

半導体 第5回

勝本信吾
東京大学物性研究所

2013年5月23日

5.1 光吸収

物質は様々な形で電磁波を吸収する。自由キャリア吸収、不純物吸収、格子振動吸収など多くの種類があるが、上記のような光デバイス等で使用されているものは主にバンド間の吸収である。そこでバンド間吸収について基礎的なことを見ておこう。

簡単のため z 方向に進む直線偏光平面電磁波をベクトルポテンシャル \mathbf{A} を使って

$$\mathbf{A} = A_0 \mathbf{e} \cos(\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (5.1)$$

と表す。波数 \mathbf{k}_p は $(0, 0, k_p)$ 、 \mathbf{e} は偏光ベクトルで $\mathbf{e}_x = (1, 0, 0)$ と置く。電場 $\mathbf{E} = -\partial \mathbf{A} / \partial t$ 、磁場 $\mathbf{H} = \mu^{-1} \text{rot} \mathbf{A}$ (μ は媒質透磁率) より、エネルギー密度流 (Poynting ベクトル) は

$$\mathbf{I} = \langle \mathbf{E} \times \mathbf{H} \rangle = \frac{\epsilon_0 c \bar{n} \omega^2 A_0^2}{2} \mathbf{e}_z \quad (5.2)$$

となる。 \bar{n} は屈折率 (媒質中光速を $c' = 1 / \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_0 \mu_1 \mu_0}$ (ϵ_1, μ_1 : 媒質の比誘電率、比透磁率) として $\bar{n} = c / c' = \sqrt{\epsilon_1 \mu_1}$)、 $\mathbf{e}_z = (0, 0, 1)$ である。物質の光吸収により I は $I(z) = I_0 \exp(-\alpha z)$ と指数関数的に減衰し、この α が吸収係数である。この定義より、 $\alpha = -dI / Idz = -dI / Ic' dt$ 、そこで光子の単位時間単位体積あたりの平均吸収個数を W とすると I の減少割合は $\hbar \omega W$ であるから、

$$\alpha = \frac{\hbar \omega W}{I} = \frac{2 \hbar \omega W}{\epsilon_0 c \bar{n} \omega^2 A_0^2}. \quad (5.3)$$

光吸収機構の内、価電子帯の電子が光子を吸収して伝導帯に励起されるものを基礎吸収と呼び、ちょうどバンドギャップに相当するエネルギーより上で吸収が生じる。このバンドギャップ直上の吸収をバンド端吸収という。ハミルトニアン $\mathcal{H} = (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 / 2m_0 + V(\mathbf{r})$ で、 \mathbf{A} を摂動として扱い A^2 の項を無視して、 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + (e/m_0)\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ とする。伝導帯と価電子帯のプロッホ関数をそれぞれ $|c\mathbf{k}\rangle = u_{c\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 、 $|v\mathbf{k}\rangle = u_{v\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 書くと、摂動項による価電子-伝導電子の単位体積当たり遷移確率 W_{vc} はフェルミの黄金則近似で

$$W_{vc} = \frac{2\pi e}{\hbar m_0} |\langle c\mathbf{k} | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | v\mathbf{k}' \rangle|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}') - \hbar\omega) = \frac{\pi e^2}{2\hbar m_0^2} A_0^2 |M|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}') - \hbar\omega), \quad (5.4)$$

$$M = \int_V \frac{d^3 r}{V} e^{i(\mathbf{k}_p + \mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} u_{c\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \mathbf{e} \cdot (\mathbf{p} + \hbar \mathbf{k}') u_{v\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \frac{\sum_l e^{i(\mathbf{k}_p + \mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_l}}{V} \int_\Omega d^3 r u_{c\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \mathbf{e} \cdot (\mathbf{p} + \hbar \mathbf{k}') u_{v\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \\ = \frac{N}{V} \delta_{\mathbf{k}_p + \mathbf{k}' - \mathbf{k}, \mathbf{K}} \int_\Omega d^3 r u_{c\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \mathbf{e} \cdot (\mathbf{p} + \hbar \mathbf{k}') u_{v\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \quad (5.5)$$

となる。 l は格子点の指数、 V は系の、 Ω は単位胞の体積であり、 \mathbf{K} は逆格子ベクトル、 \mathbf{k}_p は光子運動量、 N は系中の格子点数で $N\Omega = V$ である。

(5.5) では、光子の電磁場による電子の直接的励起を考えた。このような遷移を直接遷移と呼ぶ。直接遷移による基礎吸収が生じる条件は $\mathbf{k}_p + \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{K}$ であるが、バンドギャップ、有効質量、格子定数の一般的な値から、

$\mathbf{K} = 0$ である．また，ここで考える双極子遷移の範囲内では k_p を無視して $k = k'$ として差し支えない． $u_{ck}(\mathbf{r})$ ， $u_{vk}(\mathbf{r})$ は異なる固有値に属し直交しているから，(5.5) の $\hbar k'$ の項は消え，

$$M = \int_{\Omega} \frac{d^3r}{\Omega} u_{ck}^*(\mathbf{r}) e \cdot \mathbf{p} u_{vk}(\mathbf{r}). \quad (5.6)$$

(5.3)，(5.6) より， M の k 依存性が小さいとすると，直接遷移による吸収係数の表式

$$\alpha_{\text{da}} = \frac{\pi e^2}{n \epsilon_0 \omega c m_0^2} |M|^2 \sum_{\mathbf{k}} \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega) \quad (5.7)$$

が得られる．項の後半の k の和の部分結合状態密度という．これを $J_{cv}(\hbar\omega)$ ， $E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})$ を $E_{cv}(\mathbf{k})$ と書くと， k の和を積分にして

$$J_{cv}(\hbar\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(E_{cv}(\mathbf{k}) - \hbar\omega) = 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \delta(E_{cv}(\mathbf{k}) - \hbar\omega). \quad (5.8)$$

k 空間での積分を等エネルギー面上での面積要素 dS とエネルギー E_{cv} での積分に変数変換する．等エネルギー面に垂直な k 成分を k_{\perp} と書くと，

$$\begin{aligned} d^3k &= dS dk_{\perp} = dS \frac{dk_{\perp}}{dE_{cv}} dE_{cv} = dS |\nabla_{\mathbf{k}} E_{cv}|^{-1} dE_{cv}, \\ \therefore J_{cv}(\hbar\omega) &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_{cv}(\mathbf{k})|_{E_{cv}=\hbar\omega}}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

以上より (5.9) の被積分関数分母が 0 となる点は吸収の特異点となる．今，図 5.1(a) のような直接ギャップ型と呼ばれる半導体を考え， $k = k_0$ で $E_{cv} = E_g$ ， $\nabla_{\mathbf{k}} E_{cv} = 0$ とする． E_{cv} を k_0 の周りで展開し，1 次の項がゼロであるから，2 次まで取ると，

$$E_{cv}(\mathbf{k}) = E_g + \sum_i \frac{\hbar^2}{2\xi_i} (k_i - k_{i0})^2. \quad (5.10)$$

簡単のため， $\xi_i > 0 (i = 1, 2, 3)$ とする．変数変換 $(\hbar/(2\xi_i)^{1/2})(k_i - k_{i0}) = s_i$ を行くと，

$$E_{cv} = E_g + \sum_i s_i^2 \equiv E_g + s^2, \quad d^3k = \frac{\sqrt{8\xi_1\xi_2\xi_3}}{\hbar^3} ds_1 ds_2 ds_3,$$

また， $|\nabla_{\mathbf{s}} E_{cv}| = 2s$ であるから， s 空間でも同様に等エネルギー面上の積分を考え，

$$J_{cv} = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{\sqrt{8\xi_1\xi_2\xi_3}}{\hbar^3} \int \frac{dS}{2s} = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\sqrt{8\xi_1\xi_2\xi_3}}{\hbar^3} \sqrt{\hbar\omega - E_g} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{m_r^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{\hbar\omega - E_g}. \quad (5.11)$$

最後の変形は，図 5.1(a) のような直接遷移型で電子，正孔のバンド端有効質量が等方的 (球対称) な場合を考え，等方的 ξ_i を m_r と置いたもので， $m_r^{-1} = m_e^{*-1} + m_h^{*-1}$ よりこれは換算質量である．(5.11) は結局，3 次元 k 空間で

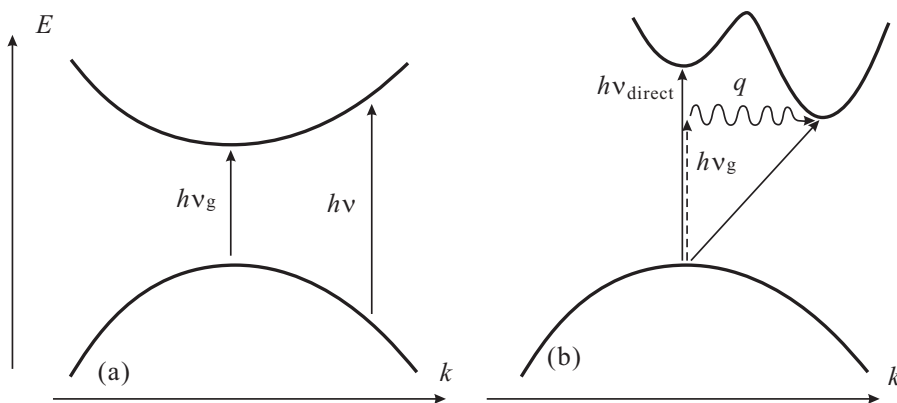


図 5.1 (a) 直接ギャップ半導体バンドの模式図．(b) 間接ギャップ半導体バンドの模式図．

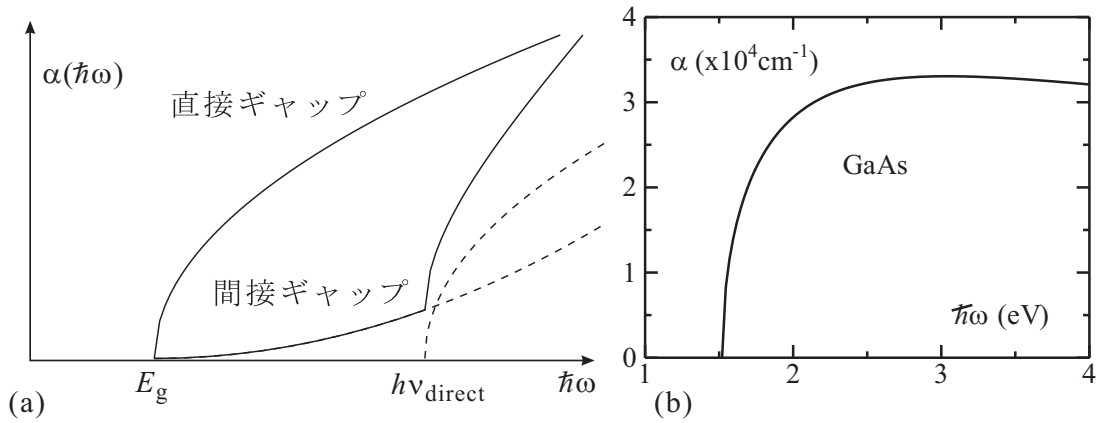


図 5.2 (a) 直接, および間接ギャップ半導体の吸収係数のエネルギー依存性を模式的に描いたもの. (b)(5.12) に GaAs の十分低温での物質パラメーターを代入して計算した吸収係数.

状態を数え上げたもので (2.14) の 3 次元状態密度を再計算したに過ぎない. この場合は, 直接遷移による吸収係数の表式 (5.7) より, 次が得られる.

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{e^2(2m_r)^{3/2}|M|^2}{2\pi\epsilon_0 m_0^2 \hbar\omega ch^3} \sqrt{\hbar\omega - E_g}. \quad (5.12)$$

この内, 結合状態密度を除いて遷移の強さを表す $|M|^2/\omega$ を無次元化した

$$f_{vc} = \frac{2|M|^2}{m_0\hbar\omega} \quad (5.13)$$

を振動子強度と呼ぶ.

一方, 図 5.1(b) のように, 価電子帯頂上と伝導帯下端が異なる位置にある場合, バンドギャップ付近では光子と電子系だけでは選択則 $k = k'$ を満たすことができないが, 図中に示したように, フォノンにより波数 q を得ることで遷移が可能になる. これを間接遷移と呼び, 図 5.1(b) のようにバンドギャップ付近で間接遷移によって光を吸収する半導体を間接ギャップ半導体と呼ぶ. この場合の吸収係数はフォノンの分散関係を反映して複雑なエネルギー依存性を示すことが多いが, 大雑把に平均するとバンド端付近では

$$\alpha_{id}(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^2$$

のような依存性となる. 直接ギャップ, 間接ギャップ半導体の吸収係数のエネルギー依存性を図 5.2(a) に模式的に示した. GaAs の物質パラメーターを使った式 (5.12) で計算した吸収係数を図 5.2(b) にプロットしている.

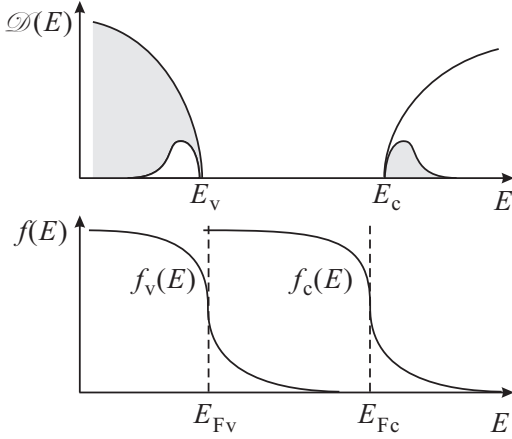
5.2 発光

半導体の発光現象にも非常に多くの種類がある. 代表的なものが電子正孔対が結合 (再結合) することによる発光である. 上記光吸収を始め, 様々な方法で励起された少数キャリアは, 多数キャリアと輻射再結合 (radiative recombination) をすることでそのエネルギーを光子として放出する. 一方, 光子を放出せず他の自由度にエネルギーを散逸する場合, 非輻射再結合 (non-radiative recombination) と呼ぶ. 輻射再結合による発光をルミネッセンス (luminescence), その中でも発光寿命が比較的短い通常の発光をフルオレッセンス (蛍光, fluorescence), 極めて長寿命のものをフォスフォレッセンス (燐光, phosphorescence) という.

ルミネッセンスは更に, 再結合元となった電子正孔対を生成する起源となる励起によっても分類され, 前副節の光吸収励起によるものは, フォトルミネッセンス (photoluminescence), 電場により再結合中心を直接励起したり, 後述の pn 接合に流す電流によって少数キャリアを注入したりして電氣的刺激によって電子正孔対を生成するものをエレクトロルミネッセンス (electroluminescence) と呼ぶ. また, 電子正孔対状態にあっても不純物状態にトラップされるなどの事情により再結合に至っていない状態に対して熱刺激を与えることで再結合を生じて発光することがあ

り，熱ルミネッセンス (thermoluminescence) と呼ばれている．これは，最近蓄積型の放射線線量計として一時話題になった．

5.2.1 自然放出，誘導放出



再結合による発光の一般論を見ておく．付録 G で示したように 2 準位系からの光子の放出過程には，放出確率が系周辺の光子密度に比例する誘導放出 (stimulated emission) と，常に存在する零点振動による自然放出 (spontaneous emission) とが存在する．零点振動を光子の内に含めれば，両者の差はないとも言えるが，現実には前者は比較的限られた条件下で生じ，レーザー発振などの特異な現象を引き起こすため，区別して議論することが多い．このことから，空間中の電磁場の光子数密度は発光 (光子放出) を議論する上で重要な要素である．良く知られているように，プランクの輻射公式より，屈折率 \bar{n} (吸収は考えないこととし，実数とする) の物質中のエネルギー E の光子の数密度は，

$$P(E) = \frac{8\pi\bar{n}^3 E^2}{h^3 c^3} \frac{1}{\exp(E/k_B T) - 1} \quad (5.14)$$

で与えられる．

光照射下で光励起によって少数キャリアが生じていると，キャリアの分布は 1 つの化学ポテンシャルと温度で表される熱平衡状態から外れる．このような場合でも分布関数は定義できるから，伝導帯での電子の分布関数を f_c ，価電子帯の電子の分布関数を f_v とする．一般にキャリア間の相互作用による分布の緩和，及びバンド内でのキャリア-格子間相互作用による緩和は，バンド間のキャリア再結合に比べて遥かに速い過程であるので，次のような近似をする．すなわち，定常光照射下で定常状態にある伝導帯の電子系，価電子帯の電子系は，それぞれ同じ温度で表される準熱平衡状態にあり，フェルミ分布関数が適用できるが，光励起とゆっくりしたバンド間再結合により，電子系はバンドにより異なる擬似化学ポテンシャル (準フェルミ準位 (quasi Fermi level)) を持つ．

$$f_c(E) = \left[\exp\left(\frac{E - E_{Fc}}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1}, \quad f_v(E) = \left[\exp\left(\frac{E - E_{Fv}}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1}. \quad (5.15)$$

フォトン $\hbar\omega$ を吸収して価電子帯のエネルギー E_1 から伝導帯のエネルギー E_2 へ電子が励起される過程 ($\hbar\omega = E_2 - E_1$) を考えると，このような遷移の単位時間当たりの割合は， $1 \rightarrow 2$ の遷移確率を B_{12} と書いて，

$$R(1 \rightarrow 2) = B_{12} f_v(1 - f_c) P(\hbar\omega) \quad (5.16)$$

と書かれる．逆に E_2 へ励起された電子が E_1 へ落ちて光子を放出する過程は，自然放出過程においては，光子の数密度は遷移確率に関係せず，

$$R(sp, 2 \rightarrow 1) = A_{21} f_c(E_2) (1 - f_v(E_1)). \quad (5.17)$$

誘導放出過程では，遷移確率が光子数密度に比例し，

$$R(st, 2 \rightarrow 1) = B_{21} f_c(E_2) (1 - f_v(E_1)) P(\hbar\omega). \quad (5.18)$$

である．定常状態では，これらの遷移が釣り合っていないなければならない．

$$R(1 \rightarrow 2) = R(sp, 2 \rightarrow 1) + R(st, 2 \rightarrow 1). \quad (5.19)$$

この詳細釣り合いの式に表式 (5.14)–(5.18) を代入し，温度依存性について辺々比較することで，次のアインシュタインの関係式 (Einstein relations) を得る．

$$A_{21} = \frac{8\pi\bar{n}^3 E_{21}^2}{h^3 c^3} B_{21}, \quad (5.20a)$$

$$B_{12} = B_{21}. \quad (5.20b)$$

5.2.2 誘導放出と光増幅 (レーザー)

今、問題にしている波長の光に対して2準位系と見なせる、例えば原子などを多数集め、何らかの方法でその内の多数を励起状態へ励起したとする。外部からエネルギーの合った光を照射して誘導放出が発生したとすると、光子が放出される度に光子数が増え、一種の連鎖反応 (chain reaction) が起き、しかもこれらの光子は位相の揃った電磁波であるため、光がどんどんと増幅される。大変粗っぽく言ってこれがレーザー (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, LASER) 現象である。

半導体レーザーの素子構造などについてはまた後で触れることとして、ここでは大まかなレーザー発現条件を見ておく。条件として、誘導放出レートが自然放出レートを上回る、と考えると、

$$R(st, 2 \rightarrow 1) > R(sp, 2 \rightarrow 1). \quad (5.21)$$

(5.17), (5.18) より, (5.20) を考慮すると, この条件は $f_c(E_2)[1 - f_v(E_1)] > f_v(E_1)[1 - f_c(E_2)]$ となり, 従って,

$$E_{Fc} - E_{Fv} > E_2 - E_1, \quad (5.22)$$

すなわち, キャリア注入によって生じる擬フェルミ準位の差が, 再結合時の放出光子のエネルギーを上回ることが条件となる。

Ch. 2 半導体の結晶成長とバンド構造

空間的周期構造を持つ結晶以外の半導体で重要なものとして, アモルファス (amorphus) と呼ばれる形態があり, 原子の近傍での空間原子配置は結晶に近いにも関わらず, 強い局所歪と乱れがあり, 長距離秩序が失われている。また, 有機半導体の中でも高分子を用いたものは, 個別分子中では周期構造を持っているが, 分子間では一般に乱れが大きく, 周期が乱れた状態にある。これは, 多結晶 (polycrystal) と類似の点があり, 多結晶も結晶粒内は周期構造を持つ結晶であるが, 粒界は結晶欠陥の集合体であり結晶粒間に長距離秩序は一般に存在しない。時間の関係上, 本講義で扱う「半導体」はほぼ結晶に限り, これらについて詳しく議論することは残念ながら省略する。

6 結晶成長法

(話の性格上, ほとんど図を用いての解説になりますので, ここでは, ppt を用いての講義となります。)

半導体の構造敏感性を機能として利用し, 様々な物性物理学を調べ, 更には量子効果・多体効果の実験場としたり, 素子として工業的に利用するにはまずは極めて不純物や格子欠陥の少ない結晶を得る必要がある。試薬などの他の純粋物質に比べても何桁も高い純度の物質が必要となるばかりでなく, 特に工業応用においては, これを安価で, 大量に, 短時間の内に, 低エネルギー消費でしかも低環境負荷で製造する必要があり, 半導体工学の中でも大きな部分を占める研究分野である。本講義の「物理」には直接関係はないが, 駆け足で紹介することにしたい。

無機半導体の結晶成長は, 3次元的な「塊」としての結晶を成長するバルク結晶成長と, これらから切り出したウェハーを基板としてその上に2次元的な薄膜成長を行うエピタキシャル成長に大別される。

6.1 バルク結晶の成長

成長前の材料の採掘, 精製も重要な過程であり, 最終的な用途を睨んで最適な材料・精製法の選択も必要となる。例えば, 結晶シリコンの場合, MOS-LSIの基板とするためには11N (99.99999999%) という超弩級の純度が必要とされ^{*1}, 「半導体級」(semiconductor grade) と呼ばれている。これに対して, 太陽電池などに大量に必要な基板は, 1素子の面積が10桁以上違い, 漏れ電流に対する面積当り許容度もやはり10桁程度異なるため, 6N~7N程度,

^{*1} ここで, 「純度」の定義はやや問題である。NMR や SQUID 帯磁率計でこのような Si インゴットを測定してみると相当量の H や O が含まれていて, 11N というのはこれらは無視した値である。O は論理 LSI には余り問題がないが, 電力素子などへの応用では問題を生じる。

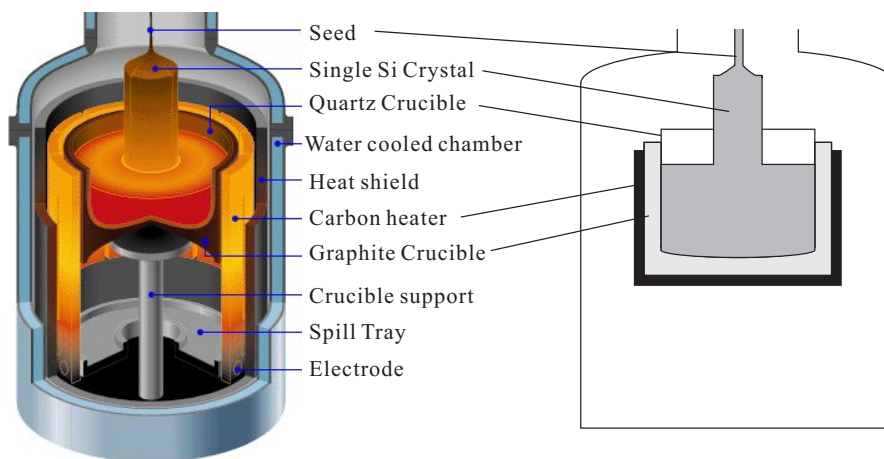


図 5.3 チョクラスキー法の模式図．左は立体イラストレーションで右は断面図．

http://people.seas.harvard.edu/~jones/es154/lectures/lecture_2/materials/materials.html より．

それも、無輻射再結合中心となったり、pn 接合特性を劣化させる深い準位を形成したりする不純物を特に抑えれば十分であることが知られており、「太陽電池級」(solar grade) と呼ばれる．

後者は特に原料も「金属級」(metal grade) と呼ばれる低純度の Si でも安価なものを使用する．低電力消費の精製法が模索され、改良されてきたが、現在は従来法でしか安価に製造する企業の供給ウェハーが市場を支配しているのが 2013 年の現状である．このような事情は当然国際経済情勢その他で大きく左右される．基礎研究と言えども、残念ながらこのような外部情勢に影響されるのが現実でもある．

無機半導体のバルク結晶は、一般に高温の熔融液から緩やかな冷却固化によって成長する．Si や Ge のような単元素半導体に比べて、化合物半導体は 2 種類以上の元素の混合熔融液を用意する必要があり、融点・蒸気圧の違い、相互溶解度の問題もあって、このような成長には色々と困難が伴う．

6.1.1 チョクラスキー法

チョコラルスキー法 (Czochralski process, CZ 法) は、図 5.3 のように、熔融液の上から細い種結晶を下ろして太い円柱状結晶を引き上げる方法である．引き上げの際に種結晶を回転させるため、円柱状結晶となる．Si の無転移単結晶を得るための代表的な方法であり、LSI ウェハーの円盤状の形状はこれをスライスするために生じる．

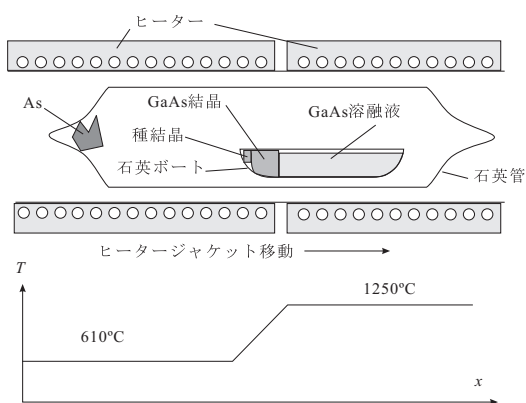


図 5.4 ボート成長法 (水平ブリッジマン法) の概念図．

化合物半導体の場合は、単元素半導体に比べると熔融液の元素による蒸気圧の違いによって CZ 法が大変難しい場合が多い．III-V 族の GaAs, InP, GaP などは CZ 法で作られている場合も多いが、III 族と V 族の等分量比熔融液を用意しても、V 族の蒸気圧が高くて短時間の内に抜けてしまうため、そのままでは CZ 法が適用できない．そこで、 B_2O_3 の熔融液などで混合熔融液を封止して蒸発を抑える、液体封止チョコラルスキー法 (Liquid Encapsulated Czochralski process, LEC 法) が使用される．

6.1.2 ボート成長法

化合物半導体のバルク結晶成長に使用されるもう 1 つの有力な方法がボート成長法 (boat method) と呼ばれるものである．これには、2 つの温度状態を発生される炉をボートに沿って移動させ、一方の端から溶液の凝固によって単結晶を得る水平ブリッジマン法 (horizontal Bridgeman method, HB 法) と、温度傾斜凝固法 (temperature gradient freeze method) がある．

HB 法の概念図を，GaAs の場合について図 5.4 に示した．石英管の片方に As を入れて，管内にある石英ポートには最初 Ga と種結晶を入れておく．As 側を 610 程度，反対側を 1250 程度に加熱すると，As は 600 にもなると激しく昇華し，Ga の溶解液に入り込んで GaAs 溶解液を形成する．1250 では GaAs は熔融状態であるが，610 では固化するので，加熱ジャケットをゆっくりと図で右方向へ動かすと，種結晶の近くから GaAs 単結晶が固化して生成する．

6.1.3 帯溶融法

5-5 頁の脚注でも述べたように，高純度のはずの Si に実は相当の O が含まれていることが多いが，これは，主に溶解液とるつぼとの接触によつてるつぼから混入したものである．これが問題となるような用途（電力素子など）では，縦型帯溶融法（floating zone method, FZ 法）によって形成した単結晶が使用される．

これは，高純度の多結晶を棒状に用意して頂上に種結晶を用意し，赤外線共焦点法，あるいは高周波加熱によって非接触で帯状に多結晶を溶かし，溶解した部分が単結晶化する．るつぼ等の異物質に接触することがないため多結晶の高純度が保たれる一方，CZ 法のような大口径化は難しい．

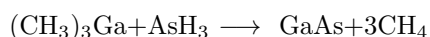
6.2 エピタキシャル薄膜成長

結晶基板上に薄膜結晶を堆積するエピタキシャル成長（epitaxial growth）は，液相成長（liquid phase epitaxy, LPE），気相成長（vapour phase epitaxy, VPE），そして，真空中あるいは希薄気体中での成長に大別される．これもバルク成長法同様非常に多種類存在し，とても網羅的に紹介できない．ここでは，有機金属気相成長法（metal organic vapour phase epitaxy, MOVPE），分子線エピタキシー（molecular beam epitaxy, MBE）についてごく簡単に紹介する．

6.2.1 有機金属気相成長法

Metal organic chemical vapour deposition (MOCVD) という呼称も良く使用される．化合物半導体一般に広く使用されている．本副節では GaAs の場合について見てみる．

エピタキシャル成長においては，何らかの方法で堆積する原子を基板上に運搬し，基板表面の原子と格子を形成させることで単結晶を堆積する．従って，基板の表面状態，堆積原子の搬送，堆積原子の状態などが成長のキーとなる．MOVPE では原料の搬送は水素と窒素をキャリアとする．Ga はトリメチル Ga ((CH₃)₃Ga, TMG)，As はアルシン (AsH₃) の形で気体とし，基板表面で加熱により分解する．その際に基板表面の原子と結合することで GaAs が生成する．中途の反応をすべて省略して，結果の反応のみ記すと



である．

TMG も，アルシンも蒸気圧は低く，図 5.5 のように水素でバブリングすることで高濃度化して基板上に運搬する．水素が半導体表面にとって還元雰囲気であるため，化学反応の詳細はもちろん，上のように簡単なものではないが，平坦で高品質の製膜が可能である．ドーピングや混晶作製も有機金属を元素に応じて用意することで可能である．有機金属ガス，V 族系のアルシンやフォスフィンはいずれも爆発性で神経系の毒ガスでもあって極めて危険であり，取

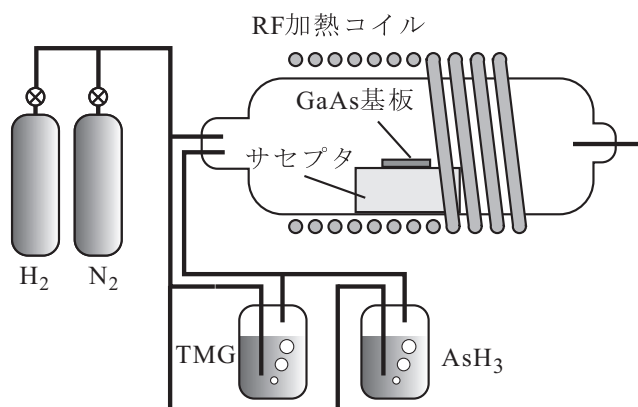


図 5.5 GaAs の MOVPE (MOCVD) の簡単化した模式図．「サセプタ」は RF を吸収して発熱する．

り扱いには細心の注意と万全の安全装置が必要である。

6.2.2 分子線エピタキシー法

代表的半導体超薄膜製造法である分子線エピタキシー (molecular beam epitaxy, MBE) の基本は真空蒸着で、(1) 超高真空を使用する、(2) 蒸着基板に結晶を用い、表面を清浄化して蒸着する、(3) 成長中の基板温度を高くして表面に付着した原子の運動を促進する、(4) 蒸着原子の組成比に注意する、などが特徴である。

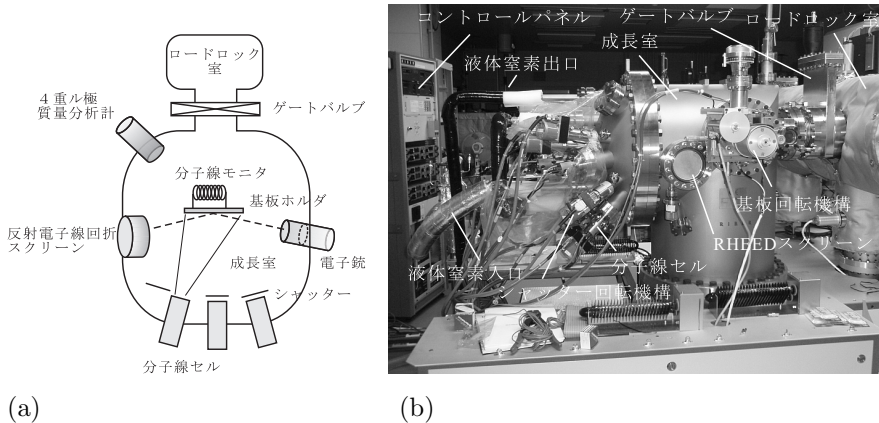


図 5.6 (a) MBE 装置の概念図。(b) 実際の装置の例。

図 5.6(a) に装置の概念図、(b) に装置例を示した。超高真空を保つために試料の出し入れ時は専用の排気室を使い、成長室は大気にはさらさない。蒸着源である分子線セルは残留ガス等の付着を避けるため、待機時でもある程度加熱する。薄膜成長時には加熱する基板周り、分子線セル周りなどに配置した容器に液体窒素を流して脱ガスをできる限り吸着する。蒸着時には分子線によ

って真空度そのものは下がってしまうことも多いので、ガス種の分圧がわかる質量分析型の真空計でのモニタが必要になる。結晶基板は、化学エッチなどの手法で表面清浄化した後、均一な酸化膜などで表面を保護して成長室に導入する。成長前に表面の保護膜を物理的に飛ばすことで清浄化する。最も簡単には基板を加熱して蒸発させる。基板表面、また成長表面の状態確認のため何らかのモニターが必要である。

このために最も手軽で良く使用されるのが反射高速電子線回折 (reflective high energy electron diffraction, RHEED) である。RHEED は図 5.6(a) に示したように、成長中に成長面すれすれに 15~30keV 程度の電子線を打ち込み、回折像を蛍光スクリーンで観察し、表面の原子状態を調べるものである。回折像は逆格子パターンとなるが、表面すれすれに電子線を入れているため、平坦な成長面では 2 次元格子的な回折が生じ、逆格子は垂直な柱が多数立った状態 (逆格子ロッド) になる。スクリーン上の像はこれをロッドに平行に近い角度で切ったものになる。電子線の幅などのために回折像ロッドも幅を持つため、2 次元成長の場合、図 5.7 左上のような線状の像が生じる。

図 5.7 の像で中央上部に強い回折スポットが見えるが、これは、鏡映反射によるもの (鏡映点, mirror spot) で、表面の平坦性が高い場合に強度が強くなる。分子線セルのシャッターを開いて分子線が基板表面に届くと成長が始まる。分子・原子は、表面上をしばらく熱運動した後、格子点に入って基板結晶と強く結合することで安定化するため、結晶が成長する。成長が層状 (layer-by-layer) モードで生じている時は、成長の初期段階では 1 原子層の成長が生じる度に、図中に模式的に示したように平坦面 → やや荒れた面 → 平坦面のサイクルを繰り返すため、鏡映点の輝度が振動する。これによって成長の様子を 1 原子層ずつモニターすることができる。成長が進むに連れて平坦面への復帰

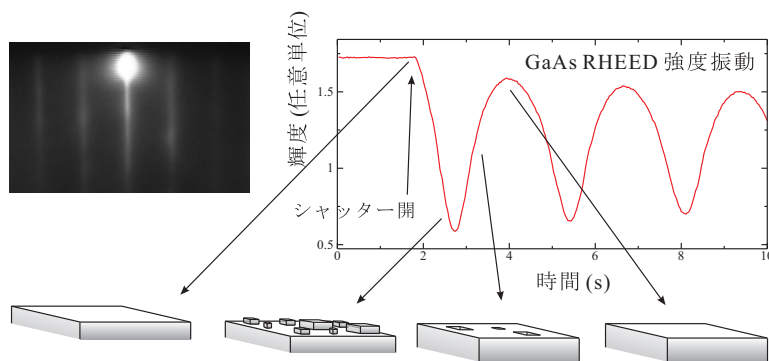


図 5.7 左上: 2 次元 MBE 成長をしている時の RHEED 像。中央上部の輝点が鏡映点。右は、鏡映点の輝度が成長と共に振動する様子。各点での表面の状態を模式的に示した。

が不十分となり振動は減衰するが、適当な時間に成長を中断すると、2 次元的成長をしている場合は表面の凹凸によるエネルギーを下げる方向に表面の平坦化が進み、平坦面が回復する。このため、鏡映反射強度をモニターしながらシャッターの開閉をコントロールして平坦性を保ちながら成長する手法もある。

一般に、成長基板温度を上昇させていくと、層状成長に代わり、表面の原子層ステップの端に表面を運動する原子が結合してステップが広がり、ステップ端が表面を流れていくように成長するステップフローモードに移行する。この状態では鏡映反射の強度振動は生じない。

7 バンド構造

第 1 章で、バンド構造がわかれば、一般論からかなりの議論が可能なることを見た。未知の半導体を与えられたとして、物質科学のバンド計算理論の目指す所は、その構成原子種と結晶構造が与えられれば、バンド構造がすべて正確に計算できる、というものである。意外にもこれは、未だ十分には達成されていない。一応、物質固有の実験値を用いなくて計算できれば「第一原理計算」という名前が冠されているが、実際には真空中の原子のパラメーター以外のパラメーターを用いて計算している場合が多い。

半導体の性質はバンド端の構造の詳細に非常に敏感であることが多く、高精度のバンド定数が必要となるが、「第一原理計算」の多くがこの要求を満たさない。有名な文献 [1] にもあるように、原子軌道を使った極めて簡単な計算によりバンドギャップの 7 割程度は説明できてしまう。一方、精密なバンドパラメーターの計算はそれ程楽ではない。ここでは、非常に古くからある、しかし現実的に有用なバンド計算法を紹介する。これらは、物質の実験パラメーターを使用するので、バンド計算と言うよりはバンド推定法であるが、簡単な計算で比較的正確なバンド構造を得ることができ、現在でもよく使用されている。

7.1 結晶の対称性と空格子点近似

1 次元結晶のエネルギーバンドを、還元ゾーン表示で表す。今、結晶ポテンシャルをどんどん弱くしていったとすると、次第にバンドギャップは小さくなり、ポテンシャルゼロの極限ではギャップも完全なくなる。この状態は、ポテンシャルがないので自由電子状態であるが、空間に結晶の周期がある（このこと自身は全く正しい）と思えば、引き続き還元ゾーン表示を使用することができる。3 次元でも同様に、自由電子に対してポテンシャルの強さは零であるが、考えている結晶の格子点が存在する、として逆格子を考え、第一ブリュアンゾーン内で還元ゾーン表示をすることができる。これを空格子近似 (empty lattice approximation) と呼ぶ。

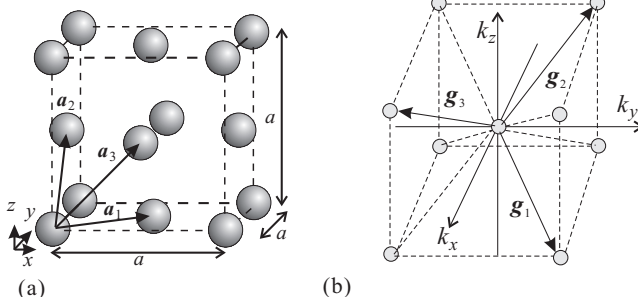
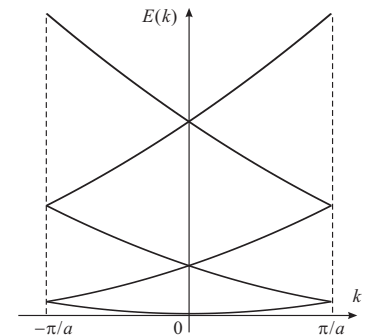


図 5.8 (a) 面心立方 (fcc) 格子を形成するための格子点例を単位胞に対して示した。(b) fcc 格子の逆格子。体心立方 (bcc) 格子となる。

右上に 1 次元の空格子近似を還元ゾーン表示したものを描いた。第 1 回の講義で見た、NFE から更に完全に FE に戻ってしまったわけだが、ポテンシャルが入れば (特別な場合を除いて) ゾーン端と中央の分散曲線が交差している付近で、準位間半交差によってエネルギーギャップが開く、と見れば、NFE とほとんど同じ情報を与えていることがわかる。

3 次元の場合を考えることにし、具体的に fcc 格子について見ていこう。左図 (a) に fcc 格子を構成するための格子点を単位胞について示した。これに対して、第 3 回の付録 B、式 (B.6) で示した逆格子について以下のように単位胞を調べると、図 5.8(b) のように体心立方格子 (bcc) となることがわかる。

距離： 逆格子点	点の数
0: (0,0,0)	1点
$\sqrt{3}$: (1,1,1), (1,1,-1), (1,-1,1), ...	8点
2: (2,0,0), (0,2,0), (0,0,2), (-2,0,0), ...	6点
$\sqrt{8}$: (2,2,0), (2,0,2), (0,2,2), (-2,2,0), ...	12点
$\sqrt{11}$: (3,1,1), (1,3,1), (1,1,3), (-3,1,1), ...	24点

表 5.1 Γ 点からの距離 (単位 $G_0 \equiv 2\pi/a$) による, 逆格子点の分類.

ゾーン中心 (0,0,0) を Γ 点と呼ぶ. 基本胞ベクトルとして, 図 5.8(a) の

$$\frac{a}{2}(1, 1, 0), \quad \frac{a}{2}(0, 1, 1), \quad \frac{a}{2}(1, 0, 1) \quad (a: \text{単位胞辺長}) \quad (5.23)$$

を取ると, 基本逆格子ベクトルは, 式 (B.6) より

$$\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1), \quad \mathbf{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(-1, 1, 1), \quad \mathbf{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1) \quad (5.24)$$

となって, 逆格子を描いてみると, 図 5.8(b) のように体心立方格子 (body centered cubic, bcc) となることがわかった.

次に, 1次元格子の領域 $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ に対応する第1ブリュアン域を考える. 空格子近似で考えると, 「隣接するパラボラ」は, 隣の逆格子点を中心とするので, ブリュアン域境界は図 5.9(a) に示したように, 隣接逆格子点への逆格子ベクトルを垂直に2分する面となる. このような面で囲まれた Γ 点周りの空間が, 第1ブリュアン域である. fcc の第1ブリュアン域は, 図 5.9(b) のようになる.

図のように, 基本逆格子ベクトルを2分する点は L 点, 隣接逆格子単位胞の中心点を結ぶベクトルを2分する点は X 点, その他, 対称性の高い点には, W や K など, 対称性を扱う群論に由来する記号が割り振られている. 表 5.1 から, fcc の逆格子で Γ 点からの距離が $\sqrt{11}$ 以下の点の数は 51 個である. また図 5.9 で Γ 点上で放物線の縮重が生じる位置が, 3, 4, 8, 11, ... であることがわかる.

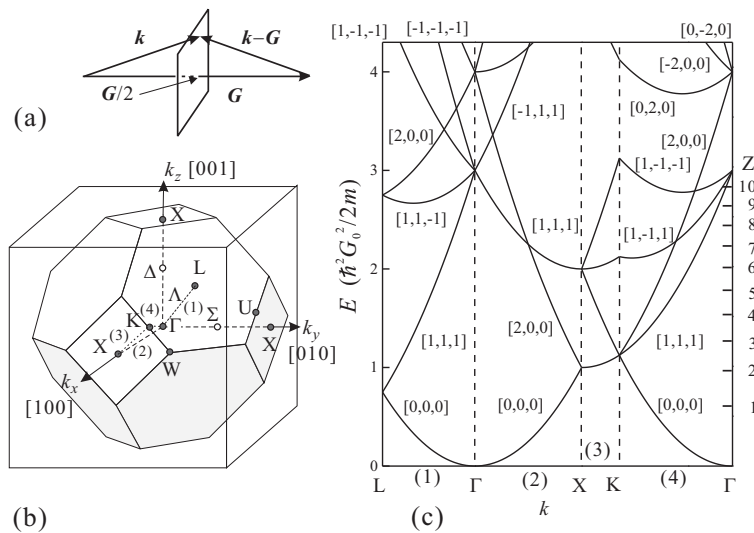


図 5.9 (a) 3次元でのブリュアン境界 (概念図). (b) fcc の第1ブリュアン領域. 対称性の高い点を黒丸, 線を白丸で示している. (1)~(4) と番号づけられた破線は, (c) の展開図の横軸. (c) fcc の空格子近似エネルギー線図. $G_0 = 2\pi/a$. $[1,1,1]$, $[2,0,0]$ 等は各分散曲線の底の Γ 等価点の座標. 右横目盛りは, 原子の価数 Z に対するフェルミエネルギー位置 $(2Z \times 3/4\pi)^{2/3}$.

図 5.9(d) は fcc 格子の空格子近似を示したものである. 本来は3次元座標に対して表示されるものであるが, 困難であるため, (c) の (1)~(4) と書かれた破線に沿っての展開図を示している. $\Gamma = [0,0,0]$ 点以外では, bcc の近接格子点の2分点である $L = [1/2, 1/2, 1/2]$, 隣接逆格子単位胞中心間の2分点 $X = [1,0,0]$, X を中心とする正方形境界面と L を中心とする正六角形境界面との接線上の $K = [1, 1/4, 1/4]$ などが対称性の高い点であり, この線に沿った展開図は fcc については最も良く使用される. 図からわかるように, 第1ブリュアンゾーンで L 点は8個, X 点は6個, K 点は24個存在する (図 5.9(c) の U 点は K 点と等価).

空格子近似の還元ゾーン表示は k 空間内にある多数の Γ 点に等価な点を底とする放物関数の重ね合わせである. エネルギーが高くなるにつれ第1ブリュアンゾーンに入ってくる放物関数

が増え、分散を表す線が混み合ってくる。図中に該当放物線の底の位置を示しているがすべてを尽くしてはいない。ゾーン境界点では対称性に応じて縮退が生じており、格子ポテンシャルが有限になると、これらの点で準位反交差によってエネルギーギャップが開く。このように、空格子近似は全くの自由電子であるが、図 5.9(d) のようなダイアグラムにすると結晶形を反映してエネルギーバンドの概略を見ることができる。外殻電子の束縛が弱い結晶では、実際のバンド構造もかなり自由電子モデルに近い。

7.2 バンド構造推定計算

ここで紹介する経験的擬ポテンシャル法、k·p 法はほとんどの半導体の教科書に記載されてる古くからあるバンド計算の手法であるが、現在でも頻繁に使用されている。「経験的」ではない擬ポテンシャル法は第一原理計算の一種であり、実際色々な第一原理計算パッケージでも使われている。前者は極めて少数のパラメーターで大域的なバンド構造を正確に計算することができ、後者は、更に精度が要求されるバンド端や対称点の周りなどでの精密なバンド計算に適している。

7.2.1 擬ポテンシャル法

最初に考えた、周期ポテンシャル $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ (\mathbf{R} は格子ベクトル) 中の定常 Schrödinger 方程式

$$\mathcal{H}\psi(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (5.25)$$

の解、バンド指数を省略した Bloch 関数を

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (5.26)$$

と書く。格子周期関数 $V(\mathbf{r})$ 、 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を逆格子 \mathbf{G} を用いてフーリエ展開し、

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (5.27)$$

とする。(5.26)、(5.27) を (5.25) へ代入することで、

$$\sum_{\mathbf{G}} \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - E \right\} C_{\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} C_{\mathbf{G}'} \right] e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = 0.$$

\mathbf{G} の和の各項が 0 でなければならないから

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - E \right\} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} \right] C_{\mathbf{G}'} = 0 \quad (5.28)$$

という $\{C_{\mathbf{G}}\}$ の連立方程式が得られ、自明でない解を持つための条件は

$$\left| \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - E \right\} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} \right]_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \right| = 0 \quad (5.29)$$

である。現実の 3 次元結晶に対して (5.28) の展開が完全に行えれば (5.29) の永年方程式を解くことで、結晶中のバンド構造 $E(\mathbf{k})$ を求めることができる。式 (5.29) より計算に必要なものは、周期ポテンシャルのフーリエ展開係数 $V_{\mathbf{G}}$ である。

擬ポテンシャル法 (pseudo potential method) は、有効な $V_{\mathbf{G}}$ を次のような考えに基づき計算する。

(1) まず、半導体の性質を議論する上で重要なのは、フェルミ準位を挟む価電子帯と伝導帯である。これらは、構成原子の最外殻電子が形成しており、内殻の電子は原子核周辺に強く局在しているので、結晶周期ポテンシャルに繰り込み、外殻電子に対して、上記の永年方程式を適用する。

(2) 以下が、擬ポテンシャル法特有の部分である。 $V(\mathbf{r})$ は原子核近傍では核からの距離を r 、原子番号を Z として

$$V(\mathbf{r}) = Ze/r$$

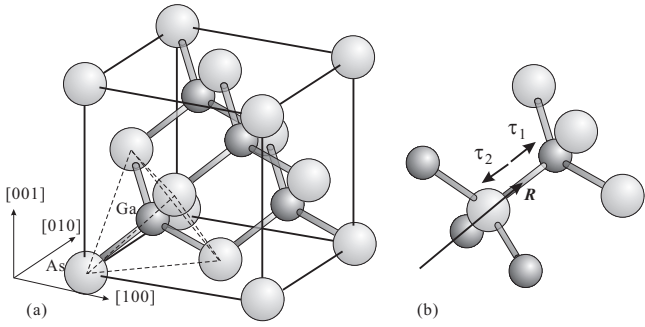


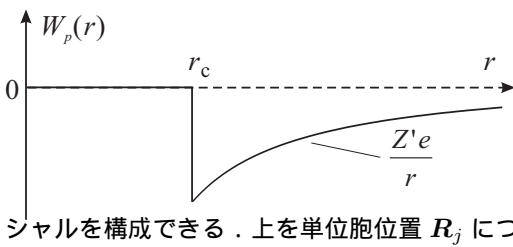
図 5.10 (a) 閃亜鉛型結晶の単位胞 (GaAs) の例。ダイヤモンド構造で、格子点を III 族 (Ga) 原子と IV 族 (As) 原子が交互に占める。破線で示した正四面体を取ると、頂点に As、中心部に Ga が来る。(b) 基本胞は Ga と As を 1 個ずつ含む。(a) の単位胞の一边を a とし、格子点を Ga と As の中点にとると、Ga と As の位置ベクトルは格子点からそれぞれ $(a/8)(1, 1, 1)$, $(-a/8)(1, 1, 1)$ である。

で、問題となる外殻電子も原子核近傍では強く波打っている (振幅の空間変動が大きい)。一方、核より遠い地点では、これら内殻の電子 (Z_c 個としよう) によってポテンシャルの遮蔽が生じ、有効原子番号は $Z' = Z - Z_c$ へと減少する。更に Coulomb 相互作用を平均場近似などで取り込んだとすると、遮蔽によって r に対して r^{-1} よりも速くポテンシャルは弱くなり、波動関数の波打ちも比較的弱い。バンド構造は、隣接サイトの局在波動関数との重なりによって生じており、現実にはこのポテンシャルの弱い部分で決まっている。

このような $V(r)$ をそのままフーリエ展開すると、核付近の強い空間変化によって多量の高周波成分が入ってくるが、上の考えに基づけば、これらはバンド構造には関係しない。これら V_G は、その計算自身が無駄である上に、(5.29) の永年方程式に入り込むことで、バンド構造計算を困難にしている。

そこで、核付近を単純化し、波動関数の裾野付近を再現するような「擬ポテンシャル」を探し、これについて V_G を求めて (5.29) を解こう、というのが擬ポテンシャル法の基本的な考え方である。

最も簡単なものとして例えば左図のように



$$W_p(r) = 0 \quad (r < r_c), \quad W_p(r) = Z'e/r \quad (r \geq r_c) \quad (5.30)$$

とすると、 r_c を適当に取れば、最外殻電子波動関数の裾野部分を近似しつつ、固有エネルギーを維持し、また、イオンコア付近のポテンシャルは小さく、小さな波数展開で近似できる擬ポテンシャルを構成できる。上を単位胞位置 R_j について加えることで結晶の擬ポテンシャル

$$V_p(\mathbf{r}) = \sum_{j,\alpha} W_p^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \boldsymbol{\tau}_\alpha) \quad (5.31)$$

が得られる。ここで、 α は単位胞を形成する各原子を指定する指数で、 $\boldsymbol{\tau}_\alpha$ は単位胞の基準位置からの各構成原子の相対位置ベクトルである。

格子と同じ周期性を持つポテンシャル (5.31) のフーリエ変換は、波数が逆格子点 \mathbf{K} となる成分のみである。

$$\begin{aligned} v_p(\mathbf{K}) &= \int \sum_{j,\alpha} W_p^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \boldsymbol{\tau}_\alpha) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \frac{d\mathbf{r}}{V} \\ &= \frac{1}{N} \sum_j e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_j} \sum_\alpha e^{-i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_\alpha} \frac{1}{\Omega} \int W_p^\alpha(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}'} d\mathbf{r}' = \sum_\alpha e^{-i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_\alpha} \frac{1}{\Omega} \int W_p^\alpha(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}'} d\mathbf{r}', \\ &= \sum_\alpha e^{-i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_\alpha} w_p^\alpha(\mathbf{K}). \end{aligned} \quad (5.32)$$

$w_p^\alpha(\mathbf{K})$ は (5.30) のフーリエ変換であり、原子種 α すなわち核ポテンシャルの強さや形状には依存するが結晶形には依らず、形状因子 (form factor) と呼ばれる。これに対して $e^{-i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_\alpha}$ は、原子種の空間配置 (結晶形) のみに依存し、これを構造因子 (structure factor) と呼ぶ。この分離により、実験値を使った類似結晶からの類推が可能になる。

閃亜鉛構造の場合図 5.10(b) より $\boldsymbol{\tau}_1 = -a(1/8, 1/8, 1/8) = -\boldsymbol{\tau}_2 \equiv \boldsymbol{\tau}$ と書くことができるので、(5.32) は

$$\begin{aligned} v_p(\mathbf{K}) &= e^{i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_1} v_p^1(\mathbf{K}) + e^{-i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_1} v_p^2(\mathbf{K}) = (v_p^1 + v_p^2) \cos \mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau} + (v_p^1 - v_p^2) \sin \mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau} \\ &= v_p^s(\mathbf{K}) \cos \mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau} + v_p^a(\mathbf{K}) \sin \mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau} \end{aligned} \quad (5.33)$$

	$v_p^s(111)$	$v_p^s(220)$	$v_p^s(311)$	$v_p^a(111)$	$v_p^a(200)$	$v_p^a(311)$
Si	-2.856	0.544	1.088	0	0	0
Ge	-3.128	0.136	0.816	0	0	0
GaAs	-3.128	0.136	0.816	0.952	0.68	0.136
CdTe	-2.72	0	0.544	2.04	1.224	0.544

表 5.2 代表的半導体の，特に光反射実験結果と一致するように求めた擬ポテンシャル形状因子．単位は eV．
値は，M L. Cohen and T. K. Bergstresser Phys. Rev. **141**, 789 (1966) より．

となる．ここで，形状因子の v_p^s と v_p^a はそれぞれ， v_p の対称成分，反対称成分，余弦/正弦関数部分が構造因子である．Si, Ge などダイヤモンド構造の場合，閃亜鉛鉱構造で $v_p^1 = v_p^2$ とすれば良く， $v_p^a = 0$ となる．

擬ポテンシャルの具体形は，形状因子の計算に必要な．が，ここで，具体形から演繹的に形状因子を計算するのではなく，むしろ光学測定などの実験結果に合うように，形状因子をフィッティングパラメーターとして決めてしまおう，というのが経験的擬ポテンシャル法 (empirical pseudo potential method) である．

7.2.2 ダイヤモンド型，閃亜鉛鉱型半導体の大域的バンド構造

ダイヤモンド構造の場合， $v_p^a(\mathbf{K}) = 0$ であり，擬ポテンシャルを考えていることから， $|\mathbf{K}|$ の小さな逆格子点について $v_p^s(\mathbf{K})$ を計算すればよい． $|\mathbf{K}| \leq \sqrt{11}$ を考えることにすると，5-10 頁に示した $a\mathbf{K}/2\pi = (000), (111), (200), (220), (310)$ およびその要素の符号を変えたもの 51 個が該当する (以下，しばらくベクトル要素間のコンマを省略する)．従って，式 (5.28) 左辺の行列のサイズは 51×51 である．

ポテンシャルは逆格子点 $\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2$ 間の要素中に $V_{\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2}$ として現れるが， $\mathbf{K}_1 = \mathbf{K}_2$ のポテンシャル対角要素はエネルギーの一樣シフトを生じるのでゼロとする．また， $|\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2| \equiv |\Delta\mathbf{K}|$ が $\sqrt{11}$ よりも大きな項もゼロとする．原子ポテンシャルは (5.30) のように回転対称とすると，そのフーリエ変換である形状因子も波数の絶対値のみの関数であるから $\sqrt{11}$ 以下では，(111), (200), (220), (311) の形状因子がわかれば良い．このうち，(200) は構造因子 $\cos \mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\tau}$ が零となるので考える必要がなく，零と置く．最終的にそれ以外の 3 つの形状因子のみが必要である．そこで，Si, Ge について適当に内殻電子をカバーしてエネルギー固有値から得られる物理量が実験値と一致するように形状因子を決める．更にパラメーターを減らしたい場合は，例えば (5.30) の r_c を決め，これより $v_p^s(\mathbf{K})$ を計算し，実験と一致するように繰り返しで最適値を決定する．表 5.2 に示したのは，ダイヤモンド構造，閃亜鉛鉱構造の代表的半導体について擬ポテンシャル形状因子の例で，Si, Ge については特に光反射のデータと一致するように 3 つのパラメーター $v_p^s(\mathbf{K})$ を決定した．

閃亜鉛鉱型半導体についても同様に決めれば良いが， $v_p^a(\mathbf{K})$ が有限となりパラメーターの数が増えるため，補助的な方法を使うことも考えられ，表 5.2 の GaAs の場合，周期律表上で Ge を挟んだ形をしているため， $v_p^s(\mathbf{K})$ については Ge の値を用いている．非対称項は (5.33) より $\sin \mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\tau}$ に比例するので，(220) については寄与がなく，(110), (200), (311) が対象となる．これらについて，光学測定の結果を再現するように決定した結果が表 5.2 である．II-VI 族の CdTe の場合も同様に， $v_p^s(\mathbf{K})$ として Sn(灰色スズ) の値を用いて求めている．

以上で $v_p(\mathbf{K})$ が求まったので，これを (5.29) の，今の場合 51×51 行列の固有値問題を解いて $E(\mathbf{k})$ を求める．このようにして計算した大域的バンド構造について図 5.11 に示した．

以上の計算を見てわかるように，この計算には，バンド構造の上で重要なスピン軌道相互作用が考慮されていない．このため，計算結果では，特に価電子帯頂上付近で，3 つのバンドが縮退している．スピン軌道相互作用を入れて擬ポテンシャル法計算をすることももちろん可能であり，3 つの内 1 つはこれによって下に離れる．図 5.12 の Ge の計算ではスピン軌道相互作用が取り入れられており，価電子帯頂上でスピン軌道分裂が観察される．

以上のようにして求めた代表的ダイヤモンド型，および閃亜鉛鉱型半導体の Si, GaAs, Ge のバンド構造を，図 5.11, 図 5.12 に示した．Si の伝導帯の底は，X 点近傍にあるが，良く見ると X 点よりも若干第 1 ブリュアンゾーン内部に位置している．GaAs は Γ 点，Ge は L 点にある．従って，等エネルギー面を伝導帯について描くと，良く知

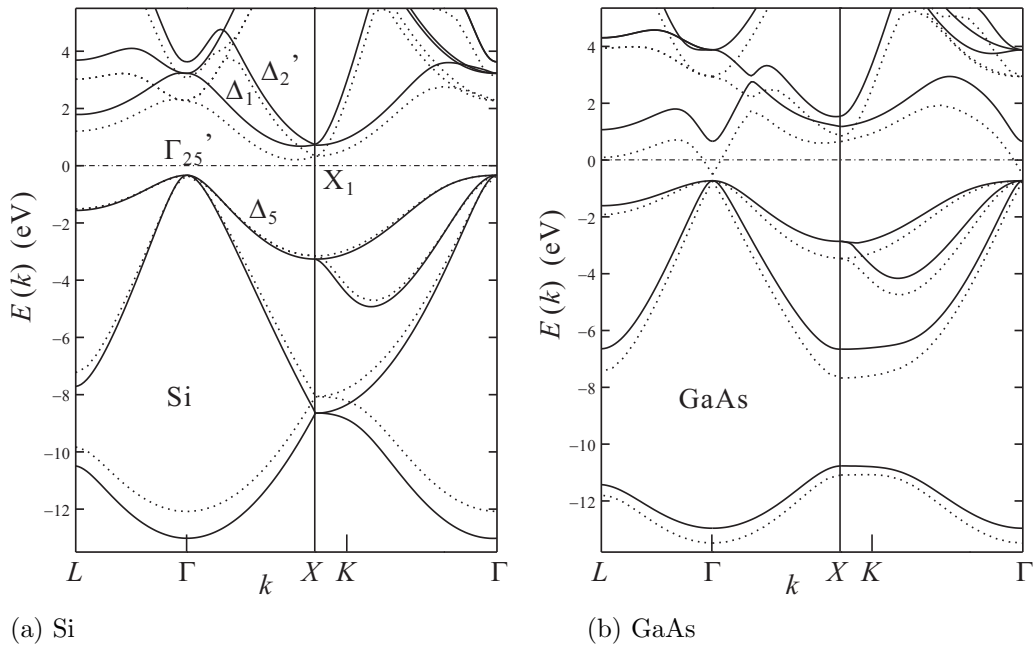


図 5.11 表 5.2 の形状因子により求めたそれぞれ (a) Si, (b) GaAs のバンド構造の展開図 (実線) . 点線は第一原理バンド計算でも最も簡易なもの1つ, Linear Muffin-Tin Orbital (LMTO) 法の結果である . 2 種類の結果は伝導帯頂上で一致させている . フェルミ準位位置を $E(k) = 0$ に取った .

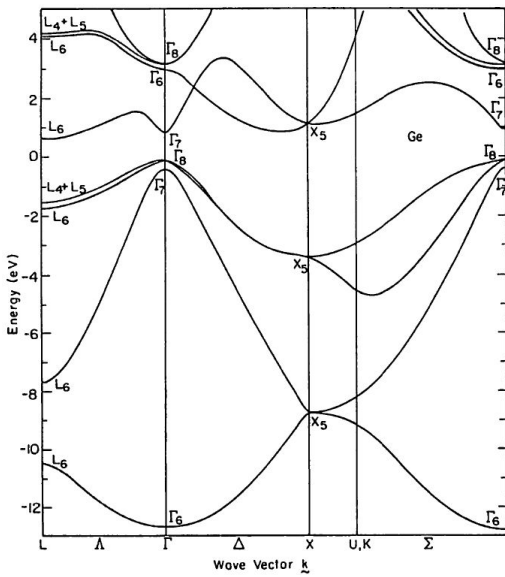


図 5.12 半経験的擬ポテンシャル法で計算した Ge の大域的バンド構造 . スピン軌道相互作用を考慮しているため, 価電子帯頂上でスピン軌道分裂が見られる . 文献 [2] より .

られているように, 模式的には図 5.13 のように表せる . 元のグラフを見れば, かなりこれが誇張した表現になっていることがわかるであろう .

Si では第 1 ブリュアンゾーン内に 6 つの底が存在し, これらは谷 (valley) と呼ばれる . 伝導帯側にフェルミ準位が来た場合, 谷の数だけのフェルミ面が生じるので, フェルミ面上での積分を行う場合などには注意が必要である . GaAs では谷は 1 つだけ Γ 点にあり, 有効質量も等方的である . Ge は L 点が谷であり, L 点は $[\pm 1, \pm 1, \pm 1]$ 方向に合計 8 点あるので, 谷も 8 個になるが, それぞれの谷は隣接ブリュアンゾーンで中央から分け合うことになるので, 実質的な谷の数は 4 である .

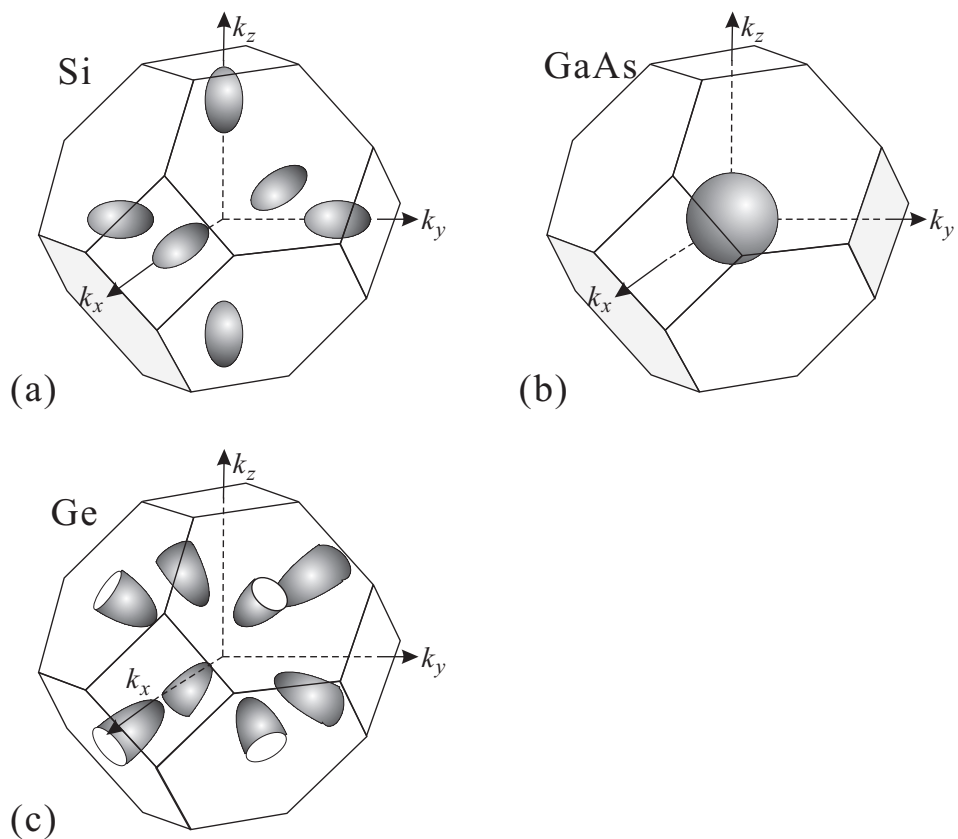


図 5.13 図 5.12 の擬ポテンシャル計算から得られたバンド構造を元に，(a) Si, (b) GaAs, (c) Ge の伝導帯の適当なエネルギーについて， k 空間内での等エネルギー面を模式的に描いたもの．第 1 ブリュアンゾーンに限定したため， L 点にバンドの谷の底がある Ge の場合，ゾーン界面が谷を表す回転楕円体の中央を分断する形になっている．

参考文献

- [1] W. A. Harrison, “Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond”, (W H Freeman & Co, 1980).
- [2] Marvin L. Cohen and James R. Chelikowsky, “Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors”, (Springer, 2nd ed. 1989).