

電子の挙動を扱う「量子力学」と「波動」の簡単な復習から始めます。

【量子力学の復習：電子の波動性と粒子性】

光は電波と同じで波として考えられます。周波数と波長の関係は $\lambda[m] = \frac{300}{f[MHz]}$ から計算されます。KHz キロヘルツの K は 1000 を表します。MHz

の λ はそのまた 1000 倍です。このように 1000 倍づつ増えるごとに、K 和、M 和、G 和、T 和、P 和と表します。光はこのような電波と同じ電磁波と呼ばれるもので、波長が短い電波、周波数が高い電波です。波長が短くなるに従って、人の目には赤色から青色に見えます。光が波として考えていては理解できない現象が発見されてきました。代表的なその例について 2 つ紹介します。ひとつは**光電効果**です。真空中に金属を置いて光を当てると、ある条件の光では金属表面から電子が出てくる。この実験結果は、**第一**に、電子が出てくるためにはある周波数:振動数 ν 以上の光が必要である。**第二**に、振動数が ν 以下であると、強い強度の光を当てても電子は金属表面から出てこない。**第三**に、光の振動数が ν 以上のとき、光の強さと放出電子の数は比例する。金属から電子が真空中に出てくるというのは、金属中の電子が、金属の仕事関数の電位障壁を越えて飛び出してくると考えられ、電子が超えなければならない壁（仕事関数）は、金属によって違います。この光電効果を説明するために、光はエネルギーの塊として**フォトン(光子)**という粒子的な性質を併せ持つと考える。このときフォトンのエネルギーは振動数と $E = h\nu$ という関係を持つ。ここで h は**プランク定数** ($h = 6.626 \times 10^{-34} J \cdot s$)。他の光の粒子性を示す現象は、**コンプトン散乱**。これは X 線と電子の衝突現象として理解できる。X 線は光と同じで極めて波長が短い光である。X 線を原子に当てると、波長が変化しない X 線もあるが、波長が変化して散乱される X 線も観察されます。この波長が変化する散乱現象をコンプトン散乱といいます。波長が変化しない散乱がおこることは、電波が金属板に反射されるのと同じ。しかし波長が変化する散乱については、このような考えでは理解できない。これは X 線という光が固まりとして原子の中の電子と衝突して、運動量保存の原則を保ったまま衝突する光の粒子性を示す現象。次に、物質の波としての考えについて話す。電子は古典的な考えでは粒子として考えられる。しかし、粒子性では説明できない**物質波の仮説**が**ド・ブローイ**によって出された。この仮説によると、電子（物質）も、波の性質を示し、干渉が生じる。つまり粒子である**電子も波としての性質を持つ**。

【波動の復習：位相速度と群速度】

波は、三角関数で表されます。 $y = A \sin \left\{ 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \right\}$ ここで、A は波動の振幅です。 ν は振動数 (Hz)。 λ (ギリシア語のラムダ) は波長。 t は時間。

またこの波は、x 軸方向に、 $c = \nu \times \lambda$ の速さで、その強弱が伝わる。 ν の単位は毎秒、つまり 1/s。波長 λ の単位は長さの単位ですから m。速さ c (光速) の単位は m/s となるから、これは速度の単位となります。この c は「**位相速度**」。つまり、ある時刻 t で、x 方向に波の強弱がどれだけの速さでずれているかを表す速度です。一方、他の種類の速度は「**群速度**」といいます。群速度は、波の粒子的な性質に関係していて、波のエネルギーの塊が移動する速度。さらに、波や光の世界では、振動数あるいは周波数の代わりに、「**角周波数 ω (オメガ)**」を使うことがある。

$y = A \cos \left\{ 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \right\} = y = A \cos \{ \omega t - kx \}$ と書いて、角周波数 ω は $\omega = 2\pi\nu$ そして $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ 。 k は**波数**と呼ばれ、普通は cm^{-1} の単位を

使います。波数は、sin あるいは cos 関数の一周期 2π の間に λ という波の強弱がいくつ入っているかを表す。複素関数の考えを拡張して、波を表すことができます。三角関数と複素数との関係は次のように表されることを前提に進めていきます。 $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$ 複素数は一つの二次元的な座標を表すと考えると理解しやすい。まず最初は、位置の関数 x が入らない振動は、 $e^{i\theta}$ の θ が時間とともに角速度 ω で回転するものとして $e^{i\omega t}$ で表すことができる。ある方向、x 方向に移動する波は、 $y = e^{i(\omega t - kx)}$ で表現できる。

群速度：波束

簡単のために、 $y = e^{i(\omega t - kx)}$ で、時間 t が $e^{i\omega t}$ の場合を考える。 $y = e^{-ikx}$ として進行波でも後退波でも良いので、 $y = e^{ikx}$ とします。位置座標 x に対して周期的に振動する波を表しています。これはある一つの波長 λ を持つ波ですが、波束は、違った波長、つまり $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ という関係で、

色々な波数をもつ波が重なって作られます。波数 k が少しづつ違う波をたくさん集めた時、どのような波の形になるかは、波数 k が $k_0 - \Delta k$ から $k_0 + \Delta k$ まで足し合わせる。つまり、 $Y = A \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} e^{ikx} dk$ となります。この式では、x は定数で、k が変数です。この計算結果は、Y の実部は、

$\text{Re}(Y) = 2A \cos(k_0 x) \frac{\sin(\Delta k x)}{x}$ となります。実部は振動の振幅を表し、虚部は振動の位相、つまり進行方向や進行速度を表します。実部を図を描くと、これは x が $\frac{1}{k}$ に近いところでは、三角関数部分は 1 に近づき、 x が正でも負でも $\frac{1}{k}$ から遠ざかるとともに、振幅が減少して $\frac{1}{k}$ に近づき、合成された波を表しています。これを**波束**といいます。ここで「波の群速度」という言葉が出てきましたが、これは簡単に言うておくと、波束が進む速さとも理解しておいてください。波の群速度は $v_G = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$ で表されます。ここで ω は角周波数で、 $\omega \equiv 2\pi f \equiv 2\pi \nu$ です。一方、

波の「位相速度」は、 $v_{PH} = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{p}$ で表されます。このド・ブロイの、波の波長と運動量の関係は、光の運動量の関係と同じものです。つまり

$\nu \equiv f = \frac{c}{\lambda}$ ですから、 $p = \frac{\hbar \omega}{c} = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{2\pi \nu}{c} = h \frac{\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$ となります。そして \hbar も h と同じく、プランク定数と言います。

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} = \frac{6.6260 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{2\pi} = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \text{ という値を持つ。}$$

【固体内の自由電子】

固体の中の電子状態を簡単に示すのは、量子井戸ポテンシャルに閉じ込められた電子(これは一個の原子に束縛された電子のアナロジー)が、その量子井戸が幅広くなった極限の状態になった場合を適用できます。質量 m の一個の電子が、幅 a の空間に閉じ込められている場合のエネルギー固有値を求めます。電子の運動は 1 次元の x 方向に限るとします。詳細は量子力学の講義を思い出してもらおうとして、結果は $k_n a = n\pi$ 。 k_n を $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ に

代入し、 $E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2} n^2$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) のエネルギー固有値が得られます。エネルギー固有値 E_n は、整数 n によって決まる、離散的なエネルギーで、離散的な

エネルギー準位を作る理由は、電子の波動性による、このように離散的になることを、エネルギーが「量子化された」といいます。エネルギー準位を指定する整数 n のことを、「量子数」といいます。そして、 $n=1$ の最低エネルギーの電子状態を「基底状態」といいます。 $n = 2, 3, 4, \dots$ のような、高いエネルギー状態を「励起状態」といいます。金属結合のように最外殻電子が原子に束縛されていないで、固体全体に自由電子として存在する場合、量子井戸幅 a が極めて大きくなったのと等価ですから、エネルギー差がとても小さい、量子状態 $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ と変わっても、殆ど変わらない状態になる。つまりエネルギー状態が殆ど連続的になる。

【状態密度】

状態密度とは、あるエネルギーに電子が占有することが出来る「席」がいくつあるかという値です。それを求めるためには、三次元的に束縛されている電子を考えてみます。三次元的、箱の中のポテンシャルエネルギーがゼロで、その周りのポテンシャルが無限大 ∞ であるとき、箱の中の電子に対するシュレディンガーの波動方程式を立てて、変数分離を行ないます。得られる波動関数は

$$\psi(x, y, z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{3}{2}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \times \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \times \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right) \text{ エネルギー固有値は } E = \frac{\hbar^2 \left(\frac{\pi}{L}\right)^2}{2m} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), n_{x,y,z} \text{ は量子数で正の整数値。エネルギー固有値}$$

は、量子数に対応した飛び飛びの値をとる。ここで、小さな箱に閉じ込められた電子が取りえるエネルギー $E = \frac{\hbar^2 \left(\frac{\pi}{L}\right)^2}{2m} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ は、変形して、

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{L}{\pi}\right)^2 E, \text{ 半径 } R = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{\frac{1}{2}} = \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{L}{\pi}\right)^2 E \right\}^{\frac{1}{2}} \text{ の球を表す。この量子数の座標系で、単位体積は、一つの量子数の組}$$

(n_x, n_y, n_z) に対応し、この 3 つの量子数は正の整数なので、三次元空間の中の 1 象限だけです。球全体の体積の 1/8。電子は、この 1 単位の量子

数(状態) (n_x, n_y, n_z) に対して、スピン量子数を含めて 2 個存在できる(パウリの排他律)、結局、状態の数の全体数は、つまり電子が占めることが出来るエネ

ルギー準位の数(電子がいるいないに関わらず)全体の状態の数は

$$N_{total} = 2(\text{スピンの数}) \times \frac{1}{8}(\text{三次元の中の1象限}) \times \text{球の体積}$$

$$= 2 \times \frac{1}{8} \times \frac{4\pi}{3} R^3 = 2 \times \frac{1}{8} \times \frac{4\pi}{3} \times \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{L}{\pi} \right)^2 E \right\}^{\frac{3}{2}} = \frac{L^3}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{3}{2}}$$

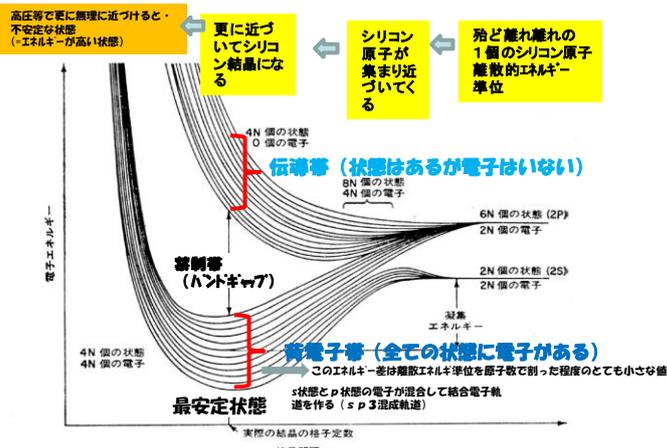
となります。L³ は箱の体積ですから、単位体積当たりの状態の数は

$$N(E) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{3}{2}}$$

となります。これから、電子のエネルギー E + ΔE の間にある状態の数は、これを E で微分して $Z(E) \equiv \frac{dN(E)}{dE} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$ 。つまり

エネルギー E の平方根に比例して増加していきます。状態密度 × 電子の存在確率(分布)を計算すると、実際の電子の数 n を求めることができます。

【半導体のバンド構造:エネルギー帯】



半導体のかたまり (バルク) の性質を決めるのは、その中にある電子がどのようなエネルギー(E)にあるかと、どれくらいの数あるかです。これは、半導体という「固体」のエネルギー帯、エネルギーバンド構造が決めています。エネルギー帯は、一個の電子では作られません。半導体や金属などの固体には、たくさんの電子があります。金属では、大体小さな角砂糖くらいの体積に 10²² 個の原子がありますから、同じ数だけ電子があります。金属では、電子と原子の結合が弱いので、電子は金属の中をほとんど自由に動き回ります。一方、半導体ではやはり一立方センチメートルの中に、原子は同じように 10²² 個くらいあって、同じ程度の電子がありますが、半導体は金属よりも結合が強く、普通の温度(室温くらい)では、電子は原子に束縛されていて、自由に動きません。これを共有結合といいます。エネルギー帯は、電子の波が干渉し

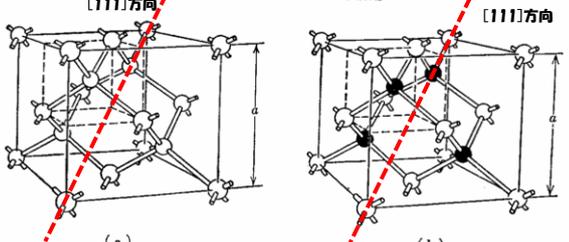
あうことで作られる。しかも、バルク半導体は単結晶で出来ています。つまり原子が三次元的に周期的に存在しています。どのような周期性で、どのような原子が並んでいるか・・・ということは半導体の種類で異なります。エネルギーバンドが半導体の基本になります。はじめから、三次元のエネルギーバンドを考えるのは大変です。一個の自由電子 → 一個の束縛された電子 → 一次元的に並んだ電子 → つまり線状に並んだ電子 → 最後にその類推として三次元的に、つまり実際の結晶のように立体的にしかも周期的に並んだ電子という順に考える。

ダイヤモンド構造(diamond)

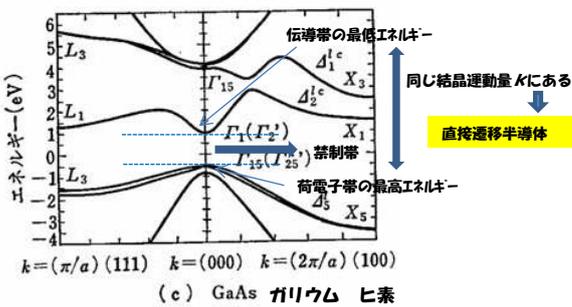
閃亜鉛鉱構造(zincblend)

Si, Ge など

GaAs, InP など



結晶構造 (=二つの面心立方格子を[111]方向に1/4ずらして重ねた構造) 図 1.14 (a) ダイヤモンド型構造と (b) 閃亜鉛型構造

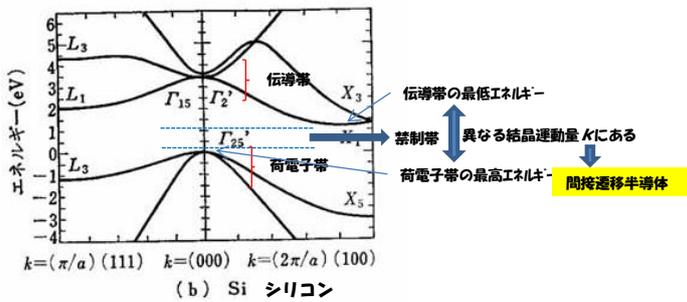


(c) GaAs ガリウム ヒ素

一個の自由電子の波としての性質については、既にお話しました。少し復習すると、、、ド・ブロイによると、物質に伴う波の「群速度」は物質の速度に等しく、その波の波長は $\lambda = \frac{h}{p}$ で与えられる・・・というものです。ここで h はプランク定数で、p は物質の運動量です。例えば電子は物質としては電荷がある粒子ですから、ある電圧をかけられると加速されて、運動エネルギーを与られます。これは古典的なニュートン力学で求められますから、 $E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$ つまり $p = \sqrt{2mE}$

となります。但し、ここで電子に与えられるエネルギー E は $E = qV$ です。q は電子の電荷量です。これで求められる電子の運動量から、 $\lambda = \frac{h}{p}$ という

ド・ブロイの関係式で、ある電圧で加速されてエネルギーを与えられた電子の波長が求められることとなります。一個の束縛された電子の一次元問題としてその一つの例は、量子井戸と呼ばれる、狭いポテンシャルの深みにとらわれた一個の電子の問題です。これは既にお話しました。



一次元的に並んだ電子・つまり線状に並んだ電子これで、だいぶエネルギーバンド(帯)らしい状態が作られます。原子が一個一個互いに離れているときには、個別の原子の電子エネルギー準位と同じですから、電子はエネルギーを飛び飛びに取ります。しかし、結晶のように、原子が近づいてくると、それぞれの原子の個別のポテンシャルエネルギーが変化してきます。電子のエネルギー準位は、シュ뢰ンガーの波動方程式の中のポテンシャルエネルギーで決まりますから、このポテンシャルエネルギーが、原子が一個の時と、結晶のようにたくさん近くに集まってきたときには違

ってくる。しかも**パウリの排他律**、つまり電子はスピンの違いを考えにいれて、同じエネルギーにはスピン量子数が違う2つの電子しか存在できない。従って、原子が互いに近づいてきたときには、ポテンシャルエネルギーが違いエネルギー固有値が異なる上に、同じエネルギーには一つしか電子が居ることが出来ないの、わずかに違うエネルギーに分裂してきます。この連続的なエネルギー準位のことを「**エネルギーバンド(帯)**」といいます。このエネルギーバンド図は、一見似たような形をしています、それはどの結晶も、同じ結晶系をもっているからです。シリコンやゲルマニウムは、**ダイヤモンド型結晶**といいます。そしてGaAsなどは**閃亜鉛鉱型結晶**といいます。閃亜鉛鉱型結晶とは、ダイヤモンド型結晶の原子を一個おきに違う種類の原子、例えばGaとAsが交互に並んだものです。バンド図で、下のエネルギーの湾曲しているところは、荷電子帯といいます。上の電子準位は伝導帯といいます。電流が流れるつまり電子が移動するには、伝導帯に電子が「存在する」ことが必要です。この荷電子帯の頂上と、伝導帯の底が同じ結晶運動量kのところにあるものを、**直接遷移半導体**といいます。結晶運動量とは、電子は何から運動量を得るか、与えられるかということ、結晶の原子の格子振動ですから、熱あるいは温度です。ですから、直接遷移半導体では、結晶格子の振動エネルギーが無くても、容易に荷電子帯の頂上から、伝導帯の底へ電子が上げられる・あるいは落ちてエネルギーを放出する、エネルギーを放出するとバンドギャップに相当するエネルギーの光になります。一方、荷電子帯の頂上と伝導帯の底が、違う結晶運動量kであると、電子は結晶から運動量をもらわないとエネルギーを放出したりできませんから、発生する光は弱い。これを**間接遷移半導体**といいます。

【有効質量】

有効質量とは、電子の重さ・質量が、「見かけ上」、電圧を与えたときに動く速度から換算すると、電子の質量が固体の中では真空中と違うと考えるという概念です。電子の質量は $9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$ です。電子の重さが半導体などの固体の中で違ってくるわけではない。電子は電荷を持っていますから電圧を加えると、加速されて力を加えることが出来ます。そのとき、単位時間あたりに作用される仕事は、速さ×力ですから $\frac{dE}{dt} = v_G \times f$ となります。 v_G は電子の群速度です。 $v_G = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$ です。これは、 $\frac{dE}{dt} = \frac{dE}{dk} \times \frac{dk}{dt}$ ですから、 $\frac{dE}{dt} = v_G \times f = \frac{dE}{dk} \times \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \times f$ なので $f = \hbar \times \frac{dk}{dt}$ です。つまり、電子に電圧を加えたりして力を加えると、電子のエネルギーが変化して、電子の波数(=運動量)が変化することを意味しています。これを变形していくと、ニュートンの運動方程式の中の質量にあたる部分があるということを示す。

$$v_G = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \text{ 電子の群速度の式を時間で微分します。 } \frac{dv_G}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt} \text{ となりますから、 } \frac{dk}{dt} = \frac{f}{\hbar} \text{ なので 従って、これを運動方程式と対応させると、 } \frac{dv_G}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \times f \text{ となります。}$$

対応させやすいように f の形にすると、 $f = \hbar^2 \frac{1}{d^2 E} \times \frac{dv_G}{dt}$ となりますから、 $f = \text{質量} \times \text{加速度}$ と対応させると、 $\hbar^2 \frac{1}{d^2 E}$ が丁度、質量に相当する

から、これを有効質量と言っています。

このように、有効質量は物質のバンド構造に関係してきます。この質量で実質的に半導体の中の電子は電圧をかけると動きます。一般的な半導体では、真空中の電子の質量 ($9.11 \times 10^{-31} \text{kg}$) より軽く、半導体の中では早く動くことが出来ます。これが「**有効質量**」です。