

半導体 第 1 回

勝本信吾
東京大学物性研究所

2013 年 4 月 11 日

本年 (2013) 前期, 「半導体」の講義を行うことになった。このノートは, 講義とシンクロナイズして書き進めるつもりであるが, 言うまでもなく講義そのものを転写したものではない。ここでは, 講義では筋の通り方や理解しやすさを優先して省略した詳細を示すこともあるが, 逆にそれらのために講義において行った様々なことをここで再現することはできない。ただし, 聴講者の皆さんの復習には役立つと思うし, また, 講義中においても以前に出した式や事項を参照する場合, このノートで割り振った番号を使用するつもりであるので, ぜひ, 講義の前後に目を通してほしい。

Ch. 1 半導体の一般的な性質

1 半導体を特徴づけるもの

1.1 構造敏感性

これから半年間, 半導体の物理学について語っていこう。半導体についての様々な研究は長く行われて来たが, 爆発的に研究が行われるようになったのは, 1956 年のトランジスタの発明 (この時は, トランジスタ動作の発見, と云った方が正しいように思う) の少し前からである。半導体は, ふた昔ほど前は「産業のコメ」とも呼ばれ, 企業でも研究開発の中心であった。境界条件は大きく変化し, 国によっては (日本などもそうであるが) 研究所の隣の工場で生産が行われ直ちに利潤を生む, というその頃の現象はもう見られなくなっている。しかしそれでも企業において研究が盛んであることには変わりはなく, 大学・研究機関においては中心的対象の一つでありつづけている。それは, 何と言っても (インターフェイスを含む) 電子回路中でアクティブな素子として常に最も中心的な役割を担っているということがあるであろう。

なぜ, 半導体がアクティブ素子として使われるのか? それは, 半導体の構造敏感性 (structural sensitivity) と呼ばれる性質に起因する。すなわち, 半導体は一般に結晶中に入った何らかの不完全性, 非周期性 (表面, 界面, 結晶欠陥, 不純物など) によって大きくその性質を変える。これは, 半導体中では電荷を運ぶキャリアの濃度が一般に低く, それがこのような非周期性によって変化するためである。このような「変化」は静的なものとは限らず, 電流や光刺激などによってダイナミカルにも生じる。「アクティブ素子」とは, 何らかの物理的入力に対してこれに何らかの加工した形で出力を得るものであるから, 上記のようなことがあれば半導体がアクティブ素子の中心的役割を担うのも首肯されよう。

構造敏感性は, 「半導体における物理学」の性格にも大きな影響を与えている。対比的な例としては, 「強相関電子系の物質学」と呼ばれる分野がある。ここではある物質を合成したら, 結晶形を定め, 電気伝導, 磁性, 弾性などが温度・磁場・圧力などのパラメーターに対して測定され, 「電子相図」というこれらパラメーター空間でどのような物質相が現れるかを調べる^{*1}。これらが終了すると, 次の物質へ移っていく。半導体物理学でも新しい半導体が合成

^{*1} 無論, これらマクロな物性測定だけで電子相図が定まることは稀であり, 光電子分光や中性子やミュオンなどの粒子線回折散乱実験などが

されて、大きな研究潮流が生じることがあるが、一方、古くからある Si や Ge も未だに先端的研究の対象である。もちろん、バンド構造その他のパラメーターは桁違いの精度で調べられている。しかし、構造敏感性によってこの「極めて良く知られた」物質は、その中の一見小さな物理現象によってがらりとその様相を変える。この「一見小さな物理現象」が実は我々に自然の秘密の深奥を伝えているのである。その意味では、誤解を恐れずに言うならば、半導体は物質自身への興味というよりは、自然現象の実験室、あるいはその独特な宇宙を覗くための望遠鏡の役割を担っているものである^{*2}。

また、半導体は、量子系を人類がデザインして形にするためのビルディングブロックと呼ぶべきものでもある。これも無論、構造敏感性によるもので、接合面や表面、さらには金属との接合などあの手この手で量子系をデザインしてどのような現象が生じるのか、調べる醍醐味も半導体物理学の一側面である。

1.2 本章で学ぶこと：半導体の共通言語

以上述べたことから、読者（聴講者）は、半導体の物理学においては物質そのものへの興味が薄く、複合構造、不完全性などによって初めて興味のある現象が生じる、という印象を抱いたかもしれない。これは無論、比較の問題であり半導体にも物質科学的な興味は様々に存在する。むしろ、物質科学的な解明が進んでもその先に更に興味深い物理現象が広がっていると考えてもらいたい。

しかし、本章で学ぶことは、むしろ、半導体という物質群を構造敏感性も含めて共通的に理解するための概念、言語というべきものである。良く使用される半導体の物性パラメーターをまとめた資料は多数発行されているが、これらのパラメーターさえわかれば、大体どんな性質を持った半導体なのか、「勘」が働くようにするための基礎知識を与える。これらは比較的一般に成立するもので半導体物理を語る上での常識、きわめて便利な知識体系である。一方、これだけでは物理現象の面白さを見たことにはならないし、むしろこれら常識と異なる状況が発生させることで興味が生じるとも言える。画家が絵筆をふるう前のカンヴァス状態とも言えよう。

2 エネルギーバンドとバンドギャップ

まずは、固体物理学の初歩の復習から始めよう（講義では知識の確認に留める。おそらく 10 分もかけない）。簡単のため、1 次元系に話を限る。

2.1 Bloch 電子

周期 a の 1 次元周期ポテンシャル $V(x) = V(x + a)$ 中の電子を考える。固有状態を表す座標表示 Schrödinger 方程式は、運動エネルギーを \hat{T}_x として、

$$\mathcal{H} = [\hat{T}_x + V(x)]\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.1)$$

である。 \hat{T}_x は $x \rightarrow x + a$ の変換に対して不変であるから、 $\psi(x + a)$ も (1.1) の解である。従って (1.1) の解が縮退していないとすると、 $\psi(x + a) = C\psi(x)$ ($|C| = 1$) である。周期境界条件 $\psi(x) = \psi(x + Na)$ を取ると、 $C^N = 1$ より、 $C = \exp(2\pi i n/N)$ (n は 0 でない整数) である。ここで、今

$$\psi(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad (1.2)$$

と置いてみると、上の 2 つの条件は

$$\psi(x + a) = e^{ika} \psi(x) \quad \text{より} \quad k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}, \quad (1.3a)$$

$$u_k(x) = u_k(x + a). \quad (1.3b)$$

活躍する。

^{*2} しつこいようだが、これは極論。本来はこれ程割り切れるものではない。

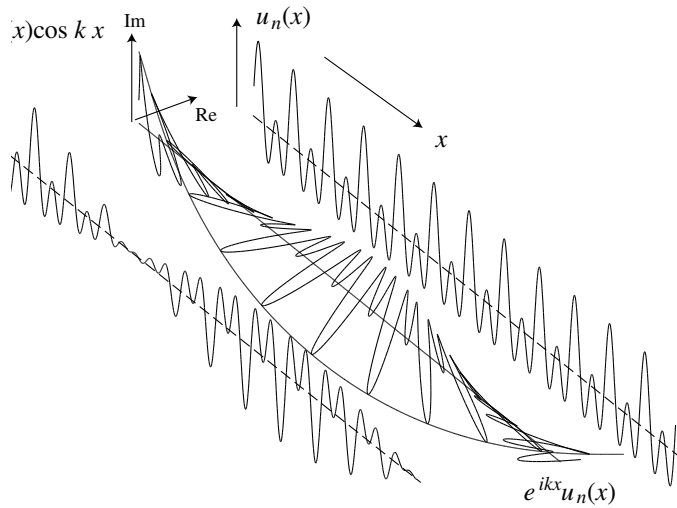


図 1.1 1次元ブロッホ電子について模式的に表したもの．右：格子周期を持つ波動関数部分 $u_{nk}(x)$ ，中央：右の格子周期関数に位相部分（平面波部分）を乗じた1次元ブロッホ波動関数 $e^{ikx}u_{nk}(x)$ を，位相部分 e^{ikx} を x 軸と垂直な yz 平面を複素平面とみなし，波面の回転として描いてみた．右：ブロッホ波動関数の内，虚部を z 方向に描いてみたもの．

となる．すなわち，周期格子中の波動関数は，(1.2) のように格子周期をもつ部分 $u_k(x)$ と平面波的な部分 e^{ikx} の積で書くことができる．(1.2) のように書けることを，ブロッホの定理 (Bloch theorem) と呼ぶ．

(1.2) を (1.1) へ代入する ($\hat{T}_x = (-\hbar^2/2m_0)\partial^2/\partial x^2$) と，

$$\begin{aligned} \hat{T}_x \psi(x) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} e^{ikx} u_k(x) - \frac{2i\hbar^2 k}{2m_0} e^{ikx} \frac{\partial u_k(x)}{\partial x} - \frac{\hbar^2}{2m_0} e^{ikx} \frac{\partial^2 u_k(x)}{\partial x^2} \quad \text{より} \\ \left[-\frac{\hbar^2 \partial^2}{2m_0 \partial x^2} + V(x) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - i\frac{\hbar^2 k}{m_0} \frac{\partial}{\partial x} \right] u_k(x) &= E_k u_k(x) \end{aligned} \quad (1.4)$$

が得られる．(1.3b) の周期境界条件があるため，(1.4) の固有値 E_k は，ある固定した k に対して離散的となる．この離散準位指数を $n = 0, 1, 2, \dots$ とすると，(1.2) は，

$$\psi_{nk}(x) = e^{ikx} u_{nk}(x) \quad (1.5)$$

となる． k, x を3次元ベクトル表記とした．

(1.5) を概念的に図 1.1 に示した．(1.5) は固体中電子のエネルギーバンド理論 (energy band theory) の基本であり，象徴的な形をしている．すなわち，進行する平面波 e^{ikx} が周期ポテンシャルによって周期的変調 $u_{nk}(x)$ を受けている，と見ることもできるし，逆に各原子に孤立していた波動関数を周期的に並べて周期関数 $u_{nk}(x)$ を作ったが，隣接原子波動関数を足し合わせる際に因子 e^{ikx} により少しずつ位相を回すことで波動関数に「流れ」を生じさせ，進行波的要素を付け加えたもの，と見ることもできる．次に述べるように，前者が「ほとんど自由な電子の近似」の見方であり，後者が「強束縛近似」の見方である．

格子周期関数部分 $u_{nk}(x)$ は，第 0 近似として原始胞の原子核が形成するポテンシャル $V_{uc}(x)$ 中の束縛状態を求めてこれを周期的に並べたものと考えることができる^{*3}．これを，原始胞を電子の局在サイトと考え，局在サイト間の電子の遷移（トンネル，ホッピング）によって結晶の電子状態ができあがっていると考えるのが強束縛近似 (tight-binding approximation) である．局在サイトは原始胞にとらえず個々の原子を考え，原子軌道をもとに強束縛近似を考えることも良く行われる^{*4}．

強束縛近似の出発点は， u_{nk} の格子周期振幅変調が強くかかった状態で，(1.5) の中で e^{ikx} の平面波部分はその位相を緩やかに回転させていた．これに対し，振幅変調が弱く平面波部分がわずかに変調された極限を出発点に取るのがほとんど自由な電子の近似 (nearly free electron approximation, NFEA) である．再び1次元で考え，波数 k の平面波状態 $|k\rangle$ を第 0 近似とし，格子周期 a に対応する波数 $k_w \equiv 2\pi/a$ 成分のみ持つ周期ポテンシャル $V(x) = 2V_0 \cos(k_w x)$ の摂動が加わったと考える．

$$\langle k' | V | k \rangle = V_0 \langle k' | (e^{ik_w x} + e^{-ik_w x}) | k \rangle = V_0 (\delta_{k'k+k_w} + \delta_{k'k-k_w}) \quad (1.6)$$

^{*3} ここでは単位胞 (unit cell) ではなく原始胞 (primitive cell) としたが，無論，単位胞で考えても同じことである．

^{*4} 強束縛近似は，更に具体的な結晶を指定せず，「周期系での現象」を抽象的に理論的に調べるために極めて良く使用される．

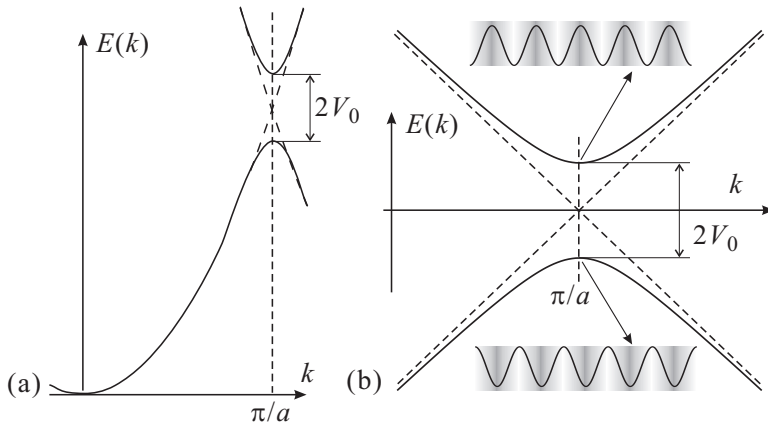


図 1.2 ほとんど自由な電子の 1 次元模型でのバンドギャップ形成を模式的に描いた．(a) 自由電子に小さな周期ポテンシャル変調が加わった模型の分散関係を模式的に描いた． $k = k_w/2 = \pi/a$ でギャップ $2V_0$ が開く．(b) ギャップ付近の分散関係 (1.9) をプロットしたもの．ゾーン端で定在波が生じた時、ポテンシャルを濃淡で示し、定在波の位相によってギャップが生じる様子を模式的に描いている．

であるから、摂動によって混じりこんでくる状態は、 $|k \pm k_w\rangle$ に限られ、これらの第 0 近似での運動エネルギーを ϵ_{\pm} と書くと、混じりこみの係数は次のようになる．

$$\frac{\langle k \pm k_w | V | k \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{\pm}} = \frac{V_0}{\epsilon_k - \epsilon_{\pm}}. \quad (1.7)$$

2.2 エネルギーギャップ

引き続き NFEA で考える．式 (1.7) で、 $k > 0$ では $k - k_w$ の方が分母が小さく、 $k < 0$ では逆で、 $k = 0$ 以外では係数の大きさには常に差がある．係数が小さな (分母が大きい) 方を無視しよう．今は $k > 0$ とすると、(1.7) より、 $\epsilon_k \sim \epsilon_-$ の時に係数が発散して摂動が破綻する．自由電子の分散関係 $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m_0$ より、これが生じるのは、 $k = k_w/2$ の周りである．そこで、(1.1) のハミルトニアンを $|k\rangle$ と $|k - k_w\rangle$ の 2 次元空間で書くと

$$\mathcal{H} = \begin{bmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & V_0 \\ V_0 & \frac{\hbar^2 (k - k_w)^2}{2m_0} \end{bmatrix} \approx \begin{bmatrix} \epsilon_z - \frac{\hbar^2 k_w \Delta k}{2m_0} & V_0 \\ V_0 & \epsilon_z + \frac{\hbar^2 k_w \Delta k}{2m_0} \end{bmatrix} \quad (1.8)$$

とすることができる．ただし、 k は $k_w/2$ に近く、 $k = k_w/2 - \Delta k$ 、 $\epsilon_z \equiv \hbar^2 k_w^2 / 8m_0$ として $(\Delta k)^2$ の項を略した．これが、付録 A に示した 2 重量子井戸の場合の (A.1) に相当していることは明らかであろう．これ以外の議論もほぼ平行に進められる．

(1.8) の固有値は簡単に求まり、(A.2) と同じで次のようになる．

$$E_{\pm} = \epsilon_z \pm \sqrt{\epsilon_z \frac{\hbar^2 (\Delta k)^2}{2m_0} + V_0^2}. \quad (1.9)$$

(1.9) の分散関係を描くと図 1.2(b) のようになり、 $k = k_w/2$ 近傍では、2 つの準位間の準位間反交差 (level anti-crossing, or avoided level crossing) が生じて、幅 $2V_0$ のエネルギー固有値が存在しない領域が現れ、これがエネルギーギャップである． $k = k_w/2$ では、(1.8) は対称形で、規格化固有ベクトルは ${}^t(1, \pm 1)/\sqrt{2}$ 、従って固有関数の関数形は、 $e^{ik_w x/2} \pm e^{-ik_w x/2}$ で $\cos(\pi x/a)$ と $\sin(\pi x/a)$ である．2 乗振幅をとると、図 1.2(b) の挿入図のようになり、位相が π ずれた格子周期の定在波が生じる．すなわち、 $V(x)$ の谷に振幅のピークが来る波動関数と、山にピークが来る波動関数とに生じる $2V_0$ のポテンシャルエネルギー差がエネルギーギャップであるとしても良い．

この点は、トンネルによって波動関数が広がる付録 A の 2 重量子井戸とは反対であり、(1.8) で非対角要素が正になっていることに対応する．

周期 a のポテンシャル中で波数 $k_w/2$ の波動に対して $-k_w/2$ の波が等分に混じってくる事は、X 線の Bragg 反射との対比で説明されることが多い． $\cos(k_w x)$ というポテンシャルによる散乱を考えると、 $k_w/2 \rightarrow -k_w/2$ という完全後方散乱波が空間的に協調干渉を行うため、特異的に強い後方散乱が生じる．すなわち、電子波の結晶ポテンシャルによる Bragg 反射条件が満たされているのが $k = k_w/2$ である．

2.3 ブリュアンゾーンとバンドの表記法

ブロッホの波動関数 (1.5) では, e^{ikx} 部分と $u_{nk}(x)$ 部分の分け方に任意性があり, 同じ波動関数に異なる組の (n, k) を割り振り得る. NFEA では, $k = k_w/2$ で $k = \pm k_w/2$ の波が等分に混じって定在波となり, 図 1.2(a) あるいは, 図 1.3(a) で $k_w/2 (= \pi/a)$ の点と $-k_w/2$ の点とが区別がなくなかった. これを (1.5) の形にすると,

$$e^{ik_w x/2} \pm e^{-ik_w x/2} = e^{ik_w x/2} (1 \pm e^{-k_w x}) = e^{-ik_w x/2} (e^{k_w x} \pm 1)$$

で, $()$ 中は周期 a の周期関数であるから, 同一の波動関数がそれぞれ $k = \pm k_w/2$ のブロッホ関数として書けている.

逆にこれを使うと, 格子周期よりも速い振動成分はすべて $u_{nk}(x)$ に取り込んで, k は $-k_w/2 < k \leq k_w/2$ で済ませてしまうこともできる. この領域 $-k_w/2 < k \leq k_w/2$ を第一ブリュアンゾーン (Brillouin zone) と呼び, k をこの領域に限って記述する方法を還元ゾーン形式 (reduced zone representation) と呼ぶ. これに対して自由電子と同じ k の取り方をする方法を拡張ゾーン形式 (extended zone representation) と呼ぶ. 図 1.3(b) に示したのが還元ゾーン表記である. これと (1.5) とを見比べると, $u_{nk}(x)$ の離散準位指数 n が, ゾーンの端と中央で何回折り返されたか, という回数に対応している. 周期ポテンシャルを, 同型の局在ポテンシャルを等間隔で並べたものと考え, 同様に $u_{nk}(x)$ は各ポテンシャルの局在波動関数を加えたものとする, n は, 各局在波動関数の節の数となっている. 最初のゾーン端で格子周期の定在波が生じたことからわかるように, 波動関数の節は「折り返し」の度に増えるので, NFEA での干渉描像とブロッホ関数がきちんと符合していることがわかる.

拡張ゾーン形式で見る (図 1.3(a)) と, $k = \pm n\pi/a$ ($n = 1, 2, \dots$) のところでバンドギャップが生じている.

次元が上がると, ブリュアンゾーンの形状も, 結晶形によって様々となる. これに伴い, また様々な重要概念が現れるが, 固体物理の基礎を更に一般的に述べていく余裕はないので, この辺りで一般的固体物理の教科書に譲ることにする. 良く使用される結晶の第 1 ブリュアンゾーン等についてはいずれ簡単に触れることになるであろう.

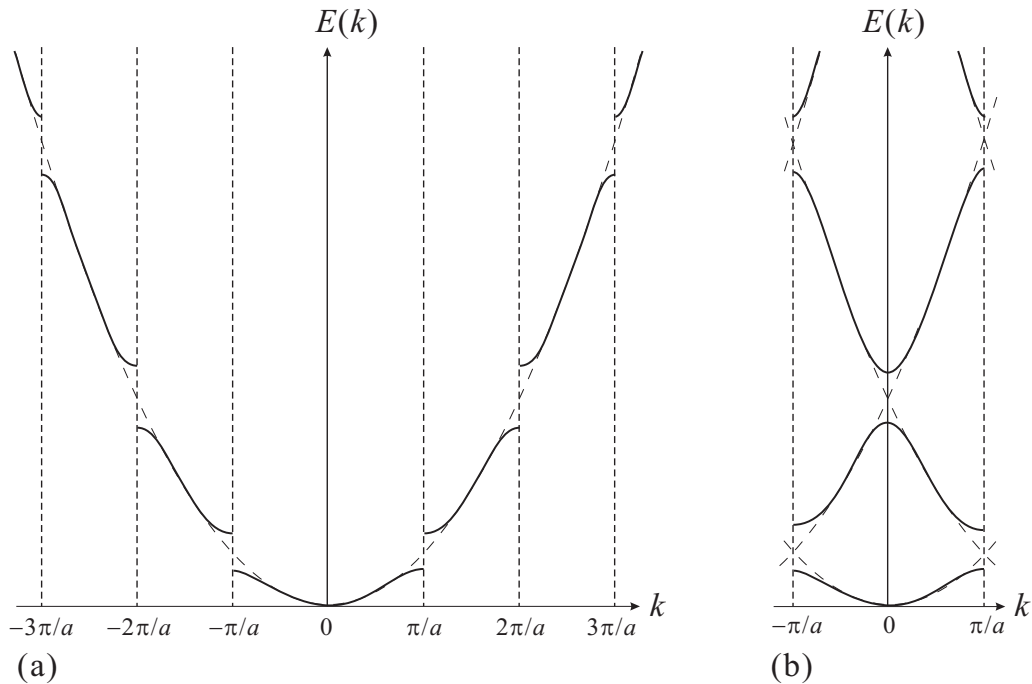


図 1.3 (a) 1 次元ブロッホ電子の分散関係を拡張ゾーン形式で描いたもの. (b) 同じく, 還元ゾーン形式で描いた.

2.4 強束縛近似とエネルギーバンド

強束縛近似の考え方は、まず原子同士を非常に離して並べて孤立原子波動関数状態にしておき、原子間距離を徐々に縮めると、電子波動関数は隣接サイトにも広がるようになり、孤立状態では離散準位は原子間で縮退しているので、準位間反交差によって孤立準位は次第に広がってエネルギーバンドを形成するであろう、とするものである。

しかし、ここではいきなり結晶格子に原子を並べて考える。上に述べたように、単位胞に1個だけ原子を含む簡単なケースを考え、原子軌道波動関数を元に強束縛近似で結晶波動関数を構成することを考える。これを次のように表現する。1原子の電子に対するハミルトニアンを $\mathcal{H}_a = \hat{T} + u$ (\hat{T} , u は、それぞれ運動エネルギーと原子ポテンシャル) とし、 i サイトの原子位置を R_i として、 R_i に原子がある時の \mathcal{H}_a の座標表示を $\mathcal{H}_a(R_i) = \hat{T} + u(r - R_i)$ と書く。 R_i が原点の時の規格直交固有関数系を $\{\phi_n\}$ 、すなわち、

$$\mathcal{H}_a(R_i)\phi_n(r - R_i) = \epsilon_n\phi_n(r - R_i) \quad (1.10)$$

とし、全体の波動関数 ψ を各 i に対する $\phi_n(r - R_i)$ の等振幅な線形結合で

$$\psi_{nk}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{ikR_i} \phi_n(r - R_i) = \frac{e^{ikr}}{\sqrt{N}} \left[\sum_i e^{-ik(r-R_i)} \phi_n(r - R_i) \right] \quad (1.11)$$

と書いてみる。規格化のため結晶全体のサイト数を N として $1/\sqrt{N}$ を付けた。本来は、各孤立波動関数間の重なり積分 (overlap integral) $\langle \phi(r - R_i) | \phi(r - R_j) \rangle$ ($i \neq j$) はゼロでなくなっているが、簡単のためここでは無視した。後ろの $[]$ の中は格子周期の周期関数であるから、(1.11) は明らかにブロッホ波動関数の形 (1.5) を満たしていることがわかる。

再び結晶全体の1電子ハミルトニアン (1.1) を考える。(1.11) で \mathcal{H} の期待値を取ると、

$$\begin{aligned} \langle \psi_{nk} | \mathcal{H} | \psi_{nk} \rangle &= N^{-1} \sum_{i,j} e^{ik(R_j - R_i)} \langle \phi_n(r - R_i) | [\hat{T}_r + V(r)] | \phi_n(r - R_j) \rangle \\ &= N^{-1} \sum_{i,j} e^{ik(R_j - R_i)} \langle \phi_n(r - R_i) | [\hat{T}_r + u(r - R_i) + V(r) - u(r - R_i)] | \phi_n(r - R_j) \rangle \\ &= \epsilon_n + N^{-1} \sum_{i,j} e^{ik(R_j - R_i)} \langle \phi_n(r - R_i) | [V(r) - u(r - R_i)] | \phi_n(r - R_j) \rangle \\ &= \epsilon_n + \sum_j e^{ikR_j} \langle \phi_n(r) | [V(r) - u(r)] | \phi_n(r - R_j) \rangle. \end{aligned} \quad (1.12)$$

2行目から3行目では、 $\hat{T}_r + u(r - R_i)$ が i サイトの原子ハミルトニアンであることを用い、再び重なり積分を無視している。3行目から4行目では、 r で無限積分することから、各項について R_i を原点に座標を取り直して同じ項の N 倍にして規格化定数とで1となることを使った。以上から、結晶ポテンシャル $V(r)$ と孤立ポテンシャル $u(r)$ の差を $v(r) \equiv V(r) - u(r)$ と書くと、

$$E_n(k) = \epsilon_n + \langle \phi_n(r) | v(r) | \phi_n(r) \rangle - \sum_{R_j \neq 0} e^{ikR_j} t_n(R_j), \quad (1.13)$$

ただし、飛び移り積分 (hopping integral) $t_n(R_j)$ は

$$t_n(R_j) \equiv -\langle \phi_n(r) | v(r) | \phi_n(r - R_j) \rangle \quad (1.14)$$

と定義される。これが、隣接サイト間でのみ値 t を持つ、と近似すると、(1.13) は $R_j = \pm a$ のみの和となるので

$$E_n(k) = \epsilon_n - \alpha_n - t(e^{ika} + e^{-ika}) = \epsilon_n - \alpha_n - 2t \cos ka \quad (1.15)$$

とコサイン型のバンドが得られる。 $\alpha_n \equiv -\langle \phi_n(r) | v(r) | \phi_n(r) \rangle$ は孤立ポテンシャルから結晶ポテンシャルへ変わった事によるオンサイトのエネルギー変化で結晶場 (crystal field) の寄与と呼ばれる。

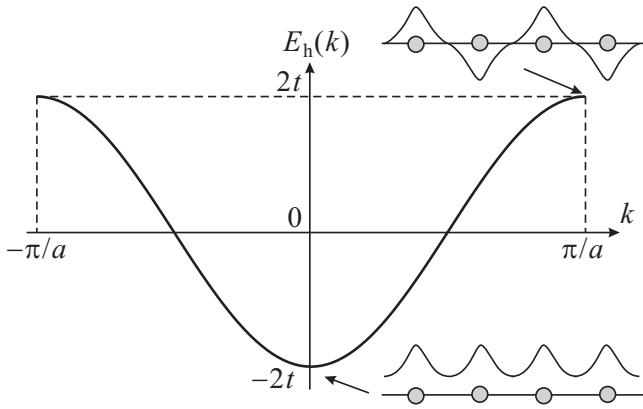


図 1.4 隣接サイト間だけ t の飛び移り積分があるとした時のコサインバンド分散関係．模式的に描いたのは，バンドの底と頂上で隣接波動関数がどのような位相で重ね合わされているか，の図．

図 1.4 に，このコサインバンドの様子を示した．NFEA の場合は，バンドの底 $k = 0$ から始まって，バンド端へ進むにつれて摂動が強くなったが，強結合近似では出発点はバンド中央であり，例えば a を固定して t を変化させて摂動として考えたとしても，フラットなバンドからバンドが広がって図 1.4 の状態になったことになる．

この時，バンドの底では，(1.15) からわかるように，定在波状態となっており各原子の局在波動関数は図中に模式的に示したように同位相で足しあわされている．これに対してバンド頂上では同様に (1.15) より，やはり定在波状態であるが，隣接状態は逆位相になっている．これらの特徴は，縮退した 2 重量子井戸間にトンネルマトリクス t を導入した場合や 2 原子分子と全く同じで，逆位相で足しあわされた反結合性軌道 (anti-bonding orbital) がエネルギーが高くなり，同位相の結合性軌道 (bonding orbital) がエネルギーが下がる (すなわち準位間反交差) ことに対応している．では，その間の $0 < k < \pi/a$ の領域の状態は何に対応しているのだろうか？まず， $k = 0, \pi/a$ の場合は隣接サイト間の位相差は $0, \pi$ であった．読者は Josephson 接合で電極間の位相差が θ の時，電極間に $J_0 \sin \theta$ の電流が流れたことをご記憶であろうか？これは特に超伝導のマクロ波動関数の位相差に限った話ではなく，波動一般の原理であり，量子力学の場合は，確率密度流の表式として与えられるものである．定在波で『流れ』がないバンドの底と頂上では $\sin ka$ がゼロであり，従って流れもない．この間の k の状態では，上記位相差に従って波動関数の流れが生じた状態となっている．電子を電場で加速してこれらの状態間を遷移させた場合に生じる現象については後述する．

以上の 2 つの近似で見たことは，もちろん，ブロッホ波動関数 (1.5) に織り込み済みの話であるが，2 つの反対の極限からアプローチすることでその「二重人格的」側面が明瞭になったと思う．具体的な結晶においてバンド構造を計算する上でも，いわゆる「第一原理計算」のようなものでも，この 2 つのいずれかにルーツを置くものも多い．

また，物理的な見方は表裏の関係にある一方，近似に使用している (ある意味「メタ」な) 物理がほとんど同じであることは興味を持たれるところである．すなわち，2 つの量子状態が同エネルギーになるところで準位間遷移行列要素によって反交差が生じる，という簡単な物理現象である．NFEA では 2 つの状態とは，波数 k の平面波と，それから逆格子波数 ($2\pi/a$) だけずれた平面波であり，遷移オペレーターは $4V_0$ の振幅を持つ結晶周期ポテンシャルで， $2V_0$ のエネルギーギャップを生じた．強束縛近似では，隣接 2 状態間の遷移 t による準位間反交差によって有限幅 $4t$ のバンドが生じた．この類似性が生じる起源も簡単なことであり，要するに波動が空間的に広がっていることと局在していることは，波数空間でその逆を見ていることと等価であるから，逆空間で同じ現象を見ているからである．全くのフーリエ変換と異なる点は，空間的に局在していても結晶の周期構造は保っていることで，

これらの大掴みな見方は，バンドギャップと有効質量にどのような関係があるかなどの相対関係や，化学的傾向 (chemical trend) の議論をする場合に有効となる場合がある．

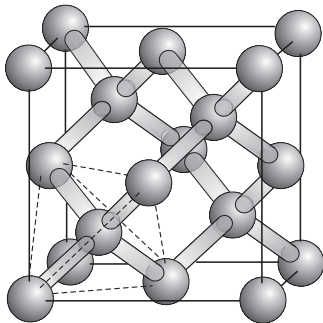
2.5 良く半導体として使用される結晶

何が「半導体」か、というのはなかなか難しい問題であり、「金属でないものすべて」という分類を提案する人もいる．実際、少し以前は代表的な絶縁体であったダイヤモンドなども、最近はずっかり半導体としての地位を確立してしまった．ここでは、特に空間周期構造の単純で明確な「結晶」、しかも、半導体工業において半導体として良く使用されるものに限ってざっと見てみよう．具体的には、周期律表で II 族から VI 族までの元素を比較的少数の構成元素とするものを具体例として取り上げる．

右に示したのが、その問題となる周期律表の部分と各元素の電子配置である．これから、III 族から V 族までの元素から構成される半導体が類似構造を取ることが自然であることがわかる．ここでは主に結晶形等を紹介しておく．

II	III	IV	V	VI
${}_4\text{Be}$ $2s^2$	${}_5\text{B}$ $2s^2 2p$	${}_6\text{C}$ $2s^2 2p^2$	${}_7\text{N}$ $2s^2 2p^3$	${}_8\text{O}$ $2s^2 2p^4$
${}_{12}\text{Mg}$ $3s^2$	${}_{13}\text{Al}$ $3s^2 3p$	${}_{14}\text{Si}$ $3s^2 3p^2$	${}_{15}\text{P}$ $3s^2 3p^3$	${}_{16}\text{S}$ $3s^2 3p^4$
${}_{30}\text{Zn}$ $3d^{10}$ $4s^2$	${}_{31}\text{Ga}$ $3d^{10}$ $4s^2 4p$	${}_{32}\text{Ge}$ $3d^{10}$ $4s^2 4p^2$	${}_{33}\text{As}$ $3d^{10}$ $4s^2 4p^3$	${}_{34}\text{Se}$ $3d^{10}$ $4s^2 4p^4$
${}_{48}\text{Cd}$ $4d^{10}$ $5s^2$	${}_{49}\text{In}$ $4d^{10}$ $5s^2 5p$	${}_{50}\text{Sn}$ $4d^{10}$ $5s^2 5p^2$	${}_{51}\text{Sb}$ $4d^{10}$ $5s^2 5p^3$	${}_{52}\text{Te}$ $4d^{10}$ $5s^2 5p^4$

2.5.1 IV 族元素半導体



C, Si, Ge を構成元素とする半導体で、結晶構造はダイヤモンド構造 (ブラベー格子は fcc) を取る．このような結晶は、ほぼ sp^3 ハイブリッド軌道による共有結合で理解することができる．Si は無論、半導体工業で最も良く使用される半導体である．多くの状態で金属の Sn も α 型 (灰色スズ) は半導体である．

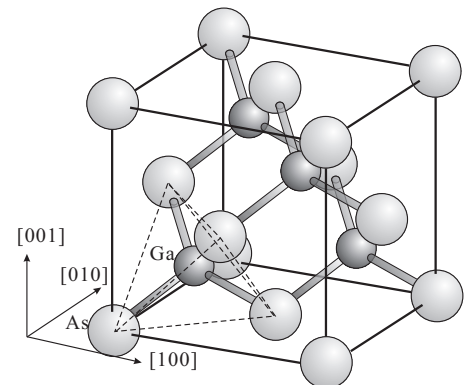
低次元の電子系を用意できることが半導体物理学の大きな興味であるが、半導体工業においてもこれは同様に重要である．Si では、金属-酸化物-半導体 (metal-oxide-semiconductor, MOS) 構造を使用して 2 次元電子系を構成することが長く行われてきた．酸化物層は一般にアモルファス構造となるため 2 次元電子の界面散乱確率が高く、高い移動度の電子系を得ることは難しい．これに対して、Si-Ge の混晶を用いて結晶構造に近いヘテロ接合 (heterojunction) を形成する方法で高移動度の 2 次元電子系が実現している．

半導体	格子定数 \AA	ギャップ (RT eV)	電子質量 m_0	正孔質量
C	3.56683	5.47	0.25	0.2
Ge	5.64613	0.66	1.64, 0.082	0.04, 0.28
Si	5.43102	1.12	0.98, 0.19	0.16, 0.49

2.5.2 III-V 族化合物半導体

文字通り、III 族元素と V 族元素を 1 対 1 に化合させてできた半導体で、多くの結晶形は、ダイヤモンド構造の格子点を III 族原子と IV 族原子が交互に占める、閃亜鉛鉱型 (Zinc blende) である．III 族としては、Al, Ga, In, V 族としては As, P, Sb などが良く使用される．これらの組み合わせによって多種類の化合物半導体が形成されるが、更に異種の元素を混ぜて混晶 (mixed crystal) を構成することで、更に多種の半導体を合成できる．これらは厳密に言えば空間繰り返し構造を失っているため結晶ではなくなっているが、結晶内の概念のほとんどが格子乱れによる多少の鈍化を考慮することで成立する．

現実にはこれらの化合物半導体、混晶半導体はエピタキシャル成長 (epitaxial growth) で合成されることが多く、このためには接合する異種半導体間で結晶形と格子定数がそろっていることが多くの場合重要である．これについてはまた章を改めて述べる．

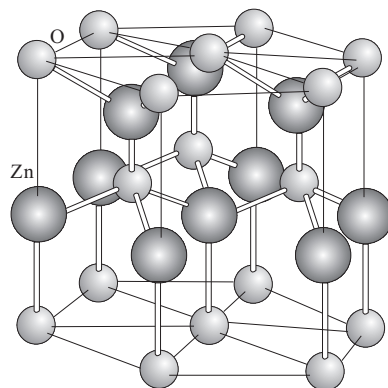


逆格子空間の原点, Γ 点に直接遷移ギャップを持つものが多く, 従って光学素子材料として良く使用される. また, エピタキシャル成長により高品質のヘテロ接合が形成できる組み合わせが多数存在し, 高速動作を要求される素子に頻用される.

2.5.3 III-N 化合物半導体

青色発光ダイオードで一気にその応用が広がった窒化物半導体は, GaN, InN, AlN が現在の主な研究・応用対象である. これらは六方晶系のウルツ鉱型 (Wurtzite) 結晶形をしている. 通常エピタキシャル成長を用いて成長し, 高温でアニールすることで高品質化する.

右図がウルツ鉱型結晶の結晶形である (ただし, 原子の例として書いたのは ZnO の場合である.).



2.5.4 II-VI 族化合物半導体

II-VI 族の半導体は, 閃亜鉛鉱型, ウルツ鉱型, カルコパイライト型など比較的に様々な結晶形を取る. ZnO, CdTe など様々な化合物が存在し, GaN が青色素子の主役となる前は, II-VI 系が主に候補として研究されていた. ZnO は現在でも, その材料の入手が容易であることなどから, 素子特性, 製造方法が改善すれば GaN 系を脅かす材料となると考えられている. ZnO 系は, ナノチューブ等の小さな構造になりやすく, 薄膜素子への形成が難しい一方, ナノ構造素子としての応用にも注目されている.

2.6 有機半導体材料

半導体としての有機薄膜は, 軽量, フレキシブル, 安価, ということで, 注目されている. 有機固体の多くは, ファンデルワールス力によって分子間結合を生じた分子性固体である. 半導体物理学で形成されてきた様々な概念は, ほぼ適用できるまで質が高められてきた. ただし, 分子性固体であることを反映し, 分子内の電子状態と, その集合体としての固体の状態とを一旦分けて考えた方が現実的であることが多い. 特に高分子の場合は, 分子内でのブロッホ電子, バンドなどが考えられる一方, 固体全体の電気伝導は 1970-80 年代にアモルファス半導体を対象に考えられたランダム系のモデルが適用されている.

参考文献

- [1] 植村 泰忠, 菊池 誠 「半導体の理論と応用 (上)」 (1960, 裳華房) 絶版で古書のみ, 図書館でも大きなところではないと置いていないが, 余裕のある方は読んで損はない. 朝永量子力学の半導体版というところ.
- [2] 川村 肇 「半導体物理」 (共立出版, 1987) 名著として有名な「半導体の物理」 (槇書店) の後継著. やや常識的知識の記述が減り, バンド計算や深い準位の計算の記述が増えている.
- [3] 御子柴宣夫 「半導体の物理」 (培風館, 1982) コンパクトな中に非常に多くのトピックスが解説されている.
- [4] P. Yu and M. Cardona, "Fundamentals of Semiconductors", (4th ed. Springer, 2010) (和訳, ただし第 2 版) 「半導体の基礎」 (末元 徹, 岡 泰夫, 勝本信吾, 大成誠之助 訳) 光物性関係の記述が詳しい.
- [5] S. M. Sze, K. K. Ng, "Physics of Semiconductor Devices" (Wiley, 2007) 半導体デバイスの標準的教科書.

付録 A : 準位間反交差

図 1.5 左のような 2 重量子井戸問題を考える. 左右の量子井戸のハミルトニアンをそれぞれ \mathcal{H}_L , \mathcal{H}_R , トンネルハミルトニアンを \mathcal{H}_T とする. 左右井戸はいずれも局在固有状態 ϕ_L , ϕ_R を一つだけ持ち, $\mathcal{H}_T = 0$ の各井戸孤立

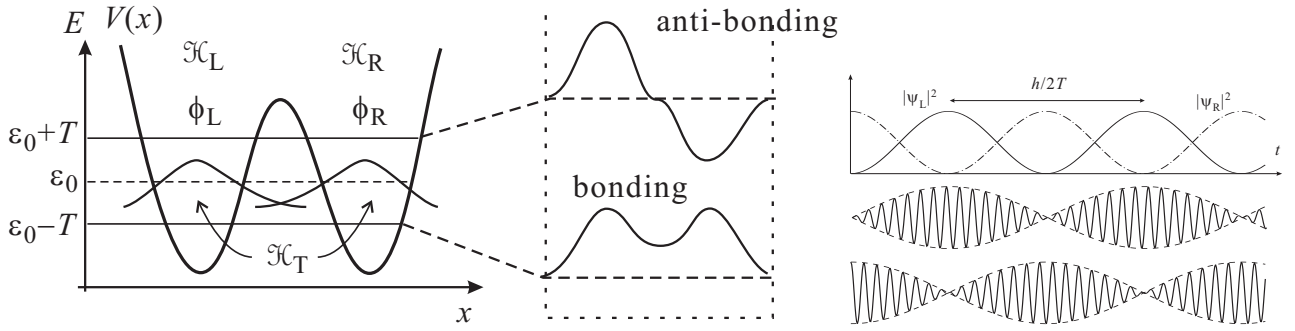


図 1.5 2 重量子井戸の概念図．左：本文のモデルを模式図にしたもの．中央に示したのは、位相を π ずらして合成した反結合軌道と位相がそろった結合軌道のスナップショットで、点線で概念的に示したのは、これらを収納する仮想的量子井戸．右は、片方の井戸に局在した状態から出発した場合に生じる左右量子井戸の粒子の存在確率 $|\psi_L|^2$, $|\psi_R|^2$ の振動現象 (コヒーレンス振動) をしめしたもの．

状態では、そのエネルギーは ϵ_0 で縮退し、また、 ϕ_L と ϕ_R は直交している $\langle \phi_L | \phi_R \rangle = 0$ とする．有限のトンネルを導入して、 $-T$ (実数) とする．すなわち、全体のハミルトニアン $\mathcal{H} = \mathcal{H}_L + \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_T$ は、2 次元の基底空間 $\{|\phi_L\rangle, |\phi_R\rangle\}$ で、

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_0 & -T \\ -T & \epsilon_0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

と簡単な対角行列で表され、エネルギー固有値は

$$E_{\pm} = \epsilon_0 \pm T, \quad (\text{A.2})$$

対応する固有関数は、 $(\phi_L \mp \phi_R)/\sqrt{2}$ である．

$(\phi_L - \phi_R)/\sqrt{2}$ は 2 つの波動関数を位相を π ずらして足しあわせており、ある時間のスナップショットは図 1.5 中央上のようにになっている．エネルギーは $\epsilon_0 + T$ と元より高くなる (トンネル要素は一般に運動エネルギーを下げるため、 T は正とした) ため、反結合性軌道 (anti-bonding orbital) という．一方、 $(\phi_L + \phi_R)/\sqrt{2}$ は 2 つの波動関数を位相を揃えて足しあわせており、ある時間のスナップショットは図 1.5 中央下のようにになっている．エネルギーは $\epsilon_0 - T$ と低くなり、結合性軌道 (bonding orbital) と呼ばれる．スナップショットの形状を見ると、それぞれ量子井戸内で節を 1 つ持つ励起状態と節のない基底状態に類似しており、エネルギーの高低がこの形状から運動エネルギーを通して生じていることがわかる (今の計算では、結合性軌道でポテンシャルの高い所に振幅が生じる点は無視している) ．

固有状態でない場合の時間変化を見るため、時刻 t の波動関数 $\psi(t)$ を

$$\psi(t) = [C_L(t)\phi_L + C_R(t)\phi_R] e^{-i\epsilon_0 t/\hbar}$$

と置いて、Schrödinger 方程式 $i\hbar\partial\psi/\partial t = \mathcal{H}\psi$ に代入すると、直交条件より、

$$i\hbar\frac{\partial C_L}{\partial t} = -TC_R, \quad i\hbar\frac{\partial C_R}{\partial t} = -TC_L \quad (\text{A.3})$$

が得られ、従って

$$\frac{\partial^2 C_L}{\partial t^2} = -\left(\frac{T}{\hbar}\right)^2 C_L, \quad \frac{\partial^2 C_R}{\partial t^2} = -\left(\frac{T}{\hbar}\right)^2 C_R \quad (\text{A.4})$$

となって、例えば、 $C_L = \cos(Tt/\hbar)$ とすると、 $C_R = i\sin(Tt/\hbar)$ が得られ、 $|C_L|^2 + |C_R|^2 = 1$ で規格化条件を満たしている．この時、 $|C_L|^2$ と $|C_R|^2$ はちょうど位相が π ずれた運動をしており、2 重量子井戸の中の粒子の座標の期待値は周波数 $2T/\hbar$ で左右に振動している．このような振動を量子コヒーレンス振動 (quantum coherence oscillation) と呼ぶ．