

4-OPWの方法によるアルミニウムのW点近傍における 電子構造に関する計算

細 田 宏 樹

(愛媛大学教育学部物理学教室)

(平成4年4月27日受理)

Calculation on the Electronic Structure near the W-point in Aluminium by the 4-OPW Method

Hiroki HOSODA

Department of Physics, Faculty of Education,

Ehime University, Matsuyama 790, Japan

(Received April 27, 1992)

The sectional area S_k of the Fermi surface, the cyclotron effective mass m_c of conduction electrons and the gap energy E_g between the Fermi surface in the second Brillouin zone and that in the third Brillouin zone near the β -orbit in aluminium have been calculated by the 4-OPW method with the parameters determined by Joss and Monnier (1980). These values for the β -orbit perpendicular to the $[001]$ direction are obtained as $S_k = 18.48 \times 10^{-4} (2\pi/a)^2$, $E_g = 0$ meV and $m_c/m = 0.0545$, where a and m are the lattice constant of aluminium and the electronic rest mass, respectively. The results have been compared with the experimental data of de Haas-van Alphen effect and magnetic-breakdown oscillations. The period $\Delta(1/B) = 2.127 \times 10^{-2} \text{ T}^{-1}$ calculated from S_k consists with both experimental data, and the consistency suggests that the Fermi surface predicted by the 4-OPW method is similar in the shape to that in real crystals. On the other hand, the calculated values of E_g and m_c/m are smaller than the experimental ones, and the differences in E_g and m_c/m may come from the rounding and the fading of Fermi surface due to imperfections in real crystals, respectively.

はじめに

単純金属（非遷移金属）において，伝導電子の関わる諸性質は，自由電子に近い電子モデル（nearly-free-electron model : NFE モデル）^{1~3)} により説明されている．このモデルに属する直交化された平面波の方法（orthogonalized-plane-wave method : OPW の方法）は，マグネシウムおよびアルミニウムの現実に近いフェルミ面を単純な計算で得ることができる方法として提案されている．^{4,5)}

アルミニウムにおいては，結晶格子の周期ポテンシャルによるブラッグ反射の影響を4つの逆格子点まで取り入れた4-OPWの方法が有力な方法として確立しており，図1に示すフェルミ面の全体像が得られている．^{5~7)} このフェルミ面の計算に必要なパラメータは，低温で測定した帯磁率に現れる量子振動（ド・ハース-ファン・アルフェン効果 : dHvA 効果）の周期から評価したフェルミ面の断面積に合うように決定されたものであり，このことから，4-OPWの方法で得られたフェルミ面は形状において現実のものに近いと考えられる．しかし， \mathbf{k} 空間における等エネルギー面の形状においては現実のものに近くても，電子エネルギーの \mathbf{k} 依存性に関する伝導電子の有効質量などの物理量においては現実のものに近い保障はない．さらに一方では，4-OPWの方法で得られたフェルミ面モデルの弱点としては，4つの逆格子点から等距離にあるW点付近が考えられる．

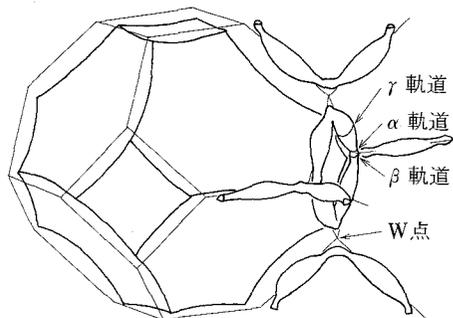


図1. アルミニウムのフェルミ面

そこで，本研究では，4-OPWの方法で得られたフェルミ面モデルの限界性について調べるために，W点付近にある第3ブリルアン帯にあるフェルミ面の断面積における極大値であるβ軌道の近傍で，フェルミ面の断面積，フェルミ面間のギャップ・エネルギーおよび伝導電子のサイクロトロン質量を4-OPWの方法により数値計算した．さらに，dHvA効果の実験結果だけでなく，W点近傍での電子構造に非常に敏感な高磁場磁気抵抗のマグネティック・ブレイクダウン (MB) 振動の実験結果とも比較した．

直交化された平面波 (OPW) の方法

NFE モデルでは，1つの電子に対する時間を含まないシュレーディンガー方程式：

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + W(\mathbf{r}) \right\} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

を解くことにより，金属の電子構造に関する情報を得ることができる．ここで， m , \hbar , $W(\mathbf{r})$, $\epsilon_{\mathbf{k}}$ および $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は，それぞれ電子の質量，プランク定数を 2π で割ったもの，結晶内の周期ポテンシャル，エネルギー固有値および電子状態を表す固有関数である．この $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を逆格子点 \mathbf{G}_j を波源とする平面波の関数 $|\mathbf{k} - \mathbf{G}_j\rangle$ で次のように展開し，解を求めることができる．

$$\phi^{\text{FE}}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j A_j |\mathbf{k} - \mathbf{G}_j\rangle \quad (2)$$

ここで、 A_j は、それぞれの平面波の振幅である。しかし、平面波による展開では解の収束が非常に遅いので、その収束を早くするために、OPWの方法では、パウリの排他律により伝導電子がイオン殻付近から排除されることを利用して、イオン殻内での電子状態を表す固有関数 $|b\rangle$ に直交するために必要な項を平面波に加え、OPWの関数 $|\text{OPW}_{\mathbf{k}}\rangle$ をつくる。

$$|\text{OPW}_{\mathbf{k}}\rangle = |\mathbf{k}\rangle - \sum_b |b\rangle \langle b|\mathbf{k}\rangle \quad (3)$$

この $|\text{OPW}_{\mathbf{k}}\rangle$ により $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を展開した関数：

$$\phi^{\text{OPW}}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j A_j |\text{OPW}_{\mathbf{k} - \mathbf{G}_j}\rangle \quad (4)$$

を、(1)式に代入し整理すると、

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + W^*(\mathbf{r}) \right\} \phi^{\text{FE}}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}} \phi^{\text{FE}}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

となり、 $\phi^{\text{FE}}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ に対する方程式が得られる。ここで、

$$W^*(\mathbf{r}) = W(\mathbf{r}) - \sum_b (\epsilon_b - \epsilon_{\mathbf{k}}) |b\rangle \langle b| \quad (6)$$

は、伝導電子が受ける見かけ上のポテンシャルであり、擬ポテンシャル (pseudopotential) と呼ばれている。(5)式は、左から $\langle \mathbf{k} - \mathbf{G}_i |$ を作用させると、形状因子：

$$V_{ij} = \langle \mathbf{k} - \mathbf{G}_i | W^*(\mathbf{r}) | \mathbf{k} - \mathbf{G}_j \rangle \quad (7)$$

を用いて、

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G}_i)^2 - \epsilon_{\mathbf{k}} \right\} A_i + \sum_{j \neq i} V_{ij} A_j = 0 \quad (8)$$

となり、振幅 A_i が自明でない解を持つための条件：

$$\det \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G}_i)^2 - \epsilon_{\mathbf{k}} \right] \delta_{ij} + V_{ij} (1 - \delta_{ij}) \right\} = 0 \quad (9)$$

から、 V_{ij} および $\epsilon_{\mathbf{k}}$ のパラメータに数値を与えると、 $\epsilon_{\mathbf{k}} = E_{\text{F}}$ (E_{F} : フェルミ・エネルギー) よりフェルミ面の形状 $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ を数値計算により求めることができる。

4-OPWの方法では、電子状態を表す固有関数を4つの逆格子点 $\mathbf{G}_0(000)$, $\mathbf{G}_1(111)$, $\mathbf{G}_2(11\bar{1})$, $\mathbf{G}_3(200)$ に対して展開し、(9)式を $\hbar^2/2m=1$ および $2\pi la=1$ (a : 格子定数) とする原子単位系で表した次の永年方程式が与えられている。

$$\begin{vmatrix} k^2 - \epsilon_k & V_{111} & V_{111} & V_{200} \\ V_{111} & (k - G_1)^2 - \epsilon_k & V_{200} & V_{111} \\ V_{111} & V_{200} & (k - G_2)^2 - \epsilon_k & V_{111} \\ V_{200} & V_{111} & V_{111} & (k - G_3)^2 - \epsilon_k \end{vmatrix} = 0 \quad (10)$$

ここで、形状因子 V_{111} , V_{200} およびフェルミ・エネルギー $E_F (= \epsilon_k)$ は、dHvA 効果の実験により得られたフェルミ面の断面積に合うように決定されている。⁵⁻⁷⁾

計 算 方 法

4-OPW の方法による一連のフェルミ面に関する計算において使用した各パラメータを、ボーア半径および水素原子における基底状態のエネルギーの絶対値を単位として次に示す。

$$\begin{aligned} \text{格 子 定 数: } a &= 7.6194 \\ \text{形 状 因 子: } V_{111} &= 0.01814 \\ &V_{200} = 0.05818 \\ \text{フェルミ・エネルギー: } E_F &= 0.85994 \end{aligned} \quad (11)$$

これらのパラメータは、Joss and Monnier (1980)⁷⁾ が、Coleridge and Holtham (1977)⁸⁾ による dHvA 効果の実験結果に合うように決定したものである。彼らの実験では、単結晶試料の結晶学的方位に対する磁場方向の精密な調整および格子定数のわずかな変化がフェルミ面に及ぼす影響についての検討がなされていることから、これらのパラメータは信頼度の高いものであると考えられるので本計算に使用した。

まず、 ϵ_k に E_F を代入し、ニュートン法により(10)式の解を求め、フェルミ面の位置 (k_x , k_y , k_z) を決定した。次に、フェルミ面の k_z 軸に対し垂直に切った断面積 S_k をシンプソン積分法により計算した。

伝導電子のサイクロトロン質量 m_c は、フェルミ面の断面積 S_k および伝導電子のエネルギー ϵ_k と次の関係にある。

$$m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{dS_k}{d\epsilon_k} \quad (12)$$

この関係式より、 $d\epsilon_k = 1 \text{ meV}$ として dS_k を計算し、 m_c を求めた。

最後に、フェルミ面間のギャップ・エネルギー E_g は、

$$\epsilon_k = E_F + E_g \quad (13)$$

と定義し、第2ブリルアン帯にあるフェルミ面と第3ブリルアン帯にあるフェルミ面が近接している位置 $(0.965059(2\pi/a), 0.409300(2\pi/a), k_z)$ で、ニュートン法により ϵ_k を計算し、(13)式により E_g を求めた。

計算結果および考察

第3ブリルアン帯にあるフェルミ面を k_z 軸 ([001] 方向) に対し垂直に切断したときの断面積を β 軌道近傍で計算し、その結果を図2に示す。 β 軌道 ($k_z=0$) において、断面積 $S_k = 18.48 \times 10^{-4} (2\pi/a)^2$ となり、 S_k は k_z が増加すると小さくなる。この減少は、断面積の極小値である α 軌道に近くなるためである。

S_k は、ランダウ準位がフェルミ準位を通過する周期 $\Delta(1/B)$ 、即ち dHvA 効果の周期と次の関係にある。

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar S_k} \quad (14)$$

ここで、 e は、電子の電荷である。この周期をさきに求めた S_k から計算し、その結果を図3に示す。 β 軌道に対する周期 $\Delta(1/B) = 2.127 \times 10^{-2} \text{ T}^{-1}$ は、dHvA 効果の実験結果との一致は言うまでもなく、横磁気抵抗の MB 振動の周期とも非常によく一致を示す。^{9,10)} このことは、4-OPW の方法で得られたフェルミ面は、その形状において現実のものに非常に近いことを示唆するものである。

次に、フェルミ面間のギャップ・エネルギーの計算結果を図4に示す。 β 軌道に対するギャップ・エネルギーは、 $E_g = 0 \text{ meV}$ であり、 k_z の増加に対し E_g はほぼ比例して増加する。この最小値 0 meV は、4-OPW の方法に含まれる面心立方格子の対称性により、第2ブリルアン帯にあるフェルミ面と第3ブリルアン帯にあるフェルミ面が β 軌道上の1点で接していることに起因する。実際には、スピン・軌道相互作用により縮退が解け、 1 meV 程度³⁾ の非常に小さいエネルギーギャップが完全結晶においてさえ存在すると考えられる。

このギャップ・エネルギーは、磁気抵抗の MB 振動の実験より、 45 meV が得られている。¹⁰⁾ この実験値が 4-OPW の方法による計算値より

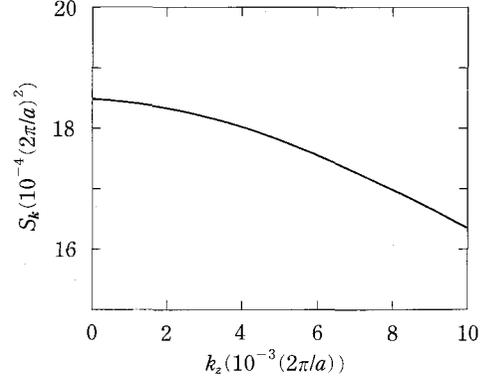


図2. β 軌道 ($k_z=0$) 近傍におけるフェルミ面の断面積

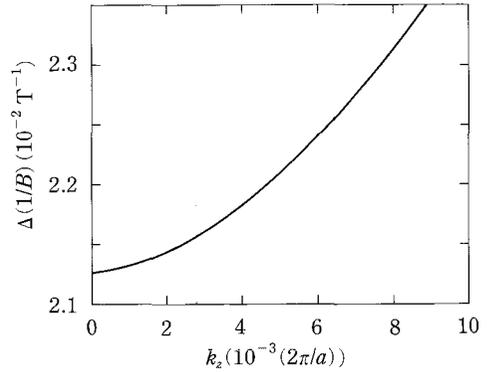


図3. フェルミ面の断面積 S_k から計算したランダウ準位がフェルミ準位を通過する周期 $\Delta(1/B)$

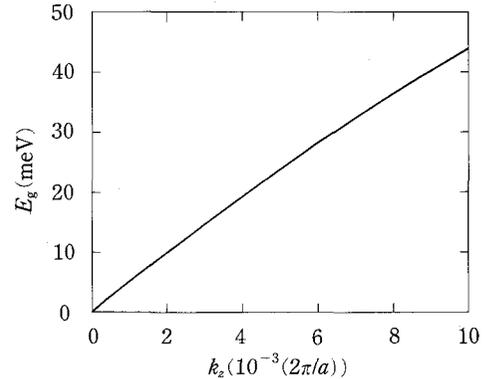


図4. フェルミ面間のギャップ・エネルギー

大きいことは、現実の単結晶に存在する転位に伴う歪場およびモザイク構造による結晶方位の乱れにより、結晶の対称性が破れ、 β 軌道近傍にあるフェルミ面の角が丸くなることより説明できる。このフェルミ面が丸くなることは、ギャップ・エネルギーが変形によりさらに増大する¹⁰⁾ ことから示唆されるものである。

伝導電子のサイクロトロン質量 m_c を計算し、それを電子の静止質量 m で割った値を図5に示す。 β 軌道に対する値は $m_c/m=0.0545$ であり、 m_c/m は k_z と共に増加する。さらに γ 軌道に対し、 $m_c/m=0.121$ を得た。一方、dHvA 効果の実験より、 β 軌道および γ 軌道に対し、それぞれ $m_c/m=0.102\pm 0.006$ および 0.180 ± 0.004 が得られている。¹¹⁾ 一般に実験値が計算値より大きいことは、電子・フォノン相互作用により説明されており、その強調因子として 1.48 が得られている。¹²⁾ γ 軌道については、計算値に対する実験値の比 1.49 はその強調因子に対し良い一致がある。しかしながら、 β 軌道については、この比 1.87 はその強調因子以上に大きい。このことは、 β 軌道がブリルアン帯の境界面の交わるW点に近く、格子定数の変化に非常に敏感である⁸⁾ ため、結晶内部に存在する転位の歪場およびモザイク構造による結晶方位の乱れの影響を強く受け、 β 軌道の近傍においてフェルミ面の輪郭が、フォノンによる効果に加え、さらにぼけることを示唆するものと考えられる。

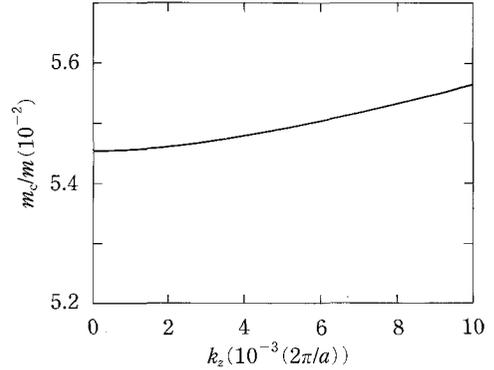


図5. 電子の静止質量 m に対する伝導電子のサイクロトロン質量 m_c の比

ま と め

アルミニウムのW点付近にある β 軌道の近傍でフェルミ面の断面積 S_k 、フェルミ面間のギャップ・エネルギー E_g および電子の静止質量 m に対する伝導電子のサイクロトロン質量 m_c の比 m_c/m を 4-OPW の方法により計算し、 $[001]$ 方向に垂直な β 軌道に対しそれぞれ $S_k=18.48 \times 10^{-4} (2\pi/a)^2$ 、 $E_g=0$ meV および $m_c/m=0.0545$ を得た。これらの結果を dHvA 効果およびMB振動の実験結果と比較した。 S_k から求めたこの振動の周期が実験値と一致した。このことは、4-OPW の方法で得られたフェルミ面が現実の結晶のフェルミ面と大まかな形状においては良く似ていることを示唆するものである。しかしながら、 E_g および m_c/m においては、実験値が計算値より大きく、さらにそれぞれについてスピン・軌道相互作用および電子・フォノン相互作用を考慮してもなお大きい。これらの差は、現実の結晶内部に存在する転位など結晶格子の歪を伴う格子欠陥およびモザイク構造による結晶方位の乱れなどの結晶の不完全性に起因し、 β 軌道近傍においてフェルミ面の角が丸くなり、さらにその輪郭がぼけることを示唆するものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) J. M. Ziman: *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge Univ., Cambridge, 1972), 2nd ed.
- 2) 村尾 剛: 固体物理学 (共立出版, 1985).
- 3) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, New York, 1986), 6th ed.
- 4) J. B. Ketterson and R. W. Stark: *Phys. Rev.* **156** (1967) 748.
- 5) N. W. Ashcroft: *Philos. Mag.* **8** (1963) 2055.
- 6) J. R. Anderson and S. S. Lane: *Phys. Rev.* **B2** (1970) 298.
- 7) W. Joss and R. Monnier: *J. Phys.* **F10** (1980) 9.
- 8) P. T. Coleridge and P. M. Holtham: *J. Phys.* **F7** (1977) 1891.
- 9) H. Hosoda, Y. Ueda and T. Kino: *J. Phys. Soc. Jpn.* **56** (1987) 2858.
- 10) H. Hosoda: *J. Sci. Hiroshima Univ.* **A55** (1991) 115.
- 11) C. O. Larson and W. L. Gordon: *Phys. Rev.* **156** (1967) 703.
- 12) N. W. Ashcroft and J. W. Wilkins: *Phys. Lett.* **14** (1965) 285.