

[問題：還元ゾーンにおける自由電子のエネルギー]

fcc 結晶格子の自由電子エネルギーバンドを空格子の近似で考察せよ。ただし、還元ゾーン形式を用い、すべての \vec{k} ベクトルは第 1 ブリルアン・ゾーンに移動するものとする。最もエネルギーが低いバンドのゾーンの境界点 $\vec{k} = (2\pi/a)(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ におけるエネルギーの 6 倍まで、[111] 方向のすべてのバンドエネルギー図を図示せよ。

[解答]

自由電子のエネルギーは、

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m}$$

還元ゾーン内の波数ベクトルを \vec{K} 、逆格子ベクトルを \vec{G} とすると、

$$\vec{k} = \vec{K} + \vec{G}$$

\vec{K} が [111] の方向である場合、

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1)u \quad (0 < u < \frac{1}{2})$$

と置くことができる。ここで、 u の値の範囲は、第 1 ブリルアン・ゾーンの範囲に由来している。

x, y, z 方向の単位ベクトルをそれぞれ $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ とすると、fcc 結晶格子の基本ベクトルは、

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{e}_x + \vec{e}_y)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{e}_y + \vec{e}_z)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{e}_x + \vec{e}_z)$$

と表す事ができるので、逆格子空間での基本ベクトルは、

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\vec{e}_x + \vec{e}_y - \vec{e}_z)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(-\vec{e}_x + \vec{e}_y + \vec{e}_z)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\vec{e}_x - \vec{e}_y + \vec{e}_z)$$

よって、

$$\vec{G} = p\vec{b}_1 + q\vec{b}_2 + r\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\{(p-q+r)\vec{e}_x + (p+q-r)\vec{e}_y + (-p+q+r)\vec{e}_z\} \quad (p, q, r \in Z)$$

となるので、

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \{(u+p-q+r)^2 + (u+p+q-r)^2 + (u-p+q+r)^2\} \equiv \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \alpha$$

となる。

ゾーンの境界、

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

において、バンドエネルギーが最小になるのは、 $\alpha = \left(\frac{1}{2}\right)^2 \times 3 = \frac{3}{4}$ の時なので、 $\alpha < \frac{3}{4} \times 6 = \frac{9}{2}$ となる (p, q, r) の組について考察すればよい。この条件を満たす (p, q, r) の組を、次のようにバンドに番号 n をつけて表す事にする。

$$\begin{aligned} n = 1: & (0, 0, 0) \\ n = 2: & (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1) \\ n = 3: & (-1, 0, 0), (0, -1, 0), (0, 0, -1) \\ n = 4: & (1, 1, 0), (1, 0, 1), (0, 1, 1) \\ n = 5: & (-1, -1, 0), (-1, 0, -1), (0, -1, -1) \\ n = 6: & (1, 1, 1) \\ n = 7: & (-1, -1, -1) \end{aligned}$$

それぞれのバンドエネルギーを ε_n と表記すると、計算の結果以下のようになる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 3u^2 \\ \varepsilon_2 &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \left\{ 3\left(u + \frac{1}{3}\right)^2 + \frac{8}{3} \right\} \\ \varepsilon_3 &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \left\{ 3\left(u - \frac{1}{3}\right)^2 + \frac{8}{3} \right\} \\ \varepsilon_4 &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \left\{ 3\left(u + \frac{2}{3}\right)^2 + \frac{8}{3} \right\} \\ \varepsilon_5 &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \left\{ 3\left(u - \frac{2}{3}\right)^2 + \frac{8}{3} \right\} \\ \varepsilon_6 &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 3(u+1)^2 \\ \varepsilon_7 &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 3(u-1)^2 \end{aligned}$$

この結果から、バンドの端が必ずしもゾーンの中心にくるわけではないということがわかる。尚、結晶ポテンシャルを考慮すると、バンド交差よりいくつかの縮退を解く事ができる。