

# 半 導 体 の 電 子 構 造

Electronic Structure of Semiconductors

會 川 義 寛\*

Yoshihiro AIKAWA

近年、電子材料の物性を化学的観点より捉え直し、その構成元素と材料物性との関係を系統的に把握することにより、材料特性の設計指針を求めようとする検討がなされている。本稿は、その基礎的部分の解説である。

## 1. は じ め に

電子材料として広く用いられている固体の物性を理解するに当たっては、その電子構造に関する知識が要求される。第二次大戦後、この知識への要請と電子計算機の普及は時代的に一致し、数々の固体の電子エネルギー帯構造が計算機を使って数値計算により求められた。このようにして得られた種々の金属や、シリコン等の典型的な半導体の帯構造が、その電子物性の理解の基礎をなしていることは言うまでもない。

近年、電子材料としての半導体は、シリコンのみならず種々の化合物半導体が用いられるようになり、さらに多彩な物性が要請されるようになりつつある。また、多くの素子は、材料のバルクの性質のみならず、むしろ他相との界面の特性を利用しているので、電気的性質を制御した界面の設計が要求されている。ここに、電子材料は、ある特定の性質を有する分子を各種の原子とその組み合わせによる構造から設計して作り出すことを宿命づけられている化学と同じ立場に陥ってしまう理由があるのである。

このような状況においては、暗箱的コンピュータによる数値計算はすでに指導原理となりえないことは明白である。極端なまでに夾雑物を排除し、構成物と構成要素との関係の本質を看破し、物の本質を驚づかみにする化学的方法が求められる所以である。すなわち電子材料化学の登場である。

本稿では、この新しい流れの最も基礎的部分を、初見者も跡をたどれるように、極めて丁寧かつ具体的に解説する。

## 2. 化 学 結 合

### 2.1 真空準位とフェルミ準位

一般に、物があって、これの売り手(供給)と買い手(需要)とがあれば、物の値段は適当な値に落ち着く。こ

の時、売り手から買い手への物(商品)の流れと、買い手から売り手への貨幣の流れは価値がひとしく、どちらにも損得はない。等価な物の交換である。もちろん、この様なことが成り立つためには自由競争の原理が働いている必要があるし、かつ物の運搬手段や、売り手と買い手とが互いに相手を認識するための情報手段があることなどが前提となる。

同様に、二つの物体(相)が接触し、これらの相の間で互いに交換しうる物があれば、その物の値段ともいべき電気化学ポテンシャルは二つの相において等しくなる。すなわち等しくなるまで(または、等しくすべく)物の流動が続くのである。

今、相の例として金属を考える(図1)。金属は電子伝導体なので一般に他の相と電子のやりとり(交換)ができる。よって二つの金属相の間で交換できる物としては電子のみを考慮するとしよう(相の境界面で原子やイオンのやりとりを起こして合金を作ったりしないということである)。また、簡単のため相の表面には双極子層などのいわゆる表面電位を作る要因はないものとする。この様に考えた場合の無限遠方における電子のエネルギー、すなわち真空準位を電子の電気ポテンシャル( $e^{-}\phi - e\phi$ )といい、図では点線で表す。各相から電子をこの真空準位まで取り出すエネルギーを仕事函数( $x$ )というが、これに負の符号をつけたものが電子の化学ポテン

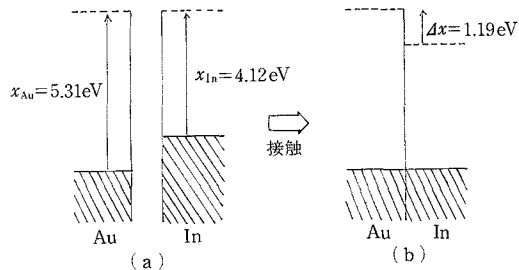


図1 ふたつの金属の接触

\*東京大学生産技術研究所 第4部

シャル(-x)である。この電気ポテンシャルと化学ポテンシャルとの和が電子の電気化学ポテンシャル( $\epsilon_F$ )なので、

$$\epsilon_F = -e\phi - x \quad (1)$$

となる。電子の電気化学ポテンシャルはフェルミエネルギーまたはフェルミ準位といい、図中では一点鎖線で表わす。すなわち点線の下xのところ一点鎖線があるわけである。

仕事函数の異なるふたつの金属、たとえばAuとInとが独立に存在するときは、おのおのは電氣的に中性なので真空準位はいずれの方向の無限遠方でもその値は等しく、よって電子の電気ポテンシャルはどちらの相でも同じ値である。また、貴金属(Au)は電子が取り出しにくく化学的に安定であるが、卑金属(In)は電子が飛び出しやすく反応性に富むので、仕事函数は貴金属のほうが大きい。すなわちフェルミ準位は貴金属( $x_{Au}=5.31\text{eV}$ )のほうが卑金属( $x_{In}=4.12\text{eV}$ )よりも低い位置にある(図1a)。

ここでAuとInとを接触させると、電子はフェルミ準位の高いInから低いAuに流れるが、その結果両相の界面のIn側に正の、Au側に負の電気二重層が出来、Au側の真空準位すなわち電子の電気ポテンシャルが相対的に高くなる(電位 $\phi$ は低くなる)。この際、化学ポテンシャルは、移動電子量が金属保有電子量に比べて十分小さいのでほとんど変化しない。すなわち各相の点線と一点鎖線との距離(x)は一定である。電子の移動はAu側の点線をIn側に対して相対的に持ち上げ、それによって同時に一点鎖線をも引き上げて両相の一点鎖線(フェルミ準位)を一致させるのである(図1b)。

すなわち、金属を接触させると仕事函数の差に応じて電子の移動があり、これは両相のフェルミ準位が一致するまで続くのである。

## 2.2 電気陰性度と化学結合

不對電子を持つ原子MとXを想定する(図2)。この電子の状態(今スピンは考えない)をそれぞれ $|M\rangle$ 、 $|X\rangle$ 、エネルギーを $\epsilon_M$ 、 $\epsilon_X$ とする。図では真空準位は先と同じく点線で表わしてある。すると原子Mにおいて

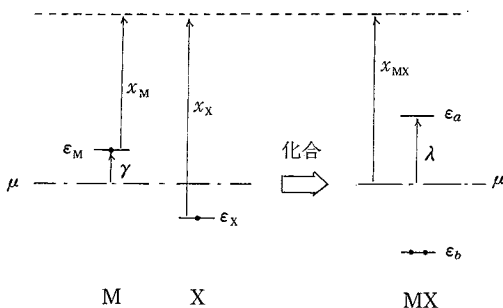


図2 原子から分子へ

は、エネルギー $\epsilon_M$ における電子占有率は丁度1/2であるから、フェルミ単位との連想より、この $\epsilon_M$ と点線との距離を $x_M$ で表わし、これを仕事函数ならざる電気陰性度と名付ける。同様に原子Xの電気陰性度は $x_X=(真空エネルギー)-\epsilon_X$ である。図では $x_M < x_X$ であり、Xの電気陰性度のほうが大きい。

このような原子MとXを近づけいよめる化合させると、電子は電気陰性度の差に応じてどの様に移動するのかを考えてみよう。

電子の一体ハミルトニアンを $\hat{H}$ とし、これを $|M\rangle$ 、 $|X\rangle$ で表現すると、

$$\hat{H} \sim \begin{matrix} |M\rangle \\ |X\rangle \end{matrix} \begin{pmatrix} \epsilon_M & \beta \\ \beta & \epsilon_X \end{pmatrix} = \mu + \begin{pmatrix} \gamma & \beta \\ \beta & -\gamma \end{pmatrix} \quad (2)$$

となるので(ただし、 $\mu = (\epsilon_M + \epsilon_X)/2$ 、 $\gamma = (\epsilon_M - \epsilon_X)/2$ )、その固有状態 $|a\rangle$ 、 $|b\rangle$ は、

$$|a\rangle = \cos \frac{\phi}{2} |M\rangle - \sin \frac{\phi}{2} |X\rangle$$

$$|b\rangle = \sin \frac{\phi}{2} |M\rangle + \cos \frac{\phi}{2} |X\rangle$$

固有エネルギー $\epsilon_a$ 、 $\epsilon_b$ は、

$$\epsilon_a = \mu + \lambda$$

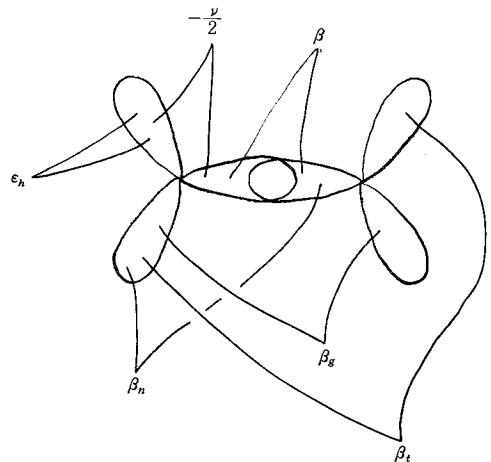
$$\epsilon_b = \mu - \lambda$$

(3)

となる(図3)。

ここで、 $\lambda + i|\beta|$ を複素結合エネルギーというが、その絶対値が結合エネルギー $\lambda$ 、偏角が極性角 $\phi$ となる。また、 $\delta = \cos\phi$ を極性度といい、 $p = |\sin\phi|$ を結合次数という。

するとMX系、ab系間の変換行列は、



$\epsilon_n$  : 混成エネルギー、 $\nu$  : sp分裂

$\beta$  : 結合共鳴、 $\beta_n$  : 隣接共鳴

$\beta_t$  : トランス共鳴、 $\beta_g$  : ゴーシュ共鳴

図3 電子間相互作用

$$\begin{aligned} & |a\rangle |b\rangle \\ \langle M | & \begin{pmatrix} a_M & b_M \\ a_X & b_X \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1+\delta}{2}} & \sqrt{\frac{1-\delta}{2}} \\ -\sqrt{\frac{1-\delta}{2}} & \sqrt{\frac{1+\delta}{2}} \end{pmatrix} \\ \langle X | & \end{aligned}$$

となり、密度演算子  $\hat{\rho} = \sum |i\rangle n_i \langle i| = 2 |b\rangle \langle b|$  のMX表現行列は、

$$\begin{aligned} & |M\rangle |X\rangle \\ \rho \sim & \begin{pmatrix} \langle M | & 2b_M^2 & 2b_M b_X \\ \langle X | & 2b_X b_M & 2b_X^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_M & p \\ p & q_X \end{pmatrix} \\ & = \begin{pmatrix} 1-\delta & \sqrt{1-\delta^2} \\ \sqrt{1-\delta^2} & 1+\delta \end{pmatrix} \quad (4) \end{aligned}$$

であるから、原子Mの電子数  $q_M$  は  $1-\delta$  に、Xの電子数は  $1+\delta$  となっている。すなわち化合により分子MXが生成し、その際  $\delta$  個の電子がMからXに移動したことになる。

この原子間の電子移動の駆動力が原子の電気陰性度の差であったと考えるならば、化合により  $\delta$  個の電子が移動し終わった時点においては、ふたつの原子（すでにイオンともいうべきか）の電気陰性度は等しくなっているはずである。この値を分子MXの電気陰性度と考える。分子MXにおいては準位  $\epsilon_b$  に二個の電子が入っているの、 $\epsilon_b$  の電子占有率は1、 $\epsilon_a$  の電子占有率は0である。よってこの中間 ( $\epsilon_a + \epsilon_b$ ) / 2 すなわち  $\mu$  において電子占有率が1/2になると考えて、これと真空準位との差  $x_{MX}$  = (真空準位) -  $\mu$  を分子MXの電気陰性度とみなす。もっともこれには異論もあり、 $x_{MX} = \sqrt{x_M x_X}$  としたほうがよいとの説もある。

いずれにせよ、二相の接触においては仕事函数の差が、原子の化合においては電気陰性度の差が駆動力となって電子の移動が起こるのである。

2.3 正四面体型共有結合

炭素や硅素などの周期率表の真ん中にある元素は、価電子を四個持っているの、これらがそれぞれより強く他の原子と結合するためには、正四面体型の結合様式を取るのが一般に有利である。このため電子軌道としては  $sp^3$  混成軌道を取るようになる。すなわち四つの混成軌道は

$$|h_i\rangle = (|s\rangle + \sqrt{3} |p_i\rangle) / 2 \quad (5)$$

(ただし  $i = 0, 1, 2, 3$ )

となるが、このP軌道部分は

$$\begin{aligned} |p_0\rangle &= (|p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle) / \sqrt{3} \\ |p_1\rangle &= (|p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle) / \sqrt{3} \\ |p_2\rangle &= (-|p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle) / \sqrt{3} \\ |p_3\rangle &= (-|p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle) / \sqrt{3} \end{aligned}$$

である。この混成軌道は規格化されているとともに互いに直交しており、そのエネルギー  $\epsilon_h$  は

$$\epsilon_h = \langle h_i | \hat{H} | h_i \rangle = (\epsilon_s + 3\epsilon_p) / 4 \quad (6)$$

であるが、この軌道はハミルトニアン  $\hat{H}$  の固有状態では

なく、

$$\langle h_i | \hat{H} | h_j \rangle = (\epsilon_s - \epsilon_p) / 4 \equiv -\nu / 2 \quad (7)$$

となる。

さてここで原点に関しての反転演算子を  $\hat{i}$  とし ( $\hat{i} |s\rangle = |s\rangle$ ,  $\hat{i} |p\rangle = -|p\rangle$ )、混成軌道  $|h_i\rangle$  にこれを掛けたものを

$$|\tilde{h}_i\rangle \equiv \hat{i} |h_i\rangle$$

で表わし、またベクトル  $d$  だけ移動させる演算子を  $\hat{T}_d$  とする。さらに長さが  $a$  で互いに直交するベクトル ( $x, y, z$  方向とする) を  $a_1, a_2, a_3$  として

$$\begin{aligned} d_0 &= (a_1 + a_2 + a_3) / 4 \\ d_1 &= (a_1 - a_2 - a_3) / 4 \\ d_2 &= (-a_1 + a_2 - a_3) / 4 \\ d_3 &= (-a_1 - a_2 + a_3) / 4 \end{aligned}$$

とすれば、 $d_i$  の方向は混成軌道  $|h_i\rangle$  の結合方向に一致する。すると位置  $d_i$  にある反転した軌道  $|\tilde{h}_i\rangle$ 、すなわち  $\hat{T}_{d_i} |h_i\rangle$  は、まさに距離  $d$  ( $d = |d_i|$ ) だけ離れて  $|h_i\rangle$  と結合せんとする軌道である。この結合の共鳴エネルギー

$$\beta = \langle h_i | \hat{H} \hat{T}_{d_i} | \tilde{h}_i \rangle$$

をベータで表わすが、さらに一般に、

$$\langle h_i | \hat{H} \hat{T}_{d_n} | \tilde{h}_j \rangle = \begin{cases} \beta & (i=n=j) \\ \beta_n & (i=n \neq j, i \neq n=j) \\ \beta_i & (i=j \neq n) \\ \beta_g & (i \neq n \neq j \neq i) \end{cases} \quad (8)$$

となる。ここで、 $\beta_s, \beta_g$  はそれぞれトランスの位置、ゴージュの位置間の相互作用である(図3)。これらの混成軌道間の相互作用を、 $s, p$  軌道間の相互作用で表わせば、

$$\begin{aligned} \beta &= (\beta_s + 2\sqrt{3}\beta_{sp} + 3\beta_\sigma) / 4 \\ \beta_n &= (\beta_s + \frac{2\sqrt{3}}{3}\beta_{sp} - \beta_\sigma) / 4 \\ \beta_i &= (\beta_s - \frac{2\sqrt{3}}{3}\beta_{sp} + \frac{1}{3}\beta_\sigma - \frac{8}{3}\beta_\pi) / 4 \\ \beta_g &= (\beta_s - \frac{2\sqrt{3}}{3}\beta_{sp} + \frac{1}{3}\beta_\sigma + \frac{1}{3}\beta_\pi) / 4 \end{aligned} \quad (9)$$

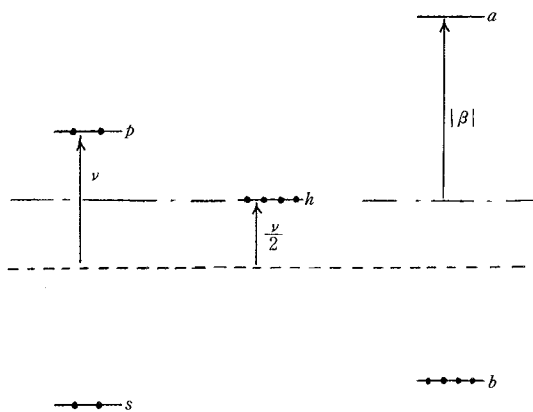
ただし、

$$\begin{aligned} \beta_s &= \langle s | \hat{H} \hat{T}_d | s \rangle \\ \beta_{sp} &= \langle p_i | \hat{H} \hat{T}_{d_i} | s \rangle \\ \beta_\sigma &= -\langle p_i | \hat{H} \hat{T}_d | p_i \rangle \\ \beta_\pi &= \langle p_x | \hat{H} \hat{T}_d | p_x \rangle \end{aligned}$$

となり、正四面体型共有結合における軌道間相互作用が最も簡単な原子軌道間相互作用によつて表わすことができる。

2.4 共鳴 ( $\beta$ ) と  $sp$  分裂 ( $\nu$ )

周期律表の真ん中にある硅素等の原子が正四面体型の共有結合を作るとき、原子はまず  $sp^3$  混成軌道を用意しなければならない。この場合、原子はもともと  $s$  および  $p$  軌道にそれぞれ二個ずつの電子を持っていたのであるから、

図4 正四面体型結合における共鳴( $\beta$ )とsp分裂( $\nu$ )

その電子の平均エネルギーは  $(\epsilon_s + \epsilon_p)/2$  ある (図4)。ところが混成軌道を準備するということは、前節で示したように電子のエネルギーが  $\epsilon_h$  になることであるからその差は  $\nu/2$  である。すなわち、このエネルギー(いわゆる昇位エネルギー)だけ損をするのである。この損失は結合によって取り戻してかつ有り余るものでなければ正四面体共有結合様式を選択した意味がなくなる。すなわち、四面体共有結合様式をすでに取っているからには、結合による  $\beta$  は sp 分裂  $\nu$  よりも大きいはずである。すなわち、

$$\alpha = \nu / |\beta| \quad (10)$$

は、 $\alpha < 1$  である。逆に sp 分裂  $\nu$  が十分大きい場合は、s 軌道は内殻と見なして考慮する必要はなく、三つの p 軌道による方向性の少ない結合からなる金属となる。よって、 $\alpha > 1$  の場合は、元素は金属になりやすく、この  $\alpha$  は金属になりやすいかどうかの尺度となる。一般に原子が大きくなり結合距離が大きくなると、次章(15)式に示すように  $\beta$  は小さくなり、その結果  $\alpha$  が大きくなるので、炭素族においては周期律表の下へいくほど、すなわち C, Si, Ge, Sn の順に金属的となる。

### 3. 半導体のエネルギー帯

第2章で化学結合について述べたので、次にこの結合によって結晶が作られ、半導体が生ずるところを述べる。

#### 3.1 Bloch状態とWannier状態

結晶は幾何学的には単位胞の繰り返しにより構成されているが、この各単位胞の位置を表わすのが結晶格子  $l$  である。すなわち各格子点にそれぞれ単位胞がある。単位胞の取り方はいくらかの任意性があるが、そのうち、空間の点をその最近接の格子点に属させるようにして全空間を分けたときの胞(これは単位胞になっている)を Wigner-Seitzセルという。

この格子  $l$  に応じて逆格子  $g$  なるものがあるが、この逆格子の Wigner-Seitzセルを Brillouinゾーンという。格

子  $l$  と逆格子  $g$  とのあいだには、

$$gl = 2\pi n \quad (n \text{ は整数}) \quad (11)$$

なる関係が成り立っている。

さて、結晶(実空間)内の電子に対するポテンシャルは格子  $l$  の周期性を持っているが、これに対する電子のエネルギー帯は逆空間中で逆格子  $g$  の周期性を持っている。このため、実空間では Wigner-Seitzセル内の電子ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  がわかれば十分であるのに対し、逆空間では Brillouinゾーン内の電子エネルギー  $\epsilon(\mathbf{k})$  がわかれば十分と言えるのである。 $\mathbf{k}$  は逆空間での座標で波数という。 $\mathbf{r}$  はもちろん実空間の座標、すなわち位置である。

これに対し、電子状態  $|\varphi\rangle$  は実空間中で格子の対称性(周期性)を持たない。そのかわり、格子  $l$  の移動演算子  $\hat{T}_l$  の固有状態にはなっている。 $\hat{T}_l$  はユニタリーなのでその固有値の絶対値は1である。よってこれを  $\exp(-i\mathbf{k}l)$  と表わし、これに対する固有状態を  $|\mathbf{k}\rangle$  と表わす。これを Bloch状態という。この  $\mathbf{k}$  が Brillouinゾーン内のものだけで十分なのは  $gl = 2\pi n$  より明らかである。

この  $|\mathbf{k}\rangle$  のフーリエ変換

$$|\mathbf{l}\rangle = \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle \exp(-i\mathbf{k}l) / \sqrt{N}$$

を Wannier状態という。これは一般に格子点  $l$  の近傍に局在する状態である。逆に Bloch状態は

$$|\mathbf{k}\rangle = \sum_{\mathbf{l}} |\mathbf{l}\rangle \exp(i\mathbf{k}l) / \sqrt{N}$$

と Wannier状態と表わせる。すなわち

$$\langle \mathbf{l} | \mathbf{k} \rangle = \exp(i\mathbf{k}l) / \sqrt{N} \quad (12)$$

である。

格子移動演算子  $\hat{T}_l$  の固有値  $\exp(-i\mathbf{k}l)$  が縮退している場合は、その固有状態を  $|\mathbf{k}, i\rangle$  と新しい量子数  $i$  をもって区別する。これに対応してその Wannier状態も  $|\mathbf{l}, i\rangle$  となる。

この Wannier状態  $|\mathbf{l}, i\rangle$  の近似として、格子点  $l$  に存在する原子軌道を用いるのが強束縛法である。すると原点にある原子の  $i$  番目の原子軌道を  $|i\rangle$  とすれば、

$$|\mathbf{l}, i\rangle = \hat{T}_l |i\rangle$$

なので

$$\langle i, \mathbf{k} | \hat{H} | \mathbf{k}, j \rangle = \sum_{\mathbf{l}} \exp(i\mathbf{k}l) \langle i | \hat{H} \hat{T}_l | j \rangle \quad (13)$$

と Bloch行列が原子軌道相互作用によって表わされることになる。

#### 3.2 強束縛近似と自由電子近似

最も簡単な場合として原子軌道としてひとつの s 軌道のみを考慮すればよい格子定数  $a$  の一次元結晶を考える。すると強束縛近似では一電子エネルギーは(13)式より

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{k}) &= \langle \mathbf{k} | \hat{H} | \mathbf{k} \rangle \\ &= \sum_{\mathbf{l}} \exp(i\mathbf{k}l) \langle s | \hat{H} \hat{T}_l | s \rangle \\ &= \epsilon_s + 2\cos(\mathbf{k}a)\beta \end{aligned}$$

となる。ここで  $\beta$  は隣の原子の原子軌道との相互作用で

ある。ところがこの同じ系を自由電子近似で考えるとそのエネルギーは

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m + V$$

である。ここで  $V$  は定数である。Brillouin ゾーンの端  $a^*/2$  と逆空間原点とのエネルギーの差は両モデルでそれぞれ、 $4\beta$  および  $\pi^2 \hbar^2 / 2ma^2$  となるから、これより

$$\beta = (\pi^2 / 8) (\hbar^2 / ma^2)$$

となる。ただし、 $a^*$  は逆格子定数であり、 $a^*a = 2\pi$  である。

以上は一例に過ぎないが、これを一般化すると、距離  $d$  を隔てる共鳴エネルギー  $\beta$  は

$$\beta = \eta \epsilon_d \tag{14}$$

と表わされる。ただし  $\eta$  は 1 前後の無次元数、 $\epsilon_d$  は

$$\epsilon_d = \hbar^2 / md^2 = 7.62 \text{ eV} / (d/\text{\AA})^2 \tag{15}$$

である。この (14) 式を Harrison の式という。  $\eta$  の値は共鳴積分  $\beta$  の種類によって少しずつ異なる

$$\begin{aligned} \eta_s &= \beta_s / \epsilon_d = -1.40 \\ \eta_{sp} &= \beta_{sp} / \epsilon_d = -1.84 \\ \eta_\sigma &= \beta_\sigma / \epsilon_d = -3.24 \\ \eta_\pi &= \beta_\pi / \epsilon_d = -0.81 \end{aligned} \tag{16}$$

となる。これに伴い四面体型結合では

$$\begin{aligned} \eta &= \beta / \epsilon_d = -4.37 \\ \eta_n &= \beta_n / \epsilon_d = -0.07 \\ \eta_t &= \beta_t / \epsilon_d = -0.36 \\ \eta_g &= \beta_g / \epsilon_d = 0.45 \end{aligned} \tag{17}$$

が得られる。

### 3.3 共有性半導体

共有性半導体の典型的な例として GaAs 等の閃亜鉛鉱型の半導体を考えてみよう。閃亜鉛鉱型結晶は格子定数  $a$  の単純立方格子 (基本格子  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ ) の格子点  $\mathbf{l}$  に陽イオンが、副格子点  $\mathbf{l} + \mathbf{d}$  に陰イオンが存在する結晶である (ただし  $\mathbf{d} = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3) / 4$ )。よって各イオンの軌道より作られる Bloch 状態は

$$\begin{aligned} |\mathbf{k}, i^M\rangle &= N^{-1/2} \sum_{\mathbf{l}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{l}) |\mathbf{l}, i^M\rangle \\ |\mathbf{k}, i^X\rangle &= N^{-1/2} \sum_{\mathbf{l}} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{l} + \mathbf{d})) |\mathbf{l} + \mathbf{d}, i^X\rangle \end{aligned}$$

となる。ただしここで  $|i^X\rangle, |i^M\rangle$  ( $i = s, p_x, p_y, p_z$ ) はそれぞれ陰陽イオンの原子軌道である。

また

$$\begin{aligned} \langle s^M | \hat{H} | s^M \rangle &= \epsilon_s^M \\ \langle s^M | \hat{H} | p^M \rangle &= 0 \\ \langle p_i^M | \hat{H} | p_j^M \rangle &= \epsilon_p^M \delta_{ij} \quad (i, j = x, y, z) \\ \langle s^M | \hat{H} \hat{T}_{\mathbf{d}} | s^X \rangle &= \beta_s \\ \langle s^M | \hat{H} \hat{T}_{\mathbf{d}} | p_j^X \rangle &= \pm \beta_{sp} / \sqrt{3} \\ &\quad (\text{負号は } i = 0, j) \\ \langle p_i^M | \hat{H} \hat{T}_{\mathbf{d}} | p_i^X \rangle &= -(\beta_\sigma - 2\beta_\pi) / 3 \\ \langle p_i^M | \hat{H} \hat{T}_{\mathbf{d}} | p_k^X \rangle &= \pm (\beta_\sigma + \beta_\pi) / 3 \end{aligned}$$

(負号は  $i, j, k$  すべて異なるとき)

より Bloch 行列 (付録参照) が得られる。ここで

$$V_s = 4\beta_s = -5.60 \epsilon_d$$

$$V_{sp} = -\frac{4}{\sqrt{3}} \beta_{sp} = 4.25 \epsilon_d$$

$$V_z = -\frac{4}{3} (\beta_\sigma - 2\beta_\pi) = 2.16 \epsilon_d$$

$$V_{xy} = -\frac{4}{3} (\beta_\sigma + \beta_\pi) = 5.40 \epsilon_d$$

また

$$f_0(\mathbf{k}) = (\exp(i\mathbf{k}d_0) + \exp(i\mathbf{k}d_1) + \exp(i\mathbf{k}d_2) + \exp(i\mathbf{k}d_3)) / 4$$

$$f_1(\mathbf{k}) = (\exp(i\mathbf{k}d_0) + \exp(i\mathbf{k}d_1) - \exp(i\mathbf{k}d_2) - \exp(i\mathbf{k}d_3)) / 4$$

$$f_2(\mathbf{k}) = (\exp(i\mathbf{k}d_0) - \exp(i\mathbf{k}d_1) + \exp(i\mathbf{k}d_2) - \exp(i\mathbf{k}d_3)) / 4$$

$$f_3(\mathbf{k}) = (\exp(i\mathbf{k}d_0) - \exp(i\mathbf{k}d_1) - \exp(i\mathbf{k}d_2) + \exp(i\mathbf{k}d_3)) / 4$$

である。

$\mathbf{k}$  空間中の  $\Gamma$  点 ( $\mathbf{k} = 0$ ) では  $f_0 = 1, f_1 = f_2 = f_3 = 0$  であるから、Bloch 行列は

$s^M$	$s^X$	$p_x^M$	$p_x^X$	$p_y^M$	$p_y^X$	$p_z^M$	$p_z^X$
$\epsilon_s^M$	$V_s$	0					
$V_s$	$\epsilon_s^X$						
0		$\epsilon_p^M$	$V_z$	0			
		$V_z$	$\epsilon_p^X$				
0		$\epsilon_p^M$	$V_z$	0			
		$V_z$	$\epsilon_p^X$				
0		0		$\epsilon_p^M$	$V_z$	0	
				$V_z$	$\epsilon_p^X$		

と簡単になる。この固有値はただちに 2.2 節の記号を使って

$$\epsilon_s^\pm = \mu_s \pm \sqrt{\gamma_s^2 + V_s^2}$$

$$\epsilon_p^\pm = \mu_p \pm \sqrt{\gamma_p^2 + V_z^2}$$

と表わせる。これを図示すると図 5 のようになる。ここで  $s^+$  が伝導帯、 $p^-$  が価電子帯であるから、伝導帯端  $\epsilon_c$  および価電子帯端  $\epsilon_v$  はそれぞれ

$$\begin{aligned} \epsilon_c &= \mu_s + \sqrt{\gamma_s^2 + V_s^2} \\ \epsilon_v &= \mu_p - \sqrt{\gamma_p^2 + V_z^2} \end{aligned} \tag{18}$$

となり、バンドギャップ  $E_g$  は

$$E_g = \epsilon_c - \epsilon_v = -(\nu^M + \nu^X) + \lambda_s + \lambda_{pz} \tag{19}$$

となる。

同様に、 $\mathbf{k}$  空間中の他の点での値を求めればバンド図が得られる。

### 3.4 イオン性半導体

イオン性半導体の例として、ルチル型の結晶型を有する酸化錫を取り上げる。

典型的なルチル型結晶は、酸素イオンが六配位した金属イオンが正方格子 (軸比  $\gamma \equiv c/a = 2 - \sqrt{2} = 0.586$ ) の格子点および体心 (これを副格子点とする) に配置される構造をとっている (図 6)。この際、配位金属八面体は  $c$  軸方向に互いに辺を共有して (化学的には縮合して) 一本の繊維を形成している。この繊維は、 $c$  軸方向に連なる

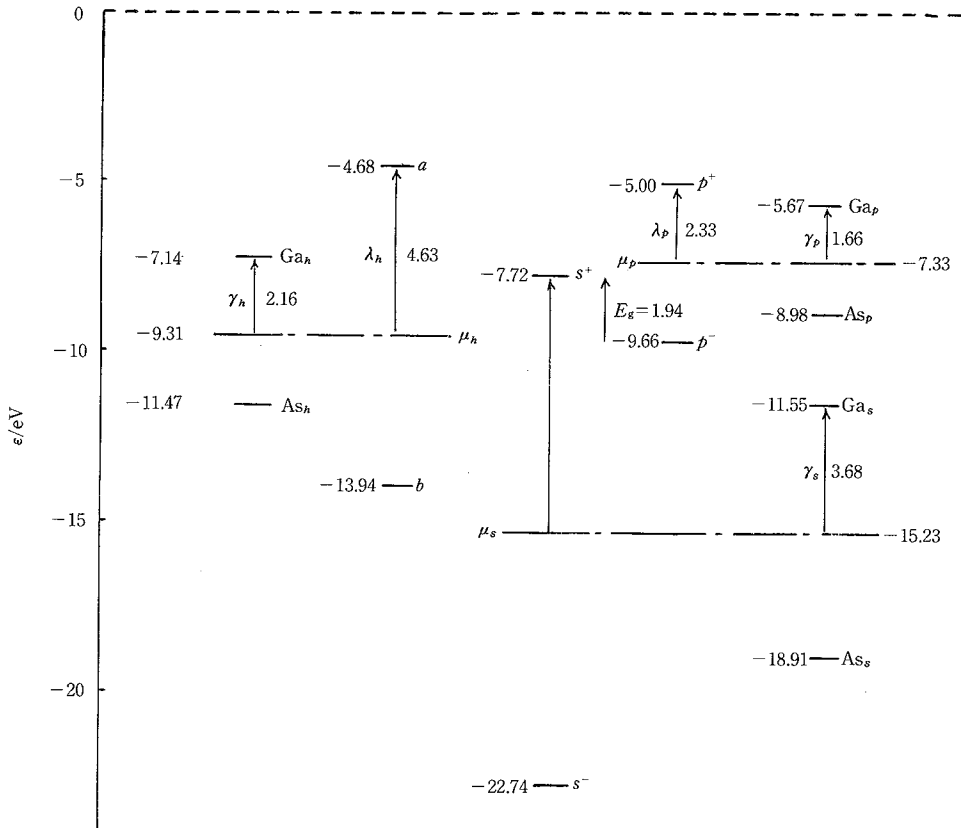


図 5 GaAsの電子準位の成り立ち

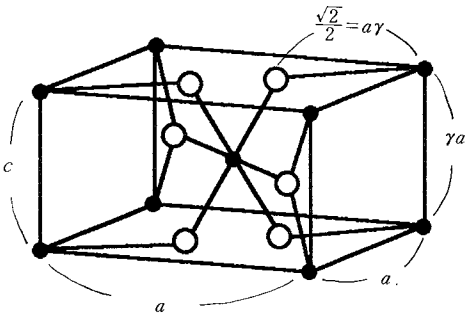


図 6 ルチル型結晶

格子点を結ぶものと副格子点を結ぶものとの2種類があり、互いにc軸に関して90°回転したものとなっている。そして最近接繊維同士は八面体の頂点を共有（縮合）している。すなわち配位金属の八面体はその辺（上下辺、計4点）を共有することによりc軸方向の繊維を作り、この繊維は頂点（左右点、計2点）を共有することにより(110)方向に連なり結晶を作っているわけである。水溶液中の金属イオンは多くの場合、酸素イオン、水酸イオン、水などにより八面体配位されており、かつ八面体の辺共有は頂点共有よりも強い結合なので、実際の結晶成長も上

記のごとく、繊維形成およびその繊維配列による結晶形成の順序で行われているものと思われる。またこのような構造のため結晶は著しい異方性を持っている（たとえば誘電率は、酸化チタンでは、 $\epsilon_{//}=173\epsilon_0$ 、 $\epsilon_{\perp}=89\epsilon_0$ 、酸化錫では $\epsilon_{//}=9.9\epsilon_0$ 、 $\epsilon_{\perp}=14.0\epsilon_0$ である）。

結晶の構成元素のSnの5sおよび5p軌道のエネルギーはおおの-12.50eV、-5.94eVであり、Oの2sおよび2p軌道はおおの-29.14eV、-14.13eVなので、当面Snの5s軌道 ( $\epsilon_s=-12.50\text{eV}$ ) とOの3つの2p軌道 ( $\epsilon_p=-14.13\text{eV}$ ) を考慮する。よって各原子軌道に対応する14個のBloch状態を基底としてハミルトニアンを行列を、c軸方向に対角化すると

$$\begin{aligned} \epsilon_c(\mathbf{k}) &= \epsilon_s - \gamma \left[ \sqrt{1 + (\beta/\gamma)^2 f_{\pm}(\mathbf{k})} - 1 \right] \\ \epsilon_v(\mathbf{k}) &= \epsilon_p + \gamma \left[ 1 - \sqrt{1 + (\beta/\gamma)^2 f_{\pm}(\mathbf{k})} \right] \\ \epsilon_v &= \epsilon_p \end{aligned}$$

の5つのバンドが得られる。ここで $f_{\pm}(\mathbf{k}) = 6 \pm 4\sqrt{2} \cos(\mathbf{k}c/2)$ 、 $\beta$ はsp共鳴、 $\gamma = (\epsilon_s - \epsilon_p)/2$ はsp分裂である。これより伝導帯端 $\epsilon_c$ および価電子帯端 $\epsilon_v$ はそれぞれ

$$\begin{aligned} \epsilon_c &= \epsilon_s + \gamma \left[ \sqrt{1 + (\beta/\gamma)^2 (6 - 4\sqrt{2})} - 1 \right] \\ \epsilon_v &= \epsilon_p \end{aligned}$$

となり、バンドキャップ $E_g$ として

$$E_g = \gamma [1 + \sqrt{(\beta/\gamma)^2 (6 - 4\sqrt{2})}]$$

が得られる。ここで先の(14)式を使えば ( $\eta_{sp}=1.84$ ),  $d=2^{-1/2}\gamma a=1.93\text{\AA}$  なので,  $\beta=3.76\text{eV}$ ,  $\gamma=0.815\text{eV}$  となり  $E_g=3.16\text{eV}$  となる。これは実験値 (3.6eV) と極めてよい一致を示している。

この様に, 金属酸化物半導体のエネルギーバンド構造が, 計算機に頼らず手計算で解析的に得られることは, 構成元素のパラメータを変化させることなどにより, 一

連の半導体の物性予測が可能であることを示している。

4. お わ り に

当初, 本稿には半導体の表面, 界面, 接合, 接触などに関する電子材料化学的取扱いをも含む予定であったが, 紙面の都合上すべて割愛することになった。このため, どうしても龍頭蛇尾の感が残るのは残念である。

(1988年2月24日受理)

付 録

1. 原子軌道共鳴から混成軌道共鳴への変換行列

$$\begin{matrix} & \beta_s & \beta_{sp} & \beta_\sigma & \beta_\pi \\ \beta & \left( \begin{array}{cccc} \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{3}{4} & 0 \\ \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{6} & -\frac{1}{4} & 0 \\ \frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{6} & \frac{1}{12} & -\frac{2}{3} \\ \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{6} & \frac{1}{12} & \frac{1}{12} \end{array} \right) \end{matrix}$$

2. 原子軌道共鳴から結晶内原子間相互作用への変換行列

$$\begin{matrix} & \beta_s & \beta_{sp} & \beta_\sigma & \beta_\pi \\ V_s & \left( \begin{array}{cccc} 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{4\sqrt{3}}{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{4}{3} & \frac{8}{3} \\ 0 & 0 & -\frac{4}{3} & -\frac{4}{3} \end{array} \right) \end{matrix}$$

3. 閃亜鉛鉱型半導体のBloch行列

	$s^M$	$p_x^M$	$p_y^M$	$p_z^M$	$s^X$	$p_x^X$	$p_y^X$	$p_z^X$
$s^M$	$\epsilon_s^M$	0			$V_s f_0$	$V_{sp} f_1$	$V_{sp} f_2$	$V_{sp} f_3$
$p_x^M$	$\epsilon_p^M$		0		$-V_{sp} f_1$	$V_z f_0$	$V_{xy} f_3$	$V_{xy} f_2$
$p_y^M$	0		$\epsilon_p^M$	0	$-V_{sp} f_2$	$V_{xy} f_3$	$V_z f_0$	$V_{xy} f_1$
$p_z^M$	0		0	$\epsilon_p^M$	$-V_{sp} f_3$	$V_{xy} f_2$	$V_{xy} f_1$	$V_z f_0$
$s^X$	$V_s f_0^*$	$-V_{sp} f_1^*$	$-V_{sp} f_2^*$	$-V_{sp} f_3^*$	$\epsilon_s^X$	0		
$p_x^X$	$V_{sp} f_1^*$	$V_z f_0^*$	$V_{xy} f_3^*$	$V_{xy} f_2^*$	$\epsilon_p^X$		0	
$p_y^X$	$V_{sp} f_2^*$	$V_{xy} f_3^*$	$V_z f_0^*$	$V_{xy} f_1^*$	0		$\epsilon_p^X$	0
$p_z^X$	$V_{sp} f_3^*$	$V_{xy} f_2^*$	$V_{xy} f_1^*$	$V_z f_0^*$	0		0	$\epsilon_p^X$