

半導体物理学 その7

勝本信吾

東京大学理学部・理学系研究科 (物性研究所)

2016年6月6日

「半導体」後半の講義を担当するにあたって

「半導体」(semiconductors)とは、比較的バンドギャップの狭い絶縁体のことを指す。「比較的」という曖昧な表現からもわかるように、絶縁体の中でも半導体と非半導体との境界は曖昧である。近年むしろ、ドーピングや外部電場、界面に生じる電場などによって固体中のキャリア分布を制御できるかどうかという**制御可能性**が「半導体」の判断基準となり、そうしてみるとほとんどの絶縁体が半導体と呼ばれるようになってきている。あるいは、同じ絶縁体であっても物理系(工学的には「デバイス」)の中で人間からどのような役割を担わされているかによって半導体か否かが分かれる場合もある。

本講義は、秋山先生による6回の前半の講義を受けて7回にわたり行うものである。前半ではバンド構造やキャリア分布、制御の基礎の上に立って初歩的な光応答や発光現象について学んだ。私勝本が担当する後半では、これらの基礎の上に立ち電気伝導を中心とした現象について見ていきたい。光物性は大分野であり、後半の講義でも触れたいテーマは山のようにあるが毎年集中講義シリーズとして「最先端光科学」が開講され、前半担当の秋山先生を始め半導体光物性を専門とされる先生方が複数の講義をされるので、基本的にはそちらに譲る。

第1章 古典的伝導現象

半導体の電気伝導現象で物理的に興味深いのは何といても量子ホール効果を始めとする量子輸送現象である。しかし一方、地球上に溢れている半導体デバイスの多くで重要なのは古典的な伝導である*1。半導体中の伝導が常温では古典的になる理由はそのキャリア密度の低さにある。まず、半導体中の電気伝導としてバルク(3次元)のものを考えると、通常フェルミ準位はバンドギャップ中に存在し、フェルミ準位付近には状態密度がない。このため、例えば電子のエネルギー分布を考えると、フェルミ分布の裾の方を見ていることになり、温度を固定して見ればマックスウエル分布で近似できる。

半導体を材料にしたものでも、大量にドーピングしたりヘテロ接合を使って空間的に電子が移動して溜まる場所を作ったりすると、フェルミ準位付近に有限の状態密度を持つ金属状態を作り出すことができる。しかし、そのような場合でも室温付近では多くの場合古典近似が成立する。密度 n 、質量 m のフェルミ粒子系のフェルミ縮退温度は

$$T_F = \frac{\hbar^2}{2mk_B}(3\pi^2n)^{2/3} : 3 \text{次元}, \quad \frac{\hbar^2}{16\pi mk_B}n : 2 \text{次元} \quad (1.1)$$

であり、半導体に典型的な値を入れてみると、比較的大きなフェルミエネルギーを持つ GaAs の2次元電子系でも70K程度で室温の電子運動エネルギー分布はマックスウエル分布で記述される。また、フェルミエネルギーに比べて分布の広がりが大きく電子を量子力学的波動と見た場合の波数のばらつきが大きいため電子集団としては量子干渉効

*1 伝導の次元は低いものも多く使用されており、そのためには量子閉じ込め効果が使用されている。それでも伝導自身は古典的に理解されるものである。

果が現れにくくなっている．ということで，本章では古典的な伝導でどのような現象が現れるか見ていきたい．

1.1 輸送現象と輸送係数

輸送現象とは何らかの物理量の実空間内の移動を意味する．多くの場合は粒子系に問題をマップし，その粒子の移動で輸送現象を考えることができる．例えば，びんと張った弦の上に何らかの方法でその張った直線からのずれを発生させれば「ずれ」は波動として弦上を伝導していく．この時，この「ずれ」を粒子とみなせば「ずれ」の輸送現象が考えられる．固体中では，音波，スピン波（マグノン）など，様々な素励起が存在しこれらの輸送現象が存在し得る．半導体中の代表的輸送現象である電気伝導では，移動物理量である電荷を運ぶ担い手の粒子を**キャリア***2と呼び，ほとんどの場合すでに前半で導入した電子，及び正孔（ホール）と呼ばれる多体状態がその実体である．

言うまでもないことだが，単に異なる慣性系から見ていて粒子系の重心が等速運動をするというトリビアルな「移動」はここで考える輸送現象からは排除する．等方的な空間で通常の状態にある粒子系の輸送現象を考えるに際して，無摂動状態での重心は静止しているとする．ここに外部から何らかの摂動を加えた時に応答として生じる物理量の移動が輸送である*3．特にオームの法則の電圧と電流のように線形応答の場合，その係数を**輸送係数** (transport coefficient) と呼ぶ．

半導体系の電気伝導には強い非線形性が現れることが多いが，まずは，線形応答について考えていくことにする．

1.1.1 ボルツマン方程式

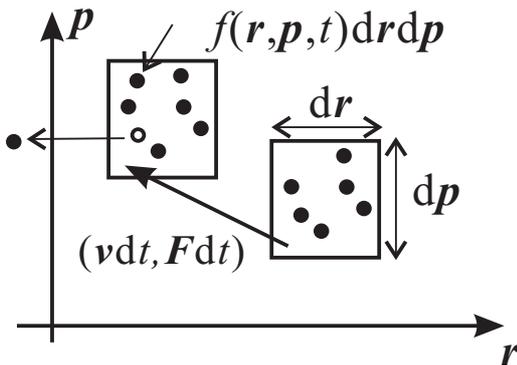


図 1.1 位相空間中の微小体積 $drdp$ 中の粒子が dt 間の時間発展で移動し，散乱により入れ替わる様子を模式的に描いたもの．

空間座標 \mathbf{r} と運動量 \mathbf{p} の 6 次元空間（位相空間）内の粒子系の分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ を考える． f は点 (\mathbf{r}, \mathbf{p}) の周辺の微小体積 $drdp$ の中に時刻 t に存在する粒子の全体に対する割合が $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) drdp$ であることを意味する．

散乱がない場合は，粒子に働く力を \mathbf{F} として，古典力学的運動は，

$$d\mathbf{r}/dt = \mathbf{v} = \mathbf{p}/m^*, \quad d\mathbf{p}/dt = \mathbf{F} \quad (1.2)$$

で与えられる． $drdp$ に含まれる粒子の力学的状態はほぼ同じであるから，図 1.1 のように微小時間 dt の間に一斉に上式により時間発展し，

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}dt, \mathbf{p} + \mathbf{F}dt, t + dt) = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$$

となる．散乱があると，図 1.1 に模式的に示したようにこれによる f の変化が生じる．これを $(\partial f/\partial t)_c$ と表すと

$$f(\mathbf{r} + (\mathbf{p}/m^*)dt, \mathbf{p} + \mathbf{F}dt, t + dt) + (\partial f/\partial t)_c dt = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$$

である． f を dt の 1 次まで展開することで，

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m^*} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c \quad (1.3)$$

*2 「担い手」 そのものだが，かたかな単語を使用する．

*3 超伝導電流や量子ホール端状態の反磁性電流はこのような意味では輸送現象ではなくなってしまう．が，これはまたこれで結晶格子という基準があることもあり通常は輸送現象に含める．

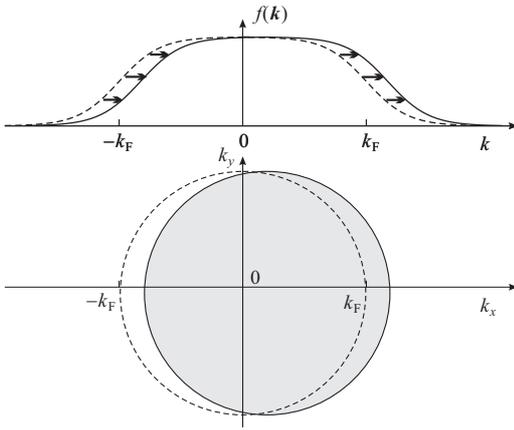


図 1.2 フェルミ縮退した電子気体が、電場等により加速され波数空間において分布 $f(\mathbf{k})$ が平衡位置 (破線) から小さな矢印のようにシフトしている様子を模式的に示したもの. 下図は 2次元波数空間で「フェルミ円」がずれる様子. 現実の系に対してずれ等が強調されている.

が得られる. 式 (1.3) は**ボルツマン方程式**, 右辺の散乱による f の変化項は衝突項と呼ばれる.

衝突項の最も簡単な近似は定緩和時間近似であり, エネルギーに依存しない定数の緩和時間 τ を考え,

$$-(\partial f / \partial t)_c = -(f - f_0) / \tau \quad (1.4)$$

とする. f_0 は $\mathbf{F} = \mathbf{0}$ の熱平衡分布関数で, τ は非平衡状態からの回復に要する時間である. 一様な系を考えると $\partial f / \partial \mathbf{r} = \mathbf{0}$ より, (1.4) の近似の下ではより一般的な緩和時間近似として τ の運動量 \mathbf{p} (あるいは運動エネルギー) 依存を考えるものがある. 以下, $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ や量子統計など量子論を半古典的に使用する.

1.1.2 ドリフト電流・拡散電流

粒子として電荷キャリアを考える. 粒子流はすなわち電流である. 粒子流は分布関数 f が \mathbf{p} 空間内で非等方性を生じることで現れる. 式 (1.3) で \mathbf{p} 以外で摂動として考えられるのは, $\mathbf{F} (= -e\mathbf{E})$, および $\partial / \partial \mathbf{r}$ である. 前者による摂動, すなわち, 外部電場などの加速により分布関数 $f(\mathbf{r}, \hbar \mathbf{k}, t)$ に \mathbf{k} 空間で偏り (非対称) が生じることで実空間でキャリア全体の流れ—**ドリフト電流**—が生じるのに対し, 後者の実空間 (\mathbf{r}) での偏りによって生じるキャリア移動を**拡散電流**と呼ぶ.

空間的に一様な電子系に一様電場 \mathbf{E} がかった定常状態を考える. 衝突項は残し, \mathbf{r}, t 依存を略して \mathbf{p} のみを変数とする. 式 (1.3) に \mathbf{p} に依存する緩和時間近似を適用すると,

$$-e\mathbf{E} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau(\mathbf{p})} \quad \therefore f(\mathbf{p}) = f_0(\mathbf{p}) + e\tau(\mathbf{p})\mathbf{E} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}}$$

\mathbf{E} を摂動と考え, 右辺第 2 項の f を f_0 として \mathbf{E} の 1 次, この f を再度右辺に代入して \mathbf{E} の 2 次と逐次代入で \mathbf{E} のべき展開が得られる. 1 次では

$$f(\mathbf{p}) \simeq f_0(\mathbf{p}) + e\tau(\mathbf{p})\mathbf{E} \cdot (\partial f_0 / \partial \mathbf{p}) \quad (1.5)$$

であるが, $f(\mathbf{p}) \simeq f_0(\mathbf{p} + e\tau(\mathbf{p})\mathbf{E})$ を \mathbf{E} について展開したのと同じ形をしており, 分布が \mathbf{p} 空間で $-e\tau(\mathbf{p})\mathbf{E}$ だけシフトした, と見ることもできる. τ が \mathbf{p} に対して一定であれば一様なシフトとなる.

電流を求めるためには \mathbf{k} 空間内で $\mathbf{v}(\mathbf{k})f(\mathbf{k})$ を積分することになる. $\mathbf{E} = (\mathcal{E}_x, 0, 0)$ とすると, 上の近似ではこれは, x 成分以外は奇関数の対称積分により消えるため

$$\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \left(f_0 + e\tau \mathbf{E} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{k}} \right) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar k_x}{m} e\tau \mathcal{E}_x \frac{\partial f_0}{\hbar \partial k_x} = \frac{e\mathcal{E}_x}{m} \int \mathcal{D}(E) \tau(E) \frac{\hbar^2 k_x^2}{m} \frac{\partial f_0}{\partial E} dE \quad (1.6)$$

である. ここで, 多くの場合にそうであるように, 緩和時間 τ にエネルギー依存性があるとした (1 次近似であれば OK). $\hbar^2 k_x^2 / 2m$ は x 方向の運動エネルギーで, 等分配則より $E/3$ である.

(1.6) で系が金属的でフェルミ縮退していると, $\partial f_0 / \partial E$ は $-\delta(E - E_F)$ で近似される. $\mathcal{D}(E) = A\sqrt{E}$ とすると (バンド端をエネルギーの原点とする), (1.6) は

$$\langle v_x \rangle = -A \frac{e\mathcal{E}_x}{m} \frac{2\tau(E_F)}{3} E_F^{3/2}.$$

ここで、全粒子濃度 n は

$$n = \int_0^{E_F} \mathcal{D}(E) dE = A \frac{2}{3} E_F^{3/2}$$

であるから、電気伝導度 $\sigma = j/E = -e\langle v_x \rangle / \mathcal{E}_x$ に対して

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau(E_F)}{m} \quad (1.7)$$

という、良く知られた**ドルーデの電気伝導度** (Drude conductivity) の表式が得られた.

一方、粒子密度が低く温度が高くてマックスウェル近似が成立する場合、 $f_0 \approx A \exp(-E/k_B T)$ であるから、

$$-\frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{A}{k_B T} \exp\left[-\frac{E}{k_B T}\right] = -\frac{f_0}{k_B T} = -\frac{f_0}{2\langle E \rangle / 3n}.$$

最後の変形は、1粒子当りの1自由度平均運動エネルギーが $k_B T/2$ であることを用いている. 電気伝導度は

$$\sigma = e^2 \int \tau(E) \mathcal{D}(E) \frac{2E}{3m} \frac{3n f_0}{2\langle E \rangle} dE = \frac{n e^2 \langle \tau \rangle E}{m} \quad (1.8)$$

と再びドルーデ型になる. ここで、 $\langle E \rangle_E$ は、エネルギーの重みを付けた平均

$$\langle \tau \rangle_E = \frac{\langle \tau E \rangle}{\langle E \rangle} = \frac{\int_0^\infty \tau(E) E^{3/2} f_0 dE}{\int_0^\infty E^{3/2} f_0 dE} \quad (1.9)$$

を表す.

次に f の実空間分布の偏りによって生じる拡散電流を考える. ボルツマン方程式 (1.3) で $\mathbf{F} = 0$ の場合に定緩和時間近似 (1.4) を $f = f_0 + f_1$ の空間分布に適用して

$$\mathbf{v} \cdot \nabla f = -f_1 / \tau, \quad f_1 \text{ の 1 次まで取って } f_1 = -\tau \mathbf{v} \cdot \nabla f_0. \quad (1.10)$$

空間中にある体積 V を考え、一定の拡散電流 \mathbf{J} が流れているとすると、

$$\mathbf{J} = (-e) \int_V \tau \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \nabla f_0) d\mathbf{r}.$$

∇f_0 の向きは一定としこれを x 軸に取ると、 \mathbf{v} の内、 v_x 以外の成分は積分の際対称性により消える. $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3$ であり、温度は一樣で $\langle v^2 \rangle$ 等も空間変化していないとすると、単位体積に直して

$$j_x \text{ (電流密度)} = -e \int_{\text{単位体積}} \tau v_x^2 \frac{\partial f_0}{\partial x} d\mathbf{r} = -e \left\langle \frac{\tau v^2}{3} \right\rangle \frac{\partial n}{\partial x}.$$

すなわち、

$$\mathbf{j} = (-e) D \nabla n, \quad D = \langle \tau v^2 / 3 \rangle. \quad (1.11)$$

D は**拡散係数** (diffusion constant) と呼ばれ定緩和時間近似では、

$$D = \frac{\tau}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{\tau k_B T}{m^*} = \frac{\mu}{e} k_B T \quad (1.12)$$

である. 式 (1.12) は**アインシュタインの関係式** (Einstein relation) と呼ばれる.

1.1.3 ホール効果

磁束密度 \mathbf{B} を印加した場合のドリフト電流を計算するには、(1.3) の \mathbf{F} としてローレンツ力を使用する. 計算は難しくはないがやや紙幅を要するので付録 A に簡単にまとめた. ここでは、簡単に図 1.3 にあるように、 y 方向が有限で x 方向に帯状に伸びた試料に電場 $\mathbf{E} = (\mathcal{E}_x, 0, 0)$ を加えた場合を考える. j_y によって運ばれたキャリアは図 1.3 のように試料の端にたまって試料内部に電場 $\mathbf{E}_{\text{int}} = (0, \mathcal{E}_y, 0)$ を形成し、定常状態では $j_y = 0$ である.

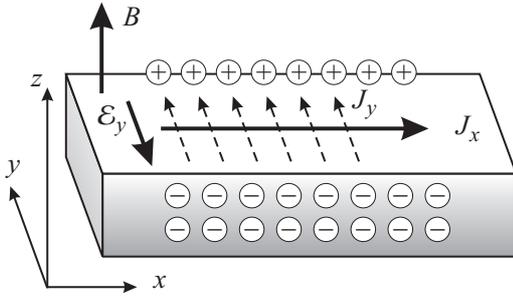


図 1.3 磁場が z 方向にかかっている時, x 方向に電流を流すと, ローレンツ力により y 方向の電流 J_y が流れるが, 試料の端にたまった電荷による電場 (ホール電場) によって打ち消され, 定常状態ではゼロになる.

散乱機構	E 指数	T 指数	ホール因子
音響フォノン	$-1/2$	$-3/2$	1.18
イオン化不純物 (弱遮蔽)	$+3/2$	$+3/2$	1.93
イオン化不純物 (強遮蔽)	$+1/2$	$+1/2$	1.18
中性不純物	0		1.00
圧電フォノン	$+1/2$		1.10

表 1.1 様々な散乱機構のホール因子. E, T は散乱時間エネルギー依存指数であるが, ここでは解説を略す. 文献 [1] などを見よ.

このように電流と磁場に垂直な電場を生ずる効果を**ホール効果** (Hall effect),

$$R_H = \frac{\mathcal{E}_y}{J_x B_z} \quad (1.13)$$

に相当する比例係数を**ホール係数** (Hall coefficient) と呼ぶ. ホール電場 \mathcal{E}_y は $j_y = 0$ より,

$$\mathcal{E}_y = -(A_t/A_l)\mathcal{E}_x \quad (1.14)$$

であるから, (1.13) に (A.11b) を使うと, $\mathbf{j} = \delta\mathbf{E}$ で定義される伝導度テンソルは

$$\sigma_{xx} = \frac{ne^2}{m^*} A_l = \frac{ne^2}{m^*} \left\langle \frac{\tau}{1 + (\omega_c \tau)^2} \right\rangle_E, \quad \sigma_{xy} = \frac{ne^2}{m^*} \left\langle \frac{\omega_c \tau^2}{1 + (\omega_c \tau)^2} \right\rangle_E, \quad (1.15)$$

$$R_H = -\frac{1}{ne} \frac{A_t}{\omega_c (A_l^2 + A_t^2)} \quad (1.16)$$

などと求まる. 磁場が弱く, $\omega_c \tau \ll 1$ であれば,

$$R_H = -\frac{1}{ne} \frac{\langle \tau^2 \rangle_E}{\langle \tau \rangle_E^2} = \frac{1}{n(-e)} \frac{\Gamma(2s + 5/2)\Gamma(5/2)}{(\Gamma(s + 5/2))^2} = \frac{r_H}{n(-e)} \quad (1.17)$$

となり, s がわかればホール係数の測定からキャリア濃度とキャリアの符号を知ることができる (正孔の場合は $-e$ が e で置換される). r_H はホール因子 (Hall factor) と呼ばれ, 高温では散乱機構に依存するが, 多くの場合 1 前後の値を取り, 一定緩和時間近似 ($s = 0$) の範囲や低温でフェルミ縮退している場合などは 1 となる (表 1.1 参照). τ が定数 ($s = 0$) の近似を行うと, 式 (A.9) からわかるようにマックスウェル分布でなくても (1.17) は成立し, 括弧内に示した良く知られた表式となる.

1.2 熱伝導と電気伝導

ボルツマン方程式の中で位相空間内の勾配に起因する左辺 2 項について, それぞれがドリフト電流, 拡散電流を生じることを見たが, 両者がゼロでない場合を考える必要がある現象もある. それが本副節のテーマ熱電効果である. 半導体内に温度勾配があると, これに応じて熱の流れ, 熱流 (heat current, thermal flux) が生じる. 熱の運び手には, 電荷と異なり, 電荷キャリア以外に格子振動 (フォノン phonon) が存在し, 後者はフォノン・ドラッグ (phonon drag) 効果と呼ばれる. が, ここではキャリアによる熱流のみを考える. また, 以下の議論ではしばらく, ジュール発熱 (Joule heating) は考えない.

1.2.1 熱伝導度

濃度 n のキャリアによる x 方向の熱流密度 (thermal flux density) j_{qx} を

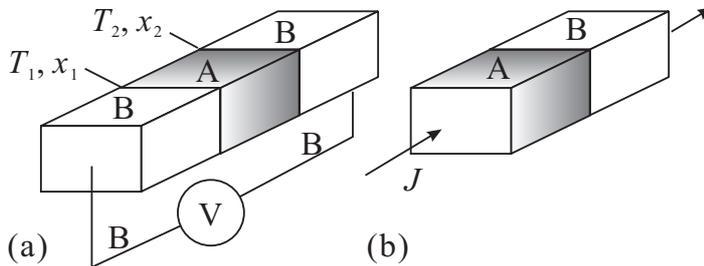
$$j_{qx} = \langle nv_x(E - \mu) \rangle = \int_0^\infty v_x(E - \mu) f(E) \mathcal{D}(E) dE \quad (1.18)$$

で定義する. すなわち, 温度勾配 (temperature gradient) ∇T がある時, キャリア熱伝導度 κ_n (thermal conductivity) を

$$\kappa_n = -\frac{j_{qx}}{\partial T / \partial x} \quad (1.19)$$

で定義する. ベクトル表記では, $\mathbf{j}_q = -\hat{\kappa} \nabla T$.

1.2.2 熱電効果



(1.19) のようにキャリアによる熱流が生じているとき, 何らかの形で電氣的な効果が生じていると考えられる. このような, 温度勾配と電気効果の複合効果を熱電効果 (thermoelectric effect) という.

左図 (a) のように, 有限幅の伝導体 A の端の温度をそれぞれ T_1, T_2 として, ここに別の伝導体 B をつなぎ, これを T_1, T_2 の間の一定温度のところまで引っ張り, 入力抵抗無限大の電圧計をつなぐと, 定常状態では電流は流れないので, 両端には温度勾配による電流の導体 A, B による差を補償して流れなくするための電圧 V_{AB} が立つ. これをゼーベック効果 (Seebeck effect), この電圧対温度差 ($\Delta T = T_1 - T_2$) の比

$$S_{AB} = \frac{V_{AB}}{\Delta T} \quad (1.20)$$

をゼーベック係数 (Seebeck coefficient) という. 一方, (b) のように, A, B の接合を考え両端を同じ温度にした状態で外部から電流 J を流すとこれによる熱流 Q が生じる. 接合面に電荷がたまらないとすると, J は両導体で共通であるが, その熱流との比は異なるため, 接合面では熱流が不連続となりこのため発熱あるいは吸熱現象が生じる. これをペルチエ効果 (Peltier effect) といい, 発熱速度 Q_{AB} と J の比

$$\Pi_{AB} = \frac{Q_{AB}}{J} \quad (1.21)$$

をペルチエ係数 (Peltier coefficient) という. これを (a) のような BAB の接合で行えば, 同じ電流が 2 つの接合で反対方向に流れることになるので, 一方の接合で吸熱が起これば, 他方では同じだけの発熱が生じることになる.

また, 異種伝導体の接合でなく一様な導体であっても, 電流 J と温度勾配 (x 方向とする) $\partial T / \partial x$ (temperature gradient) が存在すると吸熱または発熱が生じる. これらの積と単位長さ当りの発熱 $\partial Q / \partial x$ とは比例関係にあり, これをトムソン効果 (Thomson effect), その係数

$$\tau = \frac{\partial Q / \partial x}{J(\partial T / \partial x)} \quad (1.22)$$

をトムソン係数 (Thomson coefficient) と呼ぶ.

これらの間には,

$$\Pi_{AB} = S_{AB} T, \quad \tau_A - \tau_B = T \frac{dS_{AB}}{dT} \quad (1.23)$$

という簡単な関係が成立し、**ケルビンの関係式** (あるいはトムソンの関係式, Kelvin relations or Thomson relations) (付録 B) という。これより、

$$S_A(T) \equiv \int_0^T \frac{\tau_A(T')}{T'} dT' \quad (1.24)$$

などとすると、

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (1.25)$$

であり、組み合わせによらない物質固有のゼーベック係数 S が定義できることになる。

以上から、結局、ゼーベック効果とはいわゆる**熱起電力**のことであり、温度差 ΔT がある時にこの温度差領域に V だけの電位差が生じているとすると、 V は ΔT に比例し、その比例係数がゼーベック係数である。ただし、実際に測定するとなると、電位差を測定するにはリードを付けて電圧計まで引っ張ってこなくてはならないが、リードにも熱起電力が存在するから、電圧計に現れる電圧は、リードの熱起電力を差し引いたものになる。(1.25) はその事を示しており、**熱電対** (thermocouple) は逆に 2 種類の物質のゼーベック係数を知ることによって温度差 ΔT を得るためのセンサーである。

1.2.3 ボルツマン方程式と熱電係数

熱電効果を考えるため、ボルツマン方程式の緩和時間近似 (1.3), (1.4) を考える。定常状態を考えるため、 $\partial f / \partial t = 0$ とし、再度方程式を書いておくと便宜のため変数を少し書き換え、

$$\mathbf{v} \cdot \nabla f + \frac{\mathbf{F}}{m} \nabla_v f = -\frac{f - f_0}{\tau(E)}. \quad (1.26)$$

熱平衡からのずれは小さいとし、左辺の被微分分布関数 f を 2 項とも熱平衡分布関数 f_0 で置き換える近似をする。

温度勾配 ∇T がある場合に ∇f_0 を次のように変形する。まず、

$$\nabla f_0 = \nabla T \frac{\partial f_0}{\partial T}.$$

ここで、 f_0 には、 E と T は常に $-(E - E_F)/k_B T$ という組み合わせで現れるから、これを形式的に a と置くと、

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial a} \frac{\partial a}{\partial T} = \frac{\partial f_0}{\partial E} (-k_B T) \frac{E - E_F}{k_B T^2} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{E_F - E}{T} \quad \text{より}$$

$$\nabla f_0 = \nabla T \frac{E_F - E}{T} \frac{\partial f_0}{\partial E}. \quad (1.27a)$$

$$\text{また } \nabla_v f_0 = \nabla_v E \frac{\partial f_0}{\partial E} = m \mathbf{v} \frac{\partial f_0}{\partial E}. \quad (1.27b)$$

電場 \mathbf{E} と温度勾配 ∇T が存在する場合に、(1.26) を (1.27) を使って書き換えると、

$$f = f_0 - \tau(E) \mathbf{v} \cdot \left[-e \mathbf{E} + \frac{E_F - E}{T} \nabla T \right] \frac{\partial f_0}{\partial E}. \quad (1.28)$$

ゼーベック係数に適用してみる。 x 方向に電場 \mathcal{E}_x がかかっているとする。 x 方向の電流は、

$$j_x = -e \langle n v_x \rangle = -e \int_0^\infty v_x f(E) \mathcal{D}(E) dE = e \int_0^\infty v_x^2 \tau \left[-e \mathcal{E}_x + \frac{E_F - E}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right] \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathcal{D}(E) dE.$$

ゼーベック係数は $j_x = 0$ の場合に測定されるから、上記を 0 と置くと、

$$\begin{aligned} S = \frac{\mathcal{E}_x}{\partial T / \partial x} &= \int_0^\infty v_x^2 \tau \frac{E_F - E}{eT} \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathcal{D}(E) dE \Big/ \int_0^\infty v_x^2 \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathcal{D}(E) dE \\ &= \frac{1}{eT} \left[E_F - \int_0^\infty \tau E^2 \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathcal{D}(E) dE \Big/ \int_0^\infty \tau E \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathcal{D}(E) dE \right] \quad (1.29) \end{aligned}$$

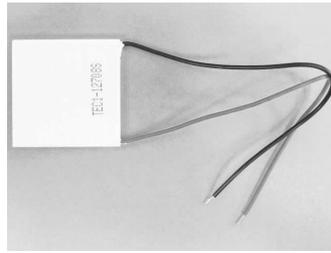
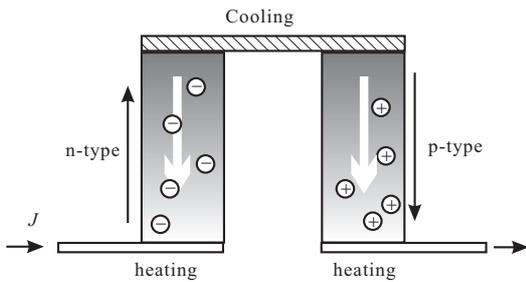


図 1.4 左：ペルチエ素子の概念図．p 型半導体と n 型半導体を交互に貼りあわせて電流を流し，キャリアの流れは一方向として片方の端から反対方向へ熱を移動する．右：ペルチエ素子の写真．秋月電子通商通販サイトより．

となる．ここで， v_x^2 を $2E/3m$ で置き換えている．

以上の扱いを物理的に見ると，(1.28) で右辺の被積分項の内，前節で見たように，第 1 項は電場によるドリフト電流を表し，第 2 項は温度分布による拡散電流を表している．これらをキャンセルすることでゼーベック係数が得られるわけであるが，従ってゼーベック効果とは拡散電流によって試料内に電荷分布が生じ，これによって発生した電場によるドリフト電流が拡散電流をちょうどキャンセルして定常状態を生じたものと見ることができる．

マックスウェル分布近似をして， $\partial f_0/\partial E = -f_0/k_B T$ とし，更に $\tau \propto E^s$ のような依存性を持つとすると，

$$S = -\frac{1}{eT} \left[\frac{\langle \tau E \rangle_E}{\langle \tau \rangle_E} - E_F \right] = -\frac{1}{eT} \left[\left(\frac{5}{2} + s \right) k_B T - E_F \right]. \quad (1.30)$$

これから， S の温度依存性を測定することで， E_F および s を測定できる．また，上記は電子の場合についての計算であるが，正孔については， $-e$ が $+e$ に変化することから， S の測定からキャリアの電荷符号もわかる．このマックスウェル分布近似の結果が，キャリア濃度その他の物質定数にほとんどよらず，主要な緩和機構に依存する τ の E に対するべきと E_F で決まっていることに違和感を感じる方もいるかもしれない．が，上記のように，拡散電流とドリフト電流のバランスであると考えれば，両者の中に入っている物質定数を代表するパラメーターである拡散定数と移動度との間にはアインシュタインの関係 (1.12) が成立するから，これら物質定数が温度を残して両辺でキャンセルアウトすることが自然に理解される．キャリア濃度も両辺に入ってキャンセルし，これが「電流」がバランスの一方に入っているためにキャリア濃度が物理量として残るホール係数との違いになっている．また，ペルチエ効果，トムソン効果についても，境界条件が異なるだけで物理的起源は同じであり，ケルビンの関係式が成立することも当然である．

1.2.4 ペルチエ素子

ケルビンの関係式により，ペルチエ係数もキャリアの電荷符号によってその符号が変わる．これを利用して，n 型半導体，p 型半導体を伝導体として交互に貼り合わせ，片方で吸熱，反対側で発熱を起こすように，すなわち，一方的な熱流を生じさせるようにしたものをペルチエ素子と言う．

ペルチエ素子は，PC の CPU の冷却にファンと組み合わせて一時は良く使用された．また，古くから，寝室用の冷蔵庫など，騒音を極力抑えたい場所での冷却にも使用されている．

第2章 pn接合の電気伝導

2.1 平衡状態

文字通り p 型半導体と n 型半導体を接合したものが pn 接合で、ここでは p 型と n 型に同種の半導体を使うホモ接合のみを考える。n 型半導体には電子が多量に存在し、p 型は正孔がそうであるから、エントロピー S を増加させよう、という変化の動力から、電子が p 型へ、正孔が n 型へ、という拡散が考えられる。ところが、拡散により p 型半導体が負に、n 型半導体が正に帯電して接合界面に正負の電気 2 重層 (電荷空乏層) が生じ、電場が発生するため、拡散は内部エネルギー U を増加させる。平衡状態では自由エネルギー $U - TS$ が極小値を取るように 2 重層幅が決まる。

急峻接合 (図 2.1) で、空乏層中のキャリアは非常に少ない (n_i 程度)、という簡単なモデルを考える。空乏層によって pn 半導体間にかかる電圧を V_{bi} とすると、n 層から p 層に電子 1 個が移動する際のエネルギー増加は eV_{bi} である。式 (3.19) で見たように、n 層中の電子濃度は $n_n \sim N_D$ 、p 層中では半導体方程式より $n_p \sim n_i^2/N_A$ である。今、サイト数 N の箱 2 個に $N_{1,2}$ 個の電子をそれぞれ入れた場合の場合の数 $W = {}_N C_{N_1} {}_N C_{N_2}$ で、数の変化は箱間の電子のやり取りのみ考えると、 $dN_1 = -dN_2$ で、 $N \gg N_{1,2}$ の場合、 $d(\ln W) \approx \ln(N_2/N_1)dN_1$ である (気体の混合エントロピー)。これを上記 n 層、p 層に適用し ($dN_1 = -1$, $N_1 = n_n$, $N_2 = n_p$)、平衡状態で自由エネルギーが極値を取る条件 $d(U - TS)/dn_n = 0$ より、

$$eV_{bi} = k_B T \ln \frac{n_n}{n_p} \sim k_B T \ln \frac{N_D N_A}{n_i^2} = E_g - k_B T \ln \frac{N_c N_v}{N_D N_A} \quad (2.1)$$

が得られる ($n_n \sim N_D$, $p_p \sim N_A$ とした)。

平衡状態で化学ポテンシャル (フェルミ準位) が接合を通して一定で空間座標によらないこと、接合より遠くでは p, n それぞれバルクと同じ状態になっているはずであることから図 3(c) のようなバンド図が描ける。空乏層厚を図のように、それぞれ w_p , w_n とすると、空乏層内電場 $E(x)$ は

$$-\epsilon \epsilon_0 E(x) = N_A(2x + w_p) + N_D w_n \quad (x < 0), \quad N_A w_p + N_D(w_n - 2x) \quad (x \geq 0) \quad (2.2)$$

である (ϵ は比誘電率) から、 V_{bi} は次のように表される。

$$V_{bi} = \int_{-w_p}^{w_n} (-E(x)) dx = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (N_D + N_A) w_n w_p = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (N_D + N_A) \frac{N_D}{N_A} w_n^2 \quad \because w_n N_D = w_p N_A. \quad (2.3)$$

式 (2.1), (2.3) よりドーブ濃度と空乏層厚の関係が得られる。

2.2 電流電圧特性

以上のように、平衡状態の pn 接合はエントロピーと内部エネルギーとの競合によって接合を流れる電流がゼロとなっているので、このバランスを崩すことで電流が流れる状態が生じる。エントロピーを変化させる代表的手段が

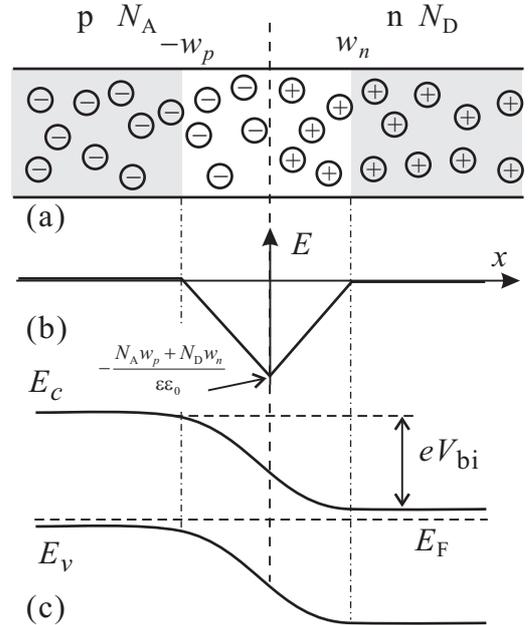


図 2.1 (a) 急峻な pn 接合の模式図. (b) 空乏層領域にかかる電場 $E(x)$. x の正方向を電場の正の向きに取った. (c) pn 接合のバンドダイアグラム.

少数キャリア注入 (injection of minority carriers) であり，一方内部エネルギーは外部電圧で変化させることができる．少数キャリア注入は，文字通り外的要因によってダイナミックに少数キャリア数を増やすことであり，少数キャリア注入が生じている時は，半導体方程式 $np = n_i^2$ はそのままでは成立しなくなる．このような場合でも，準フェルミ準位を導入することで，電子，正孔を準熱平衡的に扱い，分布関数から Boltzmann 方程式を経由してキャリア流を考えることができる．半導体方程式 (law of mass action, 誤訳であるが日本語では「質量作用の法則」) も変形して考えることができる．また，「原因」として外部電圧を与えた場合でも，電流によって少数キャリア注入が生じる．ここでは，外部電圧を与えた場合にどのように電流が流れるかを考える．

まず外部電圧 V の影響について，以下のように簡単なモデルを考える．空乏層以外での電圧降下を無視して V はすべて空乏層にかかるとする．また，接合より十分離れた領域では電流は多数キャリアにより運ばれ，多数キャリア濃度は十分高く電流が流れていても化学ポテンシャルの空間変化は無視できるものとする．空乏層近傍では上記内部エネルギーとエントロピーの平衡が破れているため，キャリアの流れが発生する． V が V_{bi} と逆方向にかかった場合，p, n 各層の多数キャリアは，反対側の層へ流れ込み，空乏層端に少数キャリアの電気的な注入現象が生じる．注入された少数キャリアは空乏層から離れる方向に拡散して行くが，反対符号の電荷を持つ多数キャリアと再結合を起こして消滅する．拡散再結合過程により各層中で少数キャリア濃度は指数関数的に変化する．

上記モデルで， x 座標一定の (ネットな流れのない) yz 平面内で各キャリア内では相互作用のため準熱平衡が成立していると考え，キャリア種と x 座標に依存する準フェルミ準位， $\mu_e(x)$ (電子)， $\mu_h(x)$ (正孔) を次のように導入する．

$$n(x) = N_c \exp[-(E_c(x) - \mu_e(x))/k_B T], \quad p(x) = N_v \exp[-(\mu_h(x) - E_v(x))/k_B T], \quad (2.4a)$$

$$i.e., \quad \mu_e(x) = E_c(x) + k_B T \ln \frac{n(x)}{N_c}, \quad \mu_h(x) = E_v(x) - k_B T \ln \frac{p(x)}{N_v}. \quad (2.4b)$$

p, n 各層内での少数キャリア濃度 n_p, p_n は，次の拡散方程式に従って変化する．

$$D_e \frac{d^2 n_p}{dx^2} = \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_e} - G(x), \quad D_h \frac{d^2 p_n}{dx^2} = \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_h} - G(x). \quad (2.5)$$

$G(x)$ は光励起などによる少数キャリア生成を表すが，今は暗状態を考え， $G(x) = 0$ とする． n_{p0}, p_{n0} はバルク領域での少数キャリア濃度， $D_{e,h}, \tau_{e,h}$ はそれぞれ電子 (e)，正孔 (h) の拡散係数，拡散時間 (特徴的寿命) であり，こ

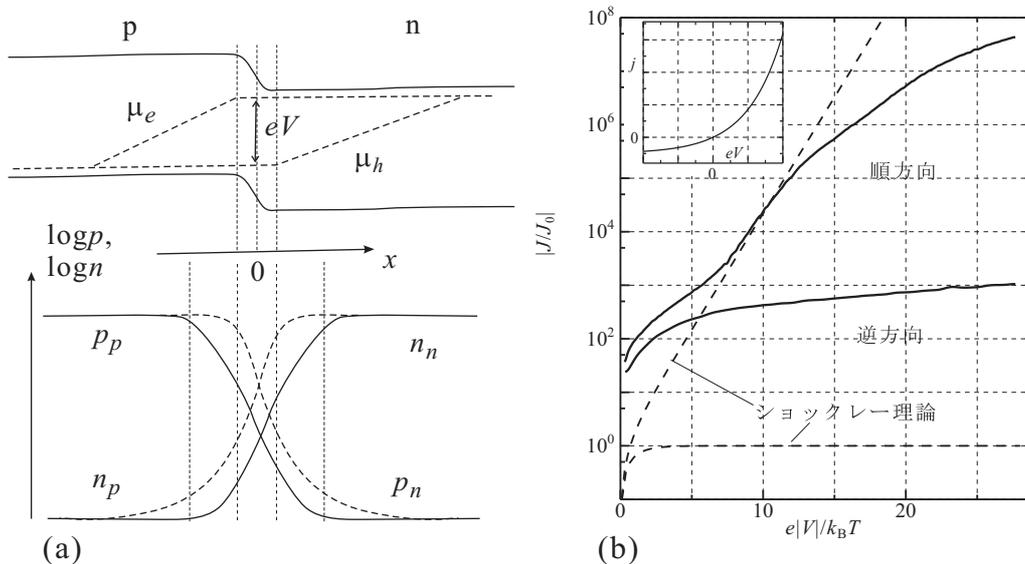


図 2.2 (a) 上: pn 接合に外部電圧 V が加わった場合の準フェルミ準位，下: キャリア濃度の空間変化 (模式図)．(b) 破線: Shockley 理論 (式 (2.11)) による電流電圧特性．規格化定数 J_0 は，式 (2.11) の最後の括弧内以外の部分．実線: 直列抵抗，空乏層内再結合，局在準位トンネルを考慮した電流電圧特性．挿入図は (2.11) をリアプロットしたもの．

れらにより電子，正孔についての少数キャリア拡散長は

$$L_e = \sqrt{D_e \tau_e}, \quad L_h = \sqrt{D_h \tau_h} \quad (2.6)$$

と定義される． $x > w_n$ で p_n ， $x < -w_p$ で n_p について，(2.5) の境界条件 $n_p \rightarrow n_{p0}$ ($x \rightarrow -\infty$)， $p_n \rightarrow p_{n0}$ ($x \rightarrow \infty$) を満たす解として，

$$n_p(x) = \delta n_0 \exp\left(\frac{x + w_p}{L_e}\right) + n_{p0}, \quad p_n(x) = \delta p_0 \exp\left(-\frac{x - w_n}{L_h}\right) + p_{n0} \quad (2.7)$$

が得られる． δn_0 ， δp_0 は，空乏層の端での少数キャリア注入濃度である．(2.4b) より，拡散領域で (2.7) で n_{p0} ， p_{n0} の項が無視できる場合，準フェルミ準位は

$$\mu_e(x) = E_c + k_B T \left[\frac{x + w_p}{L_e} + \ln \frac{\delta n_0}{N_c} \right], \quad \mu_h(x) = E_v - k_B T \left[\frac{x - w_n}{L_h} + \ln \frac{\delta p_0}{N_v} \right] \quad (2.8)$$

と，距離に対して線形に変化する．これらは， $x \rightarrow \pm\infty$ でそれぞれバルクの $E_F^{(p),(n)}$ に一致し，それらに V の電圧がかかっている ($E_F^{(p)} - E_F^{(n)} = eV$) ので，概形を図 2.2(a) のようにまとめることができる．

空乏層内ではキャリアの動きは速く，電子正孔の再結合はなく，各キャリアによる電流は注入少数キャリアの拡散で律速されるとする．すると，電子正孔によるそれぞれの電流の連続により，pn 接合に流れる全電流密度は空乏層のそれぞれの端での少数キャリア拡散電流密度の和で表される．式 (2.7) と図 2.2(a) の $\mu_e(x)$ より

$$\delta n_0 + n_{p0} = n(-w_p) = n_{p0} \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right), \quad \delta p_0 + p_{n0} = p(w_n) = p_{n0} \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

であるから，拡散過程 (2.5) における $x = -w_p$ での電子拡散電流密度は，

$$j_e = e D_e \left. \frac{dn_p}{dx} \right|_{-w_p} = \frac{e D_e \delta n_0}{L_e} = \frac{e D_e}{L_e} n_{p0} \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.10)$$

である．正孔も同様に計算でき，全電流密度は

$$j = e \left[\frac{D_e}{L_e} n_{p0} + \frac{D_h}{L_h} p_{n0} \right] \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \approx en_i^2 \left[\frac{D_e}{L_e N_A} + \frac{D_h}{L_h N_D} \right] \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.11)$$

と表すことができる．

式 (2.11) は pn 接合の Shockley 理論の最も基本的なものである．現実の pn 接合は，はるかに複雑で，特に重要なのは，直列抵抗と空乏層内での再結合，ギャップ内準位を介したトンネル伝導 (並列オーミック抵抗) である．これらを考慮すると，図 2.2(b) のように Shockley 理論とはかなり異なる特性が得られる．

2.3 pn 接合の光応答

光照射下での pn 接合を考えるために，拡散方程式 (2.5) で少数キャリア生成 $G(x)$ が x に依らず，一様 (一定値 G) であるとする． $n_p(x)$ ， $p_n(x)$ について，前節と同様に境界条件 $x \rightarrow -\infty$ で $n_p \rightarrow n_{p0} + G\tau_e$ ， $x \rightarrow \infty$ で $p_n \rightarrow p_{n0} + G\tau_h$ を満たす解は

$$n_p(x) = n_{p0} + G\tau_e + \left[n_{p0} \left(\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right) - G\tau_e \right] \exp\left(\frac{x + w_p}{L_e}\right), \quad (2.12a)$$

$$p_n(x) = p_{n0} + G\tau_h + \left[p_{n0} \left(\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right) - G\tau_h \right] \exp\left(-\frac{x - w_n}{L_h}\right) \quad (2.12b)$$

と与えられる． $V = 0$ に対するこの解の様子を図 2.3(a) に示した．

これより，暗状態の場合と同様に電流密度を求めると，(2.11) の括弧前についている係数を j_0 として，

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] - eG(L_e + L_h), \quad (2.13)$$

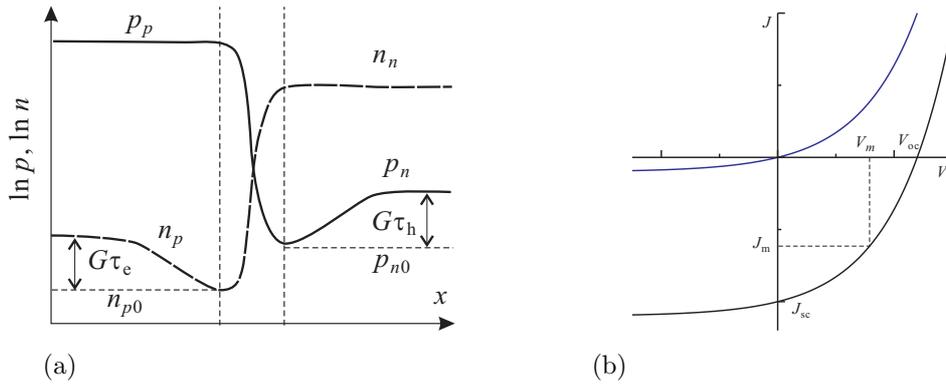


図 2.3 (a) 照射により少数キャリア生成 G がある場合の pn 接合付近のキャリア濃度分布を模式的に示した。垂直の破線で挟んだ領域が空乏層。バイアス条件はほぼ短絡 $V = 0$ としている。(b) 暗状態と照射下での pn 接合の IV 特性を模式的に示したもの。

すなわち、この簡単なモデルからは暗状態の特性が $j_{sc} \equiv G(\tau_e + \tau_h)$ だけ負電流方向にシフトした特性が得られる。図 2.3(b) にその様子を示した。現実の太陽電池はこれ程簡単ではないが、照射により負電流方向に特性がシフトすることは同じである。そこで、照射によりシフトする電流 $|J_{sc}|$ を**短絡光電流**、電流 J をゼロ (太陽電池の両端を開放状態) にした場合に素子両端に発生する電圧 V_{oc} を**開放端電圧**と呼び、各々の素子のパラメーターとする。もちろん、これらは、照射する光強度やスペクトルに依存する。

図 2.3(b) の特性で、外部に電気エネルギーが取り出せるのは第 4 象限のバイアス条件であり、その電力は電流 J 、電圧 V に対して $W = |JV|$ である。pn 接合の特性から、第 4 象限では $|J| \leq |J_{sc}|$ 、 $|V| \leq |V_{oc}|$ であるから、 $W \leq |J_{sc}V_{oc}|$ である。そこで、第 4 象限内で最大の W を与える J 、 V を J_{max} 、 V_{max} として

$$FF \equiv \frac{J_{max}V_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \leq 1 \quad (2.14)$$

を**充填因子** (充填率, あるいは曲線因子 filling factor) と呼ぶ。IV 特性のスクエアネスが良いほど FF は高い。 J_{sc} 、 V_{oc} 、 FF は、太陽電池を現象論的に議論したり、等価回路モデルを作ったりする上で便利なパラメーターである。理想的な場合 (2.13) からは、

$$|J_{sc}| = eG(L_e + L_h), \quad V_{oc} = \frac{k_B T}{e} \ln \left[\frac{eG(\tau_e + \tau_h)}{j_0} + 1 \right] \quad (2.15)$$

である。

参考文献

- [1] M. Lundstrom, “Fundamentals of Carrier Transport” (Cambridge, 2000).

付録 A : 電流磁気効果

ドリフト電流に戻り、磁束密度 \mathbf{B} に対する応答を考える。外力を、ローレンツ力 $\mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$ とし、式 (1.3) の緩和時間近似 (1.4) を考え、 $f_1 \equiv f - f_0$ とすると、

$$-\frac{e}{\hbar}(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = -\frac{f_1}{\tau} \quad (\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}) \quad (A.1)$$

である。左辺第 1 項にかかる $\partial f / \partial \mathbf{k}$ の f は f_0 で近似しよう。第 2 項は、 $dE = \mathbf{v} \cdot d\mathbf{p}$ より $\partial f_0 / \partial \mathbf{k} = \hbar(\partial f_0 / \partial E)\mathbf{v}$ で、 f_0 の項は $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ と直交し、消える。(磁場による力は \mathbf{v} と直交し、仕事をしない。) 第 2 項は f_1 の項まで拾うと

$$-e\mathbf{v} \cdot \mathbf{E} \frac{\partial f_0}{\partial E} - \frac{e}{\hbar}(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{k}} = -\frac{f_1}{\tau} \quad (A.2)$$

を得る．ここで，電場の次元を持つベクトル \mathbf{E}_a を

$$f_1 = e\tau(\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}_a) \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (\text{A.3})$$

を満たすもの，として導入する．これは，図 3.3 に模式的に示したようにローレンツ力によってフェルミ球がシフトすると考え，シフト原因を電場の形で代表させたものである．

$$-\mathbf{v} \cdot \mathbf{E} = -\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}_a + \frac{e\tau}{m}(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{E}_a, \quad \therefore \mathbf{E} = \mathbf{E}_a - \frac{e\tau}{m^*} \mathbf{B} \times \mathbf{E}_a \quad (\text{A.4})$$

である．方程式 (A.4) の解は次で与えられる．

$$\mathbf{E}_a = \frac{1}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \left[\mathbf{E} + \frac{e\tau}{m^*} \mathbf{B} \times \mathbf{E} + \left(\frac{e\tau}{m^*} \right)^2 (\mathbf{B} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{B} \right], \quad (\text{A.5})$$

$$\omega_c = \frac{e|\mathbf{B}|}{m^*} \quad (\text{A.6})$$

はサイクロトロン周波数である．以上より， f_1 は次のように与えられる．

$$f_1 = \frac{e\tau \mathbf{E}}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \cdot \left[\mathbf{v} + \frac{e\tau}{m^*} \mathbf{v} \times \mathbf{B} + \left(\frac{e\tau}{m^*} \right)^2 (\mathbf{B} \cdot \mathbf{v}) \mathbf{B} \right] \frac{\partial f_0}{\partial E}. \quad (\text{A.7})$$

$\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ ， $\mathbf{E} = (\mathcal{E}_x, \mathcal{E}_y, 0)$ と与えられる場合を考える． $v_z = 0$ より (A.7) を使って f_1 が

$$f_1 = e \frac{\partial f_0}{\partial E} \left[v_x \left(\frac{\tau}{1 + (\omega_c \tau)^2} \mathcal{E}_x - \frac{\omega_c \tau^2}{1 + (\omega_c \tau)^2} \mathcal{E}_y \right) + v_y \left(\frac{\omega_c \tau^2}{1 + (\omega_c \tau)^2} \mathcal{E}_x + \frac{\tau}{1 + (\omega_c \tau)^2} \mathcal{E}_y \right) \right] \quad (\text{A.8})$$

と計算される．これから，例えば $j_x = -en\langle v_x \rangle$ を求めるには， $f = f_0 + f_1$ で v_x の期待値を取る． f_0 での期待値はゼロ，また v の奇関数成分は \mathbf{k} の積分により落ちるから，

$$j_x = 2 \int (-e)v_x f(\mathbf{k}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int \frac{\tau v_x^2}{1 + (\omega_c \tau)^2} (\mathcal{E}_x - (\omega_c \tau) \mathcal{E}_y) \frac{\partial f_0}{\partial E} d\mathbf{k}. \quad (\text{A.9})$$

(A.9) の被積分関数は， v_x^2 以外の部分は熱平衡時と同じで，運動エネルギー E の関数である．一般に関数 $\xi(E)$ に対して，当分配則より

$$\int v_x^2 \xi(E) d\mathbf{k} = \frac{2}{3m^*} \int E \xi(E) d\mathbf{k}. \quad (\text{A.10})$$

半導体で高温域のマックスウェル近似 $f_0 = A \exp(-E/k_B T)$ を使い，状態密度 $\mathcal{D}(E) = A_D E^{1/2}$ として，(A.10) を使い，

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} = \frac{f_0}{-k_B T}, \quad n = A_D \int_0^\infty f_0 E^{1/2} dE = \frac{2A_D}{3k_B T} \int_0^\infty E^{3/2} f_0 dE$$

である．これらを (A.9) に適用すると，

$$j_x = \frac{ne^2}{m^*} \left[\left\langle \frac{\tau}{1 + (\omega_c \tau)^2} \right\rangle_E \mathcal{E}_x - \left\langle \frac{\omega_c \tau^2}{1 + (\omega_c \tau)^2} \right\rangle_E \mathcal{E}_y \right], \quad (\text{A.11a})$$

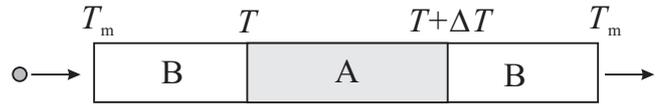
$$\equiv (ne^2/m^*)(A_l \mathcal{E}_x - A_t \mathcal{E}_y) \quad (A_l \text{ と } A_t \text{ の定義}) \quad (\text{A.11b})$$

が得られる． $\langle \dots \rangle_E$ の意味は，(1.9) と同じである． j_y も同様に得られ， xy 面内の伝導度テンソルが次のように求まる．

$$\mathbf{j} = \frac{ne^2}{m^*} \begin{pmatrix} A_l & -A_t \\ A_t & A_l \end{pmatrix} \mathbf{E}. \quad (\text{A.12})$$

付録 B : ケルビンの関係式

右図のように、2種の金属A、BのBAB接合を考える。金属Bの両端を温度 T_m に保ち、単位電荷を一方の端から他方の端へと準静的に移動する。2つの接合の温度を図のように T 、 $T + \Delta T$ とする。また、両端の間の電圧を V_{AB} とする。



準静的仮定であることから熱力学第1、第2法則より

$$V_{BA} + \Pi_{BA}(T) - \Pi_{BA}(T + \Delta T) + (\tau_B - \tau_A)\Delta T = 0$$

$$\frac{\Pi_{BA}(T)}{T} - \frac{\Pi_{BA}(T + \Delta T)}{T + \Delta T} + \frac{\tau_B - \tau_A}{T}\Delta T = 0$$

である。微分形として、

$$\frac{dV_{BA}}{dT} - \frac{d\Pi_{BA}}{dT} + \tau_B - \tau_A = 0, \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{\Pi_{BA}}{T} \right) = \frac{\tau_B - \tau_A}{T}.$$

2番目の式より

$$\tau_B - \tau_A = T \frac{d}{dT} \left(\frac{\Pi_{BA}}{T} \right) = \frac{d\Pi_{BA}}{dT} - \frac{\Pi_{BA}}{T}$$

であるから、A、Bの順番を入れ替えれば、

$$\therefore S_{AB} = \frac{\Pi_{AB}}{T}, \quad \frac{dS_{AB}}{dT} = \frac{\tau_A - \tau_B}{T} \tag{B.1}$$

が得られる。