

半導体物性 基礎講座 Vol. 5

半導体材料の基礎物理学

結晶構造

定義

結晶とは固体を形成する原子や分子の空間的配列が規則正しい繰り返しパターンを示す状態と言える。理想的な結晶は、基本構造と呼ばれる同一の構造単位が三つの基本並進ベクトル \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} に沿って繰り返されることで形成されている。これは、ある格子点を原点にしてそれを \mathbf{O} と表した場合、次の条件を満たす \mathbf{A} 点は、どれも全く同一に見えることを示す；任意の整数を n_1, n_2, n_3 としたとき $\overrightarrow{\mathbf{OA}} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$ 。 \mathbf{A} 点の集合が格子を定義する。基本構造群が結晶構造を完全に定義する。

任意の二点 \mathbf{O} , \mathbf{A} の原子配列が等しいとき並進ベクトルは基本並進ベクトルと呼ばれる。これは以下のことを意味する、つまり $\overrightarrow{\mathbf{OA}} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$ となるような整数 n_1, n_2, n_3 が必ず存在する。 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ で作られる並行六面体を基本セルと呼ぶ。並進ベクトルが基本並進ベクトルだったとき、そのセルもまた基本セルまたは単位セルと呼ばれる。単位セルはその繰り返しで結晶の空間を埋め尽くすことができるセルの内、最少体積となる。

体心立方格子と面心立方格子

3次元空間では14種の結晶格子が存在し、立方格子は、単純立方格子、体心立方格子、面心立方格子の3種になる。最も重要な格子は体心立方格子と面心立方格子である。

面心立方格子

面心立方格子の立方セルと菱面体基本セルを Fig. 5-1 に示す。菱面体セルは 60° で交差する三つのベクトル $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ で構成されている。それぞれのベクトルは立方体の共通のコーナから面心とをつないでいる。また $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ を、立方体の構成ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ で表すことができる。

$$\begin{cases} \mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{b} + \frac{1}{2}\mathbf{c} \\ \mathbf{B} = \frac{1}{2}\mathbf{a} + \frac{1}{2}\mathbf{c} \\ \mathbf{C} = \frac{1}{2}\mathbf{a} + \frac{1}{2}\mathbf{b} \end{cases}$$

ベクトルの加減は数値のように取り扱うことができるので、この(ベクトル)方程式を簡単に解くことができるが、面倒くさい。しかし Cramer の方法[1, 2]を知っていれば、ベクトル解析と組み合わせで次に示すように機械的に計算できる。

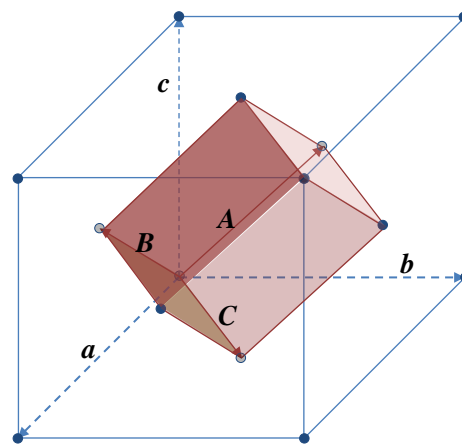


Figure 5-1 fcc lattice

$$\mathbf{a} = \frac{\begin{vmatrix} \mathbf{A} & 1/2 & 1/2 \\ \mathbf{B} & 0 & 1/2 \\ \mathbf{C} & 1/2 & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{vmatrix}}{\frac{1}{4}} \mathbf{A} + \frac{\begin{vmatrix} 1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 \end{vmatrix}}{\frac{1}{4}} \mathbf{B} + \frac{\begin{vmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 0 & 1/2 \end{vmatrix}}{\frac{1}{4}} \mathbf{C} = -\mathbf{A} + \mathbf{B} + \mathbf{C}$$

$$\mathbf{b} = \frac{\begin{vmatrix} 0 & \mathbf{A} & 1/2 \\ 1/2 & \mathbf{B} & 1/2 \\ 1/2 & \mathbf{C} & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 0 & 1/2 \end{vmatrix}}{\frac{1}{4}} \mathbf{A} + \frac{\begin{vmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{vmatrix}}{\frac{1}{4}} \mathbf{B} + \frac{\begin{vmatrix} 1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 \end{vmatrix}}{\frac{1}{4}} \mathbf{C} = \mathbf{A} - \mathbf{B} + \mathbf{C}$$

$$\mathbf{c} = \frac{\begin{vmatrix} 0 & 1/2 & \mathbf{A} \\ 1/2 & 0 & \mathbf{B} \\ 1/2 & 1/2 & \mathbf{C} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} 1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 \end{vmatrix}}{\frac{1}{4}} \mathbf{A} + \frac{\begin{vmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 0 & 1/2 \end{vmatrix}}{\frac{1}{4}} \mathbf{B} + \frac{\begin{vmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{vmatrix}}{\frac{1}{4}} \mathbf{C} = \mathbf{A} + \mathbf{B} - \mathbf{C}$$

$$|\mathbf{A}| = \sqrt{\left(\frac{1}{2}\mathbf{b} + \frac{1}{2}\mathbf{c}\right)^2} = \frac{1}{2}\sqrt{\mathbf{b}^2 + 2\mathbf{b} \cdot \mathbf{c} + \mathbf{c}^2} = \frac{1}{2}\sqrt{\mathbf{b}^2 + \mathbf{c}^2}$$

$$|\mathbf{B}| = \sqrt{\left(\frac{1}{2}\mathbf{a} + \frac{1}{2}\mathbf{c}\right)^2} = \frac{1}{2}\sqrt{\mathbf{a}^2 + 2\mathbf{a} \cdot \mathbf{c} + \mathbf{c}^2} = \frac{1}{2}\sqrt{\mathbf{a}^2 + \mathbf{c}^2}$$

$$|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = |\mathbf{c}|$$

従って

$$|\mathbf{A}| = |\mathbf{B}| = \frac{\sqrt{2}}{2} |\mathbf{a}|$$

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = |\mathbf{A}||\mathbf{B}| \cos \theta = \frac{1}{2}\mathbf{a}^2 \cos \theta = \left(\frac{1}{2}\mathbf{b} + \frac{1}{2}\mathbf{c}\right) \cdot \left(\frac{1}{2}\mathbf{a} + \frac{1}{2}\mathbf{c}\right) = \frac{1}{4}\mathbf{c}^2 = \frac{1}{4}\mathbf{a}^2$$

$$\therefore \cos \theta = \frac{1}{2} \quad \theta = 60^\circ$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B} \\ \mathbf{C} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B} \\ \mathbf{C} \end{pmatrix} \quad (5-1)$$

及び

$$\begin{aligned} (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c} &= ((-\mathbf{A} + \mathbf{B} + \mathbf{C}) \times (\mathbf{A} - \mathbf{B} + \mathbf{C})) \cdot (\mathbf{A} + \mathbf{B} - \mathbf{C}) \\ &= (\mathbf{A} \times \mathbf{B} - \mathbf{A} \times \mathbf{C} + \mathbf{B} \times \mathbf{C} + \mathbf{B} \times \mathbf{A} + \mathbf{C} \times \mathbf{A} - \mathbf{C} \times \mathbf{B}) \cdot (\mathbf{A} + \mathbf{B} - \mathbf{C}) \\ &= (2\mathbf{B} \times \mathbf{C} + 2\mathbf{C} \times \mathbf{A}) \cdot (\mathbf{A} + \mathbf{B} - \mathbf{C}) \\ &= 2(\mathbf{B} \times \mathbf{C}) \cdot (\mathbf{A} + \mathbf{B} - \mathbf{C}) + 2(\mathbf{C} \times \mathbf{A}) \cdot (\mathbf{A} + \mathbf{B} - \mathbf{C}) \\ &= 2(\mathbf{B} \times \mathbf{C}) \cdot \mathbf{A} + 2(\mathbf{C} \times \mathbf{A}) \cdot \mathbf{B} = 4(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{C} \equiv 4[\mathbf{ABC}] \end{aligned}$$

$(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c} \equiv [\mathbf{abc}]$ は体積を表しているので、菱面体基本セルの体積は面心立方セルの 4 分の 1 になる。

体心立方格子

体心立方格子と基本並進ベクトルを Fig. 5-2 に示す。基本並進ベクトルは立方格子の角から体心をつないでおり、それらの為す角は $109^\circ 28''$ である。基本並進ベクトルはこちらも菱面体基本セルを構成している。

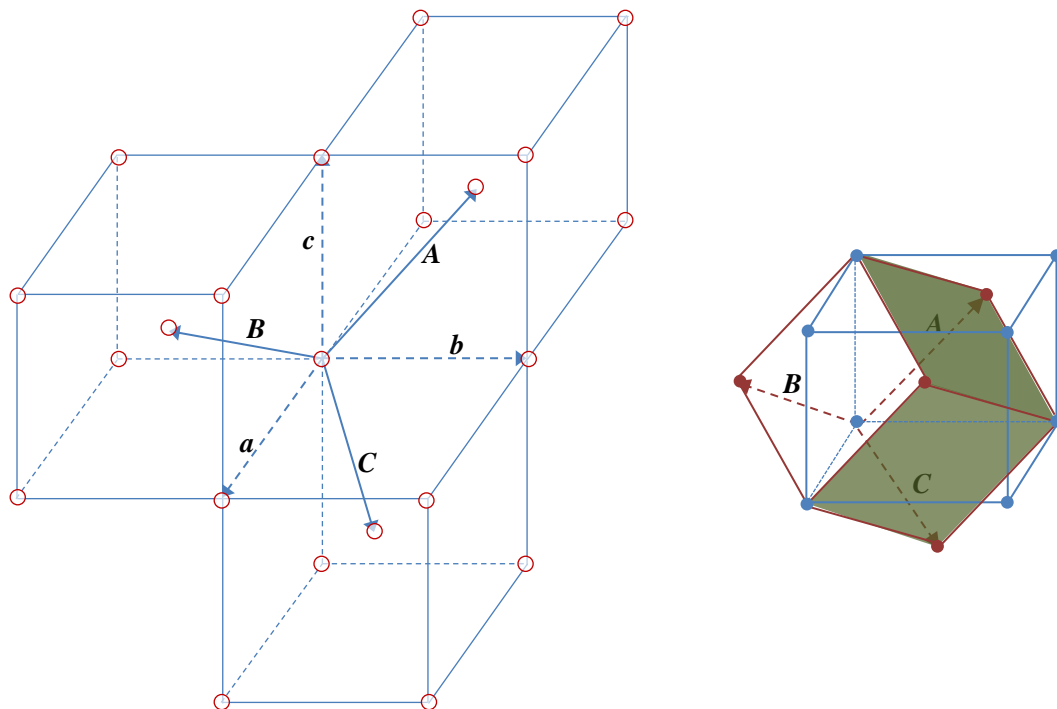


Figure 5-2 bcc lattice

基本並進ベクトル $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ と 体心立方格子 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ の関係は以下ようになる。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B} \\ \mathbf{C} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}$$

面心立方格子のときと同様に、

$$\mathbf{a} = \frac{\begin{vmatrix} \mathbf{A} & 1/2 & 1/2 \\ \mathbf{B} & -1/2 & 1/2 \\ \mathbf{C} & 1/2 & -1/2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} -1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 \end{vmatrix}}{\frac{1}{2}} \mathbf{A} + \frac{\begin{vmatrix} 1/2 & -1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{vmatrix}}{\frac{1}{2}} \mathbf{B} + \frac{\begin{vmatrix} 1/2 & 1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{vmatrix}}{\frac{1}{2}} \mathbf{C} = \mathbf{B} + \mathbf{C}$$

$$\mathbf{b} = \frac{\begin{vmatrix} -1/2 & \mathbf{A} & 1/2 \\ 1/2 & \mathbf{B} & 1/2 \\ 1/2 & \mathbf{C} & -1/2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} -1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} 1/2 & 1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{vmatrix}}{\frac{1}{2}} \mathbf{A} + \frac{\begin{vmatrix} -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 \end{vmatrix}}{\frac{1}{2}} \mathbf{B} + \frac{\begin{vmatrix} 1/2 & -1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{vmatrix}}{\frac{1}{2}} \mathbf{C} = \mathbf{A} + \mathbf{C}$$

$$c = \frac{\begin{vmatrix} -1/2 & 1/2 & A \\ 1/2 & -1/2 & B \\ 1/2 & 1/2 & C \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} -1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} 1/2 & -1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{vmatrix}}{\frac{1}{2}} A + \frac{\begin{vmatrix} 1/2 & 1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{vmatrix}}{\frac{1}{2}} B + \frac{\begin{vmatrix} -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 \end{vmatrix}}{\frac{1}{2}} C = A + B$$

$$|A| = \frac{1}{2} \sqrt{(-a + b + c)^2} = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2 - 2a \cdot b + 2b \cdot c - 2c \cdot a} = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}$$

$$|B| = \sqrt{(a - b + c)^2} = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}$$

$$|a| = |b| = |c|$$

$$|A| = |B| = \frac{\sqrt{3}}{2} |a|$$

$$A \cdot B = |A||B| \cos \theta = \frac{3}{4} a^2 \cos \theta = (-a + b + c) \cdot (a - b + c) = \frac{1}{4} (-a^2 - b^2 + c^2) = -\frac{1}{4} a^2$$

$$\therefore \cos \theta = -\frac{1}{3} \quad \theta = \cos^{-1} \left(-\frac{1}{3} \right) \cong 1.9106 \text{ rad} \times \frac{180}{\pi} \cong 109.47^\circ = 109^\circ 28''$$

$$\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} \quad (5-2)$$

$$\begin{aligned} (a \times b) \cdot c &= ((B + C) \times (A + C)) \cdot (A + B) \\ &= (B \times A + B \times C + C \times A) \cdot (A + B) \\ &= (B \times C) \cdot A + (C \times A) \cdot B \\ &= 2(B \times C) \cdot A \equiv 2[ABC] \end{aligned}$$

この場合菱面体格子セルの体積は、体心立方格子の体積の半分になる。

ダイヤモンド結晶構造(Si, C, Ge)

最外殻の4つの電子は、隣の原子との共有結合をなしていて、結合手は互いに 109°28'' の角度で完全対称な4面体構造になっている。これは、Fig. 5-3を参照し以下のように計算して求めることができる。

$$\begin{aligned} x &= \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4} \right) a = \left(\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4} \right) a \\ y &= \left(-\frac{1}{4}, \frac{1}{2} - \frac{1}{4}, -\frac{1}{4} \right) a = \left(-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, -\frac{1}{4} \right) a \\ |x| &= |y| = \frac{\sqrt{3}}{4} a \end{aligned} \quad (5-3)$$

$$x \cdot y = |x||y| \cos \alpha = \frac{3}{16} a^2 \cos \alpha = -\frac{1}{16} a^2$$

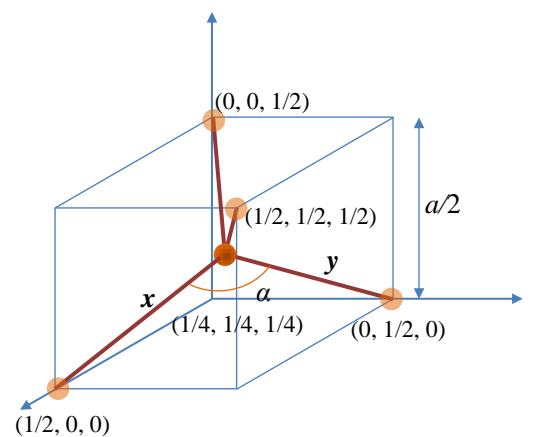


Figure 5-3 Tetrahedral bonds

$$\cos \alpha = -1/3 \quad \alpha = \cos^{-1}(-1/3) \quad \therefore \alpha \cong 109^{\circ}28''$$

ダイヤモンド結晶は、このテトラポットのような分子の繰り返しでできている。ダイヤモンド構造結晶は二つの面心立方格子互いに立方格子の対角方向に 1/4 ずらした構造になっている。

GaAs (及び他の III-V 族半導体) も Ga と As が二つの面心立方格子になり、ダイヤモンド構造になる。このような構造を ZnS 構造と呼ぶ。

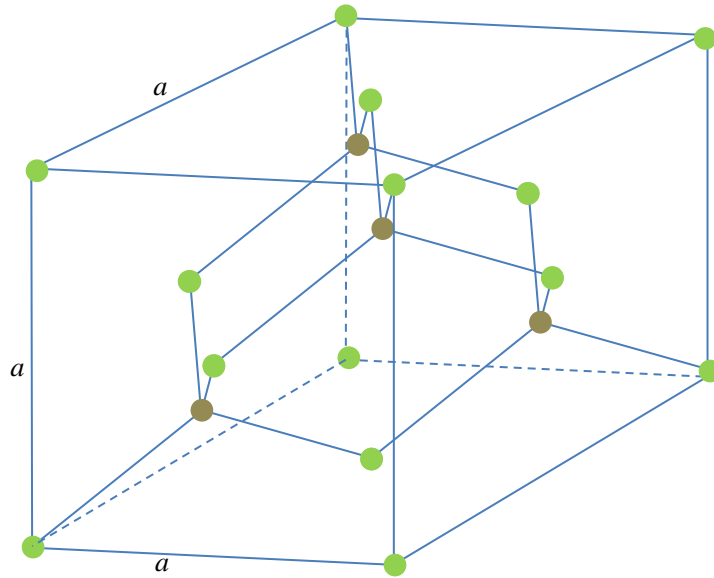


Figure 5-4 crystal lattice of “diamond” and “zinc sulfide” structure

任意の面心立方格子の原子の 4 つの最近接原子は他の面心立方格子に属している。基本セルは面心立方格子である。この立方格子の辺の長さ a は格子パラメータと呼ばれる。それは以下の特性を示す。

- † 立方格子の体積は a^3 で 8 個の原子を含む (一つの面心立方格子には 4 個);
- † 基本菱面体セルの体積は $a^3/4$ でそれぞれの面心立方格子から 1 個ずつ計 2 個の原子を含む;
- † 最近接原子間距離は $\sqrt{3}a/4$ (5-3 より);
- † 原子密度は $2/(a^3/4) = 8/a^3$ となる。

逆格子

時間に対して周期的になっている量を取り扱うのに周波数空間が便利のように、波数ベクトル空間または逆格子空間が、物理現象、特に結晶のような周期的実空間で起こる伝搬現象の記述によく使われている。新格子はこのような結晶格子から同じ対称性を持って発生する。従って逆格子は、結晶格子の周期性を持つ物理量のフーリエ級数の中で見られる。

逆格子空間の並進ベクトル

逆格子空間の基本並進ベクトル A_r, B_r, C_r は結晶格子の基本並進ベクトルから作られる。結晶格子の基本セルの体積が $V_c = A \cdot (B \times C)$, として与えられたとき、 A_r, B_r, C_r は以下計算で求まる。

$$A_r = \frac{2\pi}{V_c} B \times C, \quad B_r = \frac{2\pi}{V_c} C \times A, \quad C_r = \frac{2\pi}{V_c} A \times B \quad (5-4)$$

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}_r = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = 2\pi \quad \mathbf{B} \cdot \mathbf{B}_r = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{A}) = 2\pi \quad \mathbf{C} \cdot \mathbf{C}_r = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{C} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = 2\pi$$

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}_r = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{A} \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{A}) = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{C} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{A}) = 0$$

同様な計算の繰り返しで以下の結果が得られる。

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}_r = \mathbf{A} \cdot \mathbf{C}_r = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}_r = \mathbf{B} \cdot \mathbf{C}_r = \mathbf{C} \cdot \mathbf{A}_r = \mathbf{C} \cdot \mathbf{B}_r = 0$$

h, k, l を整数とするとき、 $\mathbf{G} = h\mathbf{A}_r + k\mathbf{B}_r + l\mathbf{C}_r$ を逆格子ベクトルと呼ぶ。逆格子の基本セルの体積は以下のようになる。

$$\begin{aligned} V_r &= \mathbf{A}_r \cdot (\mathbf{B}_r \times \mathbf{C}_r) = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{A}_r \cdot (\mathbf{B}_r \times (\mathbf{A} \times \mathbf{B})) = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{A}_r \cdot (\mathbf{A}(\mathbf{B}_r \cdot \mathbf{B}) - \mathbf{B}(\mathbf{B}_r \cdot \mathbf{A})) \\ &= \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{A}_r \cdot (2\pi\mathbf{A}) = \frac{8\pi^3}{V_c} \end{aligned} \tag{5-5}$$

Note: $\mathbf{x} \times (\mathbf{y} \times \mathbf{z}) = \mathbf{y}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{z}) - \mathbf{z}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y})$ この公式は次回の Vol. で導く予定

Appendix - A

直交関数系およびフーリエ変換

ベクトル \mathbf{A} と \mathbf{B} が直交するとき内積 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$ は 0 になる。つまり

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z = 0. \tag{A-1}$$

と表され n 次元空間では添え字を変数とみなした場合、直交の必要条件を次のように拡張できる。

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A(1)B(1) + A(2)B(2) + \dots + A(n)B(n) = 0. \tag{A-2}$$

3次元の単位ベクトル $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ のように n 次元の単位ベクトルを $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n$ とすると、 \mathbf{A} は下記のように表せる。

$$\mathbf{A} = A(1)\mathbf{e}_1 + A(2)\mathbf{e}_2 + \dots + A(n)\mathbf{e}_n. \tag{A-3}$$

そして単位ベクトルの性質の拡張は次の通り

$$\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \text{ すると各係数は } A(i) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{e}_i. \text{ となる} \tag{A-4}$$

ここで A-2 の変数 i を連続変数 x に変えると、 $A(i) B(i)$ は変数 x の連続関数になり積は積分に変わる。 $A(x)$ と $B(x)$ が区間 $a \leq x \leq b$ で定義されているとすると A-2 は以下のように変わる。

$$(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) = \int_a^b A(x)B(x) dx = 0. \tag{A-5}$$

この A-5 を満足する関数を直交関数と呼ぶ。すると単位直交関数系を以下のように定めることができる。

$$\varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots, \varphi_i(x), \dots \int_a^b \varphi_i(x)\varphi_j(x) dx = \delta_{ij} \tag{A-6}$$

この関係を使うと半導体物理で取り扱うような関数は下記のように表すことができ

$$f(x) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \varphi_i(x) \tag{A-7}$$

また c_i は以下のようになる。

$$c_i = \int_a^b f(x)\varphi_i(x) dx. \tag{A-8}$$

すると A-7 は下記のように表すことができる。

$$f(x) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \varphi_i(x) = \sum_{i=1}^{\infty} \int_a^b f(y) \varphi_i(y) dy \varphi_i(x) = \int_a^b f(y) \sum_{i=1}^{\infty} \varphi_i(y) \varphi_i(x) dy \tag{A-9}$$

$f(x)$ はディラックのデルタ関数 (Vol.2 参照) を使うと以下のように表すことができ、

$$f(x) = \int_a^b \delta(x-y) f(y) dy$$

A-9 と比較すると、直交関数系で展開するときの必要条件が得られる。

$$\sum_{i=1}^{\infty} \varphi_i(y) \varphi_i(x) = \delta(x-y) \tag{A-10}$$

複素数を取り扱うとき内積 A-6 は以下のように変更しなければならない。

$$\int_a^b \varphi_i^*(x) \varphi_j(x) dx = \delta_{ij} \tag{A-11}$$

ここで $\varphi_i^*(x)$ は $\varphi_i(x)$ の共役複素数であることを示す。

さて具体的な直交関数系として下記の関数を選ぶと

$$\varphi_m(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(2\pi m x/L)} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\int_{-L/2}^{L/2} \frac{1}{L} e^{-i(2\pi m x/L)} e^{i(2\pi n x/L)} dx = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} e^{i(2\pi(n-m)x/L)} dx = \begin{cases} \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dx = 1 & m = n \\ \frac{e^{i\pi(n-m)} - e^{-i\pi(n-m)}}{2\pi i(n-m)} = \frac{\sin(n-m)\pi}{\pi(n-m)} = 0 & m \neq n \end{cases}$$

i.e.,

$$\int_{-L/2}^{L/2} \varphi_m^*(x) \varphi_n(x) dx = \delta_{mn} \tag{A-12}$$

確かに直交しているのがわかる。よって下記のフーリエ級数が得られる。

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{m=-\infty}^{\infty} A_m e^{i(2\pi m x/L)} \quad \text{A-12 より} \quad A_m = \int_{-L/2}^{L/2} e^{-i(2\pi m x/L)} f(x) dx \tag{A-13}$$

さらに $f(x)$ の定義域が無大になった場合 下記のように変形してフーリエ変換が得られる。

$$\frac{2\pi m}{L} \rightarrow k, \quad dm = \frac{L}{2\pi} dk, \quad \sum_{m=-\infty}^{\infty} \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk, \quad A_m \rightarrow \sqrt{\frac{2\pi}{L}} A(k),$$

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{ikx} dk, \quad A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} f(x) dx. \tag{A-14}$$

ブリルアンゾーン (Brillouin zone 略称 BZ)

ブリルアンゾーン(BZ) とは、逆格子空間のサブパートで電子のエネルギーバンドの説明に役立てることができる。ある逆格子点の周りの逆格子点の垂直二等分面によって作られる領域は、無数にできるが、その中で最小の領域のことを第一 BZ という。

周期 L の 1 次元格子を例 (Fig. 5-5) にすると第一 BZ の領域は $[-\pi/L, \pi/L]$ となる。

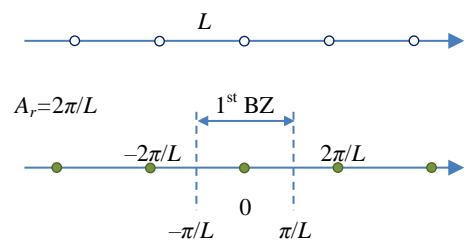


Figure 5-5

面心立方格子の結晶格子と第一ブリルアンゾーン

基本菱面体セルの基本ベクトルが A, B, C で、関連する立方体のベクトルが a, b, c (5-1) と表される面心立方格子に逆格子ベクトル 5-4 を適用する。単位直交ベクトルのセット (x, y, z) をもちいて $a = ax, b = ay, c = az$ と表して 5-4 を計算しなおすと下記のようになる。

$$\begin{cases} A_r = \frac{2\pi}{a^3/4}(B \times C) = \frac{2\pi}{a^3}(ax + az) \times (ax + ay) = \frac{2\pi}{a}(z + y - x) = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(-x + y + z) \\ B_r = \frac{2\pi}{a^3/4}(C \times A) = \frac{2\pi}{a^3}(ax + ay) \times (ay + az) = \frac{2\pi}{a}(z - y + x) = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(x - y + z) \\ C_r = \frac{2\pi}{a^3/4}(A \times B) = \frac{2\pi}{a^3}(ay + az) \times (ax + az) = \frac{2\pi}{a}(-z + x + y) = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(x + y - z) \end{cases} \quad (5-6)$$

これらのベクトルは辺の長さが $4\pi/a$ の体心立方格子の基本ベクトル (5-2) と等しくなっている。このように面心立方格子の逆格子は体心立方格子になり、その逆も成り立つ。第一 BG の構成を Fig. 5-6 に示す。

† 最少逆格子ベクトルは $2 \times 2 \times 2 = 8$ 本

$$G = \frac{2\pi}{a}(\pm x \pm y \pm z)$$

それぞれ中心から [111] 面方位に平行に立方格子のコナに達するベクトルになっている。平面はそれらのベクトルの中間点 $\sqrt{3}\pi/a (= |G|/2)$ を垂直に切断する

† 上記ベクトルよりも大きく中心から他の逆格子の中心を結ぶ $2 + 2 + 2 = 6$ 本 $\pm \frac{4\pi}{a}x, \pm \frac{4\pi}{a}y, \pm \frac{4\pi}{a}z$ の逆格子ベクトルの中間点 $2\pi/a$ を垂直に切断している。

この様子を Fig.5-6 に示した。

この八面体の角を切り落としたような形になったものが、面心立方格子の第一ブリルアンゾーンである。

結晶の格子振動

ここまでは、結晶学見地から原子は固定された状態で結晶格子を考察してきた。しかし原子は密集して結晶サイトの回りで振動している。振動は熱励起されるが、0K (絶対零度) でも振動している (もし

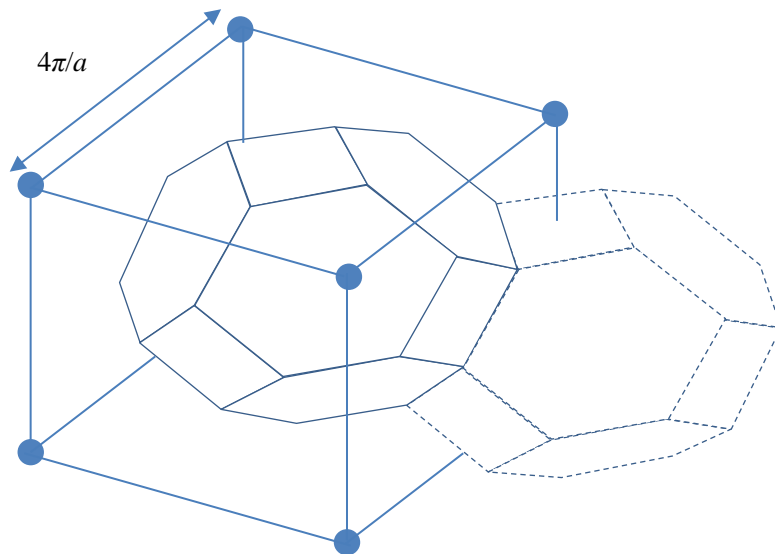


Figure 5-6 First Brillouin zone of fcc lattice
8 / 13

も止まっていたなら Heisenberg の不確定性原理 $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ により運動量が無限大になる)。格子振動は電子と相互作用するので結晶の電気的特性の考察時に欠かせない現象である。格子振動は、結晶格子と電子の間でエネルギー交換を行うための通貨のような役割をしている。

格子振動モード $\omega(\mathbf{k})$ とそのエネルギーを計算するとき、格子振動は、古典的物理学を使って計算し、エネルギーは量子化（フォノン）して計算する。

2 原子線形基本セルの格子振動

基本セルが 2 原子含む構造はダイヤモンド結晶構造を持つ半導体に共通する特徴である。このタイプそれぞれの面心立方格子の基本菱面体セルが 1 個の原子を含む。ZnS 型構造の場合はそれぞれの原子は異なる、たとえば GaAs の場合 一方が Ga でもう一方が As になる。

質量 M_1 の原子が並ぶ平面の集合とそれらの平面の中間に質量 M_2 の原子が並ぶ平面の集合がある場合を考察する (Fig.5-7)。質量が異なることは本質的ではないが、非等価サイトではベース原子の力学係数あるいは質量が異なる。 a を平面に垂直方向の格子の繰り返し距離として、一つの平面に 1 種類のイオンのみが存在して対称方向に波が伝搬するように取り扱う。

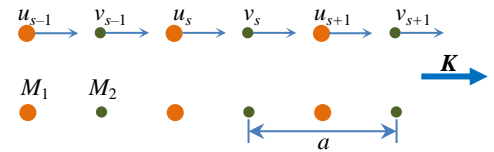


Figure 5-7 Linear diatomic crystal

それぞれ平面は、最近接平面とのみ相互作用があり、力学的係数は同一と仮定すると、Fig. 5-7 に示す線形格子の運動方程式 は下記のようなになる。

$$\begin{aligned} M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} &= C(v_s + v_{s-1} - 2u_s); \\ M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} &= C(u_{s+1} + u_s - 2v_s). \end{aligned} \tag{5-7}$$

すると方程式 5-7 の解は以下のような形になる。

$$u_s = ue^{isKa}e^{-i\omega t}, \quad v_s = ve^{isKa}e^{-i\omega t}. \tag{5-8}$$

そこで 5-8 を 5-7 に代入すると

$$\begin{aligned} -\omega^2 M_1 u e^{isKa} &= C(v e^{isKa} + v e^{isKa-iKa}) - 2C u e^{isKa} \rightarrow -\omega^2 M_1 u = C v (1 + e^{-iKa}) - 2C u \\ -\omega^2 M_2 v e^{isKa} &= C(u e^{isKa+iKa} + u e^{isKa}) - 2C v e^{isKa} \rightarrow -\omega^2 M_2 v = C u (1 + e^{+iKa}) - 2C v \end{aligned}$$

下記のような斉次線形方程式が得られる。

$$\begin{cases} (2C - \omega^2 M_1)u - C(1 + e^{-iKa})v = 0 \\ -C(1 + e^{iKa})u + (2C - \omega^2 M_2)v = 0 \end{cases} \tag{5-9}$$

5-9 が自明でない解 u, v を持つ条件は係数行列式が 0 になることなので；

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} 2C - \omega^2 M_1 & -C(1 + e^{-iKa}) \\ -C(1 + e^{iKa}) & 2C - \omega^2 M_2 \end{vmatrix} &= 0 \\ M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 4C^2 - C^2(2 + \cos(Ka)) &= 0 \\ M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos(Ka)) &= 0 \end{aligned} \tag{5-10}$$

これは ω^2 に関して 2 次方程式なので以下の解が得られる。

$$\omega^2 = C \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \pm \sqrt{C^2 \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^2 - \frac{2C^2}{M_1 M_2} (1 - \cos(Ka))} \tag{5-11}$$

Appendix – B

テーラ級数は以下のように表すことができる。

$$f(a) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(a)(x-a)^n \tag{B-1}$$

ここで $a = 0$ の時は Maclaurin 級数と呼ばれる。

$$f(0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(0)(x)^n \tag{B-2}$$

Maclaurin 級数の例

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \dots$$

$$\cos x = 1 - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{24}x^4 - \dots$$

Ka が小さいときに対して Maclaurin 級数の 2 次までで近似すると

$$\cos(Ka) \cong 1 - \frac{1}{2}K^2a^2$$

すると 5-11 は下記のように 2 種類の分散関係が得られる。

$$\begin{aligned} \omega^2 &\approx C \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \pm \sqrt{C^2 \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^2 - \frac{C^2 K^2 a^2}{M_1 M_2}} \\ &= C \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \pm C \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \sqrt{1 - \frac{M_1 M_2 K^2 a^2}{(M_1 + M_2)^2}} \\ &\approx C \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \pm C \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \left(1 - \frac{1}{2} \frac{M_1 M_2 K^2 a^2}{(M_1 + M_2)^2} \right) \\ &\cong \begin{cases} 2C \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} & \text{光学ブランチ} \\ \frac{1}{2}C \frac{1}{M_1 + M_2} K^2 a^2 & \text{音響ブランチ} \end{cases} \end{aligned} \tag{5-12}$$

$$\tag{5-13}$$

第 1 ブリルアンゾーンの範囲は $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$, a は格子定数。 $K_{\max} = \pm\pi/a$ での根は

$$\begin{aligned} \omega^2 &= C \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \pm \sqrt{C^2 \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^2 - \frac{4C^2}{M_1 M_2}} = C \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \pm C \left(\frac{M_1 - M_2}{M_1 M_2} \right) \\ \omega^2 &= 2C/M_1, \quad \omega^2 = 2C/M_2 \end{aligned} \tag{5-14}$$

ω と K の分散関係を Fig. 5-8 に $M_1 > M_2$ として示す。

横方向変位の音響 (TA ; transverse acoustical) ブランチと横方向変位の光学 (TO ; transverse optical) ブランチの様子を Fig. 5-10 にしめた。 $K = 0$ のとき 5-12 を 5-10 に代入して得られる光学ブランチ 5-15 は、互いに重量中心は固定されたまま反対方向に振動している、この 2 つの原子が互いに逆の電荷をもつと仮定すると、このような振動は電磁波 (光) の電界で励起させるとえられるので、このブランチを光学ブランチと呼ぶ。

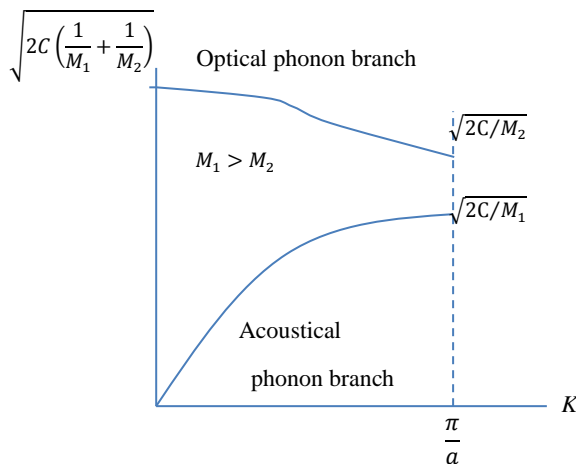


Figure 5-8 Optical and acoustical branches

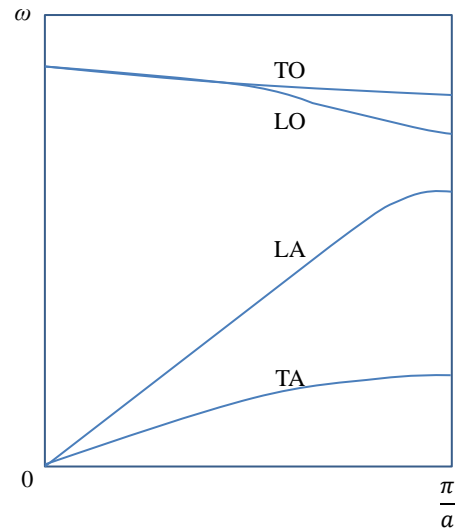


Figure 5-9 Phonon dispersion relation

$$\begin{cases} \left(2C - 2C \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} M_1\right) u - C(1 + e^{-0})v = 0 \\ -C(1 + e^0)u + \left(2C - 2C \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} M_2\right) v = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \left(2C - 2C \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} M_1\right) u - 2Cv = 0 \\ -2Cu + \left(2C - 2C \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} M_2\right) v = 0 \end{cases}$$

$$2C \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} M_1 u + 2C \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} M_2 v = 0 \rightarrow \frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1} \quad (5-15)$$

一般の K では u/v は方程式 5-9 の両方の式が示すように複素数になる。

微小 K の他の解は 5-9 の ω^2 に 5-13 を代入すると $u = v$ が得られる 5-16. 2つの原子（重心も）は長い音響波長と一緒に動いている。このことから音響ブランチと呼ばれる。

$$\begin{cases} \left(2C - \frac{1}{2}C \frac{1}{M_1 + M_2} K^2 a^2 M_1\right) u - C(1 + e^{-iKa})v \approx 2Cu - 2Cv = 0 \\ -C(1 + e^{iKa})u + \left(2C - \frac{1}{2}C \frac{1}{M_1 + M_2} K^2 a^2 M_2\right) v \approx -2Cu + 2Cv = 0 \end{cases} \therefore u = v \quad (5-16)$$

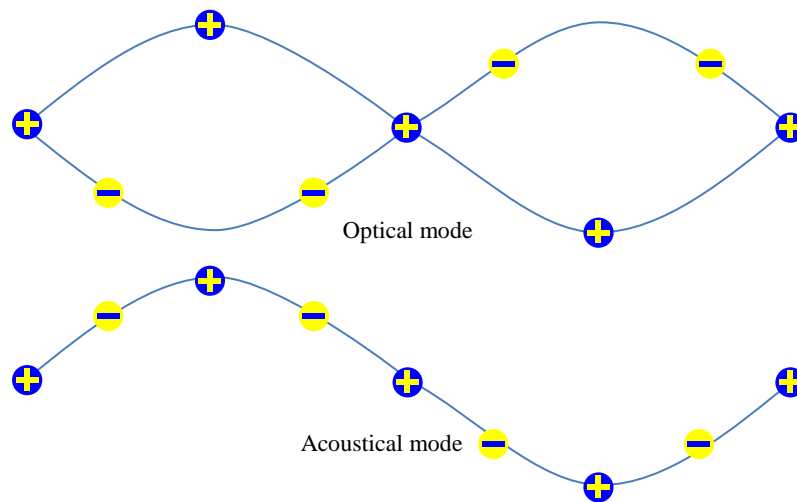


Figure 5-10 Transverse optical and transverse acoustical

$(2C/M_1)^{1/2}$ と $(2C/M_2)^{1/2}$ の間に波状の解が存在しなくなっている。これは多原子格子の弾性派の特徴で、第1ブリルアンゾーン境界 $K_{\max} = \pm\pi/a$ 上に周期ギャップができる。

格子振動のエネルギー

格子振動エネルギーの量子化—フォノン

格子振動のエネルギーを計算するときには、結晶格子ネットワークにできる調和振動子対の量子力学的取扱いが必要になる。量子力学には等価な表現方法としてシュレディンガー表記とハイゼンベルグ表記があるがここでは、ハイゼンベルグ表記を使う。

基本的ハミルトニアン [3] は以下の通り。

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \quad (5-17)$$

演算子 x と p は、もちろんエルミート演算子であるが、下記の非エルミート演算子を定義するとエネルギー計算が楽になり結果を早く得ることができる。

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{ip}{m\omega} \right), \quad a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x - \frac{ip}{m\omega} \right) \quad (5-18)$$

これらは、それぞれ消滅および生成演算子と呼ばれる。正準交換関係を使うと直ちに以下の関係が導かれる。

$$[a, a^\dagger] = \left(\frac{1}{2\hbar} \right) (-i[x, p] + i[p, x]) = 1. \quad (5-19)$$

正準交換関係

$$[x_i, x_j] = 0, \quad [p_i, p_j] = 0, \quad [x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$$

数演算子を以下のように定義すると

$$N = a^\dagger a, \quad (5-20)$$

明らかにこれはエルミート演算子で、直接計算することで以下の関係が得られる。

$$a^\dagger a = \left(\frac{m\omega}{2\hbar} \right) \left(x^2 + \frac{p^2}{m^2\omega^2} \right) + \left(\frac{i}{2\hbar} \right) [x, p] = \frac{H}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \quad (5-21)$$

これは数演算子とハミルトニアンの重要な関係を示している。

$$H = \hbar\omega \left(N + \frac{1}{2} \right). \quad (5-22)$$

H は N の線形関数なので N は H と同時に直交化される。 N の固有ケットを固有値 n を使って表せる。

$$N|n\rangle = n|n\rangle. \quad (5-23)$$

5-22 から

$$H|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega|n\rangle, \quad (5-24)$$

これはエネルギー固有値が以下のようになることを示す。

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega. \quad (5-25)$$

量子化した単振動のハミルトニアンのエネルギー固有値は 5-25、 $n = 0, 1, 2, \dots$ で与えられる。エネルギー量子の単位になっている $\hbar\omega$ は電磁エネルギーの光子に因んでフォノンと名付けられた。フォノンは $\hbar\omega$

と波数ベクトル \mathbf{K} で表される。しかしフォノンそのものは存在せず結晶格子の密集した原子が振動しているだけである。しかしながら、結晶の中では真の粒子のように振る舞う。

フォノンはパウリの排他原理に従わない粒子で Bose—Einstein 統計に従う。分布関数は以下の通り。

$$f(\hbar\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (5 - 25)$$

ここで k_B はボルツマン定数。

電子—フォノン相互作用

実粒子と同様にフォノンも結晶中で他の粒子、特に電子と相互作用する。実際フォノンは自由電子と格子原子との間にエネルギーが行われるときの通貨のような役割を果たす。電子と格子間の相互作用はエネルギー量子 $\hbar\omega$ のゲインやロスで特徴づけられる。このことをよく、電子のフォノン放出または吸収と言われる。

この散乱プロセス（フォノン放出/吸収）系全体で定エネルギー、定波数ベクトル下で起こる。 E および \mathbf{k} が散乱前の電子のエネルギー、および波数ベクトル、そして散乱前のフォノンの波数ベクトルを \mathbf{K} とすると、電子の最終エネルギーおよび波数ベクトルは

$$\begin{cases} E' = E \pm \hbar\omega \\ \mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{K} + \mathbf{G} \end{cases} \quad (5 - 26)$$

となる、 \mathbf{G} は逆格子ベクトル。実際、このようなベクトルの追加はフォノンモードを変えないでブリルアンゾーンの変化を導き、これは前巻でみたように、電子の波数ベクトル \mathbf{k} も変えない。この散乱は結晶中の電子の輸送と全体の輸送特性に重要な役割を果たす。

参考文献

- [1] 安達忠次、ベクトル解析、培風館、1961
- [2] Serge Lang, *Introduction to Linear Algebra* 2nd edition, Springer, 1986
- [3] J.J. Sakurai, Jim Napolitano, *Modern Quantum Mechanics* 2nd edition, Addison - Wesley, 2011