

# 半導体 第1回

勝本信吾

東京大学物性研究所 (理学系研究科物理学専攻)

2021年4月12日

本年度(2021年度)前期,「半導体」の講義を行うことになった。前回,1セメスター通しで講義してからは大分時間が経ち(8年間),新しく取り入れたいテーマも増えてしまった。講師は,早口で休む暇なく進める講義は苦手であり,少ない内容をのんびり進めたいと思っている。それで満足していただければ良いのだが,多くを学びたいと思っている意欲満点の聴講生には物足りなく,講師としても申し訳なく感ずるところである。そこで,講義ノートは,講義をフォローするだけでなく,進んだ内容についてもカバーし,勉強範囲を広げたい方のための参考文献の紹介なども行っていきたいと考えている。

## 第1章 結晶構造・結晶成長

### 1.1 半導体を特徴づけるもの

半導体 (semiconductors) は,通常は電気伝導によって分類される固体の一形態を指す。すなわち,フェルミ準位の周囲に大きな状態密度を持ち(すなわち,フェルミ面が存在し),良導体である金属,フェルミ準位が幅の広いエネルギーギャップの中であって電流を遮断する絶縁体の中間的存在で,温度が高い状態では電気伝導度が存在するが,低温では絶縁体になる,比較的狭いバンドギャップを持つ物質群を半導体と呼ぶ。

しかし,この定義は曖昧でもあるし,特に近年無意味化しつつある。例えば,ダイヤモンドのような,室温で5.5 eVもの大きなバンドギャップを持つ立派な絶縁体も,半導体と呼ばれ,デバイスが作られるようになっているし,グラフェンのように,バンドギャップゼロの物質も半導体とは余り呼ばれないが,半導体分野の重要な研究・応用の対象である。それよりも,「構造敏感性」(structure sensitive)という特徴の方が,近年の半導体分類に良くフィットするように講師には思われる。これは古くから使われてきた表現で,半導体デバイスと言えば接合型トランジスタかダイオードだった頃,純粋な半導体に極微量の不純物を加えることで,不純物の種類によりその性質が大きく変化することを指していた。しかし,その後,ヘテロ接合, MOS 構造,超格子,ナノ構造などが現れ,文字通り空間的な構造変化(物理的な問題の扱い方で言えば境界条件の変化)を加えることで,物性,それも特に輸送特性に大きな変化を生じること,構造敏感と呼んで良いと講師は考えている。

この「輸送特性」で,輸送対象は電荷であることがほとんどであるが,スピンにより磁気モーメントが輸送されるスピン流も重要な研究対象となってきた。デバイスの研究も盛んであり,いずれ実用になるものも出てくる可能性がある。このスピン偏極の流れであるスピン流にとっては,系の時間反転対称性によって,スピンの互いに打ち消された状態になっている非磁性の金属は,ちょうど電流にとって,原子核と電子の電荷相殺によって無電荷の空間である半導体と類似の系であると見ることができる。実際,金属内部は通常の実験条件ではほとんど等電位であるが,スピンホールスピン流は現れる。スピントロニクスではこういった系も「構造敏感」であり,半導体屋である講師から見れば半導体の仲間である。ただし,これは,本講師の独特な見方であり,通常は電荷について構造敏感なものを半導体と定義する。

## 1.2 結晶構造

固体物理の一般的基礎事項は、半導体の物理を理解するうえでいずれも欠かすことができない。出発点として、最小限これらを押さえながら半導体物理へ入っていこう。

### 1.2.1 格子

結晶固体は、原子のある構造体 (単位構造) の空間並進的繰り返し構造を持つ。これを原子が格子を組んでいる、と言う。「空間並進的繰り返し構造」とは、結晶中の任意の空間点  $\mathbf{r}$  を取った時、これと周辺の原子配置が全く等価な空間点  $\mathbf{r}'$  が結晶中に無数に存在し、これらの中に (3次元結晶の場合)3つの定ベクトル  $\mathbf{a}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) と3つの整数の組  $l_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) を使って

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \sum_{i=1,2,3} l_i \mathbf{a}_i = \mathbf{r} + \mathbf{R} \quad (1.1)$$

と表せることを言う。すると、単位構造とは、この  $\mathbf{r}$  を取った時の周辺の配置の決まった原子団、ということになる。単位構造中の1点を決め、その存在点を格子点と呼ぶ。

単位構造は、結晶の周期配列の単位であり、構造中に含む原子数が最も少なくなるように取る。式 (1.1) の  $\mathbf{a}_i$  を基本 (並進) ベクトル、 $\mathbf{R}$  を格子ベクトルと呼ぶ。3つの  $\mathbf{a}_i$  を各辺とする平行6面体は、単位構造を1個分 (適当な平行移動でちょうど1個含むようにできる) 含み、隣接する等価な構造で空間を隙間なく埋めることができる。このような立体を基本胞 (primitive cell) と呼ぶ。基本ベクトルは、取り方に任意性があることが多いが、一般には格子の空間対称性が高くなるように取る。基本胞は、上記平行6面体以外にも無数に選び方がある。基本胞を組み合わせたものを繰り返しの単位に取ることで更に対称性が高くなる場合、むしろこちらを結晶の構成単位に取った方が便利になることがある。そこで、単位胞 (unit cell) と呼ぶ立体を考え、これは、単数ないし複数の基本胞からなる、とする。

以上のように、結晶構造は単位構造と格子構造から構成される。IV族単元素半導体に良く見られるダイヤモンド構造の例を図 1.1 に示す。(a) は原子位置をやや大きな球で表しており、サイトの違いを色の濃さで表している (白黒と呼ぶ)。単位構造は白黒各1サイトの組み合わせで2原子を含む。単位構造中の適当な点 (わかりやすいのは例えば黒サイト原子位置) を格子点にとると、(b) のように、格子構造は面心立方格子 (face centered cubit, fcc) と呼ばれる形であることがわかる。図のように直交座標の単位ベクトルを  $\mathbf{e}_{x,y,z}$  として基本並進ベクトルを

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a_0}{2}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a_0}{2}(\mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a_0}{2}(\mathbf{e}_z + \mathbf{e}_x) \quad (1.2)$$

と取れる。(1.2) で張られる平行6面体の基本胞を図 1.1(a) 中に実線で示した。一方、単位胞としては図に示した立方体を取ることが多い。単位胞形状 (正確には回転操作特性) により、結晶は7つの晶系に分かれ、更に単純 (「心」(center) 格子点がない)、面心、体心、底心などの格子点位置により次節で見るとように14種のブラベー (Bravais) 格子に分かれる。

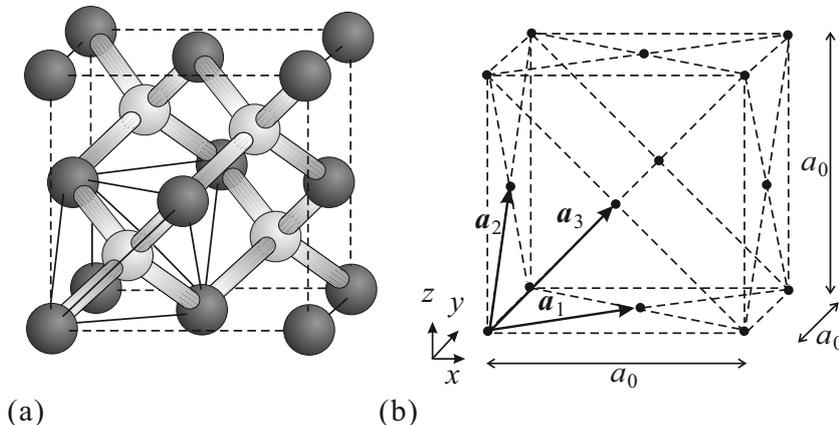


図 1.1 ダイヤモンド構造。丸は原子位置で円筒が共有結合を表す。原子種は同じだが2種類のサイト (反転位置) に対して濃さを変えて描いた。基本胞の例を実線で示す。(b)(a) の格子である面心立方格子。  $\mathbf{a}_{1-3}$  は基本ベクトル。

## 1.2.2 ブラベー格子

結晶構造は高分子などを単位構造とするものなどを考えると無数に存在するが、一方単位胞の並び方である格子の対称性に着目して分類すると、可能な格子形の数はいくつか、3次元の場合図 1.2 に示した 14 種類しかない。これら 14 種類を 3次元のブラベー格子と呼ぶ。

ブラベー格子の分類法の説明には本来、空間的対称性についての定義が必要である。ある図形の空間対称性は、これに対して回転、鏡映、平行移動などの対称操作と呼ばれる操作を施し、この図形が不変かどうかで定義される。しかし、詳細な議論は紙幅を取りすぎるためこれを主題とする教科書 [7] など見ていただくこととし、ここではやや天下一になることをお許しいただきたい。3次元系の分類は、次のような基準による。まず、基本並進ベクトルの長さ  $a_1, a_2, a_3$  および互いのなす角  $\theta_{12}, \theta_{23}, \theta_{31}$  として (図 1.2 の右下の図を見よ)、これらの値と相互関係により分類する。1つの基本並進ベクトル周りの回転対称性を考えると、角度  $\pi/2$  が特別な値であることがわかるので、 $\pi/2$  であるかどうかも分類基準となる。このようにして、表 1.1 に示したような分類ができ、この分類は晶系と呼ばれる。物理的に可能な 3次元の晶系は、表 1.1 の通り図 1.2 の最上段に示した 7 種類である。

晶系の分類は、隣接する格子点の配置の対称性に関するものである。格子の取り方により、次の格子点まで入れた対称性を考えなければならない場合がある。例えば、立方晶の立方体格子を 2つ用意し、一方の格子点が他方の立方体の中心点になるように配置することができる。最近接のみ考えると、立方晶の対称性が失われたかのように見えるが、次の格子点との間は立方晶になっている。これは、立方体格子の中心に格子点を含む形であり、体心立方格子と呼ばれている。このように、ブラベー格子は晶系以外に、体心、面心、底心、の 3種類の「心」位置に単位構造が存在するかどうかで分類され、結局図 1.2 に示す 14 種類が存在する。名称としては心格子点の種類 (心格子点がないものは「単純」をつけて区別する場合はある)-晶系名に「格子」を付ける。

「格子」の取り方に任意性があるためブラベー格子にも任意性があり、例えば面心立方格子は面心格子点を持つ立方体全体を単位胞にとると単純立方格子と見ることもしできる。また、六方格子ではブラベー格子分類が変化するわけではないが、表 1.1 の分類法では菱形柱の繰り返し構造 (三方格子) をしているが、図 1.2 に示したように、 $120^\circ$  ず

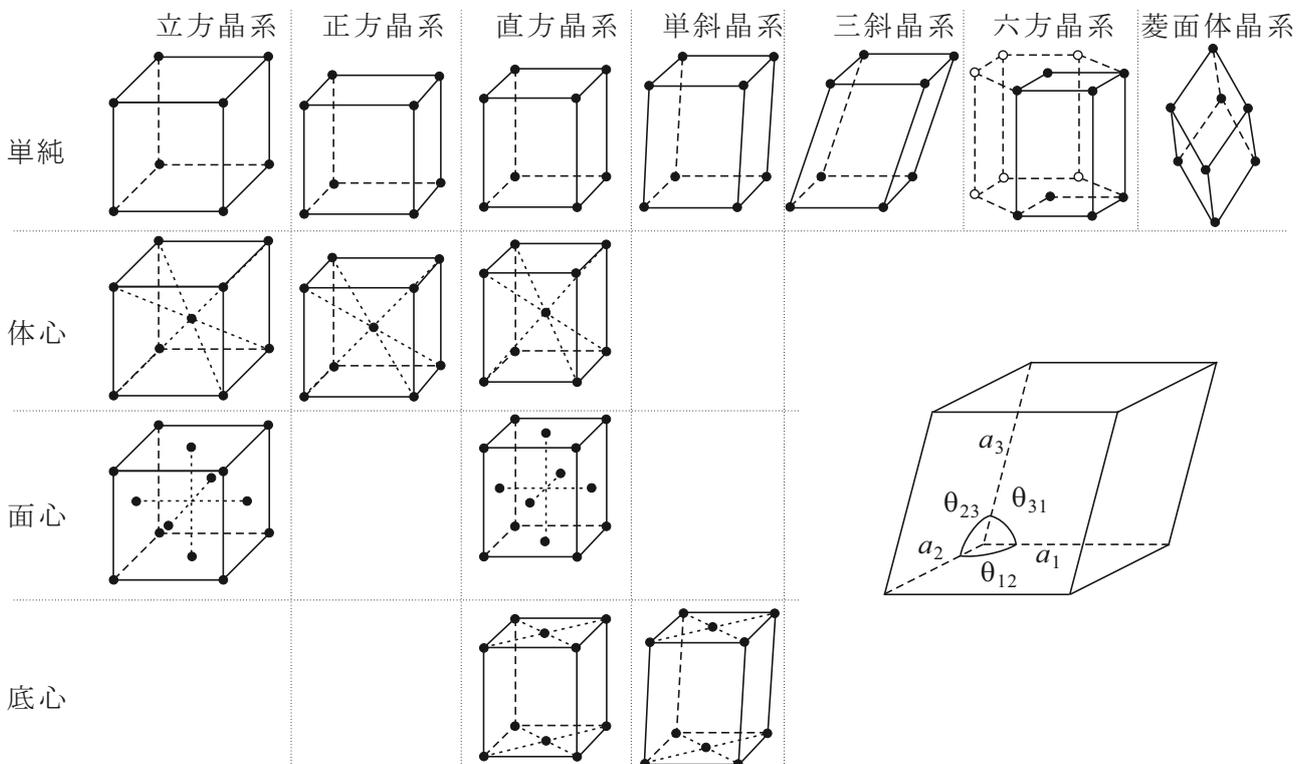


図 1.2 3次元のブラベー格子。右下の余白に示したのは、晶系の分類のためのパラメーター。

		$\theta_{12}$	$\theta_{23}$	$\theta_{31}$	$a_1, a_2, a_3$
立方晶系	cubic	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$	$a_1 = a_2 = a_3$
正方晶系	tetragonal	$\pi/2$	$\pi/2$		$a_1 = a_2 \neq a_3$
直方晶系	orthorhombic	$\pi/2$			$a_1 \neq a_2 \neq a_3$
単斜晶系	monoclinic	$\pi/2$	$\pi/2$		
三斜晶系	triclinic	$\pi/2$			
六方晶系	hexagonal	$\pi/2$	$2\pi/3$		$a_1 = a_2$
菱面体 (三方) 晶系	rhombohedral(trigonal)	$\theta_0$	$\theta_0$	$\theta_0 \neq \pi/2$	$a_1 = a_2 = a_3$

表 1.1 3次元格子の晶系分類基準。パラメーターの定義は、図 1.2 の右下の図の通り。なお「直方晶系」は少し前までは「斜方晶系」と呼ばれていた。

つ回転して合成した正六角柱の繰り返し構造と見ることもでき、六方格子と呼ばれる所以である。

ブラベー格子の中でも、体心立方格子は bcc (body-centered cubic)(格子)、面心立方格子は fcc (face-centered cubic)(格子) という略称で呼ばれる。なお、bcc, fcc に関しては、金属結晶に良く現れ単位構造が原子 1 個で格子と結晶構造が同じであることも多く、結晶構造についても同じ略語が使用されることがある。金属結晶に (近似的に) 良く現れる結晶構造には、図 1.3(c) に示した六方最密充填構造もあり、hcp (hexagonal close-packed)(構造) という略称が使用される。結晶構造の略称としては bcc, fcc, hcp は同列であるが、ここで定義した意味での hcp 「格子」は存在しない。すなわち図 1.3 で構造中ほどの 3 つの原子位置は周辺の原子位置とは同等ではなく、原子 1 個を単位構造に取ることができない\*1。基本構造は図 1.3(b) の上下面内の 1 つの原子位置と中ほどの 1 つの原子位置を合わせたものにとることができ、ブラベー格子は六方格子である。

ブラベー格子は格子の対称性に着目した分類であり、対称性の議論上重要であるが、格子の対称性と結晶の対称性が同じではないことは、格子では単位胞を格子「点」として捨象したことから明らかである。例として再びダイヤモンド構造 (図 1.1) を考え、基本胞である正四面体に左下頂点位置をその基本胞位置とし、その空間配置を考えると、図 1.2 の fcc になっている。グレーにした平行 6 面体が基本胞 (の 1 つ) で、2 個の原子 (単位構造) を含むことがわかる。図 1.1 ではこれら 2 個の原子位置の違いがわかるように濃淡色をつけてあるが、もしこれらが GaAs のように異種の原子で占められているとすると、閃亜鉛鉱構造となる (図 1.3(d))。すなわち、閃亜鉛鉱構造もブラベー格子は fcc である。一方、単位胞中の 2 個の原子はダイヤモンド構造では同種、閃亜鉛鉱構造では異種であり、これらをつなぐ線方向の反転操作に対して前者は対称、後者は非対称となる。

もう一例、図 1.3(e) は、(BEDT-TTF)<sub>2</sub>TCNQ と呼ばれる有機物の分子性結晶で、原子配置は複雑であるが単位構造は分子 1 個であり、三斜晶格子を組んでいる。分子の持つ原子配置構造によって各基本胞には向きが生じ、格子の対称性と結晶の対称性が異なることが理解されるであろう。結晶構造についてはこの他、様々な対称操作に対する対称性により空間群として、230 個に分類されている。

### 1.2.3 逆格子とブリュアンゾーン

結晶格子は格子ベクトルによる離散的並進対称性を有しているので、結晶格子によるポテンシャル  $U(\mathbf{r})$  ( $\mathbf{r}$  は空間座標) はフーリエ級数を使って

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (1.3)$$

と展開できる。式 (1.1) の周期性より  $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$  であるから、 $\mathbf{G}$  の条件は、

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n \quad (n: \text{整数}), \quad \therefore e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1 \quad (1.4)$$

\*1 web では、「六方最密充填格子」が沢山検索されるが、これらの解説ではここでの「結晶構造」に対して「格子構造」という用語を使用したためこの組み合わせが生じたものである。また、「最密充填」は、数学的には球を最も密に詰め込むことを意味し、現実の原子では異方性のため数学的に完全な hcp 構造を取る結晶は知られていない。

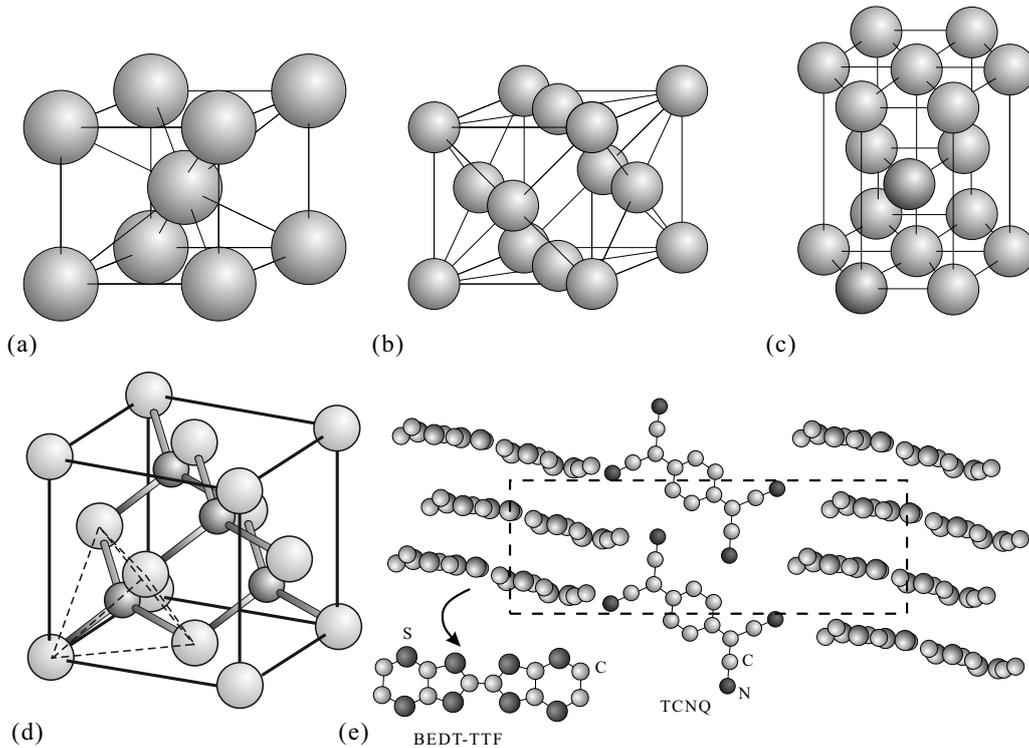


図 1.3 結晶構造の例. 球の中心が原子位置を表す. (a) bcc 構造 (Li, Na, Ba 等), (b) fcc 構造 (Al, Ni, Ag, Au 等), (c) hcp 構造 (Mg, Co, Cd 等) これら 3つは金属結晶によく見られる結晶構造である. (a), (b) については, 図 1.2 の体心立方格子, 面心立方格子の格子点位置に原子を置けば, この構造になる. (c) は, やや色を濃くした 2つの球位置を含む立体を単位胞として単純六方格子に分類される. (d) は III-V 族化合物半導体などによく見られる閃亜鉛鉱構造. (e) は有機結晶の 1つ, BEDT-TTF-TCNQ の構造. 図の方向では BEDT-TTF 分子の原子配置がわかりにくい, 分子平面を垂直方向から眺めると, 左下の図のようになる.

である. これを満たす  $\mathbf{G}$  を, 逆格子ベクトルと呼ぶ. 基本逆格子ベクトル  $\mathbf{b}_i$  を

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (1.5)$$

で定義すると,  $|A| \equiv \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$  として

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{|A|}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{|A|}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{|A|} \quad (1.6)$$

と書け, 逆格子ベクトルを  $\mathbf{G} = \sum_{i=1,2,3} h_i \mathbf{b}_i$  ( $h_i$ : 整数) と表せる.  $U$  同様, 空間格子の周期性を持つ関数は, 逆格子によりフーリエ展開できる. 「逆格子」とは格子のフーリエ変換だと言って差し支えない\*2.

格子で基本胞を考えたように, 逆格子でも周期的繰り返しの単位を考えることができる. それが, ブリュアンゾーン (Brillouin zone) である. ブリュアンゾーンを得るための一般的な方法を, 図 1.4(b) に示した. 逆格子空間の原点周りのブリュアンゾーンを得ることを考える. 原点を始点とする逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  の  $1/2$  のベクトル  $\mathbf{G}/2$  の終端点を通り,  $\mathbf{G}$  に垂直な面で逆格子空間をカットする. このような面に囲まれた, 原点周りの最小の空間 (多面体) が第一ブリュアンゾーンである. この「 $1/2$  のところで切る」ことにはバンド構造上意味があるが, それについては次章で述べる.

図 1.4 には fcc 格子の例が示されている. まず, (1.6) により基本逆格子ベクトルを得て逆格子を作ると, 図 1.4(a) のように fcc 格子に対する逆格子は bcc となる. (b) の方法で原点の最近接逆格子点を指す基本逆格子ベクトル  $\pm\mathbf{b}_1$ ,  $\pm\mathbf{b}_2$ ,  $\pm\mathbf{b}_3$  を中央でカットする面は同等なものがある 8 つあるので, これらで囲まれた多面体は, 正八面体となる. とこ

\*2 「解析的」に考えたい方は, 周期的に配列したデルタ関数の和で表される関数のフーリエ変換が, やはりデルタ関数の周期的配列 (ただし, 並び方は色々) となり, 元の配列が格子, 変換後が逆格子と考えれば良い. 光周波数コム (1 次元の例) など, 広汎な物理に良く現れる原理である.

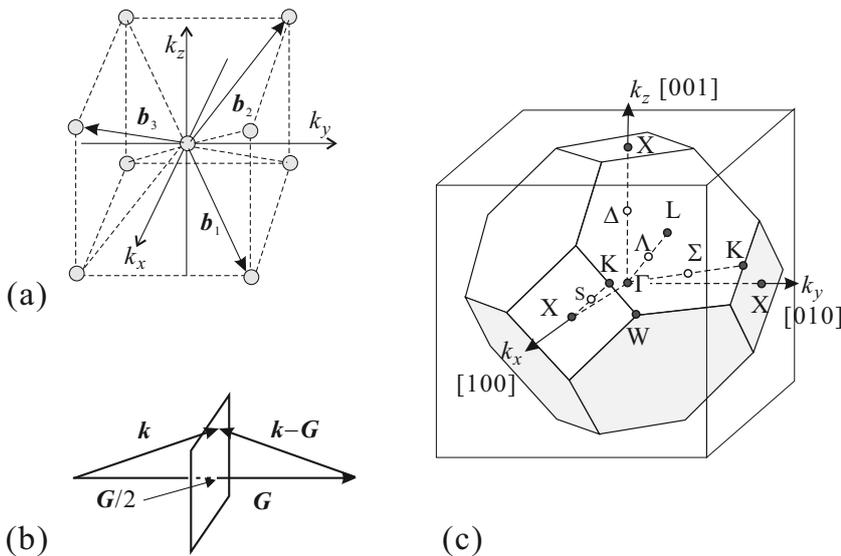


図 1.4 (a) fcc 格子の逆格子. bcc 構造を取る. (b) ブリュアンゾーンを得るための逆格子空間のカットの仕方. 逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  の  $1/2$  のベクトル  $\mathbf{G}/2$  の終端点を通り,  $\mathbf{G}$  に垂直な面で逆格子空間をカットする. (c) (b) の方法で得た fcc の第一ブリュアンゾーン.  $\Gamma$ , X, L などと書かれた点は, 対称性が高い点である.

ろが, 第 2 近接逆格子点を指すベクトルをやはり中央で切る平面は, この正八面体の頂点近くをカットしてしまう. 結果として出来上がった第一ブリュアンゾーンを図 1.4(c) に示している.  $\Gamma$ , X, L などは, 特に対称性の高い点を示しており, これもバンド構造表示に良く使用される.

## 1.2.4 良く半導体として使用される結晶

冒頭で述べたように, 最近では半導体に分類される物質は何々, と言いつつ難しくなってきた. しかし, 本講義では時間の制約もあり, 典型的な半導体を中心に話を進める. 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
4Be $2s^2$	5B $2s^2 2p$	6C $2s^2 2p^2$	7N $2s^2 2p^3$	8O $2s^2 2p^4$
12Mg $3s^2$	13Al $3s^2 3p$	14Si $3s^2 3p^2$	15P $3s^2 3p^3$	16S $3s^2 3p^4$
30Zn $3d^{10}$ $4s^2$	31Ga $3d^{10}$ $4s^2 4p$	32Ge $3d^{10}$ $4s^2 4p^2$	33As $3d^{10}$ $4s^2 4p^3$	34Se $3d^{10}$ $4s^2 4p^4$
48Cd $4d^{10}$ $5s^2$	49In $4d^{10}$ $5s^2 5p$	50Sn $4d^{10}$ $5s^2 5p^2$	51Sb $4d^{10}$ $5s^2 5p^3$	52Te $4d^{10}$ $5s^2 5p^4$

### 1.2.4.1 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. 多くの相で金属の Sn も  $\alpha$  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.

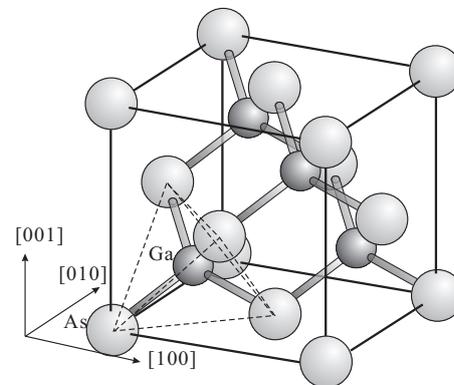
これらに対し, SiC (炭化ケイ素 (シリコンカーバイド), カーボランダム) などは, IV 族元素同士の化合物半導体である. SiC は, 立方, 六方, 菱面体など多くの結晶系を取る. 特に 4H-SiC と呼ばれる六方晶の半導体は, 絶縁破壊電場強度が高く, 一方 ON 状態の電気抵抗を極めて低くできるため, 電力素子として広く使用されている. 現在 EV

や電車で欠かせないデバイスと言ってよい。

半導体	格子定数 Å	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

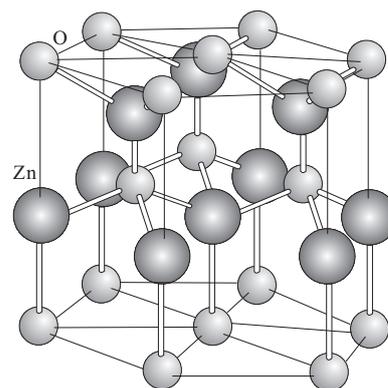
#### 1.2.4.2 III-V 族化合物半導体

文字通り，III 族元素と V 族元素を 1 対 1 に化合物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， $\Gamma$  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。



#### 1.2.4.3 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。).

#### 1.2.4.4 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。また，Hg 系は「負のバンドギャップ」を持つと言われ，トポロジカル物質を構成するのに使用されて良く知られるようになった。

#### 1.2.5 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，ほぼ適用できるところ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、分子内でのプロホ電子、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。

## 1.3 半導体結晶成長法

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る、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。

### 1.3.1 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<sup>\*3</sup>、「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、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。

#### 1.3.1.1 チョクラルスキー法

チョクラルスキー法(Czochralski process, CZ法)は、図1.5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。

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の熔融液などで混合熔融液を封止して蒸発を抑える、液体封止チョクラルスキー法(Liquid Encapsulated Czochralski process, LEC法)が使用される。

<sup>\*3</sup> 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。

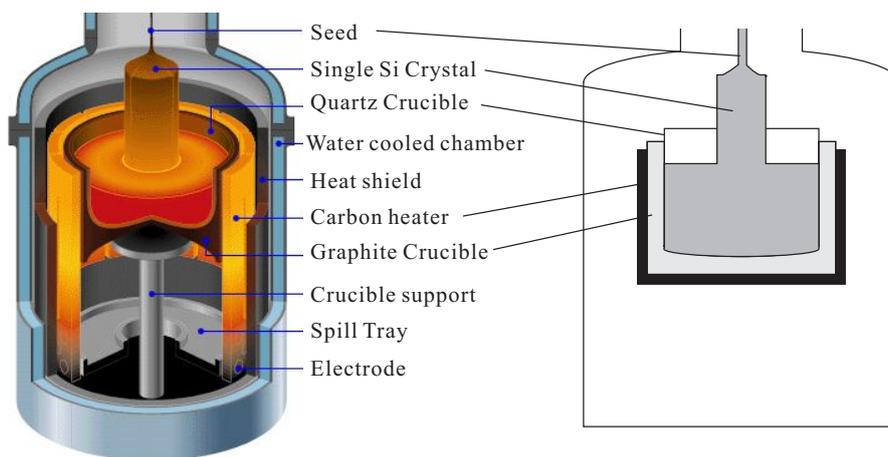


図 1.5 チョクラスキー法の模式図. 左は立体イラストレーションで右は断面図.

<http://people.seas.harvard.edu/~jones/es154/lectures/lecture.2/materials/materials.html> より.

### 1.3.1.2 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.

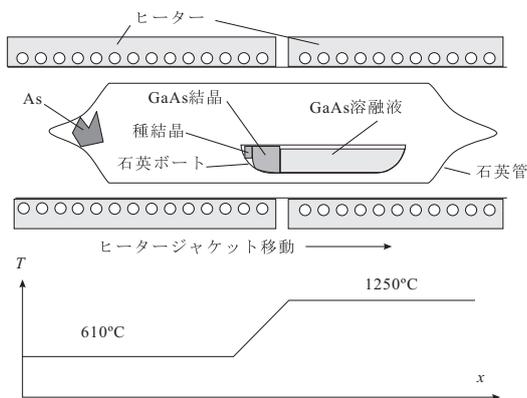


図 1.6 ボート成長法 (水平ブリッジマン法) の概念図.

HB 法の概念図を, GaAs の場合について図 1.6 に示した. 石英管の片方に As を入れて, 管内にある石英ボートには最初 Ga と種結晶を入れておく. As 側を  $610^{\circ}\text{C}$  程度, 反対側を  $1250^{\circ}\text{C}$  程度に加熱すると, As は  $600^{\circ}\text{C}$  にもなると激しく昇華し, Ga の溶液液に入り込んで GaAs 溶液液を形成する.  $1250^{\circ}\text{C}$  では GaAs は溶融状態であるが,  $610^{\circ}\text{C}$  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.

### 1.3.1.3 帯溶融法

1-8 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, 主に溶液液とるつぼとの接触によっ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.

## 1.3.2 エピタキシャル薄膜成長

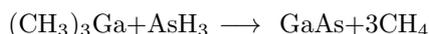
結晶基板上に薄膜結晶を堆積するエピタキシャル成長 (epitaxial growth) は, 液相成長 (liquid phase epitaxy, LPE), 気相成長 (vapour phase epitaxy, VPE), そして, 真空中あるいは希薄気体中での成長に大別される. これ

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。

### 1.3.2.1 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 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ga, TMG), As はアルシン (AsH<sub>3</sub>) 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 1.7 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、取り扱いには細心の注意と万全の安全装置が必要である。

### 1.3.2.2 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。

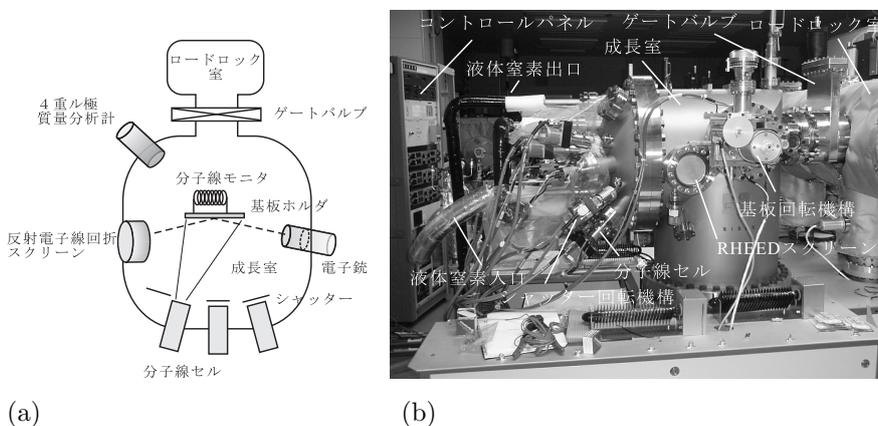


図 1.8 (a) MBE 装置の概念図。(b) 実際の装置の例。

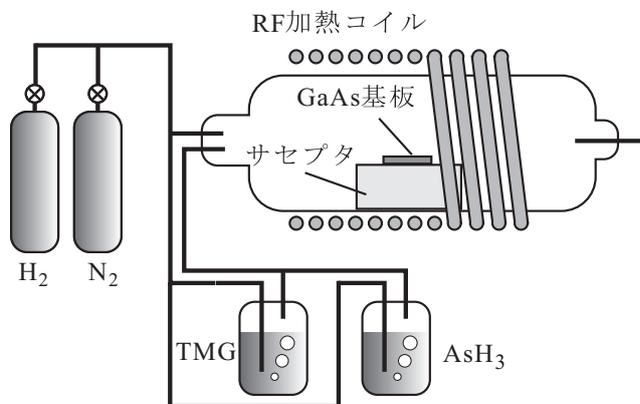


図 1.7 GaAs の MOVPE (MOCVD) の簡易化した模式図。「サセプタ」は RF を吸収して発熱する。

図 1.8(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

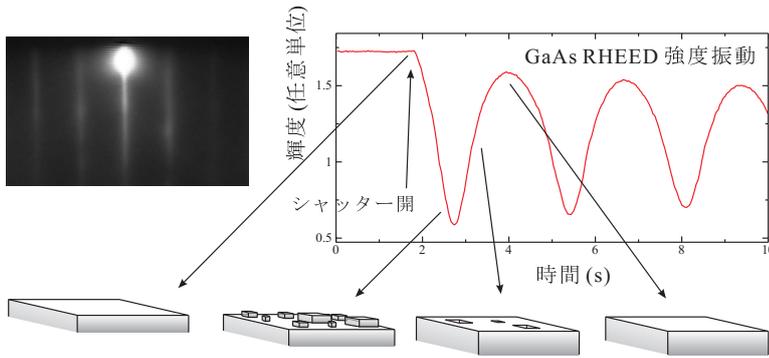


図 1.9 左上：2 次元的 MBE 成長をしている時の RHEED 像。中央上部の輝点が鏡映点。右は、鏡映点の輝度が成長と共に振動する様子。各点での表面の状態を模式的に示した。

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ーが必要になる。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 (refractive high energy electron diffraction, RHEED) である。RHEED は図 1.8(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 次元的成長の場合、図 1.9 左上のような線状の像が生じる。

図 1.9 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開始する。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。

## 第2章 バンド構造, 有効質量近似

固体物理において, 「バンド構造」 (band structure) という言葉は, 前章で導入した逆格子空間において, 結晶ポテンシャル固有状態を持つエネルギー分散関係を指す. これをどう捉え, 理論的にはどのように計算するか, が本章のテーマである. また, バンド電子を扱う上で欠かせないのが有効質量近似であり, その導入を行う.

### 2.1 バンド電子

自由空間では, 電子の運動エネルギーはゼロから切れ目のない連続値を取る. これに対して, 原子核の局在ポテンシャル中の束縛状態では運動エネルギーは離散値となる. 周期ポテンシャル中のエネルギー固有状態については, 2つの極限からの見方があり, ひとつは, 自由空間中状態への摂動で, 固有エネルギーが存在しない区間 (エネルギーギャップ) が生じ, エネルギー固有値が帯状に (バンド) 残る, というもの. もうひとつは, 局在ポテンシャルによる離散準位が, 隣接サイトとの間のトンネルによって帯状に (バンド) 広がる, というものである. 前者がほとんど自由な電子の近似 (nealy free electron approximation, NFEA), 後者が強束縛近似 (tight-binding approximation) と呼ばれるものである.

#### 2.1.1 ブロツホの定理

固体物理の基礎中の基礎, ブロツホの定理については, ここで証明する必要はないであろう. 参照のため, 結論を記すと, 周期ポテンシャル中の固有状態は, 座標 ( $\mathbf{r}$ ) 表示で

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.1)$$

と書ける. ここで,  $n$  は, バンドの指数,  $u_{n\mathbf{k}}$  は格子周期を持つ周期関数, すなわち,

$$\forall \mathbf{R} \in \{(\text{格子ベクトル})\}, u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad (2.2)$$

$\mathbf{k}$  は波数ベクトルである.

#### 2.1.2 ほとんど自由な電子の近似

周期ポテンシャル固有方程式を,

$$\mathcal{H}\psi(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

と書く.

$V(\mathbf{r})$ ,  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  の周期性より, 逆格子ベクトルを  $\mathbf{G}$  と書き

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}, \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.4)$$

とフーリエ級数展開できる. (2.1), (2.4) をシュレディンガー方程式 (2.3) へ代入することで次が得られる.

$$\sum_{\mathbf{G}} \left[ \left\{ \frac{\hbar^2}{2m_0} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - E \right\} C_{\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} C_{\mathbf{G}'} \right] e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} = 0.$$

$\mathbf{G}$  の和の各項が 0 でなければならないから

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[ \left\{ \frac{\hbar^2}{2m_0} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - E \right\} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} \right] C_{\mathbf{G}'} = 0 \quad (2.5)$$

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

$$\left| \left[ \left\{ \frac{\hbar^2}{2m_0} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - E \right\} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} \right]_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \right| = 0 \quad (2.6)$$

である。

NFE では自由電子 ( $V(\mathbf{r}) = 0$ )

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad C_0 = 1, \quad C_{\mathbf{G}} = 0 \quad (\mathbf{G} \neq 0), \quad E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_0} \quad (2.7)$$

への摂動  $\delta V_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}$  で  $\delta C_{\mathbf{G}}$  が生じたとする。(2.5) で  $\delta V \delta C$ ,  $\delta E \delta C$  の項は高次として無視すると,

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} [(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - \mathbf{k}^2] \delta C_{\mathbf{G}} + V_{\mathbf{G}} = 0 \quad \therefore \delta C_{\mathbf{G}} = \frac{2m_0}{\hbar^2} \frac{-V_{\mathbf{G}}}{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - \mathbf{k}^2}$$

であるが,

$$(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - \mathbf{k}^2 = 0 \quad (2.8)$$

で近似が破綻する。そこで, (2.8) 付近で  $C_0$  と  $C_{\mathbf{G}}$  のみが有限として (2.6) を書き下すと

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2}{2m_0} \mathbf{k}^2 - E & V_{-\mathbf{G}} \\ V_{\mathbf{G}} & \frac{\hbar^2}{2m_0} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.9)$$

であり, これより  $E^{(0)}(\mathbf{k}) \equiv \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m_0$  という表記を使って

$$E = \frac{1}{2} [E^{(0)}(\mathbf{k}) + E^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G})] \pm \frac{1}{2} \sqrt{[E^{(0)}(\mathbf{k}) - E^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G})]^2 + 4|V_{\mathbf{G}}|^2} \quad (2.10)$$

が得られる。これは,  $\pm V_{\mathbf{G}}$  のエネルギー分離 (バンドギャップあるいは, 禁制帯) が生じている事を意味する。条件 (2.8) は, 格子定数  $a$  の系について  $2a \cos \theta = n\lambda$  ( $n$  は整数,  $\lambda$  は電子波の波長) となり, 波の回折のブラッグ条件である。すなわち, 電子波が格子よりブラッグ反射を受け干渉によって定在波が生じてバンドギャップが開いたと解釈できる。

### 2.1.3 還元ゾーン表示

逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  に対し, ブロッホ関数を次のように書く。

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}.$$

$v(\mathbf{r}) \equiv u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$  も格子ベクトル  $\mathbf{R}$  に対して  $v(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  を満たす周期関数であるから,  $\psi_{n\mathbf{k}}$  は別のブロッホ関数  $\xi_{n\mathbf{k}}$  を使って

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \xi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

と書け, 表示形式 (2.1) には逆格子ベクトルだけの不定性がある。すなわち波動関数に格子周期の空間変調がある場合, これを格子周期関数  $u(\mathbf{r})$  に負わせるか, 平面波  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  の波数に付けるかは書式の問題である。

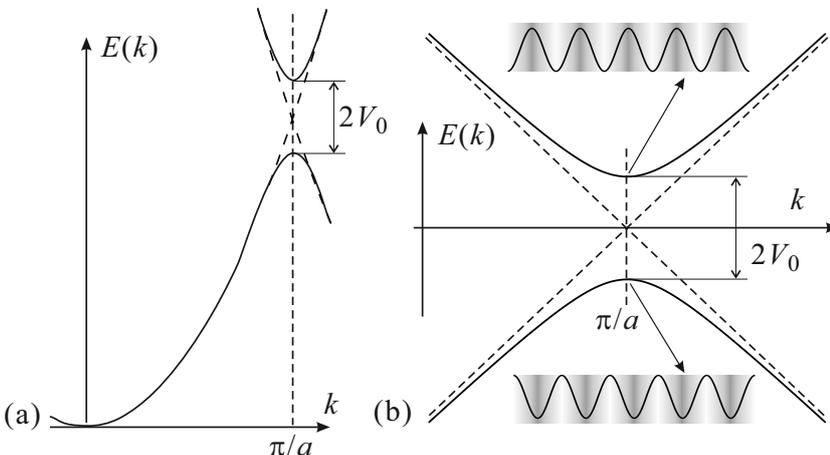


図 2.1 (a) 1次元系でのほとんど自由な電子の近似で  $k = G/2$  でバンドギャップ (2.10) が生じる様子. (b) (a) のバンドギャップ付近の拡大図と, バンドギャップが生じる理由を模式的に示したもの.

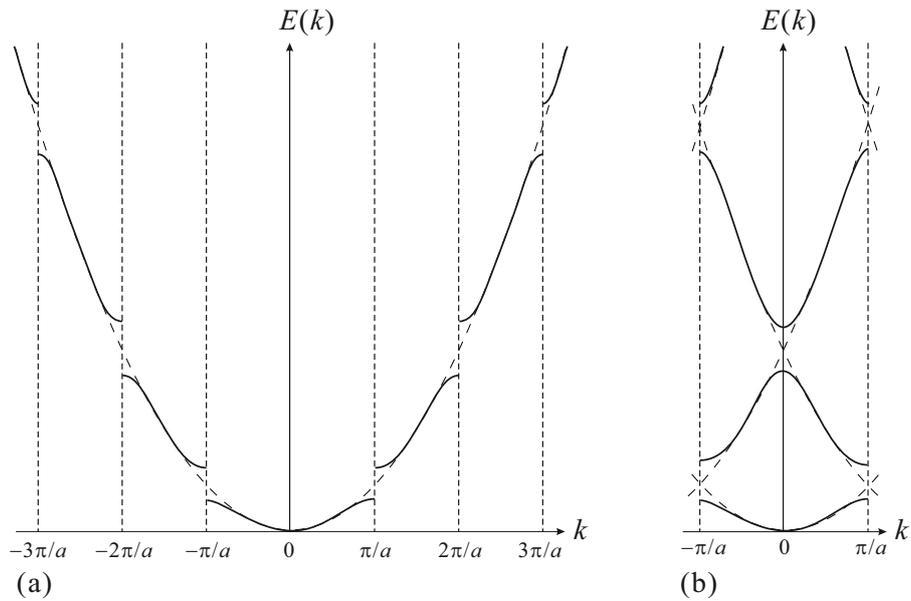


図 2.2 1次元 NFEA のバンド表記法. (a) 拡張ゾーン方式. (b) 還元ゾーン方式.

一方、シュレディンガー方程式 (2.3) で表される系は、時間反転に対して対称で、 $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$  である。 $E(\mathbf{k})$  に関する以上の 2 つの関係式より  $E(\mathbf{G} + \mathbf{k}) = E(\mathbf{G} - \mathbf{k})$ 、すなわち  $E(\mathbf{k})$  がゾーン端に対して対称であることが言える。

(2.11) の不定性から、 $E(\mathbf{k})$  の表示の仕方にも任意性があることがわかる。図 2.2(a) のように  $E(\mathbf{k})$  を  $\mathbf{k}$  に対して一価であるように表示するものを拡張ゾーン形式、図 2.2(b) のように第 1 ブリュアンゾーンにすべて折り返して表示するものを還元ゾーン形式と呼ぶ。

図 2.2(b) の還元ゾーン形式表示を見ると、例えば下から 2 番目、3 番目のバンドは、原点の隣の 2 つの逆格子点  $k = \pm 2\pi/a$  を中心とした拡張ゾーン形式表示を考え、それを第一ブリュアンゾーン  $[-\pi/2, \pi/2]$  で切り出したものであることがわかる。これは、還元ゾーン形式が (2.11) のように逆格子ベクトルだけの不確定性によるものであることから当然である。

## 2.1.4 空格子近似

NFEA で  $V_0 \rightarrow 0$  とした極限を考えると、自由空間でありギャップは消滅して分散は放物線 (パラボラ) になる。しかし、自由空間は格子の空間周期性が失われた系ではなく、連続並進対称性は、格子の周期的並進対称性も含むものであるから、基本胞に原子が 1 個も含まれない「空」ではあるが、空基本胞の格子は残っている、と考えることもできる。これによって例えば還元ゾーン形式などを考えることを空格子近似 (empty lattice approximation) と呼ぶ。これは、ブロッホ関数表式で考えると、平面波波動関数  $e^{ik' \cdot \mathbf{r}}$  の波打ちを、周期的部分  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  と、結晶波数部分  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  とに分けて還元ゾーン形式を適用することに相当する。

具体例を 3 次元結晶で見てみよう。fcc の場合の図 1.4 の逆格子とブリュアンゾーンを考える。まず、還元ゾーン形式を考えるには、(2.11) で、その原理が逆格子ベクトルだけの不定性にあることから、fcc の逆格子、図 1.4(a) の bcc 格子を考え、各逆格子点を中心とするパラボラを描いて、これを図 1.4(c) の第一ブリュアンゾーンで切り出せば還元ゾーン形式表示が得られることになる。パラボラを描くにあたって考えなければならない逆格子点を表 2.2 にまとめている。原点からの距離が遠くなれば、それだけ第一ブリュアンゾーンではエネルギーの高いブランチを表現することになる。

3 次元のバンド構造を表示する場合に問題になるのが、表記法である。3 次元空間に複数のパラボラを重ねて描くことは不可能であり、適当な省略記法が使用される。図 2.3 が多く使用される記法であり、図 1.4(c) のブリュアンゾーン内で対称性の高い点を結ぶ直線上でエネルギー分散を考える。図のように、 $L \rightarrow \Gamma \rightarrow X \rightarrow K \rightarrow \Gamma$  のように周回

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

する. (a) が空格子近似, (b) は経験的擬ポテンシャル法 (次回解説) で計算した Si のバンド分散である. 空格子近似では当然, バンドギャップが現れない. しかし, 意外に類似しているところもあり, 現実に近い計算を見る際に, どの逆格子点を中心とした分散を見ているのか, という点, 更に, 量子的準位反交差によってギャップが現れる際に対称性を考えなければならないが, 空格子近似はそれにも役立つものである.

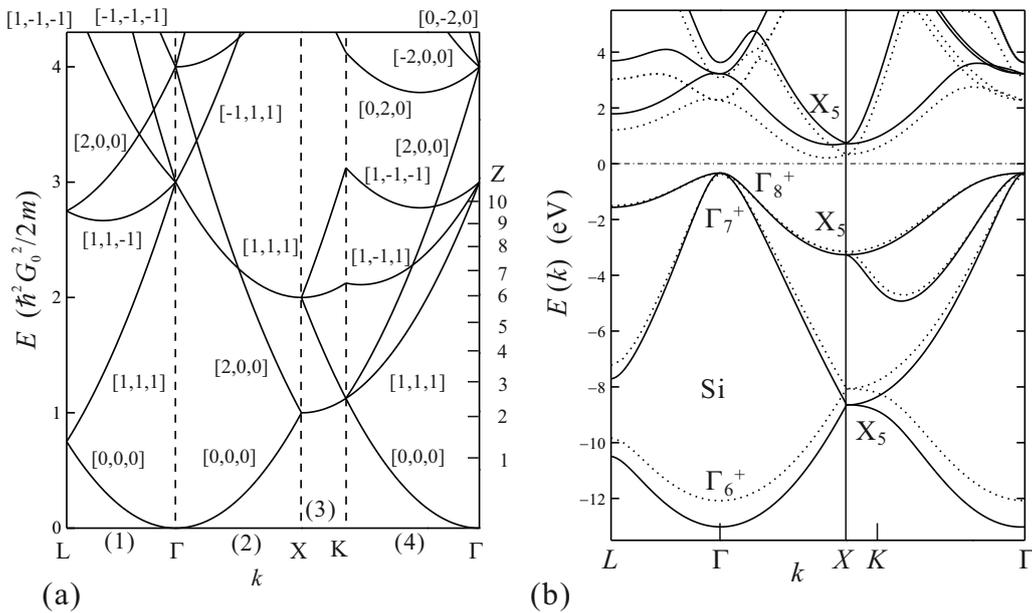


図 2.3 (a) fcc 格子の空格子近似表示. (b) Si の経験的擬ポテンシャル法により計算したバンド構造. [...] で示した 3 つの数字の組は, 当該パラパラの原点を表す.

### 2.1.5 強束縛近似

次週は強束縛近似より開始する.

## 参考文献

- [1] 植村 泰忠, 菊池 誠 「半導体の理論と応用 (上)」 (裳華房, 1960) 絶版で古書のみ, 図書館でも大きなところが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, 1971) の後継著. やや常識的知識の記述が減り, バンド計算や深い単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.
- [6] 勝本 信吾 「半導体量子輸送物性」 (培風館, 2014) 8年前の講義の量子輸送部分を取り出し, かなりの加筆を行ったもの.
- [7] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝 「応用群論」 (裳華房, 1980). 対称性と群論についての広汎な教科書.
- [8] 今野 豊彦 「物質の対称性と群論」 (共立出版, 2001). 結晶対称性・物性と群論についての詳細な教科書. 最近では主流である国際表記を使用しているのも特長である.