



Title	InS半導体の電子帯構造とその光学的異方性に関する研究
Author(s)	財部, 健一
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2557
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

I n S半導体の電子帯構造とその光学的異方性
に関する研究

財部 健一

目次

内容梗概

第1章 序論

第2章 InSの光学的異方性

2.1 緒言

2.2 InSの結晶構造と単結晶成長法

2.2.1 InSの結晶構造と化学結合

2.2.2 溶液成長法と気相成長法によるInS単結晶作成

2.3 基礎吸収端近傍(1.5-3(eV))での偏光吸収スペクトルと解析

2.4 2-20(eV)領域における偏光反射率スペクトルと解析

2.5 結言

第3章 経験的擬ポテンシャル法によるInSの電子帯構造の計算

3.1 緒言

3.2 群論的考察

3.2.1 バンド計算への群論的考察の有益性

3.2.2 群論のInS結晶への適用と諸結果

3.3 経験的擬ポテンシャル法によるバンド計算

3.3.1 擬ポテンシャルと経験的擬ポテンシャル

3.3.2 固有値計算と平面波数

3.3.3 エネルギーバンド

3.3.4 光学遷移と誘電関数

3.4 結言

第4章 高圧下におけるInSの光学的性質

4.1 緒言

4.2 実験方法と測定結果

4.3 EPMによる理論的考察

4.4 結言

第5章 InSの化学結合と光学的異方性

5.1 緒言

5.2 'special' k-point法による電荷分布の計算

5.3 InSにおける荷電子電荷分布

5.4 結言

第6章 結論

参考文献

謝辞

内容梗概

本論文は著者が大阪大学大学院基礎工学研究科(物理系専攻)修士課程在学中、引き続いて岡山理科大学基礎理学科にて行ったⅢ-VI族化合物半導体InSの電子帯構造と光学的異方性、及び化学結合に関する一連の研究成果をまとめたもので、本文6章と謝辞からなっている。

第1章 序論

本章では、Ⅲ-VI族化合物半導体InSに関するこれまでの研究の沿革について概説し、本研究の目的と意義ならびにこの分野において本論文が占める位置を明らかにしている。

第2章 InSの光学的異方性

この章では、InSの結晶成長について簡単に述べ、得られた試料を用いて行った基礎吸収端近傍の偏光吸収測定、2-20 eV 領域にわたる反射測定などの結果より明らかとなったInSの光学的性質についてまとめている。

1.5-3.0 eV の偏光吸収測定により、基礎吸収端が間接遷移であり、a,b各偏光に許容遷移であることを示し、さらに、間接遷移吸収の理論式を用いた解析よりInSの価電子帯が異方性の大きな電子帯であることを述べている。また、b偏光吸収係数がa偏光吸収係数より、測定領域全体にわたって2~4倍大きいことを明らかにした。2-20 eV 領域の偏光反射率から、Kramers-Kronig変換により誘電関数を求めると共に、偏光変調分光の測定結果とあわせて帯間遷移のいくつかを同定し、まとめている。吸収測定に見られたのと同様の光学的異方性が、誘電関数虚数部の2-3.2 eV に現れることをはじめて見いだした。

第3章 経験的擬ポテンシャル法によるInSの電子帯構造の計算

この章では、InSの電子帯構造を経験的擬ポテンシャル法(EPM)により計算し、得られた結果をまとめている。

群論的考察より、Brillouin域内では固有値はスピン縮重以外はなく、また境界面上では

2重縮退となることを示した。8個の高対称点および12本の高対称線上で指標表を求め、これをもとに電気光学遷移に対する偏光選択則を求め明らかにしてまとめている。次に、EPMを用いてInS電子帯構造計算を行い、波動関数の対称性も含めたエネルギーバンド図をはじめて明らかにした。この結果より、価電子帯頂上は偶然縮重したV,T点で、伝導帯の底は Λ 線上(0,0,0.7)にあり、従って基礎吸収端は間接遷移となり、また、直接吸収端はT点の遷移に対応することを示した。これらの結果は偏光選択則も含め実験結果とよく一致することがはかった。個々の帯間遷移を明らかにしただけでなく誘電関数を2-9(eV)にわたって計算し、実験から求めた誘電関数をよく再現していること示し、計算されたバンドエネルギー図の有効性を示すと共に、また、2-3.2 eV の光学異方性もバンド計算により理解できることを明らかにした。

第4章 高圧下におけるInSの光学的性質

この章では、ダイヤモンドアンビルセルを用いてInS結晶の吸収・反射測定により得られた基礎間接および直接吸収端ならびに高次の帯端の圧力依存性に対する実験結果とEPMバンド構造計算結果を用いた考察についてまとめている。

これらの帯端が圧力下で揃ってred shiftするという測定結果は、他の半導体のよく知られた振舞いとは著しく相違することがはじめて明らかになった。EPMバンド計算の結果に基づいてこの実験結果を解析したところInS結晶におけるIn-In結合が圧力下で結合長を伸ばしソフト化することに起因することを明らかにした。このことは、InSの価電子帯と伝導帯がIn-In結合、反結合状態により形成されているとして理解できることを明かにした。

第5章 InSの化学結合と光学異方性

この章では'special' k-point法により求めた価電子の電荷分布を基にしてInS結晶における化学結合に対する考察結果をまとめている。S原子の3s電子による非結合状態、In-S結合、In-In結合状態が存在することが明らかになった。また、In-S結合はp電子による σ 結合、In-In結合はs電子による σ 結合の性質をもち、Inのsとp電子による混成は少ないことがわかり、このことが2-3.2 eV におけるInS結晶の光学的異方性の起源であること

をはじめて明らかにした。

第6章 結 論

本章では、第2章から第5章までの研究成果を総括して、本研究で得られた結論を述べている。

第1章 序論

シリコン(Si)、ガリウム砒素(GaAs)、硫化亜鉛(ZnS)などは1原子あたりの価電子数が平均4個 (<IV> 族と記す)の半導体で、応用上も重要な位置を占めており、電子帯構造をはじめ、種々の物性は長い研究の歴史と厚い研究者層によって明らかにされ、その理解は極めて精密、精巧なものになってきている。

ところが、様々の応用的観点からの興味、また、新しい物性研究の対象として、1原子あたりの価電子数が、<IV> 族をこえて、<V> 族、<III-VI> 族の物質群へと広がってきた。<V> 族に属する、例えば錫テルル(PbTe)¹⁾などのIV-VI族化合物がナローギャップ半導体になり、赤外、遠赤外域のレーザー光源として強い関心をもたれている。<III-VI> 族には、層状半導体のセレン化ガリウム(GaSe)などがあり、層状を利用した intercalation物質として、あるいは可視レーザー材料^{2,3)}として興味をもたれている。また、層状で、容易に劈開する性質を持つため、電子系も2次元性が期待され、多数の研究が行われてきた。⁴⁾

<IV> 族と比較した時、<V> 族、<III-VI> 族ではカルコゲン原子を含むため、結晶構造に豊富な多形が現れる。^{1,5)} これは、カルコゲン原子の固有な 'bond flexibility' に関係していると考えられるが、そのため、電子帯構造の研究はつねに、'bond(結合)' と 'band(バンド)'^{6,7)} の、あるいは '化学' と '物理' の相補的、相関的観点からすすめられてきた。

本研究において取り上げる硫化インジウム(InS)も<III-VI> 族の多形の1つではあるが、GaSe 様の層状結晶とはならず、3次元的な化学結合をもった斜方晶系に属する結晶⁸⁾ となる。これは、'Hume-Rothery則'⁹⁾ からはずれているという意味において特異である。InS結晶は、化学量論的組成からのブリッジマン法では単結晶が作成できない難しい点があり¹⁰⁾、GaSeなどと比較して、InSの基礎的物性はほとんど明らかになっていないと言ってよい。InSは斜方晶結晶であり、光学的異方性が期待される。本研究では、基礎吸収端をふくむ、2-20 eV 領域で光学的異方性を実験的に明らかにし、また理論的、実験的にInSの電子帯構造を解明することを目的にした。研究にあたっては、'bond' と 'band' の立場から解明することに腐心した。この様な研究はInSに対して始めて行われるものである。

InSの研究の歴史を振り返ると、1974年、NishinoらはIn溶液から成長させたInS薄板状単結晶を作成し、始めてc面内の吸収測定結果を報告した。¹¹⁾ 続いて1976年、1977年にエレクトロリフレクタンス測定が行なわれた。^{10, 12)} これらを通じて、基礎吸収端、直接吸収端が明らかになり、前者は間接遷移で、遷移エネルギーは300Kで1.9 eV、後者は300Kで2.44 eVであることが明らかにされた。同じく、Nishinoらにより比抵抗(ρ)測定が行われ、c面内($\perp c$)とc軸方向($\parallel c$)で、 $\rho_{\perp c} / \rho_{\parallel c}$ が100~300Kの温度領域で10~50倍程度となり、GaSeと同程度の異方性が確認された。¹⁰⁾ 1983年、著者らにより基礎吸収端から3.5 eVの領域で、c面内のE $\parallel$ a, E $\parallel$ bの偏光で光学的異方性の詳細が初めて測定され、基礎吸収端と直接吸収端はE $\parallel$ bに許容で、E $\parallel$ aには禁止遷移と報告された。¹³⁾

本研究では、InSの光学的異方性を各種偏光条件下での吸収、反射、変調分光測定により実験的に明らかにした。続いて経験的擬ポテンシャル法(EPM)により、InS結晶のバンド計算を行ない、InSのエネルギーバンド図を求めた。さらに、バンドギャップの圧力依存性の実験を行ない、バンド構造の特徴を調べた。つづいて、バンド構造と化学結合との関連を知るために、電荷分布を計算した。

本論文は六章から成っており、その構成を以下に述べる。第1章は序章である。第2章では簡単にInSの結晶成長について述べ、偏光吸収、反射測定、変調分光実験により調べられた光学的異方性、誘電関数の異方性について述べられている。第3章ではInSの電子帯構造をEPMにより計算した結果についてまとめている。群論的考察も加えられ、全面的なE-kスペクトル図がもとめられ、実験的に得られた帯間遷移の同定が行われている。また、誘電関数も計算され、光学的異方性が理論的に解明される。第4章では、バンドギャップの圧力依存性が調べられ、その特異性から、最上位の価電子帯、最下位の伝導帯がIn-In結合、反結合という性質を強くもっていることが示めされている。また、圧力下でIn-In結合のソフト化が起こることも示めされている。第5章では、計算された電荷分布から、InSの化学結合の特徴が調べられる。第6章では、各章で得られた研究結果を総括して、本研究の結論を述べている。

第2章 InSの光学的異方性

2.1 緒言

InSは、III-VI族化合物半導体のなかにあって、単結晶作成がやや難しい為か、GaSeなどと比較して電子帯構造の理解は実験的・理論的に大きく遅れているのが現状である。InSは3次元異方性結晶（斜方晶系、空間群 D_{2h}^{16} ）⁸⁾で、光学的二軸結晶であり、等方結晶とは違って光学的異方性が期待される。光学的異方性は古くは方解石の複屈折現象で有名であるが、通常、バンドギャップ内の光学的に透明な波長の光が対象となっている。本研究ではバンドギャップ以上の波長域での光学的異方性を研究対象とした。最近のオプトエレクトロニクスの隆盛の中で、電気光学効果を利用した素子が多くある。これは、電場により、結晶中に複屈折状態—光学的異方性状態—を誘発し、光強度を変調しようとする、光変調器であり、いわば動的光学異方性素子とでも呼べるものである。このような状況をみると、異方性結晶のいわば‘静的’ではあるが、光学的異方性の起源を電子論的に解明することは、基礎物性としても、応用物性としても意味のあることだと考えられる。

本章では、本研究で使用したInS単結晶の結晶成長方法、吸収・反射測定などにより見出された、光学的異方性について述べる。

2.2 InSの結晶構造と単結晶成長法

2.2.1 InSの結晶構造と化学結合

InSの結晶構造を図1に示す。^{8,14,15)} ブラベー格子（単位胞）は斜方晶で簡単であるが、3次元的な原子結合の様子は複雑にみえる。しかし、図2に示してある $S_3-In-In-S_3$ という、エタン分子的単位を中心に考えると結合の様子は理解しやすい。この図には結合角、結合長も示しておいた。In原子を中心に考えると1個のInとほぼ等距離にある3個のS原子

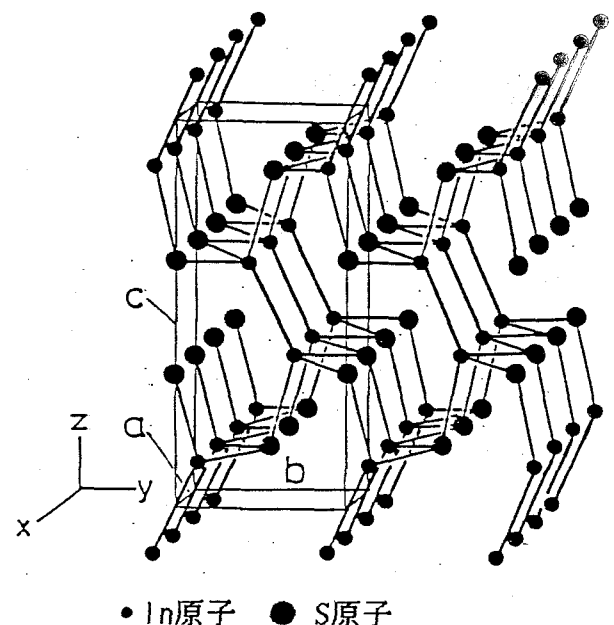


図1 InSの結晶構造

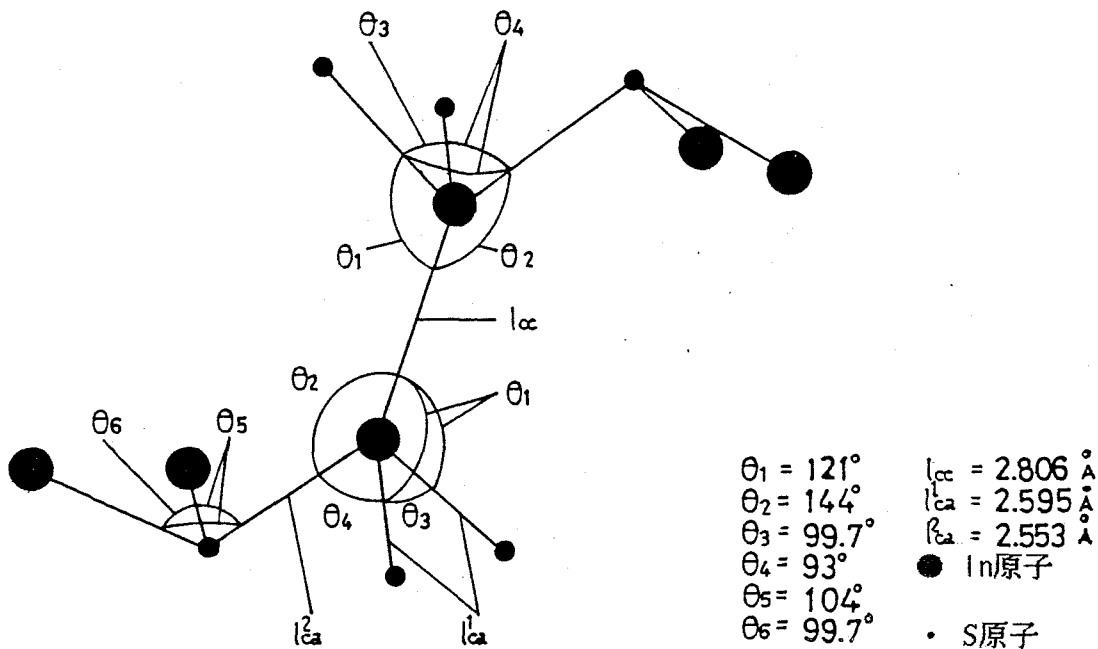


図2 InSの原子間距離と結合角

と結合している。一方、S原子は3個のInと結合しているが、各Inは隣り合う単位胞に属している。つまり、In-In分子がS原子を共有することで3次元の網目構造が形成されている。In原子は4配位的であるが、In-In-Sの結合角をみると $121\text{--}144^\circ$ で、理想的4面体結合角、 $109^\circ 28'$ からは大きくずれている。とくに、 θ_2 は 144° と極めて大きく、In-S結合の一つが、c軸方向に起き上がっているという様子をよく示している。同族の化合物半導体GaS, GaSe, InSeでは、対応する結合角はすべて $118\text{--}119^\circ$ でInSよりは4面体結合角に近い。⁶⁾ また、S-In-S結合角は $99.7\text{--}104^\circ$ であり、一方、GaSなどでは $99.5\text{--}100.5^\circ$ である。⁵⁾

18-18) この角度は 90° に近く、S(Se)はp結

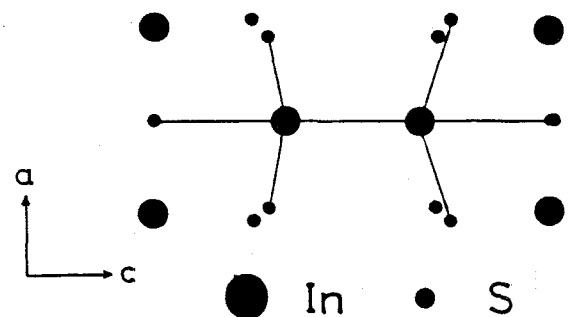
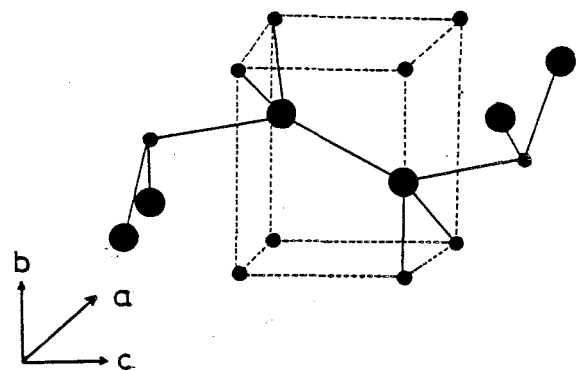


図3 InSの透視図。In-In結合がa軸と直交していることを強調している

合の性格を強くもっていることを窺わせる。InSの透視図を図3に示してある。In-In結合の配向をみてみると、a面に含まれ、a軸に完全に直交していることがわかる。In原子は、5s

$2s^1$ 、S原子は $3s^2 3p^4$ の電子配置をもっている。化学結合の点から考えると、理想的なイオン結合は $\text{In}^{2+}\text{S}^{2-}$ で、Sが閉殻構造をとる。In-Sはイオン結合を形成しうが、In-In結合は不安定になる。他の一つの結合方法は $\text{In}^{+1}\text{S}^{-2}$ となり、Inが sp^3 混成軌道を形成し、1つのInと3つのS原子と結合するものである。In-In、In-Sとでは結合距離が違うので、理想的な四面体結合とはならない。⁴⁾ In-In結合に強くs結合的な性質を反映し、一方、In-S結合がよりp結合的になるであろう。Sのs電子は非結合状態となる。

いずれにしても、理想的な、単純な結合ではありえない。化学結合の性質を立ち入って理解するには定量的な電子帯構造の計算が必要となるであろう。

2.2.2 溶液成長法と気相成長法によるInS単結晶作成

In-In₂S₃系の相図¹⁹⁻²¹⁾は複雑で、組成比 In_1S_1 の所で極大共融点を有していない。そのため、化学量論的組成比を仕込み組成比に選ぶことができない。そこで、吾々は、原子数比でIn97%、S3%という極めて大きくInに偏った組成比で石英管（管径10mm、管長50mm）

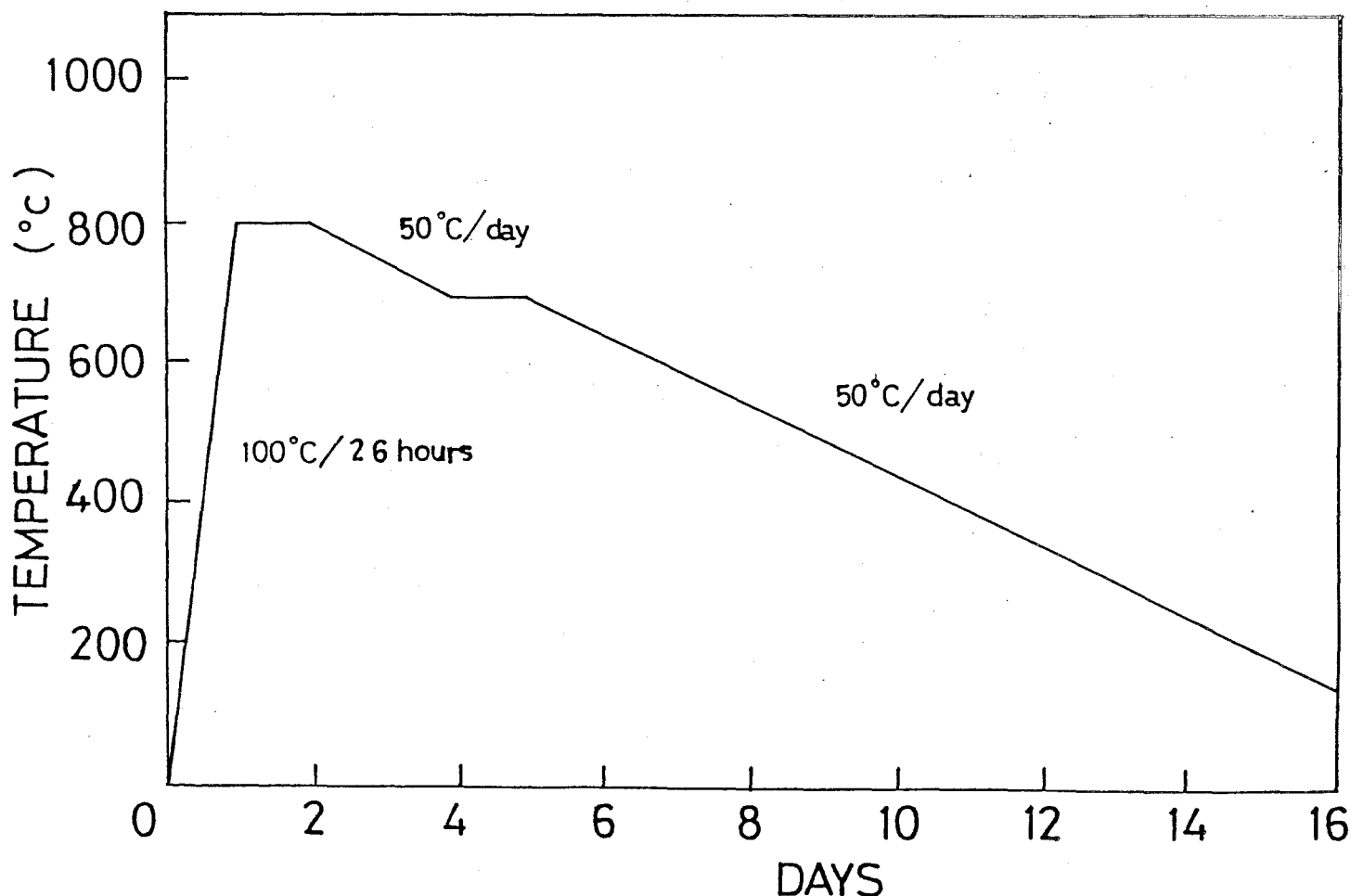


図4 溶液成長法によるInS単結晶作成時の温度制御プログラム

に、 10^{-5} Torr程度で真空封入し縦型電気炉内で徐冷した。最適な温度制御プログラムを図4に示す。成長に14~16日を要した。この方法で、数mm角、厚さ30~100 μm の板状単結晶が得られた。ラウエ写真から厚さ方向がc軸で、成長面はc面であった。仕込みはノンドープであるが、電気的測定によると、キャリア濃度は $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、ホール移動度は $\sim 50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であり、n型伝導となる。ドナーとして、Sの欠陥などが考えられるが、原因はよく解っていない。¹⁰⁾

高吸収係数域で用いるため、薄膜状試料をヨウ素をキャリアとした閉管化学輸送法で作成した。最適条件は以下のようであった。

- (I) 仕込み組成比は、In:Sを原子比で3:1とした。
- (II) 石英管径 10mm、管長 150mm。
- (III) キャリアヨウ素は1cm³あたり5mg。
- (IV) 電気炉は横型2ゾーン炉で、高温部を750℃、低温部を600℃。
- (V) 輸送時間は7~10日間。

上の方法で、厚さ10 μm 以下、数mm角の単結晶を得ることができた。成長面は溶液成長法と同じくc面であった。

この様にして、数 μm ~100 μm 程度までの、色々の厚みをもった単結晶を用意することができた。

2.3 基礎吸収端近傍(1.5-3eV)での偏光吸収スペクトルと解析

前節で述べた溶液成長法により、作成した薄板状InS単結晶を用いて、成長面内のa, b軸方向にそって、偏光吸収測定を行った。光学測定系を図5に示している。分光器に日本分光社製の焦点距離800mmのダブルモノクロメータを用い、迷光を抑えて、光の純度を上げるようにした。分解能は2 meV 程度である。また、マイクロコンピュータ制御で、point-by-pointで測定した。偏光子には透過波長域が広く偏光特性のよいGlan-Thomson型プリズムを用いた。信号処理系はLock-in増幅器とドライアイス冷却した光電子増倍管を組み合わせ、 10^4 程度のS/N比を得るようにした。

さて、図6は厚さ136 μm と、比較的厚い試料についての吸収スペクトルで、吸収の立ち

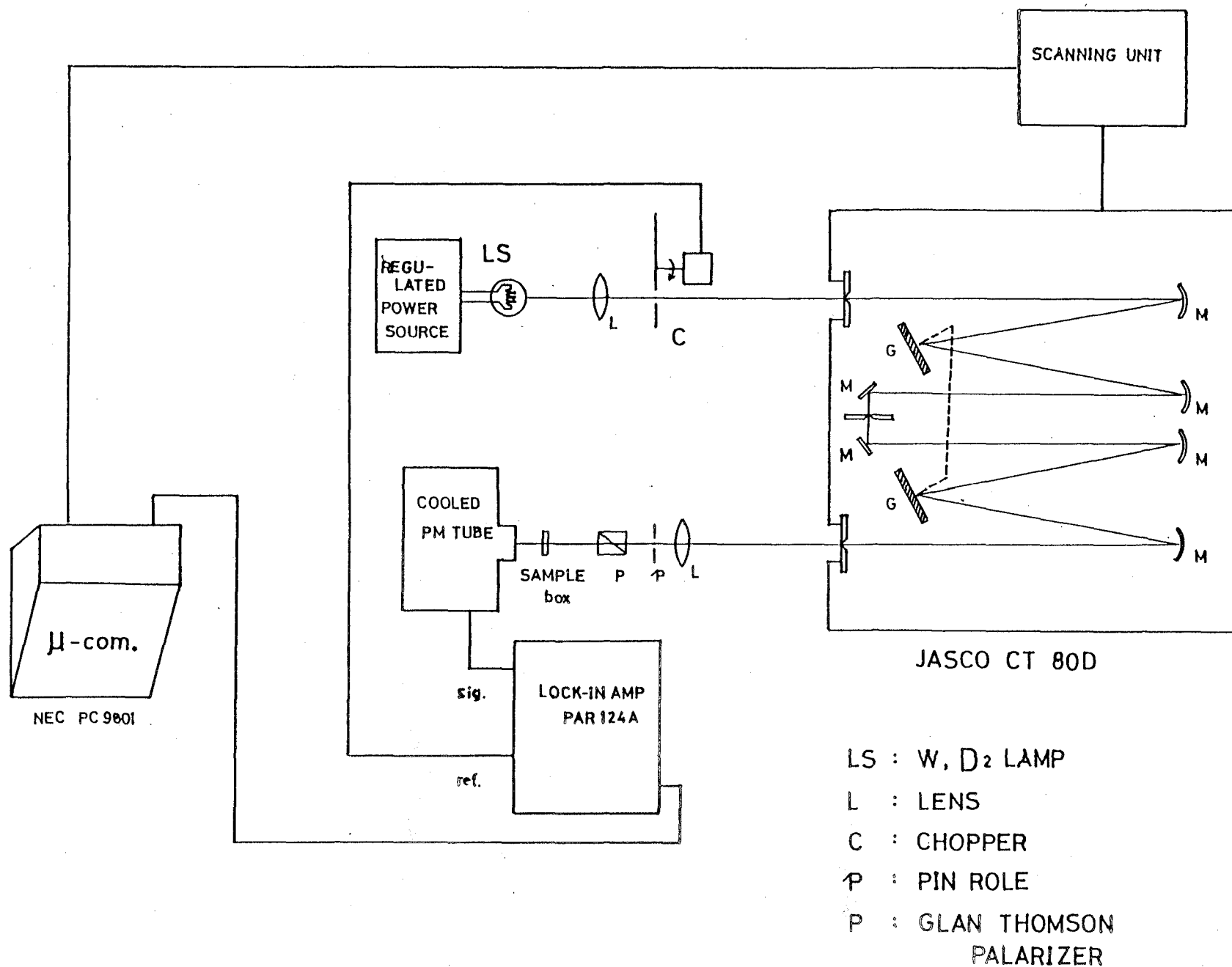


図5 吸収測定的光学系

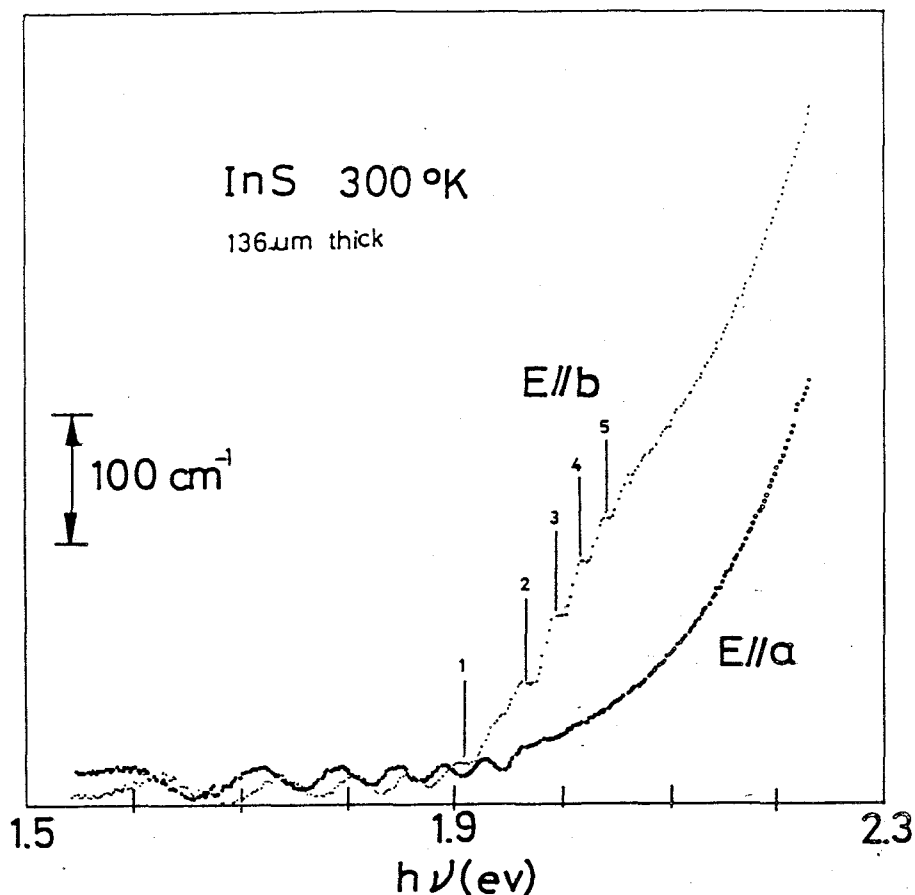


図6 基礎吸収端の偏光吸収スペクトル。1～5の構造はフォノンによると考えられる

上がり付近を示している。以後の説明のために、 $E \parallel a$ 、 $E \parallel b$ の各偏光に対する吸収係数を α_a 、 α_b と記す。図6を見ると、1.9 eV 以下、測定下限の 1.54 eV まで、 α_a 、 α_b 共に光子エネルギーに対して分散を示さず、干渉縞を示しているのみである。従って、1.9 eV 以下は透明領域と考えてよく、この領域を吸収係数0に相当するベースラインと考えることにする。スペクトルの立ち上がりから吸収端は1.9 eV と考えられる。これは、Nishinoらの報告^{10, 11)}と一致する。 α_b は α_a より、急速に大きくなるが、また、いくつかの微細構造もみられる。図中に、↓で示したように、明確に5個のplateauが存在する。これがもし干渉縞であれば、 α_a にみられてよいが、 α_a にはその様なものがない。従って、干渉縞でないことは明らかである。この様なplateauの存在は間接遷移型吸収によくみられる特徴で、フォノンによる構造だと考えられる。plateauの幅をみてみると、とくに2と3、4と5は巾が等しく、各々、15, 9 meV であり、2、4がフォノン吸収、3、5がフォノン放射に対応する構造と考えられる。1の巾は21 meV である。これらのエネルギーは、半導体中のフォノンとして常識的な値である。また、InSに対するラマン散乱、遠赤外分光測定^{22, 23)}から、 Γ

点フォノンのエネルギーとして7.6、13 meV などが報告されており、plateauの中は運動量の大きなBrillouin域端のフォノンエネルギーと考えても妥当である。

次に α_b の温度依存性を図7に示す。この図では、図6と測定試料厚、測定間隔、分解能などが異なっているため、plateau構造はみられないが、吸収係数の立ち上がり勾配が低温に

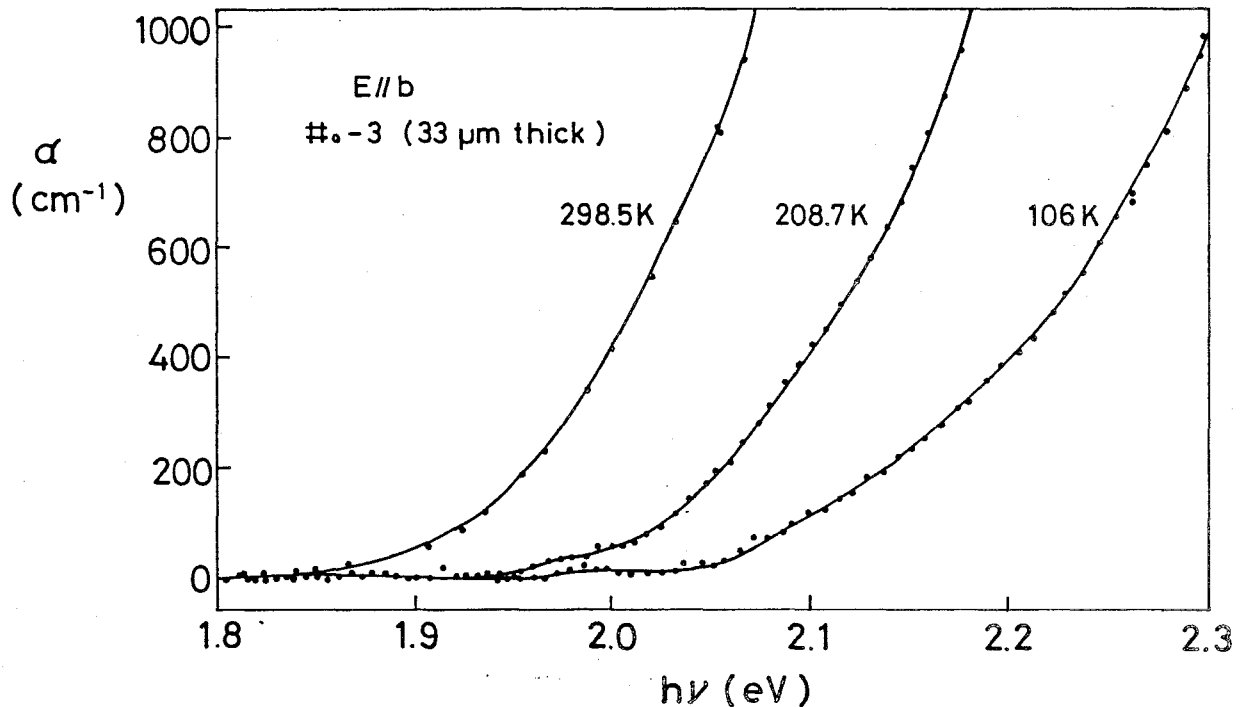


図7 b偏光吸収スペクトルの温度変化の様子

なるにしたがって緩くなることが判る。このことは、低温になるにしたがいフォノン数が減少し、吸収係数が小さくなるという、間接遷移型の特徴²⁴⁾を示していると考えられる。

次に吸収係数 α_a について考察する。図8に、常温での吸収係数の比 α_b/α_a をプロットしてある。 α_a が α_b の1/2~1/4程度であることがわかる。一般に間接遷移の機構²⁴⁾は、電子が電気双極子相互作用で、価電子帯頂上から中間状態へ励起され、フォノンによって、中間状態から伝導帯の底へ散乱される2次過程としてよく理解されている。この過程の中で、電気双極子相互作用は偏光による選択則がある。 α_a がこの選択則により電気双極子遷移が禁止された過程と考えると、吸収係数で α_b に比較して2~4桁程度は小さくなると予想される。従って、 $\alpha_a/\alpha_b \approx 1/3$ 程度では、禁止間接遷移とは考えにくい。次に、図9に α_a 、 α_b を対にして、温度依存性を示している。各温度で、 α_a は α_b より小さいが、立ち上がり

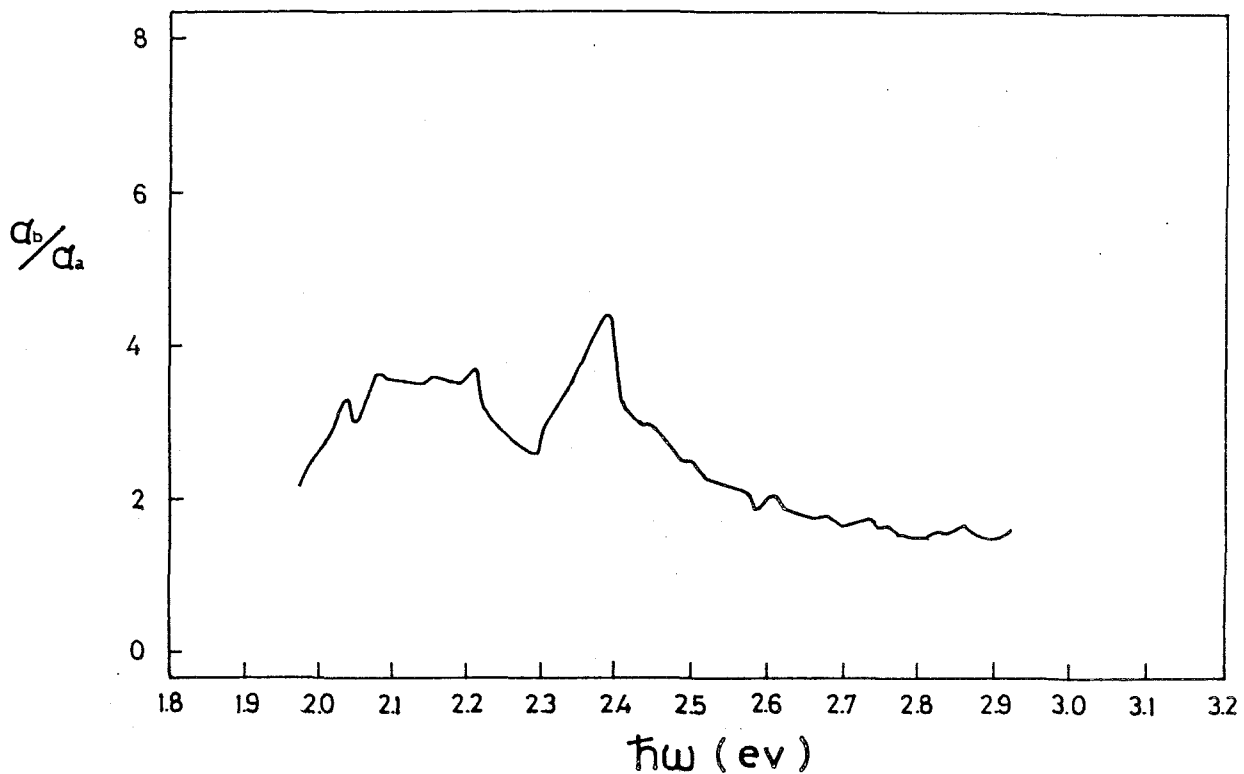


図8 偏光吸収係数の比。常温での 1.9-3.0 eV 領域の偏光吸収係数（図11）から求めた。

の光子エネルギーは同じであることがわかる。図10に α_a だけの温度依存性をプロットしておいてある。低温になるにしたがって、吸収係数の勾配がゆるやかになっていくことが判り、 α_b と同じ傾向を示している。以上のことから、 α_a も間接遷移による吸収過程に基づくと考えられる。なお、図6で、1.9-2.05 eV の範囲に、フォノンによる微細構造が α_b にはみられ、 α_a に見られないのは、 α_a の吸収係数が小さいため、微細構造が隠されたのだと、考えられる。

以上みてきたように、 α_a 、 α_b 共に間接遷移によると考えられるが、より詳しく解明するには、もう少し高い吸収係数の所まで測定を行う必要がある。今回、使用したエレクトロニクス系のS/N比は 2×10^4 が上限で、例えば、試料厚30 μm とすると、吸収係数約3300 cm^{-1} が測定限界になる。直接遷移による吸収係数は、多くの半導体で $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 程度を示している。この領域を測定するには数 μm 厚の試料が必要になる。この程度の厚みを持った試料を、前節で述べた化学輸送法で得た。この様にして溶液成長法、化学輸送法で様々の厚みの単結晶を用意し、広い範囲の吸収係数領域で測定した。これらの結果を一

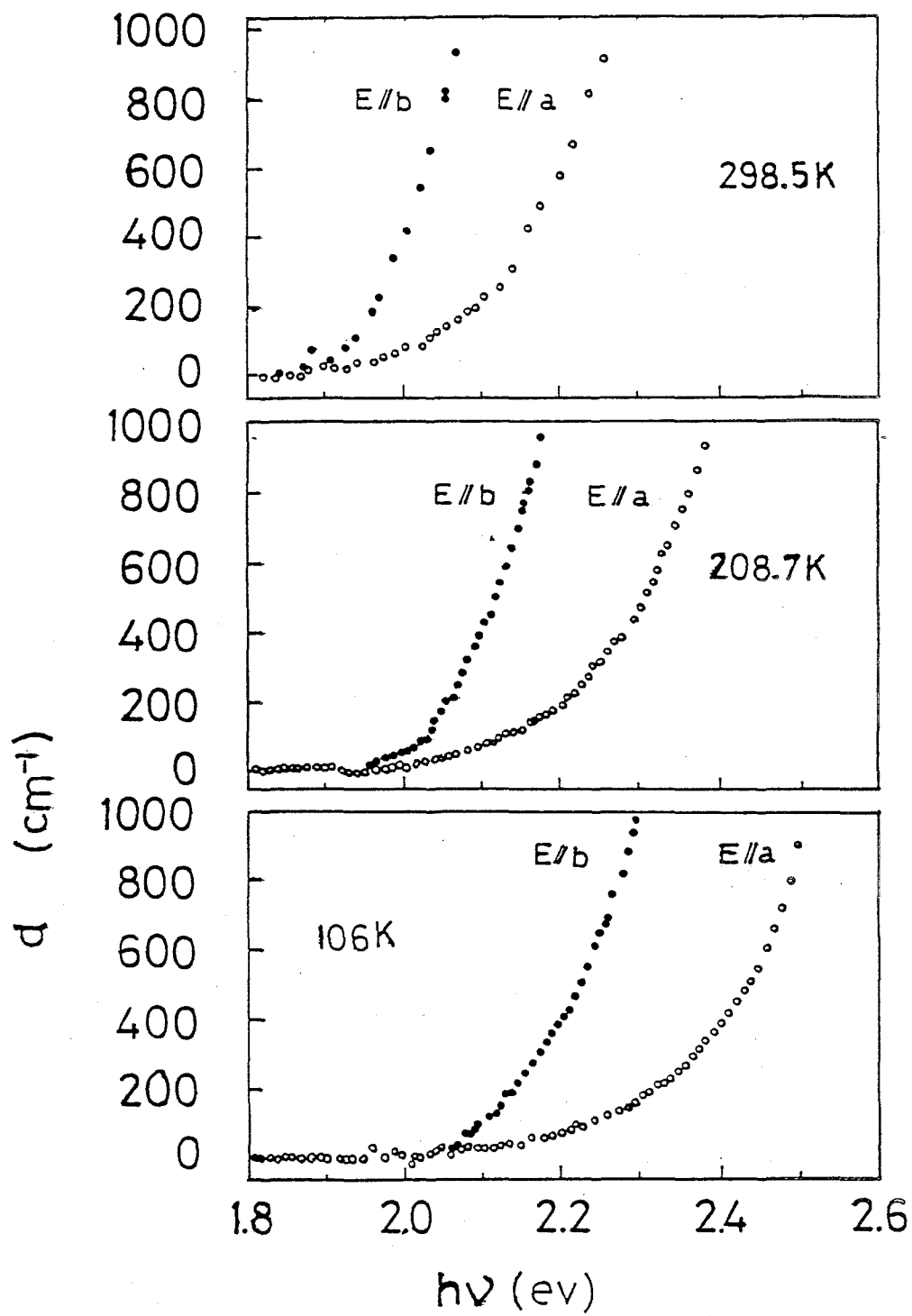


図9 a, b 偏光吸収スペクトルをペアにして温度変化の様子を描いた。
吸収立ち上がりエネルギーが各温度で同じである様子がわかる

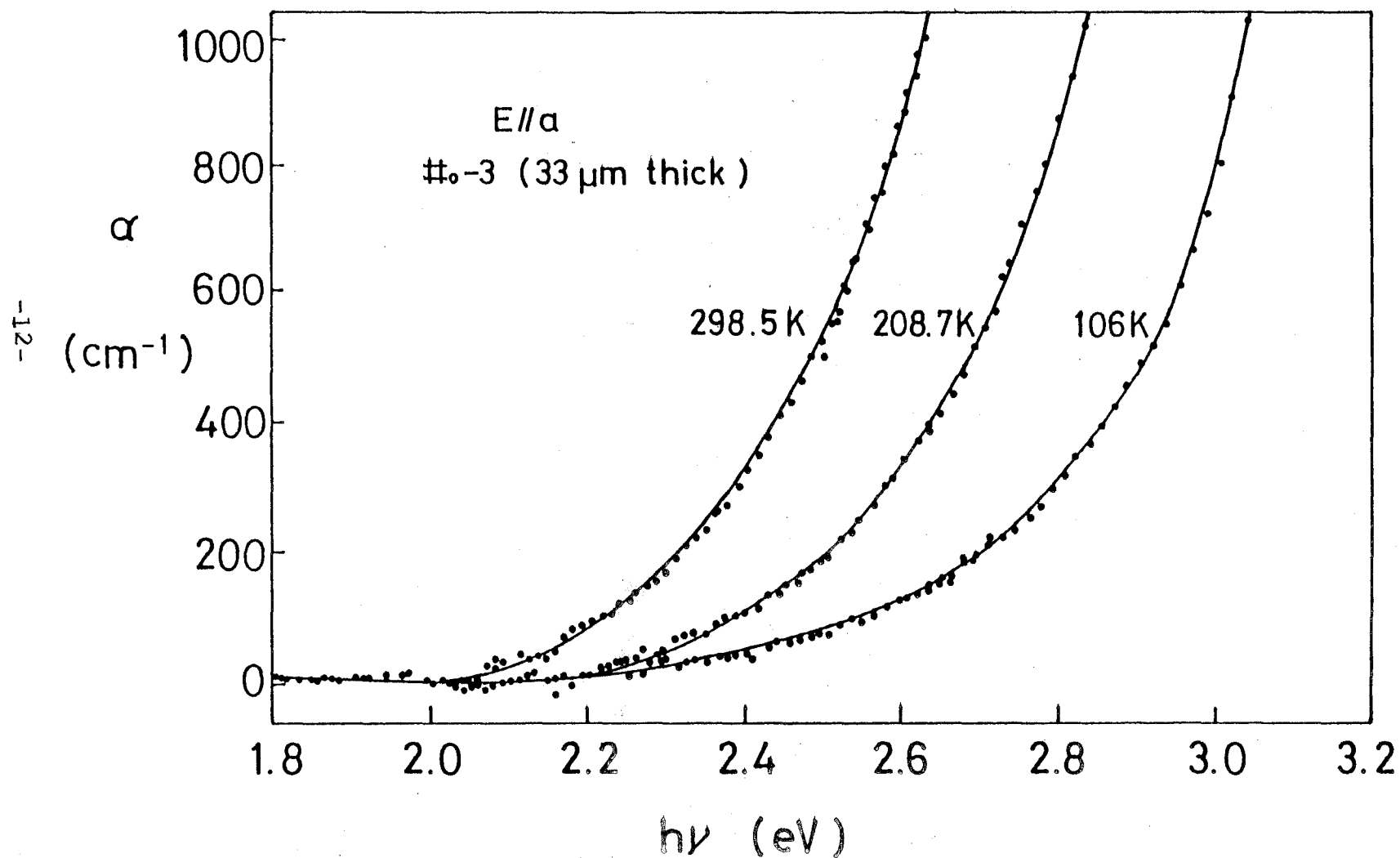


図 10 a 偏光吸収スペクトルの温度変化の様子。

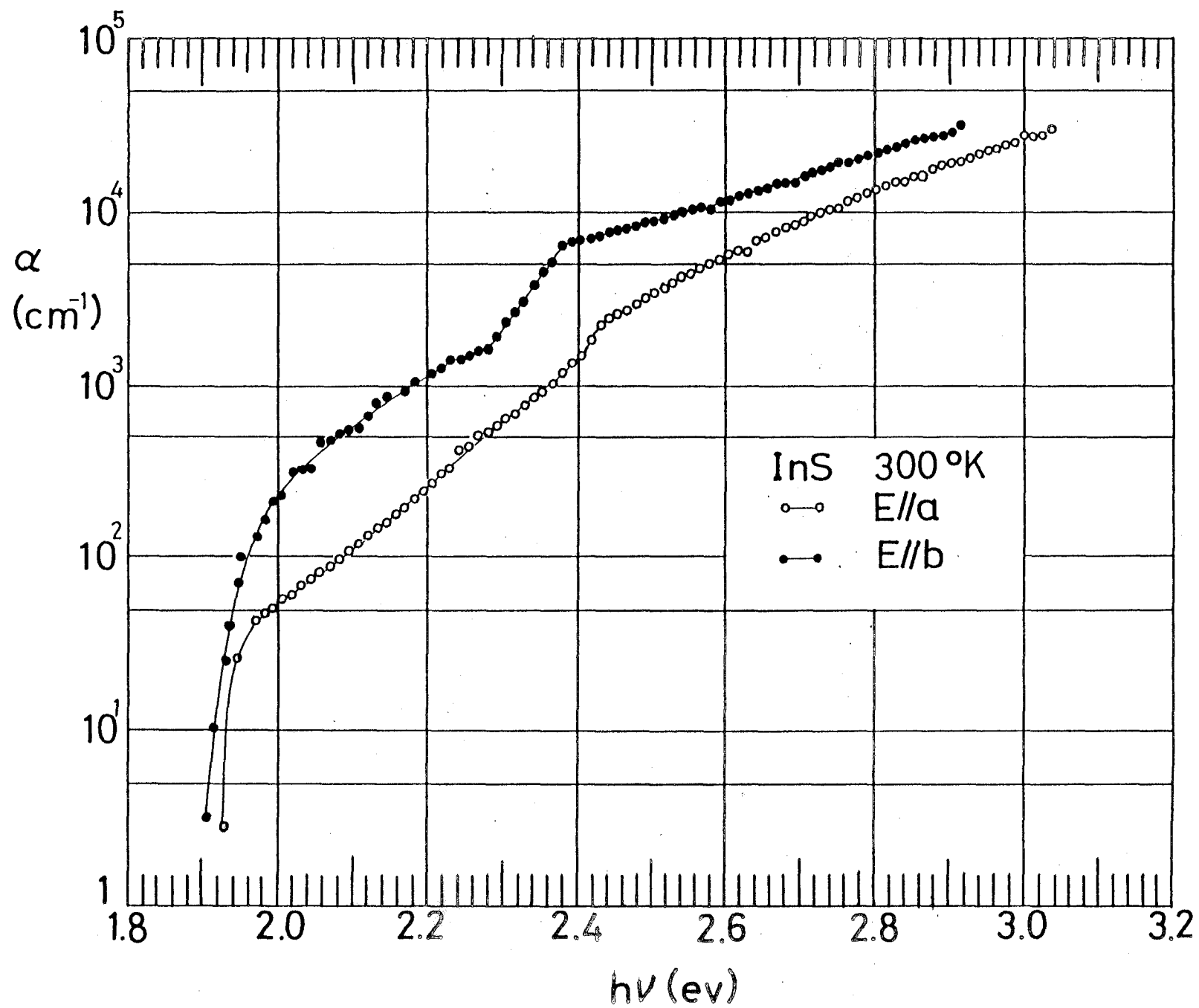


図11 1.9-3.0 eV領域での、InSの偏光吸収スペクトル

本に接続してまとめたのが 図11である。吸収係数にして $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ まで測定できたことになる。

さて、図11をみると、 α_b のスペクトル型は比較的分かり易い光子エネルギー依存性を示している。 α_b は高エネルギー側終端(2.9 eV)で、 $\sim 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ の吸収係数をもち、低エネルギー側に向かってゆくにつれ、徐々に吸収係数が下がり、2.3 eVの所で吸収係数は急に立ち下がっている。その後、やや膨らんだまま、なだらかに吸収係数が下がっている。この変化の様子は、基礎吸収端が間接遷移型のGe, GaP^{25, 26)}と極めてよく似ており、改めて α_b の基礎吸収端が間接遷移過程に基づくものであることが了解できる。 α_b が 2.38 eVで折れ曲がり、 10^4 cm^{-1} 程度になるのは、このエネルギー付近で直接遷移による吸収過程が優勢になるからだと考えられる。Nisinoらのエレクトロリフレクタンス測定¹²⁾で、直接吸収端が2.44 eV (300K)と報告されていることとも一致する。InSでは間接吸収端と直接吸収端との間が0.54 eVもあるのも興味深い。一方、 α_a のほうは、 α_b ほど大きな変化はない。また、2.44 eVの直接吸収端がE||a偏光で禁止遷移であることも、以下でのべるように偏光反射などから明らかになった。

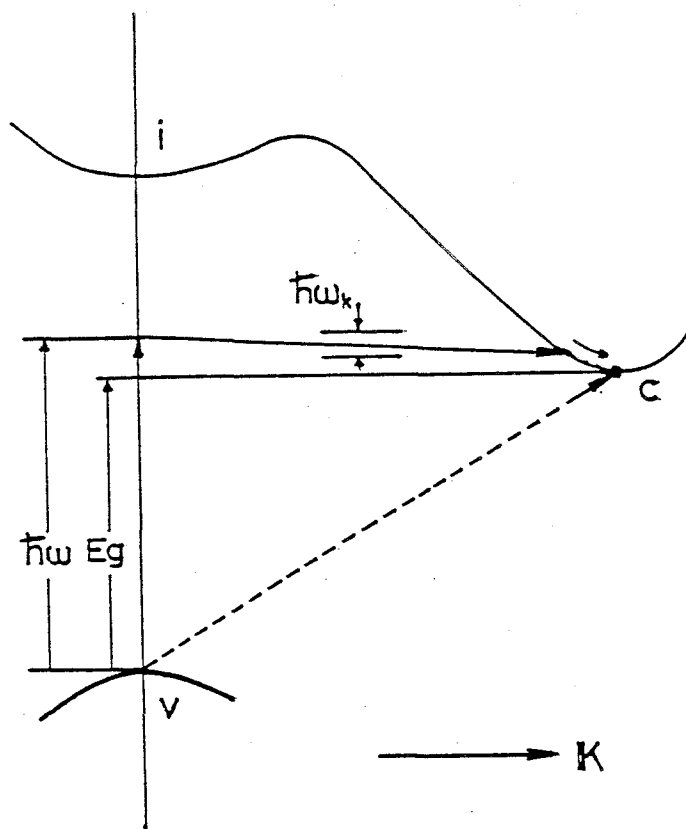


図 1 2 間接遷移の概念図。 $\hbar\omega$ 、 $\hbar\omega_k$ は各々、フォトン、フォノンエネルギー。

次に、図12のような許容間接遷移による吸収過程を仮定し、 α_b 、 α_a を解析してみよう。²⁴⁾ 図12では、光吸収により価電子帯(v)の電子が伝導帯(c)に励起される。まず、

(1) 光吸収により、電子は電気双極子相互作用により垂直遷移し、次に

(2) フォノン ($\hbar\omega_k$ 運動量 k) によりcに散乱される

2次摂動機構を考える。簡単のため、フォノン放射だけを考えると、吸収係数 $\alpha_P(\omega)$ は

$$\alpha_P(\omega) = C_P / [\omega(\omega_{iv}^P - \omega)^2] \cdot (\hbar\omega - \hbar\omega_k - E_g)^\beta, \quad (2.1)$$

$$(\hbar\omega - \hbar\omega_k - E_g)^\beta \propto \int_0^{\hbar\omega + \hbar\omega_k - E_g} \rho_v(E - \hbar\omega - \hbar\omega_k) \rho_c(E) dE \quad (2.2)$$

と与えられる。 p は偏光を示し、 $\hbar\omega_{iv}^P$ は p 偏光に許容遷移となるバンド($i-v$)間のエネルギー差、 C_P は比例定数で、($i-v$)間の電気双極子相互作用、($i-c$)間のフォノン散乱の各遷移要素を含んでいる。(2.2)式からわかるように、光子エネルギー依存部に価電子帯と伝導帯の状態密度が反映している。例えば ρ_v 、 ρ_c が共にパラボリックな3次元バンドの時は ρ_v 、 ρ_c が $\sqrt{E}$ に比例するので $\beta=2$ になる。

α_b について、

$$\hbar\omega_{iv}^b = 2.44 \text{ eV}, E_g = 1.9 \text{ eV}, \hbar\omega_k = 0.03 \text{ eV}$$

とし、 C_b 、 β を変えて、fittingさせた理論曲線を図13に描いているが、 $\beta=0.5$ で間接吸収部分が大体合う。 $\hbar\omega_{iv}^b$ として、2.44 eVを選んだのにはエレクトロリフレクタンス測定を参考にしてしている。次に α_a をfittingする。パラメータを

$$\hbar\omega_{iv}^a = 2.5 \text{ eV}, E_g = 1.9 \text{ eV}, \hbar\omega_k = 0.03 \text{ eV}$$

とし、 C_a 、 β を色々変えて描いたのが図14である。やはり $\beta=0.5$ で基礎吸収端部は大体合う。 $\hbar\omega_{iv}^a = 2.5 \text{ eV}$ としたのは、図11をみると α_b に直接吸収端に移る所で折れ曲がりがある。それより0.06 eV 高エネルギー側に α_a の弱い明瞭な折れ曲がりがある。これを、 a 偏光に許容遷移となる直接吸収端と考え、2.44 eVに0.06 eVを加えて、 $\hbar\omega_{iv}^a$ とした。

a 、 b 偏光で、同様なことが偏光エレクトロリフレクタンス(図21)でもみられた。このスペクトルをみると強度は a 偏光信号が、 b 偏光信号に比較すると極めて弱い、吸収のfittingでえられた比 $C_a/C_b \sim 1/3$ 、と傾向的にはあっている。図12の図式にもどって言えば、 a 、 b 各偏光で、中間状態 i バンドが異なっていると考えられる。さらに、fittingで興味深いのは $\beta=0.5$ となり、他の多くの半導体でみられる $\beta=2$ からは大きくずれているこ

とである。このことは、InSの価電子帯と伝導帯がパラボリックバンドから離れた、異方的バンドであることを思わせる。例えば、状態密度 ρ_v 、 ρ_c として

$$\rho_v \propto E \quad ; 2\text{次元バンド} \quad (2.3)$$

$$\rho_c \propto E^{-1/2} ; 1\text{次元バンド}$$

を考えると、 $\beta=0.5$ となる。断定的な事はいえないが、興味深い事だといえる。

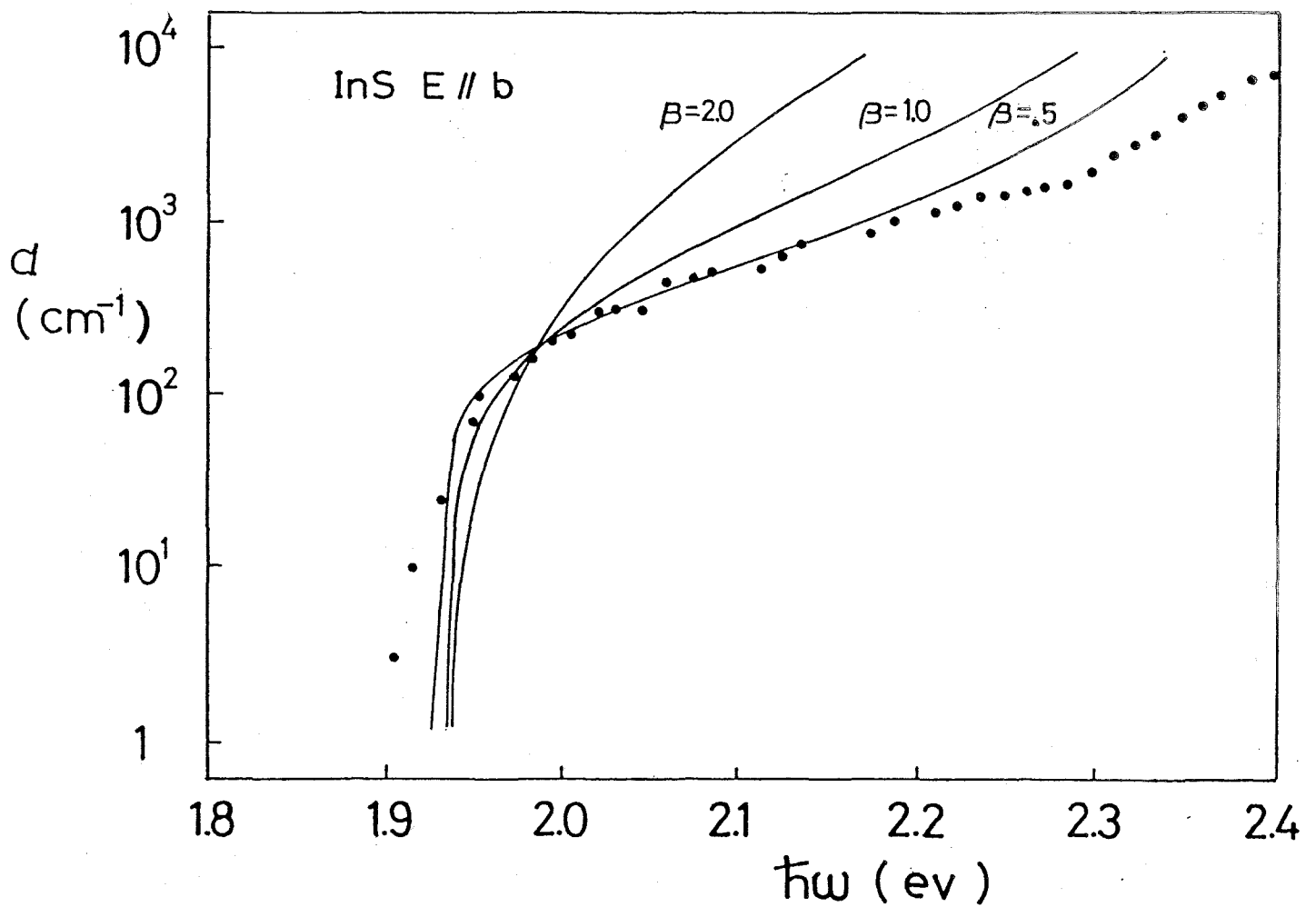


図 1 3 許容間接遷移の理論式による b 偏光吸収係数の F i t t i n g

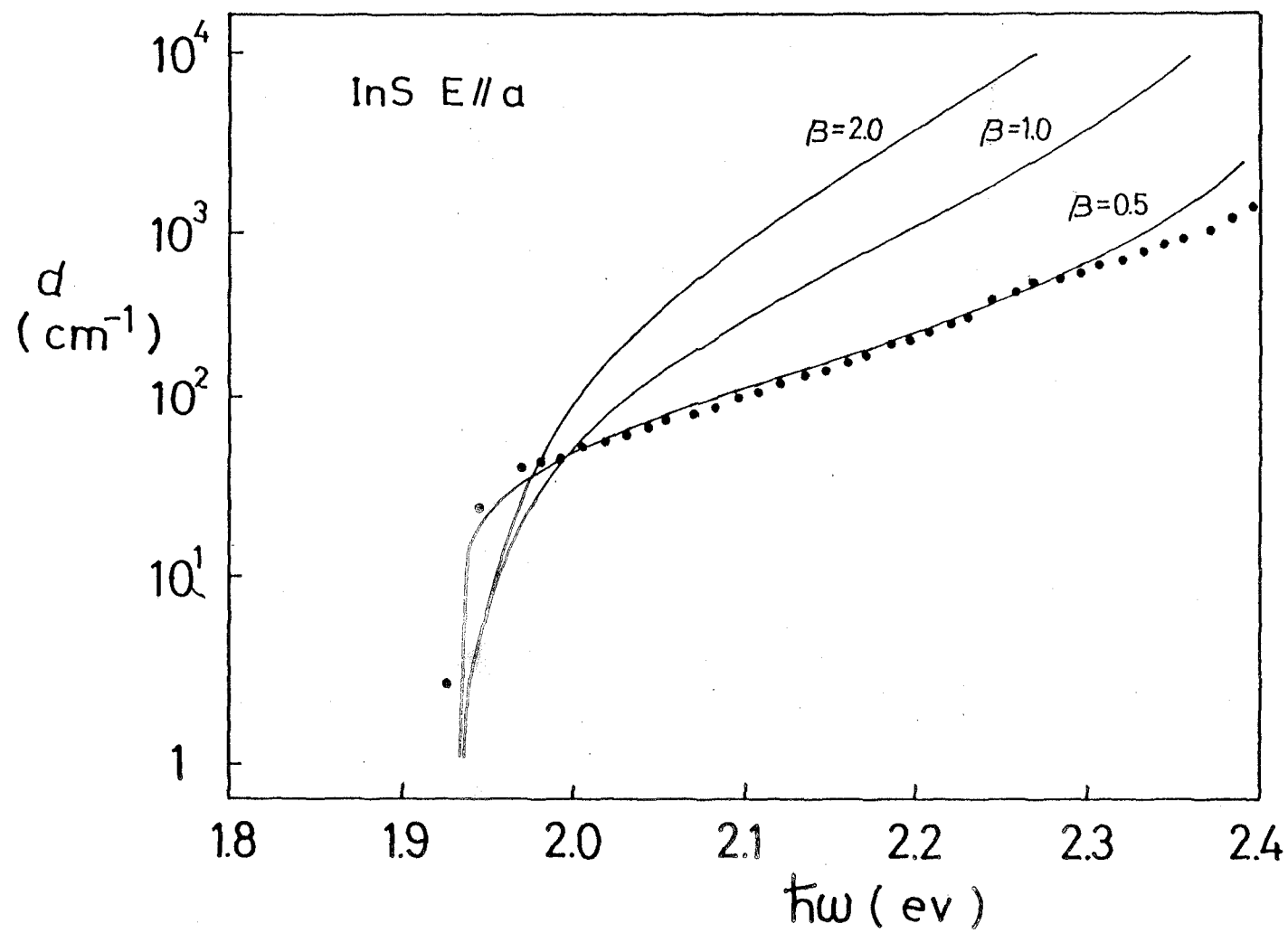


図1.4 許容間接遷移の理論式による a 偏光吸収係数のFitting

2.4 2-20 eV 領域における偏光反射率スペクトルと解析

高吸収係数域($>10^5 \text{ cm}^{-1}$)では吸収測定は困難であり、一般的な方法は、反射率を測定し、Kramers-Kronig(KK)解析法²⁴⁾により誘電関数を求めることである。この方法は誘電関数を知る簡単な方法であるが、広いエネルギー域の反射率データを必要とする。今回、2-5 eV 領域はタンゲステンランプと重水素ランプを、また4-20 eV 領域は極端紫外連続光源(UVSOR)をもちいて、InS結晶に対する2-20 eV 領域での偏光反射率を得た。UVSORは分子科学研究所(岡崎市)を利用した。UVSORでは電子軌道面内に偏光した光が得られる。すべての実験は垂直入射条件で行い、測定温度は室温である。

図15に測定結果を示してある。以下ではE||a, E||bの各偏光での反射率を各々、 R_a , R_b とする。反射スペクトルは、2-6, 6-11, 15-21 eV の3つのバンドからできている。6-11, 15-21 eV では R_a , R_b 共によく似たスペクトル概形となっている。2-6 eV バンドでは R_a , R_b の形が異なり、異方性が顕著である。 R_b は約2.6 eV に2つのピークを持つ巾の狭いバンド($\sim 0.7 \text{ eV}$ 巾)と、次に3.75-5.5 eV の巾の広いバンドからできている。 R_a は 2.95-5.55 eV にかけて、巾の広いバンドで、4 eV で反射率が落ちこんでいる。 R_b に較べると R_a の方が構造が少なく、反射率は全体になめらかである。

次に、これらの実験データに対してKK解析を行う。0-2 eV の反射率は、遠赤外域($0.006\text{-}0.12 \text{ eV}$)の反射率測定データ²³⁾を参考にし、図15を0 eV まで内挿した。20 eV 以上はStern法²⁷⁾により外挿した。この方法では、 $R(\omega)$ を、 $\omega > \omega_{ex}$ で

$$R(\omega) = R_{ex}(\omega_{ex}/\omega)^s \quad (2.4)$$

$$s > 0$$

と ω の巾で近似する。ここで、 ω_{ex} は実験データの高エネルギー側終端で、 R_{ex} は ω_{ex} での反射率データである。 s がパラメタになり、InSでは基礎吸収端が1.9 eV であるから、1.9 eV 付近で誘電関数の虚数部が0になる様に選んだ。E||a, E||bに対して、 s の値は各々0.68, 0.52であった。この様にして得られた誘電関数の実、虚数部 $\epsilon_r(\omega)$, $\epsilon_i(\omega)$ 、屈折率 $n(\omega)$ 、消衰係数 $k(\omega)$ を図16-17に示した。また、吸収係数 $\alpha(\omega)$ は、

$$\alpha(\omega) = \omega/c n(\omega) \cdot \epsilon_i(\omega) \quad (2.5)$$

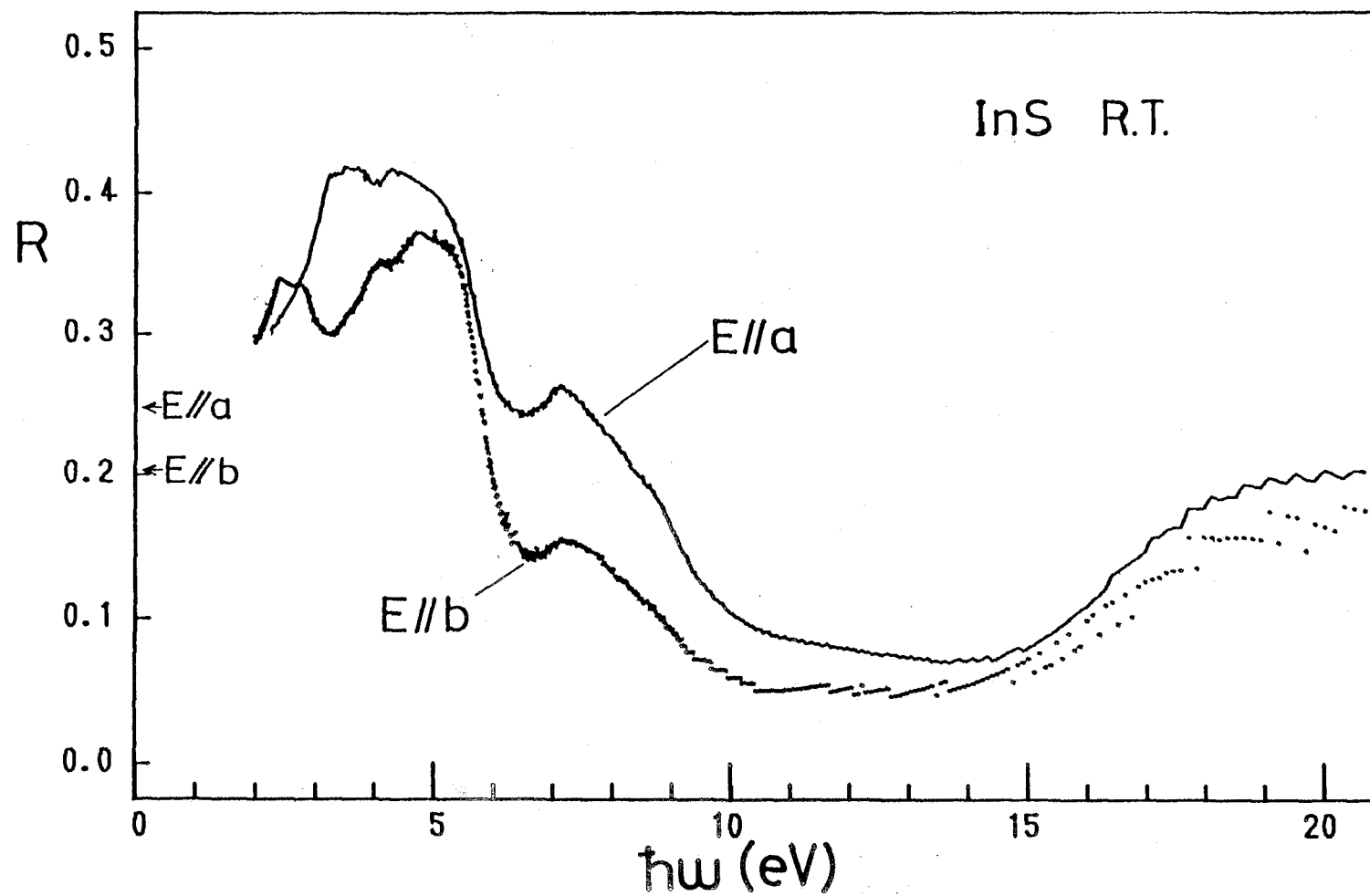


図15 2-21 eV領域の偏光反射率。縦軸上に遠赤外測定データからきめた0 eVでの反射率を記した。K-K変換では、0-2 eVの間はdataを内挿した。

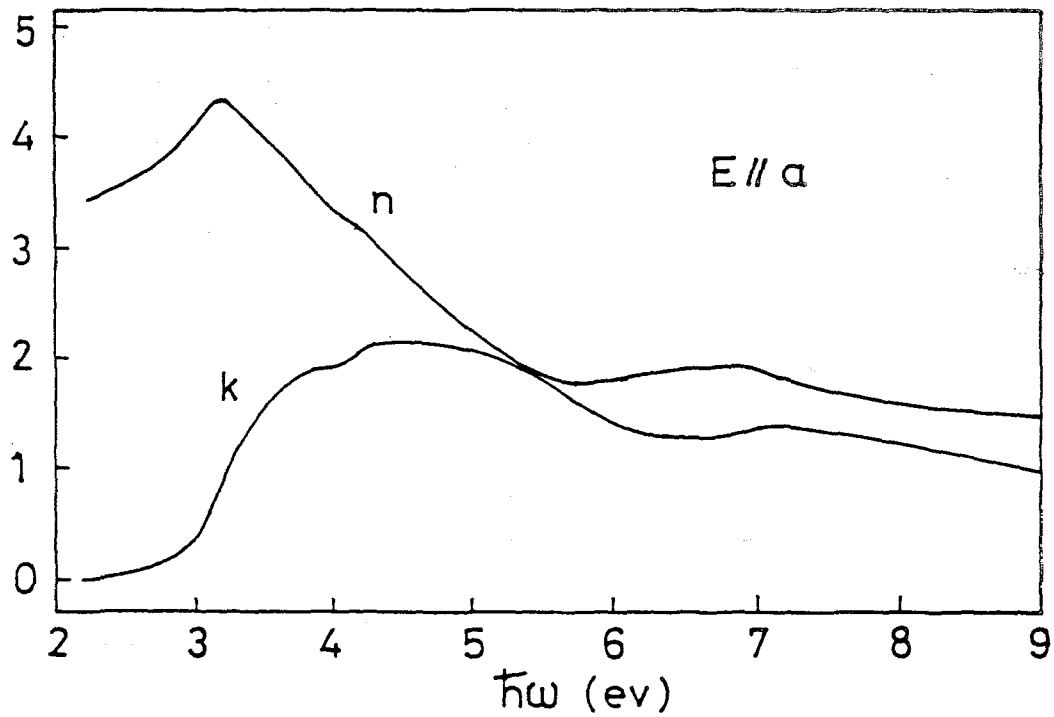
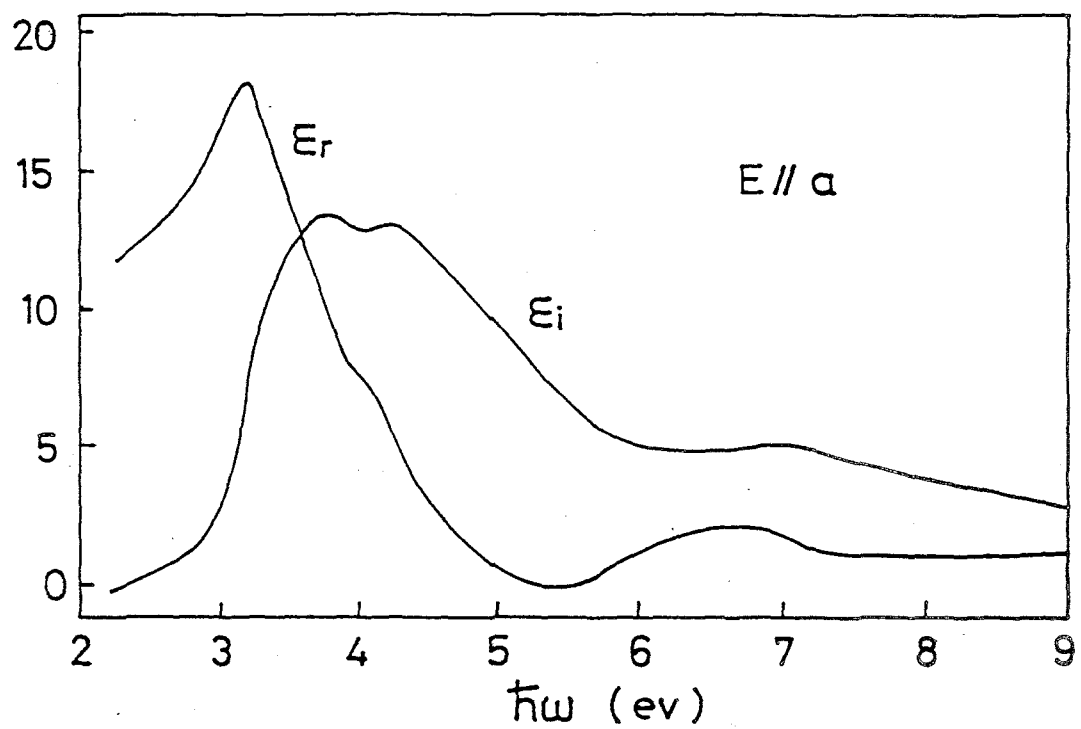


図16 $k-k$ 変換して得た a 偏光での、 ϵ_r 、 ϵ_i 、 n 、 k

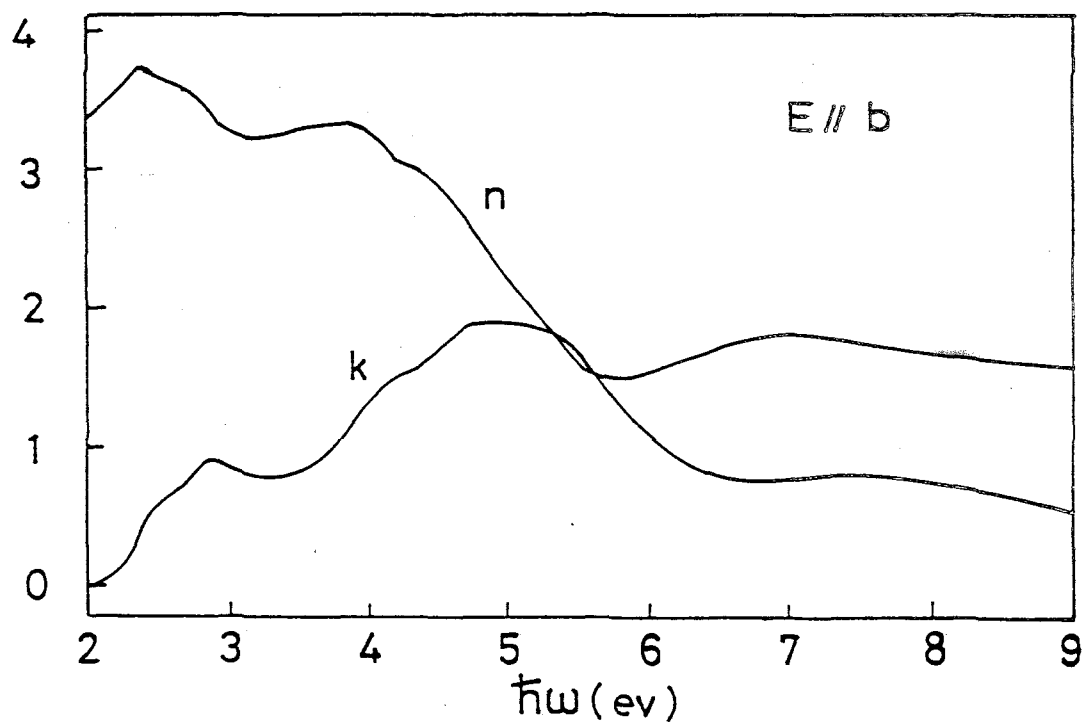
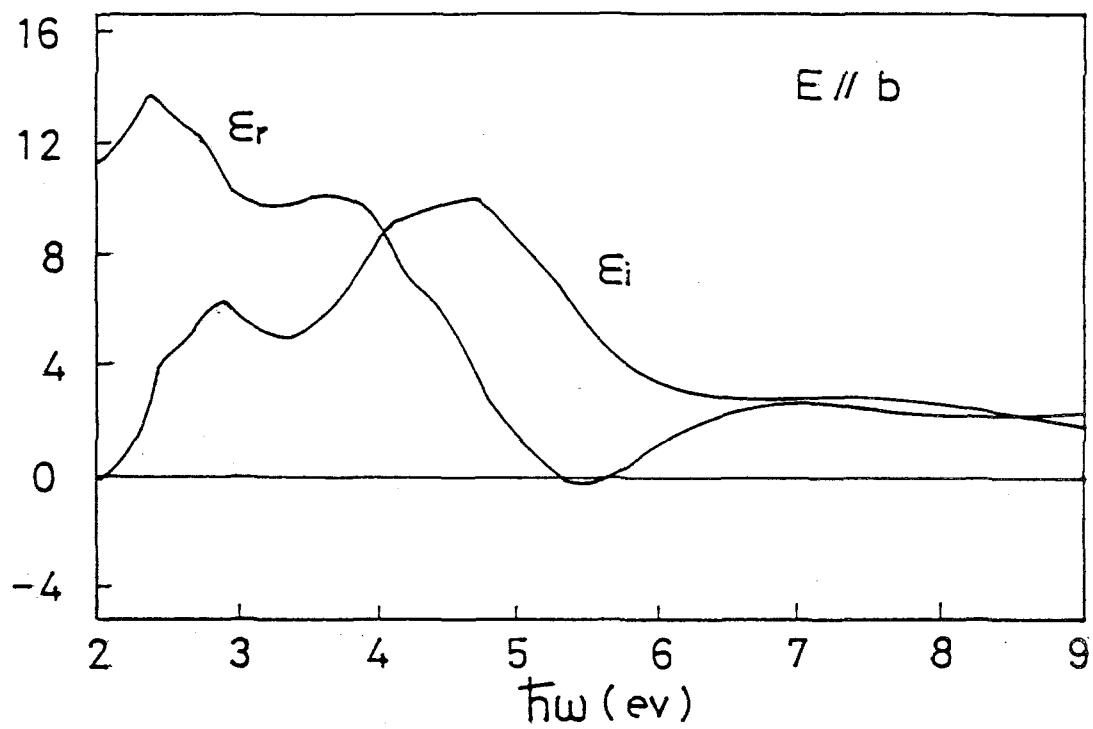


図17 $k-k$ 変換して得た b 偏光での、 ϵ_r 、 ϵ_i 、 n 、 k

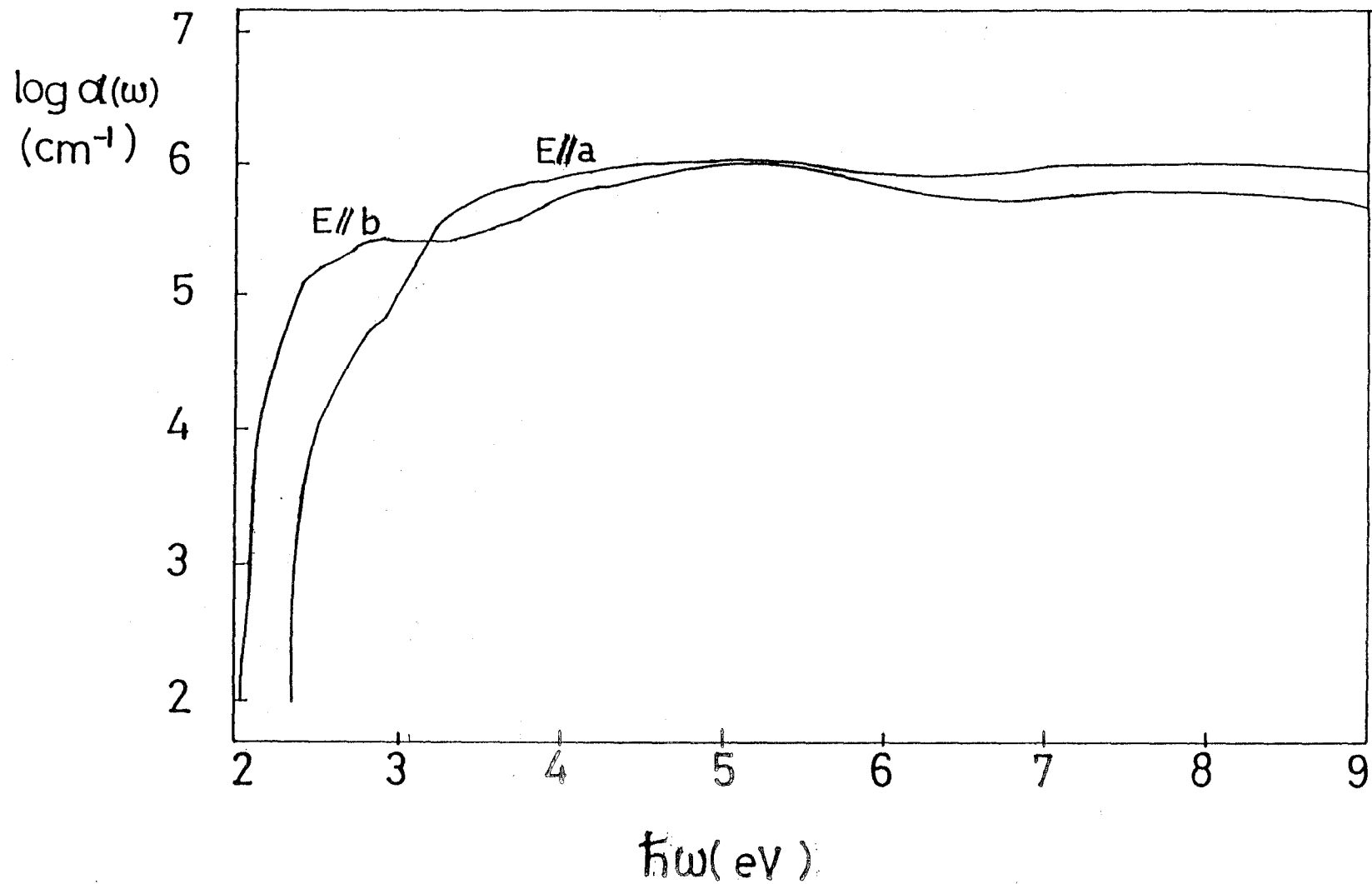


図18 k-k変換から得た偏光吸収係数

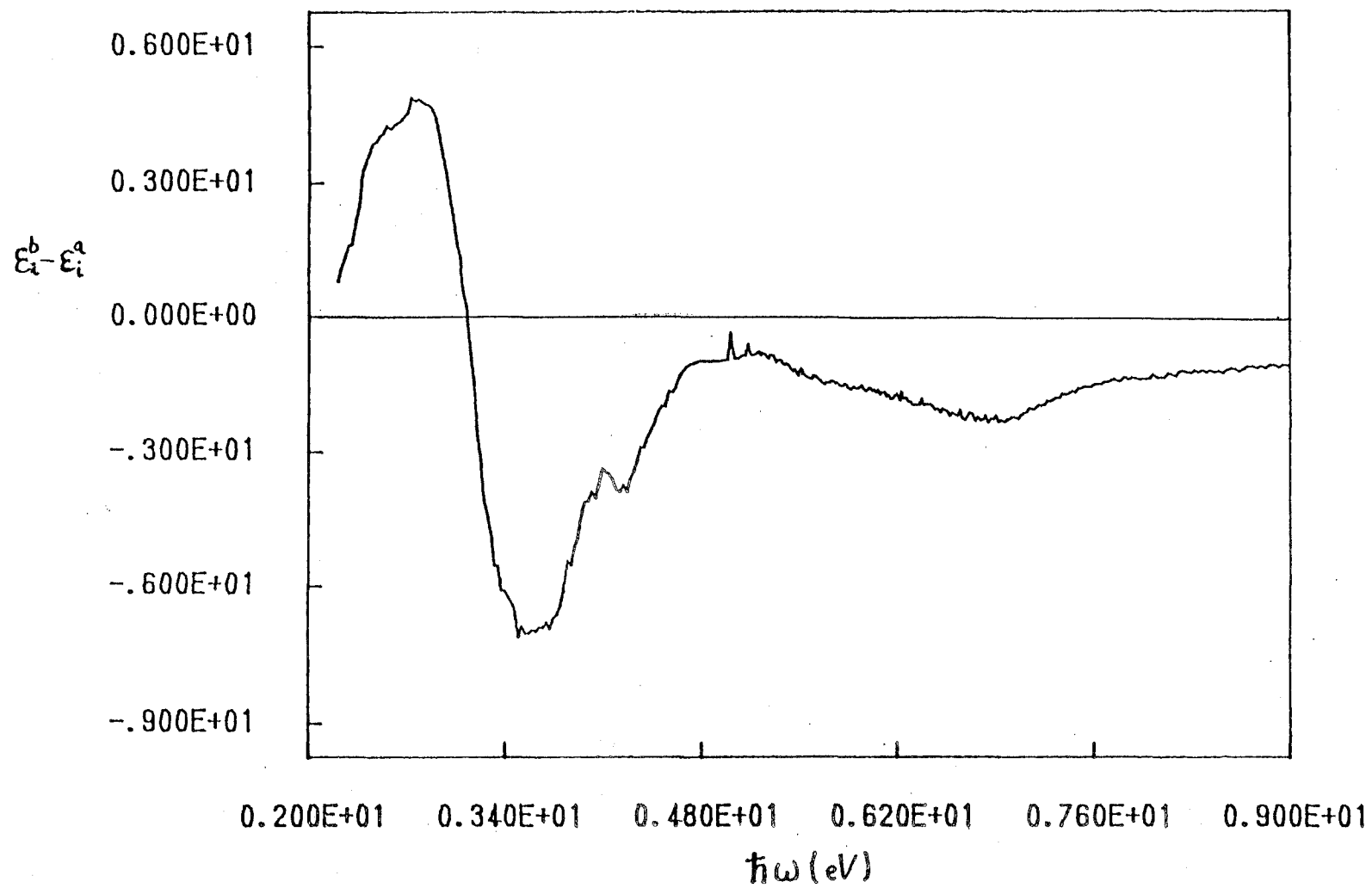


図19 誘電関数虚数部の差、 $\epsilon_i^b - \epsilon_i^a$ 、のプロット

で求められるので、これを図18に示してある。但し、 c は光速である。この図を見ると偏光吸収係数が3.2 eVで交差し、それ以下のエネルギー域ではb偏光吸収係数がa偏光のそれを上まはることがわかる。この特徴は直接測定された偏光吸収の結果（図11）ともよく一致しており、図11を外挿すると約3.3 eVで偏光吸収係数は交差する。

図16，図17の誘電関数の虚数部、 $\epsilon_i^a(\omega)$ ， $\epsilon_i^b(\omega)$ （ a ， b は偏光を示す）を見比べるとスペクトル形が極めて異なっており、吸収測定で明らかになった吸収端近傍の異方性のみならず、広いエネルギー範囲にわたって異方性が存在することがわかる。図19に $\epsilon_i^b(\omega) - \epsilon_i^a(\omega)$ をプロットしてあるが、光学的異方性を大局的に把握することが出来る。つまり、光学遷移が2-3.2 eVではb偏光で強く生じ、それ以上のエネルギー領域ではa偏光で強く生じると言える点である。

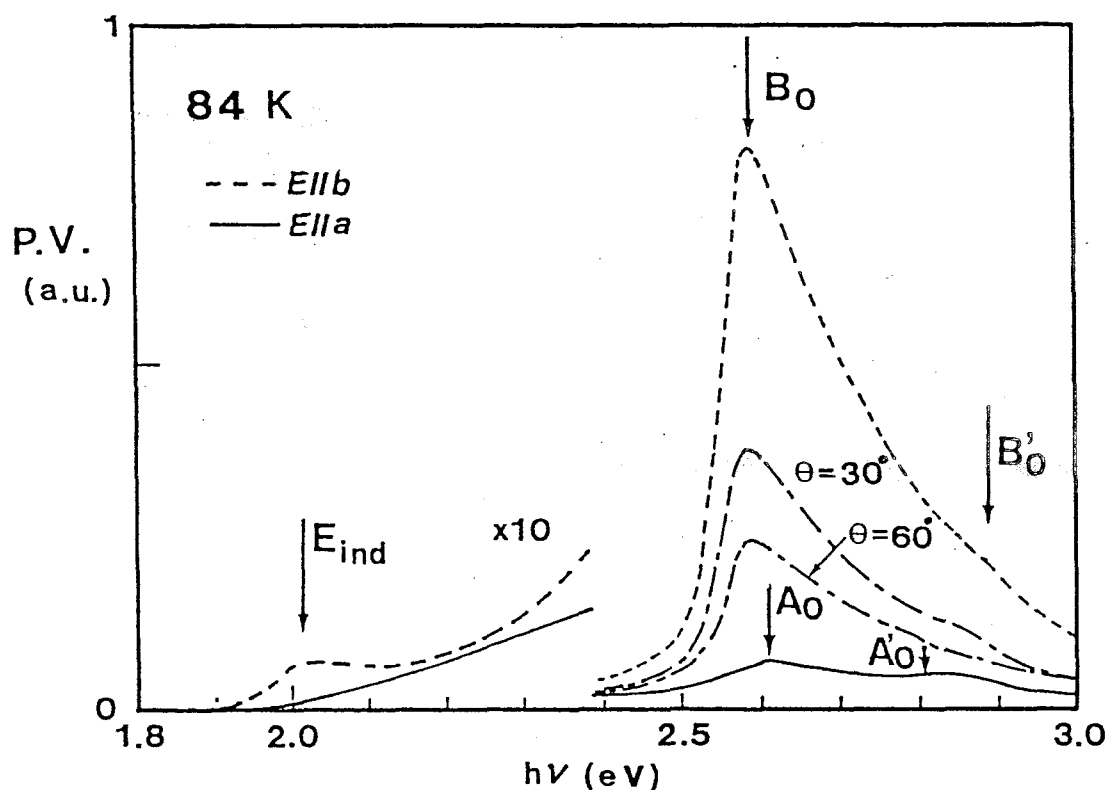


図20 Au-InSショットキーダイオードの光応答の角度依存性。 θ はb軸と照射光の電気ベクトルの角度である。遷移の構造は矢印で示しておいた。
B0は直接吸収端である

次に、個々の van Hove 特異点の異方性を、偏光光起電力(PPV)測定、偏光エレクトロリフレクタンス(PER)測定、偏光波長変調(PWLM)測定¹³⁾などで調べた。PPV, PER測定では Au-InS ショットキーダイオード²⁸⁾を用いた。但し、測定はタンゲステンランプのみで行ったので、エネルギー領域は2-3.5 eV である。図20に典型的なPPVスペクトルを示してある。2.0 eV の構造は間接基礎吸収端に対応するものである。b偏光で2.5 eV に大きな、鋭い立ち上がり(B_0 構造)があるが、これが直接吸収端に対応する。2.89 eV には弱い折れ曲がりがある(B'_0 構造)。照射光の偏光をb偏光から回転してゆくと B_0 , B'_0 のダブルット構造が消失し、新しいが弱い A_0 , A'_0 構造が現れる。 A_0 構造は B_0 構造より30 meV 高エネルギー側にある。 A'_0 構造は B'_0 構造より0.1 eV 低エネルギー側である。 A_0 構造の光起電力は B_0 より小さいが、光起電力が吸収係数に比例すると考えれば、図11の吸収係数から理解で

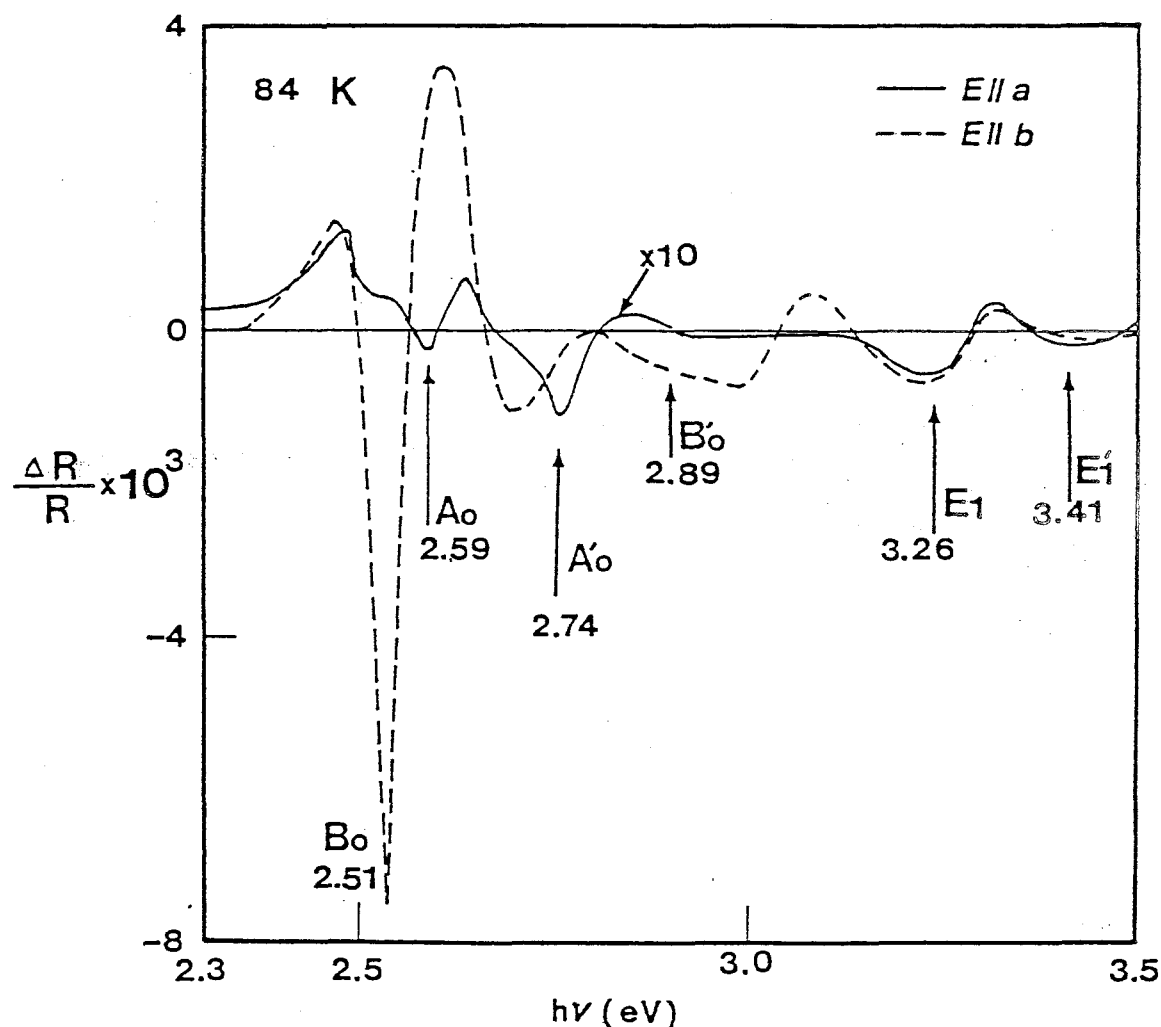


図21 Au-InSショットキーバリアの偏光エレクトロリフレクタンス。
矢印は、およその臨界点の位置を示している。遷移エネルギーを
eVで記してある。

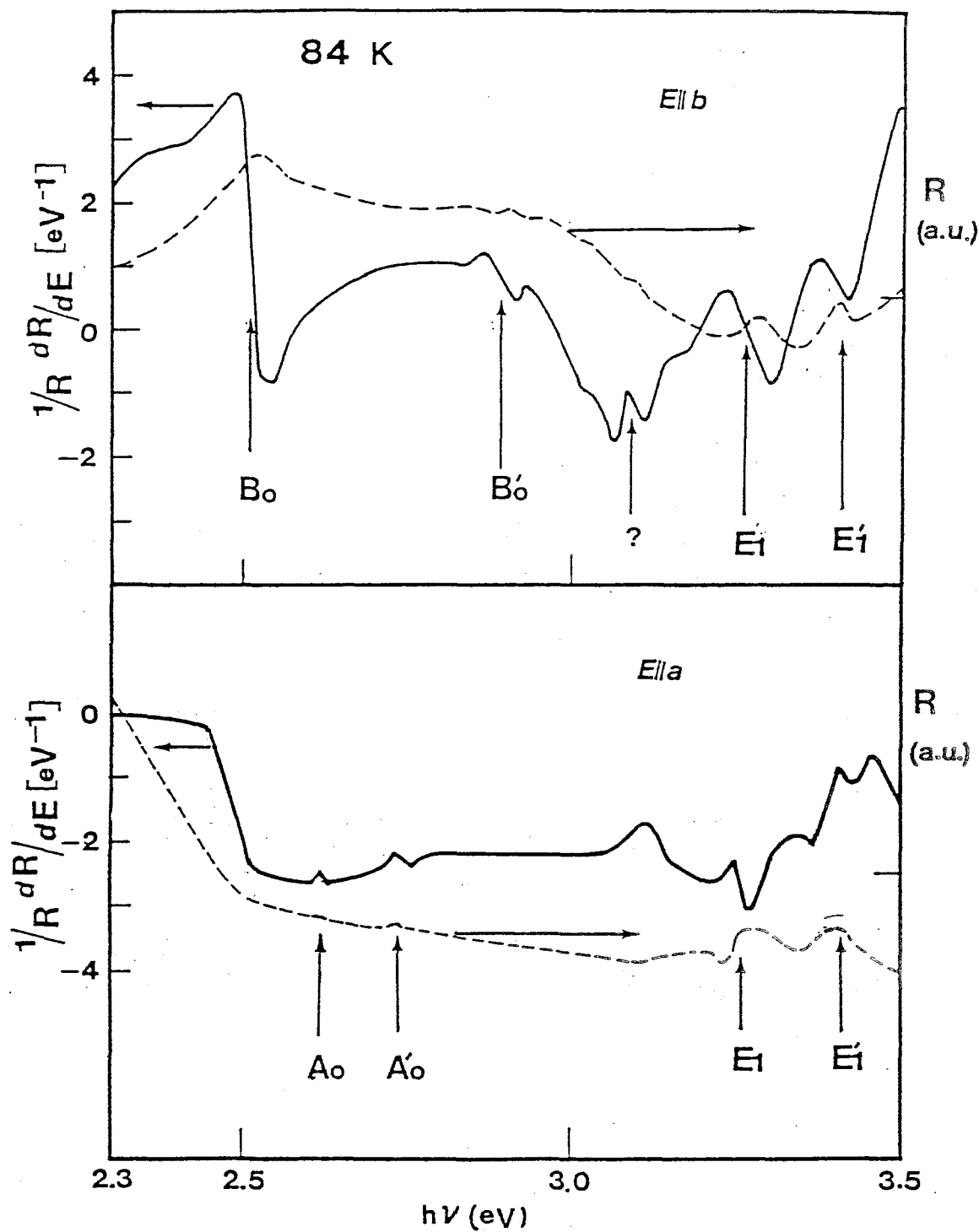


図2.2 波長変調スペクトルの偏光依存性。測定はas-grown InS単結晶の洗浄面で行われた。b, a 偏光に対して測定されたものを、各々、図中で上下に分けて描いた。実線が微分信号、波線が反射率を示す。但し、反射率は光源の分光特性で補正はしていない。

きる。同様のことがPERスペクトルにも表れている。光子エネルギー、2.3-3.5 eV のPERスペクトルを図21に示す。観測された構造の帯間遷移への同定は図中の矢印で示してある。これらの同定ではERスペクトルの特徴的なピークが、大まかには各帯間遷移のエネルギーに対応していると仮定している。B₀構造(2.51 eV)は最も強い構造でb偏光にのみ現れている。B₀'構造が2.89 eV に弱い折れ曲がりとして現れている。A₀, A₀' ダブルレットがa偏光の時のみ現れている。光起電力の場合と同じくA₀はB₀に比べて非常に弱い。A₀, A₀' ダブルレット、B₀, B₀' ダブルレットは、エネルギー位置、強度から考えて、異なる帯間遷移と考えられる。非偏光を用いた、以前の報告ではA₀'構造はB₀構造のshoulderとして観測されていたが、A₀, B₀'構造が見出されたのは今回が初めてである。この点をもう少し、調べる目的で行った PWLMスペクトル を 図22 に示している。やはり、B₀, B₀' ダブルレットがb偏光には現れるがa偏光に消失していることが、PER測定の場合と同様にわかる。A₀, A₀' ダブルレットはa偏光のみに現れている。光子エネルギー、3.2-3.5 eV 領域には、さらにいくつかの構造が、PERとPWLMの両スペクトルに対応しながら現れている。表1に以上の結果をまとめておく。

表 1 各種の偏光分光測定に観測された構造と偏光特性をまとめた。
各構造のエネルギー値はエレクトロレフレクタンス信号のピーク位置から決めた。

帯端のエネルギー (eV)		許容遷移となる偏光
E _{ind}	2.0	E//b
B ₀	2.51	E//b
B ₀ '	2.89	E//b
A ₀	2.59	E//a
A ₀ '	2.74	E//a
E ₁	3.26	E//a, E//b
E ₁ '	3.41	E//a, E//b

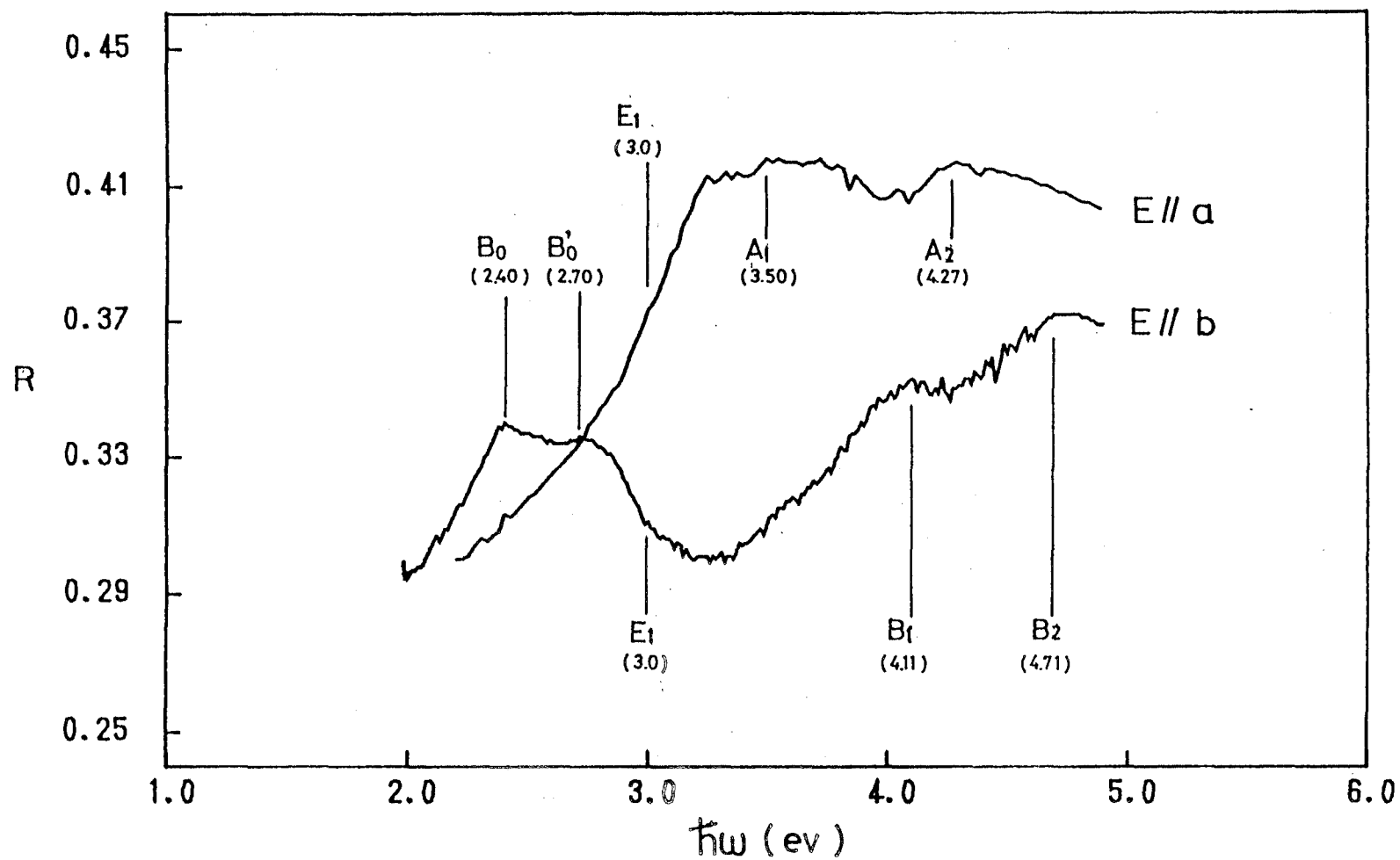


図23 2-5 eVに拡大した偏光反射率。ピーク構造を微分分光と対応づけた
各構造を英文字で記し、エネルギーをeVで示した

図23に、偏光反射率1-5 eV に拡大し、 $R(\omega)$ と微分信号にみられたピーク構造との対応を示しておいた。この様にして、a, b偏光での光学的異方性が、誘電関数スペクトル全般にも(図19)、個々の帯間遷移にも顕著に現れることが判った。

InSでは、2.2節で述べたように、In-In(cation-cation)結合とIn-S(cation-anion)結合があり、cation-anion結合だけがあるII-VI, III-V族化合物と全く異なっている。図3をみると、In-In結合は(011)面内でb軸方向に 23.4° 、c軸から傾いていることが判る。また、a軸とは完全に直交している。このことは、In-Inの結合状態から反結合状態への双極子遷移要素がb偏光の光には非ゼロでa偏光にはゼロとなることが考えられる。Phillipsによって提案された平均等極結合ギャップのスケーリング則²⁹⁾、 $E_h = 40x(\text{ボンド長, \AA})^{-2.5}$ をIn-Inボンドに適用すると、ボンド長 $2.806 \text{ \AA}$ で 3.03 eV と求められる。この値は、だいたいb偏光に光学遷移が強く生じる2-3.2 eV 領域の中に入っている。また、GaSeのバンド計算の示すところでは、最上位価電子帯と第1伝導帯はGa-Gaの結合、反結合状態の性質³⁰⁾をもっている。InSでも似たような事情があると推察される。以上のようなことから、In-In結合が基礎吸収端から $\sim 3.2 \text{ eV}$ までの構造を生じる原因になっていると考えられる。次に図21, 22を見ると、 E_1 , E_1' の構造が $3.3 \sim 3.5 \text{ eV}$ に表れている。上と同じ類推から次のような推察ができる。つまり、S-In-S結合が結合角 $93-99.7^\circ$ で、ほぼ(110)面上に存在する。正確には、少しc軸方向に引き込まれている。これらは $p_x + p_y$ 的性質をもつことが、結合角から考えて期待される。このことは、 E_1 , E_1' がa, bの面偏光に許容遷移となることを自然に説明しているように思える。しかしながら、直観的説明を一步進めて、詳しく、精密に説明するにはバンド構造に理論的考察を加え、実験と対照する必要があると考えられる。

2.5 結言

本章では、InS単結晶の作製法、結晶構造を簡単に説明し、吸収・反射測定の結果について述べた。それらの結果、見出されたことは以下のような点である。

- (1) 1.9-3.2 eV 領域での吸収測定を行い、基礎吸収端が間接遷移に基づくものであり、a, b各偏光に許容遷移と考えられる。吸収係数を各偏光で、理論式にfittingさせたところ、偏光による吸収係数の大きさの違いは、間接遷移に含まれる中間状態として

の垂直遷移が、a, b各偏光で、帯間エネルギー、遷移確率などを異にするためであるとして理解できる。また、吸収係数の光子エネルギー依存性の値 ($\beta=0.5$) は、価電子帯、伝導帯を3次元パラボリックバンドとしたときの値 ($\beta=2$) から大きくずれており、InSの価電子帯、伝導帯が強い異方性を持つことを示している。

- (2) 2-20 eV 領域での反射スペクトル測定からKK解析により、誘電関数を得た。a, b各偏光でスペクトル形は異なり、広い光子エネルギー域で異方性が存在することが見出された。また、誘電関数虚数部からみれば、2-3.2 eV 領域ではb偏光に光学的に活性で、それ以上ではa偏光に活性であると言える。さらに、個々の帯間遷移の異方性を、偏光微分分光法などで調べ、その同定を行った。

第3章 経験的擬ポテンシャル法によるInSの電子帯構造の計算

3.1 緒言

前章では、吸収・反射スペクトルなどの光学的基礎データを整えるとともに、いくつかのvon Hove特異点を明らかにし、また、帯間遷移のa,b各偏光に対する選択則、誘電関数などに、豊富な光学異方性がInSにあることを見出した。吸収測定的光子エネルギー依存性の解析から非3次元的電子帯の存在も考えられることを示した。実験結果の詳細な考察には、電子帯構造を基礎にして検討する必要があると考えられるが、これまでInS結晶の電子帯構造の理論計算は行われていない。

本研究では、種々のバンド計算法の中から、経験的擬ポテンシャル法(empirical pseudopotential method;EPM)³¹⁻³³⁾を用いることにした。この方法は多くの半導体・金属の物性を電子論的に説明することに成功しており、とくに光学的性質の解明には優れた方法である。計算技術の方からみれば、理論的枠組みが理解しやすく、パラメータは擬ポテンシャル以外になく見通しがよい。また、一度、パラメータが決定されると、バンド構造、誘電関数、電荷分布など、多くの物理量を系統的に求めることができる。

本章ではまず群論的考察を行い、続いてEPMによるバンド計算を行う。

3.2 群論的考察

3.2.1 バンド計算への群論的考察の有益性

バンド計算とは、原理的には時間に依存しないSchrödinger方程式、

$$H\Psi_n = E\Psi_n \quad (3.1)$$

を解いて、固有値 E_n 、固有関数 Ψ_n を求めることに帰着する。ハミルトニアン H は一電子近似³⁴⁾の立場で書くと、

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/2 + V(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

となる。計算に便利な様に $m=e=\hbar=1$ の原子単位(au)を用いた。一電子近似では、次の2点を仮定する。

(1) 原子系は電子系に較べると、その運動は静止しているとして考えられるので、分離して考える。(Born-Oppenheimer近似)

(2) 各々の電子は核と他の電子がつくる平均化されたポテンシャルの中を運動するとする。(原子におけるHartree,Hartree-Fock近似)

こうすれば、ハミルトニアン H は(3.2)式のように一電子の座標 $\mathbf{r}$,運動量 $\mathbf{p}$ のみの関数として表すことができる。

しかし、この様な簡単化を行っても、まだ(3.1)式を解くのは容易ではない。一方、ハミルトニアン $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ の中には結晶のもつ、空間的対称性が直接反映されており、この点に注目して考察すれば、数値計算することなく、群論的方法³⁵⁻³⁷⁾により、厳密に以下の様な事を知ることができる。

- (1) Brillouin域内の各 $\mathbf{k}$ 点での固有値の縮退度、
- (2) 各 $\mathbf{k}$ 点での波動関数の対称性、
- (3) 各 $\mathbf{k}$ 点での光学的双極子遷移に対する偏光を含む選択則、

などである。例えば、これらを応用すれば、ある $\mathbf{k}$ 点で固有値が縮退することが、群論的考察で予めわかれば、計算された固有値をみて、そのバンド計算の収束精度の判定材料にすることができる。(3)の選択則は、帯間遷移を同定するのに光子エネルギーだけでなく、偏光も考えて同定することができ、異方性結晶ではとくに有効である。

群論的方法を詳細に説明するには、たとえ使用する定理が群論としては初歩的なものであっても、かなりの数学的説明を必要とする。そこで、本章では、群論を道具として、バンド理論への適用法とその得られた結果について説明してゆく。

3.2.2 群論のInS結晶への適用と諸結果

群論のバンド理論への適用³⁸⁾とは、群論の言葉で言えば $\mathbf{k}$ 群の既約表現(小表現とよばれる)と指標表を求めることにつきる。この点について順次説明してゆく。

最初にInSの空間群と対称操作について述べる。図24に説明のため、再びInSの結晶構造を描いた。単位胞のBravais格子は直方格子になる。座標軸 x, y, z を結晶軸 a, b, c と平行に定める。格子単位ベクトル $(a, 0, 0), (0, b, 0), (0, 0, c)$ を $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ と記す。単位胞にはIn, S

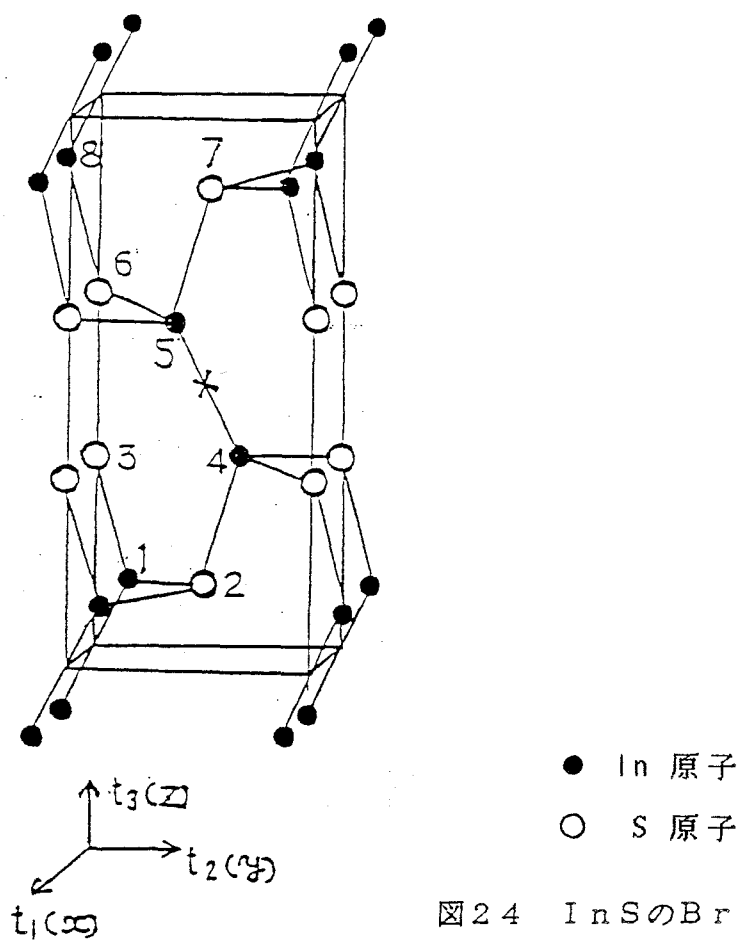


図24 InSのBravais格子と原子位置

表2 InS結晶中の原子位置

number	atom	x	y	z
1	In	0.0	0.125	0.121
2	S	0.5	0.495	0.145
3	S	0.0	-0.005	0.355
4	In	0.5	0.625	0.379
5	In	0.5	0.375	0.621
6	S	0.0	0.005	0.645
7	S	0.5	0.505	0.855
8	In	0.0	-0.125	0.879

表3 InS結晶の単位胞の格子定数と最近接原子間距離。

nInあるいはnSと表わしたnは等距離にある原子の数を示す。

distances	A
a	3.944
b	4.447
c	10.648
In-In	2.806
In-1S	2.553
In-2S	2.595
S-1S	3.088
S-4S	3.719

原子を4個ずつ含むが、各原子の位置を1~8で番号をつけ図中に記した。表2,3に原子位置と原子間距離を記しておいた。なお、格子ベクトルだけ移動して重なり合う原子は等価である。例えば(0.0, -0.125, 0.879)と(0.0, 0.875, 0.879)にあるIn原子、などである。InSの

表 4 空間群 D_{2h}^{19} の対称操作。

Operation	
E	identity
$\{C_{2x} 0\}$	$\pm\pi$ rotation about t_1
$\{C_{2y} \tau\}$	$\pm\pi$ rotation about t_2 and translation with τ
$\{C_{2z} \tau\}$	$\pm\pi$ rotation about t_3 and translation with τ
$\{I 0\}$	space inversion
$\{\sigma_x 0\}$	mirror plane $\perp t_1$
$\{\sigma_y \tau\}$	mirror plane $\perp t_2$ and translation with τ
$\{\sigma_z \tau\}$	mirror plane $\perp t_3$ and translation with τ

$$t_1 = (a, 0, 0); \quad t_2 = (0, b, 0); \quad t_3 = (0, 0, c)$$

$$\tau = (a/2, b/2, c/2)$$

空間群は D_{2h}^{19} で、点群の対称操作を表4にのせてある。空間群は点群と並進操作によって構成される。点群は D_{2h} である。考察を容易にするため、点群の対称操作の原点はIn(4)-In(5)結合の中点におく。点群には、恒等操作の他に、x,y,z軸回りの π 回転、鏡映操作及び反転操作がある。例えば C_{2x} 操作を行うと、原子の移動は、

$$(1 \rightleftharpoons 8), (2 \rightleftharpoons 7), (3 \rightleftharpoons 6), (4 \rightleftharpoons 5)$$

となり、各々In, S原子同士が重なる。(1 $\rightarrow$ 8)の移動を追ってみると、原子(1)の位置座標は表2から、(0.0, 0.125, 0.121)とわかり

$$C_{2x}(0.0, 0.125, 0.121) = (0.0, 0.875, 0.879),$$

$$(0.0, 0.875, 0.879) - t_2 = (0.0, -0.125, 0.879)$$

となり、(1 $\rightarrow$ 8)へIn原子が移り、重なる。同様に C_{2y} 操作を行うと、回転後、格子ベクトルだけでは同種原子が重なることが出来ず、半端な並進 $\tau = 1/2(t_1 + t_2 + t_3)$ が必要になる。これは、対称操作の原点を移しても消えることのない本質的なものである。 τ を含む

操作は4個ある (C_{2y} , C_{2z} , σ_y , σ_z)。このような半端な並進 τ を含む空間群は非共型 (non-symmorphic) であるとよび、 τ のない共型 (symmorphic) な空間群に較べて複雑で、 k 群を考察する時、とくに Brillouin 域境界で注意が必要となる。

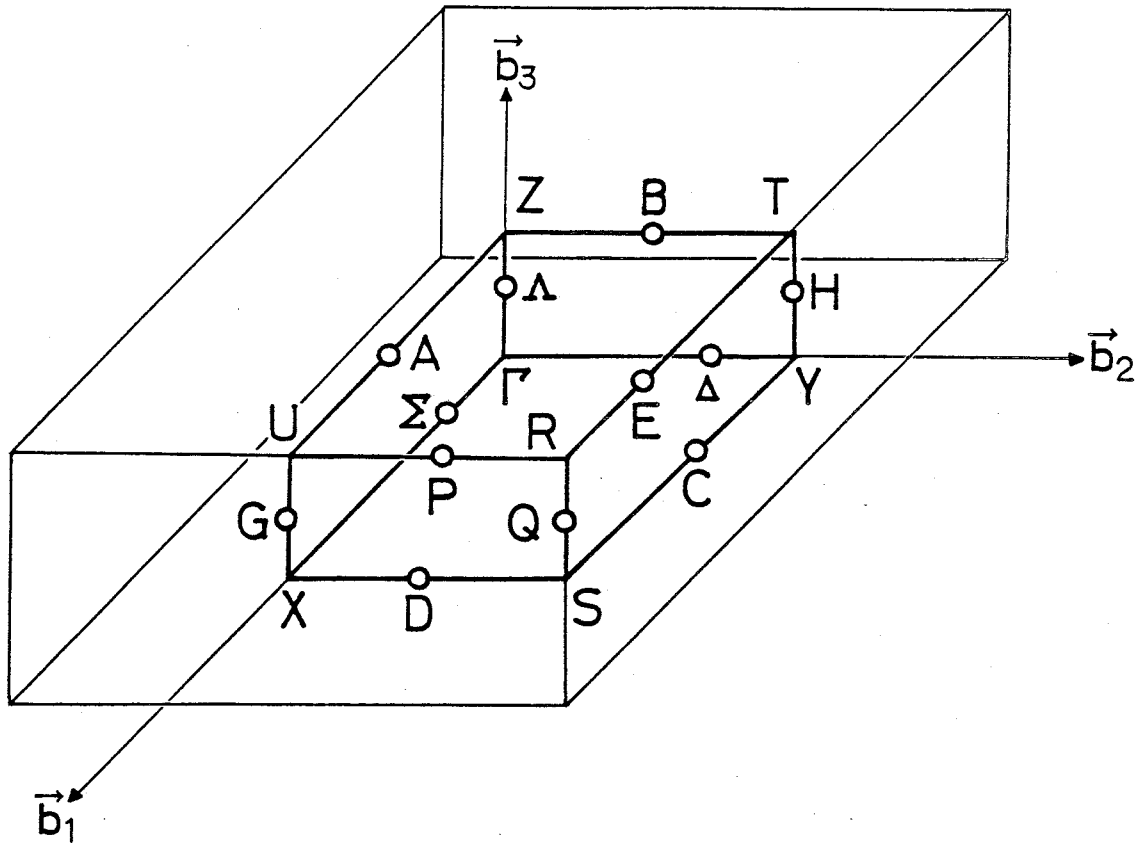


図25 InSの第1 Brillouin 域とその中の対称性の高い点の名称。
逆格子は単純直方格子である。

次に、図25にInSの逆格子の第1 Brillouin域を示した。逆格子ベクトル b_1, b_2, b_3 は、

$$b_1 = 2\pi(t_1^{-1}, 0, 0), \quad b_2 = 2\pi(t_2^{-1}, 0, 0), \quad b_3 = 2\pi(t_3^{-1}, 0, 0),$$

と与えられる。これらが、InSの直方格子に対して定まり、格子ベクトル、逆格子ベクトル、座標軸の間には、

$$b_1 \parallel t_1 \parallel x, \quad b_2 \parallel t_2 \parallel y, \quad b_3 \parallel t_3 \parallel z,$$

と、単純で明確な関係が規定されている。第1 Brillouin域の k は

$$k = p_1 b_1 + p_2 b_2 + p_3 b_3; \quad (-0.5 < p_i \leq 0.5),$$

と表すことができる。 k は Bloch 関数の良い量子数である。次に、 k 群を考える。 k 群は、

Brillouin域の k を不変に保つ対称操作によって構成される。従って、結晶の空間群の部分群になる。Bloch関数に対する考察から、逆格子ベクトル K だけ離れた k と $k+K$ も等しいとする。記号的に、

$$k \doteq k + K,$$

と書く。したがって、次のような k は等しい。 $(0.5, 0.0, 0.0)$ と $(-0.5, 0.0, 0.0)$ などである(図25のX点)。 Σ 線上の k 、

$$k = p_1 b_1; |p_1| < 0.5,$$

を取り上げて k 群をつくってみる。表4に示した点対称操作の中で、例えば、 C_{2y} は

$$C_{2y}k = -k,$$

となり、等しい k に移らず、 k を不変に保つ操作ではない。このようにして、

$$E, C_{2x}, \sigma_y, \sigma_z,$$

の4つの操作が k を不変に保つ。これが、群になっていることは群の4公理を満足していることを確かめればよい。例えば、

$$\sigma_y \sigma_z = C_{2x},$$

となり、積に関して閉じている、などである。以上で、 Σ 線上の k 群が定まった。対称操作の数のことを位数(g)といい、今の場合、 $g=4$ である。これからは、群論の一般的定理を用いて指標表を求める。

- (1) 既約表現の個数(n_r)は類の個数(n_c)に等しい。
- (2) 既約表現の次元(d_i)の2乗は位数(g)と次の関係がある。

$$\sum_i d_i^2 = g.$$

(3) 指標表(character table)は全ての行ベクトル、列ベクトルの各々の積に直交する。今の場合、 $n_r = n_c$ となり、既約表現の数は4個である。(2)から d_i は1次元であることがわかる。1次元の場合、指標がそのまま既約表現になる。このようにして実際に求めたものを表5の Σ のところに載せてある。(3)の関係が成立していることも、実際に積をつくれば容易にわかる。8個の高対称点 $\Gamma, X, Y, Z, S, T, U, R$ と12本の高対称線 $\Sigma, D, C, \Delta, A, P, E, B, \Lambda, G, Q, H$ で求めた指標表をすべて表5にのせておいた。ここで、詳細は省くが、Brillouin域境界では、 $D_{1/2}^{\pm}$ が半端な並進 τ を含むため、上の(1)~(3)だけでは指標表が求まらず、Herringの

表5 8個の高対称点と12本の対称線上で誘導された指標表。

k は $(\pi/a, \pi/b, \pi/c)$ の単位でしめしてある。 τ は半端な並進;
 $(a, b, c)/2$ である。

$\Gamma: k = (0, 0, 0)$, reality=1

	E	$\langle Q_x 0 \rangle$	$\langle Q_y \tau \rangle$	$\langle Q_z \tau \rangle$	$\langle I 0 \rangle$	$\langle Q_x 0 \rangle$	$\langle Q_y \tau \rangle$	$\langle Q_z \tau \rangle$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
Γ_3	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
Γ_4	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
Γ_5	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Γ_6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
Γ_7	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
Γ_8	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

$X: k = (1, 0, 0)$, reality=1, $t = (t, 0, 0)$

	E	$\langle E t \rangle$	$\langle \sigma_z \tau, \tau+t \rangle$	$\langle I 0, t \rangle$	$\langle C_{2x} \tau, \tau+t \rangle$	$\langle C_{2x} 0 \rangle$	$\langle C_{2x} t \rangle$	$\langle \sigma_y \tau, \tau+t \rangle$	$\langle \sigma_x 0, t \rangle$	$\langle C_{2y} \tau, \tau+t \rangle$
X_1	2	-2	0	0	0	2	-2	0	0	0
X_2	2	-2	0	0	0	-2	2	0	0	0

$Y: k = (0, 1, 0)$, reality=1, $t = (0, t, 0)$

	E	$\langle E t \rangle$	$\langle \sigma_z \tau, \tau+t \rangle$	$\langle I 0, t \rangle$	$\langle C_{2x} \tau, \tau+t \rangle$	$\langle \sigma_x 0 \rangle$	$\langle \sigma_x t \rangle$	$\langle C_{2y} \tau, \tau+t \rangle$	$\langle C_{2x} 0, t \rangle$	$\langle \sigma_y \tau, \tau+t \rangle$
Y_1	2	-2	0	0	0	2	-2	0	0	0
Y_2	2	-2	0	0	0	-2	2	0	0	0

$Z: k = (0, 0, 1)$, reality=1, $t = (0, 0, t)$

	E	$\langle E t \rangle$	$\langle \sigma_y \tau, \tau+t \rangle$	$\langle I 0, t \rangle$	$\langle C_{2y} \tau, \tau+t \rangle$	$\langle \sigma_x 0 \rangle$	$\langle \sigma_x t \rangle$	$\langle C_{2z} \tau, \tau+t \rangle$	$\langle C_{2x} 0, t \rangle$	$\langle \sigma_z \tau, \tau+t \rangle$
Z_1	2	-2	0	0	0	2	-2	0	0	0
Z_2	2	-2	0	0	0	-2	2	0	0	0

$U: k = (1, 0, 1)$, reality=1, $t = (2t, 0, t)$

	$\langle E 0 \rangle$	$\langle E t \rangle$	$\langle \sigma_z \tau, \tau+t \rangle$	$\langle C_{2x} 0, t \rangle$	$\langle \sigma_y \tau, \tau+t \rangle$	$\langle I 0 \rangle$	$\langle I t \rangle$	$\langle C_{2y} \tau, \tau+t \rangle$	$\langle \sigma_x 0, t \rangle$	$\langle C_{2z} \tau, \tau+t \rangle$
U_+	2	-2	0	0	0	2	-2	0	0	0
U_-	2	-2	0	0	0	-2	2	0	0	0

$S: k = (1, 1, 0)$, reality=1, $t = (2t, t, 0)$

	$\langle E 0 \rangle$	$\langle E t \rangle$	$\langle \sigma_y \tau, \tau+t \rangle$	$\langle C_{2x} 0, t \rangle$	$\langle \sigma_z \tau, \tau+t \rangle$	$\langle I 0 \rangle$	$\langle I t \rangle$	$\langle C_{2y} \tau, \tau+t \rangle$	$\langle \sigma_x 0, t \rangle$	$\langle C_{2z} 0, t \rangle$
S_+	2	-2	0	0	0	2	-2	0	0	0
S_-	2	-2	0	0	0	-2	2	0	0	0

$R: k = (1, 1, 1)$, reality=1, $t = (t, t, t)$

	$\langle E 0 \rangle$	$\langle E t \rangle$	$\langle C_{2y} \tau, \tau+t \rangle$	$\langle I 0, t \rangle$	$\langle \sigma_y \tau, \tau+t \rangle$	$\langle C_{2x} 0 \rangle$	$\langle C_{2x} t \rangle$	$\langle C_{2z} \tau, \tau+t \rangle$	$\langle \sigma_x 0, t \rangle$	$\langle \sigma_z \tau, \tau+t \rangle$
R_1	2	-2	0	0	0	2	-2	0	0	0
R_2	2	-2	0	0	0	-2	2	0	0	0

$T:k=(0,1,1)$, reality=3, $t=(0,2t,t_3)$

	E	$\langle \sigma_z \tau \rangle$	$\langle E t \rangle$	$\langle \sigma_z \tau + t \rangle$	$\langle C_{zx} 0 \rangle$	$\langle \sigma_y \tau \rangle$	$\langle C_{zx} t \rangle$	$\langle \sigma_y \tau + t \rangle$
T_1^+	1	1	-1	-1	1	i	-1	-i
T_2^+	1	-1	-1	i	1	-i	-1	i
T_3^+	1	i	-1	-i	-1	-i	1	i
T_4^+	1	-i	-1	i	-1	i	1	-i
T_1^-	1	1	-1	-i	1	i	-1	-i
T_2^-	1	-1	-1	i	1	-i	-1	i
T_3^-	1	i	-1	-i	-1	-i	1	i
T_4^-	1	-i	-1	i	-1	i	1	-i

$\langle I 0 \rangle$	$\langle C_{zz} \tau \rangle$	$\langle I t \rangle$	$\langle C_{zz} \tau + t \rangle$	$\langle \sigma_x 0 \rangle$	$\langle C_{zy} \tau \rangle$	$\langle \sigma_x t \rangle$	$\langle C_{zy} \tau + t \rangle$
1	i	-1	-i	1	i	-1	-i
1	-i	-1	i	1	-i	-1	i
1	i	-1	-i	-1	-i	1	i
1	-i	-1	i	-1	i	1	-i
-1	-i	1	i	-1	-i	1	i
-1	i	1	-i	-1	i	1	-i
-1	-i	1	i	1	i	-1	-i
-1	i	1	-i	1	-i	-1	i

x continued

$\Sigma:k=(\alpha,0,0)$, reality=1, $A=\exp(i\alpha\pi/2)$

	$\langle E 0 \rangle$	$\langle C_{zx} 0 \rangle$	$\langle \sigma_y \tau \rangle$	$\langle \sigma_z \tau \rangle$
Σ_1	1	1	A	A
Σ_2	1	1	-A	-A
Σ_3	1	-1	A	-A
Σ_4	1	-1	-A	A

$\Delta:k=(0,\alpha,0)$, reality=1, $A=\exp(i\alpha\pi/2)$

	$\langle E 0 \rangle$	$\langle C_{zy} \tau \rangle$	$\langle \sigma_x \tau \rangle$	$\langle \sigma_x 0 \rangle$
Δ_1	1	A	A	1
Δ_2	1	A	-A	-1
Δ_3	1	-A	A	-1
Δ_4	1	-A	-A	1

$\Lambda:k=(0,0,\alpha)$, reality=1, $A=\exp(i\alpha\pi/2)$

	$\langle E 0 \rangle$	$\langle C_{zz} \tau \rangle$	$\langle \sigma_x 0 \rangle$	$\langle \sigma_y \tau \rangle$
Λ_1	1	A	1	A
Λ_2	1	A	-1	-A
Λ_3	1	-A	1	-A
Λ_4	1	-A	-1	A

Table 5 continued

E:k=($\alpha, 1, 1$), reality=3, $t=(0, 2t_1, t_2)$, $A=\exp(i\alpha\pi/2)$

	$\langle E 0\rangle$	$\langle E t\rangle$	$\langle \sigma_z \tau\rangle$	$\langle \sigma_z \tau+t\rangle$	$\langle \sigma_y \tau\rangle$	$\langle \sigma_y \tau+t\rangle$	$\langle C_{zz} 0\rangle$	$\langle C_{zz} t\rangle$
E_1	1	-1	A	-A	A	-A	1	-1
E_2	1	-1	-A	A	-A	A	1	-1
E_3	1	-1	-A	A	A	-A	-1	1
E_4	1	-1	A	-A	-A	A	-1	1

B:k=(0, $\alpha, 1$), reality=3, $t=(0, 0, t_2)$, $A=\exp(i\alpha\pi/2)$

	$\langle E 0\rangle$	$\langle E t\rangle$	$\langle \sigma_z \tau\rangle$	$\langle \sigma_z \tau+t\rangle$	$\langle \sigma_x 0\rangle$	$\langle \sigma_x t\rangle$	$\langle C_{zz} \tau\rangle$	$\langle C_{zz} \tau+t\rangle$
B'	1	-1	A	-A	1	-1	A	-A
B''	1	-1	-A	A	1	-1	-A	A
B'''	1	-1	-A	A	-1	1	A	-A
B''''	1	-1	A	-A	-1	1	-A	A

H:k=(0, 1, α), reality=3, $t=(0, t_1, 0)$, $A=\exp(i\alpha\pi/2)$

	$\langle E 0\rangle$	$\langle E t\rangle$	$\langle \sigma_x 0\rangle$	$\langle \sigma_x t\rangle$	$\langle \sigma_y \tau\rangle$	$\langle \sigma_y \tau+t\rangle$	$\langle C_{zz} \tau\rangle$	$\langle C_{zz} \tau+t\rangle$
H'	1	-1	1	-1	A	-A	A	-A
H''	1	-1	1	-1	-A	A	-A	A
H'''	1	-1	-1	1	-A	A	A	-A
H''''	1	-1	-1	1	A	-A	-A	A

A:k=($\alpha, 0, 1$), reality=1, $t=(0, 0, t_2)$

	$\langle E 0\rangle$	$\langle E t\rangle$	$\langle \sigma_z \tau, \tau+t\rangle$	$\langle C_{zz} 0, t\rangle$	$\langle \sigma_y \tau, \tau+t\rangle$
A_1	2	-2	0	0	0

G:k=(1, 0, α), reality=1, $t=(t_1, 0, 0)$

	$\langle E 0\rangle$	$\langle E t\rangle$	$\langle \sigma_x 0, t\rangle$	$\langle C_{zz} \tau, \tau+t\rangle$	$\langle \sigma_y \tau, \tau+t\rangle$
G_1	2	-2	0	0	0

P:k=(1, $\alpha, 1$), reality=1, $t=(2t_1, 0, t_2)$

	$\langle E 0\rangle$	$\langle E t\rangle$	$\langle C_{zz} \tau, \tau+t\rangle$	$\langle \sigma_z \tau, \tau+t\rangle$	$\langle \sigma_x 0, t\rangle$
P_1	2	-2	0	0	0

Q:k=(1, 1, α), reality=1, $t=(2t_1, t_2, 0)$

	$\langle E 0\rangle$	$\langle E t\rangle$	$\langle C_{zz} \tau, \tau+t\rangle$	$\langle \sigma_x 0, t\rangle$	$\langle \sigma_y \tau, \tau+t\rangle$
Q_1	2	-2	0	0	0

D:k=(1, $\alpha, 0$), reality=1, $t=(t_1, 0, 0)$

	$\langle E 0\rangle$	$\langle E t\rangle$	$\langle C_{zz} \tau, \tau+t\rangle$	$\langle \sigma_z \tau, \tau+t\rangle$	$\langle \sigma_x 0, t\rangle$
D_1	2	-2	0	0	0

C:k=($\alpha, 1, 0$), reality=1, $t=(0, t_2, 0)$

	$\langle E 0\rangle$	$\langle E t\rangle$	$\langle C_{zz} 0, t\rangle$	$\langle \sigma_y \tau, \tau+t\rangle$	$\langle \sigma_z \tau, \tau+t\rangle$
C_1	2	-2	0	0	0

Table 5 continued

方法によった。表5からわかることは次のようなことである。

- (1) Brillouin域内 ($\Gamma, \Sigma, \Delta, \Lambda$) ではすべて1次元表現となった。従って、スピンを除いて、固有値の縮退はない。
- (2) Brillouin域境界面上では、E, B, H, Tを除いた全てが2次元表現となる。これらは、映進面 ($\{\sigma_y | \tau\}, \{\sigma_z | \tau\}$) とらせん軸 ($\{C_{2y} | \tau\}, \{C_{2z} | \tau\}$) によるバンドの合体 (sticking together of the band) が生じたものである。もし、 τ がない共型な群ならば1次元表現になる。E, B, H, T は1次元表現であるが、複素数を含む表現となっているので、時間反転対称性を考慮すると、複素共役な表現 (T_1 と T_1^* など) が縮重する。(3.2)式のハミルトニアンでは、外部磁場を考えていないので、時間反転対称性が成立する。従って、境界面上では、E, B, H, T, も含めて、すべて固有値は2重に縮重する。なお、表5でRealityとあるのは、時間反転対称性を加えたとき、縮重が生じないものを1、生じるものを3としてある。また、ベクトル μ は、Herringの方法で、新しく法をつくる時に用いた付加並進ベクトルである。

さらに、指標表から、共立関係と光学電気双極子遷移に対する選択則を求めた。それらを表6, 7にまとめておいた。表7をみると、X, R, U, S点で2本以上の偏光に同時に許容遷移となるが、他の点では、各偏光に対して選択則が生じる。このことは斜方晶系という、InSの低い対称性に基づく。

表 6 共立関係

X_1	X_2	Y_1	Y_2	Z_1	Z_2
$\Sigma_1 + \Sigma_2$	$\Sigma_3 + \Sigma_4$	$\Delta_1 + \Delta_4$	$\Delta_2 + \Delta_3$	$\Lambda_1 + \Lambda_3$	$\Lambda_2 + \Lambda_4$

Γ_1^+	Γ_2^+	Γ_3^+	Γ_4^+	Γ_1^-	Γ_2^-	Γ_3^-	Γ_4^-
Σ_1	Σ_3	Σ_2	Σ_4	Σ_2	Σ_4	Σ_1	Σ_3
Δ_1	Δ_2	Δ_4	Δ_3	Δ_2	Δ_1	Δ_3	Δ_4
Λ_1	Λ_4	Λ_3	Λ_2	Λ_2	Λ_3	Λ_4	Λ_1

Z_1	Z_2	Y_1	Y_2	R_1	R_2
${}^2B' + {}^1B'$	${}^2B'' + {}^1B''$	${}^2H' + {}^1H'$	${}^2H'' + {}^1H''$	$E_1 + E_2$	$E_3 + E_4$

T_1^+	T_2^+	T_3^+	T_4^+	T_1^-	T_2^-	T_3^-	T_4^-
E_1	E_2	E_4	E_3	E_1	E_2	E_4	E_3
${}^2B'$	${}^1B'$	${}^1B''$	${}^2B''$	${}^1B''$	${}^2B''$	${}^2B'$	${}^1B'$
${}^2H'$	${}^1H'$	${}^2H''$	${}^1H''$	${}^1H''$	${}^2H''$	${}^1H'$	${}^2H'$

表 7 光学双極子遷移の選択則

initial state	accessible final state		
	$E//t_1$	$E//t_2$	$E//t_3$
Γ_1'	Γ_3'	Γ_2'	Γ_4'
Γ_2'	Γ_4'	Γ_1'	Γ_3'
Γ_3'	Γ_1'	Γ_4'	Γ_2'
Γ_4'	Γ_2'	Γ_3'	Γ_1'
Y_1 Y_2	Y_2 Y_1		
X_1 X_2		X_2 X_1	X_2 X_1
Z_1 Z_2	Z_2 Z_1		
U^+	U^+	U^+	U^+
S^+	S^+	S^+	S^+
R_1 R_2		R_2 R_1	R_2 R_1
T_1'	T_1'	T_3'	T_4'
T_2'	T_2'	T_4'	T_3'
T_3'	T_3'	T_1'	T_2'
T_4'	T_4'	T_2'	T_1'
Σ_1	Σ_1	Σ_2	Σ_3
Σ_2	Σ_2	Σ_3	Σ_1
Σ_3	Σ_3	Σ_2	Σ_1
Σ_4	Σ_4	Σ_1	Σ_2
Δ_1	Δ_2	Δ_1	Δ_4
Δ_2	Δ_4	Δ_2	Δ_3
Δ_3	Δ_1	Δ_3	Δ_2
Δ_4	Δ_2	Δ_4	Δ_1
Λ_1	Λ_4	Λ_2	Λ_1
Λ_2	Λ_3	Λ_4	Λ_2
Λ_3	Λ_2	Λ_1	Λ_3
Λ_4	Λ_1	Λ_2	Λ_4
E_1	E_1	E_4	E_3
E_2	E_2	E_3	E_4
E_3	E_3	E_2	E_1
E_4	E_4	E_1	E_2
$^2B'$	$^1B''$	$^2B'$	$^1B'$
$^1B'$	$^2B''$	$^1B'$	$^2B'$
$^2B''$	$^1B'$	$^2B''$	$^2B'$
$^1B''$	$^2B'$	$^1B''$	$^2B''$
$^2H'$	$^1H''$	$^1H'$	$^2H'$
$^1H'$	$^2H''$	$^2H'$	$^1H'$
$^2H''$	$^1H'$	$^1H''$	$^2H''$
$^1H''$	$^2H'$	$^2H''$	$^1H'$

3.3 経験的擬ポテンシャル法によるバンド計算

3.3.1 擬ポテンシャルと経験的擬ポテンシャル

前節でも述べたが、一電子近似でSchrödinger方程式は

$$(-\Delta/2 + V(r)) \Psi = E \Psi \quad (3.3)$$

となる。 $V(r)$ には、結晶を構成している核と電子からの寄与が含まれている。従って、固有値 E のなかには、価電子以外に殻電子の固有値も含まれている。殻電子は原子の近くに局在しているために、その波動関数は単一原子の場合と同様、殻領域で激しく振動していると考えられる。価電子の波動関数は殻電子のそれと直交関係を満たすためにはやはり、殻領域で激しく振動することになる。この様子を、平面波で価電子の波動関数を展開して表そうとすると、平面波が“スーム”な関数であるから、展開の収束は悪いことが容易に予測できる。そこで、吾々は価電子のみの固有値、固有関数を知りたいのだとすれば、

(1) 殻電子の固有値、固有関数は求まらなくてよい。

(2) その代わり、価電子に対してのみ正しい固有値を与える有効ポテンシャル（擬ポテンシャル、 $V_{ps}(r)$ ）を考え、 $V(r) \rightarrow V_{ps}(r)$ と置き替える、

と考えるのが擬ポテンシャル法である。殻電子波動関数との直交化が避けられたので、価電子波動関数は殻領域で振動する必要がなく“スーム”な関数と考えられる。これを擬波動関数とよぶ。また、その様な波動関数を与える $V_{ps}(r)$ は十分に弱いという性質を持つ。擬ポテンシャルの解析的表式が種々導かれているが、これをパラメータ化し、実験データと合うようにfittingするのが経験的擬ポテンシャル法³³⁾である。

平面波で擬波動関数 $\Psi_{ps}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ を展開する。

$$\Psi_{ps}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}_L} C_L \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_L) \cdot \mathbf{r}] \quad (3.4)$$

係数 C_L はこれから決定される未知数である。 $\mathbf{K}$ は逆格子ベクトルである。これを(3.3)式に代入すると次の永年方程式が得られる。

$$\det | [1/2(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2 - E(\mathbf{k})] \delta_{mn} + V_{ps}^{m \cdot n} | = 0 \quad (3.5)$$

但し、

$$\begin{aligned} V_{ps}^{m \cdot n} &\equiv V_{ps}(\mathbf{q}) \\ &= 1/\Omega \int_{\text{unit cell}} V_{ps}(\mathbf{r}) \exp [-i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}, \end{aligned}$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{K}_m - \mathbf{K}_n \quad (3.6)$$

Ω は単位胞体積である。また、 δ_{mn} は

$$\delta_{mn} \equiv 1/\Omega \int_{\text{unit cell}} \exp[-i(\mathbf{K}_m - \mathbf{K}_n) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} = \begin{cases} 1 & m=n \\ 0 & m \neq n \end{cases} \quad (3.7)$$

の性質をもち、 $V_{ps}^{m,n}$ は $V_{ps}(\mathbf{r})$ のフーリエ変換されたものである。いま、単位胞に L 個の原子があり、 $V_{ps}(\mathbf{r})$ が各原子からの重ね合わせで書けるとすると、

$$V_{ps}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^L V_{ps}^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i) \quad (3.8)$$

となる。ここで、 V_{ps}^i は単位胞中の i 番目の原子の擬ポテンシャル、 $\mathbf{r}_i$ は単位胞中の原子位置ベクトル、 $\mathbf{R}_j$ は並進ベクトルである。 $\sum_i$ が単位胞の中での和、 $\sum_j$ が結晶全体にわたる和を示している。(3.8)を(3.6)に代入し、変形すると

$$\begin{aligned} V_{ps}^{m,n} &= \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^L 1/\Omega \int_{\text{unit cell}} V_{ps}^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= 1/L \sum_{i=1}^L \exp(i\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{q}) V_{ps}^i(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (3.9)$$

となる。但し、

$$V_{ps}^i(\mathbf{q}) = L/\Omega \int_{\text{unit cell}} V_{ps}^i(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.10)$$

で、単位胞中 i 番目原子の擬ポテンシャルのフーリエ変換である。これは原子形状因子 (atomic form factor) と呼ばれる。また、 $\exp(i\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{q})$ は、単位胞中の原子位置によって生じる位相因子である。(3.9)式は自然に、結晶中の原子配置の構造 (幾何学的性質) と結晶構成原子の擬ポテンシャルの積として、個々の結晶の性質が反映している。

InS結晶では対称中心があるため、位相因子 $\exp(i\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{q})$ に対して $\exp(-i\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{q})$ が存在し、そのため(3.9)は簡単になり、

$$V_{ps}^{m,n}(\mathbf{q}) = 2/L \sum_{i=1}^{L/2} \cos(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{q}) V_{ps}^i(\mathbf{q}) \quad (3.11)$$

と実数となる。さらに擬ポテンシャルが球対称だと仮定すれば、

$$V_{ps}^i(\mathbf{q}) = V_{ps}^i(q) \quad (3.12)$$

となる。この $V_{ps}(q)$ として、パラメータ化された内挿式、

$$V_{ps}^i(q) = a_1^i (q^2 - a_i^2) / \exp[a_i^3 (q^2 - a_i^4) + 1] \quad (3.13)$$

を用いる。 $a_1^i \sim a_4^i$ まで4個のパラメータをもつ。この内挿式はAnimaluとHeine³⁹⁾による

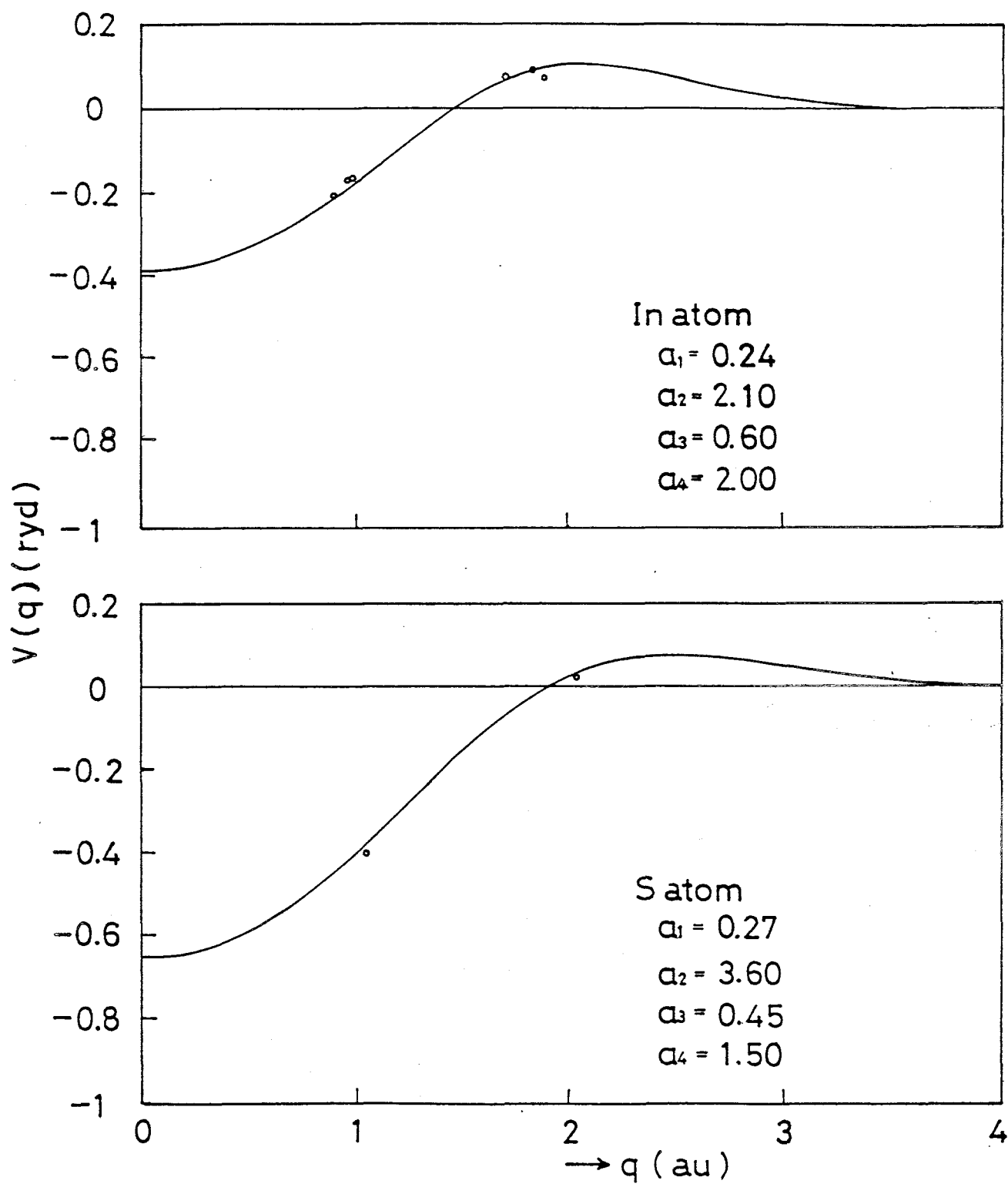


図 2.6 In, S 原子形状因子の内挿曲線。用いたパラメタも記しておいた。

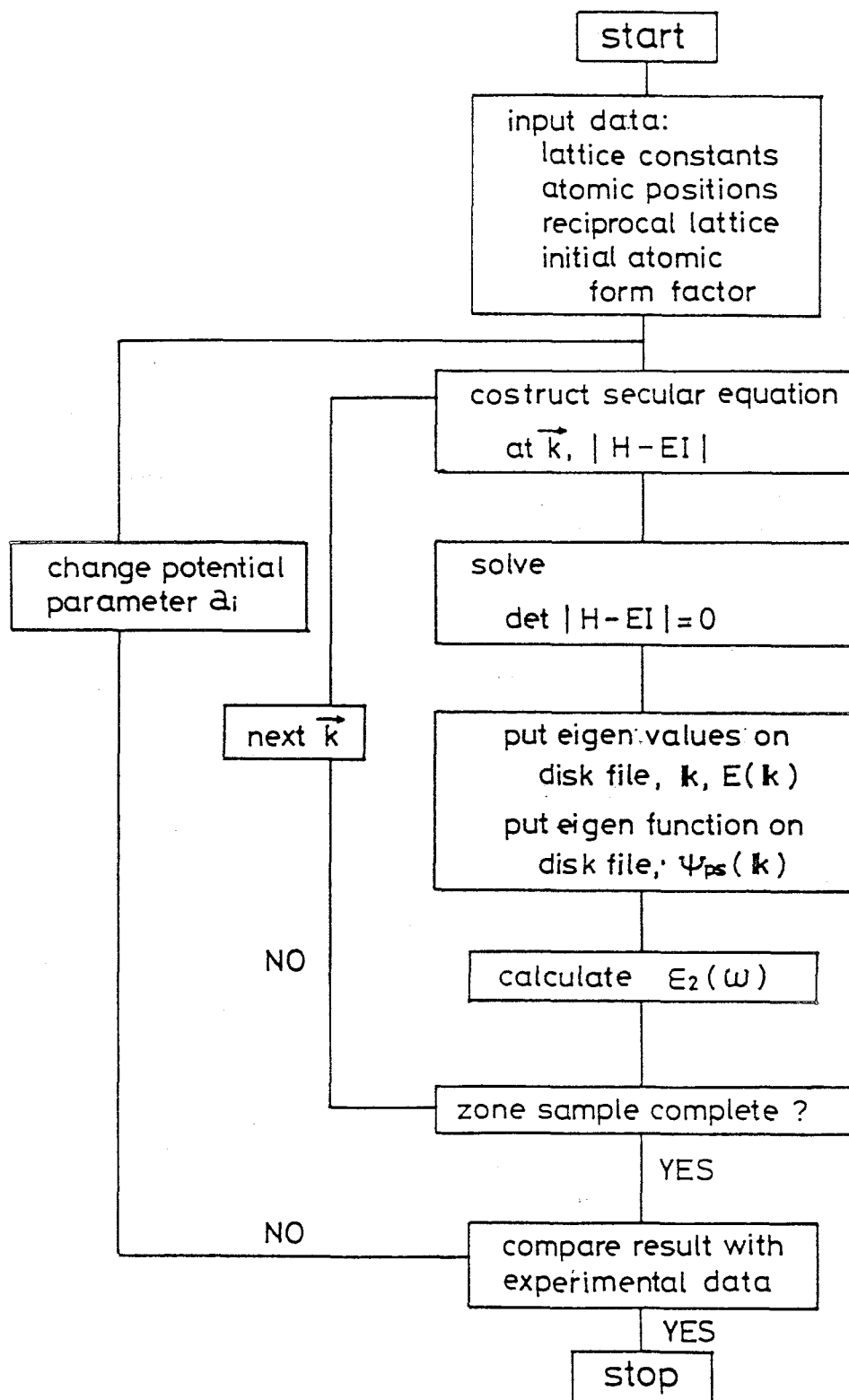


図 2 7 ポテンシャルパラメタ a_i を決める最適化ルーチン

擬ポテンシャルのモデル計算の結果を内挿するように考えられている。今回のバンド計算に用いた、InとS原子の $V_{ps}(q)$ を図26に示す。パラメータ a_i を決めるに当たっては、バンド構造と誘電関数を計算し、それらが実験と良い一致が得られるまで、パラメータを変え最適なものを選んだ。フローチャートを図27に示しておく。図26中の各点は、CohenとBergstresser⁴⁰⁾がIII-V, II-VI化合物半導体から得たIn, S原子の原子形状因子であるが、内挿曲線と比較的よく一致しているようである。

3.3.2 固有値計算と平面波数

次に決めるべきことは、 $\Psi_{ps}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ を展開する平面波の数である。図28に、 Γ 点で(3.5)式の永年方程式を対角化した時、得られた固有値の平面波数依存性を示した。図29はバンドギャップの同じく平面波数依存性である。300~500個の平面波数で、固有値、バンドギャップ共におちついていることがわかる。したがって、通常よく行われる、Löwdin法^{41, 42)}による摂動計算は行わず最終的には503×503次元の永年方程式を直接、対角化して固有値計算を行った。図30はT点での固有値の平面波依存性を示している。群論によれば、T点で固有値は二重に縮重するが、図30では平面波数が増えるにしたがい、固有値が落ちついて行くと共に、縮退していく様子が読みとれる。このことは、出発点でつくった(3.5)の永年方程式が、InS結晶の対称性を正しく反映していることを示している。使用した計算機はFacom380sで、503×503次元行列の対角化を1点行うのに約160秒のcpu時間を必要とした。

3.3.3 エネルギーバンド

図31に、斜方晶Brillouin域の高対称軸にそって計算したInS結晶のエネルギーバンドを示してある。InSでは結晶比($c/a \sim c/b$)が2.5と大きいために、バンドの分散は比較的小さい。価電子帯頂上のバンドでみると、<IV>族半導体の数 eV 程度⁴³⁾に対して、InSでは~1 eV 程度である。とくにYT, XUは小さく50 meV 以下であり、ほとんどフラットで分散がない。

InSは単位胞に36個の価電子があるので、各バンドに2個ずつの電子を割り当て、下から18番目までが価電子帯になり、19番目から伝導帯になる。バンドを18-19の間に2~4 eVの

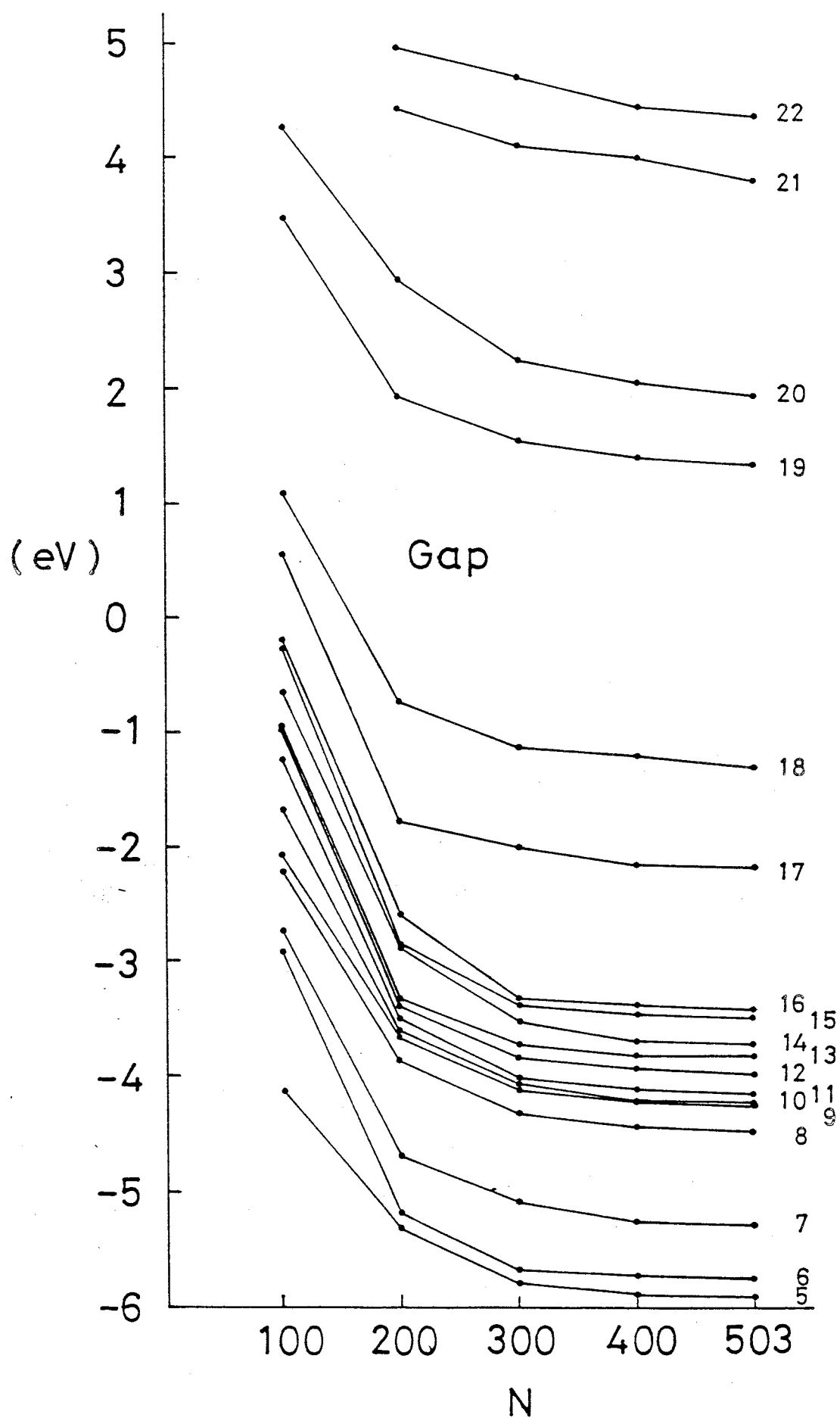


図28 Γ 点の固有値の平面波数による変化。 数字はバンドインデックスで、最下位荷電子を1とした。 この図では5番目から示してある。

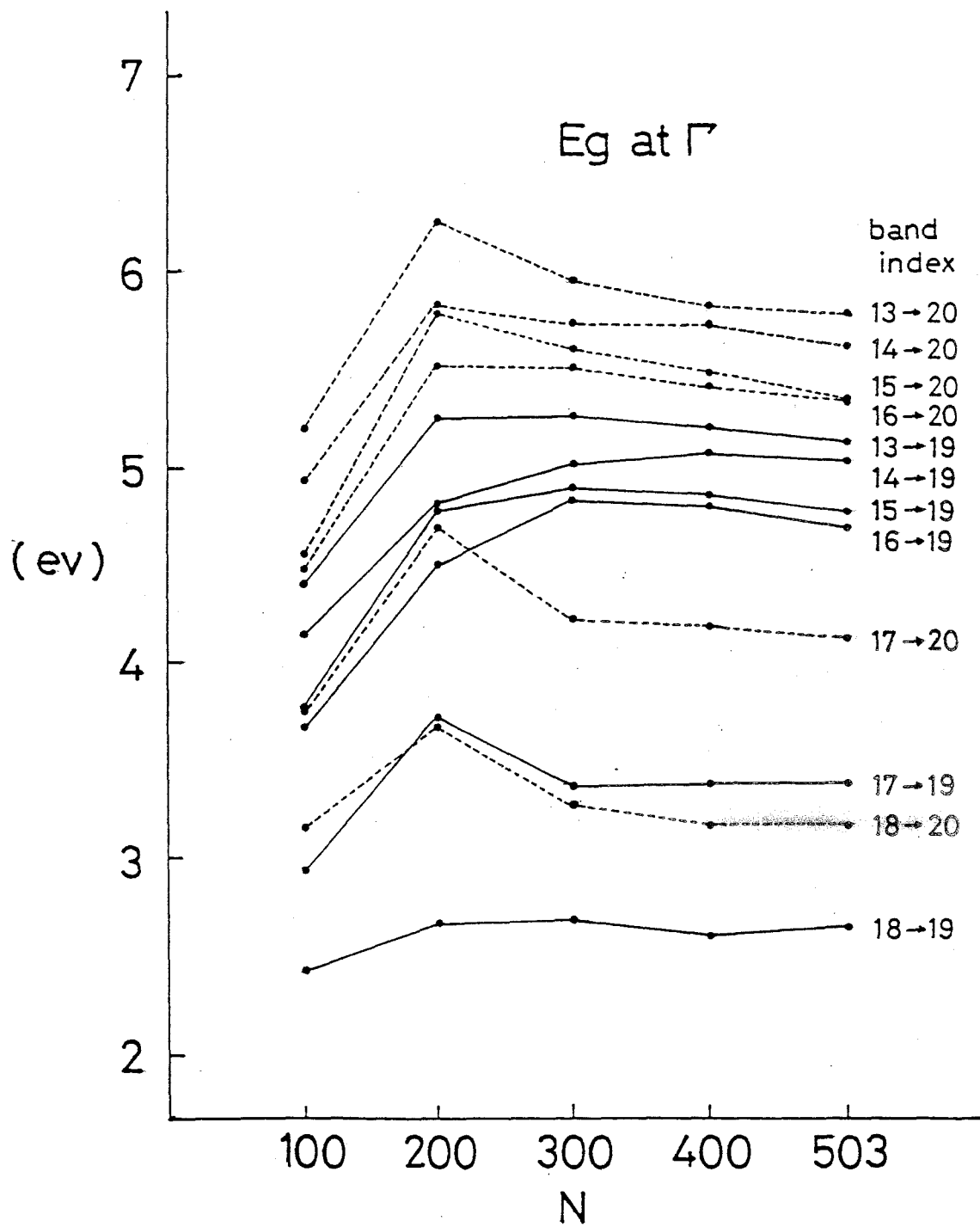


図29 Γ 点でのエネルギーギャップの平面波数による変化。数字はバンドインデックス

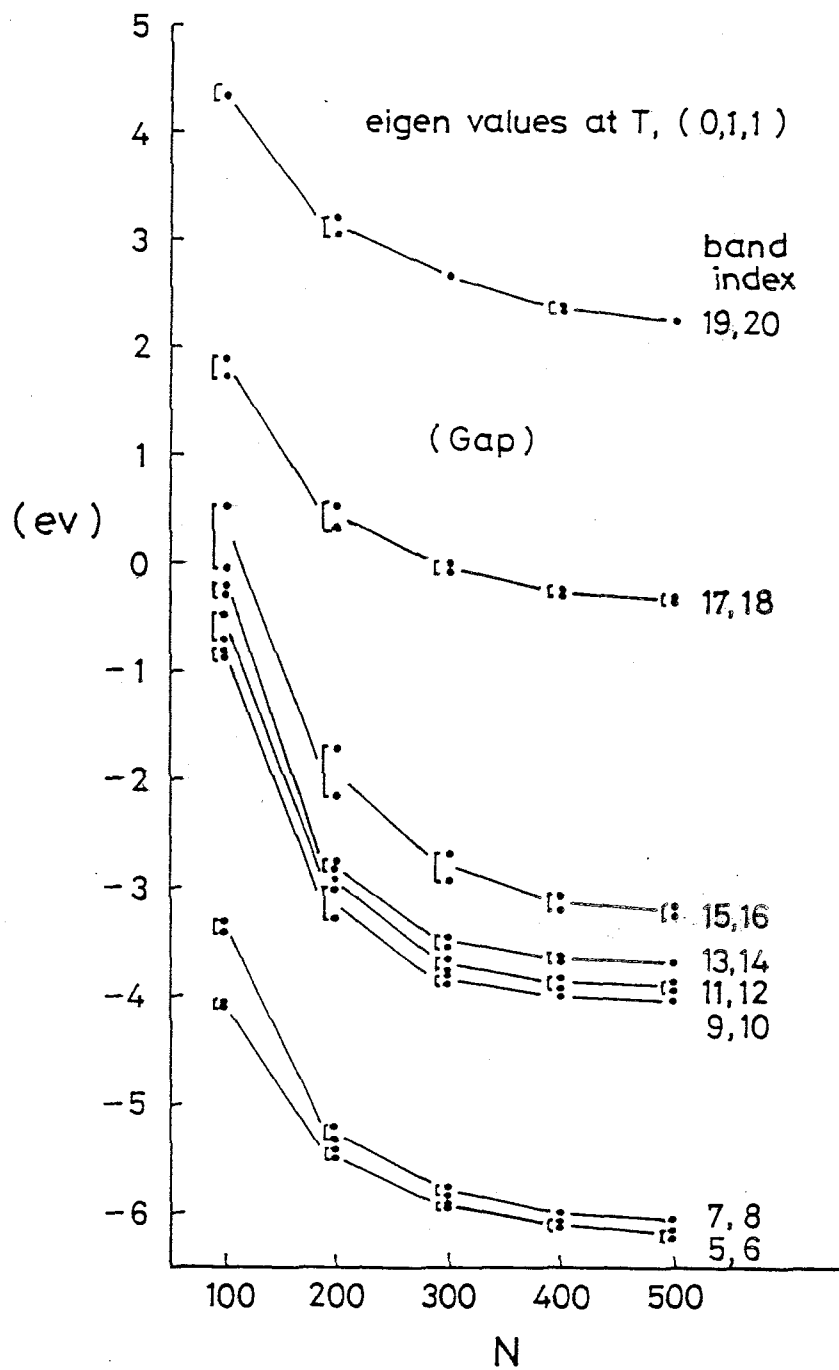


図30 T点での固有値の平面波依存性。Nとともに固有値が縮退していく様子がわかる

ギャップが生じており、InSの半導体的性質を表している。価電子帯頂上から ~ 14 eV 下に4本のバンドがあるが、これは単位胞中に含まれている4個のS原子の3s電子に対応する。このバンドはエネルギーで、 ~ 14 eV と大きく上位の価電子帯と離れているため、ほとんど混成軌道をつくることなく、結合に寄与しない非結合状態を形成している。この点は、GaSe, InSeのSe原子の4s軌道、GaSのS原子の3s軌道とまったく類似している。^{30, 44, 45)}

このバンドから上位の価電子帯はエネルギー的に見て少しずつ分離したグループを形成している。第5章で示すように、この分離はバンドと電荷分布（ボンド）の相関を示している。

価電子帯頂上はT点とY点が偶然縮重していると考えられる。ポテンシャルパラメータを動かせばT, Y点の固有値は敏感に動くが、その差はつねに ± 0.1 eV 程度である。またY点での固有値の収束精度が0.04 eV を考慮するとT, Y点は縮重していると考えられる。Y, T点の対称性は $\gamma_1, (T_1^+, T_2^+)$ である。前節でもふれたが、T点は時間反転対称性により、1次元表現がつねに縮重する。また、Y点は2次元表現である。従って、Y, T点ともに2重に縮重している。Table 5より γ_1 は(y, z)面での鏡映操作、 $\{\sigma_x | 0\}$ について偶の性質を持つ。その様な基底関数として $\{\cos(\pi y/b)\cos(2\pi x/a), \sin(\pi y/b)\cos(2\pi x/a)\}$ を選ぶことができる。T₁⁺の基底は $\cos(\pi y/b + \pi z/c) - i\cos(\pi y/b - \pi z/c)$ を、T₂⁺に対して $\cos(\pi y/b + \pi z/c) + i\cos(\pi y/b - \pi z/c)$ をそれぞれ基底に選ぶことができる。興味深いことの一つは、図25のBrillouin域をみると、YとTはとなり合せており、そのYT方向(H)の分散、 ΔE_H は ~ 20 meV で極めて小さく、他の方向の分散に比較し1/50 $\sim$ 1/80程度であり、従って価電子帯頂上は2次元的バンドを形成していることになる。

伝導帯の底は Γ -Z線上にあり、Z端近くの(0, 0, ± 0.7)に2ヶ所ある。対称性は Λ_3 で、 $\{C_{2z} | \tau\}$, $\{\sigma_v | \tau\}$ 操作に対して、奇となり、 p_v 的な性質をもつ。このバンドは非縮退である。ポテンシャルパラメータを変えた時、伝導帯の底はZ端まで動くことがあるが、それ以外の対称点とorderingを変えることはなかった。

ポテンシャルパラメータを変化させた時、おおまかにいって、価電子帯頂上の17, 18番目のバンド、伝導帯底の19, 20番目のバンドは比較的動かず、5-16番のバンド、21番目以上のバンドが動き、それも束になって動き、バンドのorderingが変わることはあまりなかった。

最後に波動関数の対称性の同定法を述べておく。 Γ 点で考えよう。 Γ 点の点群操作をCと

図31 InSのエネルギーバンド図。 陰影部が価電子帯と伝導帯の隔たりを示す。

し、波動関数に操作すると次の様にn番目のバンドの波動関数は変換を受ける。

$$C\Psi_{ps}^n(\Gamma, \mathbf{r}) = \Psi_{ps}^n(\Gamma, C^{-1}\mathbf{r}). \quad (3.14)$$

Γ 点では表現は1次元であるから、比

$$\Psi_{ps}^n(\Gamma, \mathbf{r}) / \Psi_{ps}^n(\Gamma, C^{-1}\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

が操作Cの指標にただちになる。永年方程式(3.5)を対角化すれば、固有値と共に固有ベクトルが求まり、これを(3.4)に代入すれば、 $\Psi_{ps}(\Gamma, \mathbf{r})$ が求まる。このようにして、(3.15)式を直接調べれば、 $\Psi_{ps}(\Gamma, \mathbf{r})$ の対称性を知ることができる。さらに、共立関係も考慮しながら、対称性を同定する。こうして、固有値だけでなく、対称性も含めた、エネルギーバンド図がこのようにして得られる。そのようにして得られたのが図31である。

3.3.4 光学遷移と誘電関数

3.2節で得られた指標表とエネルギーバンド図から、直接吸収端の電気双極子遷移に対するエネルギー、選択則を考えることが出来る。価電子帯頂上は T, Y 点にあるが、 Y 点のエネルギーギャップは T 点より、0.44 eV 大きい。また、この価電子帯は Y_1 対称性をもち、伝導帯も Y_1 対称性で禁止遷移になる。 Y_1 は $\{\sigma \times 10\}$ 対称操作に対して偶となり、許容遷移となるのは $x(a)$ 偏光に対してである。また、そのパートナは Y_2 表現となる。表5を利用すると、 Y_2 の基底関数として、 $\{\cos(\pi y/b) \times \sin(2\pi x/a), \sin(\pi y/b) \times \sin(2\pi x/a)\}$ を選ぶことができる。 T 点では価電子帯が T_1^+, T_2^+ , 伝導帯が T_3^-, T_4^- で各々縮重している。 T_3^-, T_4^- の基底関数は $\sin(\pi y/b + \pi z/c) \mp i \sin(\pi y/b - \pi z/c)$ と選ぶことができる。表6を参照すると $T_1^+ \rightarrow T_3^-, T_2^+ \rightarrow T_4^-$ が、各々 b 偏光に許容遷移となる。このことは、 $T_1^+, T_2^+, T_3^-, T_4^-$ の基底関数の対称性からわかる。 T 点のエネルギーギャップは 2.46 eV である。これらの点は実験的に見出された結果と正しく一致している。実験によれば最小の直接吸収端エネルギーは 2.44 eV で、また、優勢な信号が偏光エレクトロリフレクタンス、偏光波長分光(図22, 23)で b 偏光に対してのみ見られて、 a 偏光では消失していた。吸収測定(図11)においても、2.4 eV 付近で直接吸収端に相当する急峻な立ち上がりが b 偏光ではみられるが、 a 偏光ではみられない。以上のような理論と実験の一致から、直接吸収端(B_0)の光学遷移は T 点で生じると考えられる。 $YT(H)$ 方向の分散は価電子帯、伝導帯と共に極めて小さく、先にも述べた

が、 $\Delta E_H \sim 20$ meV 程度である。従って、z方向の分散を無視すると、T点の最上位価電子帯は2次元のバンドとなる。伝導帯も極めて異方的で直接吸収端のvan Hove特異点の次元性解析は実験・理論ともに興味ある問題である。この点について、少しふれておく。Ba端付近で $\varepsilon_r(\omega)$ が $\varepsilon_i(\omega)$ に比べて大きいので(第2章、図17)、Ba端のPER(第2章、図21)およびE_Rは $\Delta \varepsilon_r(\omega)$ が主要な成分と考えられる⁴⁶⁾が、このスペクトル形は変調分光でいう第2種のelectro-optical関数 $G(-\eta)$ によく似ており、Ba端は単純なM₀型を思わせる。しかし、Nishino¹²⁾らにより、弱電場条件下において決定された帯間エネルギー位置は $G(-\eta)$ から予想される位置とは、93Kで ~ 60 meVずれており、かならずしも単純にM₀型として理解できないように思える。T点の特異点解析には、さらに実験的考察が必要である。最後に、エネルギーギャップの大きさから考えると、 Λ 点、R点での直接遷移も直接吸収端として考えられるが、 Λ 点($\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_3$)では禁止遷移になる。R点はエネルギーギャップが2.41 eV になりT点での値に近く、また選択則も実験と一致している。したがって、T点と偶然縮重している可能性もある。ただし、誘電関数を計算してみるとT点の方が十分大きな部分をしめていることがわかる。

次に、価電子帯頂上から伝導帯の底(0,0, ± 0.7) Λ_3 への間接光学遷移を考えよう。第1章の図12で示した2次摂動過程として考える。 $T_1^\pm, T_2^\pm \rightarrow \Lambda_3$ 遷移を考えると、 $T_1^\pm \rightarrow T_3$ 、 $T_2^\pm \rightarrow T_4$ がb偏光に許容直接遷移になるので、この間接遷移はb偏光に許容となる。a偏光には禁止遷移である。 $\gamma_1 \rightarrow \Lambda_3$ の間接遷移は $\gamma_1 \rightarrow \gamma_1$ が禁止になるので、禁止遷移になる。第1章の吸収測定(図11)からはb偏光が許容間接遷移と考えられ、理論と一致する。一方、実験では、a偏光吸収も許容間接遷移として同定できることを示したが、理論からは禁止遷移となった。現在の所この不一致の原因は解らない。ただし、a偏光吸収係数はb偏光吸収係数の1/2 $\sim$ 1/4と小さく、優勢な現象ではないのでこの同定は、実験、理論ともに難しい点があるように思える。実験で見出された間接遷移のギャップエネルギーは、1.9 eVであるが、計算では ~ 1 eV となり、実験の50%ほどしか再現できなかった。この点は、多くのバンド計算に共通した傾向で、一般に直接吸収端に比べて、間接吸収端のエネルギー精度はよくない。また、吸収係数のfittingから異方性バンドの存在を考えたが、直接吸収端の所でも述べたように、バンド計算からはT点の価電子帯は2次元的で、この一致は興味深い。伝導

帯底(Λ_3)については、強い異方性はなさそうである。T点、 Λ 点の状態密度を、各々 ρ_v を2次元(T点)、 ρ_c (Λ 点)を3次元とすると、第2章(2.2)式で、 $\beta=1.5$ となる。因みに、実験からは $\beta=0.5$ であった。

次に、吸収端近傍より高いエネルギー域を考察する。このような領域では誘電関数虚数部($\varepsilon_i(\omega)$)を計算し、実験的に得られたものと比較し、光学的性質を解明するのがよい。 j, i バンド間の $\varepsilon_i(\omega)$ は以下の式で与えられる。^{47, 4)}

$$\varepsilon_i(\omega) = (e^2 / \pi m^2 \omega^2) \int_{BZ} d\mathbf{k} |\hat{\mathbf{a}}_0 \cdot \vec{p}_{ji}|^2 \delta(E_{ji} - \hbar\omega), \quad (3.16)$$

$$p_{ji} = -(i\hbar/\Omega) \int_{\text{unit cell}} u_j^* \nabla u_i d\mathbf{r} \quad (3.17)$$

ここで、 $\hat{\mathbf{a}}_0$ は光の偏光ベクトル、 u_j, u_i はBloch関数の周期部分である。Bloch関数を(3.4)式で表したとき、 $\vec{p}_{ji}$ は、

$$\vec{p}_{ji} = \hbar \sum_{\mu=1}^M c_{\mu}^{j*}(\mathbf{k}) c_{\mu}^i(\mathbf{k}) \mathbf{K} \quad (3.18)$$

となる。(3.16)式の中で、

$$J_{ji} = 1/(2\pi)^2 \int_{BZ} d\mathbf{k} \delta(E_{ji} - \hbar\omega) \quad (3.19)$$

は結合状態密度(joint density of state, JDOS)とよばれる。 $\varepsilon_i(\omega)$ はBrillouin域全体のsamplingが必要になり、数値計算からいえば膨大な計算時間が必要となる。今回行ったのは、固有値の収束精度を少し犠牲にし、永年方程式を、 300×300 次元に縮小し、BZの $(0,0,0) \sim (0.5,0.5,0.5)$ の $1/8$ BZで、 $(11)^3=1331$ 点のsamplingで計算した。このようにしても、なおCPU時間は ~ 11 時間必要とした。

図32に計算した $\varepsilon_i(\omega)$ と実験より得た $\varepsilon_i(\omega)$ を偏光ごとに描いてある。c偏光では、利用できる実験データがないので、計算結果のみが示してある。計算曲線 $\varepsilon_i^{\text{th}}(\omega)$ にみられるピークをバンド図と選択則をもとに同定し、図中に記しておいた。実験データ $\varepsilon_i^{\text{exp}}(\omega)$ をみると、いくつかのゾーンに分けることが出来そうである。それらをZ1 $\sim$ Z5で記した。エネルギーバンド図(図31)によれば、最上位価電子帯と第1伝導帯のエネルギーギャップは2-3.8 eV 変化し、S点で最大のギャップとなる。また、価電子帯の重なり方に比較して、第2伝導帯(20,21番目のバンド)は第1伝導帯から離れている。Z3,Z4はS点のギャップより大きく、4 eV 程度ですでに価電子帯のより深いバンドから伝導帯へ遷移が生じていることになる。Z2は $\Delta_{17,18-19,20}$ 、 $\Sigma_{17,18-19,20}$ 線上で生じる遷移が寄与していると考えら

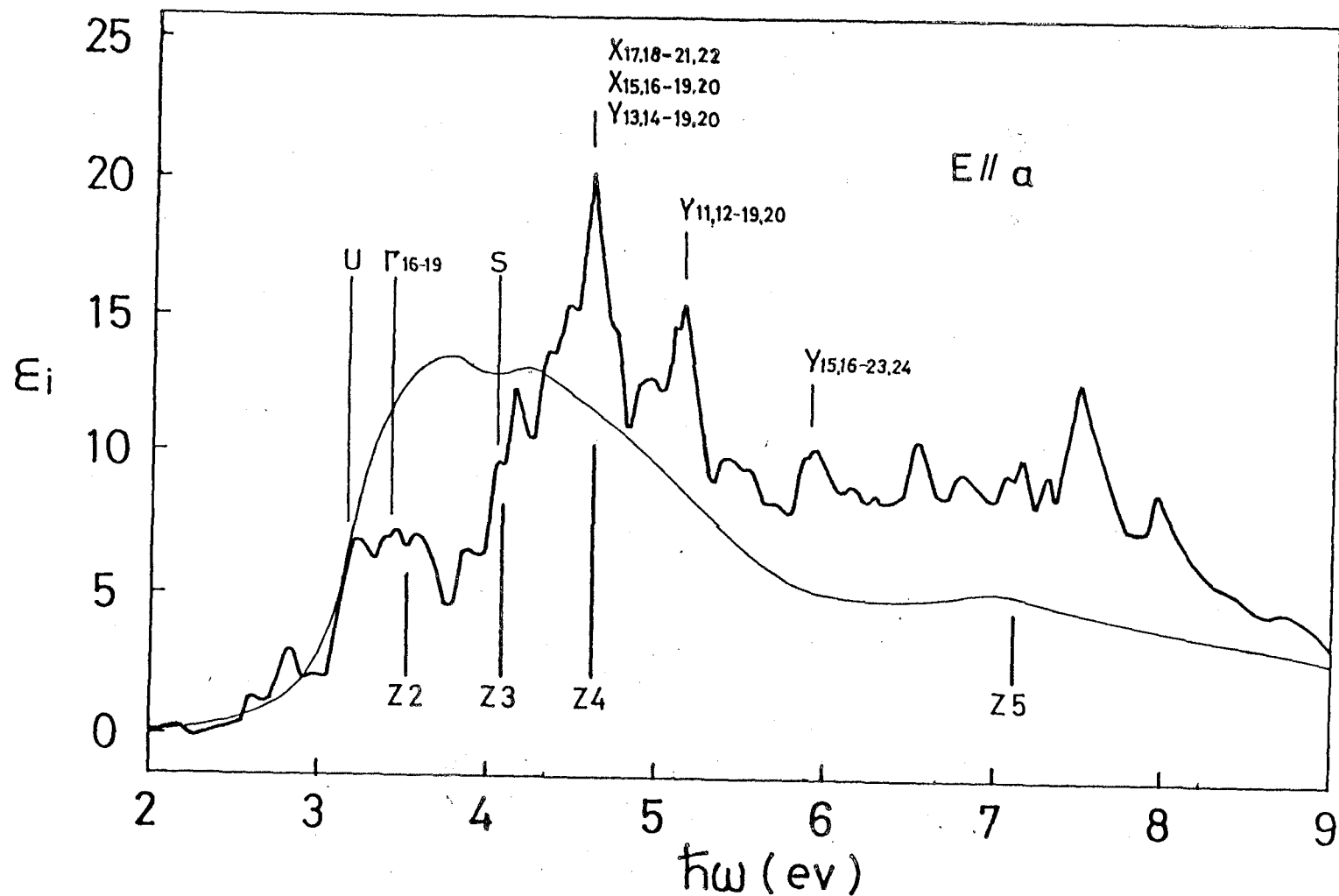


図3 2-1 計算された $\epsilon_i(\omega)$ 。実験データは細線で描いてある。c 偏光は実験データが報告されていないので、計算された $\epsilon_i(\omega)$ のみを描いた。遷移が生じると考えられる点を記しておいた。実験データはいくつかの幅広い構造が重なってできていると考え、それらをZ1~Z5とした。

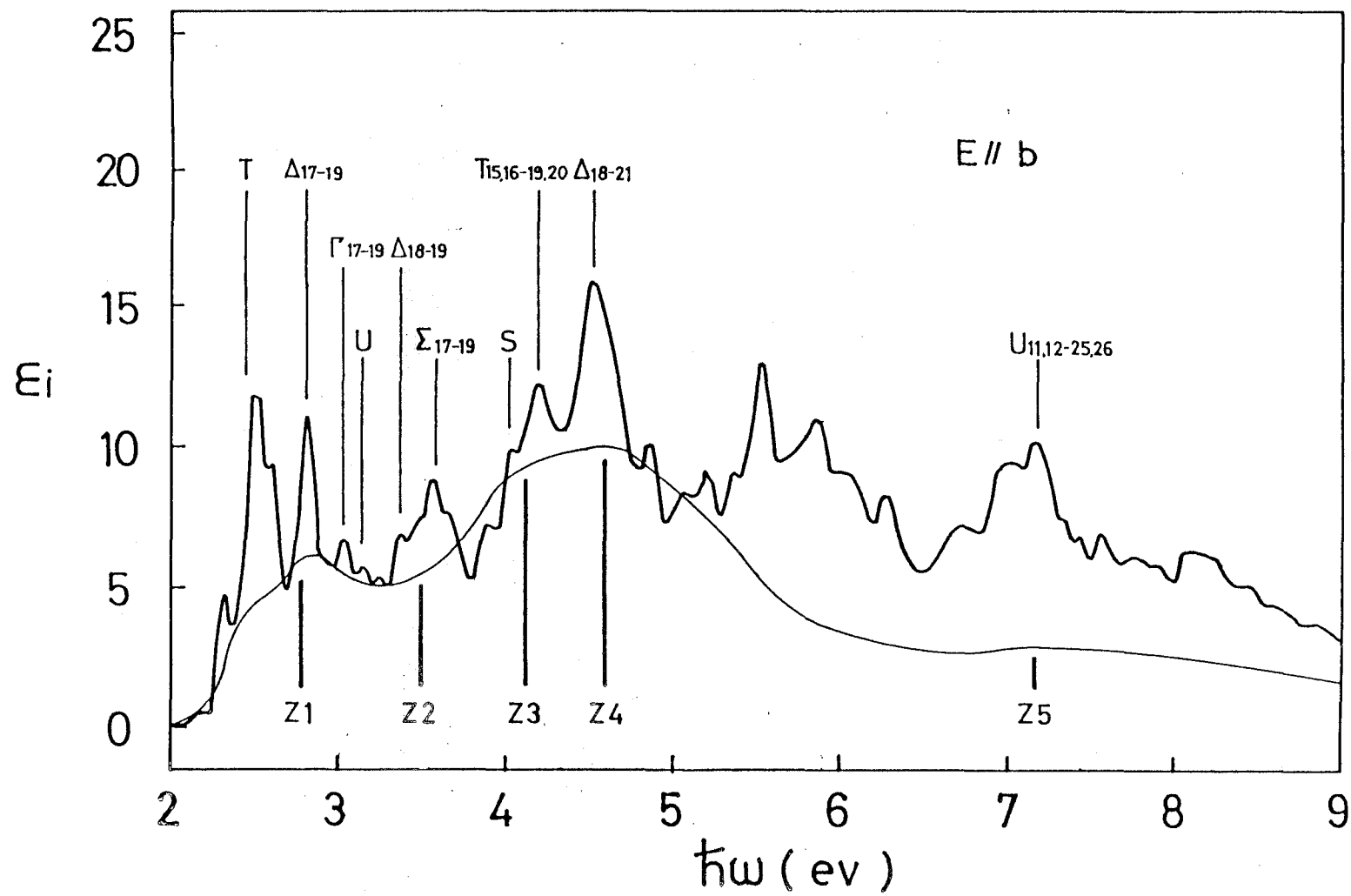


图 3 2-2

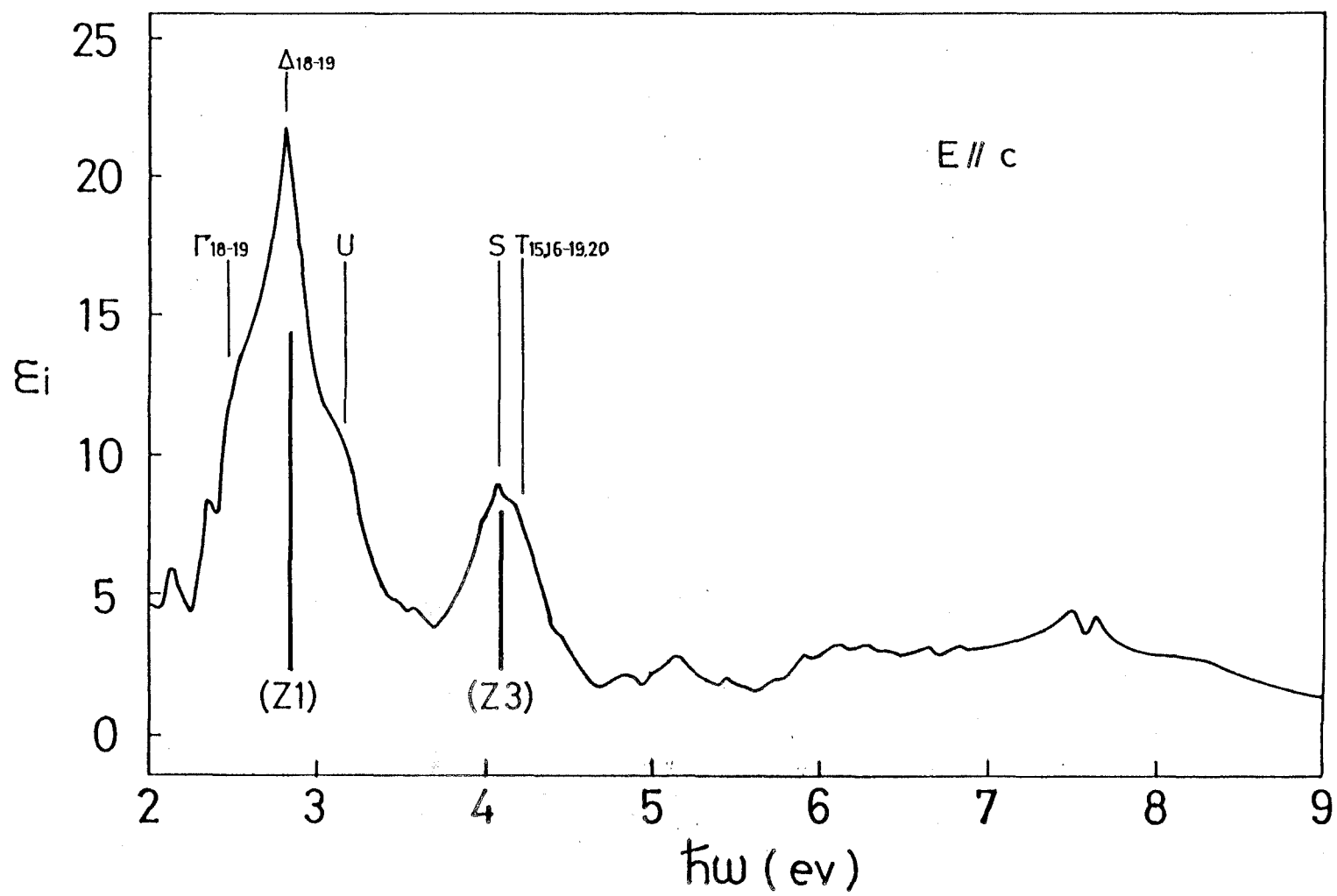


图 3 2-3

表 8 反射、偏光エレクトロリフレクタンス(PER)、偏光波長変調(PWLM)のスペクトルで観測されたピーク構造とバンド構造計算による同定をまとめている。
直接吸収端(B_0)のエネルギーはエレクトロレフレクタンス実験の結果を用いた¹²⁾。

E//a

experiments:							
structures	A_0	A_0'	E_1	E_1'	A_1	A_2	
reflectivity (300K)			3.00		3.50	4.29	7.12
PER (83K)							
PWLM (83K)	2.59	2.74	3.26	3.41			
theory:			3.13	3.37	4.08	4.55	
assignments			nearU	Γ_{16-19}	nearS	$Y_{13, 14-19, 20}$	

E//b

experiments:							
structures	B_0	B_0'	E_1	E_1'	B_1	B_2	
reflectivity (300K)	2.44	2.70	3.05		4.11	4.71	7.19
PER (83K)							
PWLM (83K)	2.51	2.89	3.26	3.41			
theory:	2.46		3.10	3.40	4.08	4.60	
assignments	T		Γ_{17-19}	Δ_{18-20}	nearS	Δ_{18-21}	

れる。この Δ 、 Σ 線上は、いわゆる'special' k-point'に近く興味深い。⁴⁸⁾ 'special' k-pointは結晶の対称性から決まるもので、InSでは(0.25,0.25,0)となる。この特別の点は、k空間での積分を必要とする量-例えば電荷分布-を計算するとき、第1近似として、この点のみの計算でおきかえることができるという性質をもつ。次に興味深いことは、Z1バンドはb偏光にのみ存在し、計算だけしかないが、c偏光でも強く現れている。a偏光には存在しない、'missing band'となっている。Z1の中には Γ_0 端も入っている。この Z1はエネルギーバンド図からは、 Γ 、T点、 Δ 線上で生じる遷移によって形成される。このようなZ1の異方性の原因を考えてみる。 Γ 点を考えると、価電子帯頂上は Γ_{11} 、 Γ_{12} 対称性を持つ。基底を考察すると、各々s, p_y , p_z 的である。対応する電荷分布を考察してみるとIn-In結合(s-like)とS原子の p_y 的軌道であることがわかる。伝導帯の底では、対称性は Γ_{13} 、 Γ_{14} で、それぞれ p_y 、 p_z 的である。この性質はT点から離れても対称性から保持される。従って、 p_x 的性質が混じることはない。最上位価電子帯が、In-In結合(cation-cation結合)の性格をもつことは、GaSeなども同様で、III-VI族化合物に共通した性質であるが、InSではこの伝導帯の波動関数から p_x -likeな対称性が消失しており、そのためa偏光の光学遷移が消失し、Z1バンドがa偏光で消えるのだと考えられる。

b偏光では、 $\epsilon_i^{\text{exp}}(\omega)$ の形を $\epsilon_i^{\text{th}}(\omega)$ は大体再現しており、実験と理論の一致は良い。a偏光では、3-4 eV で、 $\epsilon_i^{\text{th}}(\omega)$ が実験に比較して小さい。これは、計算された第1伝導帯と第2伝導帯のギャップが 0.5 eV 程度大きすぎるためではないかと考えられる。表8に実験から得られた帯間遷移エネルギーと理論からの同定結果をのせておいた。

3.4 結言

本章では、InSの電子帯構造をEPMにより理論的に研究した。その結果、見出されたことは以下の諸点である。

- (1) 群論的考察により、InSのk群の指標表、概約表現を高対称点、対称線上で求めた。

その結果、Brillouin域内では1次元表現になり、スピン縮重以外の縮重はない。

Brillouin域境界では、時間反転対称性も含めると、全て二重に縮退する。次に各点で、光学双極子遷移に関する選択則を導いた。また、共立関係も導出した。

- (2) EPMによりInSのエネルギーバンド図を求めた。また、各固有値に属する波動関数の対称性も求めた。その結果、価電子帯頂上はT,Y点で、伝導帯底は Γ Z線上(0,0, ± 0.7)にあることがわかった。InSは基礎吸収端が間接遷移型の半導体となることがわかり吸収測定と合致した。直接吸収端はT点で生じ、エネルギーギャップ、偏光選択則とも、実験結果と一致する。間接遷移は $T\uparrow, T\downarrow \rightarrow \Lambda_3$ で生じ、b偏光に対して許容遷移で、a偏光に対して禁止遷移であることがわかった。価電子帯頂上T,Y点は、z方向の分散が極めて小さく、2次元的バンドに近い。これは、第2章の間接遷移吸収係数の理論解析から、価電子帯の異方的バンドの存在を述べたことと対応する。ただし、間接遷移エネルギーは実験値の $\sim 50\%$ しか再現できず、この点は問題がのこる。
- (3) EPMにより誘電関数を求めた。実験と理論の大局的な一致はよい。第2章で述べた、偏光反射率スペクトルで見出されたb偏光に存在し、a偏光では消失する2-3.2(Z1)eVの反射バンドが、理論計算によっても再現された。Z1は最上位価電子帯と第1伝導帯間の遷移でBrillouin域 Γ, T, Δ 上で生じる。これがa偏光で消失するのは波動関数の対称性からみれば、伝導帯からpx-likeな性質が抜けているためであるとして理解できる。

以上のようにして、InSの光学的異方性の起源が、バンド理論の立場から理解できることが明らかになった。

第4章 高圧下におけるInSの光学的性質

4.1 緒言

前節においてInSの電子帯構造を実験と理論を対照させながら解明してきた。本章では、基礎吸収端(E_{ind})、直接吸収端(B_0)、高次の帯間遷移(B'_0)の3つのエネルギーギャップについて、その圧力変化をしらべた。これらは、偏光反射率でb偏光にだけ観測されたZ1バンドに含まれている。静水圧をかければ、等方的結晶ならば結晶構造が比例的に圧縮されていく。異方性結晶では、結晶軸、原子間距離、結合角は一樣には変化をうけず、異方的に変わる。今回、測定されたバンドギャップの圧力依存性は、In-In結合長が圧力によって伸びるとして説明できることが本研究で明らかになった。この特異な振舞からエネルギーギャップを形成する価電子帯と伝導帯が、主にIn-In結合、反結合状態からできていることがわかった。

4.2 実験方法と測定結果

ダイヤモンドアンビル(DA)が普及し、比較的簡単に高圧下で物性実験が行えるようになった。ダイヤモンドアンビルセル(DAC)の要点を図33に示す。⁴⁹⁻⁵¹⁾ 対向するDAで金属ガasketを挟み、中心の穴の所に静水圧媒体を入れ、その中に試料と圧力マーカー(ルビー)を入れる。そうしておいて対向DAを押せば試料に静水圧をかけることができる。静水圧媒体としてメタノール、エタノールの4:1混合液をもちいれば100 kbar程度まで静水圧条件が実現できる。圧力はルビー発光線のred shift量から知ることができる。⁵²⁾ ダイヤモンドの特徴はX線、また可視光線に対しても5 eV までは透明で光学実験に適していることである。但し、試料部のサイズが0.3~0.6 mmと小さいため実験に際して光学パスを合わせるのがやや厄介である。

図34はInSのX線回折パターンの圧力変化をしめしている。ガasketの中にInSの粉末試料を入れ、測定には東京大学物性研究所(東大物性研)のPSPC(position sensitive proportional counter)X線回折計を利用した。⁵¹⁾ この装置はフィルム法に較べ 10^2 程度の感度がある。

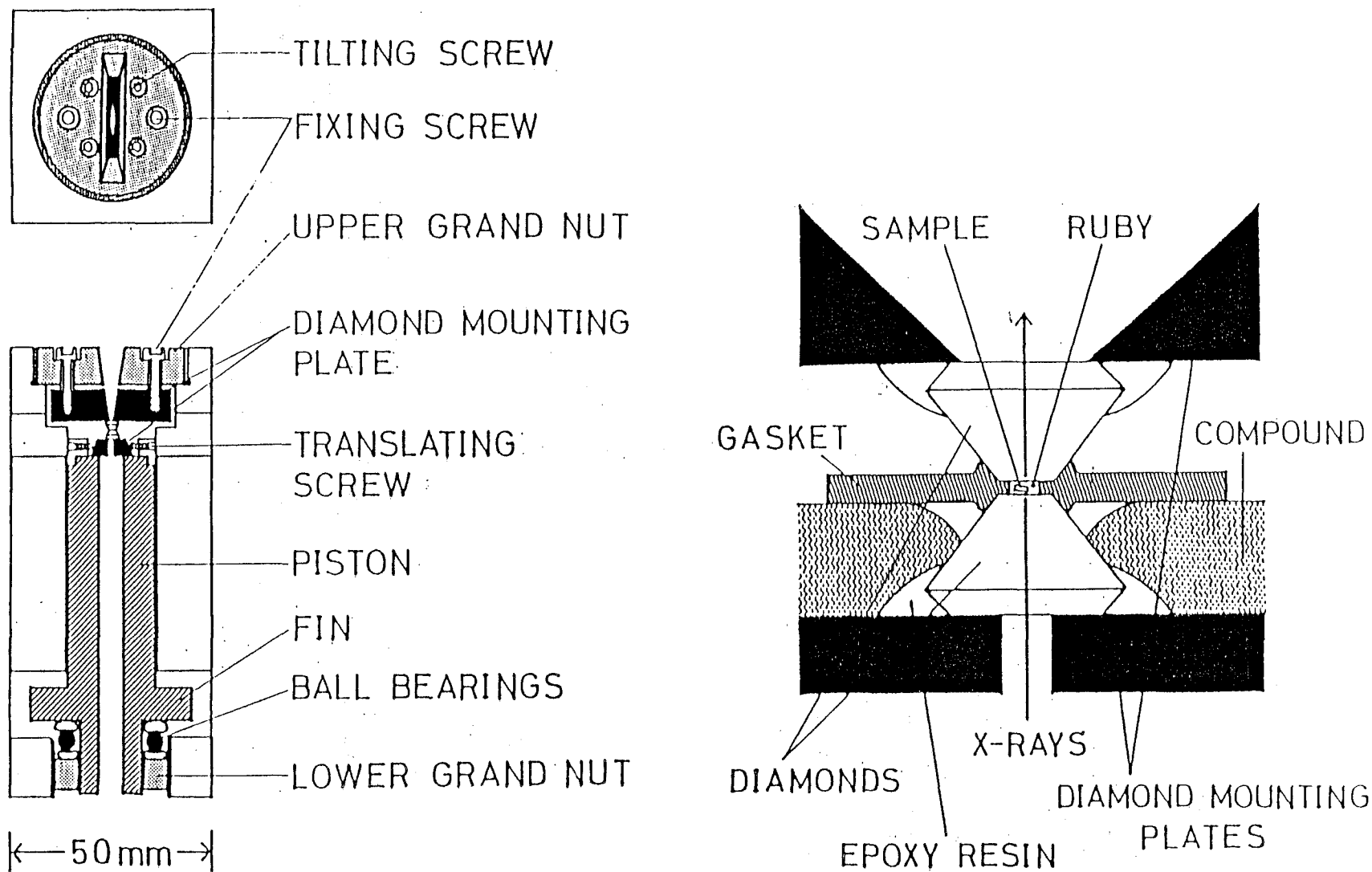


図33 ダイヤモンドアンビル (DA) とDAセル (DAC)。文献51より転載した。
ダイヤモンドの先端の直径は0.6 mmである。

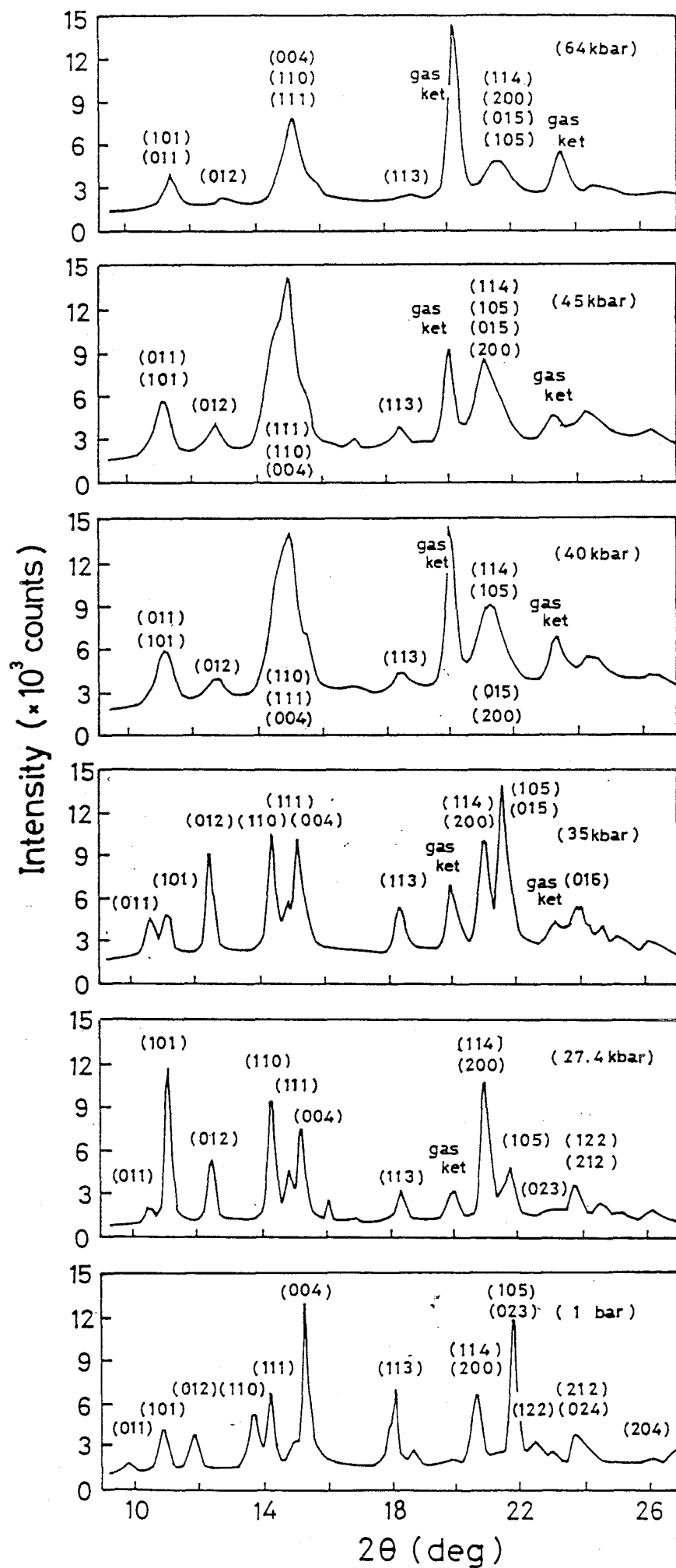


図 3 4 X線回折図形の圧力変化

図34をみると、例えば(011)と(101)が圧力と共に合体していくのがわかる。これは、a軸長とb軸長が圧力と共にその差を縮小して行くことを示している。Kabalkinaらによれば75±5 kbarでInSは正方晶(a=b≠c)に相転移すると報告⁵³⁾されている。今回実験を行った圧力はそれ以下である。各圧力で、格子定数を求めるのにもちいた回折線を表9にのせた。

表9 各圧力での格子定数を求めるのに用いた回折線

27.4 kbar	)	(011), (101), (012), (110), (111), (004), (113)
35.0 "		
40.0 "	)	(011), (101), (012), (013)
45.0 "		
64.0 "		

重畳した回折線はline shapeをガウス分布と仮定して数値的に分離した。この様にして得られた回折角をもちい、格子定数を最小二乗法で求めた。図35,36に、格子定数と単位胞体積の圧力依存性をプロットした。図中にはKabalkinaらのデータ⁵³⁾も示してある。64 kbarで見ると、a軸は3%、b軸は12%各々縮み、c軸は2.6%伸びている。b軸の大きな縮みと共に、c軸が伸びているという点が興味深い。例えば、層状半導体GaSでは、c軸が63 kbarで8.7 %縮む。⁵⁴⁾ 一般に回折線強度を利用すれば、単位胞内の原子位置を知ることができる。しかしながら、図34の回折線強度は、圧力による試料面の配向—たぶんX線入射方向にc面が垂直に撰択配向—を反映していると考えられるので、単位胞内の原子位置を求める結晶構造計算には用いることができなかった。したがって、圧力による単位胞内の原子位置は不明である。しかしながら、a,b,c軸の異方的な圧力変化から考えて、1 barでのInSの結晶構造がそのまま比例的に圧縮されていくとは考えにくい。

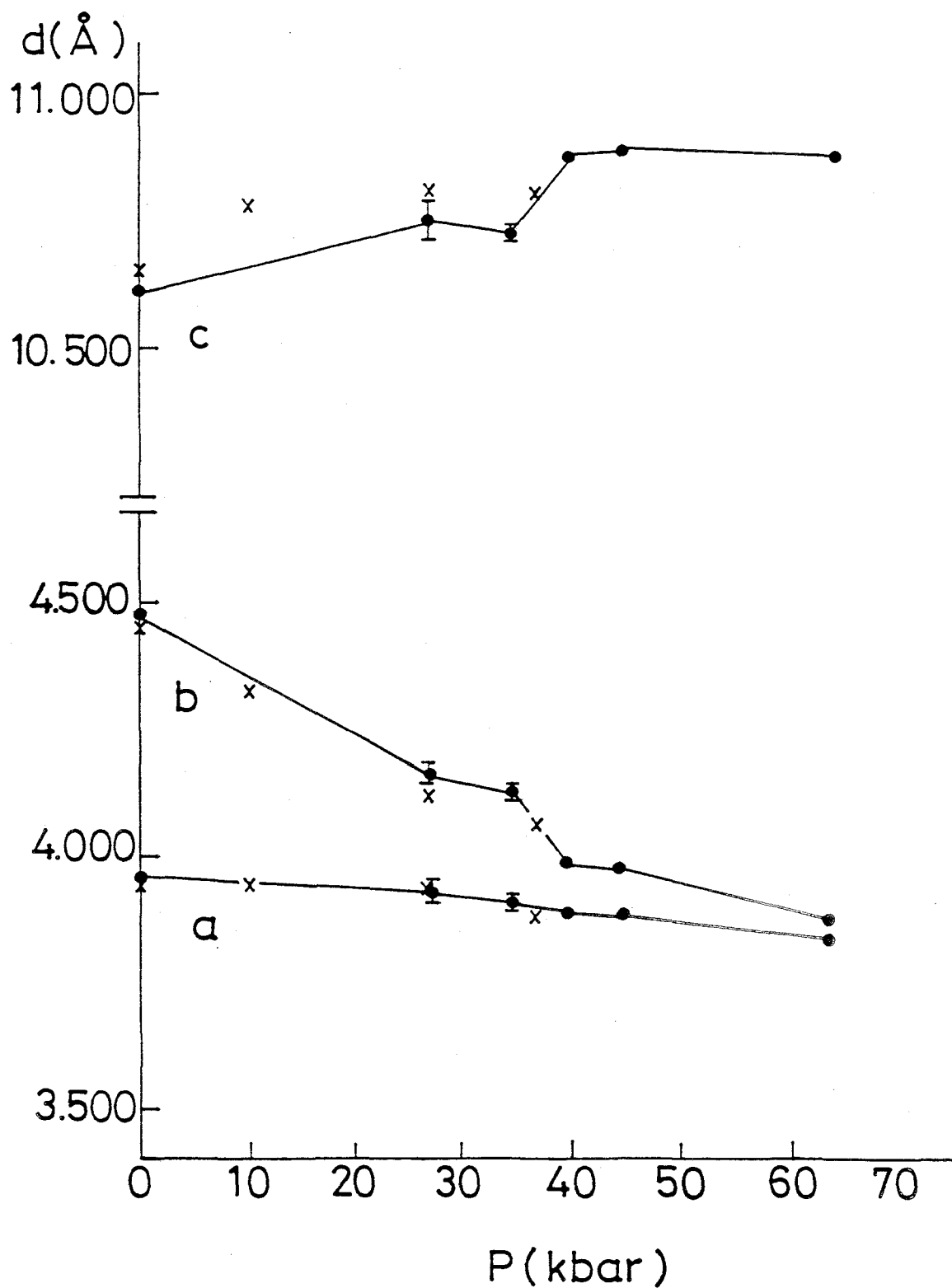


図35 格子定数の圧力変化。Kabalkinaらのデータ⁵³⁾も引用し、×印で描いた。
a, b, c はInSの結晶軸である。

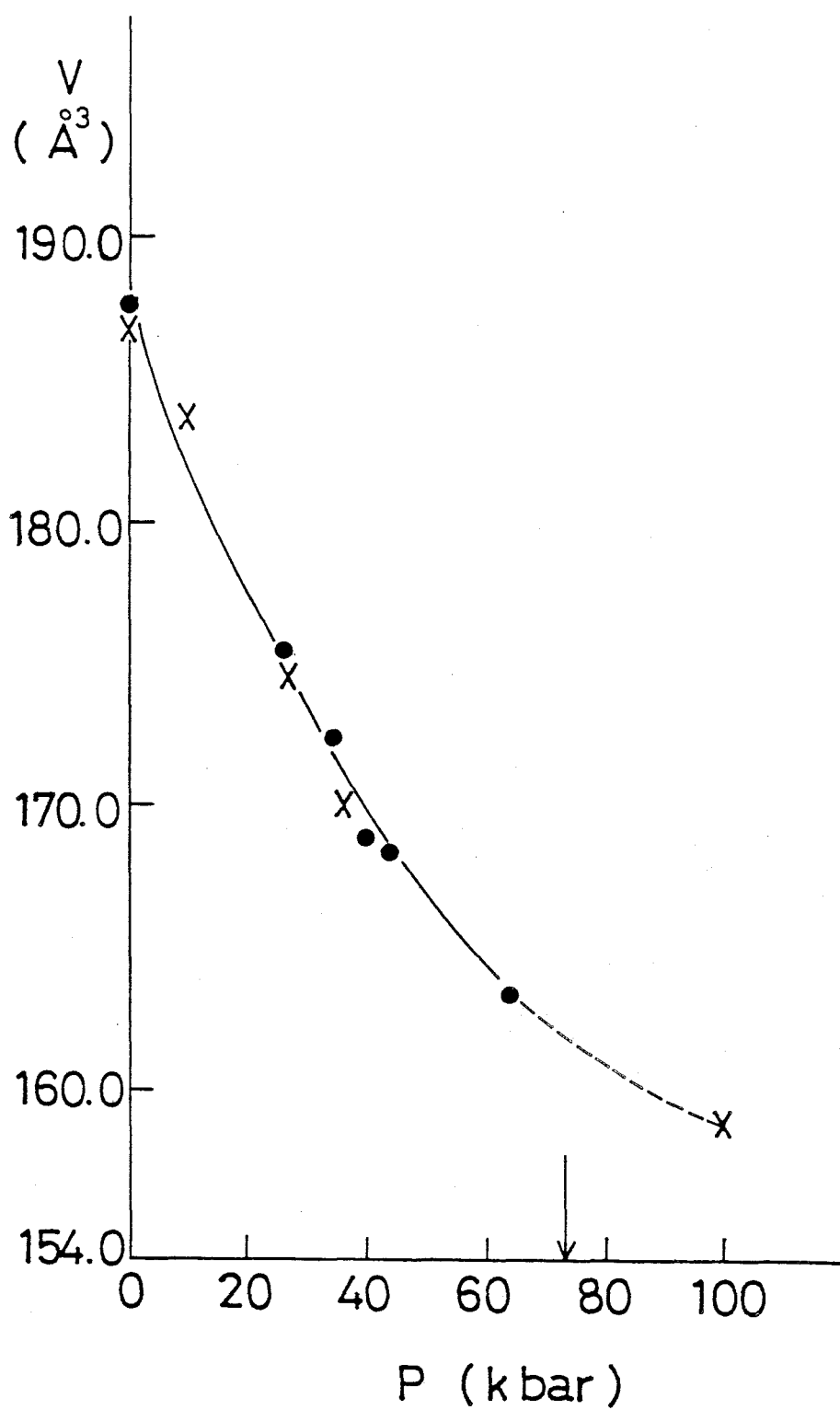


図36 単位胞体積の圧力変化。Kabalkinaによれば 75 ± 5 kbarで斜方晶から正方晶へ構造相転移する。彼女らのデータを×印で示した。

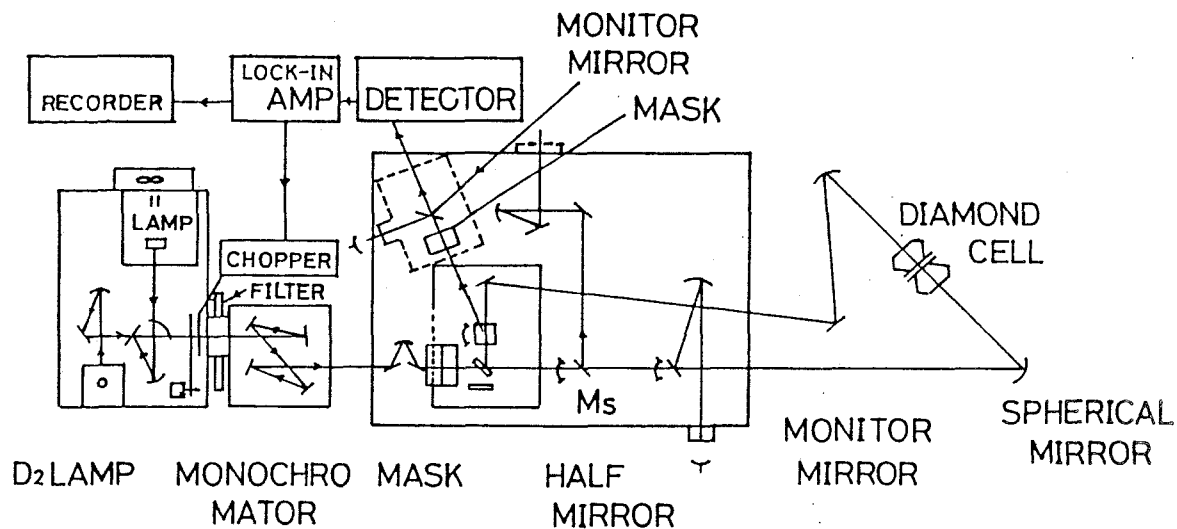


図 3 7 顕微分光器の概略図。反射と吸収は M_s を切換えて測定できる

次に、基礎吸収端の圧力変化を測定した。ガスケットの中に板状試料を入れて、顕微分光器で吸収と反射測定を行った。顕微分光器を図37に示しておく。用いたのは日本分光社製(MSM-25C型)で、試料部でスポットサイズを最小 0.1×0.1 mmまで絞ることができる。一方、絞りこみ角が大きいため、偏光測定は行えなかった。反射と吸収は鏡 M_s を切り換えて行うことができる。さて、図38はこの様にして得られた基礎吸収端の圧力変化である。吸収係数 1500 cm^{-1} 程度で、吸収係数が飽和するが、これは迷光のためである。したがって、吸収係数 1000 cm^{-1} 程度までは、正しく測定されているとしてよい。スペクトルを見ると、圧力と共にred shiftしていることが判る。また、スペクトルは圧力に対してで平行移動しているので圧力による基礎吸収端のred shift量を 500 cm^{-1} の所で評価し、1barでの基礎吸収端が 1.9 eV として、各圧力での吸収端エネルギーを決めた。図39に結果をプロットしてある。測定した圧力範囲でred shiftしているが、 $\sim 35 \text{ kbar}$ で、圧力係数が $-17 \mu\text{eV}/\text{bar}$ から $-5.4 \mu\text{eV}/\text{bar}$ と変化する。単純に外挿すると、 $\sim 230 \text{ kbar}$ でゼロギャップとなり金属に転移する。電気抵抗の圧力効果が 150 kbar まで測定⁵⁵⁾されているが、金属転移については調べられていない。

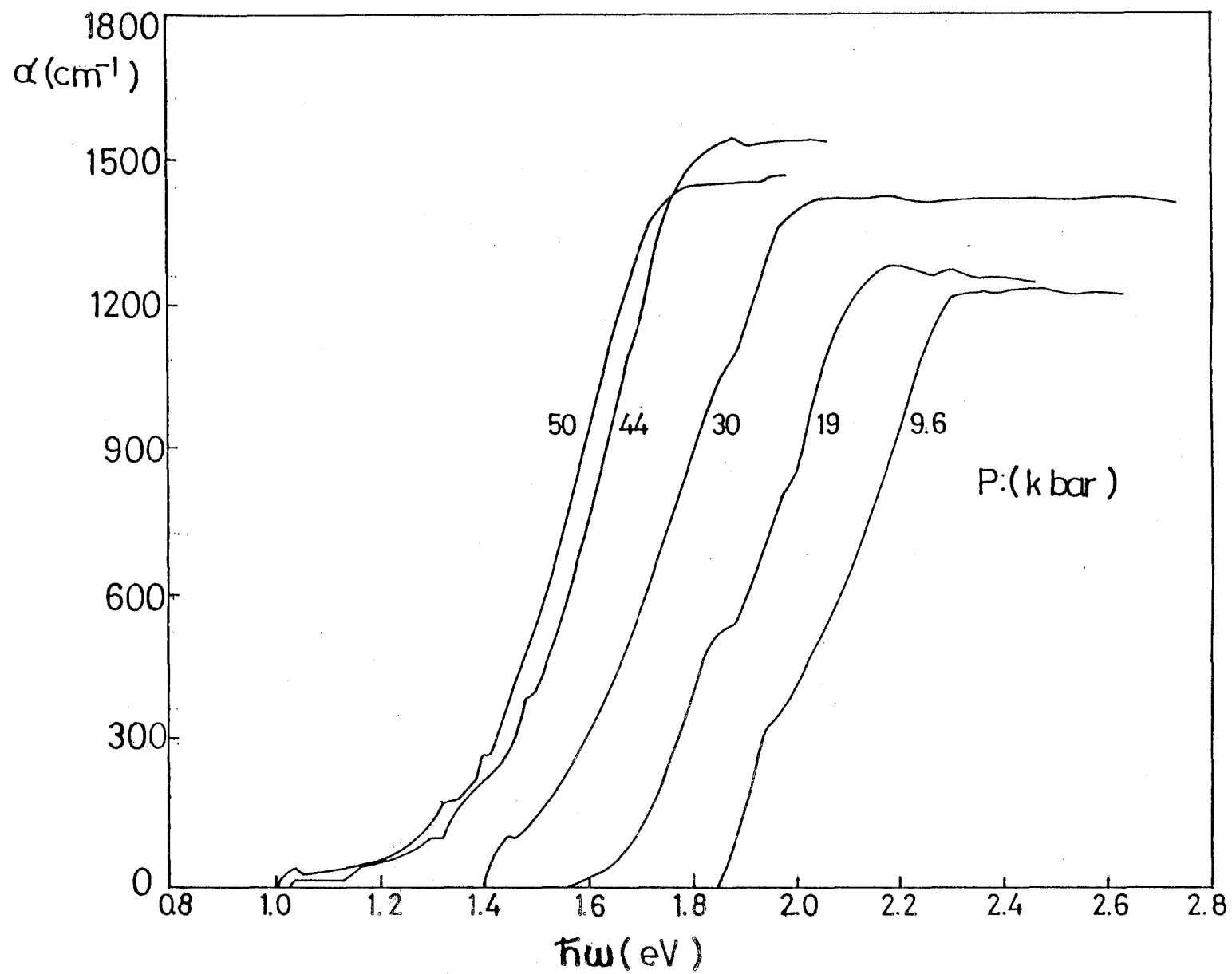


図38 基礎吸収端 E_{ind} の吸収スペクトルの圧力の変化

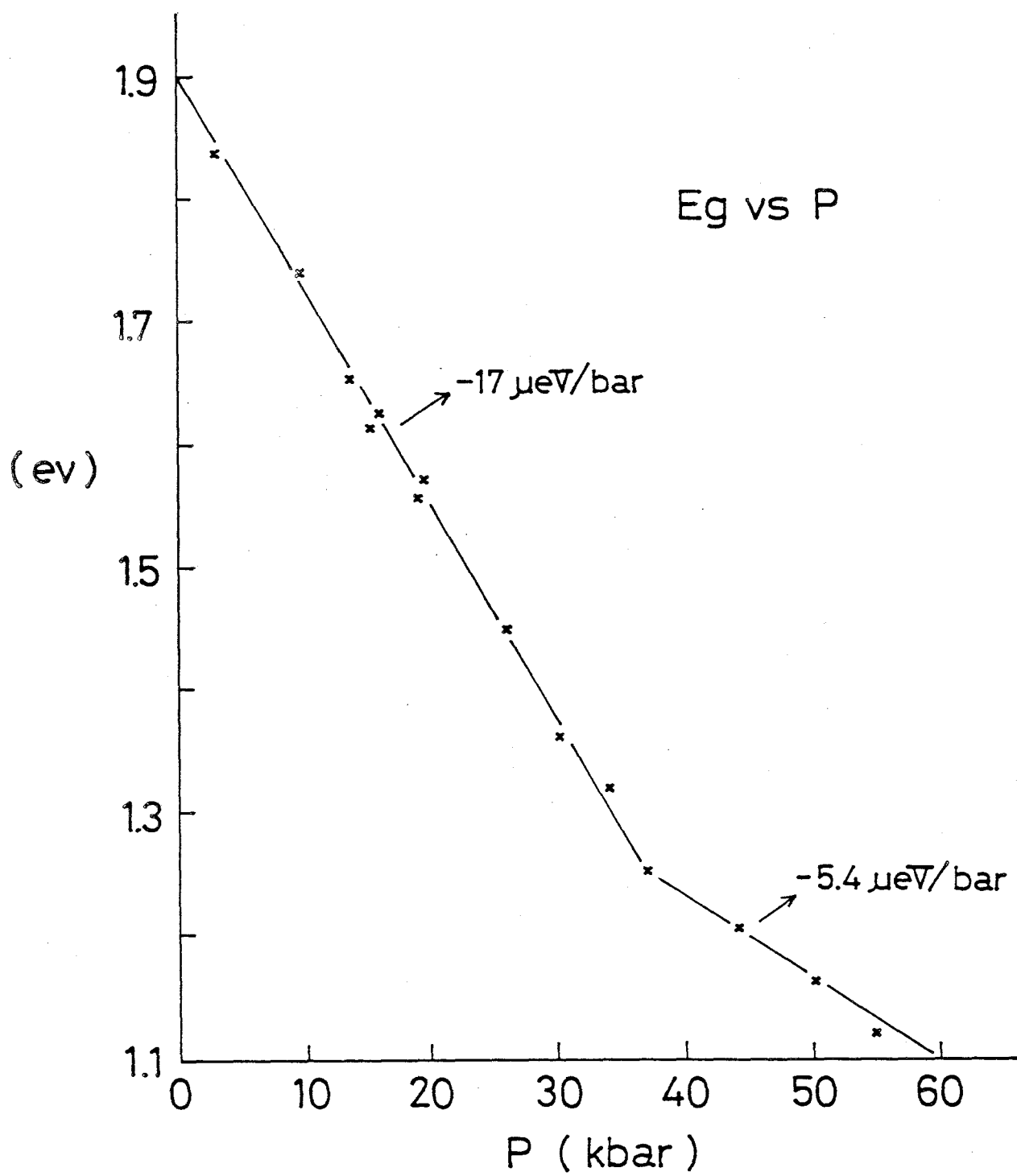


図39 E_{ind} の圧力変化。 35 kbar 付近で、圧力勾配が変化する。

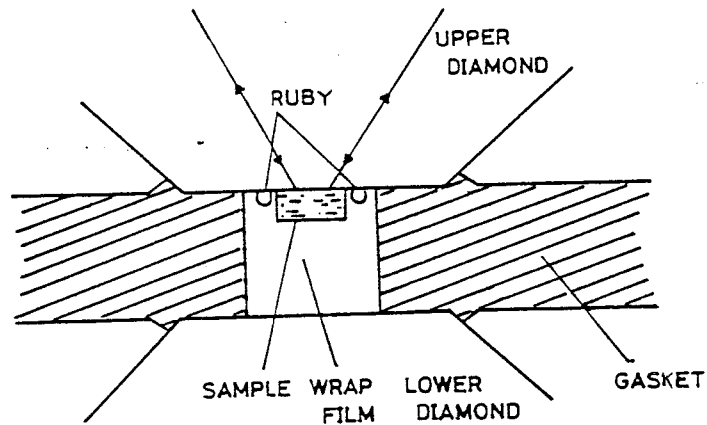


図40 反射用試料セッティング。試料とDAの間に空隙が生じないように、圧力媒体はラップフィルムを用いた

次に反射測定を行い、直接吸収端の圧力変化を調べた。試料のセッティング^{56,57)}を図40に示した。DAと試料の間にギャップが生じると干渉縞が生じる。この点を克服するため、圧力媒体として、ラップ膜を用い、試料面がDAと密着するようにした。圧力を上げていくと、ラップ膜が液体の様には理想的に一樣に圧縮されないため試料面がDAから離れる。そのため、吸収測定ほど多くの圧力点では測定できなかった。測定結果を図41に示した。測定エネルギー領域は1.8~3.0 eV まであり、反射ピークには直接吸収端(B_0)と次の帯間遷移(B'_0)が見えており、矢印で示しておいた。スペクトル全体がred shiftしていることがこの図からわかる。基礎吸収端と共に、帯間遷移エネルギーを図42に圧力依存性をプロットした。帯間遷移の同定は第2章の結果によった。この図を見ると、大きな特徴は3つの吸収端が圧力により全てred shiftすることである。〈IV〉族半導体では、原子間距離の圧縮によって、帯間遷移エネルギーがblue shiftするのが一般的である。⁵⁸⁾ InSe, GaSe⁵⁹⁾ではB-edgeと呼ばれているものが10 kbar程度までred shiftし、それ以後 blue shiftする。A-edgeと呼ばれているものはblue shiftを示すだけである。これらは、層間距離の圧縮によるred shiftと原子間距離圧縮に伴うblue shiftの2つの効果の競合として理解されている。このようにして、他の半導体ではblue shiftが常識的には生じやすいが、InSではred shiftが優勢に現れる。圧力係数の大きさを考えてみると、半導体での光学エネルギーギ

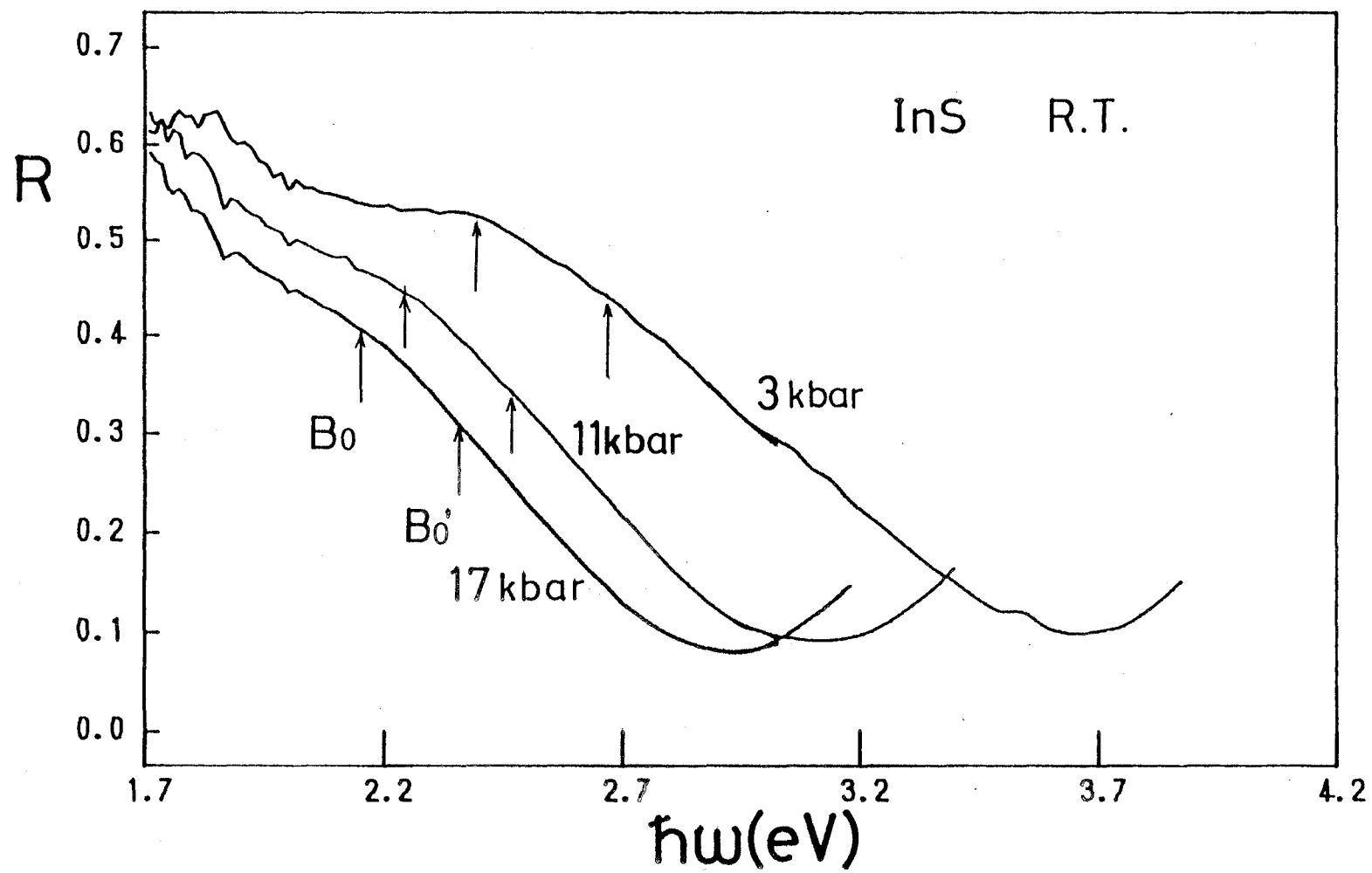


図41 2-3.5 eV領域の反射率の圧力の変化。ピーク位置を矢印と英文字で示した

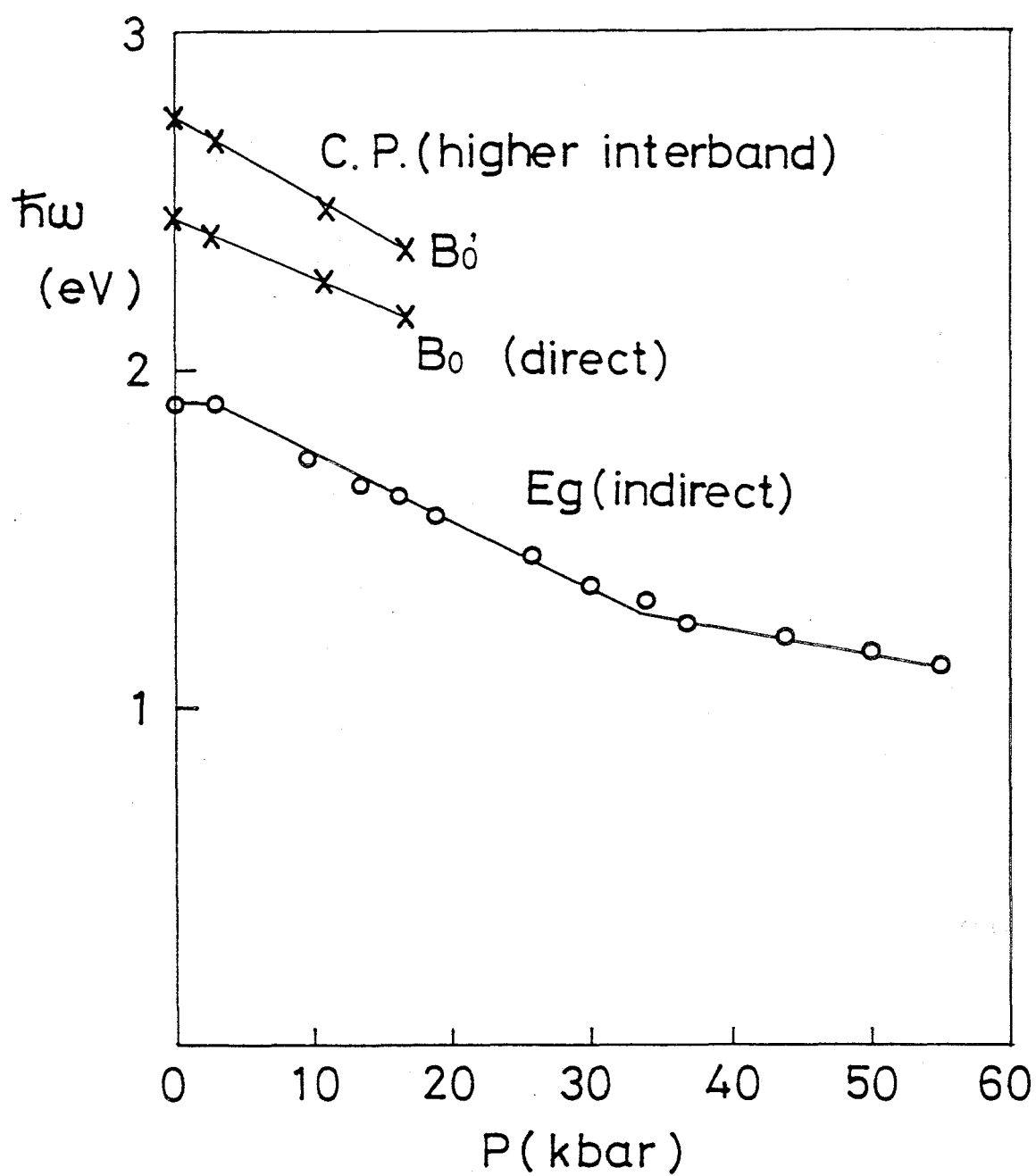


図 4 2 帯間遷移エネルギーの圧力変化

チップの圧力係数の絶対値は1~10 $\mu\text{eV}/\text{bar}$ 程度⁵⁸⁾であり、InSの基礎吸収端の圧力係数17 $\mu\text{eV}/\text{bar}$ は比較的大きい方に属する。なお、35 kbar付近で折れ曲がりがあるがこの点は実験データから言えば、ラマン散乱線の半値巾やmode Grüneisen係数の符号⁶⁰⁾ またX線回折線の半値巾もこの圧力で変化しており、系統的变化がみられ興味深いがこのところ原因はよくわからない。

第3章の図32にまとめておいたが、 E_{ind}, B_a, B_b の帯間遷移はZ1バンドを構成している。3つの帯間遷移が、揃ってred shiftすることは、取りも直さずZ1バンドがred shiftしていることを予想させる。この点を含めて次節で考察する。

4.3 EPMによる理論的考察

前節の実験結果をEPMにより考察する。ここで行うことは、吸収端の圧力係数を再現できる様に単位胞内の原子位置を未知数として探すことである。^{61, 62)} 第3章で述べたEPMによれば、擬ポテンシャルのフーリエ変換は

$$V_{\text{ps}}^{m,n} \propto \exp[i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{q}] \times V_{\text{os}}(\mathbf{q}) \quad (4.1)$$

となり、原子位置を反映した位相項 ($\exp(i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{q})$) と位置には関係せず、原子にだけ関係した形状因子 $V_{\text{os}}(\mathbf{q})$ の積になっている。圧力による変化は、格子定数の変化が $\mathbf{q}$ に、原子位置の変化は $\mathbf{r}_i$ を通して位相項に反映する。形状因子は圧力下での単位胞体積を Ω' 、そのときの各原子の形状因子を $V^i(\mathbf{q}')$ 、1 barでの各々を Ω 、 $V^i(\mathbf{q})$ で書くと $V^i(\mathbf{q})$ は、

$$\begin{aligned} V^i(\mathbf{q}) &= 1/\Omega' \int V^i(\mathbf{r}) \exp[-i \mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= \Omega_0/\Omega' \cdot 1/\Omega_0 \int V^i(\mathbf{r}) \exp[-i \mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= \Omega_0/\Omega' \cdot V^i(\mathbf{q}') \end{aligned} \quad (4.2)$$

となり、 $V^i(\mathbf{q}')$ から知ることができる。このようにして未知数は原子位置のみとなり、図43のような最適化ルーチンを行えばよいことになる。

原子位置を未知数にするとしても、あまりに色々ありすぎるであろう。一応、格子定数の圧力変化を示した図35, 36, 第2章の結晶図 (図1-3) などをもとに、可能な原子位置変化を予備的に考えてみる。35 kbarを参考にする。図35, 36から1 barから35 kbarまでで格子定数などは以下のように変化している。

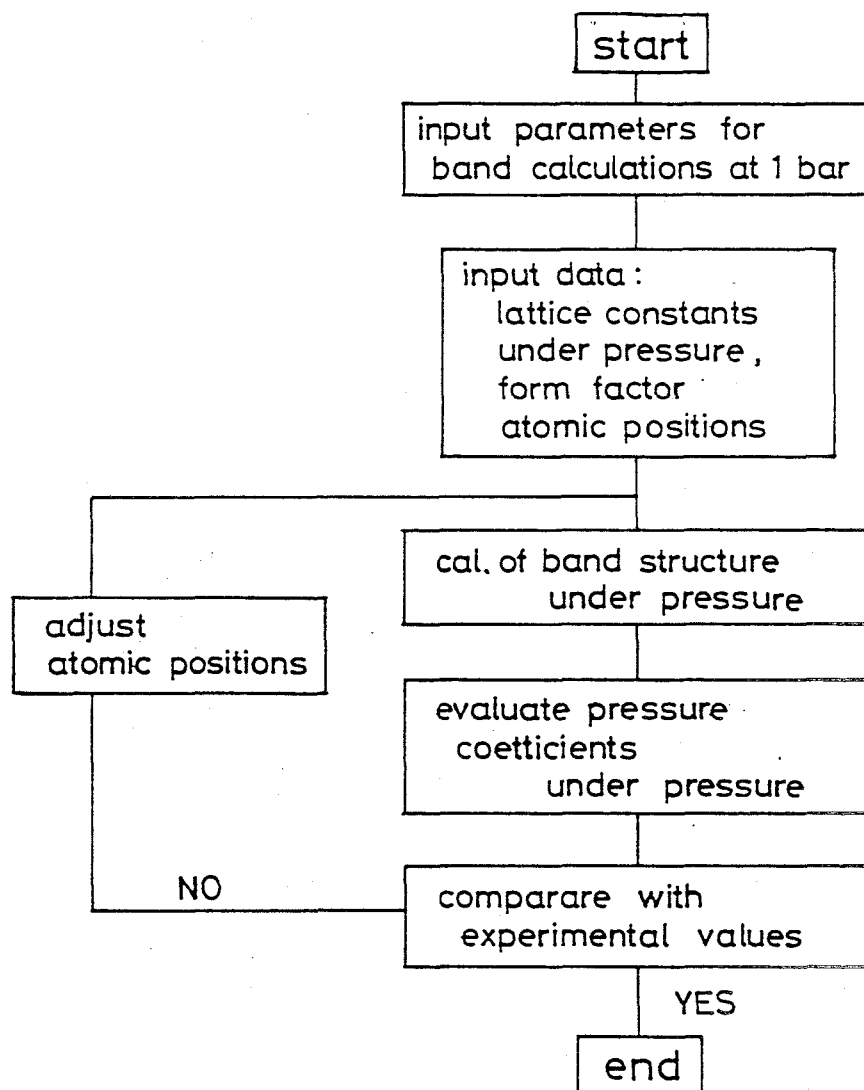


図43 EPM法を用いて、圧力下での原子座標を求める最適化ルーチン

a軸 : 3.944 → 3.904 ; 4% 縮む
 b軸 : 4.447 → 4.120 ; 7% 縮む
 c軸 : 10.648 → 10.721 ; 0.6% 伸びる
 体積 : 187.86 → 172.44 ; 8.9% 減少

数値は全てオングストローム単位である。注目したい点はb軸の大きな縮みと、c軸が伸びていることである。図1-3をみると、次のような場合が考えられる。

- (A) 原子位置は変わらず、格子定数のみ変わるという最も単純なもの。
- (B) In-In結合長は固定したまま、c軸と平行となるようにa軸まわりに回転する。
 完全にc軸に平行になったとすると、b軸は 12%縮み、c軸は2.2%伸びる。
- (C) In-In結合の回転は考えずに、In-In結合をc軸方向に引っ張り、伸ばす。

以上のA,B,Cを想定し、 Ba 端(T_{I} , $\text{T}_{\text{II}} \rightarrow \text{T}_{\text{I}}$, T_{II} の光学遷移)のエネルギーギャップ変化率を調べると、以下の結果が得られた。

- (1) Aでは、 $-2 \mu\text{eV}/\text{bar}$ 程度。
- (2) Bでは、符号が+となる。
- (3) Cでは、 $-10 \sim -30 \mu\text{eV}/\text{bar}$ 。

以上のことから、A,Bは除いてCの中から最適なものを選ぶことにした。こうして、図43の最適化ルーチンによって決められた原子座標、原子間距離とエネルギーギャップの圧力係数 $[(dE_g/dP)_T]$ を表10にのせてある。実験と理論の $(dE_g/dP)_T$ は良い一致を示している。結合長の変化をみてみると、In-Sボンドは縮むが、In-Inボンドは伸びている。こうして、圧力下でのIn-Inボンドの伸張がred shiftの原因であることが判ったが、このことをもとにPhillipsの平均ギャップ、 E_g に関する誘電理論²⁹⁾にもとづいて少し考察してみる。 E_g は一般にhomopolar gap, heteropolar gapからの寄与があるが、今 In-Inボンドのhomopolar gapを $E_h(1_{cc})$, In-Sからのそれを $E_h(1_{ca})$ 、またIn-Sのheteropolar gapを $C(ca)$ と書くとすれば、簡単に近似して、

$$E_g = E_g(1_{cc}, 1_{ca}, C(ca)) \approx E_h(1_{cc}) + E_h(1_{ca}) + iC(ca) \quad (4.3)$$

となるであろう。したがって、

$$|E_g| = [\{E_h(1_{cc}) + E_h(1_{ca})\}^2 + C^2(ca)]^{1/2} \quad (4.4)$$

表 1 0 圧力係数の実験値と計算値の比較。単位は 10^{-6} eV/bar である。表の下半分に計算から得た 35 kbar における原子位置を載せた。

features	experiments	theory
$E_{\text{ind}} (T_1^+, T_2^+ - \Lambda_3)$	-17.0	-16
$B_0 (T_1^+, T_2^+ - T_3^-, T_4^-)$	-17.3	-19
B'_0 (not identified)	-24	

atomic positions at 35 kbar			
number	x	y	z
1 In	0.0	0.125	0.132
2 S	0.5	0.495	0.145
3 S	0.0	-0.005	0.355
4 In	0.5	0.625	0.368
5 In	0.5	0.375	0.632
6 S	0.0	0.005	0.645
7 S	0.5	0.505	0.855
8 In	0.0	-0.125	0.868

lattice dimensions and interatomic distances (Å)			
	35kbar	1bar	difference
a	3.904	3.944	-0.040
b	4.120	4.447	-0.327
c	10.721	10.648	+0.073
Ω	172.44	187.86	-15.42
In-In	3.012	2.806	+0.206
In-1S	2.446	2.553	-0.107
In-2S	2.493	2.595	-0.102

となり、当然のことながら、平均ギャップはIn-InバンドとIn-Sバンドの寄与から出来上がることになる。 E_g への各々の寄与の割合が問題になる。In-Sバンド長は縮むのであるから、スケーリング則から $E_h(l_{ca})$ は増加する。 $C(ca)$ はIn,S原子間の電気陰性度差に関係するから、簡単に考えて変化は小さい。したがって、In-SバンドがZ1バンドの主要な要素であれば、高圧下でblue shiftするはずである。実験結果はred shiftであった。このことは、

$$|E_g| \sim E_h(l_{cc})$$

と、In-Inバンドの寄与が主要な要素であることを示している。つまり、等極結合的性質をもつ。このような、バンドに対しては、Phillipsの提案したバンド長とhomopolar gapのスケーリング則がある($E_h = 40 \times 10^{-2.5} \text{ eV}$, l はÅ単位)。これは、第2章の考察でも援用したが、再びこれに基づいて考えてみると、エネルギーギャップがred shiftすることは、結合長が伸びることに対応する。1 barのIn-In結合長を2.806 Åとすると、 -2.7 eV/Å の割合でred shiftすることがこの式からわかる。InSのエネルギーギャップの圧力係数を実験から約 $-20 \mu\text{eV/bar}$ とみつめると、35 kbarで0.7 eV, red shiftするが、そのためには、0.259 Å結合長が伸びて3.065 Åとなればよい。この値はEPMから得た値の2%程大きいだけで粗い見積りにもかかわらずよく一致している。また、この値はIn-Inの一重結合距離 2.994 Å (Pauling)に近い。一方、1 barの2.806 Åは四面体軌道での二重結合距離2.81 Å (Phillips)に近い。Phillipsのスケーリング則は、〈IV〉族に対して提案されたものであり、InSに適用するにはいくらかあいまいな点があると考えられるが、これらの一致をみれば零次の近似としては有効であることを示していると考えられる。この様にしてred shiftする原因がIn-In結合のソフト化によることがわかった。バンドの立場からいえばInSの最上位の価電子帯と最下位の伝導帯はIn-Inバンドの結合、反結合状態の性格を強く反映していることになる。では、その結合状態はsp混成軌道によるものか、あるいはsまたはp軌道によるものか、どのような性質をもった結合状態なのであろうか。次章でその点について、考察される。この節で考えたことを図式的に図44に示しておく。

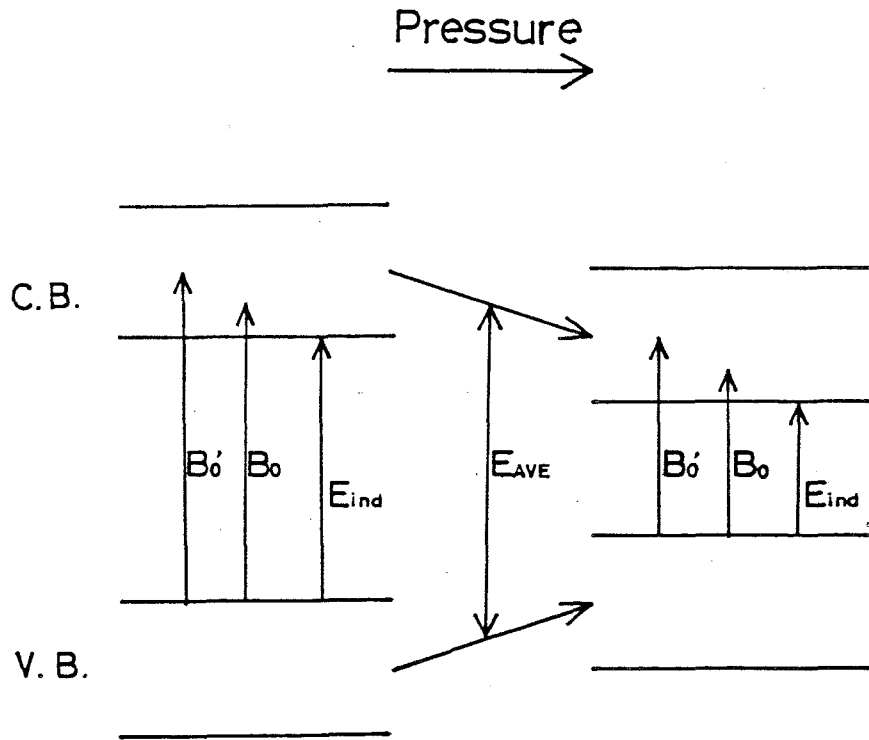


図44 InSにおける平均ギャップの圧力変化の概念図。平均ギャップがred shiftするのに伴い、各帯間遷移もred shiftする

4.4 結言

E_{ind} , B_0 , B_0' の3つの帯間遷移の圧力依存性をDACを用いて吸収、反射測定から調べた。すべてのエネルギーギャップが単調にred shiftするという、他の半導体では見られない特異な振舞いを示した。さらに、格子定数の圧力依存性も測定した。このデータとEPMを組み合わせ、35 kbarでの単位胞内の原子位置を推定してみた。これは、測定された E_{ind} , B_0 の圧力依存性を再現できるように、原子位置を未知数として探すことに相当した。その結果、35 kbarでIn-S結合長は約4%縮み、In-In結合長は約7.3%伸びることがわかった。In-In結合長は1 barの値(2.806 Å)は二重結合距離に近いが35 kbarでの値(3.012 Å)は一重結合距離に近い値となった。また、Phillipsの平均ギャップに関する誘電理論を用いて、In-In結合、反結合状態がバンドギャップを形成しているとして、In-In結合長の圧力変化を推定すると、35kbarで3.065 Åとなった。この値はEPMから得た値と極めて近い。

以上のことから、InSにおける最上位の価電子帯と最下位の伝導帯はIn-Inボンドの結合状態と反結合状態から主に形成されていることがわかった。

第5章 InSの化学結合と光学的異方性

5.1 緒言

前章まで、InSの電子帯構造について、実験と理論を対照させながら解明してきた。本章では、'special' k-point法により、単位胞内の価電子電荷分布を計算し、InS結晶の化学結合について考察する。その結果、エネルギー的に載然と区別された3種の結合状態—S原子の3s電子による非結合状態、In-S、In-Inの結合状態—が存在することが明らかになった。

基礎吸収端から3.2 eV のエネルギー領域にかけて光学的にb偏光に活性で、a偏光に不活性という特徴がInSでみられた(第2章)。この偏光特性は、バンド計算においても、最上位価電子帯と最下位伝導帯のもつ特徴としてよく再現された(第3章)。バンドギャップの圧力依存性から、このバンドがIn-In結合と強く関係していることを述べた(第4章)が電荷分布図から、この点が明確に理解されることを本章で示す。

5.2 'special' k-point法による電荷分布の計算⁶³⁾

結晶内の価電子の電荷分布 $\rho(\mathbf{r})$ は、

$$\rho(\mathbf{r}) = 2e \sum_n \int_{BZ} |\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{k})|^2 d\mathbf{k} \quad (5.1)$$

と与えられる。nはバンドインデックスである。例えば価電子の全電荷分布を知るならば、InSの場合は1番目から18番目までのバンドについて和をとることになる。係数2はスピンによる縮重を示している。全価電子の電荷分布は単位胞数中の価電子数と次の関係で結びつく。

$$\frac{1}{V} \int_{\text{unit cell}} \rho_n(\mathbf{r}) d\mathbf{v} = N \quad (5.2)$$

Nは単位胞中の価電子数で、InSならば36個となる。'special' k-point法とは、(5.1)式のBrillouin 域全体にわたる積分を少数の点で、多くの場合ただ1点で近似しようとするものであり、これは初等積分の中間値定理に相当するものと考えることができる。事実、Baldereschiは Mean-value Point 法⁶⁴⁾と呼んでいる。この方法について説明する。まず、簡単のためn番目のバンドによるkの価電子による電荷を

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = e |\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{k})|^2 \quad (5.3)$$

とおく。 $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ は $\mathbf{k}$ 空間で周期関数となるから、格子Fourier級数展開することができる。その結果は以下の様になる。

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \sum \rho_m(\mathbf{r}) \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m] \quad (5.4)$$

$$\rho_m(\mathbf{r}) = 1/2\pi \int_{BZ} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m] \quad (5.5)$$

$\mathbf{R}_m$ は実空間の格子ベクトルである。 $\rho_m(\mathbf{r})$ が展開係数である。また、 $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ に結晶の点群の対称操作をほどこして、

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = 1/M \sum (T) \rho(\mathbf{r}, T\mathbf{k}) \quad (5.6)$$

をつくることができる。 T は対称操作を表している。 M は対称操作の数である。

次に $\rho(\mathbf{r}, T\mathbf{k})$ の格子Fourier展開を考えると、まず、(5.4)式と同様にして、

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, T\mathbf{k}) &= \rho_0(\mathbf{r}) + \sum \rho'_m(\mathbf{r}) e[iT\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m] \\ &= \rho_0(\mathbf{r}) + \sum \rho'_m(\mathbf{r}) e[i\mathbf{k} \cdot T^{-1}\mathbf{R}_m] \end{aligned} \quad (5.7)$$

一方、 T が結晶の点对称操作であるから、 T^{-1} も対称操作（逆元は必ず空間群に含まれる）となる。従って、 T^{-1} を操作しても結晶は重なり合うので、 T^{-1} でわたり合う点の電荷分布は等しい。この性質を使うと、

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, T\mathbf{k}) &\equiv \rho(T^{-1}\mathbf{r}, \mathbf{k}) \\ &= \rho(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \end{aligned} \quad (5.8)$$

となる。故に係数 $\rho'_m(\mathbf{r})$ は、

$$\begin{aligned} \rho'_m(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2\pi} \int_{BZ} \rho(\mathbf{r}, T\mathbf{k}) d\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{BZ} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{k}) d\mathbf{k} \\ &= \rho_m(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.9)$$

となり、 $\rho_m(\mathbf{r})$ と等しくなる。

$$\therefore \rho(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \sum_m \rho_m(\mathbf{r}) A_m(\mathbf{k}) \quad (5.10)$$

$$A(\mathbf{k}) = 1/M \sum (T) \exp[i\mathbf{k} \cdot T\mathbf{R}_m] \quad (5.11)$$

となる。(5.4)式をBrillouin域全体にわたって形式的に積分すると次式をえる。

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \Omega / (2\pi)^3 \int_{BZ} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{k}) d\mathbf{k} \\ &= \Omega / (2\pi)^3 \rho_0(\mathbf{r}) \int_{BZ} d\mathbf{k} + \sum_m \rho_m(\mathbf{r}) \int_{BZ} \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m] d\mathbf{k} \end{aligned}$$

$$= \rho_s(\mathbf{r}) \quad (5.12)$$

Ω は単位胞体積で、また、第2項は δ 関数の性質から0になる。こうして(5.12)式が得られた。(5.11)を(5.9)に代入すると、

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}, \mathbf{k}) - \sum_m \rho_m(\mathbf{r}) A_m(\mathbf{k}) \quad (5.13)$$

をえる。この式はBrillouin 域で積分された値がある $\mathbf{k}$ 点と補正項から出来ていることを示している。補正項の多くは適当な $\mathbf{k}$ を選ぶことによって、零にすることが出来る。そのようにして少数の項だけ残すのが 'special' $\mathbf{k}$ -point 法である。

次にInSに適用し'special' $\mathbf{k}$ -point($\mathbf{k}_s$)を探す。 m をどこまで選ぶかによって近似は色々変わるが、いま第3項まで考えるとする。それは格子ベクトルで、小さい方から、

$$\mathbf{R}_1=(a,0,0), \mathbf{R}_2=(0,b,0), \mathbf{R}_3=(a,b,0), \quad (5.14)$$

と選ぶことである。次に第3章、表4に掲げたInSの対称操作を $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3$ にほどこすと、順次、次の様なベクトルが生じる。

$$\begin{array}{lll} T\mathbf{R}_1: & (a,0,0) & T\mathbf{R}_2: (0,b,0) & T\mathbf{R}_3: (a,b,0) \\ & (-a,0,0), & (0,-b,0), & (-a,b,0) \\ & & & (a,-b,0) \\ & & & (-a,-b,0) \end{array} \quad (5.14)$$

となる。 $\mathbf{k}_s$ を以下のようにおく。

$$\mathbf{k}_s = 2\pi(k_1/a, k_2/b, k_3/c) \quad (5.15)$$

以上で準備がととのったので(5.11)式に(5.14)と(5.15)を代入すると、

$$\begin{aligned} m=1: \quad 0 &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}} \exp[i\mathbf{k}_s \cdot T\mathbf{R}_1] \\ &= \exp[i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}_1] + \exp[-i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}_1] \\ &= 2\cos(2\pi k_1) \\ \therefore k_1 &= 1/4 \\ m=2: \quad 0 &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}} \exp[i\mathbf{k}_s \cdot T\mathbf{R}_2] \\ &= \exp[i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}_2] + \exp[-i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}_2] \\ &= 2\cos(2\pi k_2) \\ \therefore k_2 &= 1/4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
m=3: \quad 0 &= \frac{1}{4} \sum_{\tau} \exp [i \mathbf{k}_s \cdot \tau \mathbf{R}_3] \\
&= \exp [i 2 \pi (k_1 + k_2)] + \exp [i 2 \pi (-k_1 + k_2)] \\
&\quad + \exp [i 2 \pi (k_1 + k_2)] + \exp [-i 2 \pi (k_1 + k_2)] \\
&= 2 \cos [2 \pi (k_1 + k_2)] + 2 \cos [2 \pi (k_1 - k_2)] \\
&\therefore k_1 = k_2 = 1/4
\end{aligned}$$

以上より、'special' k-point、 $\mathbf{k}_s$ として、

$$\mathbf{k}_s = 2\pi(1/4a, 1/4b, 0) \quad (5.16)$$

をえる。この $\mathbf{k}_s$ は(5.13)の3次の近似となっている。この $\mathbf{k}_s$ をInSでの'special' k-pointとして用いることにする。このようにして、唯一点の'special' k-pointが定まったのであるから、(5.1)式は、

$$\rho(\mathbf{r}) = (2\pi)^3 / \Omega \cdot 2e \cdot \sum_n |\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}_s)|^2 \quad (5.17)$$

となる。この $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}_s)$ として、第3章の(3.4)式を代入すると、

$$\begin{aligned}
\rho(\mathbf{r}) &= 2e \cdot (2\pi)^3 / \Omega \cdot \sum_n (\sum_{\nu} \sum_{\mu} C_{\nu}(n, \mathbf{k}_s) C_{\mu}(n, \mathbf{k}_s) \exp[i(\mathbf{K}_{\nu} - \mathbf{K}_{\mu}) \cdot \mathbf{r}]) \\
&= 2e \cdot (2\pi)^3 / \Omega \cdot \sum_n (2 \sum_{\nu} \sum_{\mu} C_{\nu}(n, \mathbf{k}_s) C_{\mu}(n, \mathbf{k}_s) \cos[(\mathbf{K}_{\nu} - \mathbf{K}_{\mu}) \cdot \mathbf{r}]) ,
\end{aligned} \quad (5.18)$$

となる。(5.18)式で C_{ν} を $C_{\nu}(n, \mathbf{k}_s)$ としたのは、 C_{ν} がバンドインデックス n と $\mathbf{k}_s$ における係数であることを強調するためである。'special' k-point法によって評価した電荷分布の近似誤差は普通数%以内と考えられている。⁶⁴⁾ 以上のようにして、電荷分布計算法が整った。

5.3 InSにおける電荷分布と化学結合

InSの結晶図(第1章の図1～図3)をみると、(110)面上にIn-S結合とIn-In結合が大体のっていることがわかる。従って、電荷分布をこの面上で計算し、等高線図で描いた。電荷密度の単位は e/Ω である。 Ω は単位胞体積で、原子単位で測った。

図45は全価電子の電荷分布である。In-In間には結合電荷が堆積し、共有結合の性格をよく表している。一方、In-S間では電荷分布は強くS原子側に偏っており、強いイオン性をうかがわせている。

次に部分電荷分布を考える。エネルギーバンド図(第3章、図31)をみると、エネルギーバンドはエネルギー的にいくつかのグループに分けられそうに思える。それらを、バンドインデックスで分類し、第1グループ：1～4番目、第2グループ：5～8番目、第3グループ：9～10番目、第4グループ：11～14番目、第5グループ：15～16番目、第6グループ：17～18番目、第7グループ：19～20番目として、各グループごとに部分電荷分布を計算した。それを図46a～図46gに描いた。第1グループはエネルギー的には価電子帯頂上より約14 eV も下がっており分散も小さい。図46aをみると、電荷分布はS原子に局在しており、わずかに歪んではいるが球対称に近く非結合状態を示していると考えてよい。わずかに歪むのは結晶場が球対称でないからである。この電荷分布はS原子の3s電子によって生じている。第2～第6グループは約6 eV の中に納まっているが、第2グループはその下端である。図46bはその電荷分布である。この電荷分布はIn-S結合にそって広く分布しており、また、電荷分布のピークがS原子側によっていることから、部分イオン性をもつ共有結合を表していると考えられる。またIn-In結合間に電荷の堆積がないことが注目される。次に、第3～第5グループを図46c～図46eに描いたがよく似た電荷分布を示している。電荷はIn-Sボンド間にあるものの、強くS原子に局在し、イオン結合性を示している。また、いずれもIn-In結合間に電荷堆積がみられない。このことはInSの著しい特徴で、GaSe, GaS, InSeではInSの第2グループに対応する所にcation-cation結合電荷がみられ、⁴⁵⁾ これは、cationにsp混成が生じているためと考えられるからである。⁶⁵⁻⁶⁷⁾ さて、第6グループは最上位の価電帯に対応するが、その電荷分布を図46fに描いてある。ここで、初めてIn-In結合間に堆積した電荷が表れると同時に、In-S結合方向には結合電荷が存在しない。前にも述べたが(第4章 4.3節)In-In原子間距離は2重結合距離に等しく、図46fをみると結合様式は少しc軸方向に引き伸ばされた σ 結合(s-s結合)になっており、In原子のs, p電子(5s, 5p)に混成が生じているようには思われない。S原子には、非結合の p_y 的電子が存在する。Nakanishi⁶⁸⁾ らによるGaSe, GaS, InSeのOBOM(optimized bond orbital model)法による解析によれば、anionの結合軌道はp的性格が強く、cationは sp^3 混成軌道と $sp \times p_y \times p_z$ 軌道との中間にいとされている。上の電荷分布からみたところ、InSではInの結合軌道は $sp \times p_y \times p_z$ 的に極めて近いように思われる。そして、InSの化学結合はIn-In結合がInのs電子による σ 結

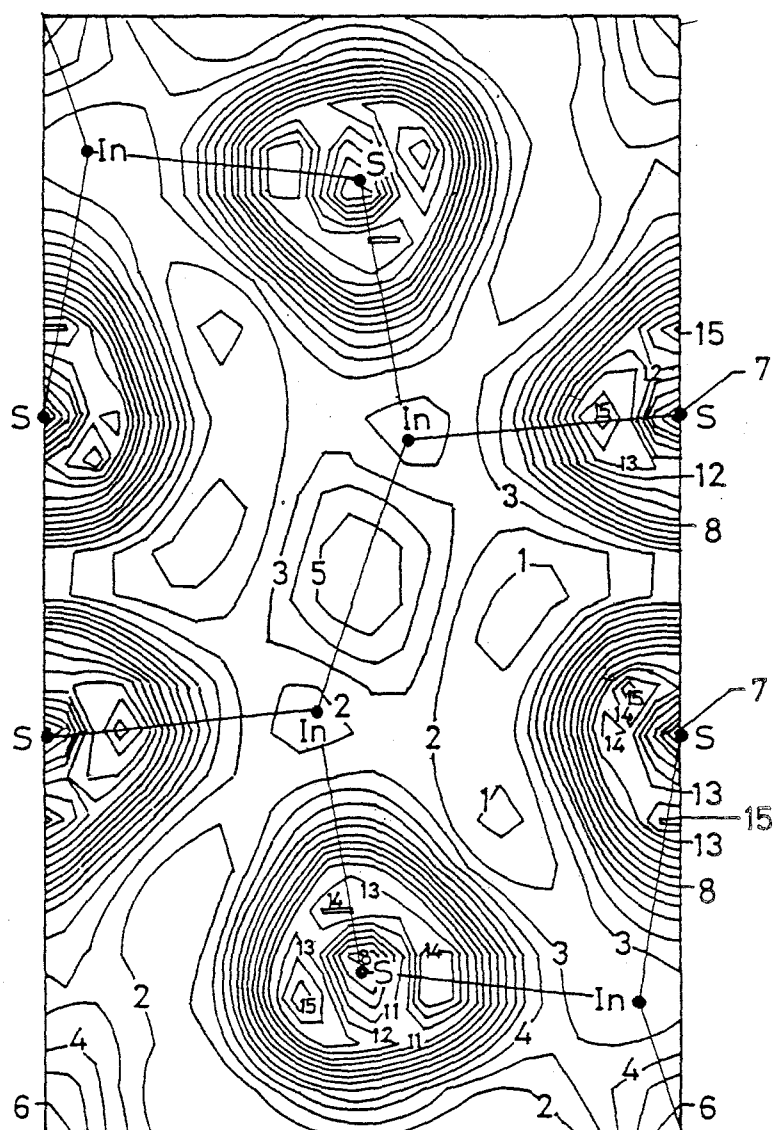


図45 (110)面内で描かれた、InSの全価電子の電荷分布。 単位は e/Ω 。

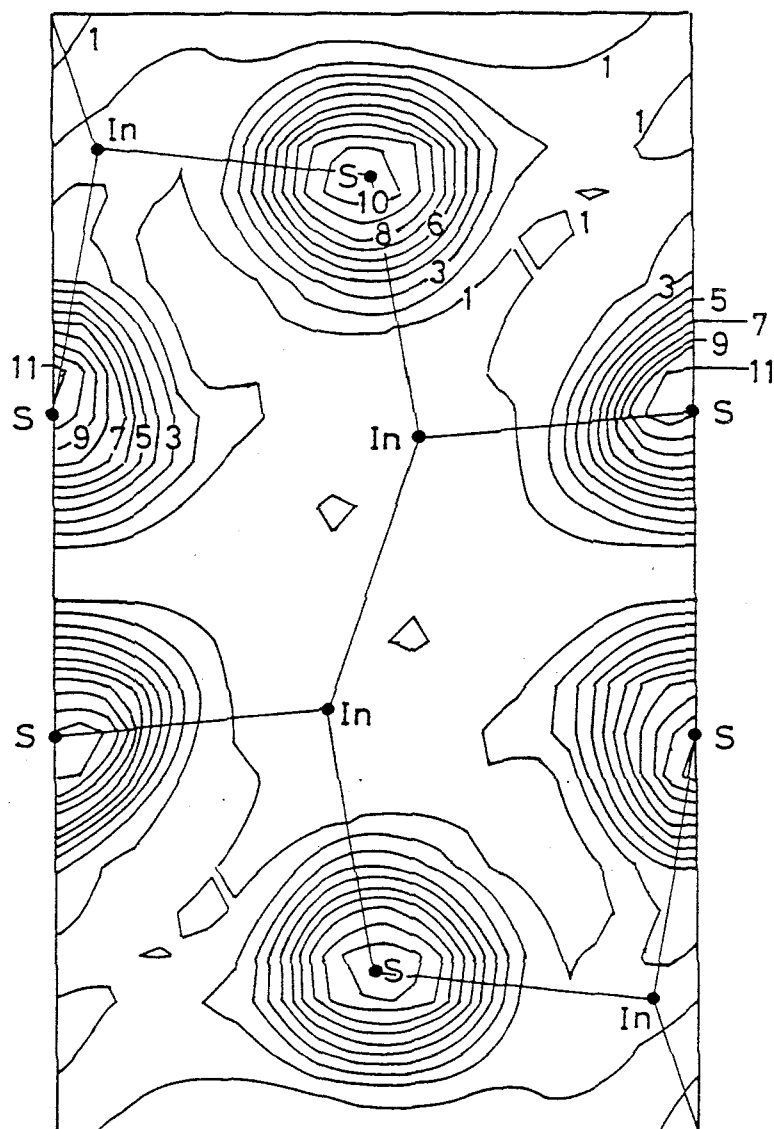


図 4 6 a 第1グループ価電子による In S の電荷分布。

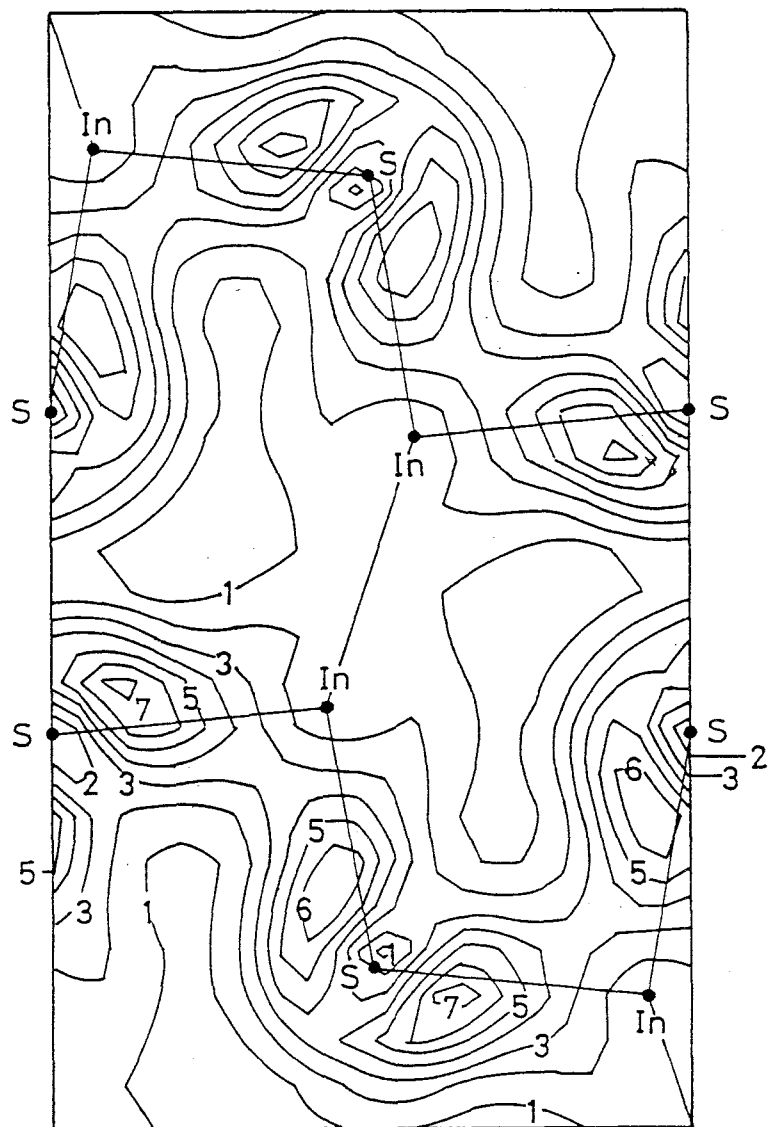


図 4 6 b 第2グループ価電子による In S の電荷分布。

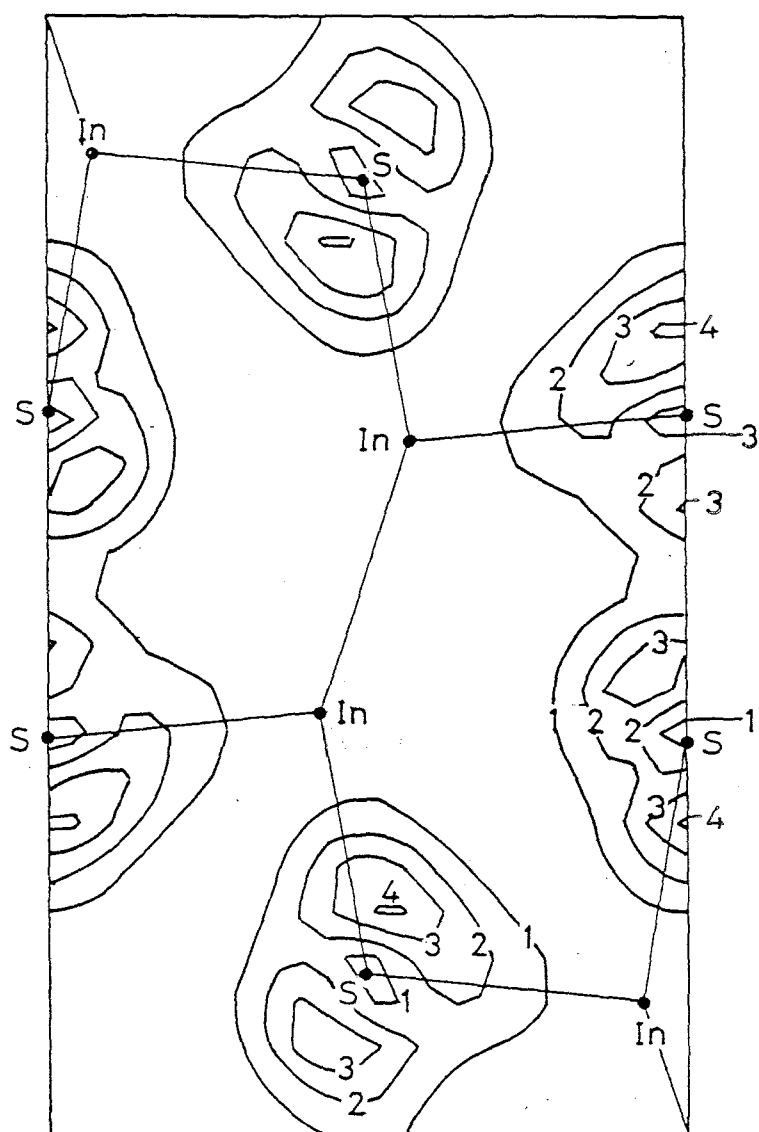


図 4 6 c 第3グループ価電子による In S の電荷分布。

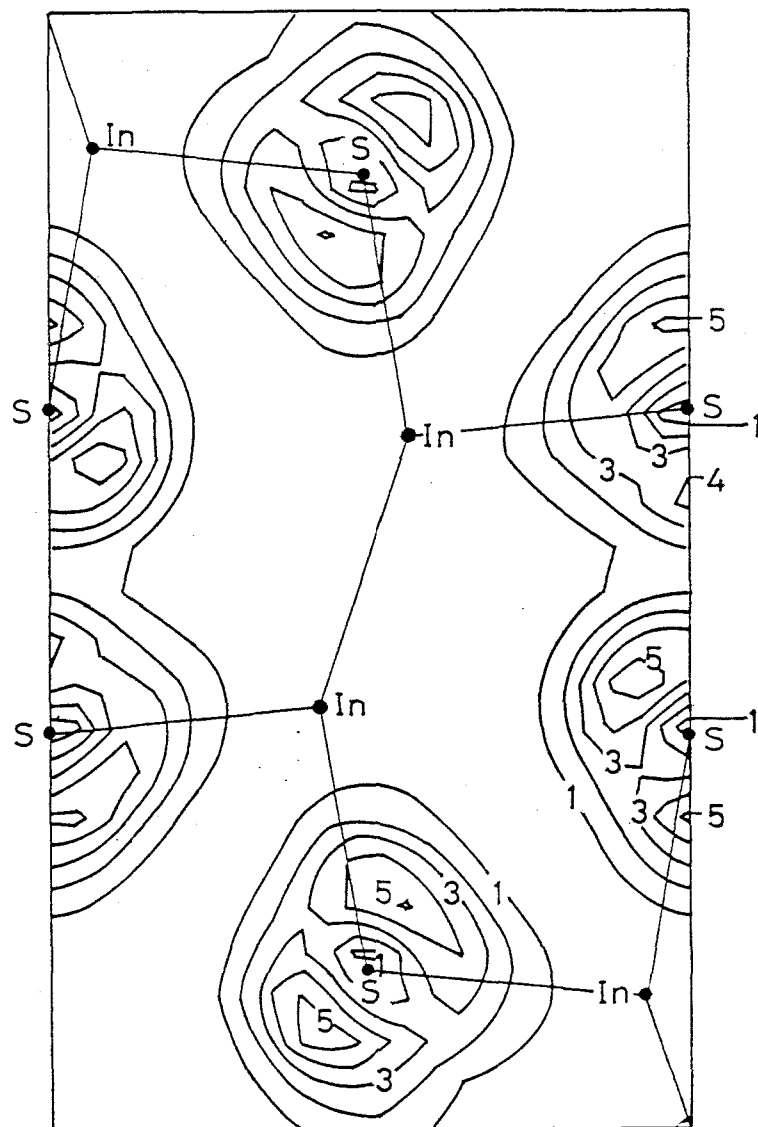


図 4 6 d 第4グループ価電子による In S の電荷分布。

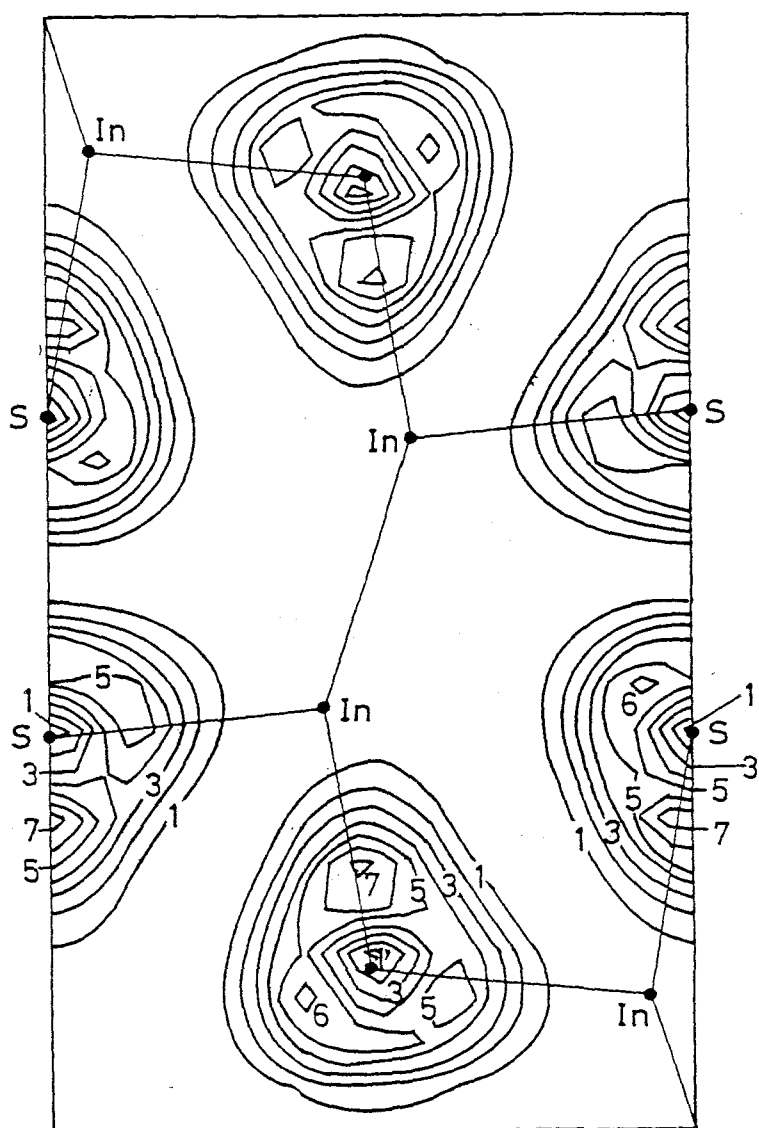


図 4 6 e 第5グループ価電子による In S の電荷分布。

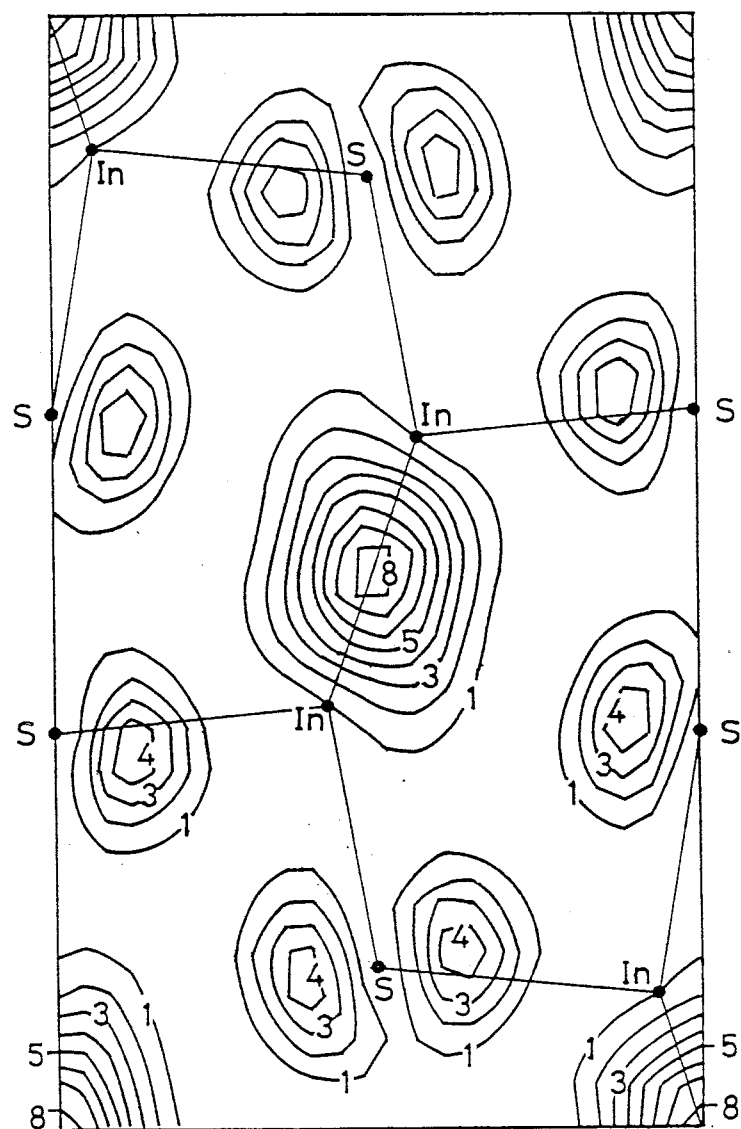


図 4 6 f 第6グループ価電子（最上位の価電子帯）による In S の電荷分布。

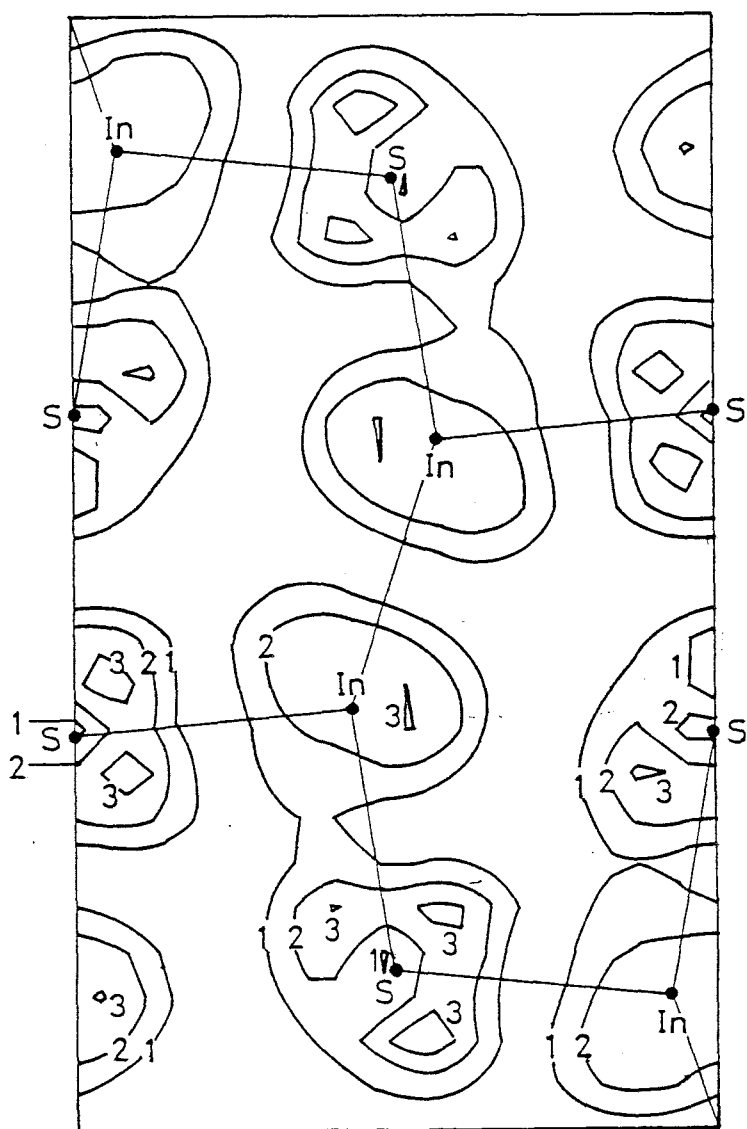


図 4 6 g 第7グループ価電子（第1伝導帯）による InS の電荷分布。

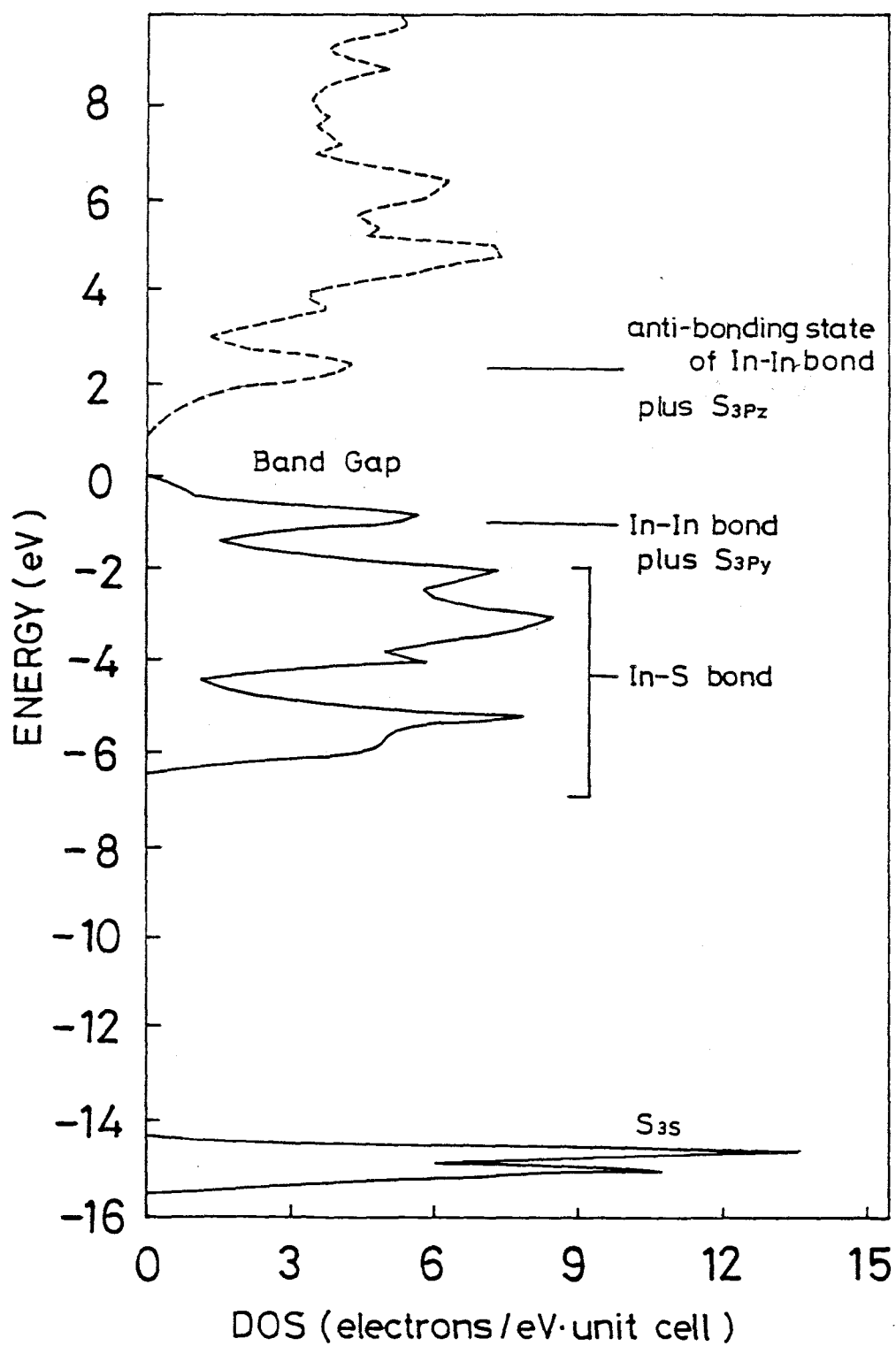


図 4 7 InSの状態密度。 対応する結合性格を記しておいた。

結合、In-S結合がIn原子、S原子のp電子による σ 結合となっていると考えられる。一般にp電子による σ 結合はエネルギーゲイン⁶⁹⁾が大きく、これがInSを安定化させていると言える。In-S結合によって生じているIn-S-In、S-In-Sの結合角を第1章の図2より見ると、前者(図2の θ_6, θ_5)は 99.7° と 100.4° 、また後者(図2の θ_4, θ_3)は、 93° と 99.7° と、いずれも理想的p結合角 90° に近い。S原子の結合角がIn原子より、やや広がっているのはカルコゲン原子の 'bond flexibility' を表していると考えられる。次に第7グループは第1伝導帯であるが、その電荷分布を図47gに描いた。In-In結合の反結合状態電荷とS原子近くの p_z 的電荷から、電荷分布が生じていることがわかる。電荷分布(化学結合)とエネルギーレベル(状態密度)との関係を図47にまとめて、記しておいた。この図からは、バンドとバンドの相関が容易にわかる。

前章まで、光学スペクトルに見られたZ1バンド(基礎吸収端から $\sim 3.2\text{eV}$)の光学的異方性について考察してきたが、この起源も図47から理解することができる。Z1バンドは価電子帯頂上から第1伝導帯への k 空間の広い範囲にわたる光学遷移であるが、これらのバンドはIn-Inの結合、反結合状態を強くもっており、またInのsp混成が弱いことからInSのs電子による σ 結合の性質をおびている。従って、結合軸に直交する。a偏光では、光学的不活性となり、一方、結合軸に射影成分をもつb偏光に活性となる分子描像が成立する。このことが実験的に観測されたZ1バンドの光学的異方性の起源と考えることができる。

5.4 結言

本章では、'special' k -point法により(110)面上で全電荷、部分電荷分布を計算した。InSでは、'special' k -pointとして $k_s=2\pi(1/4a, 1/4b, 0)$ が選べることを示した。電荷分布計算から、S原子の3s電子による非結合状態、In-S結合、In-In結合が存在することがわかった。In-S結合はp電子による σ 結合、In-In結合はInの5s電子による σ 結合と考えられることがわかった。これらのことから、InS結晶におけるバンドとバンドの相関が明らかになった。Z1バンドの光学的異方性はIn-In結合に起源をもつが、In原子でs電子、p電子の混成が少なく $sp_x p_y p_z$ 的の化学結合をしていることが重要な役割をしていることを明らかにした。

第6章 結論

異方性結晶InSの電子帯構造を偏光下での一連の吸収・反射測定及び経験的擬ポテンシャル法(EPM)を用いて、実験・理論両面から解明してきた。この章では本研究を通して、新しく明らかになったことを以下に総括して述べる。

- 1) バンドギャップ付近の電子帯構造についていえば理論・実験ともに、InSの基礎吸収端が間接遷移型であることを示した。価電子帯頂上はY,T点にあり、それらが偶然縮重しており、また伝導帯の底はZ点近く Λ 点線上(0,0,0.7)にある。次に吸収係数の理論解析からは3次元等方的バンドとは違った、異方的バンドの存在が予想された。一方、理論の方からは、価電子帯頂上がY-T方向の分散が極めて小さいために最上位価電子帯は二次元的にバンドとなっていることが明らかになった。
- 2) 基礎吸収端の偏光選択則について言えば、実験の方からはb偏光吸収係数はa偏光のそれに比較して数倍大きいことが明らかになった。一方、理論からは、電子の垂直遷移の中間状態をY,T点のバンドギャップに制限するとb偏光にのみ許容な遷移となった。傾向的には、この点についても理論と実験は一致しているとしてよい。
- 3) 直接吸収端は、T点で生じることが明らかになった。偏光選択則はb偏光に許容で、a偏光に禁止である。この点は、偏光変調分光の実験結果と完全に一致した。
- 4) UVSOR光源を用いた反射率から、Kramers-Kronig変換によって、a,b偏光の光学定数(n, k),誘電関数(ϵ_r, ϵ_i)を初めて明らかにした。また、バンド構造をもとに計算された誘電関数と比較した所、両者は良い一致を示した。実験からは顕著な特徴として、基礎吸収端から ~ 3.2 eV のエネルギー領域(Z1バンド)で光学的にb偏光が活性で、a偏光が不活性であるという強い異方性が明らかになった。理論もこの点をよく再現した。
- 5) 帯間遷移の圧力変化がはじめて測定された。 E_{ind}, B_0, B'_0 の測定された3つの帯間遷移がすべてred shift するという、他の半導体には見られない特異な振舞いが明確になった。これは、バンド理論からIn-In結合長が圧力下で伸張することにより再現できることがわかった。
- 6) 部分および全荷電子の電荷分布計算により、InSにはIn-In, In-Sの結合状態とS原子

の3s電子による非結合状態が存在することが明らかになった。また、これらがエネルギー的に載然と区別されていることもわかった。バンドとバンドの相関より, InSにみられたZ1バンドのa, b偏光による光学的異方性起源がIn-Inバンドとその結晶内の方位にあるというバンドの言葉で理解できることも明らかになった。

以上の研究により、InSの電子帯構造について初めてE-k スペクトルが得られると共に半導体の性質として重要な基礎吸収端、直接吸収端の遷移性格、k 空間の位置、光学的異方性(偏光選択則)などが明確になった。バンドとバンドの相関も明確になり2-3.2 eV の大きな光学異方性がIn-Inバンドに起源をもつことも明確になった。本研究によって、InSの電子帯構造研究に使う「地図」が初めてできたと言ってよい。

参考文献

- 1) H. Kawamura: Comments Solid State Phys. 9(1979)55.
- 2) R. E. Nahory, K. L. Shaklee, R. F. Leheny and J. C. Dewinter: Solid State Commun. 9(1971)1107.
- 3) N. Kuroda and Y. Nishina: J. Luminescence 12/13(1976)623.
- 4) C. Y. Fong and M. Schlüter: in Electrons and Phonons in Layered Crystal Structure, ed. by T. J. Wieting and M. Schluter (D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1979) Vol. 3, p. 145 and references therein.
- 5) A. Kuhn, A. Chevy, and R. Chevarier: Phys. Stat. Sol.(a) 36(1976)181.
- 6) 黒田 規敬、仁科 雄一郎: 化学総説 42(1983)202.
- 7) 邑瀬 和生: 固体物理 13(1978)191.
- 8) K. Schubert, E. Dörre, and E. Günzel: Naturwissenschaften 41(1954)448.
- 9) 中平 光興: 結晶化学 (講談社, 東京, 1979) p. 108.
- 10) T. Nishino and Y. Hamakawa: Japan. J. Appl. Phys. 16(1977)1291.
- 11) T. Nishino, H. Takakura and Y. Hamakawa: Japan. J. Appl. Phys. 13(1974) 1921.
- 12) T. Nishino, K. Taniguchi and Y. Hamakawa: Solid State Commun. 19(1976)635.
- 13) K. Takarabe and T. Nishino: J. Phys. Chem. Solids 44(1983)681.
- 14) W. J. Duffin and J. H. C. Hogg: Acta Cryst. 20(1966)566.
- 15) J. H. C. Hogg and W. J. Duffin: Phys. Status. Solidi 18(1966)755.
- 16) A. Kuhn, R. Chevarier, and A. Rimsky: Acta. Cryst. 31(1975)2841.
- 17) A. Kuhn and A. Chevy: Acta. Cryst. 32(1976)983.
- 18) A. Kuhn, R. Chevarier, and Ch. Desnoyers: Acta Cryst. 32(1976)1910.
- 19) M. F. Stubbs, J. A. Schufle, A. J. Thompson, and J. M. Duncan: J. Am. Chem. Soc. 74(1952)1441.
- 20) H. G. Ansell and R. S. Boorman: J. Electrochem. Soc. 118(1971)133.

- 21) T. Wadsten: J. Cryst. Growth 52(1981)673.
- 22) K. Takarabe and K. Wakamura: Phys. Stat. Sol.(b) 116(1983)K79.
- 23) K. Takarabe, K. Wakamura, and T. Ogawa: J. Phys. Soc. Jpn. 13(1983)686.
- 24) F. Wooten: Optical Properties of Solids(Academic Press, New York, 1972).
- 25) W. C. Dash and R. Newman: Phys. Rev. 99(1955)1151.
- 26) W. G. Spitzer, M. Gershenzon, J. C. Frosh, and D. F. Gibbs: J. Phys. Chem. Solids. 11(1959)339.
- 27) F. Stern: in Solid State Physics, ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1963)15, p.299
- 28) K. Takarabe, T. Nishino, and Y. Hamakawa: Jpn. J. Appl. Phys. 18(1979)107.
- 29) J. C. Phillips: Bonds and Bands in Semiconductors(Academic Press, New York, 1973)
- 30) M. Schlüter: IL Nuovo Cimento 13(1973)313.
- 31) V. Heine: in Solid State Physics, ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull(Academic Press, New York, 1970)20, p. 1.
- 32) W. A. Harrison: Pseudopotentials in the Theory of Metals(W. A. Benjamin Inc., Reading, 1966)
- 33) M. L. Cohen and V. Heine: in Solid State Physics, ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull(Academic Press, New York, 1970)20, p. 37 and references therein.
- 34) 植村 泰忠、菊地 誠: 半導体の理論と応用(上)ーその半世紀の歩みー(裳華房, 東京, 1971)p. 54.
- 35) 犬井 鉄郎、田辺 行人、小野寺 嘉孝: 応用群論ー群表現と物理学ー(裳華房, 東京, 1976)
- 36) C. J. Bladley and A. P. Cracknell: The Mathematical Theory of Symmetry in Solids(Clarendon Press, Oxford, 1972)
- 37) G. Burns: Introduction to Group Theory with Applications(Academic Press,

New York, 1977);邦訳 '物性物理学のための群論入門' (培風館)

- 38) この節の考察では、参考文献35, 36を各所で利用しており、参考文献としては重要ではあるが、引用回数が多く重複するので、いちいち参照番号を付けなかった。
- 39) A. O. E. Animalu and V. Heine: *Phil. Mag.* 12(1965)1249.
- 40) これらのデータは文献33. p187-194にまとめられている。
- 41) P. Löwdin: *J. Chem. Phys.* 19(1951)1936.
- 42) D. Brust: in Methods in Computational Physics, ed. by B. Alder(Academic Press, New York, 1968)8, p. 33.
- 43) M. L. Cohen and T. K. Bergstresser: *Phys. Rev.* 141(1966)789.
- 44) M. Schlüter, J. Camassel, S. Kohn, J. P. Voitchovsky, Y. R. Shen, and M. L. Cohen: *Phys. Rev.* 13(1976)3534.
- 45) Y. Depeursigne: *IL Nuovo Cimento* 64(1981)111.
- 46) 例えば、エレクトロフレクタンスの解説として、浜川 圭弘: 物性(1968)N0. 10, また、van Hove特異点の次元性に関する解説として、奥山 雅則、浜川 圭弘: 物性(1974)N0. 11, などに詳しい。
- 47) J. P. Walter and M. L. Cohen: *Phys. Rev.* B5(1972)3101.
- 48) D. J. Chadi and M. L. Cohen: *Phys. Rev.* 7(1973)692.
- 49) S. Block and G. Piermarini: *Physics Today* 29(1976)44.
- 50) 竹村 謙一、下村 理、青木 勝敏、浅海 勝征、箕村 茂、辻 清雄: 固体物理 12 (1977)527.
- 51) K. Takemura, O. Shimomura, K. Tsuji and S. Minomura: *Tech. Rep. ISSP SerA* (1973)1.
- 52) G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman: *J. Appl. Phys.* 46(1975)2774.
- 53) S. S. Kabalkina and V. G. Losev: *Solid State Commun.* 44(1982)1383.
- 54) 神力 博: 修士論文 東京大学, 東京, 1981.
- 55) K. Takarabe, K. Wakamura, and E. Ito: *Solid State Commun.* 46(1983)215.

- 56) 北大大学院生 高橋 博史氏 (現在東大物性研) に色々と御教示いただいた。
- 57) 高橋 博樹、四方 周輔、毛利 信男、金 曾孫、辻 和彦、箕村 茂: 第24回高压討論会
予稿集 (1983)p. 92.
- 58) K. J. Chang, S. Froyen, and M. L. Cohen: Solid State Commun. 50(1984)105.
- 59) N. Kuroda, O. Ueno, and Y. Nishina: J. Phys. Soc. Jpn. 55(1986)581.
- 60) 未発表データ.
- 61) S. G. Louie and M. L. Cohen: Phys. Rev. B 10(1974)3237.
- 62) C. V. de Aluarez and M. L. Cohen: Solid State Commun. 14(1974)317.
- 63) C. Y. Fong: in Electrons and Phonons in Layered Crystal Structure, ed.by
T. J. Wieting and M. Schluter (D. Reidel Publishing Company, Dordrecht,
1979) Vol. 3, p. 59.
- 64) A. Baldereschi: Phys. Rev. B7(1973)5212.
- 65) J. Robertson: J. Phys. C; Solid St. Phys. 12(1979)4777.
- 66) E. Doni, R. Girlanda, V. Grasso, A. Balzarotti, and M. Picentini: IL
Nuovo Cimento 51B(1979)154.
- 67) A. Antonangeri, M. Picentini, A. Balzarotti, V. Grasso, R. Girlanda, and
E. Doni: IL Nuovo Cimento 51B(1979)181.
- 68) A. Nakanishi and T. Matsubara: J. Phys. Soc. Jpn. 51(1982)3219.
- 69) W. A. Harrison: Electronic Structure and the Propaties of Solids
(W. H. Freeman, San Francisco, 1980)

謝 辞

本研究は大阪大学基礎工学部浜川研究室および岡山理科大学理学部基礎理学科において行われたものである。

本研究を進めるにあたり、終始懇切な御指導、御鞭達さらに種々の御配慮を賜った大阪大学基礎工学部浜川圭弘教授、西野種夫助教授ならびに岡山理科大学川村肇教授（大阪大学名誉教授）、若村国夫助教授に深甚の謝意を表します。とくに川村肇教授、浜川圭弘教授、西野種夫助教授には論文草稿を詳しく読んでいただき貴重な御指摘をいただきました。

また本研究に関して深い御理解と御指導をいただき、論文作成にあたっては懇篤なる御指導と御教示を賜った大阪大学基礎工学部難波進教授、末田正教授、山本錠彦教授ならびに理学部邑瀬和生教授に深く感謝いたします。

本研究の過程において、電子帯構造計算に関して東京大学理学部上村洸教授、中山隆史博士（現在千葉大学）に御教示、御討論いただきました。超高压実験では東京大学物性研究所箕村茂教授（現在北海道大学）、辻和彦助手（現在慶応大学）に御教示、御便宜を与えていただきました。また、SOR分光実験では分子科学研究所三谷英興助教授に御教示、御便宜を与えていただきました。各先生方に深く感謝いたします。

また、この研究の過程で折々暖かい御鞭達をいただいた岡山理科大学維方惟一元教授（大阪大学名誉教授）、奥田毅元学長（大阪市立大学名誉教授）はじめ岡山理科大学の皆様感謝いたします。

私が半導体研究の分野に入ったのは関西大学工学部で卒業研究生として山口次郎先生（大阪大学、関西大学名誉教授）の御指導をうけたことが契機になりました。その後も暖かく見守っていただいた先生に感謝の意を表します。

また、浜川研究室在籍中にまたその後も、有益な討論また啓発をうけた岡本博明、中山弘、松井康の各博士に感謝いたします。さらに、奥山雅則助教授、佐田千年長氏、高倉秀行助手に感謝の意を表します。

試料作製、実験遂行にあたり協力いただいた、岡山理科大学理学部基礎理学科の卒業研究生、土肥貴雄、西岡良人、長谷川清美、桜井幸雄、桑野弘美、角野幸一郎、福本啄也、田中昇、岡村正裕、宮村玲子、大村和彦、白石英興、徳永章、大学院生宮崎博史の諸氏に心から感謝いたします。論文清書に助力いただいた三浦文司、川井清孝、木根弘次、田中稔男の各氏に謝意を表します。

最後に、終始私を励ましてくれた妻と家族に感謝したい。