

半導体物理学 その9

勝本信吾

東京大学 理学系研究科・物性研究所

2016年6月19日

第3章 ヘテロ接合と量子2次元構造

今回は、電子あるいは正孔の2次元系を作り出すための手法を、ヘテロ接合を中心にお話したい。ヘテロ接合の $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 摂動を用いた扱いについては秋山先生の講義にて詳しく触れていると思うので、ここで再訪することはない。ごく平たく言うと、ブロッホ波動関数のうち、格子周期関数部分をエネルギーバンド構造として残りの平面波部分を包絡関数とし、ヘテロ接合問題を包絡関数のポテンシャル問題にマップする。この時、包絡関数の接続条件が微妙であって、本来の波動関数とは異なる場合があるので注意を要する。

3.1 ヘテロ接合

3.1.1 包絡関数 (レビュー)

ヘテロ接合を考える際の基本概念の1つが包絡関数である。すでに、秋山先生の講義において包絡関数のヘテロ接合面での接合について $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 摂動を使った詳しい議論を行っているので、ここでは簡単にコンセプトのおさらいをしておく。ブロッホ型の波動関数 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ ($u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は格子周期関数) を考える。 n はバンド指数である。バンド端付近では、結晶格子に特有なバンド構造などを反映しているのは主に格子周期関数 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 部分であり、平面波部分はこれら格子周期関数の波打ちを表している。結晶中に何らかの空間的局所構造があったとすると、それは $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を変化させ、平面波部分への影響は、あたかも局所構造によってポテンシャルが生じたかのように見ることができる。そこで、「平面波部分」を改めて「波動関数」だと思えば、これを量子力学のポテンシャル問題と捉えることができる。この「平面波部分」に相当するのが包絡関数である。バンド構造の計算など色々と面倒なことがあるヘテロ接合であるが、ポテンシャル問題に繰り込んでしまえば話は大変簡単になる。

今、結晶格子のハミルトニアン \mathcal{H}_0 に摂動ポテンシャル $U(\mathbf{r})$ が加わったとする。この系の固有状態を $\eta(\mathbf{r})$ と書いて

$$[\mathcal{H}_0 + U(\mathbf{r})]\eta(\mathbf{r}) = E\eta(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

とする。 $\eta(\mathbf{r})$ をブロッホ関数 $|n, \mathbf{k}\rangle$ で展開して

$$\eta(\mathbf{r}) = \sum_{n, \mathbf{k}} f(n, \mathbf{k}) |n, \mathbf{k}\rangle \quad (3.2)$$

とし、(3.1)へ代入して $\langle n', \mathbf{k}' |$ を作用させ、次が得られる。

$$[E_0(n', \mathbf{k}') - E]f(n', \mathbf{k}') + \sum_{n, \mathbf{k}} \langle n', \mathbf{k}' | U | n, \mathbf{k} \rangle f(n, \mathbf{k}) = 0. \quad (3.3)$$

$u_{n\mathbf{k}}$ は余り \mathbf{k} に強くは依存しない、として、 $u_{n0}(\mathbf{r})$ で代用し、バンド間の混じりも無視できるとすると、

$$\eta_n(\mathbf{r}) = u_{n0} \sum_{\mathbf{k}} f(n, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \equiv u_{n0} f_n(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

のように書ける. この $f_n(\mathbf{r})$ が包絡関数 (envelope function) であり, $U(\mathbf{r})$ の効果を取り込むためにブロッホ関数の平面波部分を足し上げたもの (形式的には逆フーリエ変換) である. (3.3) から, n' を省略して

$$\frac{\hbar^2 k'^2}{2m^*} f(\mathbf{k}') + \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = E f(\mathbf{k}'). \quad (3.5)$$

これを両辺逆フーリエ変換する. 左辺第2項が畳み込みになることに注意すると

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} + U(\mathbf{r}) \right] f(\mathbf{r}) = E f(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

となり, 有効質量を持つ粒子のポテンシャル $U(\mathbf{r})$ 中の運動を記述する Schrödinger 方程式に帰着する. これを**有効質量近似** (effective mass approximation) と呼ぶ.

3.1.2 ヘテロ接合のアンダーソンモデル

(3.6) は固体中に結晶周期ポテンシャル以外の空間構造がある時, 有効質量を持つ粒子のポテンシャル問題として扱える, というもので, ポテンシャルがないか変化が緩やかな場合包絡関数は平面波となり, 自由粒子である. pn 接合で結晶内電場について, バンドギャップを維持しながら電場分だけバンドが傾斜している, という硬いバンドのモデル*1を採用したのも, この有効質量近似に立脚している.

ヘテロ接合に対して, このような近似が使えるか, どのように使うか, についても秋山教授の講義で扱った. 一般にヘテロ接合面では本来格子周期関数 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ に変化があるため, 上の近似を適用しにくい. 仮にこれを繰り返り込んだとして, ヘテロ接合は界面が極めてシャープで1-2原子層程度で物質が変化するため, 広範囲の \mathbf{k} で足し上げる必要があり, $u_{n\mathbf{k}}$ を u_{n0} で置き換えることも問題となる. 結論としては, ヘテロ接合を形成する物質及びその組み合わせに依存する. GaAs/Al_xGa_{1-x}As の組み合わせの場合, 界面に階段ポテンシャルができていて, 初等量子力学でやるように界面で包絡関数とその導関数が連続, という条件で解くことで良い近似が得られることがわかっている. 一般には, 包絡関数・導関数は必ずしも界面で連続にならないが, 組み合わせに特有な規則を科すことで, 類似の扱いができることが多い.

以上から, ヘテロ接合面では伝導帯, 価電子帯に不連続が生じていてバンドギャップや有効質量は接合面まで変化しない, ホモ pn 接合と類似の硬いバンドのモデルを考えることが多い. このような「バンド」に詰める1電子の波

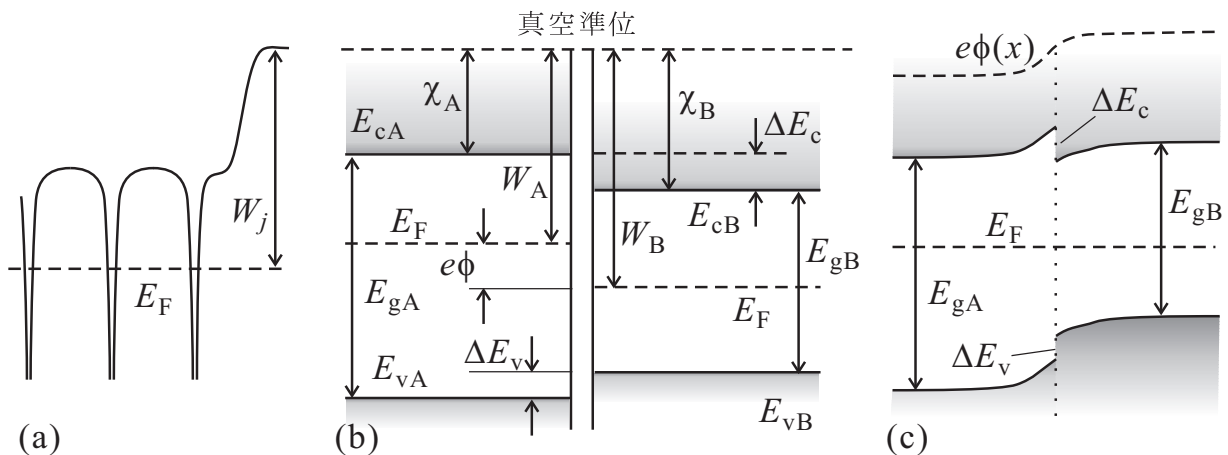


図 3.1 半導体接合の簡単なモデル. (a) 周期ポテンシャルが途切れる表面から電子を取り出す「仕事関数」 W_j . (b) 電子親和力 $\chi_{A,B}$ が固定と考えた時のバンドの位置関係. (c) 左右で E_F を一致させるために電荷移動が生じ空間電荷により界面電場が生じバンドの曲がりが見れる.

*1 Rigid band model という用語は, 固体物理ではむしろ合金のバンド構造を議論する時にバンドの混ぜ合わせが可能, というような近似を指すのに使われる.

動関数として包絡関数 (有効質量近似) を考え、接合面でのバンド不連続を包絡関数に対する段階的なポテンシャルとする。

このモデルで次に考えなければならないのは、特定の半導体の組み合わせを持ってきたとき、伝導帯、価電子帯の不連続 ΔE_c , ΔE_v はどうなるか、ということである。半導体 A, B に対してバンドギャップがそれぞれ E_{gA} , E_{gB} とわかっていたとすると、

$$E_{gB} - E_{gA} = \Delta E_c + \Delta E_v$$

であるから、もう1つの条件によりこの2つを得ることができる。この問題に対して、バルクのバンド構造も良くわかっていたいなかった時代に実験値から現象論的にバンド不連続を求める提案をしたのが、図 3.1 に示したアンダーソン則と呼ばれるものである。伝導帯にいる電子を何らかの方法で励起することで結晶外に取り出す際に電子親和力 χ_A , χ_B が必要である (これらは例えば光照射下で光電子のエネルギーを調べることで測定できる) が、真空中の電子のエネルギーは共通であるはずだから、

$$\Delta E_c = \chi_B - \chi_A.$$

それぞれの E_F の位置がわかれば、その一致の条件から図 3.1(c) のようにバンドダイアグラムを描くことができる。

多くの実験から、 ΔE_c , ΔE_v を固定する階段ポテンシャルモデルは広範囲の条件で良く成立する近似であるが、 ΔE_c などの値は、アンダーソン則からはかなりずれている。アンダーソン則以外に、共通アニオン則、表面準位則、など様々な簡便則が考えられているが、並進対称性を破る界面の状態計算は現在でも簡単で精度の高い方法がなく、大規模な第一原理計算を要する。実験からこれを求める一例は後で示すことにする。

3.1.3 ヘテロ接合のタイプ

ヘテロ接合には、図 3.2 に挙げた 3 つのタイプが考えられる。代表的なヘテロ接合である GaAs-Al_xGa_{1-x}As では、(a) の type I が実現しており、Al_xGa_{1-x}As で GaAs を挟むと、電子でも正孔でも GaAs 側が量子井戸となる。一方、GaSb と狭ギャップの InAs を接合すると、(c) の type III となり、InAs の伝導帯と GaSb の価電子帯がオーバーラップして接合部分でギャップが消失する。GaSb 側に Al を混晶して、ギャップを大きくすると価電子帯トップの位置が下がって例えば InAs/Al_{0.4}Ga_{0.6}Sb などでは (b) の type II となり入れ子構造になる。

3.2 ヘテロ接合の形成

3.2.1 エピタキシャル成長

ヘテロ接合の形成法として一般的なものは、秋山教授の講義ですでに述べたエピタキシャル成長である。エピタキシャル成長には、大別して、液相、気相、真空蒸着法がある。このうち液相法は、材料物質の熔融状態から結晶基板への析出を用いており、熱平衡に近い速くして良質な結晶の成長が可能である一方、急峻な界面が得にくい問題

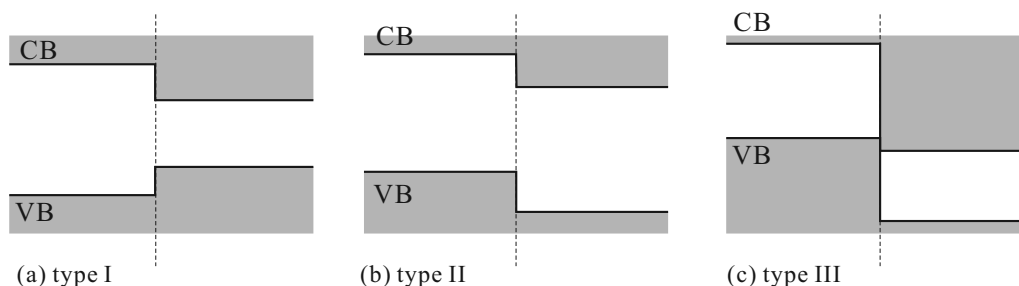


図 3.2 ヘテロ接合の 3 つのタイプ. (a) type I. 通常型. 伝導帯 (CB), 価電子帯 (VB) 共に狭ギャップ側がそれぞれ電子, 正孔のポテンシャルが低くなる. (b) type II. 入れ子型. 片方が電子のポテンシャルが低く, 正孔のポテンシャルが高くなる. (c) type III. ギャップ消失型. 一方の伝導帯が他方の価電子帯に接続し, バンドギャップがなくなっている.

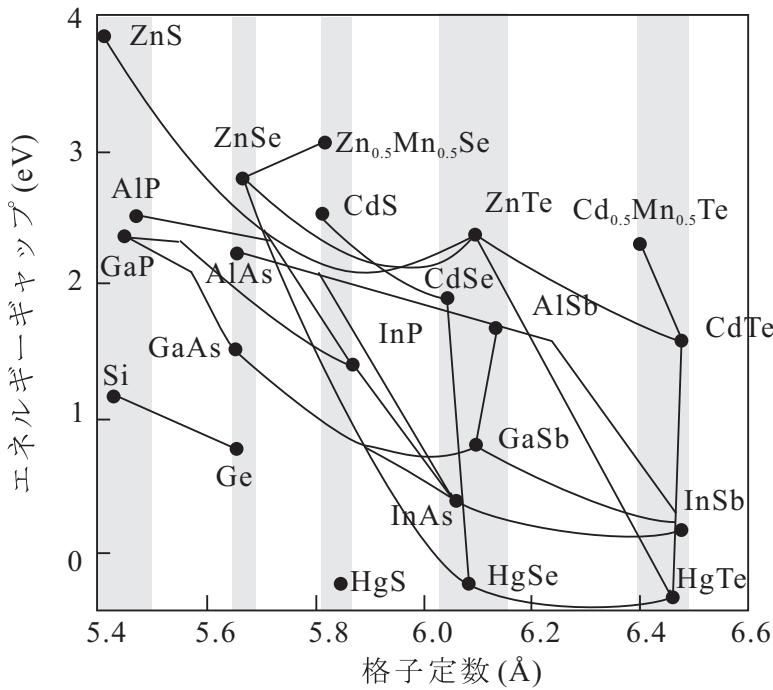


図 3.3 II-VI 族, III-V 族, IV 族半導体について格子定数とエネルギーギャップをプロットしたもの. 点を結ぶ線は, これらの間の混晶半導体を取り得る位置を示している. 縦の灰色の帯は, 格子整合が良好でヘテロ接合の可能性があるグループを示す.

があり, 膜厚等の精密な制御が必要な場合, 後二者を使うのが一般的である.

ヘテロ接合面を形成する際に重要になるのが, 結晶形の整合と格子整合 (lattice matching) である. 図 3.3 は, 一部の化合物半導体, 元素半導体 (一部は半金属) について格子定数とエネルギーギャップをプロットしたもので, これらはブラベー格子は FCC で結晶形はほぼ同じである. 灰色の帯で, 格子定数が近くてヘテロ接合の形成が比較的容易なグループを示している (グループ内でどの組み合わせも積層可能というわけではない). GaN 系の半導体のヘテロ接合も重要であるが, ウルツ鉱構造 (六方晶系) であることや高温加熱が必要なことから, 窒化物系でヘテロ構造を形成することが多い.

格子不整合がある程度大きい場合でも, 一定の膜厚までは界面転位が発生することなく成長する. これを, 転位に集中する歪弾性エネルギーと膜全体の収縮展張による弾性エネルギーの競合点で与えるのが **Matthews の臨界膜厚** (Matthews' critical thickness) である [2]. 実際の結晶成長時には何らかの非平衡性があり, 常に自由エネルギー最低点を実現する断熱変化が生じているわけではないので, これは目安に過ぎない. また, 結晶成長時には基板を比較的高温に保つ必要があることが多く, 熱膨張係数の違いから転位や歪が発生するなど, ヘテロ接合形成時に考える必要のある問題は非常に多い [3].

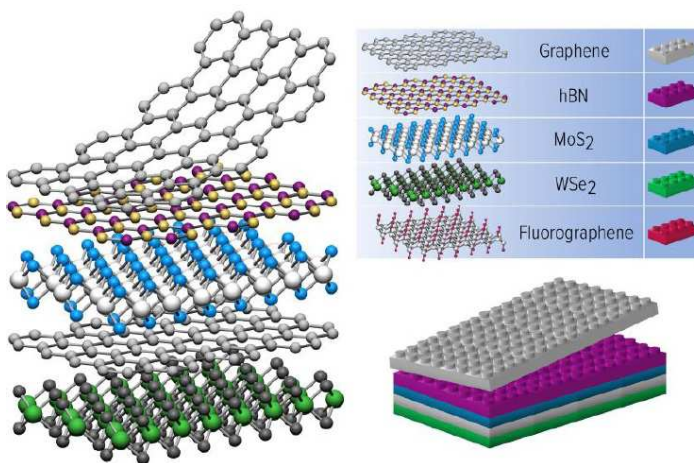


図 3.4 ファン・デル・ワールス ヘテロ構造の概念図. 様々な 2 次元物質を積み重ねて作製.

3.2.2 ファン・デル・ワールス ヘテロ構造

上記とやや異なるヘテロ構造として、ファン・デル・ワールス ヘテロ構造が注目されている [4]. これは、図 3.4 のように、グラフェンのような 2 次元物質 (グラフェンについては、ヘテロ接合以外の 2 次元電子系として後で紹介する) を積み重ねて作るものである. CVD のようなエピタキシャル成長法を用いる場合もあるが、劈開剥離で作った 2 次元物質層を機械的に積み重ねることで高品質のヘテロ構造が得られることもあり、全く新しいヘテロ構造形成法が現れる可能性がある.

3.3 量子井戸

2 枚のヘテロ接合に挟まれてできたポテンシャルのくぼみが量子井戸 (quantum well) である. 初等量子力学以来おなじみの問題であるが、半導体ヘテロ接合によって学生の練習問題から現実になったとも言える.

3.3.1 量子井戸内準位 (レビュー)

量子井戸幅を L , ポテンシャル障壁の高さを V_0 に取る. $x \leq -L/2$, $L/2 \leq x$ の領域 (井戸外) での Schrödinger 方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2 d^2}{2m dx^2} + V_0 \right] \psi = E\psi \quad (3.7)$$

であるから, $\kappa \equiv \sqrt{2m|E - V_0|}/\hbar$ と置くと, $C_{1,2}$, $D_{1,2}$ を (領域ごとに異なる) 定数として, 井戸外では

$$\psi(x) = \begin{cases} C_1 \exp(i\kappa x) + C_2 \exp(-i\kappa x) & E \geq V_0 \\ D_1 \exp(\kappa x) + D_2 \exp(-\kappa x) & E < V_0 \end{cases} \quad (3.8)$$

である.

粒子が井戸を飛び出す運動エネルギーを持っておらず, 概ね井戸内に留まっている $E < V_0$ の場合, $x \rightarrow \pm\infty$ で波動関数が有限でなければならないから,

$$L/2 < x \text{ で } D_1^+ = 0, \quad x < -L/2 \text{ で } D_2^- = 0$$

である. 肩の土は x の正負の領域を区別するためにつけた. ここで, 不連続境界 $x = \pm L/2$ での接続条件を適用する. 井戸内の波動関数は, C_1 , C_2 を定数として,

$$\psi = C_1 \exp(ikx) + C_2 \exp(-ikx), \quad k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (3.9)$$

と平面波で表される. 簡単のため井戸内外で有効質量 m に変化はないとした. 接合面での値の連続, x に関する 1 階微分の連続より

$$\begin{aligned} \text{値の連続} & \begin{cases} C_1 \exp(ikL/2) + C_2 \exp(-ikL/2) = D_2^+ \exp(-\kappa L/2) \\ C_1 \exp(-ikL/2) + C_2 \exp(ikL/2) = D_1^- \exp(-\kappa L/2) \end{cases} \\ \text{微分の連続} & \begin{cases} ikC_1 \exp(ikL/2) - ikC_2 \exp(-ikL/2) = -\kappa D_2^+ \exp(-\kappa L/2) \\ ikC_1 \exp(-ikL/2) - ikC_2 \exp(ikL/2) = \kappa D_1^- \exp(-\kappa L/2) \end{cases} \end{aligned}$$

が要求される. 以上から定数を消去すると, 次の条件が得られる.

$$\begin{aligned} \exp(2ikL) &= \left(\frac{\kappa - ik}{\kappa + ik} \right)^2 = \exp\left(-4i \arctan \frac{k}{\kappa}\right), \\ \therefore kL &= -2 \arctan \frac{k}{\sqrt{\kappa_0^2 - k^2}} + n\pi, \quad \kappa_0^2 \equiv \frac{2mV_0}{\hbar^2}, \quad n = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (3.10)$$

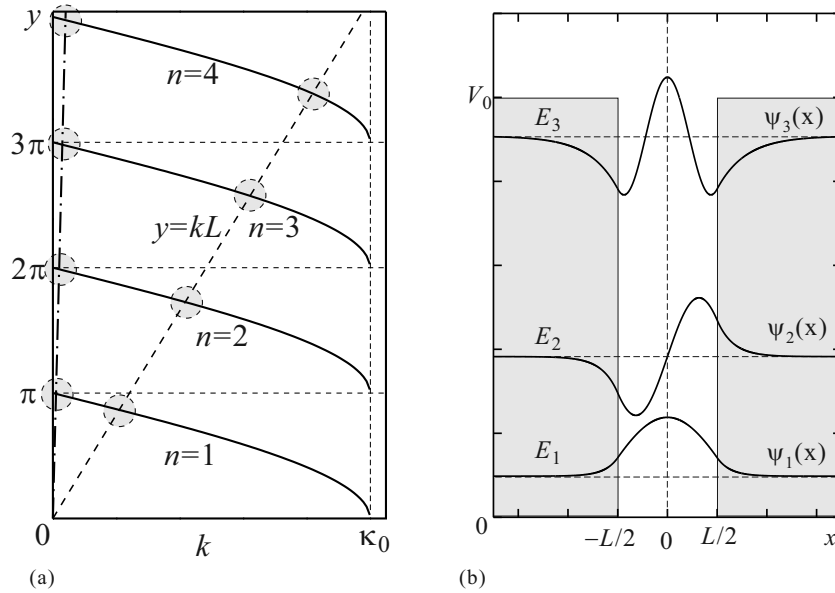


図 3.5 (a) 式 (3.10) の条件を満たす k を求めるためのプロット. k の関数として, $-2\arctan(k/\kappa) + n\pi$ と kL とを描くと, 交点の k の値が (3.10) を満たすものである. (b) $l = 8$ の条件下で得られた $n = 1, 2, 3$ の束縛固有状態を描いたもの. ベースラインはそれぞれ V_0 で測った固有エネルギー $E_{1,2,3}$. (左のグラフとは条件が異なり, 解は 3 つだけである.)

kL を正の値に取る (解には $-k$ も同等に含まれるため一般性が保たれる) こととし, $\arctan(x)$ ($\tan(x)$ の逆関数) の値を 0 と $\pi/2$ の間に制限する. 図 3.5(a) のように, $-2\arctan(k/\sqrt{\kappa_0^2 - k^2}) + n\pi$ と kL との 2 種類の曲線 (直線) の交点の k が (3.10) を満たす値である. 障壁高さ無限大の場合から容易に類推されるように, n が偶数の場合がパリティが奇, 奇数の場合がパリティが偶の状態に対応している.

この交点の解を $l = 8$ の場合について数値的に求めてこれから波動関数の形を計算して描いたのが図 3.5(b) である.

3.3.2 量子井戸光吸収

本講義では光物性には原則踏み込まないことにしているが, 量子井戸の光吸収についてちょっとだけ見ておく. 量子井戸に垂直に z 軸を取り, 量子井戸内の電子・正孔の包絡関数を, $\phi_e(z)$, $\phi_h(z)$, とすると,

$$\left. \begin{aligned} \psi_e(\mathbf{r}) &= \phi_e(z) \exp(i\mathbf{k}_{xy} \cdot \mathbf{r}_{xy}) u_c(\mathbf{r}), \\ \psi_h(\mathbf{r}) &= \phi_h(z) \exp(i\mathbf{k}_{xy} \cdot \mathbf{r}_{xy}) u_v(\mathbf{r}). \end{aligned} \right\} \quad (3.11)$$

u_c , u_v はブロッホ関数の内の格子周期関数で $\mathbf{k} = 0$ で代替している. 直接遷移の場合のバンド間光学遷移確率は

$$\langle u_c(\mathbf{r}) | \nabla | u_v(\mathbf{r}) \rangle \int_{-\infty}^{\infty} dz \phi_e(z)^* \phi_h(z) \quad (3.12)$$

に比例する. この後半の積分部分は, 障壁高さが無限大で包絡関数部分が $\sin(n\pi z/L)$, $\cos(l\pi z/L)$ ($n, l = 1, 2, \dots$) となる場合, 電子包絡関数と正孔包絡関数とで \sin , \cos および指数 n , l すなわち, 量子井戸内の離散準位指数が一致している時にだけゼロでない値を取り, 離散準位指数が同じ状態間でのみ光吸収が生じる. そのエネルギーは

$$E = E_g + \Delta E_n^{(eh)} + \frac{\hbar^2}{2\mu} k_{xy}^2 \quad (3.13)$$

である. $\Delta E_n^{(eh)}$ は n 番目の量子化準位の電子正孔のエネルギーを加算したものの, $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ は換算質量である. 最後の項は, 2次元系の状態密度に対応して, $\Delta E_n^{(eh)}$ で吸収が生じた後, 連続的な吸収が生じることを示している.

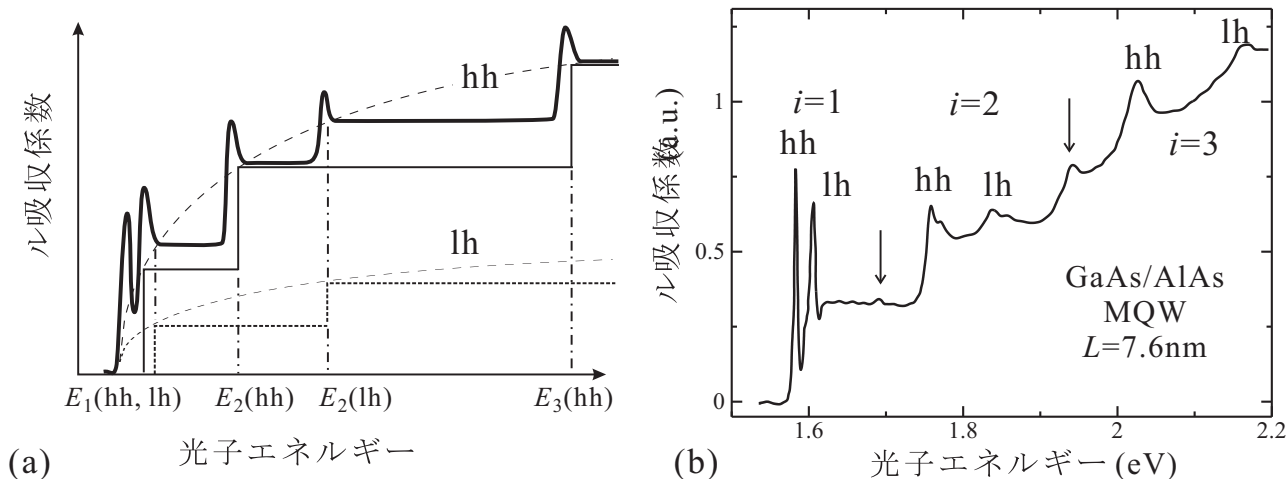


図 3.6 (a) 量子井戸の結合状態密度と励起子を考慮した吸収係数の模式図. 同じ量子数の電子・正孔波動関数間のみ遷移可能と近似し, 重い正孔, 軽い正孔に分けて描いた. (b) 井戸幅 7.6nm の AlAs/GaAs 量子井戸を 40 層並べた系で吸収係数を測定した結果. 測定温度は 6K. 矢印で示したように, 障壁高さが有限なことによる異なる量子数間の遷移による励起子ピークも現れている.

2次元系の状態密度は, $E = (\hbar^2/2m^*)k^2$, $n = \pi k^2/(2\pi)^2 = (E/4\pi)(2m^*/\hbar^2)$ より

$$\frac{dn}{dE} = \frac{m^*}{2\pi\hbar^2} H(E) \quad (H(x) : \text{Heaviside function}) \quad (3.14)$$

で, 定数であるから, (3.13) と合わせて, 段階的な吸収が期待される.

励起子は, 光吸収においては基礎吸収端よりも低エネルギー側の吸収ピークとして現れる. その様子を, 図 3.6(a) に量子井戸の場合に模式的に描いた. $n = 0$ の基底状態のみが現れる場合を考えている. また, 障壁が十分高く, サブバンド量子数の異なる電子正孔波動関数の結合状態密度は存在しないとしている. 図 3.6(b) は, 井戸幅 7.6nm の AlAs/GaAs 量子井戸についての実験結果である. (3.14) の 2次元の状態密度を反映した段階的な吸収係数の変化の上に, hh, lh など示したような励起子吸収ピークが明瞭に現れている. また障壁高さが有限なために生じる異なる量子数間の遷移によるピークも見られる. 低次元化の影響は, 束縛エネルギーの増大に伴い, 励起子吸収ピークが吸収端より明瞭に低エネルギー側に離れること, 比較的高温までピークが観測されることなどに現れる.

以上から, これらの光吸収を調べることで, バンド不連続 ΔE_c , ΔE_v が実験的に求められることがわかる. GaAs-Al_xGa_{1-x}As の組み合わせで, 非常に初期の測定では試料の質のためか, lh と hh ピークが分離して現れず, このため, ΔE_v が非常に小さくて lh 準位が収容できないと解釈され, $\Delta E_c : \Delta E_v = 85 : 15$ とされていた時期もあったが, その後, この系では $\Delta E_c : \Delta E_v = 57 : 43$ が良く合う経験則であることが確かめられている.

3.4 量子障壁

量子井戸ポテンシャルをひっくり返したものが量子障壁ポテンシャル (quantum barrier potential) であり, 量子井戸で井戸内の束縛状態を主に問題にしたのに対し, ひっくり返し状態として対応する共鳴散乱 (resonant scattering) 状態に特異なトンネル現象が現れる.

3.4.1 転送行列

図 3.8(a) のように, ある領域 Q を考え, そこへ左から入射する波数 k の波動関数 $A_1(k)$ と右へ放射する波動関数 $A_2(k)$, ちょうどその逆の $B_2(k)$, $B_1(k)$ を考えよう. ここで, 左右の領域は 1次元自由空間と考え, 運動量保存により k は共通に取る. この時添え字の 1,2 は, 図の「境界 1, 2」での波動関数の値であることを意味する.

幅 L , 高さ V_0 の矩形障壁の場合を具体的に計算する. 障壁内の波動関数を $V_i(\kappa) + W_i(\kappa)$ とする. V, W はそれ

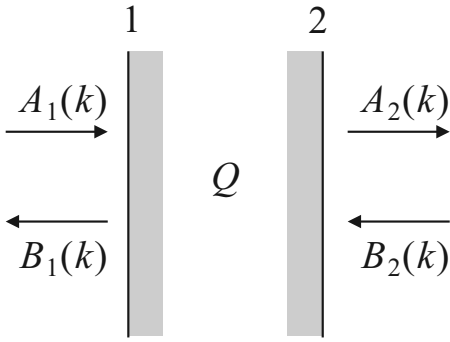


図 3.7 転送行列の概念図.

ぞれ $e^{-\kappa x}$, $e^{\kappa x}$ に対応し, $\partial V_i/\partial x = -\kappa V_i$, $\partial W_i/\partial x = \kappa W_i$ である. また, 添え字の i は上と同様, 空間位置を表し, 1, 2 を障壁の左右端にとると

$$V_2 = V_1 e^{-\kappa L}, \quad W_2 = W_1 e^{\kappa L}$$

となる. これを用いて, 境界 1, 2 での接続条件を書き下ろすと, $\partial A_{1,2}/\partial x = ikA_{1,2}$, $\partial B_{1,2}/\partial x = -ikB_{1,2}$ であるから,

$$A_1 + B_1 = V_1 + W_1, \quad A_2 + B_2 = e^{-\kappa L}V_1 + e^{\kappa L}W_1, \quad (3.15)$$

$$ik(A_1 - B_1) = \kappa(-V_1 - W_1), \quad ik(A_2 - B_2) = \kappa(-e^{-\kappa L}V_1 + e^{\kappa L}W_1) \quad (3.16)$$

となる. $A \sim V$ の k , κ 依存性の表記は省略した.

まず V_1 , W_1 を消去し, 次いで (A_2, B_2) を (A_1, B_1) で表す形にすると, 線形方程式であるから, 行列形式で

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} \equiv M_T \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}, \quad (3.17)$$

と書くことができ, 行列 $\{m_{ij}\}$ は

$$\begin{cases} m_{11} = \left[\cosh(\kappa L) + i \frac{k^2 - \kappa^2}{2k\kappa} \sinh(\kappa L) \right], \\ m_{12} = -i \frac{k^2 + \kappa^2}{2k\kappa} \sinh(\kappa L), \\ m_{21} = m_{12}^*, \quad m_{22} = m_{11}^*, \end{cases} \quad (3.18)$$

と与えられる.

M_T の形はもちろんポテンシャルによって変化するが, (3.17) のような行列形式で表現できることはシュレディンガー方程式の線形性から一般に成立する. M_T を**転送行列** (transfer matrix) と呼ぶ.

式 (3.18) で M_T が $m_{21} = m_{12}^*$, $m_{22} = m_{11}^*$ の形になったのは, 系が時間反転に対して対称であることと, ポテンシャルが左右対称であることによる.

$B_2 = 0$ として, 入射波 A_1 に対する透過波 A_2 と反射波 B_1 の比を求めると, (3.17), (3.18) より直ちに

$$t \equiv \frac{A_2}{A_1} = \frac{|m_{11}|^2 - |m_{12}|^2}{m_{11}^*} = \frac{1}{m_{11}^*} = \frac{2ik\kappa}{(k^2 - \kappa^2) \sinh(\kappa L) + 2ik\kappa \cosh(\kappa L)}, \quad (3.19)$$

$$r \equiv \frac{B_1}{A_1} = -\frac{m_{21}}{m_{22}} = \frac{(k^2 + \kappa^2) \sinh(\kappa L)}{(k^2 - \kappa^2) \sinh(\kappa L) - 2ik\kappa \cosh(\kappa L)} \quad (3.20)$$

が得られる. t , r をそれぞれ**複素透過振幅** (imaginary transmission coefficient), **複素反射振幅** (imaginary reflection coefficient) と呼ぶ.

$$\text{透過率} : T = |t|^2, \quad \text{反射率} : R = |r|^2, \quad |t|^2 + |r|^2 = 1 \quad (3.21)$$

であり, 転送行列 M_T は

$$M_T = \begin{pmatrix} 1/t^* & -r^*/t^* \\ -r/t & 1/t \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

と表すことができる.

3.4.2 二重障壁の透過

図 3.8 の二重障壁ポテンシャルの透過率を求める。量子井戸と量子障壁は互いに「さかさま」の関係にあったが、2重障壁はその中間の構造と見ることができる。境界を 1~4 と置き、各境界での波動関数を A_{1-4} , B_{1-4} とする。左側の障壁は前節と同じであるから、(3.18) が使える。次に、障壁の間の井戸状になった部分であるが、ここでは波の進行に伴い、位相因子 $\exp(ikW)$ だけが波動関数について次の障壁に入射するので転送行列として

$$M_W = \begin{pmatrix} \exp(ikW) & 0 \\ 0 & \exp(-ikW) \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

と書くことができる。最後に右の障壁は、左と全く同じである。転送行列は空間座標の原点によらない形に書かれていたので、 M_T をそのまま使うことができる。

2重障壁全体の転送行列 M_{DW} は定義から明らかなように

$$M_{DW} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{ikW} & 0 \\ 0 & e^{-ikW} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

と全体の積の形となる。

透過率を求めると、(3.24) より

$$T_{11} = m_{11}^2 \exp(ikW) + |m_{12}|^2 \exp(-ikW) \quad (\because m_{12} = m_{21}^*)$$

である。障壁が 2 枚あることによる干渉効果は、第 2 項に現れている。 m_{11} の偏角を φ として $m_{11} = |m_{11}| \exp(i\varphi)$ と書くと、

$$\begin{aligned} T_{11}T_{11}^* &= (|m_{11}|^2 e^{2i\varphi} e^{ikW} + |m_{12}|^2 e^{-ikW})(|m_{11}|^2 e^{-2i\varphi} e^{-ikW} + |m_{12}|^2 e^{ikW}) \\ &= (|m_{11}|^2 - |m_{12}|^2)^2 + 2|m_{11}|^2 |m_{12}|^2 (1 + \cos(2(\varphi + kW))) \\ &= 1 + 4|m_{11}|^2 |m_{12}|^2 \cos^2(\varphi + kW) \end{aligned}$$

となる。これより、透過率が

$$T = \frac{1}{|T_{11}|^2} = \frac{1}{1 + 4|m_{11}|^2 |m_{12}|^2 \cos^2(\varphi + kW)} \quad (3.25)$$

と計算される。(3.18) と合わせて、透過率が得られたことになる。

図 3.9(a) に障壁幅と井戸幅の関係を $W = 2L$ に固定し、様々な L について透過率 T のエネルギー依存性を示した。 L は $l \equiv (\sqrt{2mV_0}/\hbar)L$, E は $\epsilon \equiv E/V_0$ として無次元化している。透過率が 1 になっているのは、**共鳴散乱** (resonant scattering) で、条件は (3.25) より

$$\varphi + kW = \left(n - \frac{1}{2}\right) \pi \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (3.26)$$

である。ただし、 φ は (3.18) より

$$\varphi = \arctan \left[\frac{k^2 - \kappa^2}{2k\kappa} \tanh(\kappa L) \right] \quad (3.27)$$

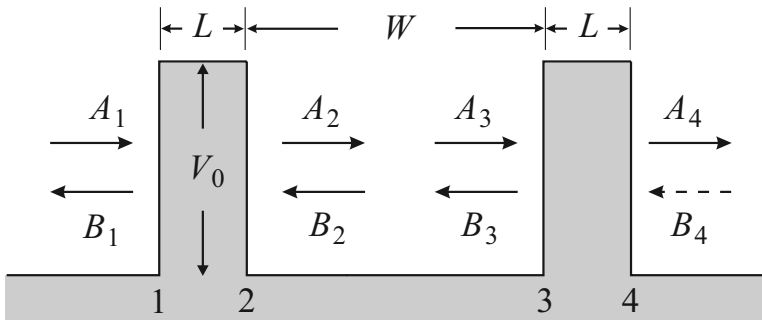


図 3.8 二重障壁ポテンシャルの模式図。

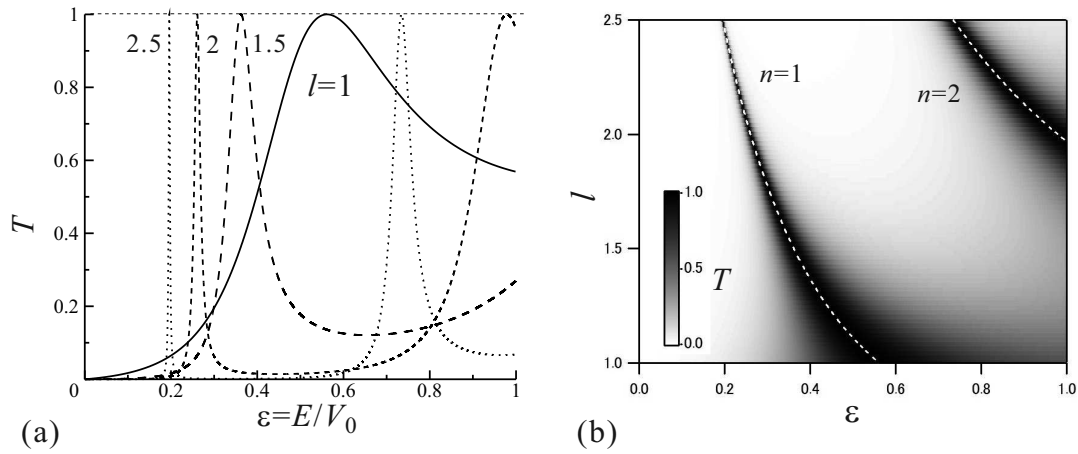


図 3.9 (a) (3.25) から計算した入射波の運動エネルギーに対する透過率 T . $W = 2L$ に固定し, 様々な障壁層厚 (従って間隔) について計算したもの. (b) 同じ計算結果を, 濃淡プロットしたものの白い点線は (3.26), (3.27) を数値計算したものの.

と書け, $-\pi/2 < \varphi < \pi/2$ にとることにする (これにより, n の範囲が自然数に定まる).

図 3.9(b) は同じデータを $\epsilon - l$ の面上に白黒濃淡プロットしたもので, 白い破線は上記共鳴散乱の条件を示している. l が大きくなるにつれてピークが鋭くなるのは, トンネル逸出確率が減少して井戸内に留まる時間が長くなり, エネルギーと時間との不確定性関係で決まる寿命幅が減少することに対応している. また, W を維持したまま $L \rightarrow \infty$ とすると, 有限障壁量子井戸になるので, 共鳴散乱条件は束縛固有状態条件に一致する.

3.4.3 2重障壁ダイオードの電気伝導

2重障壁ダイオードは, 2重障壁構造をヘテロ接合で実現した素子である. ここでは GaAs-AlAs のヘテロ接合で, p 型電極を使って正孔に対する障壁を考える. この場合, $\Delta E_v = 0.47$ eV である. GaAs の正孔は, 2種類存在し, 有効質量は $0.51m_0$ と $0.082m_0$ である. これらはそれぞれ「重い正孔」(hh), 「軽い正孔」(lh) と呼ばれる. AlAs 中

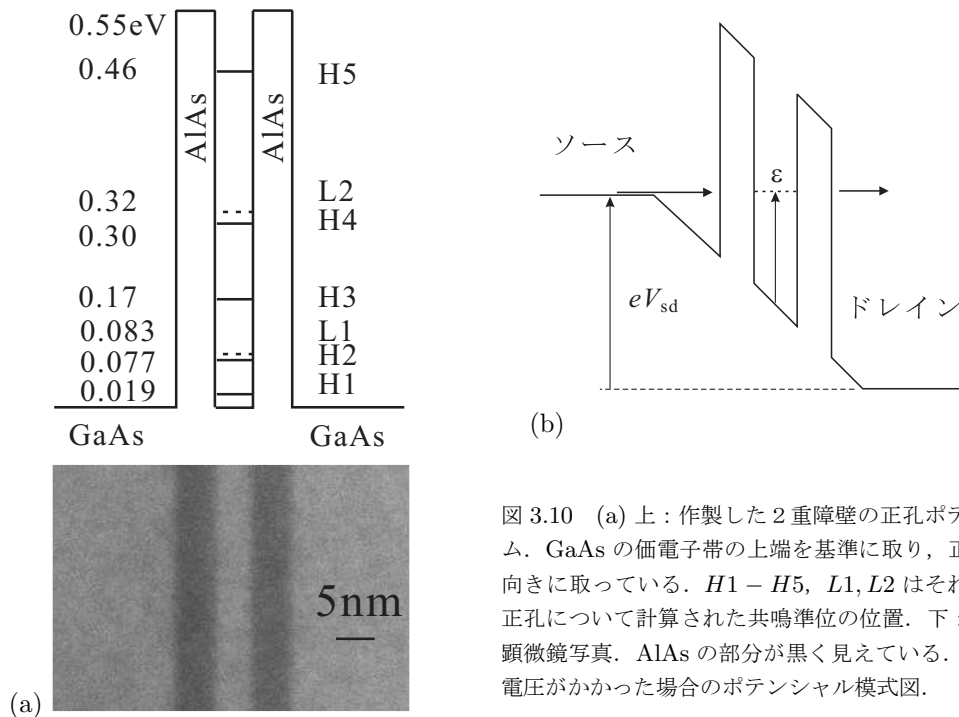


図 3.10 (a) 上: 作製した 2重障壁の正孔ポテンシャルダイアグラム. GaAs の価電子帯の上端を基準に取り, 正孔のエネルギーを上向きに取っている. $H1 - H5$, $L1, L2$ はそれぞれ重い正孔, 軽い正孔について計算された共鳴準位の位置. 下: 試料の走査透過電子顕微鏡写真. AlAs の部分が黒く見えている. (b) ソース-ドレイン電圧がかかった場合のポテンシャル模式図.

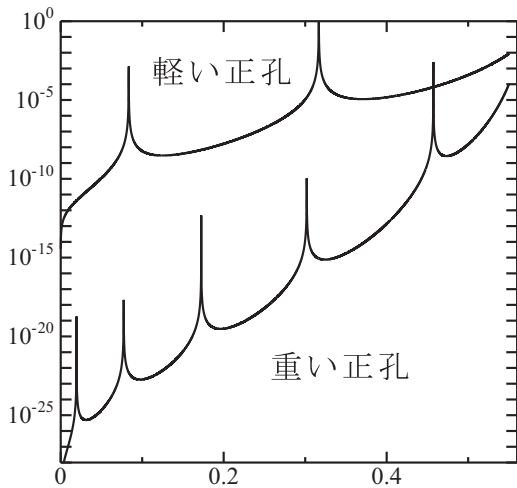


図 3.11 本文中のパラメーターを使い式 (3.25) を用いて計算した 2 重障壁構造の透過率のエネルギー依存性. 透過率ピークの値は 1 に達しているが, 極めて鋭くなっている.

の有効質量変化は無視する.

考えるポテンシャルは, 図 3.10(a) 上図の通り, 障壁層厚, 井戸幅共に 5nm である. 2 重障壁の部分にはドーピングがされていない. 図 3.10(a) に走査透過電子顕微鏡 (scanning transmission electron microscope, STEM) による断面画像を示す.

以上のパラメーターと図 3.10 の構造を使って透過率 T を計算した結果を図 3.11 に示した. 正孔の有効質量が重いものに対して障壁の高さが高く, 透過率ピークは非常に鋭くなっており, 片対数スケールにしないと裾の様子が見えない. 障壁よりエネルギーの低い領域に重い正孔が 5 つ, 軽い正孔が 2 つのピークを持っている. 式 (3.26) により井戸内の共鳴準位を数値計算すると, 図 3.10(a) の図内に示したような位置となる.

このままでは共鳴準位に正孔を通すことができないので, 図 3.10(b) に示すようにソース-ドレイン間に電圧 V_{sd} を加える. ソース, ドレイン内には沢山の正孔がいて電場を遮蔽するので, 加えた電圧のほとんどは 2 重障壁部分にかかることになる. ただし, 実際には 2 重障壁部分以外に, 接触抵抗によるかなり大きな電圧が生じる.

2 重障壁部分には電場が発生するためポテンシャルが矩形でなくなってしまうが, ここでは無視することにしよう.

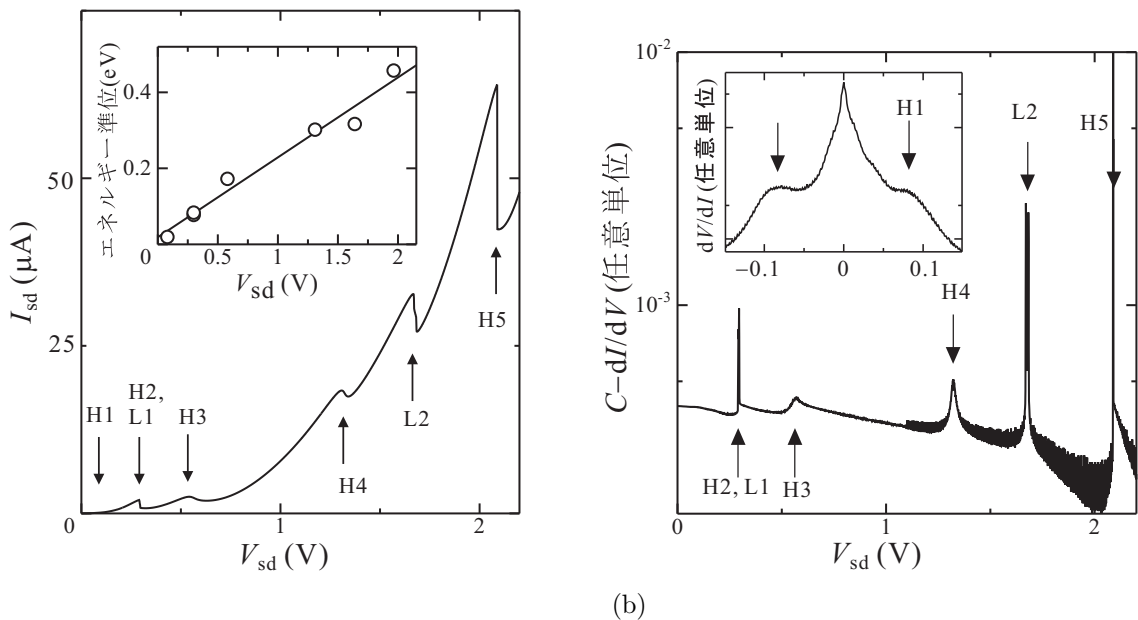


図 3.12 (a) 2 重障壁ダイオードの電流電圧特性. ピークに対応する共鳴準位を矢印で示している. 挿入図はピークに対応するエネルギー準位位置を電圧の関数としてプロットしたもの. (b) ピーク位置を強調するため電流を電圧で微分し, 適当な定数 C から引いて上下を逆転した後対数プロットしたもの. 挿入図は同様なプロットをして原点付近を引き延ばしたもの.

う。すると、図のように加えた電圧が共鳴準位の2倍に達した時、注入される正孔のエネルギーが共鳴準位に達する。この時2重障壁の透過率がピークになるため、2重障壁を通る正孔の量すなわち電流がピークを取るはずである(付録Eを見よ)。

実際に測定された2重障壁ダイオードの電流電圧特性を図3.12(a)に示した。電圧を加えていくと、電流にいくつかのピーク構造が現れている。ピーク位置を明瞭にするため、微分を取って符号を変え、適当な定数 C を加えて対数プロットを取ったのが図3.12(b)である*2。

3.4.4 超格子

2重障壁の次は非常に大切な2重量子井戸があるが、量子ビットの項で後述することにし、江崎玲於奈(Leo Esaki)と Raphael Tsu が提案し [5], 多彩な物理現象を生み出してきた**ヘテロ接合超格子**(heterojunction superlattice)について簡単に紹介しておこう。江崎らの提案したヘテロ接合超格子とは、ヘテロ接合を用いて、図3.13のようなクロネックヒ-ペニー(Kronig-Penny)型のポテンシャルを実現しよう、というもので、接合面によって失われた空間並進対称性を、異なる形で回復し、 k 空間でのサイズの小ささをを用いて様々な現象を起こし調べよう、というものである。

Kronig-Pennyポテンシャルを $V_{KP}(x)$ とし、Schrödinger方程式を

$$\left[-\frac{\hbar^2 d^2}{2mdx^2} + V_{KP}(x) \right] \psi(x) = E\psi(x), \quad V_{KP}(x) = V_{KP}(x+d) \quad (3.28)$$

とする。Blochの定理により、波動関数は、 $d = L + W$ を格子長として格子周期関数と平面波部分とに分けることができる。

$$\psi_K(x) = u_K(x)e^{iKx}, \quad u_K(x+d) = u_K(x), \quad K \equiv \frac{\pi s}{Nd}. \quad (3.29)$$

s は $-N+1$ から $N-1$ までの整数値を取る。単位胞を表す転送行列 M_d は

$$M_d = \begin{pmatrix} e^{ikW} & 0 \\ 0 & e^{-ikW} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11}e^{ikW} & m_{12}e^{ikW} \\ m_{21}e^{-ikW} & m_{22}e^{-ikW} \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

と書ける。 i 番目のセルの左側の入出力を (a_i, b_i) と書くと(3.29)より、

$$\begin{pmatrix} a_{i+1} \\ b_{i+1} \end{pmatrix} = M_d \begin{pmatrix} a_i \\ b_i \end{pmatrix} = e^{iKd} \begin{pmatrix} a_i \\ b_i \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

でなければならない。すなわち、これは e^{iKd} を固有値とする M_d の固有値問題である。 M_d のユニタリ性からあるいは、(3.31)を逆向きに回した式から、2つの固有値は $e^{\pm iKd}$ である。(3.18)の $\{m_{ij}\}$ を用いて

$$e^{iKd} + e^{-iKd} = 2 \cos Kd = \text{Tr} M_d = 2 \text{Re}(e^{-ikW} m_{11}^*), \quad (3.32)$$

$$\cos [K(L+W)] = \cosh(\kappa L) \cos(kW) - \frac{k^2 - \kappa^2}{2k\kappa} \sinh(\kappa L) \sin(kW) \quad (3.33)$$

が得られる。(3.27)の φ を使うと

$$\cos(Kd) = |m_{11}| \cos(kW + \varphi) = \frac{1}{|t|} \cos(kW + \varphi) \quad (3.34)$$

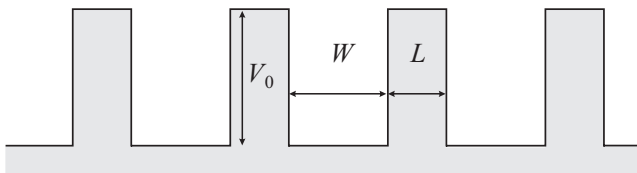


図 3.13 1次元矩形周期ポテンシャル (Kronig-Pennyポテンシャル)

*2 この操作は単にピーク位置を強調するためのものである。

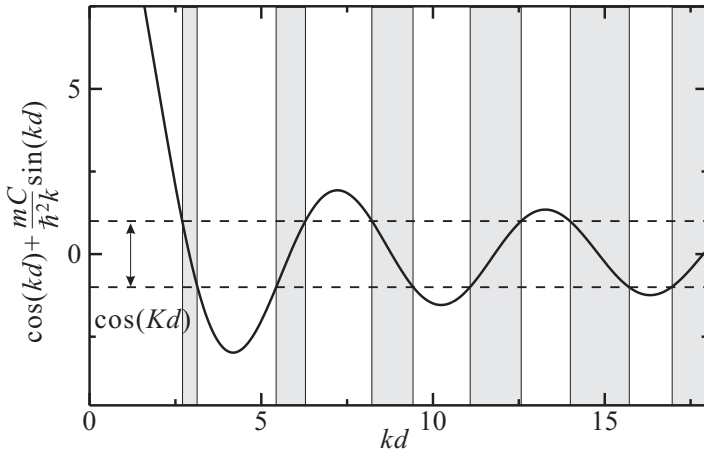


図 3.14 (3.35) の右辺を kd の関数としてプロットしたもの. $mdC/\hbar^2 = 13$ とした. 灰色の部分が「許容帯」.

と書くこともできる.

ここで, $L \rightarrow 0$, $W \rightarrow d$, $V_0 \rightarrow \infty (V_0L = C(\text{constant}))$ という極限を取って, δ 関数列ポテンシャルにすると,

$$\cos(Kd) = \cos(kd) + \frac{mC}{\hbar^2k} \sin(kd). \quad (3.35)$$

この右辺をグラフにすると, (3.14) のようになり, $[-1, +1]$ で K の解が存在するので, グレーの帯で示した部分がエネルギーバンドである. 1つのバンドのエネルギー分散を簡単化して

$$E(K) = \frac{E_{nw}}{2}(1 - \cos Kd) \quad (3.36)$$

としてみる. 群速度と有効質量は,

$$v_g(K) = \frac{E_{nw}d}{2\hbar} \sin Kd, \quad m^*(K) = \frac{\hbar^2}{E_{nw}d^2} \sec Kd. \quad (3.37)$$

一定電場 E_m が系にかかっている時の周期ポテンシャル中の電子の運動方程式は

$$m^* \frac{dv}{dt} = \hbar \frac{dK}{dt} = F = eE_m \quad (3.38)$$

と書くことができる. すなわち, 周期ポテンシャル中では実際に負の質量が生じる.

(3.38) に従って加速を続けると, $K = eE_mt/\hbar$ と変化する. 原点 $x = 0$ に群速度 0 の波束を置き, このような条件下で時間発展を見たとしても, (3.37) より

$$v_g(t) = \frac{E_{nw}d}{2\hbar} \sin\left(\frac{eE_md}{\hbar}t\right), \quad x(t) = \frac{E_{nw}}{2eE_m} \left[1 - \cos\left(\frac{eE_md}{\hbar}t\right)\right] \quad (3.39)$$

となって, 常に一方方向に加速を続けているにも関わらず, 波束の位置は振動を続ける. これを**ブロッホ振動** (Bloch oscillation) と呼ぶ. 超格子ではバンドが超周期によってミニバンドに分裂して小さくなっているため, 電場により実際にバンド頂上に加速される可能性があり, 条件によって \hbar ブロッホ振動が観測されている.

3.5 変調ドーブと 2 次元電子系

ヘテロ接合を用いて作製される人工系で最もポピュラーなものが変調ドーブヘテロ接合 2 次元電子系 (two-dimensional electron gas, 2DEG) で, 図 3.15 のように単一のヘテロ接合を作り, バンドギャップの大きな半導体側にドーピングを行う. 以下 n 型について見ていく.

z 軸を図のように表面, ヘテロ接合面に垂直に取ろう. 硬いバンド近似では接合面で伝導帯に不連続 ΔE_c が生じ, 電荷が再配置する. 半導体の組み合わせとして混晶 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ と GaAs の組み合わせを使用すると, この ΔE_c の階段関数 $V_h(z)$ 前節の近似内では包絡関数を波動関数そのものと考え, 更に電子間相互作用を Hartree 近似で扱え

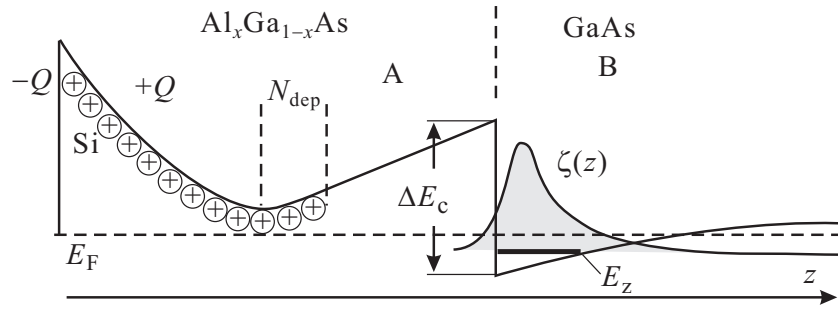


図 3.15 変調ドーピングによるヘテロ接合 2 次元電子系の生成スキーム例. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ の場合について例示している.

ば、イオン化ドナー、バンド不連続、2DEG 自身が作る静電ポテンシャルそのものが 2DEG の量子化準位を作る形の自己無撞着な Poisson-Schrödinger 方程式を解くことで面垂直方向波動関数 (包絡関数) が得られる.

接合面に垂直な内部方向に z 軸を取る. 図 3.15 で表面の Schottky 障壁により空乏化領域が生じる. 第 9 回 4.1 節で見たように、表面に金属があるとしてここに堆積した電荷を $-Q$ とすると、Schottky 障壁による電場は、空乏領域のイオン化ドナー (図では Si) 電荷 $+Q$ によって補償され、内部には入らない. 残りのイオン化ドナーすべて (すなわち、 z 方向に積分したもの) の接合単位面積あたりの密度を N_{dep} とすると、これによって生じる静電ポテンシャルは、ドーピング領域より内部では $V_D(z) = (4\pi e^2/\epsilon\epsilon_0)N_{\text{dep}}z$ である. ドーピング領域とヘテロ接合面との間には通常 **スペーサー** と呼ばれる非ドーピング領域が設けられる. これによって 2 次元電子とイオン化不純物中心が空間的に分離されるため、2 次元電子は極めて高い移動度を持つ. ただし、図からわかるように、スペーサーを厚くするとバンドが持ち上がりすぎて 2 次元電子ができなくなってしまう.

2DEG 波動関数を $\Psi(\mathbf{r}) = \psi(x, y)\zeta(z)$ と変数分離形に書いておく. $\zeta(z)$ が包絡関数である. 2DEG 面密度を n_{2d} と書くと、これは、 $\zeta(z)$ が z 方向の運動エネルギーとして持つ離散準位エネルギー E_z の関数である. 位置 z' の電荷面密度は $-en_{2d}|\zeta(z')|^2$ で、このシート電荷が作る電場は、Gauss の定理より $-(4\pi e^2/\epsilon\epsilon_0)n_{2d}|\zeta(z')|^2|z-z'|$ と書くことができる. これが、平均場近似の Hartree ポテンシャルを作ると考える.

$$V_{2d}(z) = -\frac{4\pi e^2}{\epsilon\epsilon_0}n_{2d}(E_z) \int_{-\xi}^{\infty} |\zeta(z')|^2 |z-z'| dz'$$

ξ は、 $\zeta(z)$ の AlGaAs 側への沁み出し距離より十分長く取る. 接合面で不連続 ΔE_c を持つ階段ポテンシャルを $V_h(z)$ とすると、2DEG が感じるポテンシャルは

$$V(z) = V_h(z) + \frac{4\pi e^2}{\epsilon\epsilon_0} \left[N_{\text{dep}}z - n_{2d}(E_z) \int_{-\xi}^{\infty} |z-z'|\zeta(z')|^2 dz' \right] \quad (3.40)$$

となる. これと、 $\zeta(z)$ に関する Schrödinger 方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*(z)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z) \right] \zeta(z) = E_z \zeta(z) \quad (3.41)$$

を自己整合的に解くことで $\zeta(z)$ を得ることができる. ただし、有効質量 m^* は 2 つの半導体で変化し、境界条件として

$$\zeta(0)^{(A)} = \zeta(0)^{(B)}, \quad \left. \frac{1}{m_A^*} \frac{d\zeta^{(A)}}{dz} \right| = \left. \frac{1}{m_B^*} \frac{d\zeta^{(B)}}{dz} \right| \quad (3.42)$$

を課す. (3.40) から (3.42) までを整合させて解く形式が Poisson-Schrödinger 形式である. これは Hartree 近似であり、では電子相関 Fock の効果はどうか、ということであるが、 $\zeta(z)$ や E_z を議論する限りではそれ程大きな影響を与えないことがわかっている.

Poisson-Schrödinger 方程式を数値的に解くことは、GaAs の伝導帯のようにバンド構造が比較的単純でスピン軌道相互作用も小さいものについては比較的簡単であるが、谷数が増え、スピン軌道相互作用が重要になる場合は次第

に計算規模が大きくなる。 $\zeta(z)$ を使って更に計算をしたい場合、簡単な形を持つ近似解が便利である。 Fang-Howard 近似は

$$\zeta(z) = \sqrt{\frac{b^2}{2}} z \exp\left(-\frac{bz}{2}\right) \quad (3.43)$$

を試行関数、 b を変分パラメーターとして変分法を行うもので、結果は

$$b^3 = \frac{48\pi m \epsilon^2}{\epsilon \epsilon_0 \hbar^2} \left(\frac{11}{32} n_{2d} + N_d \right) \quad (3.44)$$

となる。これは沁み出しを無視しており、沁み出しを考慮した近似式は [6] などに与えられている。

3.6 2次元物質：グラフェンのバンド構造

2次元系の形成法として、文字通り2次的に原子が並んだ結晶(2次元物質)を使用するものがあり、グラフェンがその代表である。グラフェンは面内結合が sp_2 の σ -結合により物理系には珍しい「3すくみ」状態が実現している系でもある。

単層グラフェンの結晶は、図 3.16(a) のように、炭素原子が六角格子を組んだ単純な構造をしている。図に示した菱形が単位胞で、単位格子ベクトルおよび逆格子ベクトルは、

$$\mathbf{a}_1 = \begin{pmatrix} \sqrt{3}a/2 \\ a/2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ a \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_1 = \begin{pmatrix} 4\pi/\sqrt{3}a \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_2 = \begin{pmatrix} -2\pi/\sqrt{3}a \\ 2\pi/a \end{pmatrix} \quad (3.45)$$

と書くことができる。

以下、最も簡単な近似の下、グラフェンの電子状態を計算してみる。大変粗い近似であるから、実験と比べるような精度はないが、真性グラフェンにおいて、フェルミ準位位置にディラック点があることが結晶構造から結論されることは理解できる。C 原子は IV 族で、最外殻電子は $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ に詰めることになるが、結晶構造からもわかるように、これらは1次結合を作ること、 sp^2 混成の σ 電子と π 電子に別れ、 σ 電子は共有結合を作って六角格子を形成しており、そのエネルギー帯は低い位置にある。従って、フェルミ準位付近で問題となるのは π 電子の方である。そこで、六角格子上の π 電子系について Schrödinger 方程式を考える。

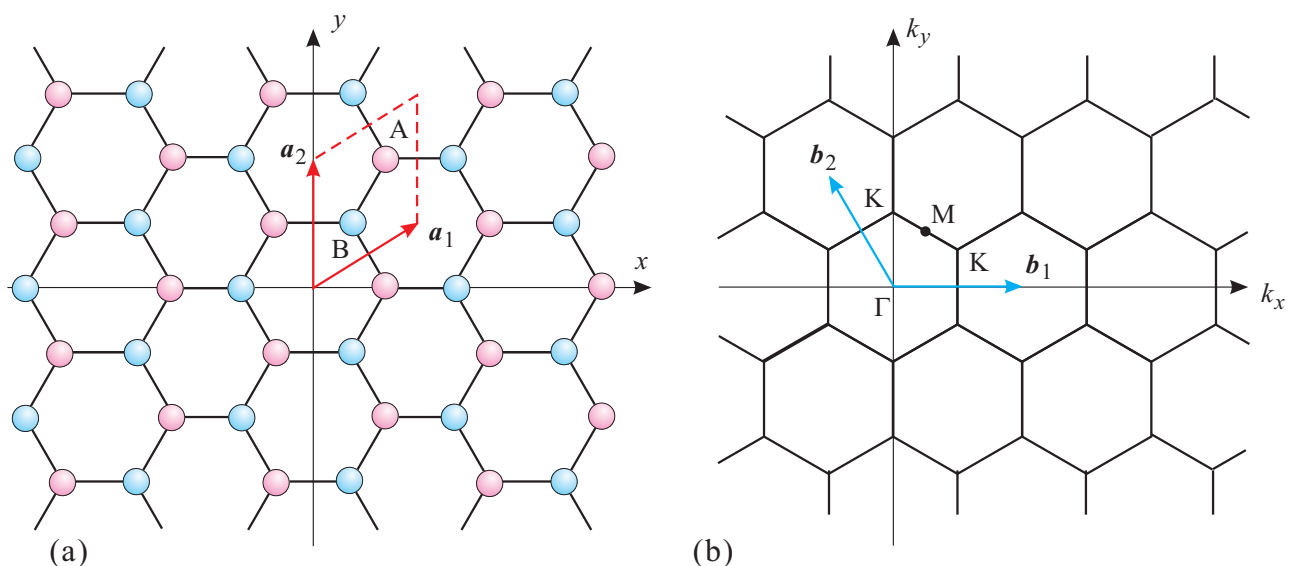


図 3.16 (a) グラフェンの 2次元結晶構造。炭素原子が蜂の巣的な六角格子構造を組んでいる。A 位置と B 位置の 2種類の面心平方格子を重ねたものと見こともできる。(b)(a) の逆格子。 \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 に対応する逆格子ベクトルは \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 である。第一ブリルアンゾーンの中心を Γ 点、対称性の良い点としては、図に示した K 点、M 点がある。

これを

$$\psi = \mathcal{H}\psi \quad (3.46)$$

とし、図 3.16(a) のように、格子上的サイトを A サイトと B サイトとに分け、強束縛近似で考える。すなわち、

$$\psi = \zeta_A \psi_A + \zeta_B \psi_B, \quad (3.47)$$

$$\psi_A = \sum_{j \in A} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (3.48a)$$

$$\psi_B = \sum_{j \in B} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j). \quad (3.48b)$$

$\phi(\mathbf{r})$ は π 電子の原子波動関数、 \mathbf{r}_j は格子位置である。ここで各部分格子波動関数間のハミルトニアン行列要素を

$$H_{AA} = \langle \psi_A | \mathcal{H} | \psi_A \rangle, \quad H_{BB} = \langle \psi_B | \mathcal{H} | \psi_B \rangle, \quad H_{AB} = H_{BA}^* = \langle \psi_A | \mathcal{H} | \psi_B \rangle, \quad (3.49)$$

とする。また、系内の原子数を $2N$ 、すなわち

$$\langle \psi_A | \psi_A \rangle = \langle \psi_B | \psi_B \rangle = N \quad (3.50)$$

とする。強結合近似で $\langle \psi_A | \psi_B \rangle = 0$ とすると、式 (3.47) を (3.46) に代入してトリビアルでない (ζ_A, ζ_B) が存在する条件から、永年方程式

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - NE & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} - NE \end{vmatrix} = 0 \quad (3.51)$$

が得られ、結局

$$E = (2N)^{-1} \left(H_{AA} + H_{BB} \pm \sqrt{(H_{AA} - H_{BB})^2 + 4|H_{AB}|^2} \right) \equiv h_{AA} \pm |h_{AB}|. \quad (3.52)$$

ただし、対称性より、 $H_{AA} = H_{BB}$ であることを用い、また、 $(2N)^{-1}$ で原子あたりにした量を小文字で表した。

$$H_{AB} = \sum_{l \in A, j \in B} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)] \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) | \mathcal{H} | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle_r. \quad (3.53)$$

ここで更に、 \mathcal{H} の行列要素は最近接波動関数にしかない、と近似する。計算するための中心原子を図 3.16(a) の A と書かれた原子にとると、A から最近接原子 1, 2, 3 までの 3 つのベクトルを $\mathbf{d}_i (i = 1, 2, 3)$ とすると、図から明らかのように、

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1 = \frac{k_x a}{\sqrt{3}}, \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2 = \left(-\frac{k_x}{2\sqrt{3}} + \frac{k_y}{2} \right) a, \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3 = \left(-\frac{k_x}{2\sqrt{3}} - \frac{k_y}{2} \right) a \quad (3.54)$$

である ($a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$)。また、 $\langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) | \mathcal{H} | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle_r$ の項については、対称性から全て等しく、これを ξ と置く。結局結晶構造から残りの共鳴積分はこの繰り返しであるから、

$$h_{AB} = \left(\sum_{j=1}^3 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_j) \right) \xi. \quad (3.55)$$

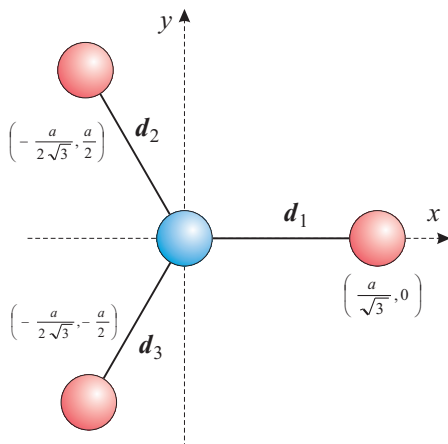


図 3.17 3 つの炭素原子最近接間結合を表すベクトル。

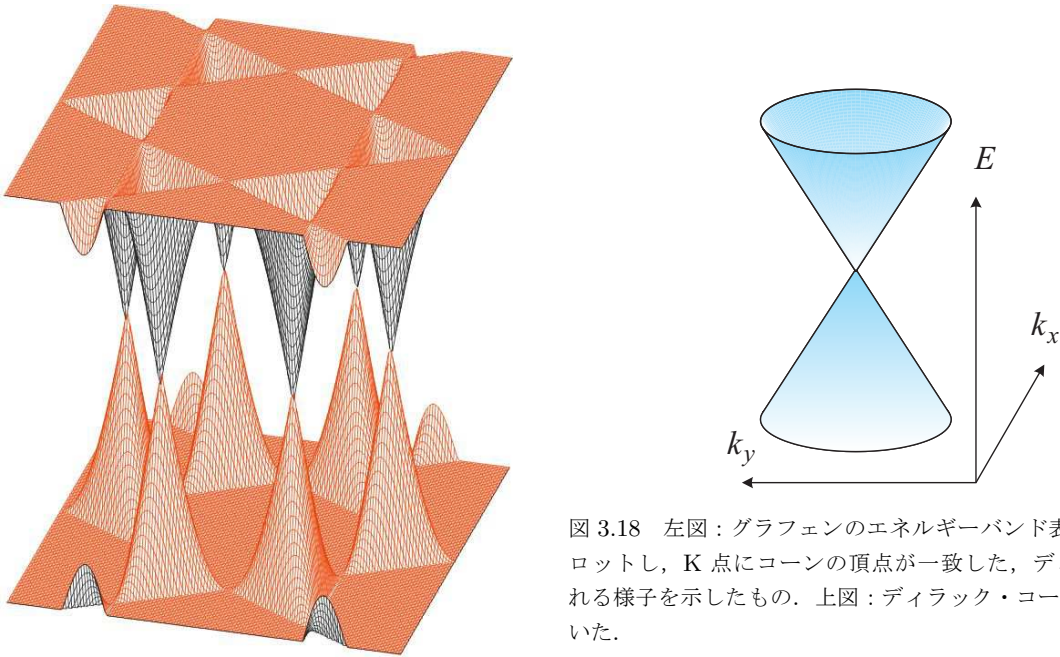


図 3.18 左図：グラフェンのエネルギーバンド表式 (3.56) をプロットし、K 点にコーンの頂点が一致した、ディラック点が見られる様子を示したもの。上図：ディラック・コーンを模式的に描いた。

である。

式 (3.54), (3.55) を式 (3.52) へ代入することで、次のエネルギー表式が得られる。

$$E = h_{AA} \pm \xi \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}. \quad (3.56)$$

第 2 項が隣接原子共鳴積分による摂動項であるが、逆格子空間で K 点と呼ばれる

$$(k_x, k_y) = \left(0, \pm \frac{4\pi}{3a}\right), \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \pm \frac{2\pi}{3a}\right), \left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \pm \frac{2\pi}{3a}\right) \quad (3.57)$$

でゼロとなることがわかる。 $k_y = 4\pi/3a$ とすると、 $k_x = 0$ (K 点の 1 つ) の周りで (3.56) は

$$E \left(k_x, \frac{4\pi}{3a}\right) \approx h_{AA} + \frac{\sqrt{3}\xi a}{2} |k_x| \quad (3.58)$$

と表される。すなわち、K 点では上側のバンドは下側にリニアな尖った形になっている。下側も同様であるから、結局、K 点では図 3.18 のようにディラック点と呼ばれる、エネルギーギャップと有効質量がないバンド構造が生じる。

式 (3.56) 自身は、1 次元結晶の強束縛近似で余弦バンドが現れるのと同様で余り現実的なものではないが、上の議論で K 点にディラック点が見られた理由を考えると、式 (3.55) で 2π を 3 等分する方向に等しい共鳴積分が存在することが挙げられ、このことは、近似の精度を上げて同じ対称性が成立するため、同じようにバンド構造に現れる。すなわち、K 点は現実的にディラック点と考えて良い。

参考文献

- [1] R. L. Anderson, IBM J. Res. Dev. **4**, 283 (1960).
- [2] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, J. Cryst. Growth **27**, 118 (1974).
- [3] H. C. Casey, Jr. and M. B. Panish, *Heterostructure Lasers Part B: Materials and Operating Characteristics* (Academic Press, 1978).
- [4] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, Nature **499**, 419 (2013).
- [5] L. Esaki and R. Tsu, IBM J. Res. Dev. **14**, 61 (1970).
- [6] T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 3893 (1982).

付録 D : 低次元励起子

励起子は光励起によって生じた電子と正孔が束縛状態を作ったものであり、光吸収・発光に大きな影響を及ぼす。自由な励起電子正孔対に比べて束縛状態を形成している分安定であり、寿命も長いから、吸収係数もバンド間基礎吸収に比べて大きくなる。多くの種類があるが、ここでは励起子の空間的広がりが格子間隔に比べて十分大きなワニエ型自由励起子について考える。ワニエ励起子は簡単な近似では一体問題として取り扱える。有効束縛ポテンシャルを $V(\mathbf{r}) = a/|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|$ とすると束縛準位 E_n ($n = 1, 2, \dots$) は水素原子的で、有効リュードベリ定数を R^* として $E_n = -R^*/n^2$ である。量子構造中では、量子閉じ込め距離が有効ボーア半径 a_B^* に比べて十分短い場合、励起子も低次元化する。

水素原子問題と考え、クーロン中心力ポテンシャル $V_c(\mathbf{r})$ を持つ Schrödinger 方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V_c(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{D.1})$$

を低次元で取り扱う。ここでは、 m^* は換算質量とする。また、

$$V_c^{2d}(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0|\mathbf{r}|}, \quad V_c^{1d}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0(|z| + 0.3r_0)} \quad (\text{D.2})$$

と、特に 1 次元 (z 軸とする) ではポテンシャル形状の変更が必要である。これは、式 (D.1) をそのまま 1 次元化すると励起子エネルギーの発散などの異常を生じるためである。実際に近い有限幅の量子細線 (ここでは半径 r_0 の円筒) を考え、その効果を (D.1) を 1 次元化したものにポテンシャル形状として実験式として取り込んだものが (D.2) である。

以下、水素原子問題そのものであるが、簡単にフォローすると、(D.1) の解を動径方向と回転の自由度への変数分離仮定により

$$\psi^{3d} = \rho^l e^{-\rho/2} R(\rho) Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad \psi^{2d} = \rho^{|m|} e^{-\rho/2} R(\rho) e^{im\varphi}, \quad \psi^{1d} = R(\zeta) \quad (\text{D.3})$$

とすることができる。 ρ , ζ は動径方向座標、 z 軸座標を換算質量と束縛エネルギーを使い無次元化したもので

$$\rho = \alpha r, \quad \zeta = \alpha(|z| + 0.3r_0), \quad \alpha = \frac{\sqrt{-8m^*E}}{\hbar}. \quad (\text{D.4})$$

$R(\rho)$, $R(\zeta)$ は、次の方程式の解である。

$$\begin{cases} \left(\rho \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + (p+1-\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} + q \right) R(\rho) = 0 : & 3 \text{次元}, 2 \text{次元}, \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} + \frac{\partial}{\partial \zeta} + \frac{\lambda}{\zeta} \right) R(\zeta) = 0, \quad \lambda \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \sqrt{-\frac{m^*}{2E}} : & 1 \text{次元}. \end{cases} \quad (\text{D.5})$$

ただし、 p , q は次元によって変化し、

$$p = \begin{cases} 2l+1 & (3 \text{次元}) \\ 2|m| & (2 \text{次元}) \end{cases}, \quad q = \begin{cases} \lambda - l - 1 & (3 \text{次元}) \\ \lambda - |m| - 1/2 & (2 \text{次元}) \end{cases} \quad (\text{D.6})$$

である。 l は角運動量子数、 m は磁気量子数である。

3次元、2次元の場合、(D.5) の $R(\rho)$ を次のように展開する。

$$R(\rho) = \sum_{\nu} \beta_{\nu} \rho^{\nu}, \quad \beta_{\nu+1} = \beta_{\nu} \frac{\nu - q}{(\nu+1)(\nu+p+1)}. \quad (\text{D.7})$$

この展開式が有限項 ν_{\max} で止まるためには、 $\nu_{\max} = q$ である。そこで、主量子数 n が次のように定義される。

$$n \equiv \lambda = \nu_{\max} + l + 1 \quad (3 \text{次元}), \quad n \equiv \lambda - \frac{1}{2} = \nu_{\max} + |m| \quad (2 \text{次元}). \quad (\text{D.8})$$

以上から、3次元、2次元の場合の励起子のエネルギー準位を次の形に書くことができる。

$$E_{bn}^{3d} = -\frac{E_0}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots, \quad (\text{D.9})$$

$$E_{bn}^{2d} = -\frac{E_0}{(n+1/2)^2} \quad n = 0, 1, \dots \quad (\text{D.10})$$

ただし、エネルギー単位 E_0 は

$$E_0 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 a_0^*}, \quad a_0^* = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 \hbar^2}{m^* e^2} \quad (\text{D.11})$$

である。 a_0^* は有効ボーア半径である。(D.8) より、2次元の場合は $n = 0$ が可能であり、基底状態エネルギーは3次元の $-E_0$ に対して、 $-4E_0$ で、束縛エネルギーが4倍大きくなる。これは、3次元の場合 z 方向への閉じ込めによる運動量不確定性から運動エネルギーが増加するのに対して、2次元系ではこれはすでにバンド端のエネルギーシフトとして取り込まれ、これを基準とした束縛エネルギーであることから定性的には容易に理解される。

一般の動径方向波動関数はラグール陪多項式と指数関数を使って表され、3次元の場合 $1s$ 波動関数は $\psi_{1s}^{3d} \propto \exp(-r/a_0^*)$ と書ける。同様に $\psi_{1s}^{2d} \propto \exp(-r/a_0^{*2d})$, (D.5) $\rightarrow l = m = 0$ として代入すると、 $a_0^{*2d} = a_0^*/2$ が得られる。すなわち、2次元励起子の空間サイズは束縛エネルギーの増加と対応して3次元の半分になる。

付録 E : 2重障壁共鳴準位を通じた電流電圧特性

実際の系の電気伝導には、様々な複雑な要因がある。まず簡単なモデルで透過係数を求めておいて、これを前提に適当な近似の下で計算を進めることが現実的である。まず、入射電子のエネルギーについて、障壁に垂直な成分 E_z と平行な成分 E_{\parallel} とに分解する。質量の異方性は考慮しないことにする。左電極から右電極へ流れる電流は、 z 方向の群速度 $v_{gz} = \partial E / \hbar \partial k_z$ を用いて、

$$\begin{aligned} J_{L \rightarrow R} &= e \sum_k v_{gz} f_L (1 - f_R) \mathcal{T} \\ &= \frac{2e}{(2\pi)^3 \hbar} \int \int d^{(2)}k_{\parallel} dk_z \left(\frac{\partial E_z}{\partial k_z} \right) f_L (1 - f_R) \mathcal{T} \\ &= \frac{em}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dE_z dE_{\parallel} f_L(E) (1 - f_R(E)) \mathcal{T}(E_z) \end{aligned} \quad (\text{E.1})$$

と書くことができる。ただし、1行目から2行目に移る際に、電子系は単純なパラボリック・バンドで、状態密度の異常などはない、とした。 $\mathcal{T}(E_z)$ はエネルギー E_z での障壁の透過係数である（温度と紛らわしいため字体を変更した）。

全体として流れる電流 J は、これから右電極から左電極へ流れる電流を差し引いたものであるから、

$$J = (J_{L \rightarrow R} - J_{R \rightarrow L}) = \int_0^{\infty} dE_z \mathcal{T}(E_z) S(E_z) \quad (\text{E.2})$$

$$S(E_z) = \frac{em}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \{f_L(E) - f_R(E)\} dE_{\parallel} \quad (\text{E.3})$$

と書ける。 $S(E_z)$ は、供給関数 (supply function) と呼ばれるもので、 f としてフェルミ分布を採用すると、 $\beta = (k_B T)^{-1}$ として

$$S = \left(\frac{em k_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \right) \ln \left[\frac{1 + \exp \beta (E_F - E_z)}{1 + \exp \beta (E_F - E_z - eV)} \right] \quad (\text{E.4})$$

と計算される。フェルミ縮退している場合には、

$$S(E_z) = \begin{cases} (em/2\pi^2 \hbar^3)(E_F - E_z) & (E_F - V \leq E_z \leq E_F) \\ (em/2\pi^2 \hbar^3)eV & (0 \leq E_z \leq E_F - eV) \end{cases} \quad (\text{E.5})$$

と、台形関数となる。以上から、 $eV < E_F$ の場合は

$$J = \frac{em}{2\pi^2 \hbar^3} \left[eV \int_0^{E_F - eV} dE_z \mathcal{T}(E_z) + \int_{E_F - eV}^{E_F} dE_z (E_F - E_z) \mathcal{T}(E_z) \right] \quad (\text{E.6})$$

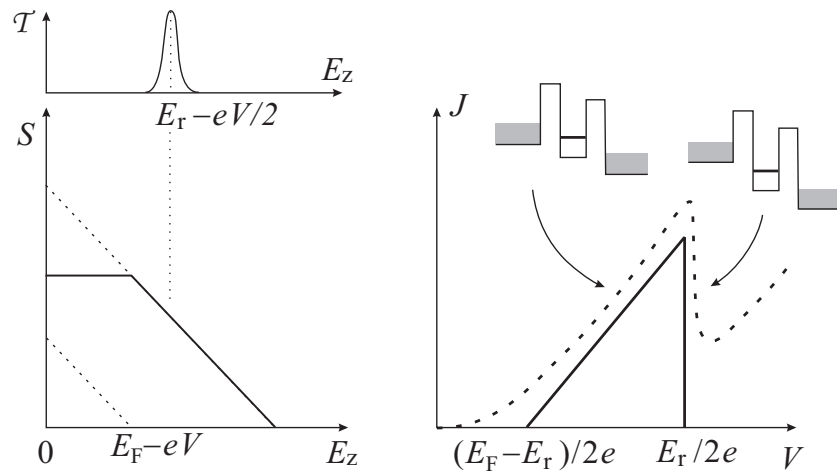


図 3.19 左：フェルミ縮退している場合の供給関数を模式的に描いたもの。上は $E_r - eV/2$ にピークを持つ透過率 T 。右：左の供給関数と透過率から予想される定性的な電流電圧特性の模式図。

と計算される。

実験と比較するためには、まだ様々な考慮すべき効果があるが、ここで、やや大まかな近似に移ることにしよう。 S は図 3.19 のような台形をしているが、 eV が E_F を越えると 3 角形となる。簡単のためこの状態で考えることにする。井戸内の共鳴エネルギー準位位置を E_r とすると、ソースのバンドの底を基点にとると、 T のピークは図のように $E_r - eV/2$ となる。したがって、共鳴トンネル電流は図 3.19 右図のように、 $E_r - eV/2$ が E_F にかかった時点より立ち上がり、これが零になる電圧から急激に落ち込んで零になる。実際の特徴は、これに熱活性による電流やインコヒーレントなトンネルなどを加えたものになり、点線で示したようなものになると期待される。