

無機固体化学

物質の電子構造と電気・誘電・磁気特性

教科書

キッテル 固体物理学入門 第 6 版、C. Kittel、宇野良清、津屋昇、森田章、山下二郎共訳、丸善、S63
 固体の電子構造と化学、P.A.Cox、魚崎浩平ほか訳、技報堂、1989

1. 金属電子論：自由電子モデル

1-1 自由電子モデルと金属

単純な金属の中で”自由”電子はあたかも気体のように振舞う。ただし、普通の気体ではなく、Pauli の排他律によって支配された特異な性質を持つ気体である。通常の条件の分子性気体では、分子がとりうる並進エネルギー準位の数に較べて、実際の分子の数の方がはるかに少ない。つまり、分子の場合は、とりたいエネルギー準位を好きな様にとって古典粒子として振舞うように見える。それに対して電子の場合は、電子の密度が高く、Pauli の排他律によって熱エネルギーに無関係に高いエネルギーをもつ電子が存在する分布をとる。

一次元の自由電子系のエネルギー最低の状態を求めてみよう。質量 m の電子 N 個 (N は偶数としてもよい) が長さ L の線上を自由に動き回り、両端には無限大のポテンシャル障壁があるものとする。

$$\phi_n(x) = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} x\right), \quad \frac{1}{2} n \lambda_n = 0$$

$$E(k_l) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2, \quad n=1,2,3, \dots$$

パウリの排他律は、スピン量子数(例えば σ であらわし、”+1”と”-1”という 2 つの状態を取るとしよう)を含む量子数が同じ状態を 2 つ以上の電子が取らないという要請である。つまり、おのおのの自然数 n の状態につき電子が 2 つずつ入れるため、 $n_F = N/2$ までの量子数の準位までが電子で占められる。このときのエネルギーを「フェルミ準位(Fermi level, Fermi energy)」と呼び、

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N\pi}{2L}\right)^2$$

で与えられる。3 次元の場合は、3 つの量子数 n_x, n_y, n_z を用いて、

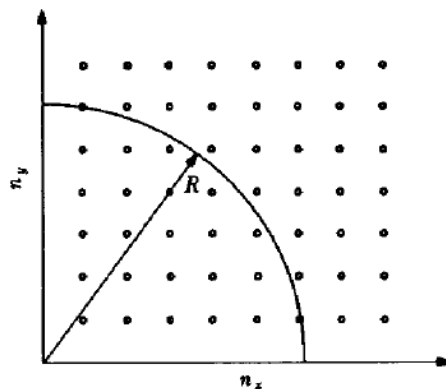
$$\phi_n(x) = A \sin\left(\frac{\pi}{L} n_x x\right) \sin\left(\frac{\pi}{L} n_y y\right) \sin\left(\frac{\pi}{L} n_z z\right)$$

$$E(k_l) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

となる。より一般的な条件を考えると、周期 L の周期的境界条件を課した場合の自由電子の波動関数は

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

であらわされる。上の 1 次元の場合とは、例えば $k_x = 2\pi n_x/L$ として対応している。この場合にもパウリの排他律により、異なる (k_x, k_y, k_z) の組に対し、スピン量子数”+1”, ”-1”の 2 つずつの電子が入ることができ、エネルギーの低い準位から順に N 個の電子を詰めると、電子が詰まっている最大のエネルギー E_F と波数 k_F が決まる。これらをまた、フェルミエネルギー、フェルミ波数という。



各自由電子の状態がどのように格子状の点 (n_x, n_y) として表されるかを示した二次元表現。

ここで、 E_F, k_F を求めてみよう。 k_x, k_y, k_z は、 $2\pi n_x/L$ などであらわされるため、 k 空間の体積 $(2\pi/L)^3$ あたりに一つの準位があることになる。 E_F 以下のエネルギーを持つ準位の数

$$N = 2 \cdot \left(\frac{4\pi}{3} k_F^3 \right) / \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3 = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3$$

となる。ここで、 $V=L^3$ は実空間での単位格子体積である。これからフェルミ波数は

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2}{V} N \right)^{1/3}$$

、フェルミエネルギーは

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2}{V} N \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{2/3}$$

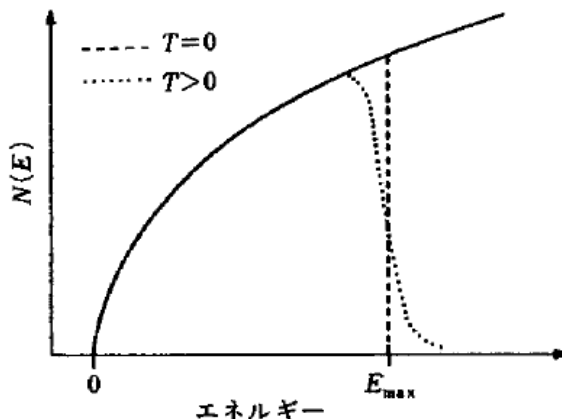
で与えられる ($\rho=N/V$ は電子密度)。次に、エネルギー範囲 $E \sim E + \Delta E$ の間にある準位の数—状態密度— $\Delta N(E) = D(E) \Delta E$ を求めてみよう。エネルギーが0からEまでの間にある全準位数 $N(E)$ はスピン多重度を加えて

$$N(E) = \frac{V}{3\pi^2} k^3 = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

となるので、

$$D(E) = \frac{\Delta N(E)}{\Delta E} = \frac{dN(E)}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$

となる。つまり、3次元の自由電子モデルでは、状態密度はエネルギーの平方根に比例する。



自由電子モデルによる状態密度 $D(E)$ (図では $N(E)$ となっている)。
絶対零度 (鎖線) と高温 (点線) でのフェルミ—ディラック分布関数も示している。

次の問題は、このような単純な「自由電子によるモデル」が、実際の物質に対して役に立つかということである。実際には、アルカリ金属、アルカリ土類金属やアルミニウムなど限られた金属については自由電子モデルが非常によい近似になることがわかっている。このように「自由電子理論」が高い精度で成立する金属を特に「単純金属(simple metal)」と呼ぶ。一方、遷移金属(Cu, Ag, Au)などについても、伝導電子は自由電子に近い振る舞いを示す。

さて、上の E_F は、絶対零度における最高被占有準位のエネルギーであり、これ以下の準位はすべて電子で占められている。金属ナトリウムの伝導電子の場合、 $\rho = 2.5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ であり、 $E_F = 3.2 \text{eV}$ になる。この値を、室温の熱エネルギー $kT = 0.026 \text{eV}$ と比較すると、 E_F に近いエネルギーを持つわずか $0.026/3.2 \sim 0.8\%$ 程度の電子しか、熱的に励起されることがわかる。一方、分子性気体として N_2 気体を考えると、通常の密度での (絶対零度での) E_F はわずかに 10^6eV 程度であり、実質的にすべての分子が熱的に励起された並進準位にあることがわかる。下に、自由電子理論から計算した E_F と光電子分光法や X 線吸収分光法で測定した値を示すが、両者の一致は非常に良いことがわかる。

表 E_F 計算値と測定値

E_F (eV)	Na	Mg	Al
計算値	3.2	7.2	12.8
実験値	2.8	7.6	11.8

1-2 フェルミエネルギー

量子統計により、Pauli の排他律に従う電子などのエネルギー分布はフェルミ—ディラック分布関数 $f(E)$ によって表される。

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]}$$

この関数は、 $T=0K$ では $E < E_F$ で 1 を、 $E > E_F$ で 0 をとる。つまり、 E_F が $0K$ における最高被占有準位(highest occupied orbital)のフェルミエネルギーに対応することがわかる。電子が占めることのできる準位の数に状態密度 $D(E)$ の分布を持っている場合、実際に ε までのエネルギーを持つ電子の数 $n(\varepsilon)$ は

$$n(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon f(E)D(E)dE$$

で与えられる。有限の温度における E_F は、 $n(\infty)$ が全電子数に等しいという条件を満たすようにして決められ、熱力学、統計力学における「電子の化学ポテンシャル」に対応する。このため、電子が自由に移動できる環境で 2 つの物質を接触させると、フェルミ準位が一致するように電子の移動が起こる。これが、半導体デバイスの pn 接合などに利用されている。

1-3. 電気伝導度、移動度

すでに述べたように、結晶中の電子や正孔は有効質量 m^* を持つ荷電粒子として振舞う。電場 \mathbf{E} 中の電子は

$$m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathbf{E}$$

に従って運動し、速度を上げていく。しかしながら実際の結晶では不純物や格子振動により散乱を受け、速度ベクトル \mathbf{v} は異なる方向へ散乱を受ける。この際の散乱の平均時間を「運動量緩和時間(momentum scattering time)」と呼び、 τ と書こう。時間 τ の間に運動量を完全に失うとすると、

$$m^* \left(\frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{\mathbf{v}}{\tau} \right) = -e\mathbf{E}$$

となる。定常状態においては、電子の速度 \mathbf{v} は

$$\mathbf{v} = -\frac{e\tau}{m^*} \mathbf{E}$$

となる。伝導電子が単位体積あたりに n 個あるとすると、電流密度 \mathbf{j} は

$$\mathbf{j} = n(-e)\mathbf{v} = \frac{ne^2\tau}{m^*} \mathbf{E}$$

となる。これが「オームの法則」である。電気伝導度 σ は

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} = n|e|\mu_{drift}$$

で与えられる。ここで μ_{drift} は

$$\mu_{drift} = \frac{|e|\tau}{m^*}$$

で定義され、「ドリフト移動度 (あるいは易動度) (Drift mobility)」と呼ばれる。この結果から、電気伝導度 σ は、キャリア密度 n と移動度 μ が大きいほど高くなることがわかる。

上の結果はまた、高い移動度を持つ材料では、緩和時間が長い、有効質量が小さい必要があることを意味している。緩和時間を決める要因は複雑であり、また、材料と温度によってフェムト秒からミリ秒程度まで十桁以上も変わるため、結晶構造や電子構造から緩和時間を直接判断することは難しい。一方で有効質量は「軌道間の重なり $|h_{12}|$ が大きい」あるいは「バンド幅 $4|h_{12}|$ が広い」(いずれも LCAO 理論による結論を使っている)ほど小さくなり、その結果、移動度も大きくなる傾向があることが理解できる。

金属では電子の速度はほぼフェルミ速度 v_F であり、たとえば純粋な銅では 1.57×10^8 cm/s である。4K の低温では $\tau \sim 2 \times 10^{-9}$ s であるので、電子の平均自由行程

$$l = v_F \tau$$

は 0.3cm 程度にもなる。しかしながら室温では、格子振動による散乱によって緩和時間が非常に短くなり、 $l \sim 3 \times 10^{-6}$ cm と、5桁程度も小さくなる。

1-4 金属の定容比熱

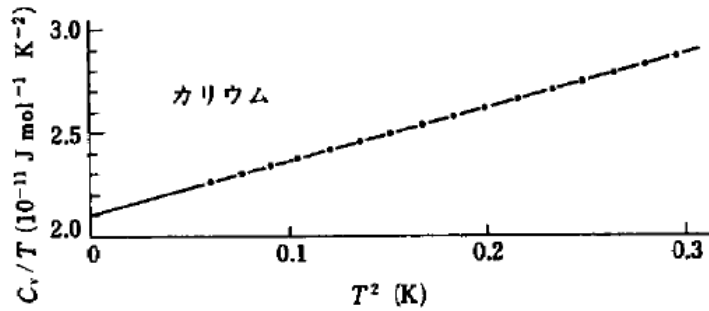
次に、自由電子モデルの応用の一つとして、比熱について考えてみよう。単原子分子の理想気体では気体の持つエネルギーは分子の並進エネルギーの総和であり、等分配の法則(並進運動 x, y, z のそれぞれの自由度に対して熱エネルギーは $kT/2$ ずつ分配される)により、定容比熱 C_V は $3R/2$ で与えられる。それに対して電子の場合は、フェルミ準位から $\sim kT$ 程度のエネルギー幅にある電子だけが熱的に励起され、それよりも低いエネルギーを持つ電子は、温度によるエネルギー変化には寄与しない。そのため C_V はフェルミ準位の kT 程度の幅にある数の電子 $\sim D(E_F)kT$ のみによって決まる。これらが kT 程度の熱エネルギーを持つことから、大雑把に熱的に励起されるエネルギーは

$$\sim D(E_F)k^2T^2$$

になり、比熱 C_V は

$$C_V \sim D(E_F)k^2T$$

で与えられる (より正確には $C_V = \pi^2/3 \cdot D(E_F)k^2T$)。つまり、金属の定容比熱は、低温では温度に比例する成分を持つ。温度が上がってくると格子振動の比熱への寄与を考慮する必要があるが、それは Debye モデルによって T^3 に比例することが示されている。そのため、金属について C_V/T を T^2 に対してプロットすると、下図のような直線が得られる。



低温でのカリウムの比熱の温度依存性。 $C_V/T - T^2$ プロットの $T=0$ での切片が電子的寄与を与える (W. H. Lien and N. E. Phillips: Phys. rev., A133, 1370 (1964))。

1-5 典型金属の磁化率

もう一つの応用として、金属の自由電子による常磁性磁化率を考えよう。アルカリ金属などでは、磁場が無ければ、スピン量子数以外の量子数が同じでスピン量子数が+1 と-1 の電子 (これらをスピンが”上向き”、”下向き”と表現することがある。この場合はこの方がわかりやすい) のエネルギーは同じである (縮退している)。磁場をかけるとこの縮退が解け、異なるエネルギーを持つようになる。

磁場がかかったときの上向きスピンと下向きスピンのエネルギー差は $2\mu_0\mu_B H$ となり (μ_B は Bohr 磁子)、このとき、上向きスピンと下向きスピンを持つ電子の数の差は、下の図からフェルミエネルギー近傍の状態密度 $D(E_F)$ に比例することがわかる。つまり、

$$N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \sim 2\mu_0\mu_B D(E_F)H$$

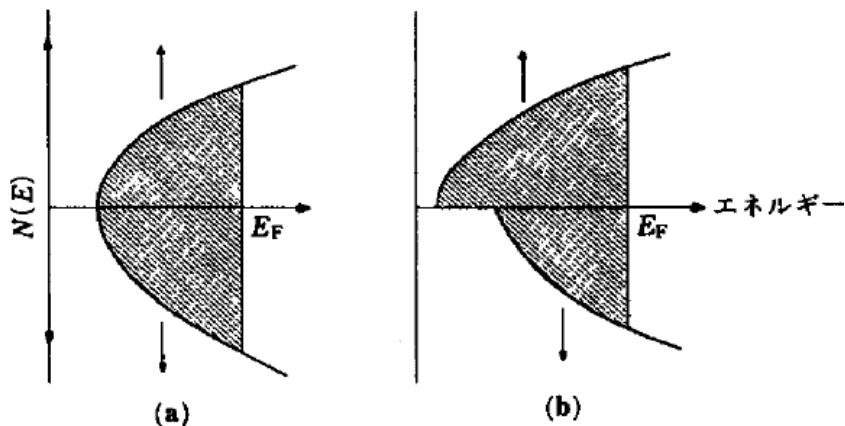
であり、これに電子スピンひとつあたりの磁気モーメント μ_B をかけると、磁場 H を印加したときに伝導電子全体が持つ磁気モーメント M になる。

$$M = \chi H \sim 2\mu_0\mu_B^2 D(E_F)H$$

これから磁化率 χ は

$$\chi \sim 2\mu_0\mu_B^2 D(E_F)$$

となる。このように、磁場の印加により上向きスピンと下向きスピンの伝導電子の数にずれが生じることによって起こる常磁性を「パウリ常磁性」と呼び、その磁化率を「パウリの磁化率」という。パウリの磁化率は温度にほとんど依存せず、局在化した不対電子について見られる「磁化率が $1/T$ に比例する」という Curie の法則と対照的である。これは、Curie の法則では、磁場内で磁気モーメントが揃おうとするのを熱的な揺動が妨害するので $1/T$ の依存性が出るが、パウリの常磁性では、熱エネルギーよりも圧倒的に高いフェルミエネルギー近傍の電子によって磁性が起こるため、電子気体の磁性では温度は重要な因子ではなくなる。



単純金属に対する磁場の効果。上向きスピン(↑)をもった電子と下向きスピン(↓)をもった電子の各々について状態密度を示している。

(a) 磁場が存在しない場合は上向きと下向きスピンの電子は同じエネルギーをもつ

(b) 磁場によってエネルギーが移動し、上向きスピンの電子の数が増える。移動量は強調している。

2. 光学・誘電物性

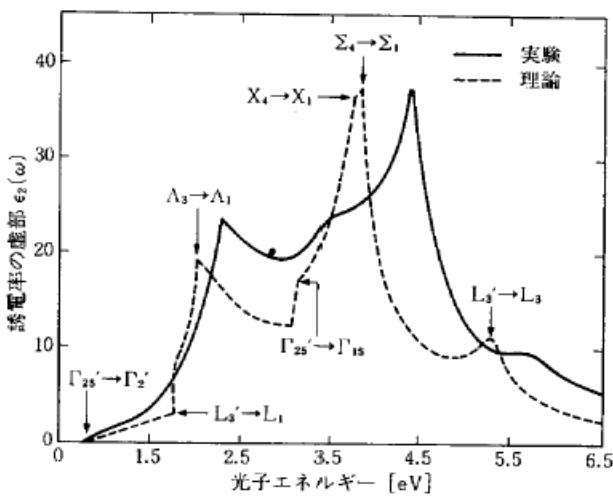
2-1. 光学スペクトルと素励起

純粋な半導体における光の吸収は、バンドギャップエネルギーから始まる。価電子帯と伝導帯が幅を持つため、 E_g よりも大きいエネルギーにおいてはある幅で連続した吸収が起こり、これによって、半導体はバンドギャップに関係した色を呈する。たとえば AlP, CuBr は白色、AgI, ZnSe は黄色、CdTe は赤色、GaAs は黒色などである。

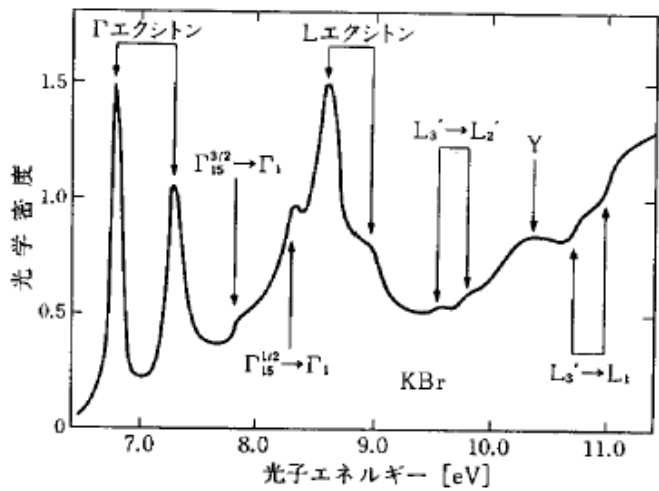
表 バンドギャップ E_g の値の推定値 (「物性化学」)

IV	III - V	II - VI	I - VI
Si 1.21	AlP 3.0		
Ge 0.75	GaAs 1.53	ZnSe 2.58	CuBr 2.94
Sn 0.08	InSb 0.25	CdTe 1.45	AgI 2.8

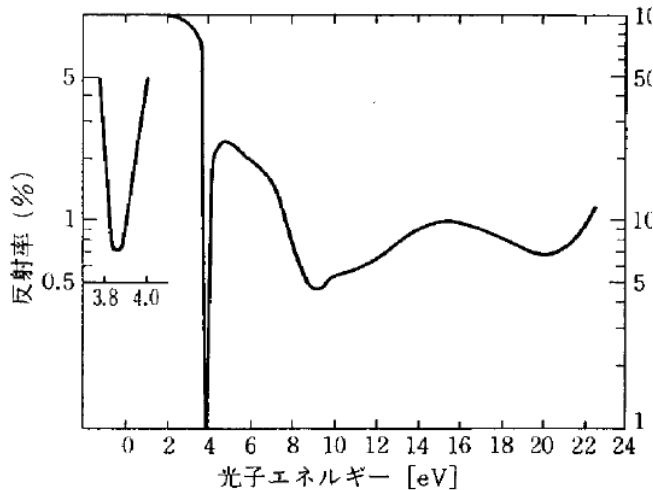
共有結合性結晶の Ge の光学スペクトル (誘電関数の虚部) を下左図に、イオン性結晶の KBr の光学スペクトル (光学密度) を下右図に示す。誘電関数の虚部は光吸収係数にほぼ比例し、光学密度は光吸収係数と試料の厚さの積である。また、その下には Ag の反射スペクトルを示す。



Geの光学スペクトル



KBrの光学スペクトル



Agの反射スペクトル

これらの光学スペクトルには際立った特徴がある。Ge では 1eV 以下の低エネルギーから光吸収が始まり、6eV までの領域に光吸収スペクトルが連続的に分布している。これは、価電子帯の電子が伝導帯に励起されることに伴う「バンド間遷移」による光吸収スペクトルである。

他方、KBr では、何本かの鋭い光吸収線が特徴的に認められる。これが励起子による光吸収スペクトルである。しかもこれらの励起子は、格子エネルギーが 7eV 以上の紫外光の光子によってのみ励起が可能であり、結晶は光学的に可視光領域の光に透明である。このことがまた、KBr が良い絶縁体であることの一つでもある。

Ag は典型的な金属であり、上図の反射スペクトルからわかるように、3.84eV までの入射光に対しては全反射を示し、それ以上のエネルギーの光のみが結晶中に浸入できる。この 3.84eV は、伝導電子の集団運動であるプラズマ (この量子をプラズモンと呼ぶ) によるものであり、その固有エネルギーが 3.84eV である。一般に金属では、

プラズマエネルギーよりも低いエネルギーの光子は金属表面で全反射され、それ以上の光に対しては、反射スペクトルにバンド間遷移を反映した構造を示す。

Ag は白銀（しろがね）と呼ばれるように銀色を示すのに対し、銅は赤金（あかがね）とよばれ、赤銅色を占める。これは、銅のプラズモンエネルギーが 2.1eV であり、青色域の光は結晶に浸入するのに対し、赤色域の可視光は全反射されるためである。

2-2. 誘電関数

物質の光学的性質の全て—反射、透過、吸収など—は、誘電関数 $\epsilon(\omega, k)$ で表され、物質の電子状態によって決まる。誘電関数は電束密度 \mathbf{D} と電場 \mathbf{E} を結ぶテンソルとして定義される。電気分極 \mathbf{P} と電束密度 \mathbf{D} の定義から、

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}$$

である(ここでは cgs 単位系を使っている)ので、 \mathbf{P} の係数として 4π があらわれている)。電場

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\omega, \mathbf{k}} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$$

を印加したときの応答を考えると、電束密度の ω, k 成分 $\mathbf{D}_{\omega, k}$ は $\mathbf{E}_{\omega, k}$ と

$$\mathbf{D}_{\omega, \mathbf{k}} = \epsilon(\omega, \mathbf{k}) \mathbf{E}_{\omega, \mathbf{k}}$$

の関係がある。この $\epsilon(\omega, k)$ を誘電関数と呼び、その ω および k 依存性を(周波数)分散および空間分散と呼ぶ。ただし、光学的性質を議論する際には、電子の典型的な波数 $2\pi/a \sim 10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-1}$ に対して光の波数 $2\pi/\lambda$ が $10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$ と桁小さいので、通常は $k \sim 0$ とおいてかまわないので、一般的には誘電関数 ϵ は振動数の複素関数として

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

と表される。

2-3. 光学定数

複素屈折率 $n^*(\omega)$ は

$$n^*(\omega) = n(\omega) + i\chi(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}$$

で定義される。ここで実部 $n(\omega)$ を屈折率、虚部 $\chi(\omega)$ を消衰係数と呼ぶ。この式から、

$$\epsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - \chi(\omega)^2$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)\chi(\omega)$$

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2} \left[\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_r \right]}$$

$$\chi(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2} \left[\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_r \right]}$$

の関係が得られる。

2-4. 吸収スペクトル

吸収係数はランベルトの法則(Lambert's law)によって定義され、厚さ $l \text{ cm}$ の物質に振動数 ω 、強度 I_0 の光を垂直に入射させるとき、その物質を透過する光の強度 $I(l)$ が

$$I(l) = I_0 \exp(-\alpha(\omega)l)$$

となるとされる。 $\alpha(\omega)$ を光吸収係数と呼び、通常 cm^{-1} の単位で表す。 α は光の波長(nm)あるいは格子エネルギー(eV)の関数として測定され、これを「光吸収スペクトル」と呼ぶ。

今、光の進む方向を x とし、光の電場成分を

$$E(x) = E_0 \exp\left(i \frac{n^* \omega}{c} x - i\omega t\right)$$

と複素屈折率の関数として表される。光の強度 $I(x)$ は $|E(x)|^2$ に比例することから、

$$I(x) \propto \exp\left(-\frac{2n^* \omega}{c} x\right)$$

となる。これから、

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} \chi[\omega] = \frac{4\pi}{\lambda} \chi[\omega] = \frac{4\pi}{\lambda n(\omega)} \epsilon_2[\omega]$$

が得られる。つまり、吸収係数は消衰係数に比例し、また、屈折率の分散が無視できる領域では、誘電関数の居

部にほぼ比例する。

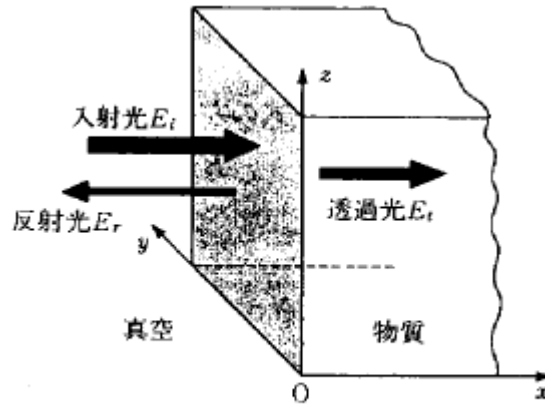
α を試料の厚みに無関係な簡便な測定量として「光学密度(optical density)」が使われることがあるが、これは

$$OD = -\log(I/I_0) = 0.434 \alpha(\omega)l$$

で定義され、光の進む距離、つまり試料の厚さに比例する。

2-5. 反射スペクトル

この測定の際に注意が必要なのは、物質に光が入る際、一部は反射・散乱され、残りが物質中を透過し、また裏面で反射・散乱を受け、その結果が等加工として測定されることである。反射光と散乱光をいっしょにして反射光にまとめると、物質表面・裏面の反射も含めて、反射率 R は入射光強度 I_i と反射光強度 I_r から $R=I_r/I_i$ として定義される。



6-6 図 光の反射と透過

ここで入射波 i 、反射波 r 、透過波 t の電場を

$$E_{iy}(x) = E_{i0} \exp[i(kx - \omega t)]$$

$$E_{ry}(x) = E_{r0} \exp[i(-kx - \omega t)]$$

$$E_{ty}(x) = E_{t0} \exp[i(k'x - \omega t)]$$

とすると、マクスウェルの方程式

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

より

$$B_{iz}(x) = \frac{kE_{i0}}{\omega c} \exp[i(kx - \omega t)]$$

$$B_{rz}(x) = -\frac{kE_{r0}}{\omega c} \exp[i(k - x - \omega t)]$$

$$B_{tz}(x) = \frac{k'E_{t0}}{\omega c} \exp[i(k'x - \omega t)]$$

が得られる。X=0 での電場の連続性 $E_{i0} + E_{r0} = E_{t0}$ と、非磁性体での条件 $\mathbf{B}=\mathbf{H}$ から、

$$\frac{k}{\omega} (E_{i0} - E_{r0}) = \frac{k'}{\omega} E_{t0}$$

ここで k と複素屈折率の関係式

$$k' = \frac{n^*(\omega)}{c} \omega$$

から、

$$\frac{E_{r0}}{E_{i0}} = \frac{1 - n^*(\omega)}{1 + n^*(\omega)}$$

が得られる。この結果から、反射スペクトル $R(\omega)$ は

$$R(\omega) = \left| \frac{E_{r0}}{E_{i0}} \right|^2 = \frac{[n(\omega) - 1]^2 + \chi(\omega)^2}{[n(\omega) + 1]^2 + \chi(\omega)^2}$$

と表される。

2-6. 誘電関数の微視的理論：ローレンツの振動子モデル

光に対する電子の応答を調べるには、交流電場を含む量子力学の問題を解く必要がある。しかしながら実は、単純な古典的モデルでも正しい表現の式が得られる。ここで、絶縁体中の原子に束縛されている電子を、質量 m 、電荷 $\sqrt{f_a}e$ 、振動数 ω_a をもつ調和振動子としよう。その電子の原子の中心からの変位を \mathbf{r}_a とすると、電子は次の運動方程式に従う。

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_a}{dt^2} = -m\omega_a^2 \mathbf{r}_a - m\gamma_a \frac{d\mathbf{r}_a}{dt} + \sqrt{f_a} e \mathbf{E}$$

原子内の電子には数多くの励起状態が存在し、その励起エネルギー ω_a も異なる。これらを考慮すると、電子ひとつあたりの電気分極成分は $\sqrt{f_a} e \mathbf{r}_a$ であるから、電気分極密度 \mathbf{P} はこの電子の密度を N として

$$\mathbf{P} = N \sum_a \sqrt{f_a} e \mathbf{r}_a$$

となる。ここで $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp[-i\omega t]$ とするときの解を求めると、結局、

$$\alpha(\omega) = N \sum_a \frac{\sqrt{f_a} e x_a}{E_x} = \frac{Ne^2}{m} \sum_a \frac{f_a}{\omega_a^2 - \omega^2 - i\gamma_a \omega}$$

が得られる。誘電関数 $\varepsilon(\omega)$ は

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\alpha(\omega) = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \sum_a \frac{f_a}{\omega_a^2 - \omega^2 - i\gamma_a \omega}$$

となる。この表式において、 $\hbar\omega_a$ を電子遷移のエネルギー、 f_a を振動子強度に対応させると、量子力学を使って求められる表式と完全に一致する。振動子強度 f_a は励起 a の光吸収スペクトルへの寄与の強さを表す量である。

このような吸収は、エネルギー準位が $\hbar\omega_a$ だけ異なる 2 準位間での電子遷移に対応する。このため、このような吸収を共鳴形吸収、「バンド間吸収」と呼ぶ。

2-7. 金属の誘電関数の微視的理論：ドルーデの自由電子モデル

上のバンド間吸収が主になるのは、明確なバンドギャップを持つ絶縁体や半導体であるが、一方、金属にはバンドギャップが無く、光学応答を決めているのは自由電子が主である（自由電子吸収）。その定性的理解にはドルーデの自由電子モデルが使われている。自由電子は特定の原子に束縛されていないから、ローレンツの振動子モデルで復元力 ω_a を 0 におくことで、自由電子の誘電関数が得られる。さらに $f_a=1$ 、 $\gamma_a=1/\tau$ とすると、

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi Ne^2}{m\omega(\omega + i/\tau)}$$

がえら得る。ここで自由電子のプラズマ振動数 ω_p を

$$\hbar\omega_p = \hbar \sqrt{\frac{4\pi Ne^2}{m}} = 3.7 \sqrt{N [10^{22} \text{ cm}^{-3}]} [\text{eV}]$$

と定義すると、

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)}$$

となる。Ag 結晶の自由電子の密度は $6.3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の程度なので、プラズマエネルギー $\hbar\omega_p$ は 9.2eV となる。実際のプラズモンエネルギーは、バンド間遷移との混成によって 3.84eV となる。 ε を実部、虚部に分けると

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}$$

となる。 $\omega \gg 1/\tau$ では $\varepsilon_1(\omega) \sim 1 - \omega_p^2/\omega^2$ と近似できることから、 $\omega < \omega_p$ では誘電関数の実部が負になることがわかる。

2-8. 誘電関数の量子的理論：バンド間遷移

N 電子系の基底状態の一電子波動関数を $\phi_0(\mathbf{r})$ とし、励起状態のそれを $\phi_j(\mathbf{r})$ とする。電場の振動方向を x 方向にし、振動数を ω としよう。

$$\mathbf{E} = \mathbf{e}_x E_x (\exp[i\omega t] + \exp[-i\omega t])$$

この電場と電子の相互作用ハミルトニアン H' は

$$H' = -(-e\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E} = 2exE_x \cos \omega t$$

となる。この摂動を受けた電子の時刻 t における波動関数を

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \phi_0 \exp\left(-\frac{-i\varepsilon_0 t}{\hbar}\right) + \sum_j c_j(t) \phi_j \exp\left(-\frac{-i\varepsilon_j t}{\hbar}\right)$$

と仮定して、 $c_j(t)$ を摂動法で求める。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = [H_0 + H'] \psi(\mathbf{r}, t)$$

と

$$H_0 \phi_j = \varepsilon_j \phi_j$$

から、

$$i\hbar \frac{dc_j}{dt} = \int \phi_j^* e\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{r} \phi_0 d\mathbf{r} \exp\left[\frac{i(\varepsilon_j - \varepsilon_0)t}{\hbar}\right]$$

が得られる。この微分方程式を積分し、

$$c_j(t) = eE_x x_{j0} \left\{ \frac{1 - \exp[i(\hbar\omega + \varepsilon_j - \varepsilon_0)/\hbar]}{\hbar\omega + \varepsilon_j - \varepsilon_0} - \frac{1 - \exp[i(-\hbar\omega + \varepsilon_j - \varepsilon_0)/\hbar]}{\hbar\omega - \varepsilon_j + \varepsilon_0} \right\}$$

が得られる。ここで $ex_{j0} = e \int \phi_j^* x \phi_0 d\mathbf{r}$ は電気ベクトルの方向の電子の双極子モーメントの ϕ_0 と ϕ_j の間の行列要素であり、遷移の双極子モーメントと呼ぶ。これから電子の分極の期待値が線型応答の範囲でもとまる。

$$\begin{aligned} \langle -ex(t) \rangle &= - \int \phi^*(\mathbf{r}, t) ex \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \\ &= - \sum_j \left[ex_{0j} c_j(t) e^{-i\omega_j t} + ex_{j0} c_j^*(t) e^{i\omega_j t} \right] \end{aligned}$$

$$\langle -ex(t) \rangle = \left[\sum_j e^2 |x_{0j}|^2 \frac{1}{\hbar} \left(\frac{1}{\omega_j - \omega} + \frac{1}{\omega_j + \omega} \right) \right] E_x \left[e^{-i\omega t} + e^{i\omega t} \right]$$

これから、

$$\alpha(\omega) = \sum_j \frac{e^2 |x_{0j}|^2}{\hbar} \frac{2\omega_j}{\omega_j^2 - \omega^2}$$

となる。ここで j 番目の遷移の振動子強度を

$$f_j = \frac{2m}{\hbar^2} \hbar\omega_j |x_{0j}|^2$$

とすると、振動子強度に関する総和則

$$\sum_j f_j = 1$$

が成り立つ。

このような電子が密度 N で存在するとき、分極率は

$$\alpha(\omega) = \frac{Ne^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2}$$

となり、ローレンツモデルで $\gamma_a = 0$ とした式に一致する。誘電関数の実部は

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + 4\pi\alpha(\omega) = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2}$$

となる。クラマースークローニツヒの関係式より、

$$\begin{aligned} \varepsilon_2(\omega) &= \frac{4\pi Ne^2}{m} \sum_j f_j \pi \delta(\omega^2 - \omega_j^2) \\ &= \frac{4\pi Ne^2}{m} \sum_j f_j \frac{\pi}{2\omega} [\delta(\omega - \omega_j) + \delta(\omega + \omega_j)] \end{aligned}$$

が得られる。

2-9. バンドギャップ E_g

前述のように、電気伝導度 σ は次の式で表される。

$$\sigma = en\mu_{drift}$$

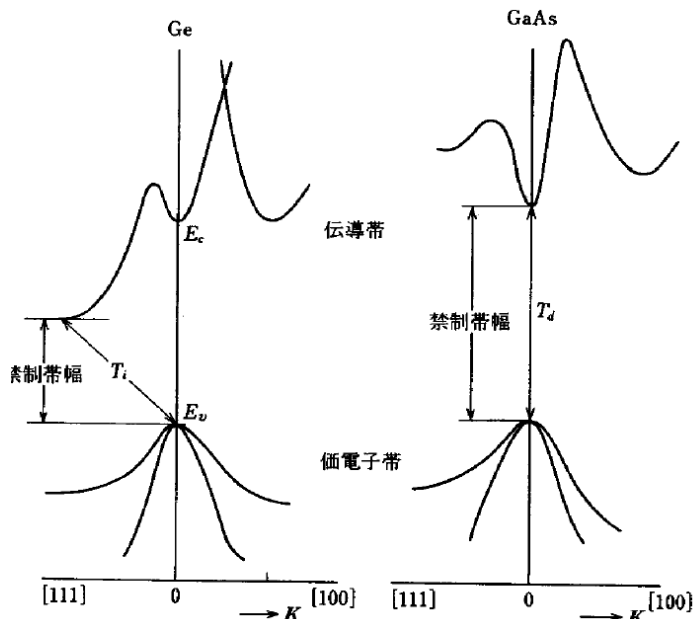
ここで e は電荷キャリア（以下、単にキャリアと書く）のもつ電気量の絶対値（電子の場合は電気素量）、 n はキャリア密度、 μ_{drift} はキャリアのドリフト移動度である。金属の場合は n はほとんど温度に依存しないと考えるのに対し、半導体や絶縁体では、絶対零度では n は 0.0 であるが、温度が上がるにしたがって、フェルミディラック分布にしたがって電子や正孔のキャリアが伝導帯、価電子帯に生成される。バンドギャップ E_g が kT より十分に大きければ、フェルミディラック分布はマクスウェル分布に近似でき、

$$n = p = AT^{3/2} \exp(-E_g / 2kT)$$

と表される（ここでは、 n を電子密度、 p を正孔密度とする）。この式は真性半導体について成立し、 $n=p=n_i$ として n_i を「真性キャリア密度」と呼ぶ。ボルツマン分布の指数項は「見かけの活性化エネルギー」に対応するが、それが $E_g/2$ となっているのは、 E_g の励起エネルギーによって電子ひとつと正孔ひとつの、2 個の粒子が生成されるためである。この式から、キャリア密度の温度依存性を測り、 $\log(n^2/T^3)$ と T^{-1} のプロットの傾きからバンドギャップ E_g を知ることができる。

2-10. バンドギャップ II: 光学ギャップ

伝導帯の最低エネルギーと価電子帯の最高エネルギーの差であるバンドギャップは、光吸収スペクトル、光反射スペクトル、発光スペクトルの解析から求めることができる。一般に半導体の光学スペクトルは、運動量空間におけるバンド構造を反映しており、精密な解析からバンド構造に関する情報も得られる。



間接遷移型半導体 Ge と直接遷移型半導体 GaAs のバンド構造

Si や Ge のように、伝導帯下端の k と価電子帯上端の k が異なるバンド構造をもつ半導体を「間接遷移型半導体（間接半導体）」と呼び、GaAs や InP のように伝導帯下端の k と価電子帯上端の k が同じであるバンド構造をもつ半導体を「直接遷移型半導体（直接半導体）」と呼ぶ。これらではバンドギャップ近傍の吸収係数の絶対値や光学吸収スペクトルの形状が大きく異なる。間接半導体では、バンドギャップ近傍で光学遷移が起こるためには、結晶運動量の保存則を成立させるため、フォノンの放出もしくは吸収を伴う必要があり、遷移確率が非常に小さくなる。

$$\mathbf{k}_c + \mathbf{k}_v \pm \mathbf{k}_{\text{phonon}} \cong 0$$

同時にエネルギー保存則

$$\hbar\omega = E_c - E_v \pm \varepsilon_{\text{phonon}}$$

を満たす必要があるので、光学遷移のエネルギーは、正確なバンドギャップ $E_g = E_c - E_v$ とはフォノンエネルギー分だけ異なる。

上述のように、絶縁体や半導体の光吸収は、バンドギャップで隔てられた電子の被占有軌道から非占有軌道へのバンド間遷移によって起こる。間接遷移ではフォノンの吸収もしくは放出を伴うため、吸収スペクトルは二次の摂動論を用いた計算から求められる。その結果、

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{1}{\omega^2} \sum \left\{ \frac{A^2}{1 - \exp(-\hbar\omega_i / kT)} (\hbar\omega - \hbar\omega_i - \varepsilon_g)^2 + \frac{B^2}{\exp(\hbar\omega_i / kT) - 1} (\hbar\omega + \hbar\omega_i - \varepsilon_g)^2 \right\}$$

ここで ε_g が間接遷移バンドギャップ、 ω が光子エネルギー、 ω_i が i 番目の電子遷移にともなうフォノンのエネルギー、 A, B は遷移の行列要素に関する量で ω に依存しない。ここで、伝導帯下端、価電子帯上端でエネルギーバンドが k^2 に比例することを仮定している。右辺第 1 項がフォノンの放出を伴う遷移、第 2 項が吸収を伴う遷移を表す。これから、 $\alpha^{1/2}$ と $\hbar\omega$ をプロットする（正確には $\omega^2 \alpha^{1/2}$ だが、 ω 範囲が狭いとして ω^2 を一定とした）

ことにより、傾きの変曲点間のエネルギーがフォノンエネルギーの2倍 $2\hbar\omega_i$ となり、 $\alpha^{1/2}=0$ の切片からバンドギャップ ϵ_g が求められる。

一方直接遷移の場合には、

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \frac{C^2}{\omega^2} (\hbar\omega - \epsilon_g)^{1/2}$$

が得られる。この C は遷移の行列要素を含む定数である。このため、 α^2 と $\hbar\omega$ をプロットすることにより、 $\alpha^2=0$ の切片から直接遷移バンドギャップ ϵ_g が求められる。

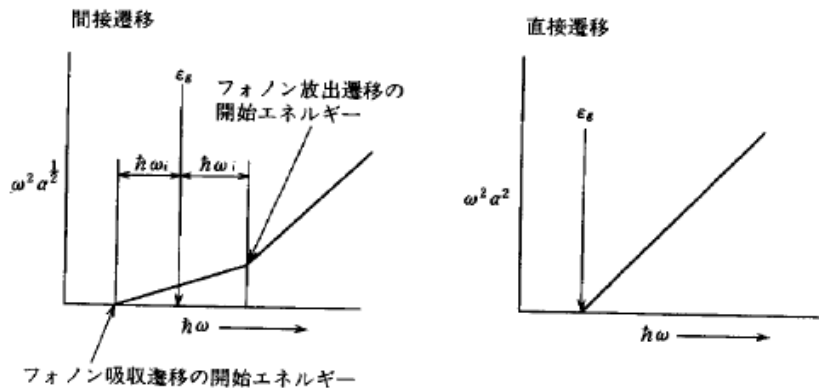
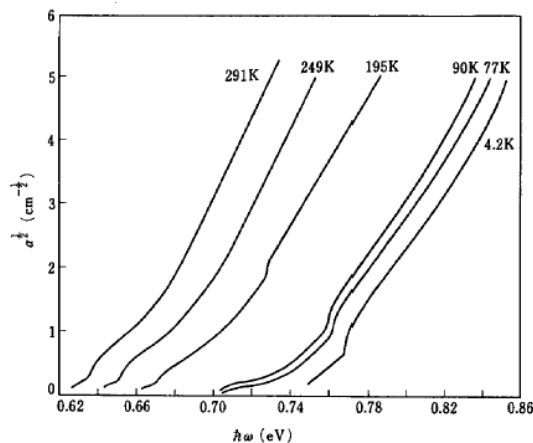


図 3.17 バンド間遷移による光吸収。光エネルギー $\hbar\omega$ に対する吸収係数の変化は、禁制帯幅 ϵ_g 付近で間接遷移と直接遷移により異なる振舞いをする。 ω はフォトン周波数を、 $\hbar\omega_i$ は関与するフォノンのエネルギーを示す。

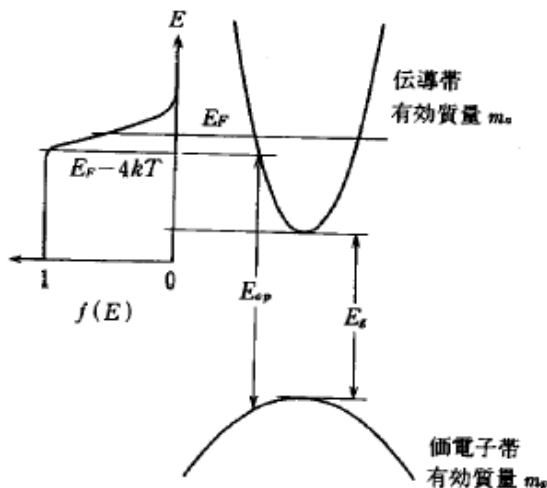


Ge の吸収端付近の吸収スペクトル(G.G> Macfarlane, et al.: Phys. Rev. **108**, 1377 (1957)).

半導体のキャリア密度が増えてきて縮退半導体になると、フェルミ準位が伝導帯あるいは価電子帯にはいつてくる。伝導帯/価電子帯の電子が充満している部分は光吸収に寄与しないため、このような場合、見かけの光吸収端が高エネルギー側に移動する。これをバンドフィリング、バースタイン-モス(Burstein-Moss)効果という。バンド構造を k について放物線上と仮定すると、このシフト量 ΔE_{BM} は

$$\Delta E_{BM} = (1+m_n/m_p)(E_F - 4kT)$$

で表される。ここで m_n 、 m_p は電子、正孔の状態密度有効質量、 E_F はフェルミエネルギーである。



2-11. 励起子

半導体に光を当てると電子と正孔を対で生成するが、この電子と正孔間にも静電エネルギーが働き、低温では結合状態を作る。これを励起子とよぶ。励起子は、その電子-正孔結合が弱く、結合距離が結晶の周期性を感じられるほど大きいワニエ型励起子と、強く束縛されたフレンケル型励起子に区別される。

ワニエ型励起を考えると、電子と正孔はそれぞれ有効質量 m_n, m_p と電荷 $-e, e$ を持つ粒子として取り扱える。この場合は、還元質量 m^* ($1/m^* = 1/m_n + 1/m_p$) を用いて、

$$E_{exciton} = \frac{m^* e^4}{2\hbar^2 (4\pi\hbar\epsilon_0\epsilon_r)^2 n^2}, n=1,2,3,\dots$$

の束縛エネルギーで電子と正孔が結合していることがわかる。間接遷移型励起子の光吸収では、見かけのバンドギャップは励起子バンドギャップ (exciton band gap energy) E_{gx} に置き換えた形で与えられる。

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{1}{\omega^2} \sum \left\{ \frac{A^2}{1 - \exp(-\hbar\omega_i/kT)} (\hbar\omega - \hbar\omega_i - E_{gx})^2 + \frac{B^2}{\exp(\hbar\omega_i/kT) - 1} (\hbar\omega + \hbar\omega_i - E_{gx})^2 \right\}$$

一方、直接遷移型励起子の場合は、

$$\alpha(\hbar\omega) = C \frac{\exp z}{\sinh z}, z = D/(\hbar\omega - E_{gx})^{1/2}$$

で与えられる。

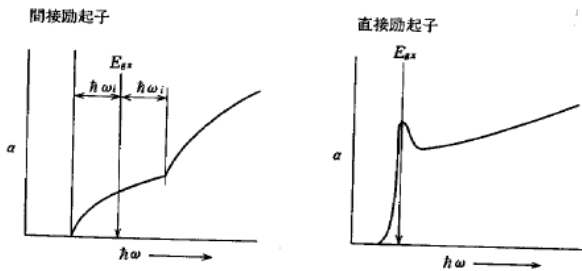


図 3.20 励起子吸収スペクトル。光エネルギー $\hbar\omega$ に対する吸収係数 α は励起子禁制帯幅 E_{gx} 付近のエネルギーで、間接遷移、直接遷移それぞれに特有の様子を示す。 $\hbar\omega_i$ は関与するフォノンのエネルギーを示す。

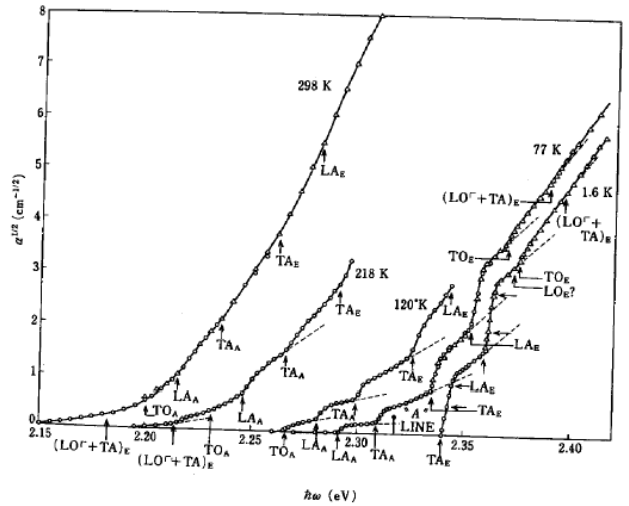


図 3.21 GaP の励起子吸収スペクトル (Reprinted with permission from P. J. Dean and D. G. Thomas; Physical Rev. 150 (1966) 690.)

励起子吸収がある場合、吸収スペクトルからバンドギャップ E_g を正確に求めるには注意が必要である。光吸収スペクトルから求められるのは励起子バンドギャップ E_{gx} であり、両者には励起子束縛エネルギーだけの違いがある。

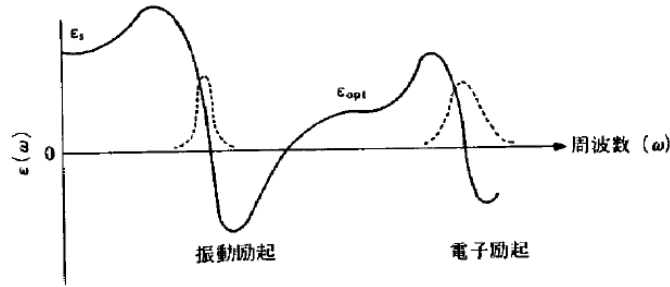
2-12. 発光スペクトル

簡便法として、フォトルミネッセンススペクトルなどの発光スペクトルを使う方法がしばしば用いられている。励起子の効果を考慮しなくてもよい直接遷移型の場合には、伝導帯電子と価電子帯成功の直接再結合による発光スペクトルは

$$I(\hbar\omega) \propto \omega^2 (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g}{kT}\right) \left\{ \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g - E_F}{kT}\right) + 1 \right\}$$

間接遷移型の場合には発光強度は非常に弱くなるため、この方法はあまり用いられない。

2-13. 絶縁体、半導体の誘電的性質



非金属固体の誘電関数の実部 ϵ' (実線) と虚部 ϵ'' (点線)。電子励起領域、格子振動励起領域を示している。

電子遷移の吸収端より下の周波数での誘電関数を ϵ_{opt} と書こう。これは、

$$\epsilon_{opt} - 1 = Ne^2 / (m\epsilon_0\omega_e^2)$$

で近似的に与えられる。ここで ω_e は電子励起エネルギーの平均値と考えればよい。この ω_e とバンドギャップに完全な相関がある必然性は無いが、バンドギャップが小さい固体ほど、より大きな ϵ_{opt} を持つ傾向がある。

静的電場下での原子の変位に基づく静的誘電率 ϵ_s に与える寄与は、

$$\epsilon_s - \epsilon_{opt} = [(\epsilon_{opt} + 2)/3]^2 Ne_T^2 / (M\epsilon_0\omega_v^2)$$

で与えられる。ここで M は格子振動の換算質量、 ω_v は振動数であり、 e_T は横電荷と呼ばれる、格子振動の有効電荷である。有効電荷を持つ格子振動は電場と相互作用をするため、電磁波に対しても応答する。その周波数帯は赤外領域に来るため、赤外吸収スペクトルによって振動周波数を測定することができ、このような振動を「赤外活性」であるという。一方、格子振動が電荷を持たない単体共有結合性化合物であるゲルマニウムなどでは ϵ_s は ϵ_{opt} と一致する。

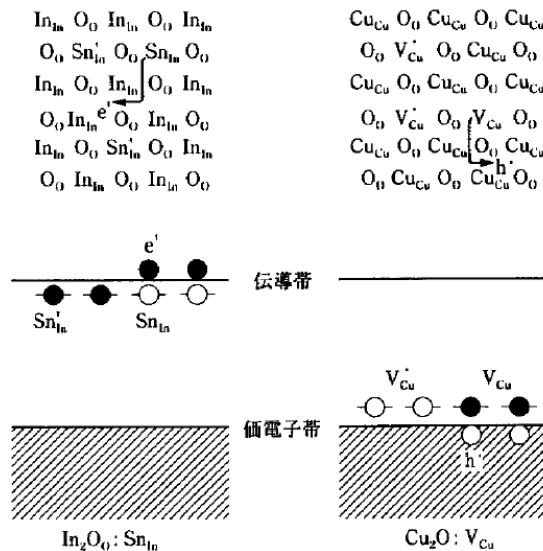
単純な固体の誘電特性

	バンドギャップ Eg (eV)	誘電率		横電荷 e _T
		ϵ_{opt}	ϵ_s	
NaCl	8.5	2.3	5.6	1.1
CuBr	3.5	4.0	7.0	1.5
ZnSe	2.8	5.4	9.2	2.0
GaAs	1.5	10.6	11.3	2.2
Ge	0.7	16.0	16.0	0

3. 絶縁体、半導体へのキャリアドーピング

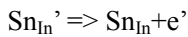
3-1. Kröger-Vink の表記法：欠陥による無機結晶へのキャリアドーピング

酸化物、ハロゲン化物などのイオン結晶中での欠陥反応式は、Kröger-Vink が提案した表記が用いられることが多い。この表記では、電荷の中性条件と理想的な結晶状態での各イオン位置での価数を中心に考え、その状態からの電子や正孔の出入りをそれぞれダッシュ (') やドット (•) で表記する。たとえば 2 価の NaCl 構造を持つ CaO 中の Ca^{2+} 位置の Mg^{2+} は、もとの Ca の価数と同じ価数を持ち、中性と考え、 Mg_{Ca} と表現する。一方、3 価の Al^{3+} が Ca^{2+} 位置にある場合は、もとの状態よりも +1 価余計に帯電するので、 Al_{Ca}' と書く。 K^+ の場合は元の状態よりも -1 価余計に帯電するので、 $K_{Ca}•$ と書く。また、上記の例では、もとのイオン価数から変化した場合には電子あるいは正孔を生成して電気的中性条件を満たすと仮定しているが、これは常に成立するわけではない。実際にキャリアが生成されるかどうかは、欠陥のエネルギー準位と伝導帯/価電子帯のエネルギー差に依存する。つまり、伝導帯/価電子帯にあったはずの電子/正孔が欠陥に捕獲されることによって得するエネルギーが、欠陥を形成するエネルギーよりも大きい場合には、欠陥を形成してキャリアが捕獲されて動けなくなるため、電気伝導に寄与できるキャリアは生成されない。以下ではこのような状況を考えず、価数の異なる不純物によって生成したキャリアは欠陥に捕獲されることは無いとしよう。



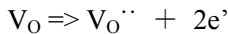
In₂O₃ に Sn をドープした場合と、Cu₂O に Cu 欠損を生成した場合の欠陥の実空間におけるイメージとそのエネルギー準位の模式図

例として、透明導電体である In₂O₃ に Sn をドープすることを考えよう。この場合は Sn⁴⁺ が In³⁺ 位置を置換すると考えるため、



となる。この左辺は、Sn²⁺ を In³⁺ が置換した際に生成する電子が Sn⁴⁺ 位置に局在化した状態を表し、右辺は電子が非局在化した状態を表している。十分な熱エネルギーがある場合は平衡が右辺に偏り、非局在化した電子が多くなる。このようにして、In₂O₃ に Sn をドープすることで高濃度の電子をドープした材料をすずドープ酸化インジウム(tin-doped indium oxide)と呼び、一般に ITO と呼ばれており、液晶テレビや太陽電池の透明電極として使われている。

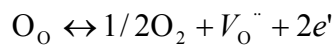
しかしながら、Sn をドープした ITO の場合であっても還元処理により電気伝導度の向上を行うことが多く、キャリア生成における酸素欠損の影響も無視できない。この場合には



によってひとつの酸素欠損により 2 個の電子が生成する。

3-2. ZrO₂ の電子伝導

大きなバンドギャップを持つイオン結晶も、温度を十分に上げることができれば、電子伝導が観察されるようになる。代表的固体電解質の材料である酸化ジルコニウム ZrO₂ の電気伝導度は、1000°C ではほとんどすべて電子と正孔に由来している。また、電気伝導度の測定によって、ZrO₂ では雰囲気中の酸素の圧力によって、ジルコニウム過剰にも酸素過剰にもなることを示すことができる。つまり、酸素圧が低いときには酸素が失われて、O²⁻ イオン空孔を生じる。この際、酸素は中性で抜けるため、酸素イオン空孔の形成の際には、電子を 2 つ置き去りにする。結晶によってはこのような電子が伝導帯に導入されることがあり、その場合、化学反応式は



と書かれる。Kröger-Vink の表記法により、O_O は酸素イオン位置に酸素(O)があること、V_O'' は酸素イオン位置に空孔(V)があること、右上の'' は空孔が正味で+2 価に帯電していること、を示している。e' の' は、電子が正味で-1 価に帯電していることを示している。

この式から質量作用の法則により、

$$n^2 [\text{V}_{\text{O}}''] P_{\text{O}_2}^{1/2} = K$$

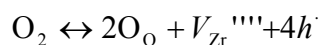
となる (n は電子密度、K は平衡定数)。電気的中性の条件

$$n = 2[\text{V}_{\text{O}}'']$$

から、

$$n \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

が得られる。他方、酸素圧が高い場合には、酸素が ZrO₂ に取り込まれて Zr⁴⁺ イオン空孔を生じる。



ここで、V_{Zr}'''' は、Zr イオン位置にできた空孔が正味で-4 価に帯電していることを意味しており、正味+1 価に帯電した正孔が 4 つ生成することを示している。正孔濃度を p とすると、

$$p^4 [\text{V}_{\text{Zr}}'''] = K' P_{\text{O}_2}$$

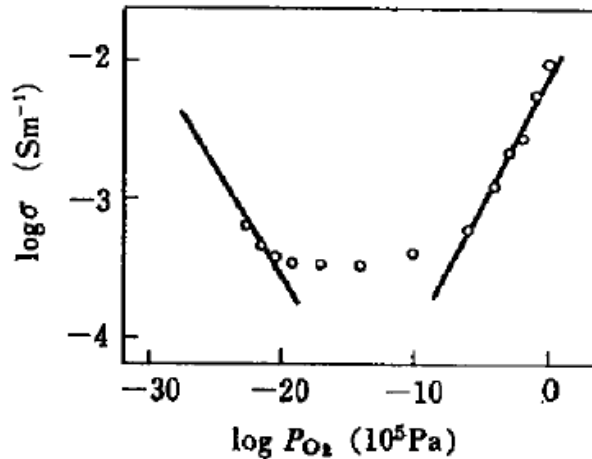
が得られる。電気的中性条件

$$p = 4[V_{Zr}''']$$

から

$$p \propto P_{O_2}^{1/5}$$

が得られる。



ZrO₂の電気伝導度 σ と酸素圧 P_{O_2} の関係

これらのことから、ZrO₂では酸素圧を変えたときの電気伝導度が、PO₂について-1/6,+1/5の傾きをとることが予想される。実際に下記のようなデータが得られている。10⁻¹⁶気圧 (10⁻¹¹Pa) 付近で電気伝導度は最小になり、これが化学量論組成(stoichiometry)の ZrO₂に対応する。

3-3. 半導体における不純物によるキャリアドーピング

たとえば、Si結晶の中にPの原子が不純物として含まれている場合を考えよう。PはSiの結晶学的位置を閉める。そのため、Pの5個の価電子のうち4個は周りのSi原子との結合に使われるが、1つの価電子は余る。この結合電子対に関与しない余分な価電子は、P原子にゆるく束縛されて、低温では電場を加えられても動かない。しかし、わずか45meVのエネルギー励起によって伝導帯に移動し、電気伝導に寄与することができる。Siのバンドギャップは1.1eVもあるので、室温近辺の温度以下では、価電子帯から伝導帯へ励起される電子は少なく、Pなどの不純物を含むSiの電気伝導では、不純物からの電子が主役を果たす。このような半導体は「n型半導体」と呼ばれる。

Siに3個の価電子をもつBが不純物として含まれているときには、BのまわりのSiとの結合の一つは電子を一つしかもたない。この場合、45meV程度のエネルギー励起によって、周りのSi-Si結合の電子が電子の足りないSi-B結合に移動し、もとのSi-Si結合に電子の空孔を生成し、これが電気伝導に寄与する。このような電子の空孔は、正の電荷をもつ正孔とみなすことができる。このような半導体は「p型半導体」と呼ばれる。

Si中のBのように、電子を受け取って正孔の供給源となる不純物をアクセプタと呼び、価電子帯の上端から少し高い位置にアクセプター準位を形成する。Si中のPのように、電子を放出して電子の供給源となる不純物をドナーと呼び、伝導帯の下端から少し低い位置にドナー準位を形成する。

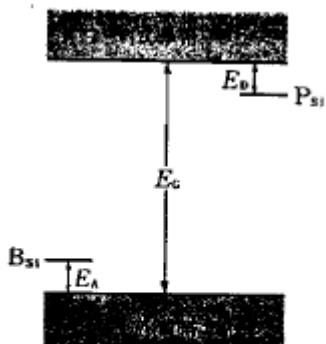
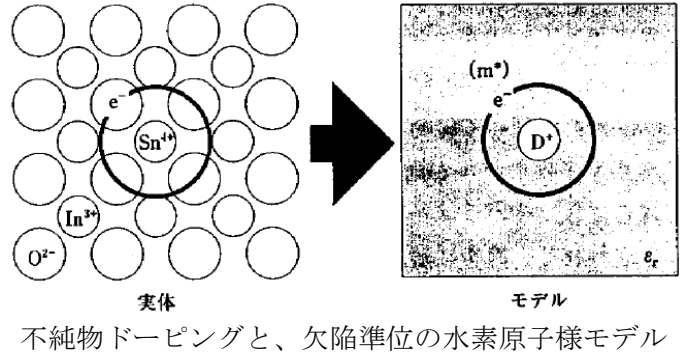


図 3-22 不純物を含む半導体のエネルギー帯
E_D はドナー準位、E_A はアクセプター準位のイオン化エネルギー

表 3-10 ケイ素とゲルマニウム中の不純物が与える単位のイオン化エネルギー (単位 eV)

		ドナー準位 (E _D)			
		P	As	Sb	
Si		0.045	0.056	0.039	
Ge		0.012	0.0127	0.0096	
		アクセプター準位 (E _A)			
		B	Al	Ga	In
Si		0.045	0.067	0.071	0.160
Ge		0.0104	0.0102	0.0108	0.0112

3-4. 浅い不純物準位



不純物ドーピングと、欠陥準位の水素原子様モデル

真性半導体において不純物を導入することによって電子や正孔をドーピングすることができる。これらの不純物をそれぞれドナー、アクセプターと呼び、電子・正孔を供給する電子準位をドナー準位、アクセプター準位と呼ぶ。不純物の準位が伝導帯あるいは価電子帯内に入っていたり、非常に伝導帯端・価電子帯端に近い場合、ドナー準位、アクセプター準位はドナー・アクセプターが持つ形式電荷とキャリアの相互作用によって決まる。この場合にも、電子・正孔のドナー・アクセプターによる束縛が弱いとして、有効質量近似を使うことができることがわかっている。一つの電子を伝導帯に放出したドナー原子は+eに帯電しており、伝導帯電子の電荷-eと静電引力で相互作用する。この相互作用は水素様原子と同じであり、結合エネルギー E_d とドナー電子の軌道半径 a_d は

$$E_d = -\frac{e^4 m^*}{2(4\pi\epsilon_0 \epsilon_r \hbar)^2} = \frac{m^*}{m} \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 E_H \frac{1}{n^2}$$

$$E_H = 13.6\text{eV}$$

$$a_d = -\frac{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r \hbar^2}{e^2 m^*} = \frac{m}{m^*} \epsilon_r a_H$$

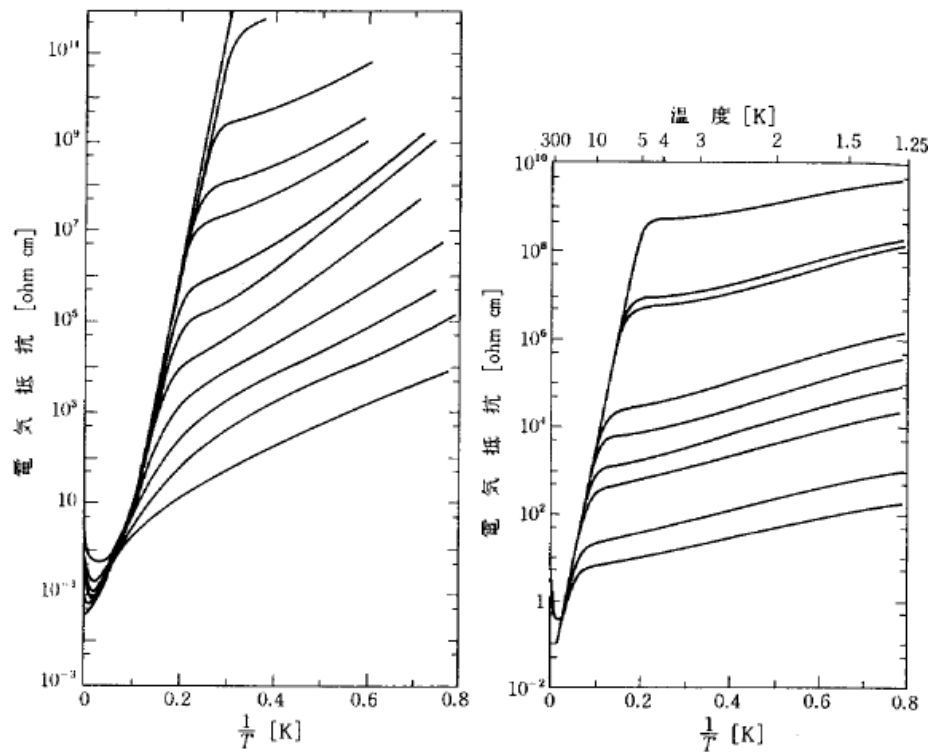
$$a_H = 0.0529\text{nm}$$

で与えられる。シリコンの場合、 $\epsilon_r \sim 12$ 、 $m^* \sim 0.3m$ とすると、 $E_d \sim 28\text{meV}$ 、 $a_d \sim 2.1\text{nm}$ が得られる。Si 中における典型的なドナーである P のドナー準位は $\sim 45\text{meV}$ であり、悪くない一致を示すことがわかる。

3-5. 半導体の電気伝導度の温度依存性

純粋な半導体や不純物濃度の低い（たとえば Ge で 10^{16}cm^{-3} 以下）半導体では、十分低温では電気伝導度はきわめて低い。温度がドナー／アクセプター準位（エネルギー原点は伝導帯下端および価電子帯上端にそれぞれとり、 E_b と表そう）と同程度あるいはそれよりも大きくなると、ドナーをドーピングした n 型半導体では電子が伝導帯に、アクセプターをドーピングした p 型半導体では正孔が価電子帯に熱励起される。この場合、 ϵ_b が kT よりも十分小さい場合にはフェルミディラック分布をマクスウェルボルツマン分布と同じように近似することができ、キャリア密度が $\exp(\epsilon_b/kT)$ に比例する。移動度の温度依存性を無視すれば、電気伝導度も $\exp(\epsilon_b/kT)$ に比例することになる。

ただし、ドナー、アクセプター濃度には限りがあるため、十分高温で全てのドナー・アクセプターがイオン化して電子・正孔を生成すると、それ以上にはキャリア濃度はあがらなくなる。さらに高温では、価電子帯から伝導帯への直接励起により電子・正孔対が生成され、このときのキャリア濃度の温度依存性は $\exp(E_g/2kT)$ となる。ここで E_g はバンドギャップ（移動度ギャップ）である。



(a) n 型、(b)p 型 Ge の電気抵抗の温度依存性。各線は不純物濃度の異なる場合の依存性を示す。

4. 半導体の伝導現象

3-1. Hall 効果

電子が電場 \mathbf{E} と磁場 \mathbf{H} 中にあると、ローレンツ力 (Lorentz force) を受ける。

$$\mathbf{F} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right)$$

緩和時間を考慮すると

$$m^* \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \mathbf{v} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right)$$

ここで $\mathbf{H} = H\mathbf{e}_z$ 、 $\mathbf{E} = E\mathbf{e}_x$ とすると、

$$m^* \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_x = -e \left(E + \frac{H}{c} v_y \right)$$

$$m^* \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_y = -e \left(-\frac{H}{c} v_x \right)$$

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

定常状態では

$$v_x = -\frac{e\tau}{m^*} E - \omega_c \tau v_y, \quad v_y = \omega_c \tau v_x, \quad v_z = 0$$

となる。ここで $\omega_c = eH/m^*c$ は「サイクロトロン振動数」と呼ばれる。この結果は、電子は静磁場中ではサイクロトロン振動数 ω_c で回転運動していることを示す。

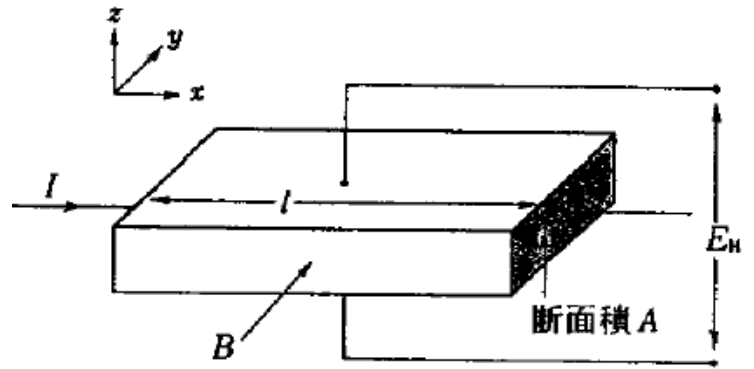
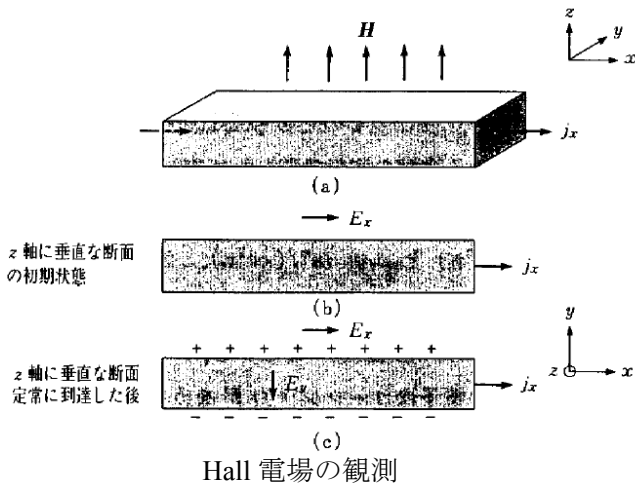


図 3-24 Hall 効果の実験

上図のような配置で静電場と静磁場をかけると、電子は y 方向に偏る。しかし y 方向には電流を流す電極がないため、偏った電子は y 方向に電場を形成し、定常状態を作る。この電場が Hall 電場 E_{Hall} である。

$$m^* \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_y = -e \left(E_{Hall} - \frac{H}{c} v_x \right)$$

から、

$$E_{Hall} = \frac{H}{c} v_x = -\frac{eH\tau}{m^*c} E$$

が得られる。ここで、

$$j_x = \frac{ne^2\tau}{m^*} E_x$$

から

$$R_H = \frac{E_{Hall}}{j_x H} = -\frac{1}{nec}$$

が得られる。 R_H を Hall 係数と呼び、 R_H の測定から電子密度 n が得られることがわかる。

ここでは電子の場合について議論したが、その結果、Hall 係数が負となることがわかった。逆に正孔の場合には正の R_H が得られるので、 R_H の符号から、伝導キャリアが電子か正孔かを区別することができる。

移動度の値は、たとえば結晶 Si で $1400\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、Ge で $3900\text{cm}^2/\text{Vs}$ であるが、III-V 族化合物半導体にはこれよりさらに一桁高い値を示すものもある。

3-2. キャリア密度と極性：Hall 効果

キャリア密度は、C-V 法(ショットキー法)やホール効果測定によって求められる。C-V 法の場合はショットキー電極とオーミック電極(通常直径 $0.1\sim 1\text{mm}$ 程度)の形成が必要である。C-V 法では、通常、直流バイアスに 1MHz 程度の小振幅交流電圧を印加して静電容量の測定を行う。この際、交流の周波数が低いと、深いエネルギー準位の不純物からの電子あるいは正孔の捕獲、放出も追従できるようになり、その分がキャリア密度の誤差となる。

ホール効果の測定では、短冊状の試料に 5~6 端子を形成した「5 端子 / 6 端子法」や四角形状試料の 4 隅に電極を形成する van der Pauw 法が用いられる。磁場 H を印加した際のホール電圧 V_H を測定することにより、ホール係数 R_H が得られる。 R_H とキャリア密度には (q はキャリアの電荷)、

$$R_H = -\gamma / |q|n \quad (\text{電子の場合} / n \text{ 型半導体})$$

$$R_H = \gamma / |q|n \quad (\text{正孔の場合} / p \text{ 型半導体})$$

があるので、 R_H の符号が負であれば n 型半導体、正であれば p 型半導体であることがわかる。また、キャリア密度 n は R_H の絶対値に反比例し、計算できる。 γ はキャリアの速度がどのように運動エネルギーに依存するか(つまり散乱機構)によって決まる定数である。たとえば格子振動による散乱が支配的な場合は $\gamma = 3\pi/8$ 、イオン価不純物散乱が支配手金場合は $315\pi/512$ である。

ホール効果測定から得られた n と、別に測定した電気伝導度 σ から、移動度 μ_{Hall} が得られる。

$$\mu_{Hall} = \sigma |R_H| / \gamma = \sigma / (en)$$

この際、通常は $\gamma = 1.0$ と仮定して n を評価してしまうため、この n を使って求めた移動度 μ_{Hall} は、上記の μ_{drift} と係数 γ だけ異なる。そのため、Hall 効果において $\gamma = 1.0$ を仮定して求めた移動度を「Hall 移動度」、通常の電気伝導度における定義の移動度を「ドリフト移動度」と呼んで区別する。

また、複数の移動度を持つキャリアが混在する場合は次の関係が成り立つ。

$$R_H = \gamma \sum \frac{\text{sgn}_i n_i \mu_i^2}{q(\sum n_i \mu_i)^2}, \quad \sigma = q \sum n_i \mu_i$$

ここで sgn_i は、 i 番目のキャリアの符号（正孔なら+、電子なら-）である。電子と正孔の共存が無視できない場合は

$$R_H = \gamma \sum \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{q(n\mu_n + p\mu_p)^2}, \quad \sigma = q \sum n_i \mu_i$$

となる。つまり、 $p\mu_p^2 \sim n\mu_n^2$ が成立する場合、 R_H はゼロに近くなり、この R_H から単一キャリアを仮定してキャリア密度を評価すると、極端に大きな値が得られることがあるので注意が必要である。

3-3. キャリアの極性：熱起電力

その他に、熱起電力測定から得られる「ゼーベック係数 S 」の符号からもキャリア極性がわかる。この場合も、 S が正であれば正孔、負であれば電子がキャリアであると判断できる。

注意：イオン伝導の場合にも正負の S が得られるので注意する

Boltzmann の輸送理論によると、バンド伝導電子の熱起電力は次の式で与えられる。

$$S = -\frac{k}{e} \frac{\int \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) D(E) (v^2 \tau)_E \left[\frac{E - E_F}{kT} \right] dE}{\int \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) D(E) (v^2 \tau)_E dE}$$

ここで f はフェルミーディラック関数、 $D(E)$ は状態密度、 E_F はフェルミエネルギー、 v はキャリアの速さ、 τ は運動量分布の緩和時間である。

バンドが1つのパラボリックバンドであり、 $\tau = \tau_0 + ((E - E_F)/E_F) \tau_1$ とできる金属の場合には、

$$S \sim -\frac{k}{e} \frac{\pi}{3} \left(\frac{3}{2} + \frac{\tau_1}{\tau_0} \right) \frac{kT}{E_F}$$

となる。

幅の広いバンドを持つ半導体では、

$$S \sim -\frac{k}{e} \left(\frac{E_C - E_F}{kT} + \frac{5}{2} + r \right) \quad \text{電子}$$

$$S \sim \frac{k}{e} \left(\frac{E_F - E_V}{kT} + \frac{5}{2} + r \right) \quad \text{正孔}$$

となる。ここでは、 $\tau = \tau_0(T)(E - E_C, V)^r$ とした。これから、 S の符号は電子に対して負、正孔に対して正であることがわかる。

VRH 状態にある系の熱起電力についてはいくつかのモデルがある。Friedman と Pollak は状態密度が指数関数的に変化するランダム系に対し $T^{-1/4}$ 依存性を導出している。このモデルでは高温では S は一定になる。

Wood と Emin は $(a+bT)$ 型の S を計算している。

小さいポーラロンのホッピング伝導では

$$S = \frac{k}{e} \ln \left(\frac{n}{N - n} \right)$$

が得られている。ここで、 N はホッピングに利用できるサイトの密度、 n はポーラロンの密度である。この場合、他の伝導路、たとえばバンド伝導による寄与は十分小さい必要がある。

3-4. 光伝導

バンドギャップよりも高い光子エネルギーを持つ光を照射すると、価電子帯の電子は伝導帯に励起され、電子と正孔を生じる。この結果、電気伝導度が増す現象を「光伝導(photoconduction)」、この電気伝導度の増分を「光伝導度(photoconductivity)」と呼ぶ。

今、半導体に光子エネルギー $h\nu$ の光子を毎秒 F 個照射するとする。光子ひとつから電子-正孔対が η 組生成されるとすると、レート方程式は

$$\frac{dn_e}{dt} = \eta F - \frac{n_e}{\tau}$$

となる。ここで、生成した電子-正孔対一組が、平均時間 τ で再結合して消滅するとした。定常状態では

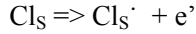
$$n_e = \eta \tau F$$

となる。つまり、定常状態での光電子の密度は、入射光子量だけでなく、光電子の寿命 τ （直接再結合時間）に比例する。これに伝導度の式 $\sigma = |e|n_e\mu_e$ を代入して正孔も考慮すると、

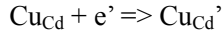
$$\sigma = \sigma_{dark} + |e|\eta\tau(\mu_e + \mu_h)$$

が得られる。 σ_{dark} が暗伝導度、 μ_e と μ_h は電子と正孔のドリフト移動度である。 η は量子効率と呼ばれる。このことから、高い光伝導度を得るためには、 τ が大きいことが必要であることがわかる。

不純物準位がある場合、バンドギャップよりも低いエネルギーの光子の照射で光伝導が起こる。CdS にドナー準位をつくるハロゲン化物イオン不純物を導入し、アクセプタ-準位をつくる Cu^+ あるいは Ag^+ イオンを適量導入する。Cl は S の位置に入り、



とイオン化する。このときに必要なエネルギーは 40meV 程度と小さく、室温ではほとんどがイオン化している。そのため、 $n=[\text{Cl}_S']$ は大きく、抵抗は明所でも暗所でも小さい。Cu が不純物として存在していると、



と、電子を捕獲して n を少なくし、電気抵抗を高くする。この効果は特に、暗伝導度に対して高く、光に対する感度を向上させる。 $[\text{Cu}_{Cd}'] = [\text{Cl}_S']$ の条件で暗伝導度は際低地を取る。

CdS の光伝導度

抵抗 Ωm			
不純物	暗所	明所	比
—————	10^{10}	10^6	10^{-4}
Cl(約 5ppm)	4×10^{-3}	4×10^{-3}	1
同上+Cu(2ppm)	7×10^{-1}	5×10^{-1}	0.7
同上+Cu(4ppm)	10^5	3×10	3×10^{-4}
同上+Cu(10ppm)	10^6	5×10	5×10^{-5}

3-5. キャリアの散乱機構と移動度の温度依存性

ドリフト移動度の定義

$$\mu_{drift} = \frac{e\langle\tau\rangle}{m^*}$$

を考えよう。ここで $\langle\tau\rangle$ はキャリアの運動量緩和時間の平均である。 $x=E/kT$ として (E は電子のエネルギー) として

$$\langle\tau\rangle = \frac{4}{3\pi^{1/2}} \int_0^\infty \tau(x)^{3/2} \exp(-x) dx$$

で与えられる。

各散乱機構が独立に起こっているとすると、

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

が与えられる。このことから、複数の散乱機構がある場合の移動度は、それぞれの散乱によって決まる移動度 μ_i から

$$\frac{1}{\mu} = \sum \frac{1}{\mu_i}$$

として近似される。ただしこの近似精度はそれほど高くない。なぜなら、ここにはすでにエネルギーで平均化した緩和時間が取り込まれているが、散乱機構によって $\tau_i(x)$ のエネルギー依存性が異なるからである。以下、いくつかの散乱機構について考えよう。

有極性光学フォノン(polar optical phonon)散乱

分極を持つ格子振動によって受ける散乱。特にイオン性半導体では影響が大きい。

$$\frac{1}{\tau_{PO}(x)} = 1.0404 \times 10^{14} \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 \epsilon_\infty} \right) \left(\frac{m^*}{m} \right)^{1/2} \theta_i^{1/2} \frac{(\theta_i/T)^\gamma}{\exp(\theta_i/T) - 1} x^{-\gamma} \quad [\text{sec}^{-1}]$$

ここで ϵ_0 は低周波誘電率、 ϵ_∞ は光学誘電率である。 γ は温度に依存しないパラメータで

$$\frac{1}{2} \theta_i^{1/2-\gamma} \Gamma\left(\frac{5}{2} + \gamma\right) = G^{(1)} e^{-\xi}$$

で与えられる。ここで $G^{(1)} e^{-\xi}$ は Ehrenreich により数値計算が行われているので、その値を用いればよい。GaAs

の場合に数値を入れて計算すると

$$\mu_{PO} = 5.31 \times 10^3 x (\theta_i / T) (E^{-\theta_i / T} - 1) (\theta_i / T)^{-1/2} \quad [\text{cm}^2/\text{Vs}]$$

が得られる。

圧電的(piezo-electric)な音響フォノン散乱

反転対称性のない有極性結晶には圧電効果が現れ、講師振動のいくつかのモードでは圧電の効果によりキャリアを散乱する。この際の緩和時間は

$$\frac{1}{\tau_{PE}(x)} = 1.0524 \times 10^7 h_{14}^2 \left\{ \left(\frac{4}{C_t} \right) + \left(\frac{3}{C_l} \right) \right\} \left(\frac{m^*}{m} \right)^{1/2} T^{1/2} x^{-1/2} \quad [\text{sec}^{-1}]$$

で与えられる。ここで h_{14} は圧電定数、 C_t 、 C_l はそれぞれ横方向、縦方向の平均弾性定数である。GaAs の場合には

$$\mu_{PE} = 3.16 \times 10^6 (300/T)^{1/2} \quad [\text{cm}^2/\text{Vs}]$$

で与えられる。

音響フォノンによる変形ポテンシャル(deformation potential)散乱

格子振動に伴い、格子が変形し、キャリアが散乱を受ける。この変形ポテンシャルを E_1 とすると、

$$\frac{1}{\tau_{DP}(x)} = 4.1667 \times 10^{19} \left(\frac{E_1^2}{C_l} \right) \left(\frac{m^*}{m} \right)^{3/2} T^{3/2} x^{1/2} \quad [\text{sec}^{-1}]$$

GaAs の場合、

$$\mu_{PE} = 5.5 \times 10^8 T^{-3/2} \quad [\text{cm}^2/\text{Vs}]$$

で与えられる。

イオン化不純物(ionized impurity)散乱

完全結晶中の不純物はキャリアを散乱するが、特にキャリアを放出してイオン化したドナー・アクセプタは静電相互作用による散乱を引き起こす。1 価にイオン化している不純物による散乱は

$$\frac{1}{\tau_{ii}(x)} = 2.4149 \left(\frac{2N_D + n}{\epsilon_0^2} \right) \left(\frac{m^*}{m} \right)^{3/2} T^{-3/2} g(x^*, T, x) x^{-3/2} \quad [\text{sec}^{-1}]$$

で与えられる。ここで g はイオン化した不純物がキャリアにより遮蔽(Screening)される効果を考慮した係数である。

$$g(x^*, T, x) = \ln(1+b) - \left(\frac{b}{1+b} \right)$$

$$b = 4.3085 \times 10^{13} \left(\frac{\epsilon_0}{n^*} \right) \left(\frac{m^*}{m} \right) T^2 x$$

$$n^* = n + \left\{ \frac{(n + N_A)(N_D - N_A - n)}{N_D} \right\} \quad [\text{cm}^{-3}]$$

ここで N_D 、 N_A はドナー密度、アクセプター密度、 n はキャリア密度である。GaAs の場合は

$$\mu_{ii} = 1.87 \times 10^{18} T^{3/2} / N_I \left\{ \ln \left(\frac{1.17 \times 10^{14} T^2}{n^*} \right) - 1 \right\} \quad [\text{cm}^2/\text{Vs}]$$

で与えられる。 N_I はイオン化した不純物の密度で、イオン化ドナーとイオン化アクセプターの和である。

中性不純物(neutral impurity)散乱

イオン化せず中性なドナー・アクセプター不純物による散乱は次の式で与えられる。

$$\frac{1}{\tau_{ii}(x)} = 1.225 \times 10^{-7} \epsilon_0 N^N \left(\frac{m^*}{m} \right)^{-2} \quad [\text{sec}^{-1}]$$

ここで $N_N = N_D - N_A - n$ は中性不純物密度である。中性不純物には、深いエネルギー準位を形成するものもあるが、ここには考慮されていない。一般に、深い準位の不純物によるキャリア散乱は小さいと考えられているが、明らかな議論はされておらず、注意が必要である。GaAs の場合は

$$\mu_N = 8.36 \times 10^{19} / N_I \quad [\text{cm}^2/\text{Vs}]$$

で与えられる。

空間電荷(space charge)による散乱

不純物密度が必ずしも高くないが、キャリア移動度が小さく、結晶性が悪いといわれる半導体で観測される。イオン、不純物が結晶欠陥などを中心に集まって作る空間電荷がその原因といわれている。

$$\frac{1}{\tau_{SCi}} = N_s Q v = N_s Q \left\{ \left(\frac{m^*}{m} \right) \frac{1}{2kT(x-x_0)} \right\}^{1/2} \quad [\text{sec}^{-1}]$$

ここで x_0 はバンド端のエネルギー、 N_s と Q はそれぞれ空間電荷散乱中心の密度と散乱断面積である。GaAs の場合は

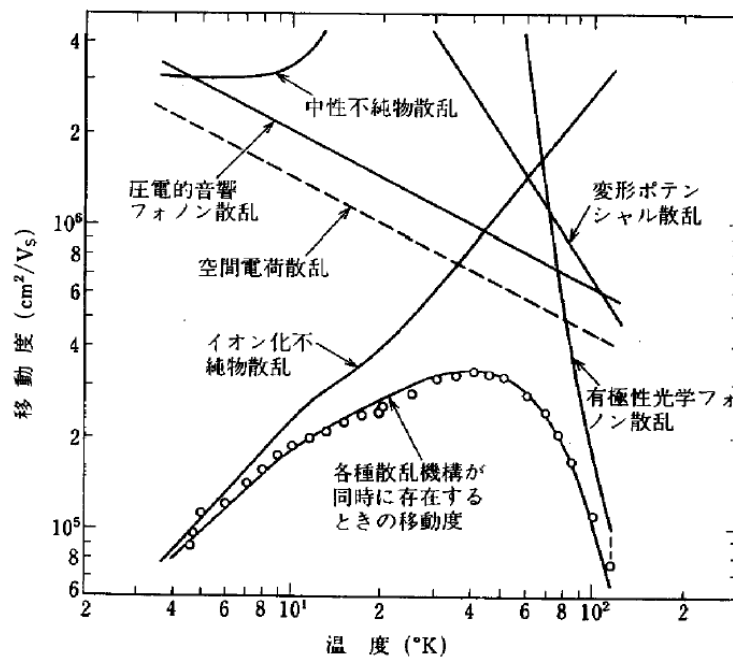
$$\mu_{SC} = 5 \times 10^9 T^{-1/2} (1/N_s Q) \quad [\text{cm}^2/\text{Vs}]$$

で与えられる。

合金散乱

混晶（固溶体）において現れる散乱。現在も議論中の課題だそうである。

以上述べてきた各種の散乱機構で決まる移動度と、実際に測定された移動度を比較することにより散乱機構や不純物密度を評価することができる。



各種散乱機構による電子移動度。GaAs の場合。実線および破線は計算値。

○は実測値。各種散乱機構が同時に存在するときの移動度の計算には、空間電荷散乱は考慮されていない。

すでに Hall 効果測定で述べた γ であるが、 γ は半導体の種類と散乱機構によって決まり、

$$\mu_i = \mu_{Hall} / \gamma_i$$

の関係がある。下表に GaAs の値を示す。

表 6.4 GaAs の場合の γ_i の値。

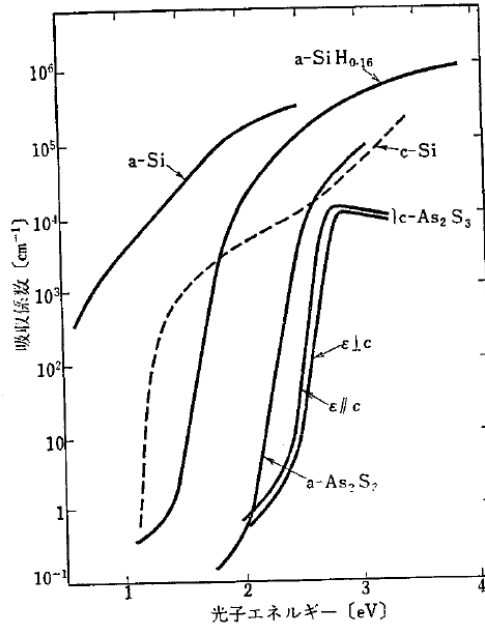
散 乱 機 構	γ_i
有極性光学フォノンによる散乱	1.05—1.18
音響フォノンによる散乱	1.18
イオン化不純物による散乱	1.93
空間電荷による散乱	~2.0

6. アモルファス物質の光学吸収「アモルファス半導体の基礎」

6-1. 非直接遷移モデルと Tauc 領域

アモルファス物質では、結晶のバンド理論のように、電子の光学遷移における k 選択性がない。そのため、Si のように結晶では間接遷移型半導体であり、バンドギャップ ($E_g \sim 1.12\text{eV}$) 付近では光吸収係数が小さくても、アモ

ルファス構造になるとバンドギャップ($E_g \sim 1.75\text{eV}$)付近の吸収係数が非常に大きくなることもある。



光吸収スペクトル。結晶(c)とアモルファス(a)の比較。c-As₂S₃における光吸収スペクトル。振動電場ベクトルがc軸に平行および垂直の場合を示している。ここで、a-Siは欠陥によって非常にゆるやかで大きい吸収を基礎吸収端よりも低いエネルギーで示している。このような欠陥を水素で終端したものがa-SiH_{0.16}であり、~1.75eVのバンドギャップを持つ。

アモルファス物質の光吸収スペクトル形状を求める場合、次の仮定が行われる。

- (1) k 選択則が結晶よりも緩和される。
- (2) バンド間遷移確率のエネルギー依存性は無視できる。

一般に振動数 ω における光学伝導度 $\sigma(\omega)$ は

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3 V}{m^2} \int \frac{D_V(E) D_C(E + \hbar\omega) A^2}{\hbar\omega} dE$$

で表される。ここでVは試料の体積、 D_C , D_V は伝導帯、価電子帯の状態密度、Aは遷移行列要素を示す。光学伝導度と光吸収スペクトルは

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{n_0 c} \sigma(\omega)$$

の関係がある (n_0 は屈折率)。放物線型のバンドを仮定すると、

$$\alpha(\omega) = B \frac{(\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega}$$

が得られる。つまり、 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ と $\hbar\omega$ をプロットすることにより、その傾き \sqrt{B} とバンドギャップ E_0 が得られる。このようなプロットを「Taucプロット」と呼び、このようにして求めたバンドギャップを「Taucギャップ」と呼ぶ。また、上の式をより一般化し、

$$\alpha(\omega) = B \frac{(\hbar\omega - E_0)^n}{\hbar\omega}$$

n として3,4などの値を使うこともある。

以上のように、基礎吸収端の構造がはっきりしない場合、そのバンドギャップの測定値は評価する際のモデルに依存するため、評価方法を明記することが必要である。

DavisとMottは、上式のAとして簡単な考察から

$$A = \pi (a/V)^{1/2}$$

を得た。ここでaは原子間隔である。これを用いると

$$\alpha(\omega) = \frac{8\pi^4 e^2 \hbar^3 a}{n_0 c m^2} \int \frac{D_V(E) D_C(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} dE$$

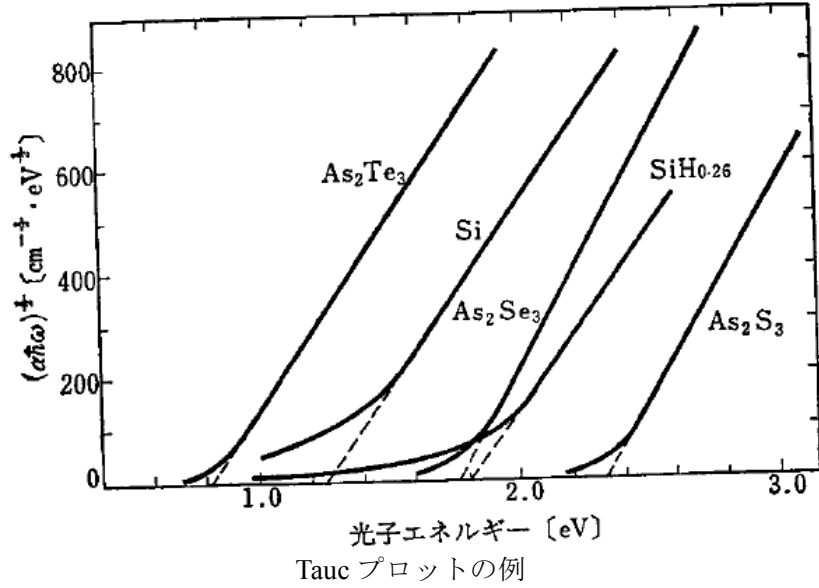
が得られる。ここでバンド端近傍の状態密度が線形にエネルギーに依存し、 $D_V(E) = D_C(E)$ を仮定すると、

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{n_0 c} \sigma_{\min} \frac{(\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega \cdot \Delta E}$$

が得られる。ここで

$$\sigma_{\min} = \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 a}{m^2} D_C(E_C)^2$$

は最小金属伝導度と定義された量である（現在ではたいした物理的意味はない）。



E_0 と B の例

	E_0 (eV)	B ($\text{cm}^{-1} \text{eV}^{-1}$)
Si	1.26	5.2×10^5
SiH _{0.26}	1.82	4.6×10^5
As ₂ S ₃	2.32	4×10^5
As ₂ Se ₃	1.76	8.3×10^5
As ₂ Te ₃	0.83 0.82	4.7×10^5 5.4×10^5

補足：もっと難しい説明

ランダム偏光に対するバンド間光学遷移に基づく吸収係数 α は、一般に

$$\alpha(E) = \frac{(2\pi e)^2}{c\hbar n[E]} \frac{2}{3\Omega} \sum_{i,f} |M_{i,f}|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - E)$$

で与えられる。ここで $n(E)$ は屈折率の実数成分。 M_{if} は体積 Ω で規格化された固有エネルギー ε_i 、 ε_f を持つ i, f 固有状態間の遷移行列要素であり、

$$|M_{i,f}|^2 = |\langle i | \mathbf{p} | f \rangle|^2 = \left(\frac{\hbar}{mE} \right)^2 |\langle i | \mathbf{r} | f \rangle|^2$$

である。ここで平均化された遷移行列

$$|\overline{M}_{cv}(E)|^2 = \sum |M_{i,f}|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - E) / \sum \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - E)$$

を導入すると、

$$\begin{aligned} \alpha(E) &= \frac{(2\pi e)^2}{c\hbar n[E]} |\overline{M}_{cv}(E)|^2 \frac{2}{3\Omega} \sum_{i,f} \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - E) \\ &= \frac{(2\pi e)^2}{c\hbar n[E]} \frac{\Omega}{6} |\overline{M}_{cv}(E)|^2 \int D_V(\varepsilon) D_C(\varepsilon + E) d\varepsilon \end{aligned}$$

となる。アモルファスの場合、電子の平均自由行程を l とすると、 $1/l$ 程度の範囲の k 状態が混ざってくるだろう。もし平均自由行程が平均的な原子間隔 a 程度であれば、光学遷移は k のいたるところで均等に生じうる。これを「非直接型光学遷移」と読んでいる。このような条件下では、波動関数の位相が各原子位置でランダムである乱雑位相近似が使え、その結果、

$$|\overline{M}_{cv}(E)|^2 = ZM^2 / 2N$$

と定数になる (N は体積 Ω 中の原子数、 Z は平均配位数)。放物線型のバンドを仮定すると

$$\int D_V(\varepsilon) D_C(\varepsilon + E) d\varepsilon \propto (E - E_0)^2$$

となる。屈折率のエネルギー依存性を無視し、双極子遷移行列要素を一定とすると、

$$\alpha(E)/E \propto (E - E_0)^2$$

が得られる。この形は Tauc 型

$$\alpha(E)E \propto (E - E_0)^2$$

とは異なる。こちらの方が物理的意味が正確で、近似度が高いことがわかるが、一般には習慣的に Tauc 型を用いることが多い。

光学ギャップ E_0 の簡単な表現を示しておこう。アモルファスの構造の乱れによって、バンド端はある乱れのパラメータ W^2 に比例した分だけずれてくる。有限の温度ではこの効果に加えて、電子-フォノン相互作用に基づく乱れ(thermal disorder)も考慮する必要がある。ここで変形ポテンシャル相互作用を仮定すると、この乱れ W_T^2 は近似的に

$$W_{T\mu}^2 \cong \frac{\gamma_\mu}{2} \theta \coth\left(\frac{\theta}{2T}\right)$$

で表される。ここで γ は変形ポテンシャルの大きさに関係した量、 θ は実効的な Einstein 周波数(LA フォノンスpekトルの重心周波数に対応)を温度に換算したもの、また添字 μ は伝導帯(C)あるいは価電子帯(V)に関連していることを示している。したがって、単純にはギャップ E_0 は、

$$E_0(T) \sim E_x - \sum_{C,V} c_{0\mu} (W_\mu^2 + W_{T\mu}^2)$$

となると創造される。ここで E_x は対応する結晶のバンドギャップであり、 c_0 は W に弱く依存した定数である。乱れが大きいほど、光学ギャップは小さくなり、高温ではほぼ温度 T に比例して減少することが読み取れる。

6-2. 裾吸収

一般に、アモルファス物質の光吸収スペクトルにおいては、基礎吸収端よりも低エネルギー側に裾を引いた吸収末スペクトルが観測される。これらには、バンド裾ないしギャップ状態間の局在準位間遷移に基づく吸収も含まれているが、ここではまず電子-フォノン相互作用に基づく裾吸収について述べよう。

このような裾吸収は、エネルギーに対して指数関数的な形状を持つことが知られており、「指数関数裾(exponential tail)」とも呼ばれる。

$$\alpha(\omega) \propto \exp\left\{\gamma \frac{\hbar\omega - E_0}{kT^*}\right\}, \quad \hbar\omega < E_0$$

このような状態は結晶においてもしばしば観測され、「アーバック裾(Urbach tail)」とも呼ばれる。

イオン結晶においては、光学フォノンと電子(あるいは励起子など)との相互作用が吸収端の広がりをもたらすことが知られており、フォノンの振動数を Ω_0 とすると

$$T^* = \left(\frac{\hbar\Omega_0}{2k}\right) \coth\left(\frac{\hbar\Omega_0}{2kT}\right)$$

で表される。 $T \ll \hbar\Omega_0/2k$ では $T^* = \hbar\Omega_0/2k$ 、 $T \gg \hbar\Omega_0/2k$ では $T^* = T$ で近似される。

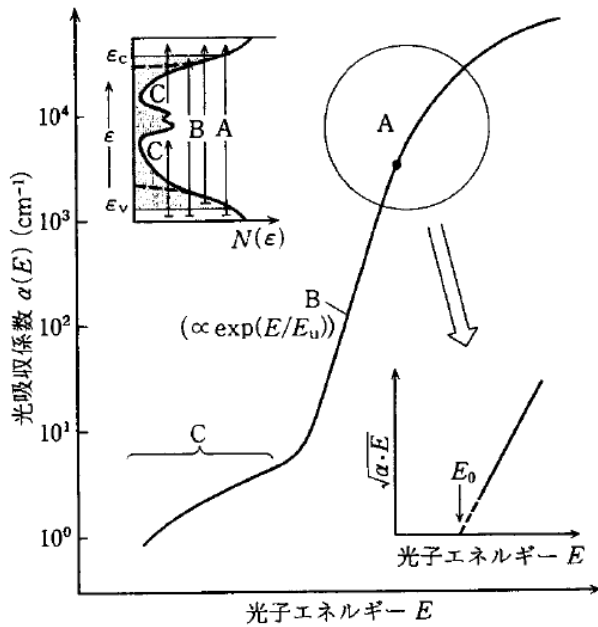
励起子効果を考慮した裾吸収として、結晶内部の内部電場によるものも提案されている。内部電場が存在すると、バンド端付近で波動関数がバンドギャップ内に染み込み、バンドギャップ内の遷移が可能になるというものであり、「Franz-Keldysh 効果」と呼ばれる。これにより、吸収端の red shift がもたらされる。

だいたいのアモルファス半導体での裾吸収は、吸収係数が $1 \sim 10^3$ 、 γ が $15 \sim 22$ 程度である。裾準位の起源としては、局在準位間遷移、上に述べたより普遍的なモデル、内部電場モデルなどが考えられるが、小さい吸収係数を考えると局在準位間遷移によるものよりは上に述べたモデルのほうがより合理的と考えられる。また、内部電場モデルの場合、その内部電場の起源や励起子の安定性などの問題がある。

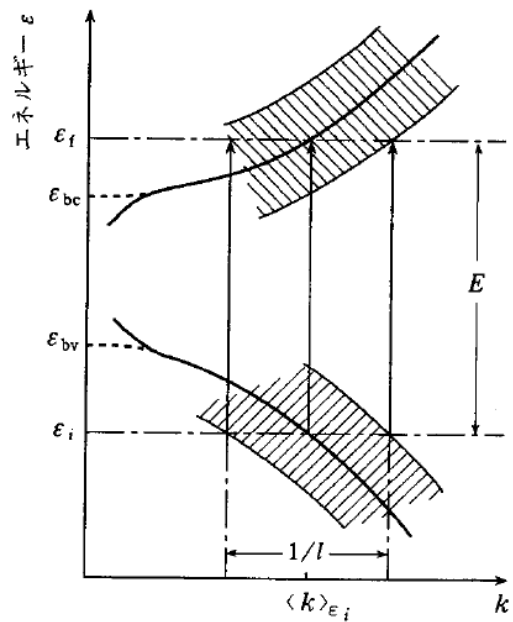
上のような Urbach tail 領域の吸収係数を

$$\alpha(\omega) \propto \exp\left\{\frac{\hbar\omega - E_0}{E_u}\right\}$$

と表し、 E_u を Urbach 裾エネルギー(Urbach tail energy)と呼ぶことがある。



アモルファス物質における光吸収スペクトルの模式図。
A: Tauc 領域、B: Urbach 領域、C: ギャップ内準位による吸収



アモルファス物質の擬似的 $\epsilon - k$ ダイアグラム
上での光学遷移モデル

バンド裾は指数関数的形状を持ち、その傾き $E_{u\mu}$ は乱れのパラメータ W^2 に比例している。そのため、

$$E_{u\mu}(T) \sim c_{0\mu} (W_{\mu}^2 + W_{T\mu}^2)$$

と近似的に表されるだろう。ここで単純に、バンド裾と広がったバンド状態（ほぼ放物線型の DOS）の間の光学遷移スペクトルが両者の重畳積分で表されるとすれば、エネルギー依存性の強い指数関数型の裾状態の DOS がそのまま光吸収スペクトルに反映されると想像される。また、価電子帯と伝導帯のいずれかの乱れが、他方に比べてはるかに大きいとした極限では、光学ギャップ E_0 も Urbach tail E_u もその乱れによって決定されてしまい、 $E_0(T) = E_x - cE_u(T)$ という関係になる。たとえば a-Si:H はよくこの関係に従い、 $E_x \sim 2\text{eV}$ 、 $c \sim 6.2$ 程度であると去れている。