆格子原点のまわりのポロノイ多面体として定義される。そこで、下中右図のように、原点と他の逆格子点との垂直二等分面を全て点線で描いてみる。これらの垂直二等分面が原点の周りで作る最小の多面体が「第一ブリルアンゾーン」であり、下右図の太い六角形となる。

注：この結果、第一ブリルアンゾーンの六角形状の向きは実格子の格子点の配列と同じ向きとなり、直観的に対応させやすくなっている。第一ブリルアンゾーンはこのようなことを期待して定義されたものではなく、偶然であるが、便利である。



実空間の単位格子 (太線)

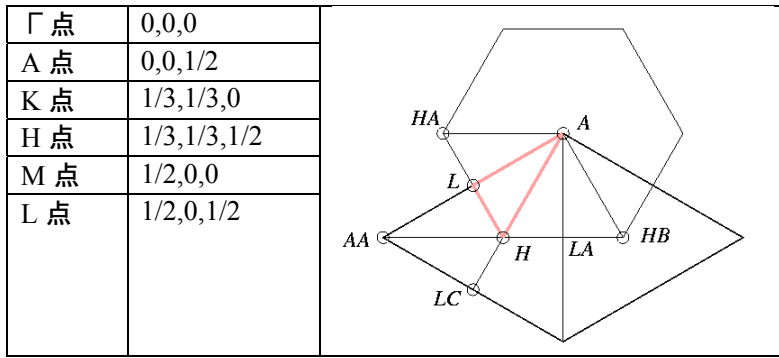
逆空間の単位格子 (太線)

逆格子のポロノイ多面体の作り方(点線は逆格子点の二等分面を表す)

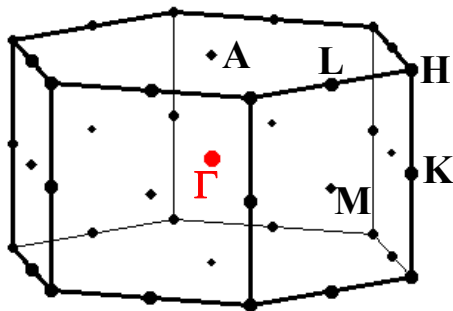
第一ブリルアンゾーン (太線の六角形)

六方晶の第一ブリルアンゾーンにおける対称性の高い点は、下表のように定義されている。これらを上右図にも書き込んである。

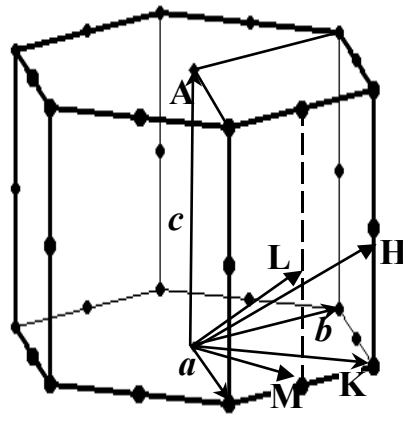
表 第一ブリルアンゾーン内の高対称点の名称と部分座標



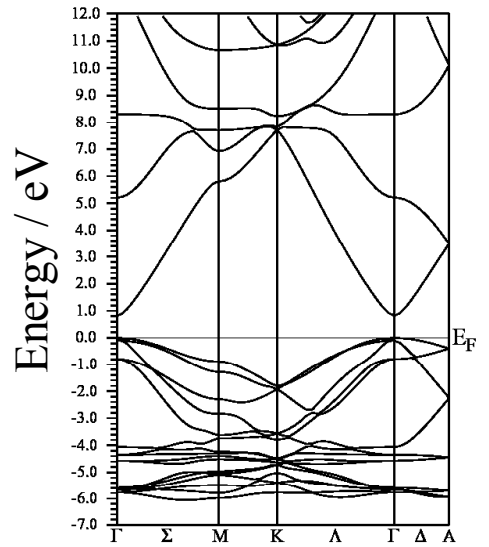
上の第一ブリルアンゾーンにおける対称性の高い点を、3次元立体図の六方晶の第一ブリルアンゾーンについて書き込んだものが下左図である。常にΓ点は原点であるので、第一ブリルアンゾーンの中央にある。他の点については、上で得られた  $a^*$ ,  $b^*$  ベクトルの向き、第一ブリルアンゾーンの形と高対称点の位置の対応と上表の  $z^*$  座標を考慮すれば3次元図に書き込むことができる。逆空間の点は、実空間では方位に対応するので、たとえば、Γ点とL点を結ぶ直線状にある逆空間点は、実格子におけるある方位であらわすことができる。実格子と逆格子を重ねて描けば、逆格子の原点から逆格子点を結んだ点があるまま実空間での方位になる。しかしながら、下図のように、実格子と逆格子を独立に描いてしまうと、たとえばL点对应する方位  $1/2a^* + 1/2c^*$  を実格子で正確に書き込むのは一般には簡単ではない。一つの方法は(101)面を描き、その法線ベクトルを描く方法である。このようにして実空間での方位を決め、実空間の単位格子にそれぞれの方位を書き込むと下中図のようになる。ここで、単位格子の原点は格子の角となることに注意しよう。これらの方位と、バンド構造図(下右図)を対応させることにより、エネルギー準位が実空間のどの方位に対して変化しているかを理解することができる。



逆空間表示。第一ブリルアンゾーン内の対称性の高い点の位置。



実空間表示。逆空間における点は方位に対応する。図中の平行六面体が単位格子。



密度汎関数法で計算したZnOのバンド構造図。

上の例は非直交系格子である六方晶を扱ったため、状況が複雑になった。そのため、実空間の[100]方位に対応しているK点でも、“X点”のようなわかりやすい名称がついていない。それに対して、直交系格子の場合はこのような混乱がないため、[100], [010], [001]方位の第一ブリルアンゾーン境界点をX点、Y点、Z点とわかりやすい名称で扱うことが多い。

## 前回のまとめ

- ・ 固体電子論における逆格子ベクトルと波数ベクトルの定義は、結晶学の定義とは  $2\pi$  だけずれている。

$$\mathbf{a}_k^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j}{\mathbf{a}_k \cdot (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)}$$

- ・ 結晶のエネルギー準位は波数ベクトル  $k$  をパラメータとする関数  $E(k)$  として表される。  
N 個の原子の周期的境界条件を仮定する => 独立な  $k$  点の数は N 個になる。
- ・  $E(k)$  は任意の逆格子ベクトル  $\mathbf{G}_{hkl}$  ( $h, k, l$  は整数) の並進に対して対称である:  $E(k) = E(k + \mathbf{G}_{hkl})$
- ・ 一般に  $E(k)$  は  $k$  について中心対称である:  $E(k) = E(-k)$  (磁場がある場合などは中心対称性がくずれる)。  
\* X 線回折図形が中心対称を持つことと同じ理由と考えるとよい
- ・ 逆空間の原点を中心に、 $\mathbf{G}_{hkl}$  の並進操作に対して独立な  $k$  点がつくる空間を「第一ブリルアンゾーン」と呼ぶ。
- ・ 第一ブリルアンゾーンは、逆格子の原点を中心として逆格子点によって作られるボロノイ多面体によって定義される。
- ・ 第一ブリルアンゾーンの最大の大きさは  $-G/2 \sim G/2$  ( $G$  は逆格子の基本ベクトル)
- ・ 第一ブリルアンゾーン内の対称性の高い点、軸には特別な名称 (英字・ギリシャ文字アルファベット 1 文字) がついている。たとえば原点は常に  $\Gamma$  点と呼ばれる。
- ・ 高対称点の座標を逆格子の基本ベクトルを単位とする部分座標により表すと、 $-1/2 < x, y, z < 1/2$  となる
- ・ バンド構造は、横軸に  $k$  を、縦軸に  $E(k)$  をプロットした図であり、一般に横軸の  $k$  は、第一ブリルアンゾーン内の対称性の高い点、軸を選んで示している。
- ・ 特に指定がなければ、バンド構造におけるエネルギーの原点は、それよりも小さいエネルギーの準位は電子が占有し、高いエネルギーの準位は空準位となるようにとられている。  
(明示的に指定があればこの限りではない)  
バンド構造の表示の際、このときのエネルギーを「フェルミエネルギー (Fermi energy)」と称することがある。ただし、物理的にはフェルミエネルギーはフェルミディラック分布関数と状態密度によって数学的に定義される。そのため、純粋な絶縁体、半導体ではバンドギャップのほぼ中央に位置するのが正しい。
- ・ 十分原子数が多い結晶中では、 $E(k)$  は  $k$  の連続関数とみなせる。つまり、一つのエネルギーバンドの中にエネルギーの不連続性はないとみなしてかまわない。これを「エネルギー帯 (energy band)」と呼ぶ。
- ・ LCAO 法では、異なるエネルギーバンド間に、電子がとることのできないエネルギー領域が存在することがある。
- ・ 最高被占有準位と最低被占有準位の間に、電子がとることのできないエネルギー領域が存在する場合、そのエネルギー領域を「禁制帯 (bandgap)」と呼び、その幅を「禁制帯幅 (bandgap / bandgap energy)」と呼ぶ。
- ・ 最高被占有準位を含む被占有バンドを「価電子帯 (valence band)」と呼ぶ。
- ・ 最低非占有準位を含む非占有バンドを「伝導帯 (conduction band)」と呼ぶ。
- ・ 電子構造の表現方法として、小分子に使われるエネルギー準位図、結晶に使われるバンド構造図のほかに、状態密度 (density of states) も使われる。状態密度  $D(E)$  は、エネルギー範囲  $E \sim E + \Delta E$  の間に電子が占めることのできる準位の数  $D(E) \Delta E$  に等しいとして定義される (電子スピンの多重度 2 も考慮するのが一般的)。
- ・ ブロッホの定理: 結晶の波動関数 (「結晶軌道」) は周期関数  $u(r)$  と波数ベクトル  $k$  の位相因子  $\exp(ik \cdot r)$  の積であらわされる (「ブロッホ関数」)。  $k$  をブロッホ関数の波数ベクトルと呼ぶ。
- ・ LCAO 法では、結晶軌道は「ブロッホ和」で表される。
- ・ ブロッホの定理を使うことで、結晶を構成する全ての N 個の原子に関する方程式を解く必要はなくなり、 $k$  を変えながら単位格子内の原子のみの方程式を解くことで、エネルギーと結晶軌道を  $k$  の関数として知ることができる。

## 用語

最高被占有準位 電子が占有している電子準位のうち、エネルギーが一番高い準位。

分子の中では HOMO (highest occupied molecular orbital) と呼ばれる。

最低非占有準位 電子が占有していない電子準位のうち、エネルギーが一番低い準位。

分子の中では LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) と呼ばれる。

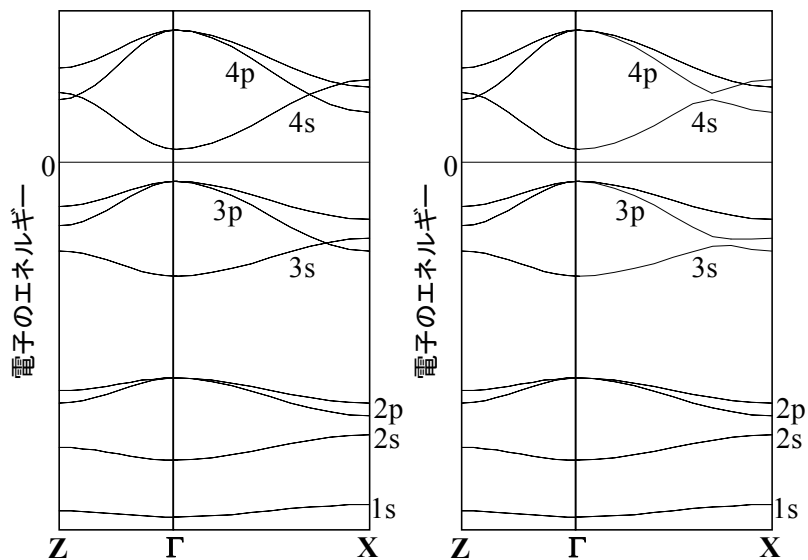
価電子帯 (valence band) 固体の電子構造において、最高被占有準位を含む被占有のエネルギー連続帯

伝導帯 (conduction band) 固体の電子構造において、最低非占有準位を含む非占有のエネルギー連続帯

禁制帯 (energy gap, band gap) 個体の電子構造において、最高被占有準位と最低非占有準位の間の電子準位が存在しないエネルギー領域

### 3-7. 複数の軌道を考慮した、LCAO 法によるバンドの形成

もっとも単純な場合、つまり、すべての軌道が独立な場合 ( $i, j$  が同じでない  $H_{ij}$  が 0 の場合)、それぞれのバンドは下左図のように  $H_{ij}$  の符号によって余弦関数あるいは正弦関数で変化するバンドが、原子基底関数のエネルギー固有値で定まるエネルギーを中心に重ねられる構造になると考えてもよい。原子基底関数のエネルギー固有値が近い場合、複数のバンドがある  $k$  点付近でエネルギーが近くなったり交差したりする。このとき、これらのバンドの波動関数間の  $H_{ij}$  が 0 でない場合、混成軌道を作り、エネルギーが分裂し、より複雑なバンド構造となる (下右図)。さらに、最近接原子間よりも遠い位置にある原子の軌道との  $H_{ij}$  を考慮して計算精度を高めると、 $E(\mathbf{k})$  の振る舞いは単純な正弦・余弦関数の形から大きくずれ、Si のように、 $\Gamma$  点でも Brillouin ゾーン境界でもない  $k$  点で最小・最大エネルギーをとるような間接遷移型のバンド構造を形成したりする。



## 試験について

- ・ 紙資料（講義配布資料、本、ノート）は持ち込み自由。電子機器の使用は時計以外は不可（携帯などを時計代わりに使うのも不可）。
- ・ 一部の重要な用語、概念などを除いては丸暗記問題は出さない（最低限覚えているべきことに関してはその設問が出る可能性がある）
- ・ 数式を最初から追って結論を導出する問題は出さないが、結論の数式が何を意味しているか、あるいは、それからどのような結論が出るのかを問う設問は出る可能性がある
- ・ 配布資料の章ごと講義で説明せずに飛ばした内容は、基本的にはださない。ただし、レポート課題や追加配布資料の説明の際に説明した内容は範囲内。

## 基本的に理解しているべき内容と試験範囲外の内容

### 化学反応と相図

- ・ 熱力学の基礎、ギブズの相律
- ・ 1成分系状態図、2成分系状態図の読み方とギブズエネルギーとの関係
- ・ クラウジウスの式、「てこの原理」など、関連した概念など
- ・ 範囲外：配布資料中「物質の合成方法の例」、三成分系状態図

### 結合の種類と結晶構造

- ・ 結晶を作る化学結合の種類と分類
- ・ 代表的な結晶構造、および結晶構造と物質（金属、共有結合性結晶、イオン性結晶）との関係
- ・ イオン性結晶の結晶構造を決めている経験的則
- ・ マーデルングポテンシャル
- ・ 範囲外：原子・イオン間ポテンシャル、凝集エネルギー、格子エネルギーなどの細かい数式、ボルン-ハーバーサイクル

### 分子と結晶の対称性と群論

- ・ 対称操作
- ・ 基本的な群や格子など（結晶点群、ブラベー格子など）の意味と数
- ・ ヘルマン-モーガン記号の簡単な読み方
- ・ 範囲外：シェーンフリース記号と点群の問題、多面体群に関する込み入った問題

### X線回折と結晶構造解析

- ・ 追加配布資料でまとめた内容
- ・ 特に、X線が散乱される原因、回折が起こる原因
  - ミラー面、方位などの定義など
  - 原子散乱因子、結晶構造因子の意味と消滅則
  - X線回折測定によって何がわかるか
  - フーリエ変換との関係
  - 逆格子の持つ意味
- ・ 範囲外：偏光因子、Lorentz 因子、吸収因子、温度因子

### 物質の電子構造と物性

- ・ 追加配布資料でまとめた内容
- ・ 結晶でバンド構造が重要である理由
- ・ バンド構造の読み方
- ・ 金属、半導体、絶縁体とバンド構造の意味
- ・ バンド構造と光・電気物性の関係（7/14 講義範囲まで）