

講義資料

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/>

統計力学・半導体

課題

バンド構造 band.csv から、数値微分により $d^2E(k)/dk^2$ を求め、有効質量 m_e^* と k の関係をグラフに描け。

格子定数は $a = 4.0 \text{ \AA}$ とする。

異なる精度の数値微分をし、有効質量の精度の比較をするとbetter。

PowerPoint 等のプレゼンテーションファイルにして提出
期限: 今日の17:00までに
できたところまで可

7. 図4 有効質量

LCAOバンド

$$E(k) = \varepsilon_1 - 2|h_{12}| \cos(ka) \sim \varepsilon_1 - 2|h_{12}| + |h_{12}|a^2 k^2 + O((ka)^4)$$

自由電子

$$E(k) = E_0 + \frac{|\mathbf{P}|^2}{2m} = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}|^2$$

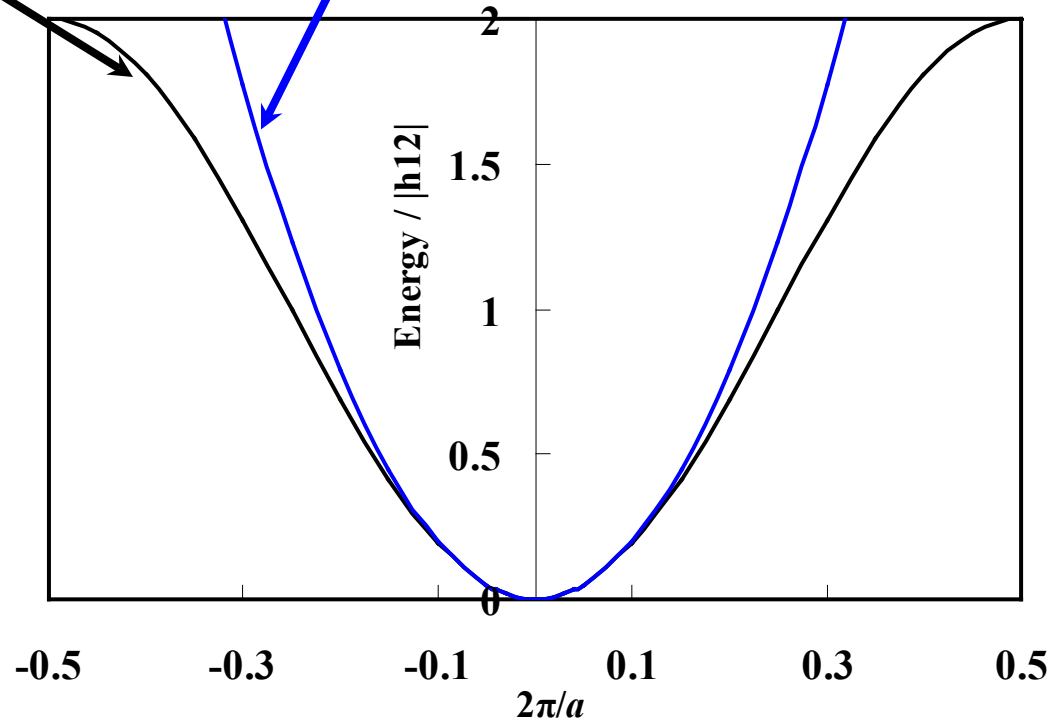
$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}$$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2|h_{12}|a^2}$$

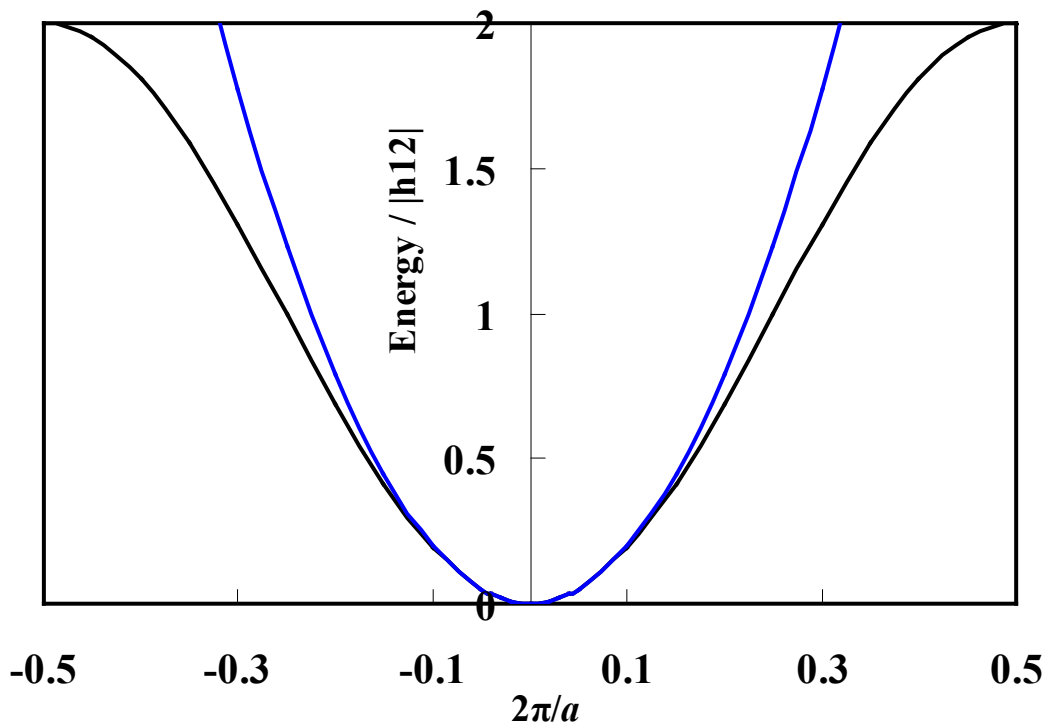
大きな混成($|h_{12}|$)により質量 m^* は小さくなる

バンド幅 $W = 4|h_{12}|$

$$m_e^* = 2\hbar^2 / Wa^2$$



有効質量の量子力学的な意味



バンド理論の運動量

$$\langle P \rangle = m \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}$$

電子の速度は群速度となる

$$v_g(k) = \frac{d\omega(k)}{dk}$$

バンド理論の運動方程式

$$\frac{d[\hbar k(t)]}{dt} = F = -eE$$

Newton力学と対応させる

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{dv(k)}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} F$$

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}$$

有効質量

k は逆格子の内部座標: 一般に $[-1/2, 1/2]$ の範囲で表示される
単位変換 $k_{\text{real}} = (2\pi/a) k$

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k_{\text{real}}^2} \right)^{-1} = \hbar^2 \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 \left(\frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2} \right)^{-1}$$

数値計算: 微分

$\frac{df(x)}{dx}$ をコンピュータでどのように計算するか

微分 d を差分 Δ で置き換える

$$\frac{df(x)}{dx} \sim \frac{\Delta f(x)}{\Delta x} = \frac{f(x+h) - f(x)}{(x+h) - x} = \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$$

h を小さくすれば精度が上がる \Leftrightarrow 桁落ち誤差

32bit浮動小数点 (~7桁) : 扱う最小数値の 5桁下が限界

64bit浮動小数点 (~16桁) : 扱う最小数値の 14桁下が限界

$$f(x+h) = f(x) + \frac{df(x)}{dx} h + \frac{1}{2} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} h^2 + O(h^3)$$

$$\frac{f(x+h) - f(x)}{h} = \frac{df(x)}{dx} + \frac{1}{2} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} h + O(h^2)$$

差分誤差

数値微分: 平均を取って精度を上げる

$$\frac{df(x)}{dx} \sim \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$$

誤差:
$$\frac{f(x+h) - f(x)}{h} = \frac{df(x)}{dx} + \frac{1}{2} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} h + \frac{1}{3!} \frac{d^3 f(x)}{dx^3} h^2 + O(h^4)$$

$$\frac{df(x)}{dx} \sim \left[\frac{f(x+h) - f(x)}{h} + \frac{f(x) - f(x-h)}{h} \right] / 2 = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h}$$

$$f(x+h) = f(x) + \frac{df(x)}{dx} h + \frac{1}{2} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} h^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 f(x)}{dx^3} h^3 + O(h^4)$$

$$f(x-h) = f(x) - \frac{df(x)}{dx} h + \frac{1}{2} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} h^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3 f(x)}{dx^3} h^3 + O(h^4)$$

誤差:
$$\frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} = \frac{df(x)}{dx} + \frac{1}{3!} \frac{d^3 f(x)}{dx^3} h^2 + O(h^4)$$

二階微分

$$\begin{aligned}\frac{d^2 x(t)}{dt^2} &\sim \frac{\frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{\Delta t} - \frac{x(t) - x(t - \Delta t)}{\Delta t}}{\Delta t} \\ &= \frac{x(t + \Delta t) - 2x(t) + x(t - \Delta t)}{\Delta t^2}\end{aligned}$$

半導体: キャリア輸送

移動度とは？

$$\sigma = en\mu$$

Definition in solid-state physics

一電子の運動方程式 $F = m_e \left(\frac{d}{dt} v - \frac{1}{\tau} v \right) = qE$

m_e : 有効質量

τ : 運動量緩和時間 (散乱時間)

電子が持っている運動量が散乱を受けて
0 になる平均時間

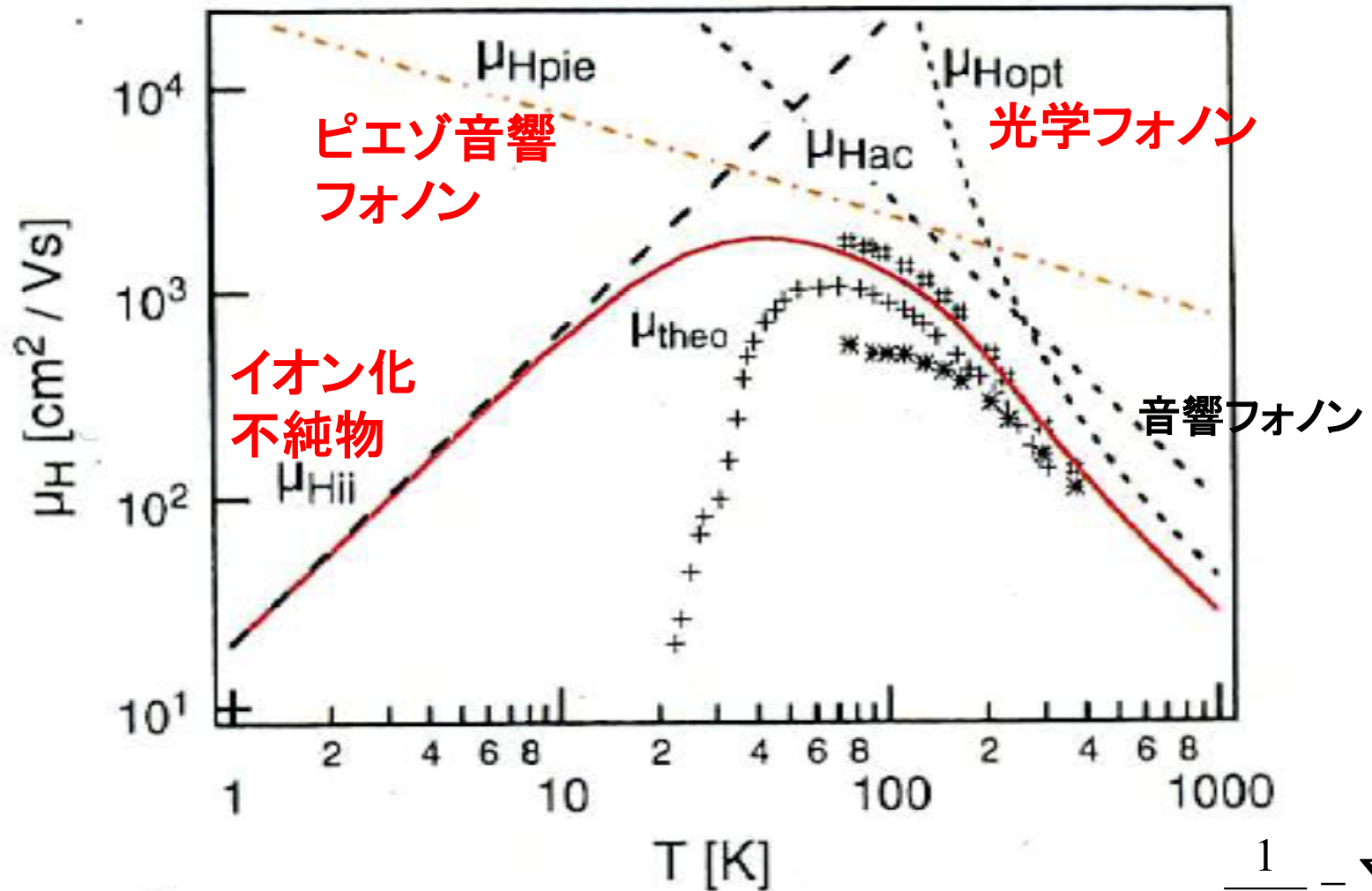
定常状態での速度 $v = \mu E = \frac{e}{m_e} \tau E$

ドリフト速度 v_d : 電界によって駆動される速度

⇔ 熱速度、Fermi速度、拡散速度

ドリフト移動度 $\mu_d = \frac{v_d}{E} = \frac{e}{m_e} \tau$

ZnOの移動度



K. Ellmer, *Handbook of Transparent Conductors*, Fig. 7.13, p.216,
 Ed. D.S. Ginley (Springer, New York, 2010)
 P. Wagner and R. Helbig, *J. Phys. Chem. Solids*, 35 (1974) 327

$$\frac{1}{\tau(x)} = \sum \frac{1}{\tau_i(x)}$$

散乱機構と移動度の温度依存性

$$\tau = \tau_0 \epsilon^{r-1/2}$$

$$\mu = \frac{e}{m_e} \langle \tau \rangle = \mu_0 T^s$$

音響フォノン散乱
(非縮退)

$$\tau = \tau_0 \epsilon^{-1/2}, \mu \propto T^{-3/2}$$

音響フォノン散乱
(縮退)

$$\tau = \tau_0 \epsilon^{-1/2}, \mu \propto T^{-1}$$

光学フォノン散乱
 $T \ll \theta_D$, 高ドーブ

$$\tau = \tau_0 \epsilon^0, \langle \tau \rangle \propto [\exp(\hbar\omega_0 / kT) - 1]$$

光学フォノン散乱
 $T \ll \theta_D$, 低ドーブ

$$\tau = \tau_0 \epsilon^0, \langle \tau \rangle \propto T^{1/2}$$

イオン化不純物
(非縮退)

$$\tau = \tau_0 \epsilon^{3/2}, \mu \propto T^{3/2}$$

イオン化不純物
(縮退)

$$\tau = \tau_0 \epsilon^{3/2}, \mu \propto T^0$$

中性不純物

$$\tau = \tau_0 \epsilon^0, \mu \propto T^0$$

TABLE 3.2. $\tau = \tau_0 (\epsilon^*)^{r-1/2}$

| Scattering centers, r | τ_0 | Notation used |
|---|--|---|
| Acoustical vibrations (phonon theory), $r=0$ | $\frac{9\pi}{4\sqrt{2}} \frac{\hbar^4 \omega^* M}{C^2 a^3 (m^* kT)^{3/2}}$ | ω - velocity of sound; M - atomic mass; C - Bloch constant; a - lattice parameter |
| Acoustical vibrations (deformation potential theory), $r=0$ | $\frac{\pi \hbar^4 C_{11}}{\sqrt{2} P_1^2 (m^* kT)^{3/2}}$ | C_{11} - elastic constant for longitudinal vibrations; $E_1 = \Omega_0 dE_0/d\Omega$; E_0 - energy of allowed band edge; Ω_0 - initial volume of unit cell before deformation |
| Optical vibrations ($T \ll \theta_D$) in heavily doped crystals, $r=1/2$ | $\frac{a^2 M}{2\pi \sqrt{2} m^* (\gamma Z e^2)^2} \times [\exp(\frac{\hbar\omega_0}{kT}) - 1] (1-f_0)$ | ω_0 - limiting frequency of longitudinal optical vibrations; $Z e$ - ion charge; γ - factor representing the polarizability of ions; f - Fermi function; θ_D - Debye temperature |
| Optical vibrations ($T \ll \theta_D$) in lightly | $\frac{a^2 M}{2\pi \sqrt{2} m^* (\gamma Z e^2)^2} \times$ | |

TABLE III. Approximate ϵ and T dependencies for electron-scattering mechanisms.

| Scattering mechanism | Energy dependence of τ | Temperature dependence of μ^{nondegen} | μ^{degen} | |
|------------------------------|-----------------------------|---|----------------------|----------|
| Intravalley acoustic phonons | $\epsilon^{-1/2}$ | T^{-1} | $T^{-3/2}$ | T^{-1} |
| Intervalley optical phonons | $\epsilon^{-1/2}$ | T^{-1} | $T^{-3/2}$ | T^{-1} |
| Ionized impurities | $\epsilon^{3/2}$ | T^0 | $T^{3/2}$ | T^0 |
| Alloy disorder | $\epsilon^{-1/2}$ | T^0 | $T^{-1/2}$ | T^0 |
| Neutral impurities | ϵ^0 | T^0 | T^0 | T^0 |

Heavily doped semiconductor, P.86

A model for the high-temperature transport properties of heavily doped n-type silicon-germanium alloys, JAP 69 (1991) 331 Fig. 3

Hall効果と磁気抵抗効果

Hall効果

電荷 q (電子: $-e$, 正孔: $+e$)

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

$$m^* \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \mathbf{v} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

$$m^* \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_x = q(E + Bv_y)$$

$$m^* \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_z = 0$$

$$m^* \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_y = q(-Bv_x)$$

$$v_x = -\frac{e\tau}{m^*} E - \omega_c \tau v_y$$

$$v_y = \omega_c \tau v_x \quad v_z = 0 \quad \omega_c = eB/m^*c$$

$$m^* \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_y = q(E_{Hall} - Bv_x)$$

$$E_{Hall} = \frac{H}{c} v_x = \frac{qH\tau}{m^*c} E \quad j_x = \frac{nq^2\tau}{m^*} E_x$$

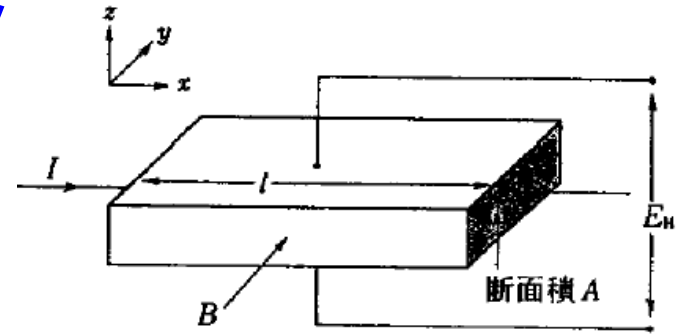
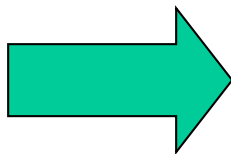


図 3・24 Hall 効果の実験

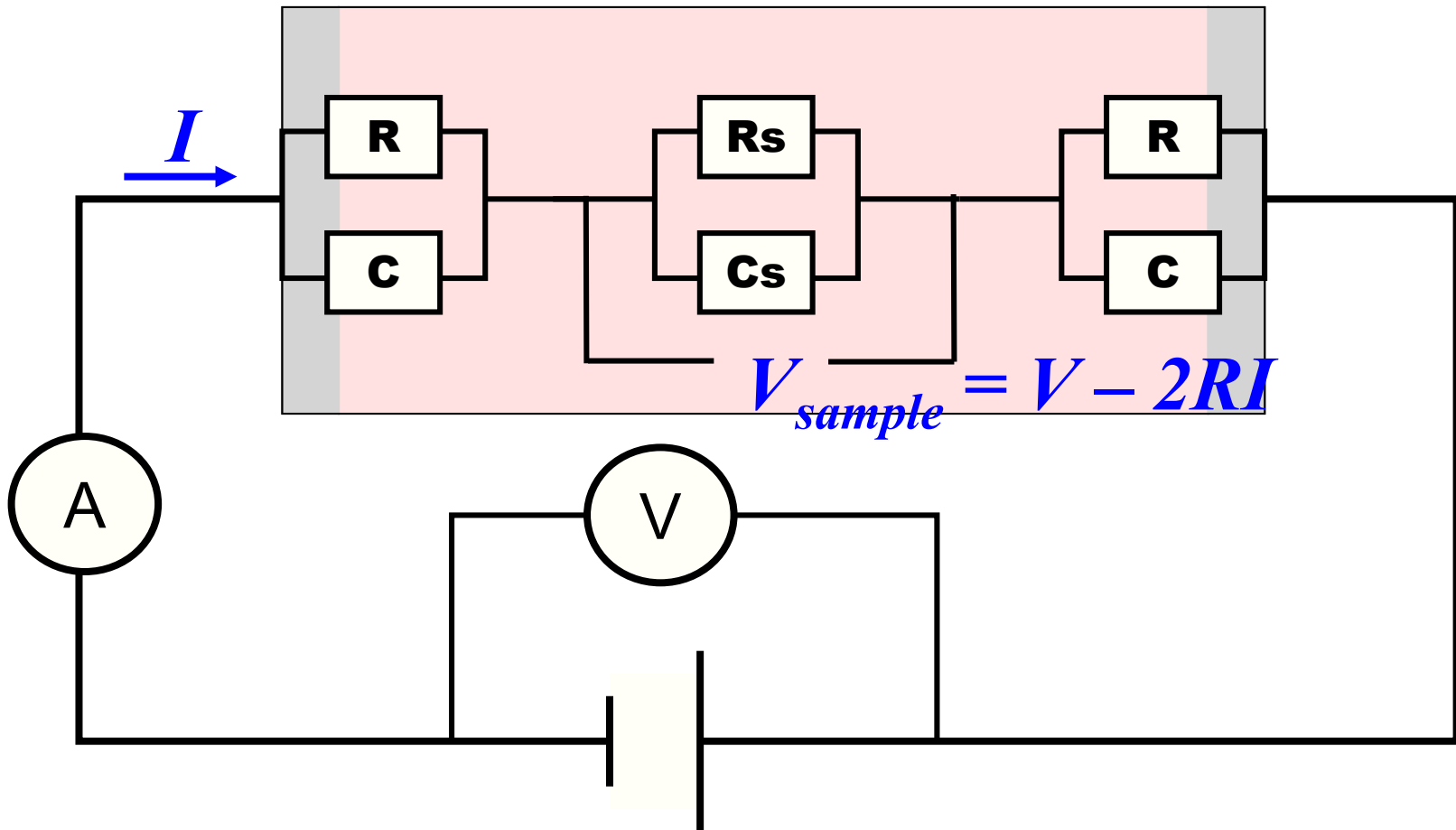
$$R_H = \frac{E_{Hall}}{j_x B} = \frac{1}{nq}$$



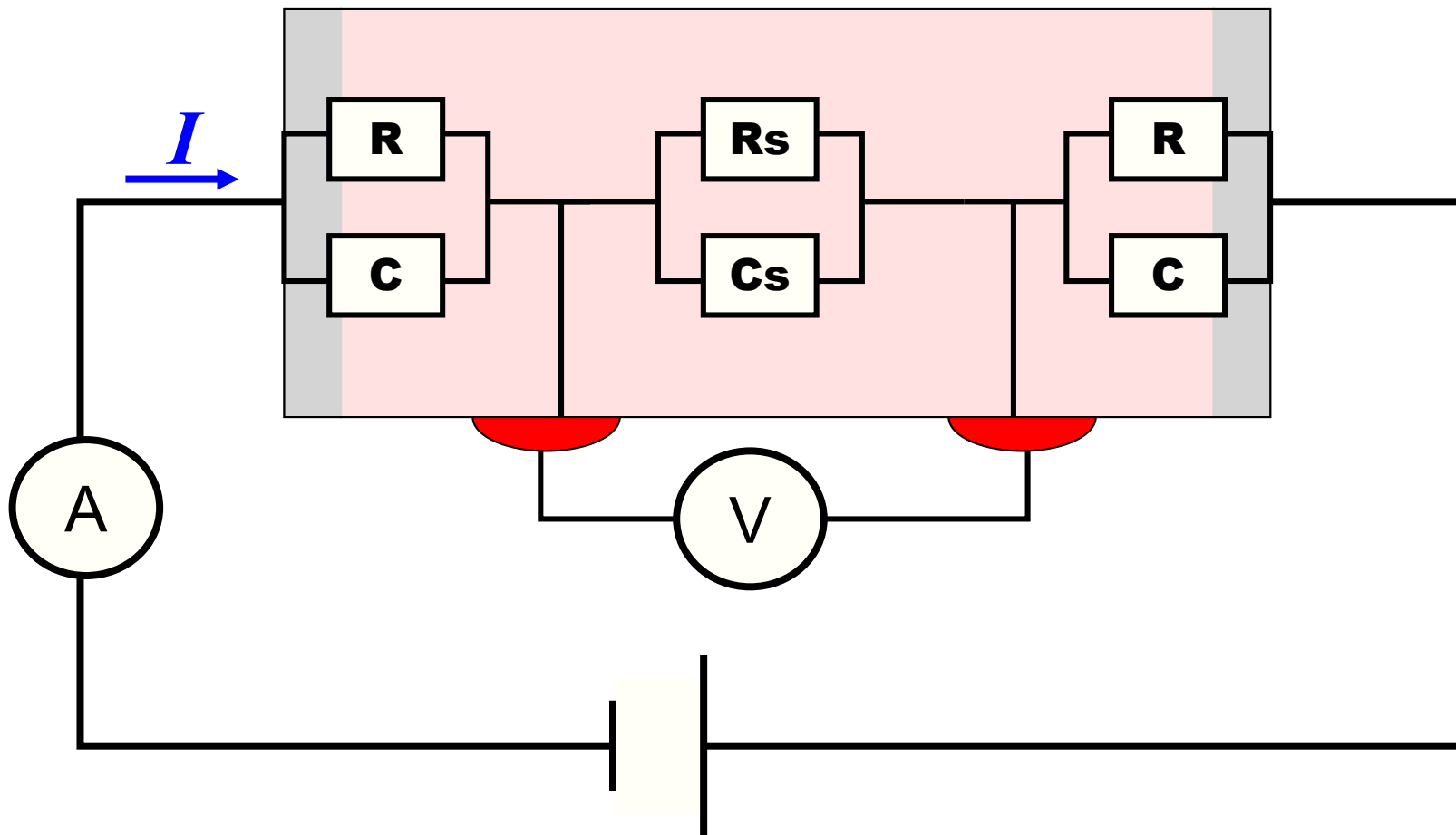
キャリア極性(R_H の符号)、キャリア濃度 n_{Hall} 、移動度 μ_{Hall}

2端子の測定では、電極界面の抵抗を拾ってしまう

低抵抗試料では、抵抗を過大評価する



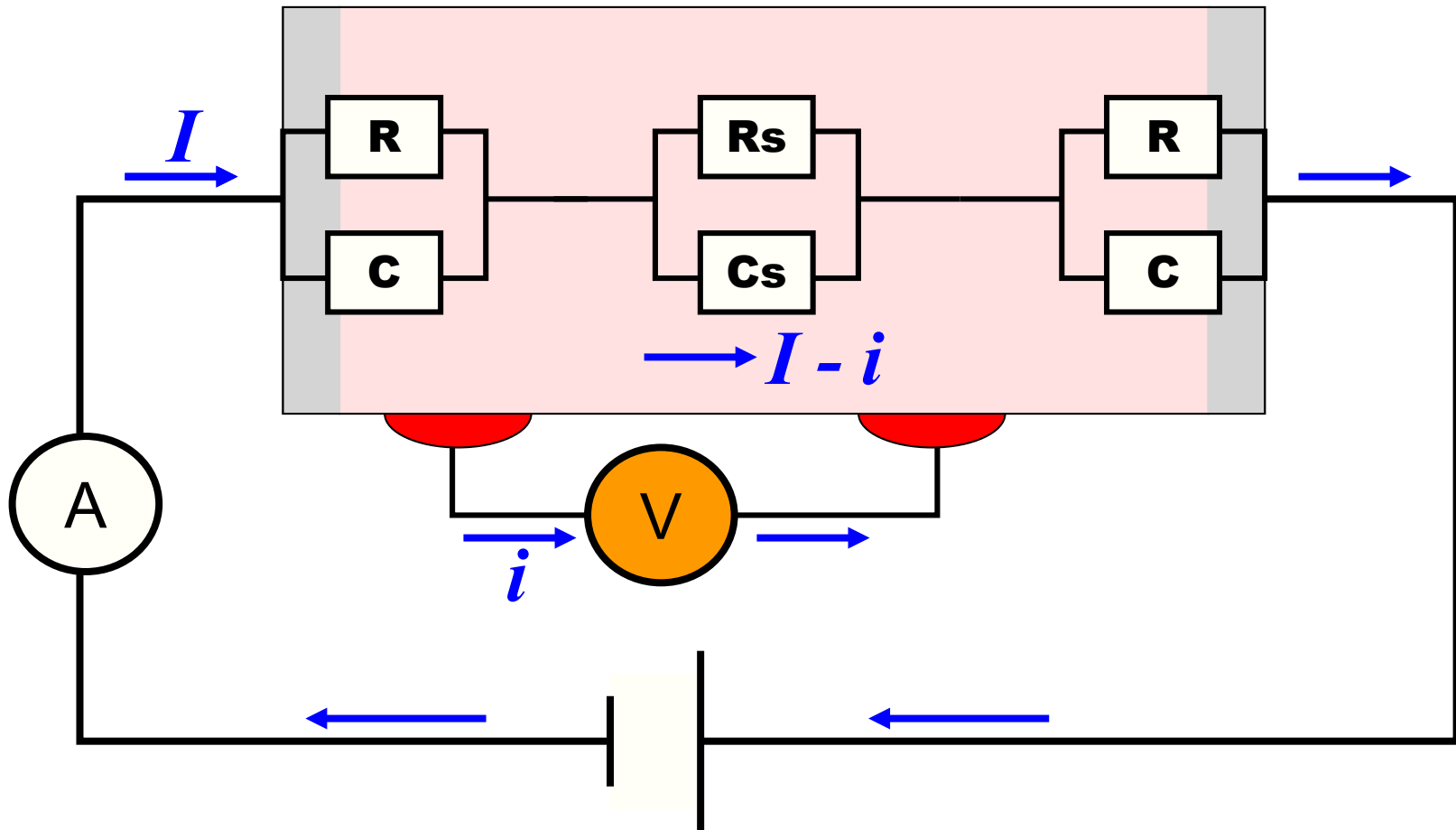
4端子測定にすると、電極の接触抵抗の影響がない



非常に高抵抗の試料の場合

電流が電圧計や試料ホルダーを流れる可能性

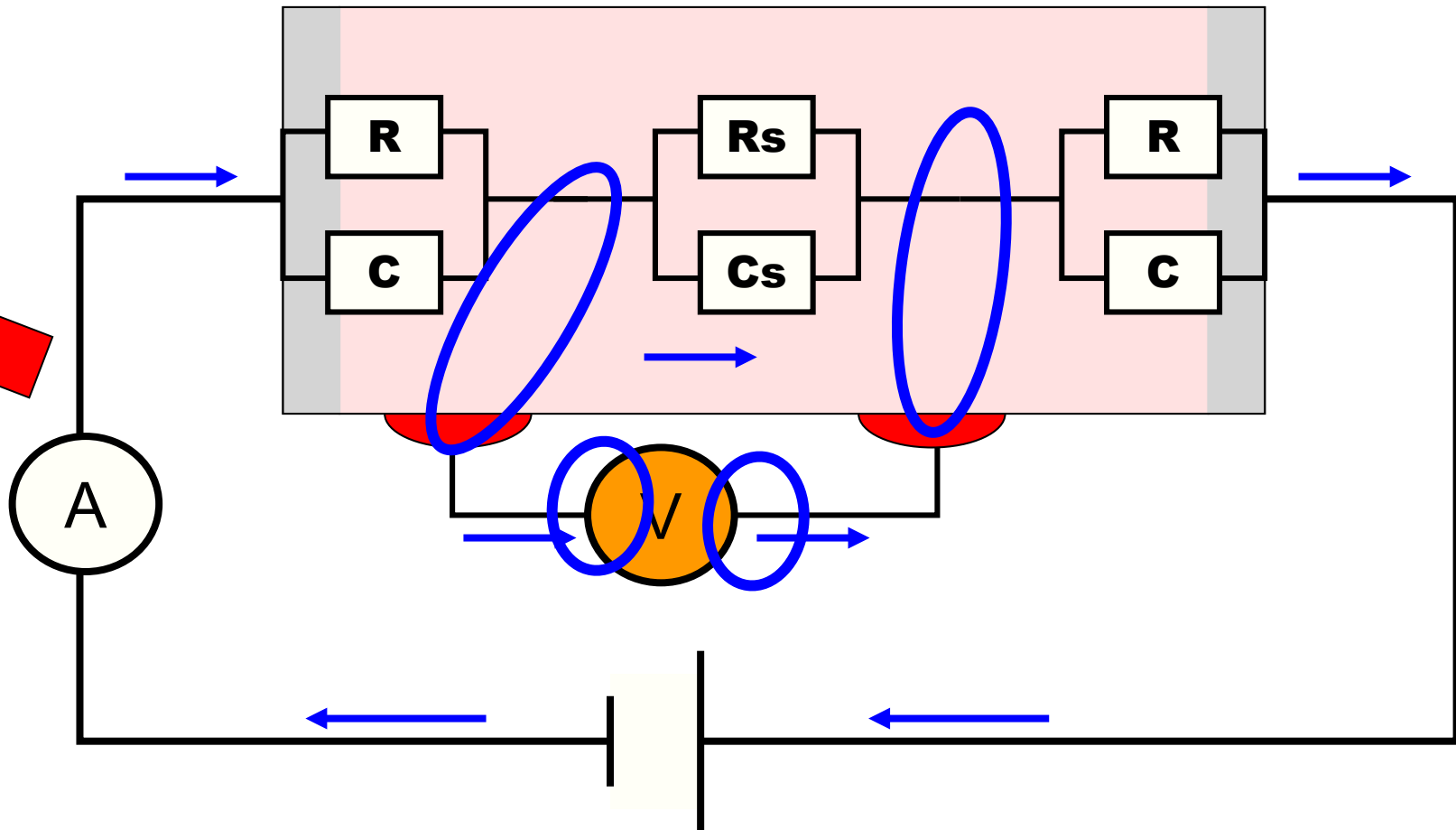
- ・超高抵抗な電圧計：エレクトロメータ、ピコアンメータ



では、4端子法はどれくらい大丈夫か？

⊗ 試料の抵抗が極端に高い場合

⊗ 電流が電圧計や試料ホルダーを流れてしまう可能性がある



4探針法による伝導度の評価法

I.B. Valdes, Proc. IRE 42, 420 (1954).

F.M. Smits, The Bell System Technical Journal 37, 711 (1958).

S. Murashima, F. Ishibashi, Jpn. J. Appl. Phys. 9, 1340 (1970).

$$\rho_s = \frac{V}{I} C(a/d; d/s) \quad \rho_s = \frac{V}{I} \frac{d}{s} C' \approx \frac{V}{I} \frac{d}{s}$$

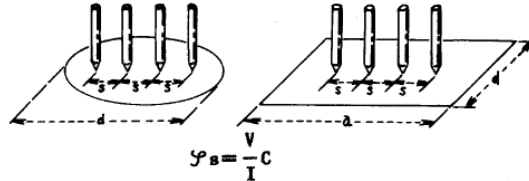
無限にひろがったシートの4探針法

$$\rho_s = \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln 2}$$

第 1 表

4探針で面抵抗率を測定する場合の補正

係数C



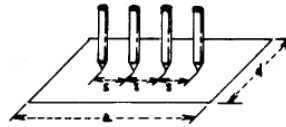
$$\rho_s = \frac{V}{I} C$$

| d/s | circle diam d/s | a/d = 1 | a/d = 2 | a/d = 3 | a/d ≥ 4 |
|------|-----------------|---------|---------|---------|---------|
| 1.0 | | | | 0.9888 | 0.9994 |
| 1.25 | | | | 1.2467 | 1.2248 |
| 1.5 | | | 1.4788 | 1.4893 | 1.4893 |
| 1.75 | | | 1.7196 | 1.7238 | 1.7238 |
| 2.0 | | | 1.9454 | 1.9475 | 1.9475 |
| 2.5 | | | 2.3532 | 2.3541 | 2.3541 |
| 3.0 | 2.2662 | 2.4575 | 2.7000 | 2.7005 | 2.7005 |
| 4.0 | 2.9289 | 3.1137 | 3.2246 | 3.2248 | 3.2248 |
| 5.0 | 3.3625 | 3.5098 | 3.5749 | 3.5750 | 3.5750 |
| 7.5 | 3.9273 | 4.0085 | 4.0361 | 4.0362 | 4.0362 |
| 10.0 | 4.1716 | 4.2209 | 4.2357 | 4.2357 | 4.2357 |
| 15.0 | 4.3646 | 4.3882 | 4.3947 | 4.3947 | 4.3947 |
| 20.0 | 4.4364 | 4.4516 | 4.4553 | 4.4553 | 4.4553 |
| 40.0 | 4.5076 | 4.5120 | 4.5129 | 4.5129 | 4.5129 |
| ∞ | 4.5324 | 4.5324 | 4.5324 | 4.5325 | 4.5324 |

第 2 表

小さい試料に対し4探針で面抵抗率を測定

する場合の補正係数C



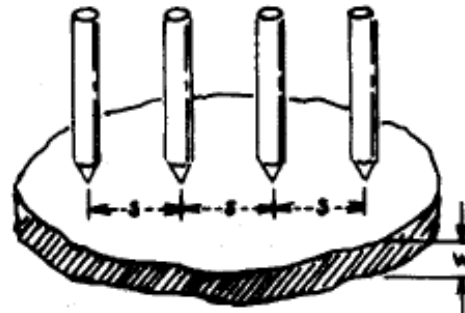
$$\rho_s = \frac{V}{I} \frac{d}{s} C'$$

| d/s | a/d = 1 | a/d = 2 | a/d = 3 | a/d ≥ 4 |
|------|---------|---------|---------|---------|
| 1.0 | | | 0.9888 | 0.9994 |
| 1.25 | | | 0.9873 | 0.9974 |
| 1.5 | | 0.9859 | 0.9929 | 0.9929 |
| 1.75 | | 0.9826 | 0.9850 | 0.9850 |
| 2.0 | | 0.9727 | 0.9737 | 0.9737 |
| 2.5 | | 0.9413 | 0.9416 | 0.9416 |
| 3.0 | 0.8192 | 0.9000 | 0.9002 | 0.9002 |
| 4.0 | 0.7784 | 0.8061 | 0.8062 | 0.8062 |

第 3 表

厚みvの薄い試料の体抵抗率rho測定

$$\rho = \rho_s v = \frac{V}{I} v \frac{\pi}{\ln 2} F\left(\frac{v}{s}\right)$$



| v/s | F(v/s) |
|--------|--------|
| 0.4 | 0.9995 |
| 0.5 | 0.9974 |
| 0.5555 | 0.9948 |
| 0.6250 | 0.9898 |
| 0.7143 | 0.9798 |
| 0.8333 | 0.9600 |
| 1.0 | 0.9214 |
| 1.1111 | 0.8907 |
| 1.25 | 0.8490 |
| 1.4286 | 0.7938 |
| 1.6666 | 0.7225 |
| 2.0 | 0.6336 |

Van der Pauw法

L.J. van der Pauw, Philips. Res. Rep. **13** (1958) 1.

磁場を印加しないで、電極AB間に電流 I_{AB} を流し、電極CD間の電圧 V_{CD} を測定

$$R_{AB,CD} = V_{CD} / I_{AB}$$

電極BC間に電流 I_{BC} を流し、電極DA間の電圧 V_{DA} を測定

$$R_{BC,DA} = V_{DA} / I_{BC}$$

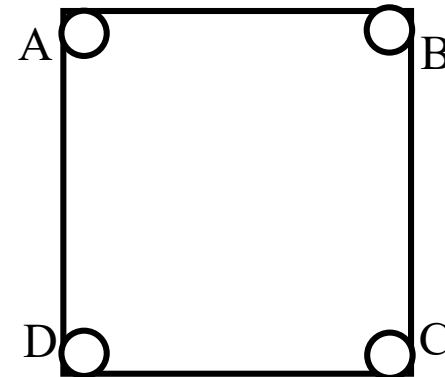
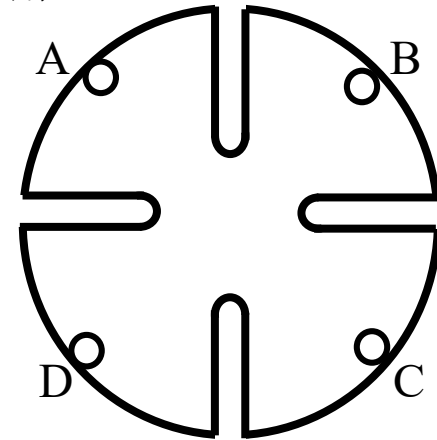
電極AC間に電流 I_{AC} を流し、試料面に垂直に磁束密度 B_z の磁場を印加

電極BD間に生じる電圧を V_{BD}

$$\Delta R_{AC,BD} = V_{BD} / I_{AC}$$

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} \cdot f(R)$$

$$n = \frac{B}{q \cdot d \cdot \Delta R_{AC,BD}} \quad \mu_{\text{Hall}} = \frac{d}{B_z} \cdot \frac{\Delta R_{AC,BD}}{\rho}$$



$f(R)$: 形状補正係数

$$\frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} = \cosh \left\{ \frac{\ln 2}{f} \frac{R-1}{R+1} \right\}$$

表2 Van der Pauw 法における形状補正係数 f

| $R_{AB,CD} / R_{BC,DA}$ | f | $R_{AB,CD} / R_{BC,DA}$ | f |
|-------------------------|--------|-------------------------|--------|
| 1.0 | 1.0 | 1.4 | 0.9903 |
| 1.1 | 0.9992 | 1.5 | 0.9860 |
| 1.2 | 0.9971 | 2.0 | 0.9603 |
| 1.3 | 0.9941 | 3.0 | 0.9067 |

van der Pauw法

L.J. van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, Phil. Res. Repts., **13**, 1 (1958)

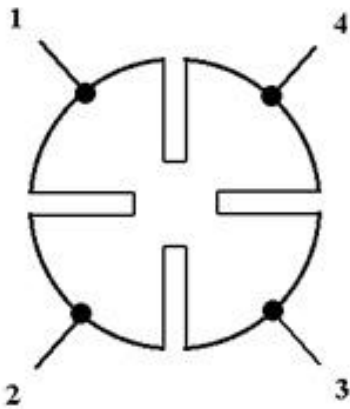
It will be shown that the specific resistivity and the Hall effect of a flat sample of arbitrary shape can be measured without knowing the current pattern if the following conditions are fulfilled:

- (a) The contacts are at the circumference of the sample.
- (b) The contacts are sufficiently small.
- (c) The sample is homogeneous in thickness.
- (d) The surface of the sample is singly connected, i.e., the sample does not have isolated holes.

Van der Pauw 法

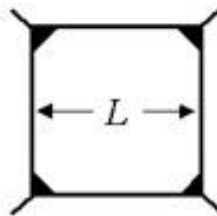
⊗ 電極の構成

Cloverleaf



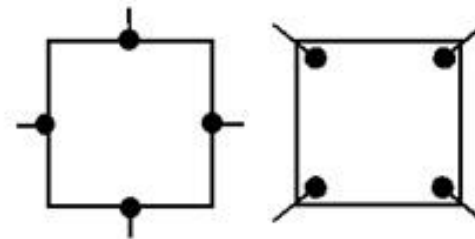
(a)
Preferred

**Square or
rectangle:
contacts at the
corners**



(b)
Acceptable

**Square or rectangle:
contacts at the edges
or inside the
perimeter**



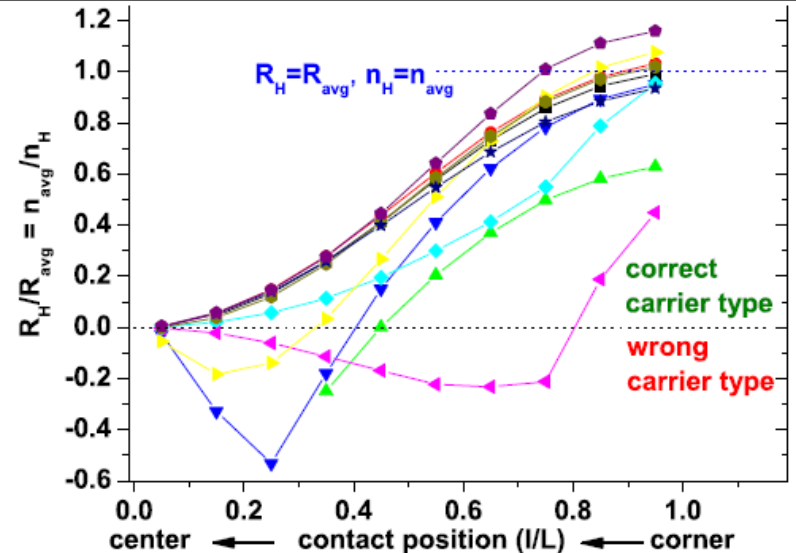
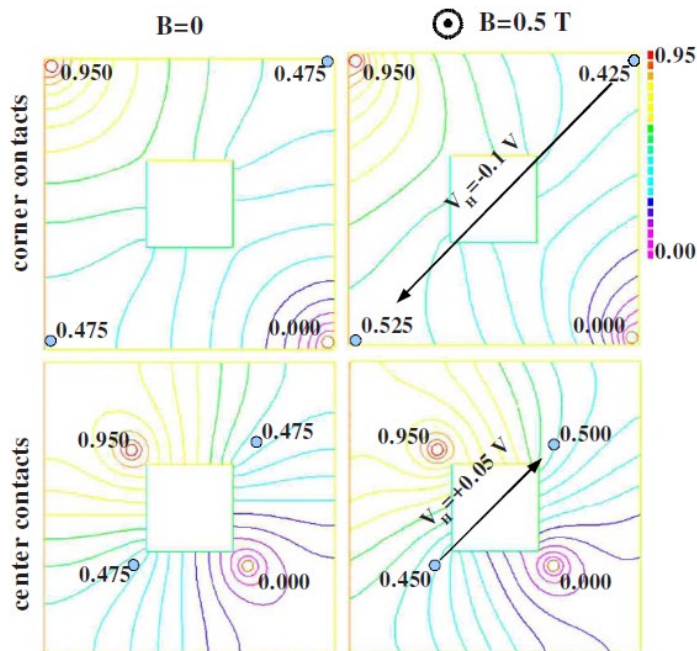
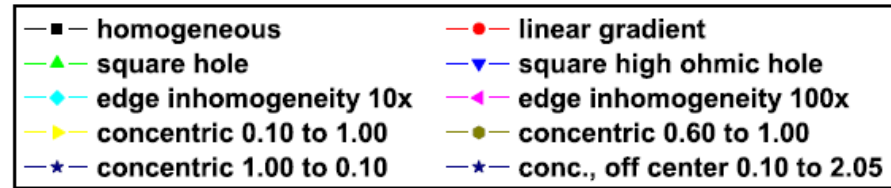
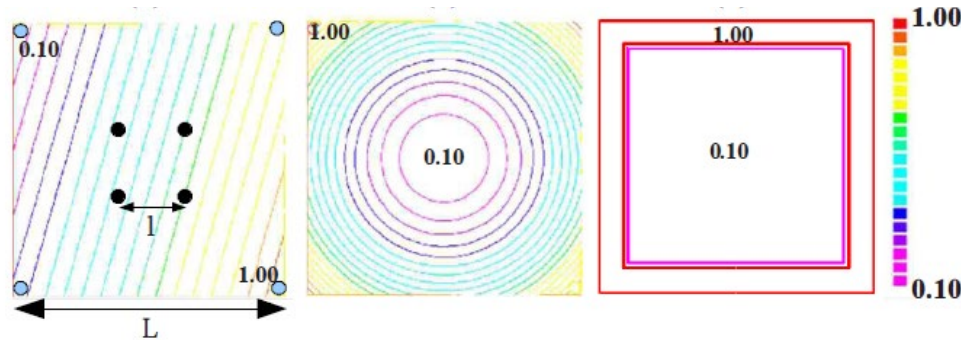
(c)
Not Recommended

Van der Pauw法によるHall電圧符号反転

Causes of incorrect carrier-type identification in van der Pauw–Hall measurements

Oliver Bierwagen,^{a)} Tommy Ive, Chris G. Van de Walle, and James S. Speck

APPLIED PHYSICS LETTERS 93, 242108 (2008)



Positive Hall coefficients obtained from contact misplacement on evident *n*-type ZnO films and crystals

Takeshi Ohgaki,^{a)} Naoki Ohashi, Shigeaki Sugimura,^{b)} Haruki Ryoken, Isao Sakaguchi, Yutaka Adachi, and Hajime Haneda
J. Mater. Res., 23 (2008) 229

磁場反転、電流反転測定で誤差を相殺

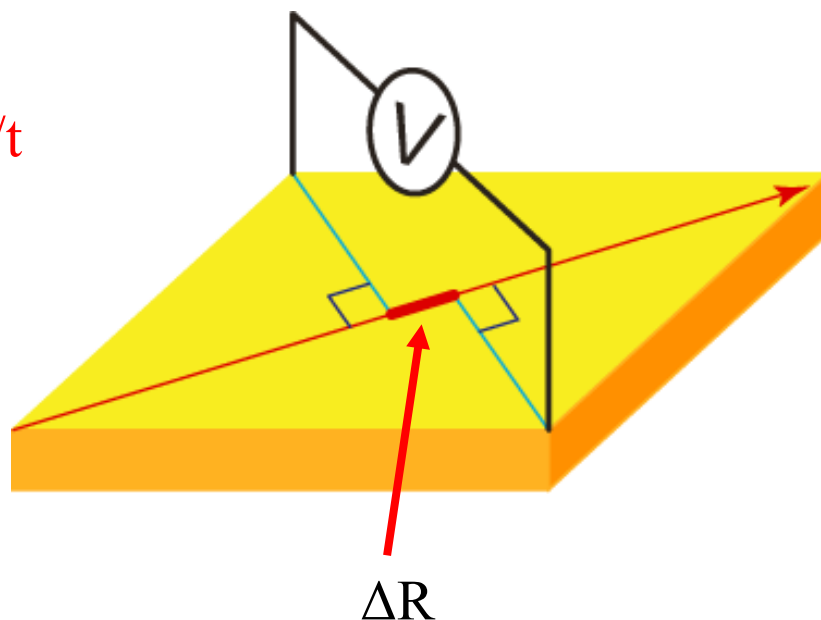
Hall電圧電極がずれている
試料の ΔR だけ電圧がずれる

$$V_{\text{obs}}^+ = BIR_{\text{Hall}}/t + I\Delta R$$

- ・ 磁場を反転させて測定

$$V_{\text{obs}}^- = -BIR_{\text{Hall}}/t + I\Delta R$$

$$\Rightarrow (V_{\text{obs}}^+ - V_{\text{obs}}^-)/2 = -BIR_{\text{Hall}}/t$$



六端子Hallバー

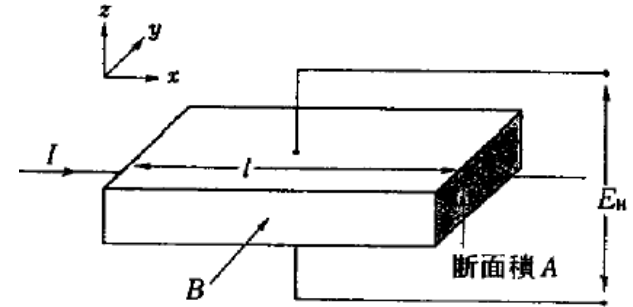
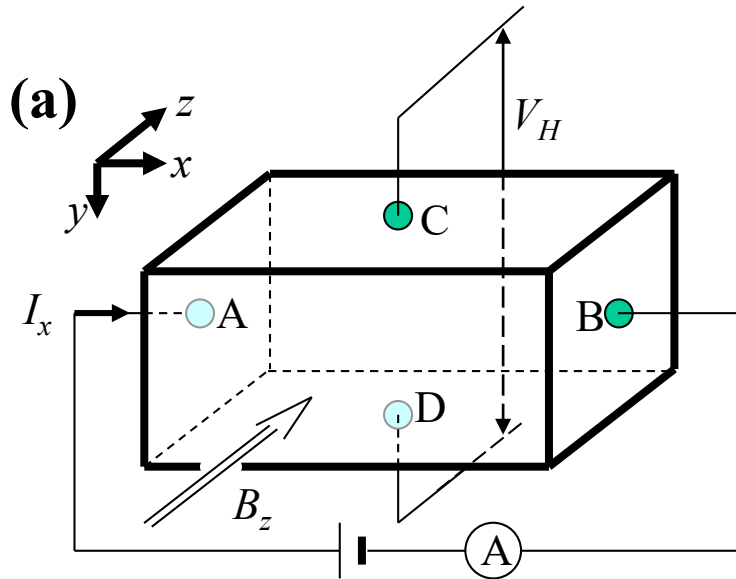
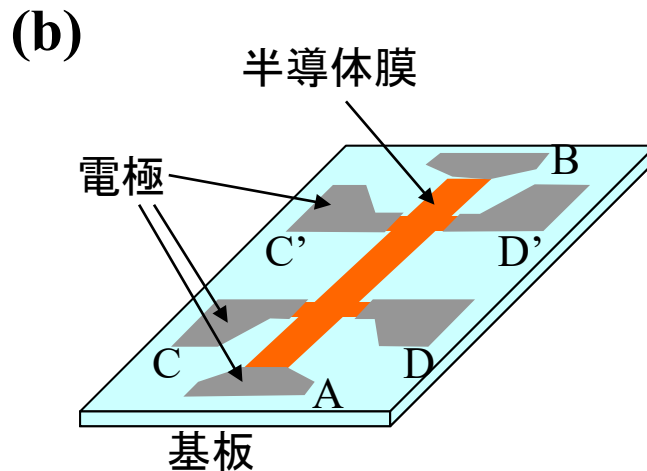


図 3.24 Hall 効果の実験

四端子測定で抵抗率を測定
電圧端子(C,D)位置を確定する必要



- パターニングが必要
- キャリアの伝導経路をかなり限定できる
- 四端子測定で抵抗率を測定
- 複数のHall電圧端子の組み合わせで信頼性を上げる

Non-equilibrium statistics dynamics

非平衡統計力学

熱平衡状態での計算手順

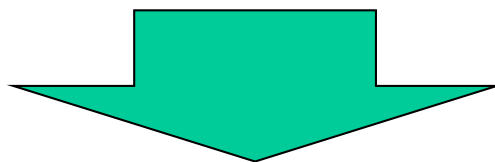
1. パラメータ(m_e^*)を決める
2. 関連する定数(N_c, D_{c0} など)を計算する
3. 状態密度 $D(E)$ を計算する
4. 0Kで中性の状態を考え、考えているエネルギー範囲での電子数 N_e を計算する (電荷中性条件)。
5. E_F が場所によらないとして、バンド図を描く。
CBM, VBMのエネルギー $E_{\text{CBM}}(x), E_{\text{VBM}}(x)$ が決めるべきパラメータ。
6. $E_{\text{CBM}}(x), E_{\text{VBM}}(x)$ から過剰電荷密度
$$\rho_e(x) = N_c \exp(-(E_{\text{CBM}}(x) - E_F)/k_B T)$$
$$\rho_h(x) = N_v \exp(-(E_F - E_{\text{VBM}}(x))/k_B T)$$
を計算する。
7. Poissonの方程式
$$d^2 E_{\text{CBM}}(x)/dx^2 = e(-\rho_e(x) + \rho_h(x) + N_D^+(x) - N_A^-(x)) / \epsilon$$
を満足するように、5, 6 を自己無撞着に解く。

非平衡状態での計算手順

平衡状態: マクロな物性の時間変化はない。系は閉じている。

定常状態: マクロな物性の時間変化はない。系の外部に対してエネルギーや粒子の出入りがあり、平衡状態ではない。

- ・ 電子が流れている: 定常状態ではあるが、平衡状態ではない
- ・ バイアス、温度分布、etc.: 熱平衡が不成立
- ・ E_F が一定という条件が使えない: 化学平衡が不成立



- Boltzmannの輸送理論
- 電荷(電流)連続の方程式

非平衡状態でのキャリアの分布

$$\frac{d(n + \Delta n)}{dt} = \frac{1}{e} \nabla \mathbf{J}_n + G_n - U_n \quad \mathbf{J} = eD \nabla n + en \frac{e \langle \tau \rangle}{m_e^*} \mathbf{E}$$

$$\frac{d\Delta n(x)}{dt} = D_n \frac{\partial^2 \Delta n(x)}{\partial x^2} + \mu_n E(x) \frac{\partial \Delta n(x)}{\partial x} + G_n(x) - \frac{\Delta n(x)}{\tau_n}$$

$$\frac{d\Delta p(x)}{dt} = D_p \frac{\partial^2 \Delta p(x)}{\partial x^2} + \mu_p E(x) \frac{\partial \Delta p(x)}{\partial x} + G_p(x) - \frac{\Delta p(x)}{\tau_p}$$

時間変化

拡散

ドリフト

生成

再結合

擬フェルミ準位

$$n = n_0 + \Delta n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_{Fn}}{k_B T}\right) \quad p = p_0 + \Delta p = N_v \exp\left(-\frac{E_{Fp} - E_v}{k_B T}\right)$$

非平衡統計物理学

熱平衡状態の電子分布

統計分布関数: **Fermi-Dirac分布関数** $f_0(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_{F0})/k_B T]}$

エネルギー E をもつ電子が占めることのできる状態数: 状態密度 $D(E)$

実際に何個の電子がエネルギー E の状態を占めているか? $n_0(E) = f_0(E)D(E)$

非平衡状態: 統計分布関数 $f(E, \mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ を求めることが必要

$$f(E, \mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f_0(E) + f_1(E)$$

ボルツマンの輸送方程式

Boltzmann equation

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{r,k} + \frac{dr}{dt} \nabla_r f + \frac{dk}{dt} \nabla_k f$$

$$\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} \quad \mathbf{v}_k = \frac{d\mathbf{r}}{dt}$$

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{r,k} + \mathbf{v}_k \nabla_r f + \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \nabla_k f$$

散乱項

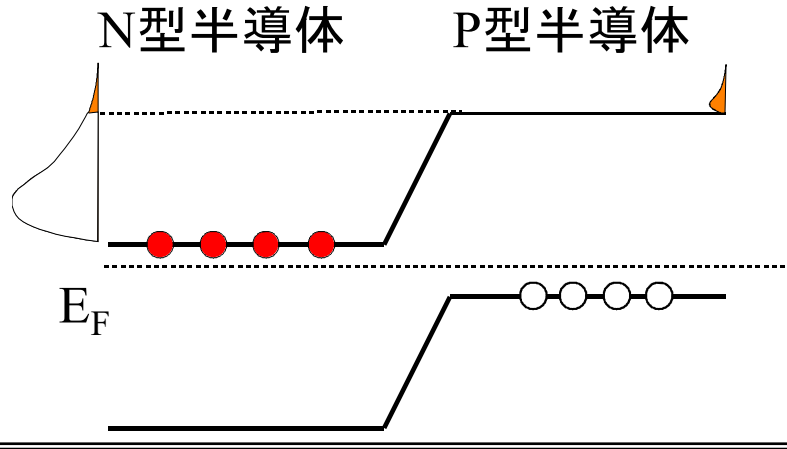
拡散項

ドリフト項

外力として電場 E を考える場合

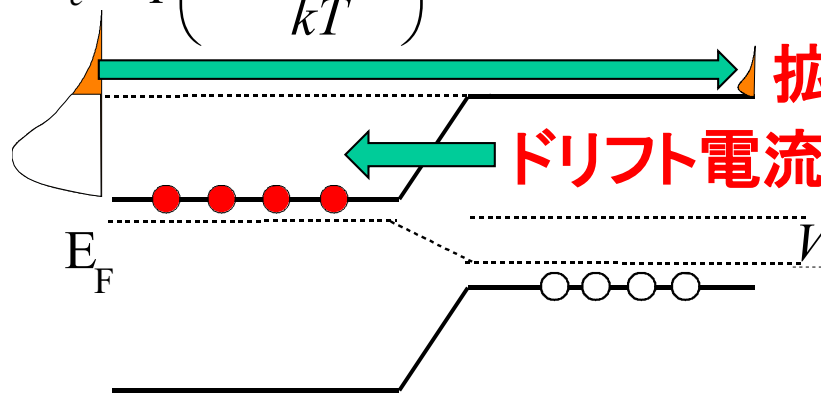
$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{r,k} + \mathbf{v}_k \nabla_r f - e \frac{E}{\hbar} \nabla_k f$$

P/N接合ダイオード: 拡散電流デバイス

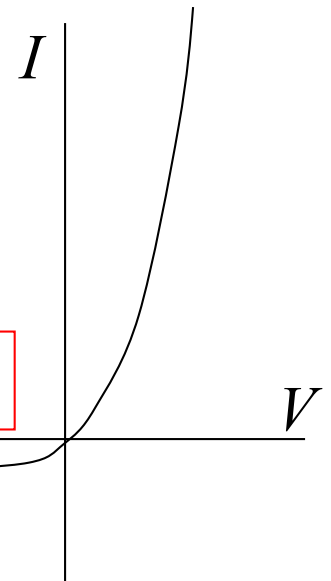


$$n(N) = N_c \exp\left(-\frac{V_{bi} - V}{kT}\right)$$

$$n(P) = N_c \exp\left(-\frac{V_{bi}}{kT}\right)$$



整流性



$$J(V) \propto n(N) - n(P) = N_c \exp\left(-\frac{V_{bi}}{kT}\right) \left(\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right)$$

熱電デバイス: 拡散電流 (熱拡散、密度拡散)

同じ材料の両端の温度を変える T_H, T_L
電子は化学ポテンシャル (E_F) が均一になるように再分布

金属: 電子密度は T で変わらない

$$\text{運動エネルギー} \sim E_F^0 + \frac{1}{2} m v_{th}^2$$

$$\langle v_x \rangle \sim \frac{1}{2} kT$$

温度による速度差により、高温側から低温側に拡散

半導体: 電子密度 $N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right)$

温度による電子密度差により、高温側から低温側に拡散

Boltzmann方程式: 散乱の緩和時間近似

Boltzmann方程式

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{r,k} + \mathbf{v}_k \nabla_r f - e \frac{E}{\hbar} \nabla_k f$$

$$\frac{df}{dt} = - \frac{f - f_0}{\tau}$$

Boltzmann-Bloch equation (for steady state)

$$- \frac{f - f_0}{\tau} = \mathbf{v}_k \nabla_r f + \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \nabla_k f$$

$$- \frac{f - f_0}{\tau} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{t,r,k} + \mathbf{v}_k \nabla_r f + \mathbf{v}_k \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial E}$$

$$f \sim f_0 - \tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial t} \right)_{t,r,k} - \tau \mathbf{v}_k \nabla_r f_0 - \tau \mathbf{v}_k \mathbf{F} \frac{\partial f_0}{\partial E}$$

電子伝導の基礎方程式

平衡状態のフェルミ準位: 電荷中性条件

$$\int_{E_C}^{\infty} D_C(E) f(E) dE + N_A^- = \int_{E_C}^{\infty} D_V(E) [1 - f(E)] dE + N_D^+$$

電位と電荷分布の関係: ポアソンの方程式

$$\nabla^2 \varphi(x) = \frac{\rho(x)}{\varepsilon}$$

$$\rho(x) = -e[n(x) + N_A^-] + e[p(x) + N_D^+]$$

$$n(x) = \int_{E_C}^{\infty} D_C(E) f(E) dE \quad p(x) = \int_{-\infty}^{E_V} D_V(E) [1 - f(E)] dE$$

電荷の分布: 輸送方程式

$$f \sim f_0 - \tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial t} \right)_{t,r,k} - \tau \mathbf{v}_k \nabla_r f_0 - \tau \mathbf{v}_k \mathbf{F} \frac{\partial f_0}{\partial E}$$

バンド構造と電界

$$\mathbf{E}_e = -\nabla_r E_C \quad \text{有効質量近似} \quad E - E_C = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \mathbf{k}^2$$

電流－電圧特性

$$f \sim f_0 - \tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial t} \right)_{t, \mathbf{r}, \mathbf{k}} - \tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{r}} f_0 - \tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{F} \frac{\partial f_0}{\partial E} = f_0 + e\tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{E} \frac{\partial f_0}{\partial E}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= -e \int \mathbf{v}_{\mathbf{k}} dk_x dk_y dk_z \\ &= -e \int \mathbf{v}_{\mathbf{k}} D(E) f(E) dE \\ &= -e \int \mathbf{v}_{\mathbf{k}} D(E) \left[f_0 + e\tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{E} \frac{\partial f_0}{\partial E} \right] dE \\ &= -e \int \mathbf{v}_{\mathbf{k}} D(E) \left[e\tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{E} \frac{\partial f_0}{\partial E} \right] dE \end{aligned}$$

$$J_x = -e^2 \int v_x^2 \tau(E) D(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE \cdot E_x = \frac{e^2}{k_B T} \int v_x^2 \tau(E) D(E) f_0 (1 - f_0) dE \cdot E_x$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{1}{k_B T} f_0 (1 - f_0)$$

伝導度、平均緩和時間、移動度

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= \frac{e^2}{k_B T} \int v_x^2 \tau(E) D(E) f_0(1 - f_0) dE \\ &= \frac{2e^2}{3m_e^* k_B T} \int (E - E_0) \tau(E) D(E) f_0(1 - f_0) dE\end{aligned}$$
$$E - E_0 = \frac{1}{2} m_e^* v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{3}{2} m_e^* v_x^2$$

$$\sigma_{xx} = en\mu_{xx} = en \frac{e}{m_e^*} \langle \tau \rangle$$

$$n = \int D(E) f_0(E) dE$$

$$\langle \tau \rangle = -\frac{2e}{3} \int (E - E_0) \tau(E) D(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE / \int D(E) f_0(E) dE$$

$$\mu_{xx} = \frac{e}{m_e^*} \langle \tau \rangle$$

Conductivity of metal

寺崎一郎著、熱電材料の物質科学、内田老鶴圃 (2017)

$$\sigma_{xx} = \frac{2e^2}{3m_e^*k_B T} \int (E - E_0)\tau(E)D(E)f_0(1 - f_0)dE$$

$$D(E)dE = \frac{2}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = \frac{\sqrt{2}m^{2/3}}{\pi^2 \hbar^3} E^{1/2} dE$$

$$\sigma = -\frac{e^2}{k_B T} \int (\mathbf{v} \otimes \mathbf{v})\tau(E)D(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE \quad (\mathbf{v} \otimes \mathbf{v})_{ij} = v_{ij}$$

$$= \frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int (\mathbf{v} \otimes \mathbf{v})\tau(k)f_0(1 - f_0)dE$$

$$\sigma_{xx} = \frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int v_x^2 \tau(k) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE = e^2 \tau D(E_F) v_x^2$$

$$= \frac{1}{3} e^2 \tau D(E_F) v_F^2: \text{Electrons around } E_F \text{ can contribute conduction}$$

$$D(E_F) = \frac{\sqrt{2}m^{2/3}}{\pi^2 \hbar^3} E_F^{1/2} \text{ を代入すると、}$$

$$\sigma_{xx} = \frac{n}{m} e^2 \tau: \text{Usual relation}$$

Transport theory: Relaxation time approx.

Carrier density

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} D_C(E) f_e(E) dE$$

Conductivity and Mobility

$$\sigma_x = en_e \boxed{\frac{e}{m_e^*} \langle \tau^1 \rangle} \longrightarrow \mu_{drift}$$

$$\langle \tau^k \rangle = -\frac{2}{3} \int_{E_C}^{\infty} (E - E_m) \tau(E)^k D_C(E) \frac{\partial f_e(E)}{\partial E} dE \Big/ n_e$$

$$\tau(E, T) = \tau_0 T^p (E - E_m)^{r-1/2}$$

例えば 合金散乱では $p = 0, r = 1/2$

Hall effect: Boltzmann equation

太田英二、坂田亮著、半導体の電子物性光学、培風館 (2005)

$$\mathbf{J} = \frac{e^2 n}{m_e^*} \left[\left\langle \frac{\tau}{1+(\omega_c \tau)^2} \right\rangle \mathbf{E} + \left(\frac{e}{m_e^*} \right)^2 \left\langle \frac{\tau^2}{1+(\omega_c \tau)^2} \right\rangle \mathbf{B}(\mathbf{B} \cdot \mathbf{E}) + \frac{e}{m_e^*} \left\langle \frac{\tau^2}{1+(\omega_c \tau)^2} \right\rangle \mathbf{E} \times \mathbf{B} \right]$$

When $\mathbf{B} \cdot \mathbf{E} = 0$, $\omega_c \tau \ll 1$

$$\mathbf{J} = en\mu \left[\langle \tau \rangle \mathbf{E} + \frac{e}{m_e^*} \langle \tau^2 \rangle \mathbf{E} \times \mathbf{B} \right] = \sigma \left[\mathbf{E} + \frac{e}{m_e^*} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle} \mathbf{E} \times \mathbf{B} \right]$$

$$J_x = \sigma E_x + \sigma \mu \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} E_y B_z$$

$$J_y = \sigma E_y - \sigma \mu \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} E_x B_z = 0 \Rightarrow E_y = \frac{e}{m_e^*} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle} E_x B_z$$

$$J_z = \sigma E_z$$

$$E_y = -\frac{\frac{F_H \mu}{\sigma} B_z J_x}{1+(F_H \mu)^2 B_z^2} = -\frac{1}{en} B_z J_x$$

$$\mathbf{R}_H = -\frac{V_H}{I_x B_z} \frac{d}{dx} \quad (\text{for electron})$$

$$F_H = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}: \text{Hall factor} \quad \mu_H = F_H \mu: \text{Hall mobility}$$

Hall効果

$$R_H = F_{Hall} / qn \quad n_{Hall} = n_e / F_{Hall}$$

$$\mu_{Hall} = \mu_{drift} F_{Hall}$$

$$\text{Hall factor } F_{Hall} = \langle \tau^2 \rangle / \langle \tau^1 \rangle^2 : 0.9 \sim 2$$

$$\langle \tau^k \rangle = -\frac{2}{3} \int_{E_C}^{\infty} (E - E_m) \tau^k(E) D_C(E) \frac{\partial f_e(E)}{\partial E} dE / n_e$$

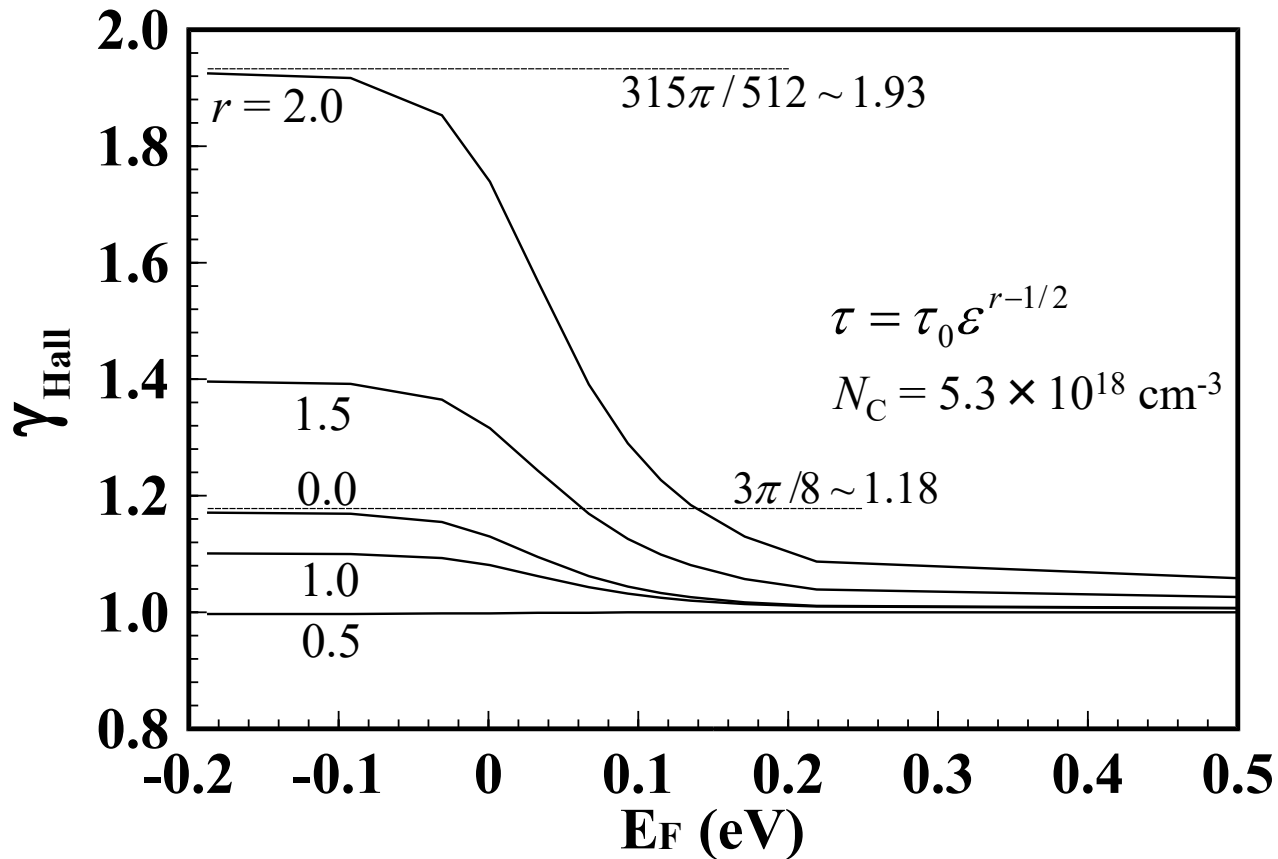
緩和時間のエネルギー依存性

=> ドリフト移動度とHall移動度のずれ

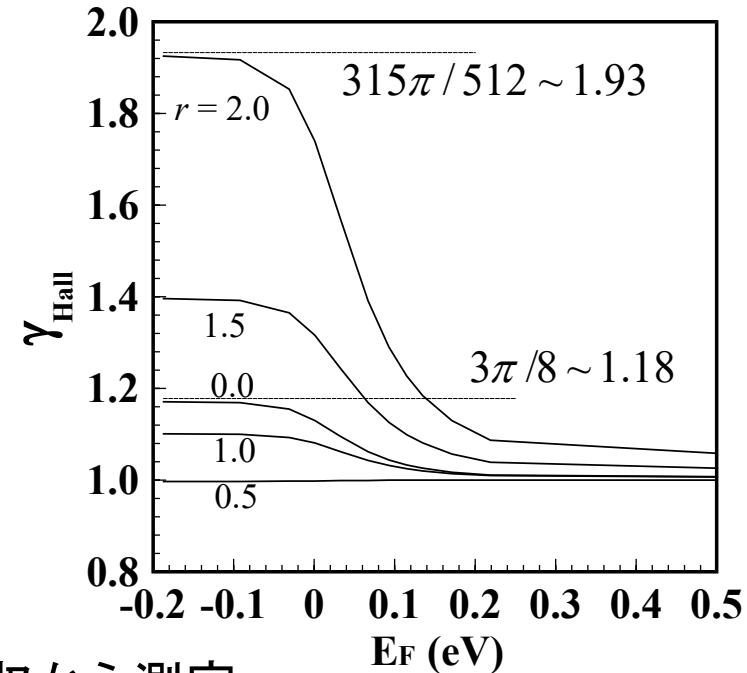
Hall因子 F_{Hall}

$$R_H = F_{\text{Hall}} / qn$$

F_{Hall} : 散乱機構に依存



いろいろな移動度



- **ドリフト移動度** (定義): $\mu_d = E / v_{drift}$
- **伝導度移動度**: $\mu = \sigma / (en)$ どうやって n を測定?
- **Hall移動度**: Hall効果からHall係数 R_H を測定
 $V_H = R_H I_x B_Z / d$, $R_H = 1 / en_{Hall} = \gamma / en$
 $\mu_{Hall} = \sigma / (en_{Hall}) = \gamma \mu_d$
($\gamma = 1 - 2$: Hall因子, 散乱因子)

- **光学移動度**: 赤外・マイクロ波領域の自由電子吸収から測定

- **MOSFET移動度**

有効移動度、電界効果移動度、飽和移動度

- **Time-of-flight (TOF) 移動度**

パルス電圧・レーザー励起などで薄いシートキャリアを生成し、対向電極に到達する時間から移動度を測定する

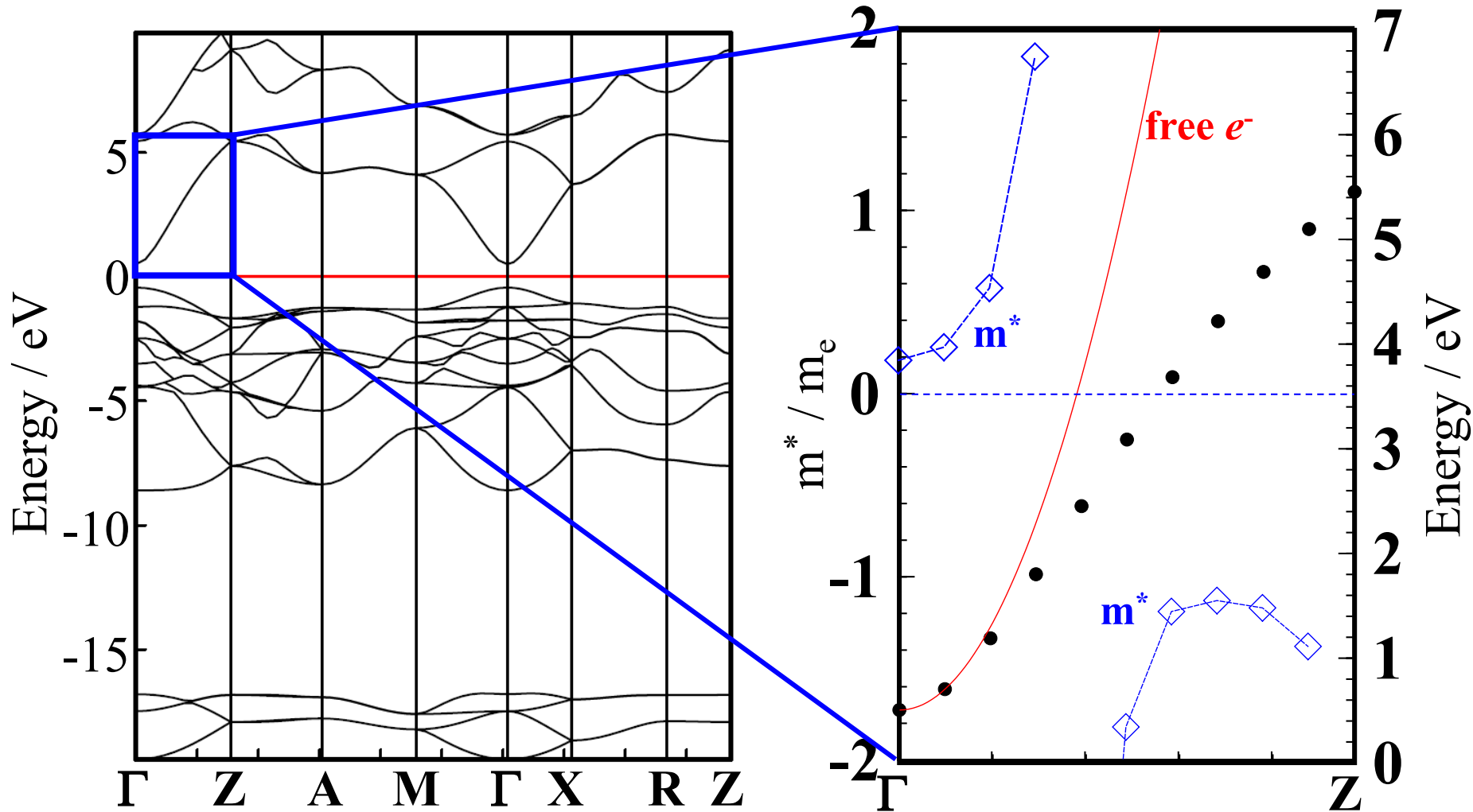
$$v = \mu E = \mu V / L, \Delta t = L / v: \mu_{TOF} = L^2 / (V \Delta t)$$

- **磁気抵抗効果移動度**

有効質量に与える影響: Band effective mass

SnO₂

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}$$



有効質量に与える影響：電子—格子相互作用

電子はホストのイオンと相互作用する結果、
有効質量が重くなる ⇒ Polaron

相互作用が弱く、電子は局在化していない: Large polaron

相互作用が強く、電子は単位格子内に局在化: Small polaron

Frölich polaron model

$$m^* = m_0^* (1 + \alpha/6 + \dots)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\hbar^2} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar\omega}} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty} - \epsilon_{rs}} \right)$$

0.068 for GaAs

3.8 for SrTiO₃

いろいろな有効質量

バンド有効質量: 電子が動いてもバンド構造に影響しない

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}$$

キャリア有効質量: 電子が動くと格子イオンと相互作用

$$\mu = \frac{e\tau}{m_e^*} \quad \frac{m_e^*}{m^*} = 1 + \frac{\alpha}{6} + 0.0236\alpha^2$$

α : Fröhlich coupling constant

GaAs: 0.068 SrTiO₃ 3.77

状態密度有効質量: m_e^* の異方性、多重度を考慮

$$D(E) = M_C \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\sqrt{E - E_C}}{\hbar^3} m_{de}^{3/2}$$

有効質量からわかる量

移動度、伝導度 $\mu = \frac{e\tau}{m_e^*}$ $\sigma = eN_{free}\mu$

状態密度 M_C は等価なLUMOの k 点の数。

$$N(E) = M_C \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\sqrt{E - E_C}}{\hbar^3} m_{de}^{3/2}$$

バースタイン・モスシフト
(縮退半導体の E_F)

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{\hbar^2}{m_{de}} \left(\frac{3N_e}{16\sqrt{2}\pi} \right)^{2/3}$$

有効状態密度 スピン以外の縮退のない等方的なsバンドでは、状態密度有効質量 m_{de} はキャリア有効質量 m_e^* に等しい

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_{de} k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} M_C$$

熱速度 $\frac{1}{2} m_e^* v_{th}^2 = \frac{3}{2} k_B T$ $v_{th} = \sqrt{3k_B T / m_e^*}$

フェルミ速度 $\frac{1}{2} m_e^* v_F^2 = E_F - E_C$ $v_F = \sqrt{2(E_F - E_C) / m_e^*}$