

半導体 第2回

勝本信吾
東京大学物性研究所

2013年4月15日

3 半導体中の電荷キャリア

再び抽象的な「半導体一般」に戻って、特に電気伝導に中心的役割を果たす電荷移動の担い手、電荷キャリア (charge carrier) について一般的な性質を見て行こう。

3.1 有効質量

式 (1.5) のプロット電子波動関数 $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ が、エネルギー分散関係 $E_n(\mathbf{k})$ を持つとすると、その群速度は

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \hbar^{-1} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) \quad (2.1)$$

で与えられる。従って、加速度は

$$\frac{d\mathbf{v}_n}{dt} = \frac{d\mathbf{k}}{\hbar dt} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} (\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})) = \frac{\nabla_{\mathbf{k}}}{\hbar^2} \sum_{j=x,y,z} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial k_j} F_j \quad (2.2)$$

で与えられる。 $\mathbf{F} = d\mathbf{p}/dt = \hbar d\mathbf{k}/dt$ は、「力」を表すベクトルである。

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \quad (2.3)$$

と定義すると、(2.2) は、

$$\frac{dv_i(\mathbf{k})}{dt} = \sum_j \left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} F_j \quad (2.4)$$

と書ける。(2.4) の形から、 $1/m^*$ を逆有効質量テンソルと呼ぶ。有効質量テンソル (effective mass tensor) m^* は、この逆行列として定義される。

$$F_i = \sum_j m_{ij}^* \frac{dv_j(\mathbf{k})}{dt}. \quad (2.5)$$

今、あるエネルギーバンドの底の分散関係が等方的で $E(\mathbf{k}) = ak^2$ のようであったとすると、 m^* はスカラーとなり、 $\hbar^2 / (\partial^2 E(\mathbf{k}) / \partial k^2) = \hbar^2 / 2a$ である。また、NFEA でギャップが開いた (1.9) の場合を考えると、 $\Delta k \sim 0$ では、

$$E_{\pm} \approx \epsilon_z \pm V_0 \left[1 + \frac{\epsilon_z}{2V_0} \left(\frac{\Delta k}{k_g} \right)^2 \right], \quad k_g \equiv \frac{\sqrt{2m_0 V_0}}{\hbar} \quad (2.6)$$

であるから、有効質量は

$$m^* = \pm \frac{\hbar^2}{2} \frac{2V_0}{\epsilon_z} \frac{2m_0}{\hbar^2} = \pm \frac{2V_0}{\epsilon_z} m_0 = \pm \frac{\epsilon_g}{\epsilon_z} m_0 \quad (2.7)$$

となる。 ϵ_z はバンドの幅、 ϵ_g はバンドギャップ幅であるから、この簡単な近似では、バンド幅に比べてバンドギャップがどの程度あるかによって有効質量が決まっており、ギャップが相対的に大きいほど有効質量は重くなる。もちろん

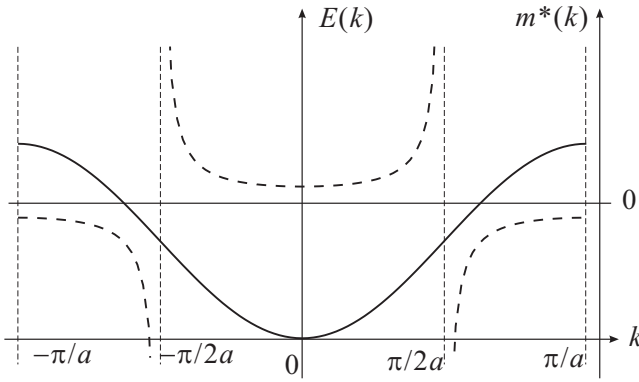


図 2.1 図 1.4 のコサインバンドに対して，(2.7) で表される有効質量を描いたもの． $k = \pm\pi/2a$ で発散し，負号が反転する．

ん，大変粗い近似の結論ではあるが，同型のバンドの場合，傾向としては一致することが多く，例えば GaAs, InP, InAs の Γ 点の伝導帯の有効質量などではこのような傾向がある．

また，(2.7) で，下側のバンドの有効質量は負になっていて，この領域では電子に対してある方向に力を加えると反対方向に加速されることを示している．特にバンド頂上では電子は静止しているから，これに電場を加えると力と反対方向，すなわちポテンシャルを登っていく振舞いをする．もちろん，これは不思議ではなく，「静止」と言っても定在波であるから加速方向と反対方向の波が等分となっている．この状態で「加速」をしても，反対方向の波にとっては減速であり，運動エネルギーの低下とともにこちら方向の波の相対振幅が増えてくるので，やや言い方がおかしいかもしれないが「自分の中の運動エネルギーを消費しながらポテンシャルを登っている」のである．

有効質量に関して，もう一つコメントしておきたい．右図は，NFEA でのゾーン端のエネルギーギャップが開いた図 (図 1.2(b)) を再掲したものである．ここで，エネルギーの原点を ϵ_0 ，ポテンシャルによる混じりが入らない状態でのゾーン端 π/a 付近の分散関係を線形近似した上で波数の原点をに取り直す．

$$E_p(k) = \hbar ck, \quad E_q(k) = -\hbar ck.$$

これは，質量のない，速度 c の音波や光子のような分散関係を表している．これに対して，ポテンシャル $V(x) = 2E_0 \cos(k_w x)$ が加わった場合，分散関係は $k \approx 0$ 付近で

$$E_{\pm} = \pm \sqrt{(\hbar ck)^2 + E_0^2} \approx \pm E_0 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar c}{E_0} \right)^2 k^2 \right]$$

であるから，(2.3) から，有効質量 m^* が次のようになることがすぐにわかる．

$$m^* = \pm E_0 / c^2 \quad \therefore E_0 = \pm m^* c^2. \quad (2.8)$$

複号は粒子・反粒子に対応している．固体中の有効質量も，当然ながら質量の一般的な性質に従ってゾーン端付近の速度を持つ質量のない電子に与えられるものなので，反対方向に飛び去る電子間の一種の相互作用 $V(x)$ によって得られ，真空質量よりは軽くも重くもなりうるということが理解される．

3.2 ブロッチ振動

強束縛近似の分散関係 (1.15) を $E(k) = E_0(1 - \cos ka)$ と書くと，(2.7) の有効質量は $m^*(k) = \hbar^2(E_0 L^2 \cos ka)^{-1}$ となり，図 2.1 のように， $k = \pm\pi/2a$ で発散し，符号反転する． $t = 0$ で $k = 0$ とすると加速方程式により， $k = Ft/\hbar$ である．キャリアの位置座標期待値 $\langle x \rangle$ も

$$\langle x \rangle = \frac{E_0}{F} \left(1 - \cos \frac{Fa}{\hbar} t \right) = \frac{E_0}{F} (1 - \cos \omega_B t), \quad \omega_B \equiv \frac{Fa}{\hbar} \quad (2.9)$$

のように振動する．これをブロッチ振動 (Bloch oscillation) と呼ぶ．

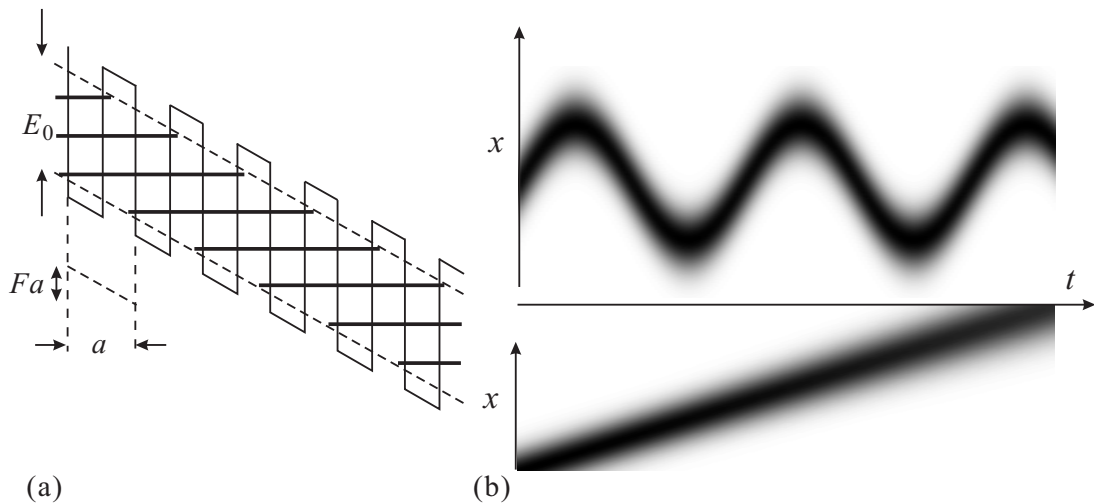


図 2.2 (a) 超格子ポテンシャルに電場が印加された場合に生じる局在 (Stark はしご) 状態の概念図．水平な太い実線が Stark はしご状態のエネルギー準位，線の長さが空間的な存在範囲を表す．(b) 波束の運動を時間に対して振動する平面波の重ね合わせで表し，時間発展を調べたもの．波束波動関数の絶対値 $|\psi|$ を濃淡プロットしている (黒いほうが振幅大)．上は，余弦波で表されるバンドに作った波束に電場を加えた場合で，Bloch 振動を生じている．下は，通常の放物線的分散関係の下での波束の運動．下は分散関係により波束が広がるが，Bloch 振動では一旦広がった波束も収束を起こして振動が続く．

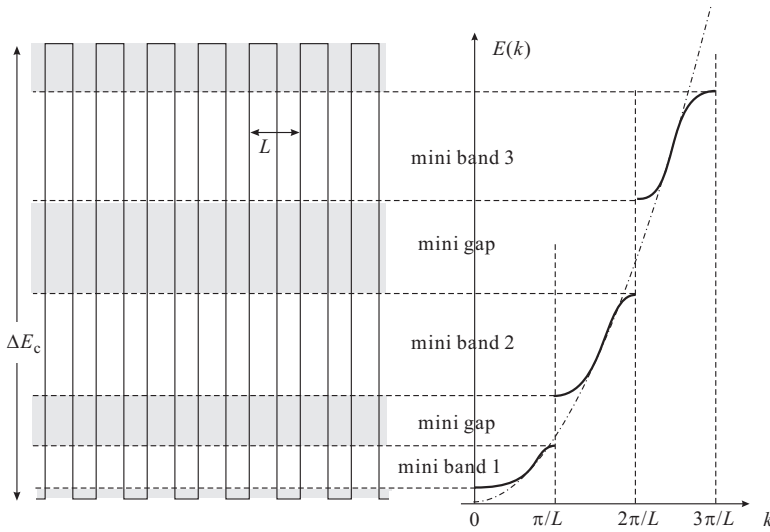
Bloch 振動している状態は，空間的には局在しているが，運動エネルギーの振動状態でエネルギー固有状態ではない．そこで，同じ問題を F としてポテンシャル力 $F = -d\phi/dx$ を取り，格子ポテンシャルに $\phi = -Fx$ を加えたポテンシャル問題とし，強束縛近似で考える．各サイトの局在準位がトンネルによって結合して生じたものがバンドであるが，今は， ϕ のために隣接準位間のエネルギーが $\Delta E = Fa$ だけずれていて，遠方まで広がったエネルギー固有状態を形成できない．結局，各サイトに 1 つの局在状態が形成され，方向性の並進対称性からエネルギー準位は等間隔になる．これを (F の原因を電場として) シュタルクはしご状態 (Stark ladder state) とよぶ．局在状態の広がりの程度は，式 (2.9) より， E_0/F 程度である．図 2.2(a) のようなエネルギーダイアグラムから，これはバンドが傾いてエネルギー一定の状態が存在できる範囲になっている． $\omega_B = \Delta E/\hbar$ からわかるように，Bloch 振動は隣接 Stark はしご状態間のビートによって生じるコヒーレンス振動である．局在状態を初期状態にとると， $F = 0$ の場合でも局在状態間のトンネルによるコヒーレンス振動が生じ，その振動数はトンネルマトリクスを T とすると， $\omega_t = |T|/\hbar$ である． ω_t も含むコヒーレンス振動の振動数は $\omega = (1/2)(\omega_B \pm \sqrt{\omega_B^2 + \omega_t^2})$ となる．図 2.2(b) は，コサインバンドに電場を加えた場合に生じる Bloch 振動について，平面波を重ねて波束を作り，各平面波の波数がブリュアン域内を Bloch 振動するとして，重ねあわせた波束がどのように運動するか見たもので，瞬間的には分散があるが，ブリュアン域内を一周する間に収束が起こるため振動が重なっても波束が広がらず運動する．

3.3 プロッホ振動の実験

以上のように，プロッホ振動やシュタルク梯子は大変素朴なバンド描像から出てくる話であるが，その実験は現実的には非常に困難である．通常，半導体の伝導帯幅は eV 以上あるので，伝導帯の底から頂上まで電子を加速する遙か手前で電子はフォノンその他に強い散乱を受けてエネルギー緩和を起し，コヒーレントな加速運動は望むべくもなかった．またバンド幅が非常に狭い一群の物質は，有効質量が極めて大きく，これも加速が大変難しかった．

この実験を可能にしたのが，超格子と呼ばれるものである．その理解にはまず結晶成長やヘテロ接合を考えなければならぬが，ここではややフライングして，そのエッセンスを紹介しておく．その上で，プロッホ振動振動の，ハイテクを駆使した実験を紹介しよう．なお，講義では ppt を使用して解説する．

3.3.1 超薄膜と超格子



異種の結晶を隙間なく張り合わせた接合構造をヘテロ接合 (heterojunction) という。接合面は、バンドギャップその他の違いにより、結晶内電子に対して急峻なポテンシャル障壁として働く。従って非常に薄い平坦な膜 (超薄膜) を繰り返し構造、例えば、物質 A と B を一つのペアの膜厚が L となるようなものを、を保って積層すると、超薄膜垂直方向には伝導体の底の付近を見ると左図のように Kronig-Penny 的なポテンシャルが形成されている。そこでこの垂直方向 (z 方向とする) の運動の自由度に着目すると、左図の右側に示したように、本来の結晶の格子定

数 a よりも長い周期構造が導入される。これを超格子 (superlattice) と呼ぶ。

超格子によるポテンシャルを $2V_{sl}$ とすると、前回 1 次元周期ポテンシャルに対して行った議論が定性的にはすべて成立するので、 $k = n\pi/L$ ($n = \pm 1, \pm 2, \dots$) の所にバンドギャップが開く。これをミニギャップ (mini gap) と呼ぶ。ミニギャップの間のエネルギー帯には薄膜間を移動できる状態が連続的に存在しミニバンド (mini band) と呼ばれる。「定性的」というのは NFEA ではポテンシャルは弱く正弦波的としたので k に対してのポテンシャルによる散乱先が $k \pm k_w$ だけであったが、これが図のような矩形波になるために広がりを持つ。また、ギャップは $2V_{sl}$ であったが、これについては、むしろ強束縛近似が実際に近く、この場合はバンドの間隔は量子井戸の幅でほぼ決まっており、ポテンシャルの高さは関係ない。

ミニバンドは元の結晶のバンドに比べると桁違いに幅が狭く、その幅の狭さは周期の長さから来ているため通常の結晶でバンド幅が狭いもののように有効質量が非常に大きくはならない。このため外部から電場を加える事でプロッホ振動が期待できる。

3.3.2 制動輻射とプロッホ振動

実際にこれを確認した実験を図 2.3 に示した。図 2.3(b) は GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As 超格子に電圧をかけ、エネルギー $h\nu$ の光を照射して試料に流れる電流 I_{ph} を調べた実験を示している。GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As 超格子では正孔の障壁は低く、正孔側にできるシュタルクはしごは無視してもよい。 $h\nu$ が正孔のミニバンドの底と電子のシュタルクはしご状態とのあいだのエネルギーに一致すると、図 2.3(a) の矢印で示したように光は吸収されて電子正孔対ができ、 I_{ph} が流れる。したがって、ある電場 E_m の下で $h\nu$ を変化させれば、

$$h\nu_n = E_g^* + n\hbar\omega_{BO} = E_g^* + nedE_m \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2.10)$$

のところで I_{ph} はピークとなる。 E_g^* は、バンドギャップやミニバンドなどの効果をここにすべて押し込めたものである。式 (2.10) より、ピーク位置は電場に対して扇形に広がるはずであり、図 2.3(b) はまさにその通りの結果が現れている。

次に、 I_{ph} のピーク位置ではないエネルギーの強度の強い光を当てると、一部は二つのシュタルクはしご状態が混じった状態に電子を励起し、プロッホ振動が始まる。これは荷電粒子の振動であるから、電磁波を放出してエネルギーを下げる。レーザー技術を使って光パルス照射直後に超格子から放出される電磁波の電場強度を時間の関数として測定したのが図 2.3(c) である。明瞭な振動電場が観測され、その振幅は電磁波の放出とともに小さくなっていき、励起電子がだんだんとプロッホ振動を止めていく様子がよくわかる。電場を強くすると、式 (??) に従い、振動周波数が高くなっていくことも確認できる。

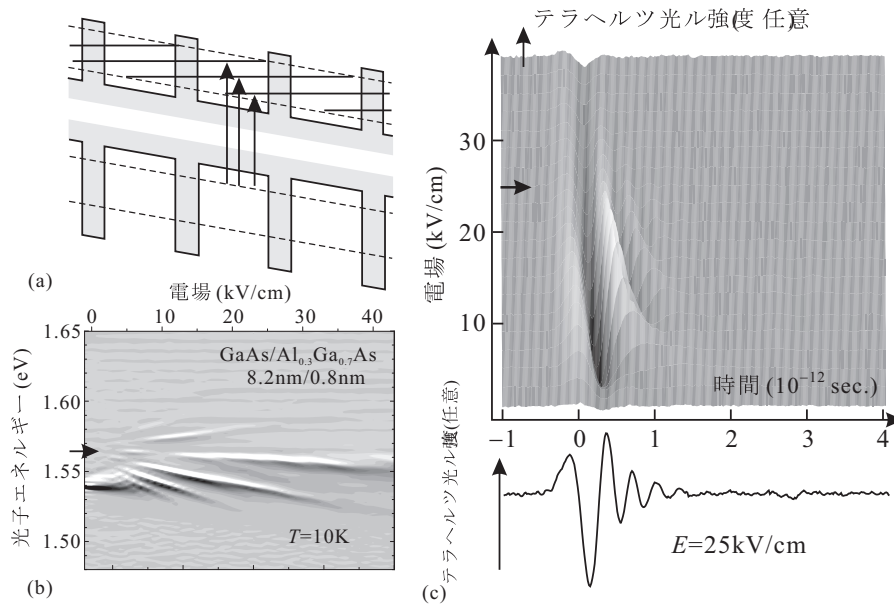


図 2.3 (a) バンドの模式図．量子井戸中でシュタルクはしご状態への励起過程を矢印で示した．(b) GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As 超格子に電場をかけながら光電流 I_{ph} を測定した結果．ピーク構造を強調するため，入射光のエネルギー $h\nu$ に対する微分 $dI_{ph}/hd\nu$ をグレースケールで表している．電場増加に対してピークは矢印位置から扇状に広がっている．(c) 超格子から放射される電磁波 (テラヘルツ光) の電場強度の時間変化を測定した結果を，時間-電場平面座標に対してグレースケール 3 次元プロットした．時間 0 付近から明瞭な減衰振動が現れ，電場の増大とともに振動数は高くなり振幅は小さくなっていく．下は，電場が 25kV/cm のデータを取り出したもの．データ提供：東京大学生産技術研究所平川一彦教授 (Phys. Rev. Lett. **90**, 046806 ('03), 同 **94**, 057408 ('05)) ．

3.4 正孔の概念

半導体は金属ではないから，フェルミ準位はエネルギーバンド中にはなく．バンドギャップ内に存在する．フェルミ準位よりエネルギー軸で下にあるエネルギーバンドを価電子帯 (valence band)，上にあるものを伝導帯 (conduction band) と呼ぶ．基底状態では，価電子帯がすべて充填され，伝導帯が空状態である．

多数の電子が存在する状態では，電子がフェルミ粒子で互いに区別のできない同種粒子であることにより，全体の波動関数を反対称にしなければならない．そこで，電子間クーロン相互作用を無視すると，系の多電子エネルギー固有状態は，価電子帯以下の一電子状態をすべて使用したスレーター行列式 (Slater determinant)

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \dots & \phi_1(x_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(x_1) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

で書かれる． N は総電子数．クーロン相互作用の影響は，平均場近似 (ハートリー-フォック近似) の範囲であれば，(2.11) の形を，一電子波動関数 ϕ_i を，これを取り込んだ方程式の解と置き換えることで取り込むことができる．これを一電子近似と呼ぶ．

更に，この一電子波動関数が (1.5) のブロッホ型に書けるとし， N が変化しても一電子波動関数は変化しない，とする^{*1}．すると，多電子の状態を図 1.3 のような一電子バンド図で，どの状態が占有されているか，空いているかを指定することで表すことができることになる．ただし，例えば，上記 N 個の状態がすべて充填された基底状態から，1 個の電子を抜いて $N - 1$ 個にした状態を考えると，それは図 1.3 にどの k の状態が抜けているか，という白丸を付

^{*1} バンドが「固く」変化しない，という意味で，リジッドバンドモデル (rigid band model) と呼ばれるものの一種．非常に粗い近似のようだが意外によく成立し，半導体物理ではリジッドバンドモデルを更に，電場がかかっている時など非常に広範囲に使用する．

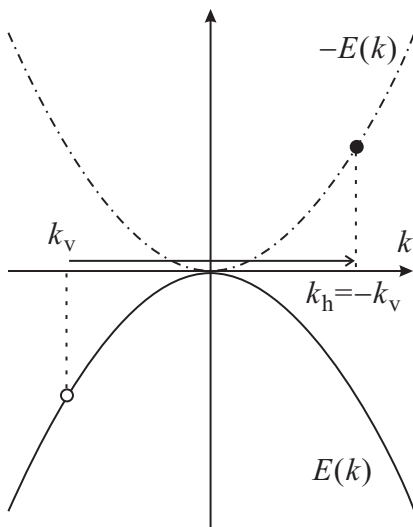


図 2.4 価電子帯の分散の模式図．価電子帯頂上をエネルギーの原点に取っている．正孔の概念を説明するため、価電子帯 $k = k_v$ に白丸で表した孔が開いた状況を示す．この時、この「正孔状態」においては、エネルギーは価電子帯が充満している時に比べて $E(k_v)$ だけ減り ($-E(k_v)$)、全体の運動量は $k_h = -k_v$ である．従って「正孔の状態」としては、図の一点鎖線で示した分散関係の黒丸位置にあるとするのが正しい．が、光吸収や発光などの説明では良く、白抜き丸のことを「正孔」と称してしまうことも多い． k 空間のエネルギーダイアグラムができたなら要注意である．

けた状態とは限らない．1つの k が抜けた状態が幾つか重なった状態も可能であり、これは、空の伝導帯に電子を 1 個入れるときに、幾つかの k 状態を使って波束を作るのと同じである．

そこで、正孔 (hole) という概念を考えよう．上記のように、価電子帯頂上まで電子が充満された基底状態を考え、これから 1 個電子を減らした状態を、1 個正孔が生じた状態、とする．2 個以上も同様である． k_v で指定される状態から電子を 1 個引き抜いた状態を考える．この状態は引抜く前より、 $E(k_v)$ だけエネルギーが減少している．また、全結晶運動量も k_v だけ減少している．これは、単に運動量変化というだけではなく、価電子帯が完全に充満された状態は、対称性により結晶運動量のバンド内総和はゼロ $\sum k = 0$ (そうでないと、価電子帯が動き出してしまう) であるから、 k_v を引きぬいた状態の全結晶運動量は $-\hbar k_v$ である．この状態を「波数 $k_h = -k_v$ で指定される正孔の状態」とすると、そのエネルギーは $-E(k_v) = -E(-k_h)$ ということになる (図 2.4) ．

$k_v = -k_h$ に正孔を作った系に電場 E を加えてみよう．例によって k_v 以外を充満している電子に加速方程式

$$-eE = F = \frac{dp}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} \quad (2.12)$$

を適用すると、これらは k 空間内を等速度 $-eE/\hbar$ で平行移動する．従って電子が引きぬかれて開いた「孔」の状態は、孔として保存され、やはり等速度 $-eE/\hbar$ で平行移動する．すなわち、 $dk_v/dt = -eE/\hbar$ ．ところが、 $dk_h/dt = -dk_v/dt$ であるから、正孔の加速方程式はあたかも正孔が正電荷を持っているかのように記述される．大変紛らわしいが、 k 空間でバンドに開いた「孔」の加速方程式はあくまで負電荷粒子のものになる．

そこで、幾つかの k_v の状態を集めて「孔の波束」を作り、その群速度 v_v を考える．この孔波束状態の運動は、結局引きぬいた電子の運動とおなじになる．NFEA の有効質量 (2.7), $m^* = -(\epsilon_g/\epsilon_z)m_0$ を使うと、

$$\frac{dv_v}{dt} = -\frac{\epsilon_z}{\epsilon_g} \frac{-eE}{m_0} = \frac{\epsilon_z}{\epsilon_g} \frac{eE}{m_0} = \frac{dv_h}{dt} \quad (2.13)$$

となる．今度の「孔波束」は実空間のものであるから、価電子帯が充満されている場合に比べて、この「孔波束」の部分は電荷が e (正の電荷) だけ増えており、正孔波束そのものと考えて良い．

以上から、この正孔状態は、 $+e$ の電荷を持ち、有効質量は $m_h^* = -m_e^*$ 、すなわち価電子帯頂上付近では正の有効質量を持つ粒子のように振舞うことがわかった．これは、多電子の状態を 1 つの正孔という準粒子で表したものと考えることができる．

3.5 真性半導体

3.5.1 状態密度

自由電子系を単純正方格子の空格子近似で考え、各直交座標方向 $Na = L$ とすると、よく知られているように、 n 次元 k 空間の体積 $(2\pi/L)^n$ 当りに 1 つの状態がある．運動エネルギーは $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$ で与えられるから、 E と

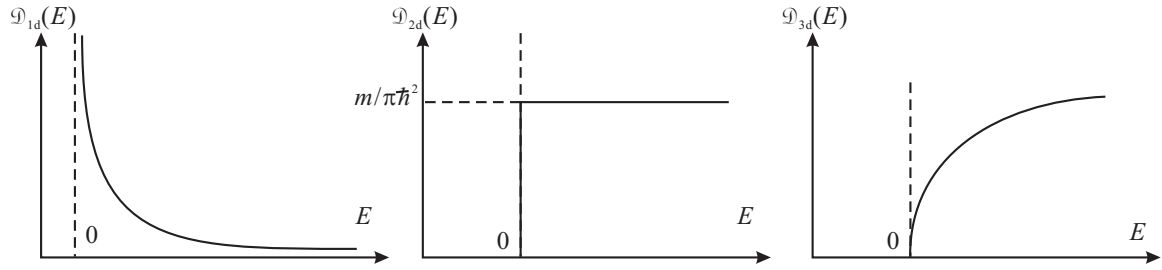


図 2.5 式 (2.14) で表される 1 次元から 3 次元までの状態密度について模式的に示したもの。

$E + dE$ との間にある体積当たりの状態数を dE で割ったものは k 空間での半径 k の d 次元球の体積を $V_d(k)$ と書いて

$$\mathcal{D}(E) = \frac{1}{L^d} \left(\frac{L}{2\pi} \right)^d \frac{dV_d(k)}{dE} = \frac{1}{(2\pi)^d} \frac{dV_d(k)}{dk} \frac{dk}{dE} = \frac{1}{(2\pi)^d} \frac{m}{\hbar^2} \frac{dV_d(k)}{kdk}$$

で与えられる。この $\mathcal{D}(E)$ のことをエネルギー状態密度という。 $V_1 = 2k$, $V_2 = \pi k^2$, $V_3 = 4\pi k^3/3$ より, スピン自由度 2 も考えて 2 倍すると

$$d = 1 : \mathcal{D}_{1d}^{(0)} = \frac{1}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}}, \quad d = 2 : \mathcal{D}_{2d}^{(0)} = \frac{m}{\pi\hbar^2}, \quad d = 3 : \mathcal{D}_{3d}^{(0)} = \frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E}. \quad (2.14)$$

結晶中バンド電子の場合も, 運動エネルギーの表式に関して有効質量近似が成立するバンドの底や頂上付近では (2.14) の m を有効質量で置き換えて状態密度を表すことができる。そうでない場合は, 定義に戻り, 例えば 3 次元系なら

$$\mathcal{D}(E) = \int_{E(\mathbf{k})=E} \frac{dS_{\mathbf{k}}}{(2\pi)^3} \frac{2}{\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})} \quad (2.15)$$

を計算する。積分は k 空間の $E(\mathbf{k}) = E$ の面上で行う。

3.5.2 熱平衡分布

電子はフェルミオンで 1 つの状態を 1 個の電子が占有し, その温度 T での分布はフェルミ分布関数

$$f_F(E) = \frac{1}{\exp((E - E_F)/k_B T) + 1} \quad (2.16)$$

で表される。 E_F はフェルミエネルギー, k_B はボルツマン定数である。

有限温度で (2.16) に従い, 電子・正孔がどのように分布するかを見る。 $E \sim E + dE$ 間に存在する電子・正孔の数は, それぞれ

$$g_e(E)dE = \mathcal{D}_e(E)f(E)dE, \quad (2.17a)$$

$$g_h(E)dE = \mathcal{D}_h(E)[1 - f(E)]dE \equiv \mathcal{D}_h(E)f_h(E)dE \quad (2.17b)$$

である。ここで, 正孔の分布関数

$$f_h(E) = 1 - f(E) = \frac{1}{1 + \exp(E_F - E)/k_B T)} \quad (2.18)$$

を導入した (図 2.6(c))。状態密度については, 伝導帯の底と価電子帯の頂上について分散関係を有効質量を持つ自由電子で近似すると (2.14) より,

$$\mathcal{D}_e(E) = \frac{\sqrt{2m_e^*3}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E - E_c} \quad (\text{伝導帯}), \quad (2.19a)$$

$$\mathcal{D}_h(E) = \frac{\sqrt{2m_h^*3}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E_v - E} \quad (\text{価電子帯}) \quad (2.19b)$$

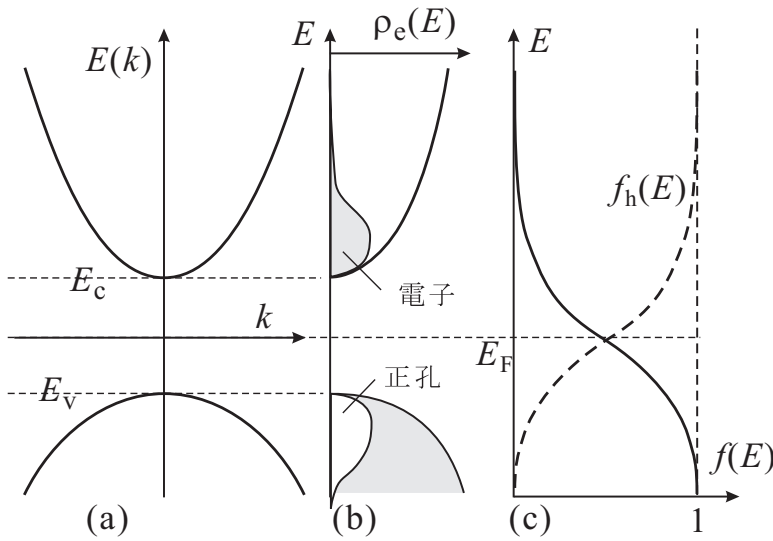


図 2.6 (a) 伝導帯，価電子帯の模式図．(b)(a) に対応するエネルギー状態密度．電子・正孔の分布 $n(E)$ (グレー)， $p(E)$ (白抜き) を同時に示している．(c) 電子の分布関数 $f(E)$ (実線) と正孔の分布関数 $f_h(E)$ (破線) を模式的に示した．

と書くことができる．ここで， E_c ， E_v は図 2.6(a) に示したように，それぞれ伝導帯の底，価電子帯の頂上の位置である．

以上から，有限温度での電子と正孔の分布は図 2.6(b) のようになり，伝導帯中の電子の総数 n ，価電子帯中の正孔の総数 p は，

$$n = \int_{E_c}^{\infty} g_e(E) dE = \frac{\sqrt{2m_e^*3}}{\pi^2 \hbar^3} \int_{E_c}^{\infty} \frac{\sqrt{E - E_c} dE}{1 + \exp(E - E_F)/k_B T}, \quad (2.20a)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} g_h(E) dE = \frac{\sqrt{2m_h^*3}}{\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{E_v} \frac{\sqrt{E_v - E} dE}{1 + \exp(E_F - E)/k_B T} \quad (2.20b)$$

と表される． $f_F(E) \ll 1 (E \geq E_c)$ ， $f_h(E) \ll 1 (E \leq E_v)$ の場合，

$$f_F(E) \sim \exp(E_F - E)/k_B T, \quad f_h(E) \sim \exp(E - E_F)/k_B T \quad (2.21)$$

とマックスウェル (Maxwell) 分布で近似し， $x = (E - E_F)/k_B T$ として定積分の公式

$$\int_0^{\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx = \sqrt{\pi}/2$$

を適用することで，

$$n = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_F - E_c}{k_B T}\right) \equiv N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{k_B T}\right), \quad (2.22a)$$

$$p = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi \hbar} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_v - E_F}{k_B T}\right) \equiv N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{k_B T}\right) \quad (2.22b)$$

が得られる． N_c ， N_v は E_c ， E_v にこの数の状態があるとした時に n ， p を与える数であり，有効状態密度と呼ばれる．(2.20a)，(2.20b) より

$$np = N_c N_v \exp\left(\frac{E_v - E_c}{k_B T}\right) = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (2.23)$$

である．禁制帯の幅 $E_g \equiv E_c - E_v$ はエネルギーギャップと呼ばれ，半導体物理を考える上で最も重要な量の 1 つである．真性半導体においては電荷を持っているのは電子・正孔だけであるから，電気的中性条件より $n = p$ ，従って

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{N_v}{N_c} = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3k_B T}{4} \ln \frac{m_h}{m_e} \quad (2.24)$$

によって E_F の位置が与えられ，低温では第 2 項は小さく， E_F はバンドギャップ中央付近に来る．

参考文献

- [1] Y. Shimada *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 046806 (2003), *ibid.* **94**, 057408 (2005).
- [2] 日本物理学会編 「半導体超格子の物理と応用」(培風館, 1984) また絶版本で恐縮だが, この本の刊行時にはまだ観測されていなかった超格子中のプロッホ振動について, 色々と理論的考察がされている.