

# 講義ノート 半導体 第3回

2021年4月24日 勝本信吾 東京大学物性研究所 (理学系研究科物理学専攻)

## 2.3.1 有効質量近似

空間的に一様でない摂動ポテンシャルを扱う方法を考える．結晶格子中の Schrödinger 方程式にポテンシャル  $U(\mathbf{r})$  を加え

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \right] \zeta(\mathbf{r}) = [\hat{H}_0 + U(\mathbf{r})] \zeta(\mathbf{r}) = E \zeta(\mathbf{r}) \quad (2.90)$$

とする． $\zeta(\mathbf{r})$  を  $\hat{H}_0$  の固有関数であるブロッホ状態  $\psi_{n\mathbf{k}}$  で

$$\zeta(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} f(n,\mathbf{k}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} f(n,\mathbf{k}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.91)$$

と展開する．(2.90) へ代入し， $\psi_{n'\mathbf{k}'}$  との内積を取ると， $\psi_{n\mathbf{k}}$  をブラケット記法で  $|n,\mathbf{k}\rangle$  と書いて，

$$[E_0(n',\mathbf{k}') - E] f(n',\mathbf{k}') + \sum_{n,\mathbf{k}} \langle n',\mathbf{k}' | U | n,\mathbf{k} \rangle f(n,\mathbf{k}) = 0 \quad (2.92)$$

である．第2項の  $U$  を挟む積分 ( $U_{n'\mathbf{k}',n\mathbf{k}}$  と書く) は， $U(\mathbf{r})$  による  $|n,\mathbf{k}\rangle$  から  $|n',\mathbf{k}'\rangle$  への散乱を表す． $U$ ， $u_{n'\mathbf{k}'}^* u_{n\mathbf{k}}$  をフーリエ変換して

$$U(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{q} U_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad u_{n'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} b_{n'\mathbf{k}',n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$

とする． $u_{n'\mathbf{k}'}^* u_{n\mathbf{k}}$  は格子の周期性があるので逆格子についてのフーリエ級数になる．係数  $b_{n'\mathbf{k}',n\mathbf{k}}$  は単位胞での積分を  $\Omega_0$ ，単位胞体積を  $v_0$  と書いて

$$b_{n'\mathbf{k}',n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \int_{\Omega_0} \frac{d\mathbf{r}}{v_0} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} u_{n'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

$$\therefore U_{n'\mathbf{k}',n\mathbf{k}} = \int d\mathbf{q} U_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{G}} b_{n'\mathbf{k}',n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}'+\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}.$$

最後の積分は  $(2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{q} + \mathbf{G})$  となり， $\mathbf{q}$  の積分を行うことで次が得られる．

$$U_{n'\mathbf{k}',n\mathbf{k}} = (2\pi)^3 \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}-\mathbf{G}} b_{n'\mathbf{k}',n\mathbf{k}}(\mathbf{G}). \quad (2.93)$$

$U(\mathbf{r})$  は格子定数程度の空間スケールでは変化が小さいとすると， $U_{\mathbf{q}}$  として  $q$  がブリュアンゾーン端よりも十分小さな値  $|q| \ll \pi/a$  のもののみ考えれば良い．これは， $\mathbf{k}' - \mathbf{k} \sim \mathbf{G}$  とすることに相当するが， $U$  によってゾーンの端まで飛ぶような強い散乱が起こらないとすると， $\mathbf{G}$  として  $\vec{0}$  のみ取り得る．また， $U$  はバンドギャップより小さく， $U$  によるバンド間散乱はない，すなわち  $n \neq n'$  の間に行列要素はない，とする．結局，

$$U_{n'\mathbf{k}',n\mathbf{k}} \approx U_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} \delta_{n'n} \quad (2.94)$$

となり，(2.92) は次のように近似される．

$$[E_0(\mathbf{k}') - E] f(n,\mathbf{k}') + \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} f(n,\mathbf{k}) = 0. \quad (2.95)$$

次に (2.91) の展開について，この近似では  $u_{n\mathbf{k}}$  について  $\mathbf{k} \sim 0$  のもののみを考えるが，自由電子と類似とすると， $u$  は  $\mathbf{k}$  に対してほぼ一定 ( $\approx u_{n0}$ ) であり， $\mathbf{k}$  についての和から取り出せる．

$$\zeta_n(\mathbf{r}) = u_{n0} \sum_{\mathbf{k}} f(n,\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = u_{n0} F_n(\mathbf{r}). \quad (2.96)$$

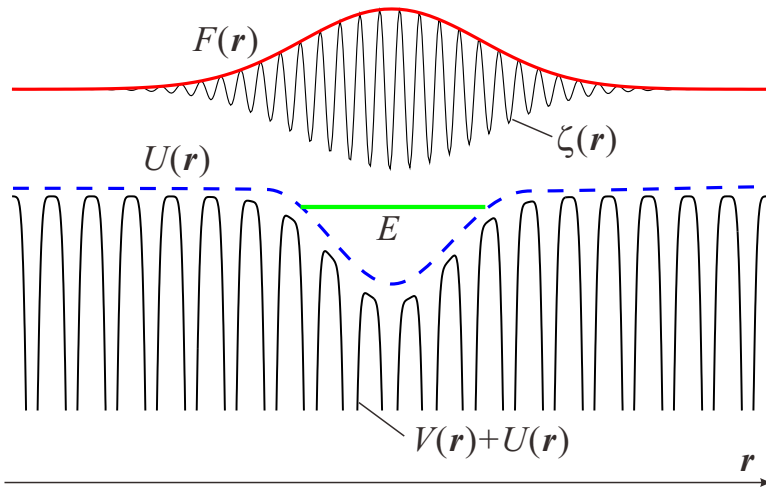


図 2.16 結晶ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  を持つ系にゆるやかな摂動ポテンシャル  $U(\mathbf{r})$  が加わり、エネルギー  $E$  の束縛順位を持つ場合のポテンシャルと波動関数  $\zeta(\mathbf{r})$ 、包絡関数  $F(\mathbf{r})$  の模式図。

バンド間の混じりを無視し (2.95) は  $n$  について独立に書けているため、 $\zeta$  もバンドごとに考え、指数  $n$  を付けた。

包絡関数

$$F_n(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{k}} f(n, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.97)$$

と定義される  $F_n(\mathbf{r})$  は  $f(n, \mathbf{k})$  の逆フーリエ変換であり、包絡関数と呼ばれ、格子間隔に比べて空間的にゆっくりした変化をする (図 2.16)。

無摂動時の分散関係に有効質量近似を使い、ここでは簡単のために等方的な質量  $m^*$  を使用して  $E_0(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m^*$  とすると、(2.95) は、

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{k} \mathbf{k}'^2}{2m^*} f(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = E f(\mathbf{k}') \quad (2.98)$$

となる。 $n$  を略した。これを、第 2 項にはすでに  $\mathbf{k}$  についての和があるためたたみ込み積分になることに注意して逆フーリエ変換すると、

有効質量方程式

$$\left[ \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} + U(\mathbf{r}) \right] F(\mathbf{r}) = E F(\mathbf{r}) \quad (2.99)$$

となって、 $F(\mathbf{r})$  の従う方程式は形式的に質量  $m^*$ 、ポテンシャル  $U(\mathbf{r})$  のシュレディンガー方程式となる。

実際の波動関数は (2.96) より、包絡関数に格子周期の関数がかかったものであるが、包絡関数だけ見ることで、問題が摂動ポテンシャル中の有効質量をもつ粒子の量子力学に変化する。このように包絡関数レベルで考えることを有効質量近似、式 (2.99) を有効質量方程式という。ブロッホ固有状態は有効質量近似 (あるいは包絡関数の視点) では平面波状態、ということになる。

この有効質量近似の視点は、特に半導体工業技術を用いて固体中に様々な量子系をデザインして作り出す上で極めて有用である。次章の浅い不純物準位について早速適用する他、本講義中でも随所で使用することになる。注意点は、包絡関数は波動関数そのものではないため、ポテンシャル問題を考える際に使用する波動関数の値、空間微分の連続性などが必ずしも成立しないことである。特にこれまで仮定したように、摂動ポテンシャルの空間変化が必ずしも緩やかでない場合に注意が必要となる。



# 第3章 キャリア統計，不純物ドーピング

本章では，半導体中のキャリア (carrier, 電荷担体) のエネルギーに対する分布について考える．また，純粋な半導体に少量の不純物を加えることで物性を大きく変化させるドーピングを施した場合のキャリア統計についても考える．

## 3.1 真性半導体中のキャリア統計

不純物などが含まれていない純粋な半導体を真性半導体 (intrinsic semiconductor) と呼ぶ．これはもちろん，一種の「観念」ではあるが，特に不純物の少ない (ドーピングされていない) Siなどはほぼ真性半導体であると言ってよい．高純度 Si ほどではなくても，温度など条件次第で真性半導体と考えてよい場合もある．

### 3.1.1 状態密度

ある方向  $i$  に対して，格子定数  $a_i$  の系を考え，そのサイズを  $N_i$  格子分とする．端は周期境界条件とする．結晶波数  $k_i$  の取りうる値は  $2\pi/N_i a_i$  の整数倍，すなわち， $\delta k_i = 2\pi/N_i a_i$  あたり 1つの波数状態が存在する．そこで自由電子系を単純立方格子 (3次元の場合) の空格子近似で考え，各直交座標方向  $Na = L$  とすると， $n$ 次元  $\mathbf{k}$ 空間の体積  $(2\pi/L)^n$  当りに1つの状態がある (図 3.1(a))． $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m_0$  より， $E$  と  $E + dE$  との間にある状態数密度 (図 3.1(b)) を  $dE$  で割ったものは  $\mathbf{k}$ 空間での半径  $k$  の  $d$ 次元球の体積を  $V_d(k)$  と書いて

$$\mathcal{D}(E) = \frac{1}{L^d} \left( \frac{L}{2\pi} \right)^d \frac{dV_d(k)}{dE} = \frac{1}{(2\pi)^d} \frac{dV_d(k)}{dk} \frac{dk}{dE} = \frac{1}{(2\pi)^d} \frac{m_0}{\hbar^2} \frac{dV_d(k)}{k dk} \tag{3.1}$$

で与えられる．この  $\mathcal{D}(E)$  をエネルギー状態密度 (density of states) という． $V_1 = 2k$ ， $V_2 = \pi k^2$ ， $V_3 = 4\pi k^3 / 3$  より，スピン自由度 2 も考えて 2倍すると次が得られる (図 3.2)．

$$\mathcal{D}_{d=1}^{(0)} = \frac{1}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{2m_0}{E}}, \quad \mathcal{D}_{d=2}^{(0)} = \frac{m_0}{\pi \hbar^2}, \quad \mathcal{D}_{d=3}^{(0)} = \frac{\sqrt{2m_0^3}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}. \tag{3.2}$$

結晶中バンド電子の場合も，有効質量近似が成立すれば (3.2) の  $m$  を有効質量で置き換えて状態密度を表すことができる．そうでない場合は，定義に戻り，例えば3次元系なら

$$\mathcal{D}(E) = \int_{E(\mathbf{k})=E} \frac{dS_{\mathbf{k}}}{(2\pi)^3} \frac{2}{\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})} \tag{3.3}$$

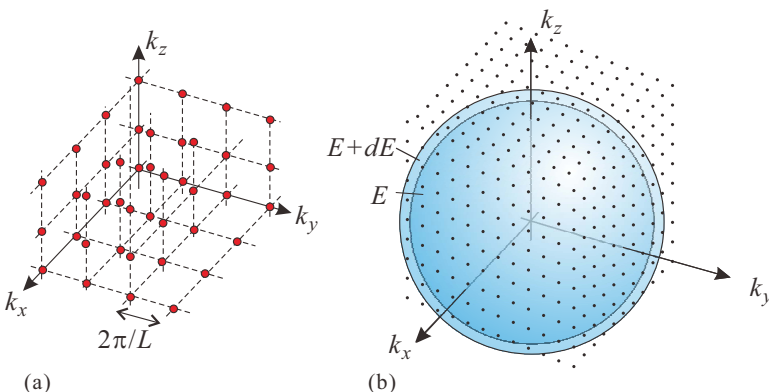


図 3.1 (a) 3次元自由電子の単純立方空格子近似に対して波数空間で結晶波数が取り得る点を赤丸で表した．(b) エネルギーが  $E$  と  $E + dE$  の間の球殻中にある  $\mathbf{k}$  可能点の数を数える．

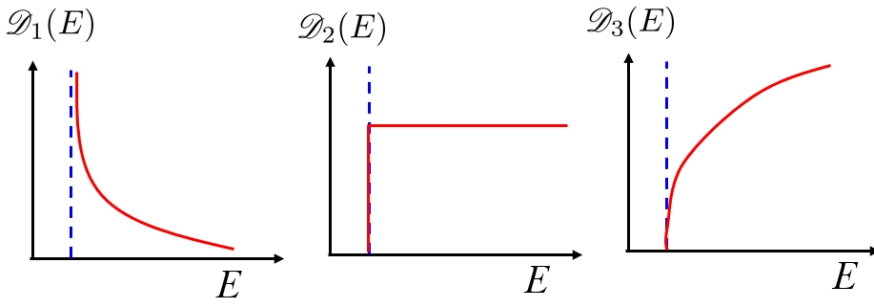
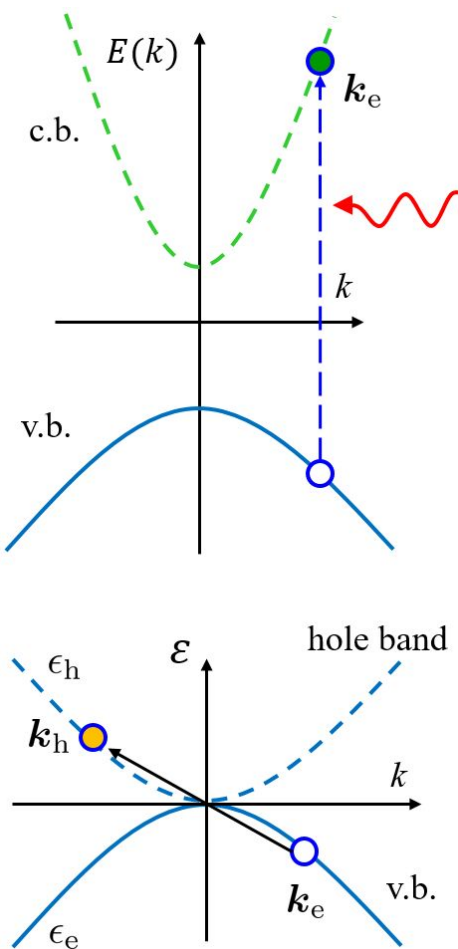


図3.2 式(3.2)の1, 2, 3次元の状態密度を、模式的に描いたもの.

を計算する. 積分は  $\mathbf{k}$  空間の  $E(\mathbf{k}) = E$  の面上で行う.

### 3.1.2 正孔概念



価電子帯が電子で完全に詰まった状態では, 価電子が運ぶ全電流  $\mathbf{J}_{\text{v.b.}}$  は逆向き電子により相殺されゼロとなる ( $\mathbf{J}_{\text{v.b.}} = \sum_{\text{v.b.}} (-e)\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = 0$ ). 左図のように何らかの原因で結晶波数  $\mathbf{k}$  の一電子状態が空いたとすると,

$$\mathbf{J}_{\text{v.b.}}(\mathbf{k}) = \sum_{\text{v.b.}} (-e)\mathbf{v}_{\mathbf{k}'} - (-e)\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = e\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \quad (3.4)$$

となり, あたかも速度  $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$  の電荷  $+e$  を持った粒子がいるかのような状態になるこの価電子帯の多体状態を, **正孔**と呼ぶ.

正孔の波数を考え,  $\mathbf{k}_h$  と書く. 上記多体状態の持つ波数は正孔生成による価電子帯波束の変化分であるから,

$$\mathbf{k}_h = \sum_{\text{v.b.}} \mathbf{k}'_e - \mathbf{k}_e = -\mathbf{k}_e \quad (3.5)$$

となり, 引き抜いた電子の波束  $\mathbf{k}_e$  の符号を反転したものである. 電場  $\mathbf{E}$  がかった場合価電子帯の電子は, 有効質量に応じて加速/減速され,  $\mathbf{k}$  空間内を移動する. 電子分布の中の「孔」の位置も同じ方向に移動する. すなわち正孔の運動方程式は電子と同じである. しかし, 正孔を  $+e$  の電荷を持つ粒子とすると, 電場による加速度の向きは電子とは逆になるため, 正孔描像と整合させるためには, 有効質量の符号も反転させなければならない.

$$m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = (-e)\mathbf{E} \rightarrow (-m^*) \frac{d\mathbf{v}}{dt} = e\mathbf{E}.$$

更に, 運動エネルギーについても, 価電子帯のエネルギーは引き抜いた電子の分減少している. エネルギーの原点を価電子帯頂上にとると,

$$\left(\frac{1}{m_h^*}\right)_{ij} = -\left(\frac{1}{m_e^*}\right)_{ij}, \quad E_h(\mathbf{k}_h) = E_h(-\mathbf{k}_e) = -E_e(\mathbf{k}_e). \quad (3.6)$$

(3.6) より, 有効質量  $m_h^*$  は価電子帯頂上付近で正になり, 正孔の分散関係は価電子帯の分散関係を 180 度回転した形となる. 正孔の状態密度  $\mathcal{D}_h(E)$  を定義できるが, これは電子の状態密度  $\mathcal{D}_e(E)$  と同じである. 以上より, 正孔状態を正電荷を持った電荷キャリアとして扱うことができる. 以上の描像とエネルギー分散ダイアグラムを整合させるには, 左図下パネルのホールバンドを考えるのが良い. 良く使われる価電子帯に白い穴を開けた描像 (左図でも実際使われている) は, 価電子帯全体で正孔を表しており, 穴の位置は  $\mathbf{k}_e$  に取られるので, 特に  $\mathbf{k}_h$  との違いに注意する必要がある.

### 3.1.3 熱平衡分布

有限温度で半導体が熱平衡状態にある時、電子・正孔がどのように分布するかを見る。以下しばらくは真性半導体に限らず、一般的に話を進める。すぐ次に見るように、ドーピングなどの効果は、摂動がそれ程大きくない場合は、フェルミ準位  $E_F$  の位置を変化させる。 $E \sim E + dE$  間に存在する電子・正孔の密度は、フェルミ分布関数を  $f(E)$  としてそれぞれ

$$g_e(E)dE = \mathcal{D}_e(E)f(E)dE, \quad (3.7a)$$

$$g_h(E)dE = \mathcal{D}_h(E)[1 - f(E)]dE \equiv \mathcal{D}_h(E)f_h(E)dE \quad (3.7b)$$

である。ここで、正孔の分布関数

$$f_h(E) = 1 - f(E) = \frac{1}{1 + \exp(E_F - E)/k_B T)} \quad (3.8)$$

を導入した (図 3.3(c)). 状態密度については、伝導帯の底と価電子帯の頂上について分散関係を有効質量を持つ自由電子で近似すると (3.2) より、

$$\mathcal{D}_e(E) = \frac{\sqrt{2m_e^*{}^3}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_c} \quad (\text{伝導帯}), \quad (3.9a)$$

$$\mathcal{D}_h(E) = \frac{\sqrt{2m_h^*{}^3}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E_v - E} \quad (\text{価電子帯}) \quad (3.9b)$$

と書くことができる。ここで、 $E_c$ ,  $E_v$  は図 3.3(a) に示したように、それぞれ伝導帯の底、価電子帯の頂上の位置である。

以上から、有限温度での電子と正孔の分布は図 3.3(b) のようになり、伝導帯中の電子の総数  $n$ , 価電子帯中の正孔の総数  $p$  は、

$$n = \int_{E_c}^{\infty} g_e(E)dE = \frac{\sqrt{2m_e^*{}^3}}{\pi^2 \hbar^3} \int_{E_c}^{\infty} \frac{\sqrt{E - E_c}dE}{1 + \exp(E - E_F)/k_B T)}, \quad (3.10a)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} g_h(E)dE = \frac{\sqrt{2m_h^*{}^3}}{\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{E_v} \frac{\sqrt{E_v - E}dE}{1 + \exp(E_F - E)/k_B T)} \quad (3.10b)$$

と表される。 $f_F(E) \ll 1 (E \geq E_c)$ ,  $f_h(E) \ll 1 (E \leq E_v)$  の場合、

$$f_F(E) \sim \exp(E_F - E)/k_B T, \quad f_h(E) \sim \exp(E - E_F)/k_B T \quad (3.11)$$

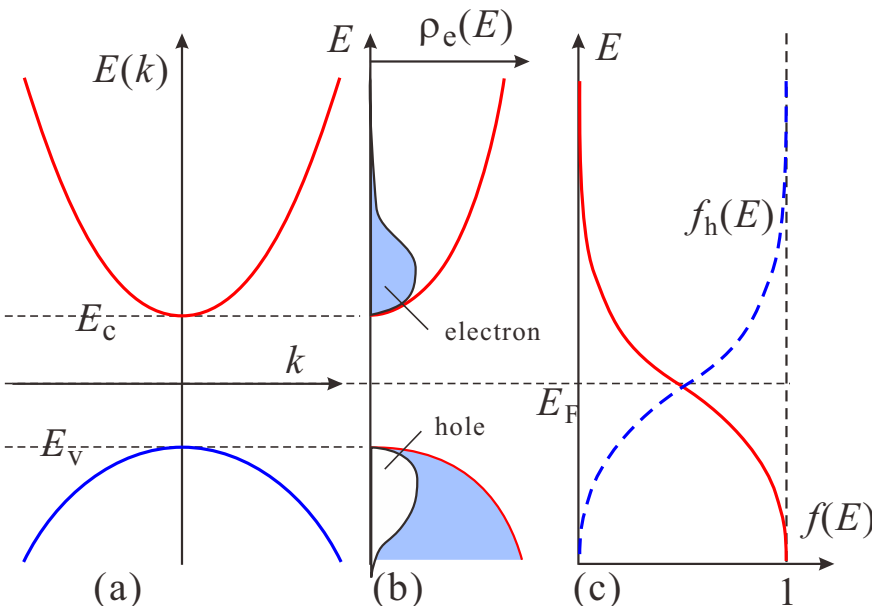


図 3.3 (a) バンド模式図. (b) 状態密度と電子・正孔の分布  $n(E)$ (グレー),  $p(E)$ (白抜き). (c) 電子分布関数  $f(E)$ (実線) と正孔分布関数  $f_h(E)$ (破線).

とマックスウェル (Maxwell) 分布で近似し,  $x = (E - E_F)/k_B T$  として公式

$$\int_0^{\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

を適用することで,

$$n = 2 \left( \frac{m_e^* k_B T}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_F - E_c}{k_B T}\right) \equiv N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{k_B T}\right), \quad (3.12a)$$

$$p = 2 \left( \frac{m_h^* k_B T}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_v - E_F}{k_B T}\right) \equiv N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{k_B T}\right) \quad (3.12b)$$

が得られる.  $N_c, N_v$  は  $E_c, E_v$  にこの数の状態があるとした時に  $n, p$  を与える数であり, **有効状態密度** (effective density of states) と呼ばれる. (3.10a), (3.10b) より

半導体方程式

$$np = N_c N_v \exp\left(\frac{E_v - E_c}{k_B T}\right) = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) = n_i^2 \quad (3.13)$$

である\*1. 禁制帯の幅  $E_g \equiv E_c - E_v$  はエネルギーギャップ, また  $n_i$  は真性半導体の場合のキャリア濃度である. (3.13) はドーピングなどによって変化する  $E_F$  によらない形になっており, 熱平衡の  $np$  という積が, 半導体種と温度によって決まる量であることを示している.

真性半導体においては電荷を持っているのは電子・正孔だけであるから, 電気的中性条件より  $n = p$  で, これを  $n_i$  と置いたのが上の半導体方程式 (semiconductor equation, or law of mass action) である. また, 真性半導体においては, やはり  $n = p$  より

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{N_v}{N_c} = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3k_B T}{4} \ln \frac{m_h}{m_e} \quad (3.14)$$

によって  $E_F$  の位置が与えられ, 低温では第2項は小さく,  $E_F$  はバンドギャップ中央付近に来る.

## 3.2 不純物ドーピング

半導体においてごく微量の不純物を混入することで, 物性に大きな変化を引き起こすことをドーピング (doping) と呼ぶ\*2.

### 3.2.1 ドナー, アクセプター

典型的な Si の場合を, 図 3.4 に模式的に示した. Si の単結晶で, Si 原子の最近接に 4 つの Si がある場合は, (a) のように, 中心に描かれた Si 原子は最外殻の電子を最近接 Si と共有し, 結果として最外殻に 8 個の電子がいて  $3s, 3p$  の軌道を埋めて閉殻構造を作っている. これを (b) のように V 族の Sb 原子で置換した場合, 閉殻構造を作ると最外殻電子が 1 個余る. 一方, Sb 原子核の電荷も周囲を囲む電子の電荷によって相殺されず  $+e$  だけ残るので, この残電荷が Sb 原子周囲にクーロンポテンシャルを生じる. 余った電子は, エネルギーの近い伝導帯へ励起されるか, このクーロンポテンシャル内に生じる伝導帯端から少し下の束縛準位に捕獲されるかのどちらか, となる. このように, 伝導帯や浅い準位へ電子を放出する不純物を **ドナー** (donor) と呼ぶ.

\*1 英語では, law of mass action で, かつては「質量作用の法則」という和訳が当てられていたが, 日本語では誤解を招きやすい表現であり, 最近「化学平衡の法則」とされることが多い. が, 半導体では「化学平衡」もおかしいので, これも最近ではほとんど見かけないが, 半導体方程式 (semiconductor equation) という表現を使ってみた.

\*2 高温超伝導に端を発する強相関係の研究で, 1% 以上, 半導体分野では合金と呼ぶのが適当な領域でも結晶型が変わらなければドーピングと呼ぶようになった. 更には, 強電場を印可しキャリア濃度を変化させることを電場ドーピングと呼び, 不純物の方は化学ドーピングと呼ぶ向きもあるが, ここでは半導体物理学・工学の伝統に従う.



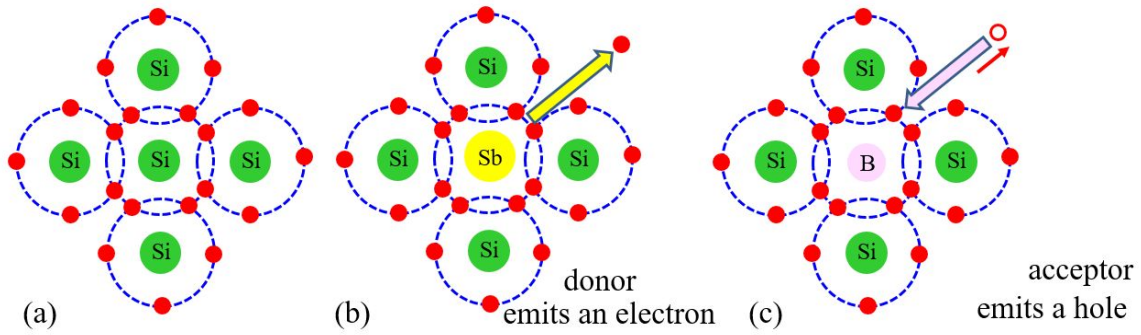


図 3.4 (a) Si 中 Si 原子の最外殻電子構造模式図。周囲の 4 つの原子と電子を共有して閉殻構造を形成。(b) Sb 原子に置換した場合。閉殻にすると最外殻電子が 1 個余るため、共有結合外へ放出。(c) B 原子に置換した場合。価電子帯に穴、すなわち正孔が生じる。

(c) のように、III 族の B 原子で置換した場合は、ちょうど Sb とは逆で閉殻構造を作るには電子が不足している。このため、価電子帯に正孔を作って電子を補うが、結果として B 原子の周りには、電子電荷の方が余計になり  $-e$  だけのクーロンポテンシャルを生じる。このように、価電子帯や浅い準位へ正孔を放出する不純物を **アクセプター** (acceptor) と呼ぶ。

IV 族の元素半導体に対して、化合物半導体の場合は状況がやや複雑になる。例えば、III-V 族半導体に IV 族元素をドーピングした場合、III 族サイトを置換すればドナーに、V 族サイトを置換すればアクセプターになる。このようにドーピングの仕方によってドナー/アクセプターが変化するような元素については、両性を持つ (amphoteric) という。

### 3.2.2 浅い水素原子型不純物状態に対する有効質量近似

ドナー、アクセプターの形成するクーロンポテンシャルについて、半導体は一般に価電子の分極によって比較的大きな誘電率を持っており、この不純物引力ポテンシャルは真空中に比べてかなり弱くなる。従って不純物束縛状態の束縛エネルギーは水素原子に比べて小さく、多くの場合いくつかの単位胞に広がった状態となり、有効質量近似が適用できる。

有効質量が等方的な場合、不純物位置に原点を取ると、 $U(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon r$  であるから有効質量方程式は

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \right] F(\mathbf{r}) = EF(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

である。有効質量  $m^*$  と比誘電率  $\epsilon$  以外は水素原子問題と同形であり、水素原子の結果を応用できる。

$$Ry^* = \frac{e^2 m^*}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = \frac{m^*}{m} \frac{1}{\epsilon^2} Ry, \quad a_B^* = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m^* e^2} = \frac{m}{m^*} \epsilon a_B \quad (3.16)$$

は、それぞれ有効リュードベリ (Rydberg) 定数、有効ボーア半径である。

これらを使い、固有エネルギーは、

$$E_n = E_c - \frac{Ry^*}{n^2} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (3.17)$$

と表され、特に  $1s$  軌道に相当する波動関数は、

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_B^{*3}}} \exp\left(-\frac{r}{a_B^*}\right) \quad (3.18)$$

である。有効質量が等方的である場合として、n 型の GaAs の場合、 $\Gamma$  点極小では  $\epsilon \approx 11.5$ 、 $m^* \approx 0.067m$  であるから、 $a_B^* = 172a_B = 91 \text{ \AA}$  となり、格子定数  $5.65 \text{ \AA}$  に比して十分に大きく有効質量近似が良く、 $Ry^* = 5.07 \times 10^{-4} Ry = 5.57 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$  より、 $1s$  状態の束縛エネルギーは、 $6.9 \text{ meV}$  と大変小さくなる。

Semiconductor	Calculated binding energy (meV)	Experimental binding energy (meV)
GaAs	5.72	Si <sub>Ga</sub> (5.84); Ge <sub>Ga</sub> (5.88)
		S <sub>As</sub> (5.87);
InP	7.14	7.14
InSb	0.6	Te <sub>Sb</sub> (0.6)
CdTe	11.6	In <sub>Cd</sub> (14); Al <sub>Cd</sub> (14)
		Al <sub>Zn</sub> (26.3); Ga <sub>Zn</sub> (27.9)
ZnSe	25.7	F <sub>Se</sub> (29.3); Cl <sub>Se</sub> (26.9)

表 3.1 水素原子的不純物に対する有効質量近似と実験値

表 3.1 は、このような等方的有効質量のドナーについて、(3.17) が与える値と実験値を比較したもので、満足すべき一致が得られている。

では、Si のように、有効質量に異方性があり、かつ伝導帯の谷が 6 個ある場合はどうだろうか。有効質量近似は、(0,0,1) 方向を向いた谷で考えると、回転楕円体の方程式は

$$E_1(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{k_x^2 + k_y^2}{m_t} + \frac{(k_z - k_0)^2}{m_l} \right] \quad (3.19)$$

であり、これから、有効質量方程式は

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_t} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_l} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \right] F(\mathbf{r}) = EF(\mathbf{r}) \quad (3.20)$$

である。この方程式は、異方的な指数関数を仮定して変分法で近似解を得ることができる。試行関数として、 $a, b$  をパラメーターに取り、

$$F_{1s}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{\pi a^2 b}} \exp\left(-\sqrt{\frac{x^2 + y^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2}}\right) \quad (3.21)$$

として、停留条件から数値解を得ると、 $a = 2.5$  nm,  $b = 1.42$  nm,  $E = 29$  meV が得られる。ところが、実験値は、最も浅い Li で 33 meV, P で 45 meV と大きく違っており、近似が不十分であることを示している。このような場合に、どのような計算が必要か、については、付録 3B をご覧いただきたい。

### 3.3 不純物半導体のキャリア統計

ドーパされる側の半導体を母体、ホスト、などと呼ぶ。ドナーを一様濃度  $N_D$  でドーパした場合を考える。絶対零度では基底状態でドナーからの放出電子はすべてドナー自身に束縛されているが、有限温度では一部伝導帯へ励起されている。その濃度を  $n$ 、ドナーに束縛された電子濃度を  $n_D$ 、とすると、電気的中性条件より  $n + n_D = N_D$  である。ヘルムホルツ自由エネルギー  $F = U - TS$  は、 $n_D$  個の電子を  $N_D$  の状態に割り振る場合の数  $W$  を考え、 $S = k_B \ln W$  より

$$F = E_D n_D - k_B T \ln \left[ 2^{n_D} \frac{N_D!}{n_D!(N_D - n_D)!} \right].$$

$E_D$  は伝導帯から測定したドナーの束縛準位位置、 $2^{n_D}$  はスピン自由度の縮退によるものである。局在電子間のクーロン反発により、2 個の電子が縮退状態を占めることはないとした。スターリングの近似  $\ln N! \sim N \ln N - N$  を用いると化学ポテンシャル (フェルミ準位) は

$$\mu = E_F = \frac{\partial F}{\partial n_D} = E_D - k_B T \ln \left[ \frac{2(N_D - n_D)}{n_D} \right] \quad (3.22)$$

で与えられるから、

$$n_D = N_D \left[ 1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (3.23)$$



が得られる。指数関数前の係数  $1/2$  はスピン縮退のためについた。同様に、一様なアクセプター濃度  $N_A$  が存在する場合のアクセプターに束縛されている電子濃度  $n_A$  は

$$n_A = N_A \left[ 1 + 2 \exp \left( \frac{E_A - E_F}{k_B T} \right) \right]^{-1} \quad (3.24)$$

となって係数は  $1/2$  の代わりに  $2$  となるが、アクセプターを正孔が占有する濃度  $p_A = N_A - n_A$  は  $n_D$  と対称形で係数も  $1/2$  である。

(3.22) より、ドナーだけをドーピングした場合、 $T \rightarrow 0$  で  $E_F$  は  $E_D$  の位置に来る。前節の有効質量近似が成立する浅いドナーの場合、 $E_D$  はバンドギャップ  $E_g$  に比べてずっと小さい。従って (3.23) より、有限温度では真性半導体の場合に比べて電子濃度  $n$  が遙かに大きくなる。このような半導体を **n 型半導体** と呼ぶ。同様に、アクセプターをドーピングした場合、正孔濃度  $p$  が上昇する。これを **p 型半導体** と呼ぶ。ドナー、アクセプターが同時に存在する場合、 $N_D \gg N_A$  であれば電子が優勢で n 型、 $N_D \ll N_A$  なら p 型となる。この場合、n 型であれば、ドナーから供給した電子の一部はアクセプターに捉えられ、ほぼすべてのアクセプターはイオン化する。p 型では逆が生じ、このような状態を「補償されている」と言う。

ドナー、アクセプターが存在する場合でも式 (3.10a), (3.10b) は成立するので、これらを連立させることで  $n$ ,  $p$  と  $E_F$  とを求めることができる。また、 $n$ ,  $p$  が求められた後で、 $E_F$  を得るための便利な近似式として

$$E_F \approx E_C + k_B T \left[ \ln \left( \frac{n}{N_C} \right) + 2^{-3/2} \left( \frac{n}{N_C} \right) \right], \quad (3.25a)$$

$$E_F \approx E_V - k_B T \left[ \ln \left( \frac{p}{N_V} \right) + 2^{-3/2} \left( \frac{p}{N_V} \right) \right] \quad (3.25b)$$

が与えられている。(3.23), (3.24) が成立する領域では、最後の項は省略できる。

補償のある n 型半導体の場合、 $p$ ,  $n_A$  は無視できるので電気的中性条件は

$$n + N_A = N_D - n_D \quad (3.26)$$

となる。式 (3.23) を代入すると、

$$\frac{n + N_A}{N_D - N_A - n} = \frac{1}{2} \exp \left( \frac{E_D - E_F}{k_B T} \right) \quad (3.27)$$

となる。式 (3.12) はドーピングがある場合でも ( $E_F$  が移動するだけで) 成立するので上式に辺々かけると、

$$\frac{n(n + N_A)}{N_D - N_A - n} = \frac{1}{2} N_c \exp \left( -\frac{\Delta E_D}{k_B T} \right), \quad \Delta E_D \equiv E_c - E_D \quad (3.28)$$

が得られる。

式 (3.28) で表される  $n$  の温度依存性は、大きく以下の 4 つの領域に分けて考えることができる。

I. 不純物領域 I: 温度が非常に低い領域で、 $n \ll N_A \ll N_D$  の場合、

$$n \approx \frac{N_D N_c}{2 N_A} \exp \left( -\frac{\Delta E_D}{k_B T} \right). \quad (3.29)$$

すなわち、 $\Delta E_D$  を活性化エネルギーとする活性化型でキャリア濃度は減少する。

II. 不純物領域 II: やや温度が上がって  $N_A \ll n \ll N_D$  の場合、

$$n \approx \left( \frac{N_c N_D}{2} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{\Delta E_D}{2 k_B T} \right). \quad (3.30)$$

すなわち、活性化エネルギーが不純物領域 I の半分になる。

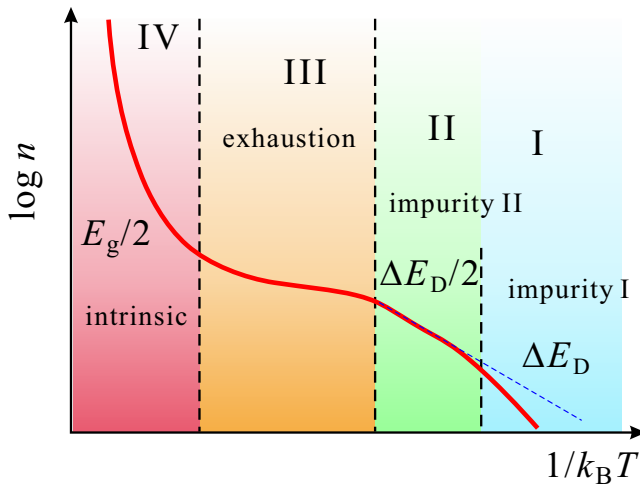


図 3.5 補償のある n 型半導体の電子濃度  $n$  の 4 つの特徴的な温度領域の温度依存性を模式的に示したもの。

III. 出払い領域:  $k_B T > \Delta E_D$  まで温度が上昇すると、式 (3.28) の指数関数部分がほぼ定数 ( $\sim 1$ ) となり、

$$n \approx N_D - N_A \quad (3.31)$$

で、ドナーからは電子がほとんどすべて「出払い」、補償された分を除いて伝導帯にキャリアとして分布する。

IV. 真性領域: 更に高温となり、価電子帯から伝導帯への励起が  $N_D$  に比べて無視できなくなると、キャリア濃度が式 (3.12) で表される真性半導体に漸近する。

図 3.5 にその様子を概略示した。デバイスとして動作させる場合は、III の出払い領域が一般には使用しやすい。

## 付録 2B：ワニエ関数を使った有効質量方程式の導出

2.3.1 節と全く同じであるが、ワニエ関数 (Wannier function) による展開を使う導き方もある。ワニエ関数には様々な特徴があり、今後使用する可能性がある。その際には別途導入する予定であるが、一応付録としてどのようなものなのかざっと見ておくことにしよう。

### 2B.1 ワニエ関数

ワニエ関数は、次のようにブロッホ関数の (逆) フーリエ変換として定義される。

$$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2B.1)$$

ブロッホ関数も座標表示で与えられているが、これを、座標はパラメーターで、波数  $\mathbf{k}$  の関数と読み替えたものである。  $\mathbf{k}$  空間としては、ブリュアンゾーン内で足し上げていることになる。ブロッホ関数が、周期関数と平面波関数の積で空間的に広がっていたのに対して、ワニエ関数は格子点  $\mathbf{R}_j$  への局在性が強いことは、ブロッホ関数の周期関数部分を定数にすると完全に  $\mathbf{R}_j$  に局在することから理解される。(2B.1) は、ワニエ関数のブロッホ関数による展開になっており、逆にブロッホ関数を

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2B.2)$$

とワニエ関数で展開できる。

ワニエ関数の便利な点は、直交系であること

$$\langle w_{n'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'}) | w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle = \delta_{jj'} \delta_{nn'} \quad (2B.3)$$

である。以上の性質の証明はしないが、格子-逆格子の和の関係を用いて容易に行うことができる。その他、(2B.1)のように定義すれば規格化されており、完備系でもある。

## 2B.2 有効質量方程式の導出

問題は、結晶のハミルトニアン  $\mathcal{H}_0$  に対して空間的に緩やかな摂動ポテンシャル  $U(\mathbf{r})$  が加わった状況

$$[\mathcal{H}_0 + U(\mathbf{r})]\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (2B.4)$$

を扱うことであった。有効質量方程式の導出は、ブロッホ関数の場合と全く同様に進めることができる。まず、波動関数をワニエ関数で

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{n,j'} F_n(\mathbf{R}_{j'}) w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'}) \quad (2B.5)$$

と展開する。 $\mathcal{H}_1$  にはバンド間の行列要素がない (バンド間遷移を引き起こすほど大きくない) とし、以降  $n$  は略す。また、ワニエ関数  $w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  を簡潔に  $|j\rangle$  と記す。(2B.5) を (2B.4) へ代入し、 $\langle j|$  との内積を取ると、(2B.3) の直交性により

$$\sum_{j'} \langle j | \mathcal{H}_0 | j' \rangle F(\mathbf{R}_{j'}) + \sum_{j'} \langle j | U(\mathbf{r}) | j' \rangle F(\mathbf{R}_{j'}) = E F(\mathbf{R}_j). \quad (2B.6)$$

上で見たように、 $|j\rangle$  は  $\mathbf{R}_j$  への局在性が強い関数であり、 $U(\mathbf{r})$  は格子定数に比べて緩やかに変化するポテンシャルであったから、

$$\sum_{j'} \langle j | U(\mathbf{r}) | j' \rangle \approx \sum_{j'} U(\mathbf{R}_{j'}) \langle j | j' \rangle = U(\mathbf{R}_j) \quad (2B.7)$$

と近似できる。

結晶ハミルトニアンの項は、空間座標原点を取り直すことで次のように書ける。

$$\langle j | \mathcal{H}_0 | j' \rangle = \langle w(\mathbf{r}) | \mathcal{H}_0 | w(\mathbf{r} - (-\mathbf{R}_{j'} + \mathbf{R}_j)) \rangle \equiv h_0(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}). \quad (2B.8)$$

ブロッホ関数  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  は、 $\mathcal{H}_0$  の固有関数であり、その固有エネルギーに対して有効質量近似を適用し、

$$\langle \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \mathcal{H}_0 | \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = E_0(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} \quad (2B.9)$$

とする。 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  は、(2B.2) のように展開できるので、

$$\begin{aligned} E_0(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{j,j'} \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})] \langle j | \mathcal{H}_0 | j' \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j,j'} \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})] h_0(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}) \\ &= \sum_j \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) h_0(\mathbf{R}_j) \end{aligned} \quad (2B.10)$$

となる。これを逆変換すると、

$$h_0(\mathbf{R}_j) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} E_0(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) \quad (2B.11)$$

である。

$F(\mathbf{R}_j)$  は (2B.5) では格子点でしか定義されていないが、 $U(\mathbf{r})$  の変化が緩やかであることから、隣接格子点間の変化は小さく、適当に滑らかにつないで連続変数引数の関数とする。 $\mathbf{a}$  だけ空間推進させる演算子が  $\exp(-\mathbf{a} \cdot \nabla)$  であることから\*3、

$$F(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \exp(-\mathbf{R}_j \cdot \nabla) F(\mathbf{r})$$

\*3 これは、例えばテーラー展開により確認できる。

と書けるので,

$$\sum_{j'} h_0(\mathbf{R}_{j'}) F(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'}) = \sum_{j'} h_0(\mathbf{R}_{j'}) \exp(-\mathbf{R}_{j'} \cdot \nabla) F(\mathbf{r}). \quad (2B.12)$$

一方, (2B.10) より,

$$E_0(\mathbf{k}) F(\mathbf{r}) = \sum_{j'} h_0(\mathbf{R}_{j'}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{j'}) F(\mathbf{r}). \quad (2B.13)$$

(2B.12), (2B.13) を形式的に捉え, 逆フーリエ変換することを考えると,  $\mathbf{k} \rightarrow -\nabla$  として右辺が一致することから,

$$\sum_{j'} h_0(\mathbf{R}_{j'}) F(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'}) = E_0(-i\nabla) F(\mathbf{r}) \quad (2B.14)$$

と書ける.

以上の結果すべてを (2B.6) に書き戻し, また,  $\mathbf{R}_j$  を連続変数  $\mathbf{r}$  で置き換えることで,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] F(\mathbf{r}) = EF(\mathbf{r}) \quad (2B.15)$$

を得る. ここでは, [1] に出ている方法を紹介した. が, (2B.13)→(2B.14) の詳しい証明は略され,  $\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{r}$  の件も曖昧に書かれている. [2] に出ているやり方はもっと丁寧だが, 相当な紙幅を取る.  $\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{r}$  については, 「厳密には変分でやるべきである」と明記されている.

## 付録 3A : 不純物ドーピングの手法

不純物ドーピングのために様々な手法が開発されてきた. その一端を紹介する. ドープする不純物をドーパント, 母材結晶をホストと称する.

### 3A.1 原材料への混入

半導体結晶成長法を紹介したが, 特に材料融液からバルク結晶を成長する方法においては, 原材料中に予め不純物を混入させておくと比較的一様性良くドーピングが行われる可能性がある. 多くの場合, 例えばチョクラルスキー法などにおいても偏析によって結晶成長方向に濃度勾配を生じる. このため, 均一なドーピング濃度を得るために融液坩堝中にドーパントを追加投入するなど様々な成長の工夫が行われる. また, 両性を持っている不純物の場合, 成長条件により補償の多いものを生じる可能性がある.

エピタキシャル薄膜成長においては, ドーパントを制御して成長表面上に照射することで階段的な分布を始め, 非平衡性が高い様々な濃度分布を結晶性を保ったまま作り出すことができる. この変調ドーピング (modulation doping) 法は, 半導体薄膜が半導体工業の中でも極めて重要な地位を占める上で大きな役割を果たしている.

### 3A.2 熱拡散法

ドーパントがホスト表面に高濃度に存在する状態で, ホストを高温に保ち, 熱拡散により内部に混入させる方法. 表面を高濃度にする方法として, ドーパントの蒸気に接触させる, ドーパントの薄膜を予めホスト表面に蒸着しておく, などがある. 上の図は, ドーパントとホストのウェハを石英管中に同時に封入し, 一緒に加熱してドーパントの蒸気が高温のウェハ表面へ流れ込むようにしたものである. 流れを作らず, 封入して全体を炉に入れてしまうこともある. また, ホストの構成元素に蒸気圧が高いものがある場合, この元素の蒸気も混ぜることで表面からの離脱を抑える必要がある.

熱拡散法では, 表面近くが高濃度で内部へ行くほどに低濃度となる. 通常は表面付近にデバイスを形成するのに使用される. 蒸気を当てる際に, ウェハをマスクすることで, ドーピング領域をパターン形成することができるため, 集積回路形成に使用される.

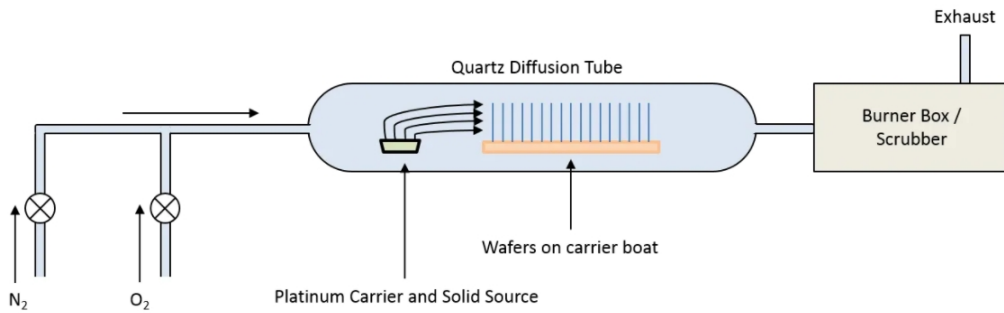


図 3A.1 熱拡散ドーピングの模式図.

### 3A.3 イオン打ち込み法

イオン打ち込み (ion implantation) 法は、ドーピングばかりではなく、切削加工や内部層の酸化などにも使用される。図 3A.2(a) のように、ソースから入ったイオンは磁場によって曲げられ、絞りを通すことで質量分析にかかり、その後レンズで絞られてウェハーに照射、XY 電圧によってスキャンする。

(b) の想像図のように、表面に達したイオンは、高い運動エネルギーを持っているため、結晶内に非平衡的に侵入し、平均運動エネルギーに応じた深さのところまでストップする。イオンの衝突によって通過領域の結晶性は低下し、ドーパントも安定位置に入っているとは限らないため、打ち込み後にアニールをすることが多い。ドーパントの分布は、アニール後は一般にガウス分布等で表される。

ドーパだけでなく、上述の様に酸素イオンを打ち込んでアニールすることで内部に酸化膜を形成する Silicon on Insulator (SOI) 技術の一つとして一時は盛んに使用された。現在では、表面酸化の後に貼り合わせるという一見原始的な方法が主に使用されている。

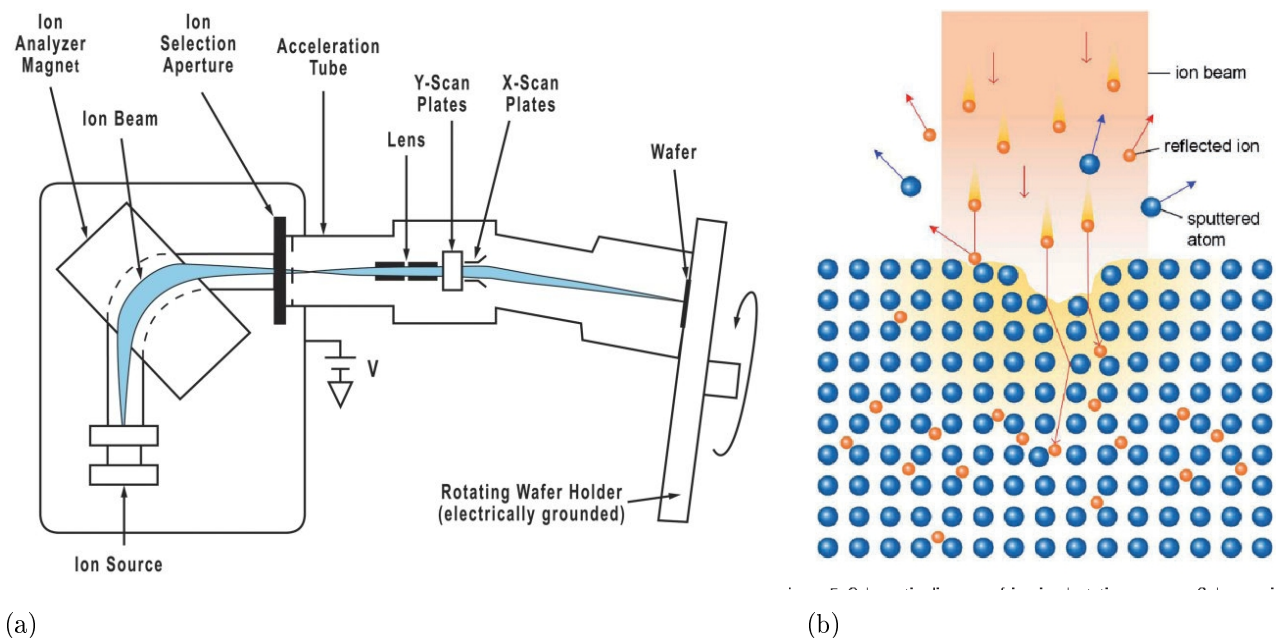
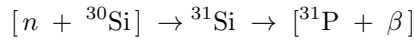


図 3A.2 (a) イオン打ち込みドーピングの模式図。ソースから出てきたイオンを磁場による質量分析にかけ選別したのち絞ったビームをウェハー上にスキャンする。(b) イオン打ち込み法でのホスト表面付近の想像図。

### 3A.4 中性子照射法

現在はほとんど利用がないが、面白いドーピング法として中性子を使ったものがある。これには次のような核反応を用いる。



原子炉中性子を用いると、極めて均一性の良いドーピングを結晶性を損なうことなく行うことができる。が、やはりスループットなどの問題があり、研究レベルにとどまっている。

### 付録 3B : Si 中の浅いドナー状態

Si 中の浅いドナーの波動関数として、6 個の谷を考慮することが考えられる。不純物ポテンシャルも中心付近では一定の大きさと急峻さを持つため、縮退している谷付属の固有関数間の行列要素を持つことが考えられる。そこで、包絡関数  $F(\mathbf{r})$ 、ブロッホ関数  $\psi(\mathbf{r})$  によって与えられるドナー波動関数  $\chi(\mathbf{r}) = F(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$  を、各谷について考え、最終的なドナー波動関数として

$$\phi^{(i)}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^6 \alpha_j^{(i)} \chi_j \quad (3B.1)$$

とそれらの線形結合で近似する。  $j$  は谷の指数、  $i$  は下記対称性指数である。谷付属の固有関数でも量子数の異なる固有関数間の混じりはしないとする。

不純物の近傍ではポテンシャルを等方的とする近似が成立しなくなる一方、線形結合を取る際、不純物イオンの周囲の原子が作る結晶場 (crystal field) の空間対称性を考慮しなければならない。その議論には点群を使用するのが便利であり、ここでも使用させてもらう。点群については、また余裕があれば、講義ノートの付録などで最低限の知識を補充するようにしたい [3, 4]。さて、Si の場合、最近接原子は不純物イオンを含む正四面体の頂点にある。その対称性を表す点群は、  $T_d$  という記号で表される。点群の要素 (元) は対称操作を表す「表現」と対応を付けることができ、独立な元は「規約」表現と対応している。  $T_d$  群の規約表現は、  $A_1$ 、  $E$ 、  $T_1$  の 3 つがあるが、それぞれ 1 重、 2 重、 3 重に縮退しているため全部で 6 個の元が存在する。式 (3B.1) の指数  $i$  は、これら 6 個の元に対応する。詳細は略すが、これらの元に対応して、各係数は次の表のようになる。

	$j$							規約表現
	規格化係数	1	2	3	4	5	6	
$\alpha_j^{(1)}$	$1/\sqrt{6}$	1	1	1	1	1	1	$A_1$
$\alpha_j^{(2)}$	$1/2$	1	1	-1	-1	0	0	$E$
$\alpha_j^{(3)}$	$1/2$	1	1	0	0	-1	-1	$E$
$\alpha_j^{(4)}$	$1/\sqrt{2}$	1	-1	0	0	0	0	$T_1$
$\alpha_j^{(5)}$	$1/\sqrt{2}$	0	0	1	-1	0	0	$T_1$
$\alpha_j^{(6)}$	$1/\sqrt{2}$	0	0	0	0	1	-1	$T_1$

表 3.2 Si 伝導帯の不純物状態を表す 1 次結合係数。

そこで、(3B.1) の固有エネルギー準位 (状態) に対し、谷の波動関数  $\chi_j$  の量子数 (水素原子と同様、主量子数  $n$ 、方位量子数  $l$ 、磁気量子数  $m$ )。ただし、すでに谷の時点で異方性があり、軌道角運動量がある状態の指定は水素原子とは異なる) と、上の表の規約表現を量子数として使用する。  $1s(A_1)$ 、  $1s(E)$  など。表 3.2 より、各谷に付属の波動関数の合成法を見ると、  $A_1$  以外は対向波動関数が逆位相で合成されているため、中心原子核付近の振幅は小さい。  $A_1$  はすべてが同位相で合成され、原子核付近の振幅が大きくなる。このため、  $A_1$  については有効質量近似からは大きく外れ、一般にエネルギーは低くなる。エネルギーの下がり方は原子核の持つ正電荷が大きいほど大きくなる。このエネルギーの分離を谷・軌道分裂 (valley-orbit splitting) と呼ぶ。



有効質量近似	Li	P	As	Sb	Bi
32	32.5	45	53.7	43	70.6

表 3.3 Si 中のドナー束縛エネルギー (meV)

表 3.3 のように、そのような傾向が実際現れていることがわかる。この谷・軌道分裂については、Pantelides, Sah が、実験を良く再現する理論計算を行っている [5]。

## 参考文献

- [1] 浜口智尋「半導体物理」(朝倉書店, 2001).
- [2] P. Yu and M. Cardona, "Fundamentals of Semiconductors", (4th ed. Springer, 2010).
- [3] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝「応用群論」(裳華房, 1980).
- [4] M. Tinkham, "Group Theory and Quantum Mechanics" (Dover, 2003).
- [5] S. Pantelides and C. T. Sah, Phys. Rev. B 10, 621-637 (1974); *ibid.* 638-658 (1974).