

# 半導体 第3回

勝本信吾  
東京大学物性研究所

2013年4月23日

## 3.6 不純物状態

初回の講義で、半導体を特徴づけるものは構造敏感性であることを述べた。構造敏感の代表的な現象が、少量の不純物によりキャリア数が変化し、電気伝導に劇的な変化をもたらす、その他、光学特性や化学的な性質まで変化する。本節で、半導体中の「浅い」不純物の状態について考える。ここで、「浅い」「深い」というのは不純物周りの局在状態のエネルギー準位が伝導帯あるいは価電子帯からどの程度離れているか、を定性的に示す言葉である。まずは、結晶中に緩やかなポテンシャルの変調が加わった場合を考える。

### 3.6.1 包絡関数, 有効質量近似

結晶の一電子ハミルトニアン  $\mathcal{H}_0 = \hat{T} + V(\mathbf{r})$  に結晶格子に比べて緩やかに変化するポテンシャル  $U(\mathbf{r})$  が加わった状態を考え、その固有状態を  $\eta(\mathbf{r})$  と書く。

$$[\mathcal{H}_0 + U(\mathbf{r})]\eta(\mathbf{r}) = E\eta(\mathbf{r}). \quad (3.1)$$

系は周期並進対称性を失っているから、 $\eta(\mathbf{r})$  はブロッホ波動関数  $|n, \mathbf{k}\rangle$  そのものではないが、ブロッホ関数系の完全性より  $\eta(\mathbf{r})$  を展開することができる。

$$\eta(\mathbf{r}) = \sum_{n, \mathbf{k}} f(n, \mathbf{k}) |n, \mathbf{k}\rangle. \quad (3.2)$$

(3.1) へ代入して、 $\langle n', \mathbf{k}' |$  で内積を取ると、

$$[E_0(n', \mathbf{k}') - E]f(n', \mathbf{k}') + \sum_{n, \mathbf{k}} \langle n', \mathbf{k}' | U | n, \mathbf{k} \rangle f(n, \mathbf{k}) = 0 \quad (3.3)$$

が得られる。左辺第2項は  $|n, \mathbf{k}\rangle \rightarrow |n', \mathbf{k}'\rangle$  の散乱を表す。付録Cの(C.5)より、この項は  $U_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} \delta_{n'n}$  と評価される。 $U_q$  の定義は(C.3)で、 $U(\mathbf{r})$  のフーリエ変換である。この評価の意味するところを見ると、 $\delta_{n'n}$  の項は、バンド間の散乱がないことを示している。これは、 $U(\mathbf{r})$  の空間傾斜が緩いことを考えると、ブロッホ関数(1.5)の中で、空間変化が格子周期程度で激しい  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  への変調は小さく、 $u_{n\mathbf{k}}$  の直交性からバンド間散乱が生じないことが言える。また、主な係数が  $U_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}$  のみ残る、ということは、やはり(1.5)の中で平面波部分  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$  のみを考えたことになっている。これは、 $u_{n\mathbf{k}}$  の部分に生じる変化として逆格子ベクトル分だけフーリエ成分がシフトするウムクラップ散乱(Umklapp scattering)が、原理的には可能であるが、この  $U(\mathbf{r})$  による散乱ではそれが生じないこと、を意味している。以上より、

$$[E_0(n', \mathbf{k}') - E]f(n', \mathbf{k}') + \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} f(n', \mathbf{k}) = 0. \quad (3.4)$$

(3.2) の和で、 $k \sim 0$  付近のゆっくり変化する項のみ考えるとすると、(1.4) の形から  $u_{\mathbf{k}}$  は  $k$  に強く依存しない。そこで、 $|n, \mathbf{k}\rangle = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  の中を  $u_0(\mathbf{r})$  にして和の外へくくり出す。今、バンド間の混じりを無視しており、各バンドについて書くと、

$$\eta_n(\mathbf{r}) = u_{n0} \sum_{\mathbf{k}} f(n, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = u_{n0} f_n(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

となつて、 $\eta_n(\mathbf{r})$  は格子周期関数  $u_{n0}$  と、ブロッホ関数の展開係数  $f(n, \mathbf{k})$  を逆フーリエ変換して緩やかな実空間関数にした  $f_n(\mathbf{r})$  の積となる。  $f_n(\mathbf{r})$  は包絡関数 (envelope function) と呼ばれ、ブロッホ関数の平面波部分  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$  を一般化したものと考えることができる。すなわち、 $\mathbf{k}$  についての和をとることで平面波から、結晶格子に比べて緩やかに変化する局在状態を作り出すこともできる。

(3.4) で、 $n'$  を略して書き、有効質量は等方的で  $m^*$  であるとする、

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{k}'^2}{2m^*} f(\mathbf{k}') + \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} f(\mathbf{k}') = E f(\mathbf{k}') \quad (3.6)$$

となるが、これを左辺第 2 項が畳み込みになることに注意しながら逆フーリエ変換して実空間の方程式にすると、

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} + U(\mathbf{r}) \right] f(\mathbf{r}) = E f(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

となり、有効質量を持った粒子がポテンシャル  $U(\mathbf{r})$  を持って運動する場合の Schrödinger 方程式に帰着した。

以上は、結晶中に空間の並進対称性を破るポテンシャルを導入した場合でも、その空間変化が緩やかであれば、有効質量を持った粒子の描像が成立することを示している。包絡関数を有効質量を持つ粒子の波動関数のようにみなすことを有効質量近似 (effective mass approximation) と呼ぶ。これは、ブロッホ振動のところでも見たように、運動方程式から導入した有効質量が空間的にある程度局在した波束にも適用可能であることから、自然な結果である。また、空間にかかった電場が格子ポテンシャルに比べて十分緩やかであれば有効質量とバンドギャップ、すなわちバンド構造を保った状態でバンドを空間的に傾ける、半導体工学の議論で良く使用される一種のリジッドバンド模型 (rigid band model) が成立することも示している。

### 3.6.2 ドナーとアクセプタ

IV 族元素半導体である Si 中の 1 個の Si 原子を V 族原子の P で置換したとする。Si のエネルギーバンドの成り立ちについては後の講義で述べるが、Si は  $sp^3$  複合軌道による共有結合が主に格子を形成しており、P 原子も同様な化学結合で結晶中に存在しているとすると、原子核の正電荷が  $+e$  だけ余分である。あるいは P 原子の最外殻電子が 1 個余ってしまう。このため、P 原子は結晶中で正電荷  $+e$  を持った電荷中心として働く。これは、伝導電子から見ると、前節の局在ポテンシャル  $U(\mathbf{r})$  が生じたことになり、これが緩やかであれば (3.7) が成立して、比較的「浅い」束縛状態ができることが期待される。<sup>\*1</sup>このように、伝導帯端のすぐ下に束縛エネルギー準位を作り、熱エネルギーによってイオン化して伝導帯に電子を放出するような不純物をドナー (donor) と呼ぶ。

III	IV	V
${}_5\text{B}$ $2s^2 2p$	${}_6\text{C}$ $2s^2 2p^2$	${}_7\text{N}$ $2s^2 2p^3$
${}_{13}\text{Al}$ $3s^2 3p$	${}_{14}\text{Si}$ $3s^2 3p^2$	${}_{15}\text{P}$ $3s^2 3p^3$

これに対して同じ Si で Si 原子を B で置換すると、今度は本来の B には電子が足りないため、共有結合を作ると原子核の電荷が  $-e$  となり、電子の不足状態、すなわち価電子帯端のすぐ上に正孔の局在状態が生じる。これも、熱活性化により価電子帯の電子を吸収して価電子帯に正孔を放出する。このような不純物をアクセプター (acceptor) と呼ぶ。

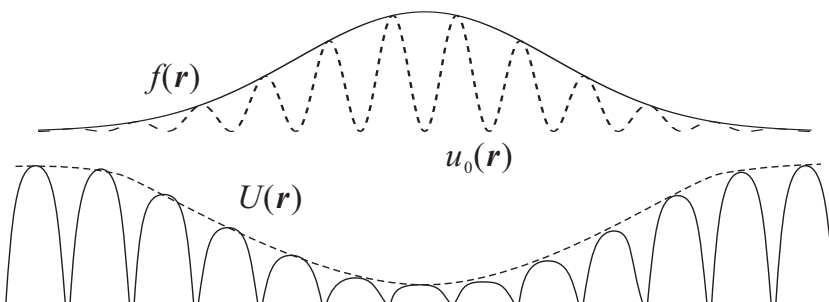


図 3.1 包絡関数のイメージ図。下側に示したのが格子周期ポテンシャルに何らかの原因により緩やかに変化するポテンシャル  $U(\mathbf{r})$  が重畳されている様子。上は、このポテンシャルによって格子周期波動関数  $u_0(\mathbf{r})$  が変調され、包絡関数  $f(\mathbf{r})$  の形に局在している様子を示す。

<sup>\*1</sup> Si:P (Si に P 不純物を微量混入したもの、という意味でこのような記号を使う) の場合は、イオン化エネルギーは 45meV とそれほど小さくなく、有効質量近似による理論値 29meV よりもかなり大きくなっている (すなわち、有効質量近似がその程度しか成立しない)。

半導体は一般に価電子の分極によって比較的大きな誘電率を持っており、この不純物引力ポテンシャルは、この誘電率-価電子による遮蔽-により、真空中に比べてかなり弱くなる。従って不純物束縛状態の束縛エネルギーは水素原子に比べて小さく、多くの場合空間的にはいくつかの単位胞に広がった状態となり、有効質量近似が比較的良く適用できる。有効質量近似の良し悪しは、有効質量の値自身にも関係しており、母体の半導体や不純物により様々である。不純物位置に原点を取ると、 $U(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon r$  であるから有効質量方程式は

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \right] f(\mathbf{r}) = E f(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

である。有効質量  $m^*$  と比誘電率  $\epsilon$  以外は水素原子問題と同形であり、水素原子の結果を応用できる。

$$Ry^* = \frac{e^2 m^*}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 \hbar^2} = \frac{m^*}{m} \frac{1}{\epsilon^2} Ry, \quad a_B^* = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m^* e^2} = \frac{m}{m^*} \epsilon a_B \quad (3.9)$$

は、それぞれ有効リュードベリ (Rydberg) 定数、有効ボア半径である。

上記のように、有効質量近似の良し悪しは半導体によってかなり異なり、Si の場合、有効質量が比較的大きいと、伝導帯の底が 6 つに別れて存在している (後述) などの問題があり、必ずしも近似がよしくない。これに対して、GaAs の場合、 $\Gamma$  点 (逆格子空間で  $k = 0$  に相当する点) 極小では  $\epsilon \approx 11.5$ ,  $m^* \approx 0.067m$  であるから、 $a_B^* = 172a_B = 91\text{\AA}$  となり、格子定数  $5.65\text{\AA}$  に比して十分に大きく有効質量近似が良く、 $Ry^* = 5.04 \times 10^{-4} Ry = 5.53 \times 10^3 \text{m}^{-1}$  より、 $1s$  状態の束縛エネルギーは、 $6.9\text{meV}$  と大変小さくなる。実験でも  $6\text{meV}$  前後の束縛エネルギーが得られており、近似の良さを実証している。

### 3.7 ドーピングとキャリア分布

#### 3.7.1 ドーピングと半導体の型

不純物を意図的に半導体中に分散させることを、ドーピング (ドープする) と言う。ドープされる側の半導体を母体、ホスト、などと呼ぶ。ドナーを一様濃度  $N_D$  でドープした場合を考える。絶対零度では基底状態でドナーからの放出電子はすべてドナー自身に束縛されているが<sup>\*2</sup>、有限温度では一部伝導帯へ励起されている。その濃度を  $n$ 、ドナーに束縛された電子濃度を  $n_D$ 、とすると、電気的中性条件より  $n + n_D = N_D$  である。ヘルムホルツ自由エネルギー  $F = U - TS$  は、 $n_D$  個の電子を  $N_D$  の状態に割り振る場合の数  $W$  を考え、 $S = k_B \ln W$  より

$$F = E_D n_D - k_B T \ln \left[ 2^{n_D} \frac{N_D!}{n_D!(N_D - n_D)!} \right].$$

$E_D$  は伝導帯から測定したドナーの束縛準位位置、 $2^{n_D}$  はスピン自由度の縮退によるものである。局在電子間のクーロン反発により、2 個の電子が縮退状態を占めることはないとした。スターリングの近似  $\ln N! \sim N \ln N - N$  を用いると化学ポテンシャル (フェルミ準位) は

$$\mu = E_F = \frac{\partial F}{\partial n_D} = E_D - k_B T \ln \left[ \frac{2(N_D - n_D)}{n_D} \right] \quad (3.10)$$

で与えられるから、

$$n_D = N_D \left[ 1 + \frac{1}{2} \exp \left( \frac{E_D - E_F}{k_B T} \right) \right]^{-1} \quad (3.11)$$

が得られる。指数関数前の係数  $1/2$  はスピン縮退のためについた。同様に、一様なアクセプター濃度  $N_A$  が存在する場合のアクセプターに束縛されている電子濃度  $n_A$  は

$$n_A = N_A \left[ 1 + 2 \exp \left( \frac{E_A - E_F}{k_B T} \right) \right]^{-1} \quad (3.12)$$

となって係数は  $1/2$  の代わりに  $2$  となるが、アクセプターを正孔が占有する濃度  $p_A = N_A - n_A$  は  $n_D$  と対称形で係数も  $1/2$  である。

(3.10) より、ドナーだけをドープした場合、 $T \rightarrow 0$  で  $E_F$  は  $E_D$  の位置に来る。前節の有効質量近似が成立する浅いドナーの場合、 $E_D$  はバンドギャップ  $E_g$  に比べてずっと小さい。従って (3.11) より、有限温度では真性半導体

<sup>\*2</sup> ただし、後述の縮退半導体では以下の統計的議論は成立しない。

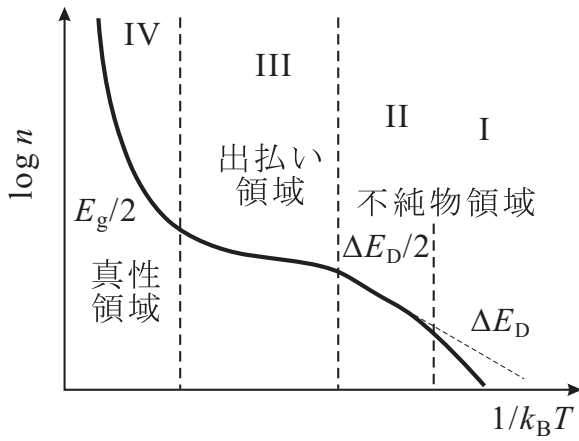


図 3.2 補償のある n 型半導体の電子濃度  $n$  の 4 つの特徴的な温度領域の温度依存性を模式的に示したもの。

の場合に比べて電子濃度  $n$  が遙かに大きくなる．このような半導体を n 型半導体と呼ぶ．同様に，アクセプターをドーピングした場合，正孔濃度  $p$  が上昇する．これを p 型半導体と呼ぶ．ドナー，アクセプターが同時に存在する場合， $N_D \gg N_A$  であれば電子が優勢で n 型， $N_D \ll N_A$  なら p 型となる．この場合，n 型であれば，ドナーから供給した電子の一部はアクセプターに捉えられ，ほぼすべてのアクセプターはイオン化する．p 型では逆が生じ，このような状態を「補償されている」と言う．

### 3.7.2 多数キャリア，少数キャリア

ドナー，アクセプターが存在する場合でも式 (2.22a,b) は成立するので，これらを連立させることで  $n, p$  と  $E_F$  とを求めることができる．また， $n, p$  が求められた後で， $E_F$  を得るための便利な近似式として

$$E_F \approx E_C + k_B T \left[ \ln \left( \frac{n}{N_C} \right) + 2^{-3/2} \left( \frac{n}{N_C} \right) \right], \quad (3.13a)$$

$$E_F \approx E_V - k_B T \left[ \ln \left( \frac{p}{N_V} \right) + 2^{-3/2} \left( \frac{p}{N_V} \right) \right] \quad (3.13b)$$

が与えられている．(3.11)，(3.12) が成立する領域では，最後の項は省略できる．

補償のある n 型半導体の場合， $p, n_A$  は無視できるので電気的中性条件は

$$n + N_A = N_D - n_D \quad (3.14)$$

となる．式 (3.11) を代入すると，

$$\frac{n + N_A}{N_D - N_A - n} = \frac{1}{2} \exp \left( \frac{E_D - E_F}{k_B T} \right) \quad (3.15)$$

となる．式 (2.22) はドーピングがある場合でも ( $E_F$  が移動するだけで) 成立するので上式に辺々かけると，

$$\frac{n(n + N_A)}{N_D - N_A - n} = \frac{1}{2} N_C \exp \left( -\frac{\Delta E_D}{k_B T} \right), \quad \Delta E_D \equiv E_C - E_D \quad (3.16)$$

が得られる．

半導体方程式 (2.23) を思い出すと， $np$  の積はドーピングに依らないのでドーピングによって一方の濃度が増えれば，他方は減少する． $N_D \gg N_A$  の n 型半導体の場合， $n$  が  $p$  に比べて圧倒的に多くなる．この時，電子を多数キャリア (majority carrier) 正孔を少数キャリア (minority carrier) と呼ぶ．p 型では当然逆になる．

### 3.7.3 キャリア濃度の温度依存性

式 (3.16) で表される  $n$  の温度依存性は，大きく以下の 4 つの領域に分けて考えることができる．

1. 不純物領域 I: 補償のある半導体で温度が非常に低い領域で， $n \ll N_A \ll N_D$  の場合，

$$n \approx \frac{N_D N_C}{2 N_A} \exp \left( -\frac{\Delta E_D}{k_B T} \right). \quad (3.17)$$

すなわち,  $\Delta E_D$  を活性化エネルギーとする活性化型でキャリア濃度は減少する.

2. 不純物領域 II: やや温度が上がり  $N_A \ll n \ll N_D$  の場合,

$$n \approx \left( \frac{N_c N_D}{2} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{\Delta E_D}{2k_B T} \right). \quad (3.18)$$

すなわち, 活性化エネルギーが不純物領域 I の半分になる.

3. 出払い領域:  $k_B T > \Delta E_D$  まで温度が上昇すると, 式 (3.16) の指数関数部分がほぼ定数 ( $\sim 1$ ) となり,

$$n \approx N_D - N_A \quad (3.19)$$

で, ドナーからは電子がほとんどすべて「出払い」, 補償された分を除いて伝導帯にキャリアとして分布する.

4. 真性領域: 更に高温となり, 価電子帯から伝導帯への励起が  $N_D$  に比べて無視できなくなると, キャリア濃度が式 (2.20), (2.24) で表される真性半導体に漸近する.

## 4 電気伝導

電気伝導は光応答と並ぶ重要な応答現象である. 何らかの摂動, あるいは大きな外力に対する応答であるから, その度合はともかくとして必然的に非平衡を扱うことになる. ここでは線形応答のしかも古典的な場合の非常に基礎的な部分を眺めておく. 量子輸送に関しては更に後の講義で述べる.

### 4.1 古典的電気伝導

電場が印加された時のキャリアの動きとしては, これまでプロッホ振動について考えた. この時, キャリアは波動として散乱を受けずコヒーレントに伝播すると考えた. 現実には, 通常は半導体中のキャリアは様々な要因により頻繁な散乱を受け, このため空間的には局在した古典的粒子のようにふるまう, という描像が多くの場合成立する. ここではこのような伝導について考える.

#### 4.1.1 ボルツマン方程式とドルーデ伝導度

古典的な同一多粒子力学系を  $r$  と  $p$  の 6 次元位相空間 (phase space) 内の点の集合として表し, 時刻  $t$  に位相空間位置  $(r, p)$  の微小体積  $drdp$  内に含まれる粒子数の全体に対する割合を  $f(r, p, t)drdp$  と表す.  $f$  は「分布関数」(distribution function) と呼ばれ, 定義より全位相空間での積分は 1 である. 平衡状態あるいは定常状態では  $f$  の時間変化はゼロであるが, 定常でない状態では外力がなくても時間変化がある. これを  $\partial f / \partial t$  とする. 今, 粒子系に一樣な力  $F$  を加えると, 粒子質量を  $m$  として

$$dr/dt = p/m, \quad F = dp/dt.$$

位相空間内での粒子の散乱による飛び移りがなければ,  $(r, p)$  の微小体積  $drdp$  内の粒子は位相空間内で上記運動方程式に従い平行にシフトさせられるため, これらに「目を合わせて」動かすと, 分布関数の変化はほとんどない.

$$f(r + (p/m)dt, p + Fdt, t + dt) = f(r, p, t).$$

(粒子の実空間運動による時間変化はあるが, これは最初の項の  $dt$  の 1 次の項で補償されており,  $dt$  の 1 次の範囲では上記等式が成立する.) ここで, 散乱を考えると, 散乱によりこの微小体積への粒子の出入りが生じ, これが分布関数の変化となるこれを  $(\partial f / \partial t)_c dt$  と書こう. すなわち,

$$f\left(r + \frac{p}{m}dt, p + Fdt, t + dt\right) - f(r, p, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c dt.$$

左辺も  $dt$  の 1 次まで取ることで, 次のボルツマン方程式 (Boltzmann equation) が得られる.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{p}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial r} + F \cdot \frac{\partial f}{\partial p} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c. \quad (3.20)$$

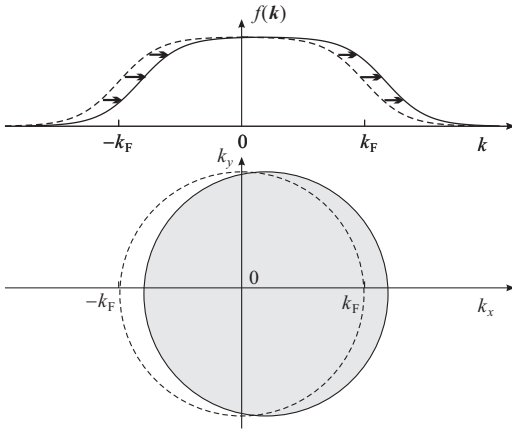


図 3.3 フェルミ縮退した電子気体が、電場等により加速され波数空間において分布  $f(\mathbf{k})$  が平衡位置 (破線) から小さな矢印のようにシフトしている様子を模式的に示したもの。下図は 2次元波数空間で「フェルミ円」がずれる様子。現実の系に対してずれ等が強調されている。

$(\partial f / \partial t)_c dt$  は衝突項 (collision term) と呼ばれるが、その最も簡単な近似は、定数の緩和時間  $\tau$  を考え、熱平衡の分布関数  $f_0$  へ向かってこれで緩和する、とする緩和時間近似 (relaxation time approximation) で、次のように置く。

$$(\partial f / \partial t)_c = -(f - f_0) / \tau. \quad (3.21)$$

また、この粒子系で  $p$  空間、あるいは  $r$  空間において  $f_0$  からの何らかのずれ (偏り) が生じることで「流れ」(電子系の場合電流) が生じる。 $p$  空間の場合をドリフト電流 (drift current)、 $r$  空間の場合を拡散電流 (diffusion current) と呼ぶ。

まず、ドリフト電流を考え  $r$  空間で一様な系に一様電場  $\mathbf{E}$  がかった状態を考える。 $r$  依存性を落として

$$-e\mathbf{E} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad \text{すなわち} \quad f = f_0 + e\tau\mathbf{E} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}}$$

とする。第一近似で右辺第 2 項の  $f$  を  $f_0$  で置換すると、

$$f \approx f_0 + e\tau\mathbf{E} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} \approx f_0(\mathbf{p} + e\tau\mathbf{E}) \quad (3.22)$$

で、 $f_0$  が  $-e\tau\mathbf{E}$  だけ平行移動する形になっている。系として単純な金属の丸いフェルミ面 (Fermi surface) を持つものを考えると、図 3.3 のように、フェルミ球が力のかかった方向にずれたような状態となる。

電流を求めるためには  $k$  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

$$\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \left( f_0 + e\tau\mathbf{E} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{k}} \right) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar k_x}{m} e\tau\mathcal{E}_x \frac{\partial f_0}{\hbar \partial k_x} = \frac{e\mathcal{E}_x}{m} \int \mathcal{D}(E)\tau(E) \frac{\hbar^2 k_x^2}{m} \frac{\partial f_0}{\partial E} dE \quad (3.23)$$

である。ここで、多くの場合にそうであるように、緩和時間  $\tau$  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。

(3.23) 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。式 (2.19a) より  $\mathcal{D}(E) = A\sqrt{E}$  とすると (バンド端をエネルギーの原点とする)、(3.23) 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

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau(E_F)}{m} \quad (3.24)$$

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。

## 参考文献

- [1] M. Lundstrom, “Fundamentals of Carrier Transport” (Cambridge, 2000).
- [2] N. F. Mott, “Metal-Insulator transitions” (CRC Press, 1990); 和訳：小野嘉之，大槻東巳「金属と非金属の物理」(丸善，1996).
- [3] H. Kamimura and H. Aoki, “The Physics of Interacting Electrons in Disordered Systems” (Oxford, 1990).
- [4] 小野嘉之「金属絶縁体転移」(朝倉書店，2002).
- [5] D. Stauffer and A. Aharony, “Introduction to Percolation Theory” (CRC Press, 1994); 和訳：小田垣孝「パーコレーションの基本原理」(吉岡書店，2001).

## 付録 B：逆格子

1次元の結晶ポテンシャル  $V(x) = V(x + Na)$  を考えると，周期関数であるからフーリエ展開は離散的な級数で良く，

$$V(x) = \sum_n V_n e^{ik_n x}, \quad k_n = n \frac{2\pi}{a}$$

である．この離散波数  $k_n$  が1次元の逆格子 (reciprocal lattice) である．

3次元に拡張すると，

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (\text{B.1})$$

となる．3次元の結晶ポテンシャルは，格子ベクトルに対する並進対称性を満たすから，基本格子ベクトルを  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  として，

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n), \quad \mathbf{r}_n (\text{格子ベクトル}) = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (\text{B.2})$$

$\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$  は3つの任意の整数の組である．(B.1) が (B.2) を満たすための条件は，次のようになる．

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_n = 2\pi m \quad (m \text{ は整数}). \quad (\text{B.3})$$

ここで， $\mathbf{G}$  を格子ベクトルと同様に (あるいは1次元をお手本にして)，基底  $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$  を使って

$$\mathbf{G} = h_1 \mathbf{g}_1 + h_2 \mathbf{g}_2 + h_3 \mathbf{g}_3 \quad (\text{B.4})$$

と表すと， $\mathbf{g}_i$  を

$$\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (\text{B.5})$$

を満たすように取れば，(B.4) の  $\mathbf{G}$  は (B.3) を満たすことが明らかである． $\mathbf{a}_j$  の張る平行6面体の体積  $|\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3| = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$  を  $V_a$  として

$$\mathbf{g}_1 = 2\pi V_a^{-1} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 \quad (\text{B.6})$$

とすれば，これは実際に (B.5) を満たしており，循環式を作れば他の2つも得ることができる．

## 付録 C：散乱行列要素

(3.3) の左辺第2項の散乱項を考える． $|n, \mathbf{k}\rangle$  等に式 (1.5) のブロッホ表式を使うと， $u_{n'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  は格子周期関数であるから，(B.1) のように逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  を使って展開でき，

$$u_{n'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} h_{n'\mathbf{k}'n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (\text{C.1})$$

である．逆変換により係数  $h_{n'k'nk}$  を

$$h_{n'k'nk}(\mathbf{G}) = \int_{\Omega_u} \frac{d^3r}{V_u} e^{-i\mathbf{G}r} u_{n'k'}^*(\mathbf{r}) u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (\text{C.2})$$

と表しておく． $\Omega_u$  は単位胞 (unit cell) 内での積分を表し， $V_u$  は単位胞の体積である．一方， $U(\mathbf{r})$  には周期性がないので，

$$U(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{q} U_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}r} \quad (\text{C.3})$$

とする．まず，(C.1) と (C.3) より

$$\begin{aligned} \langle n', \mathbf{k}' | U | n, \mathbf{k} \rangle &= \int d\mathbf{q} U_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{G}} h_{n'k'nk}(\mathbf{G}) \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}'+\mathbf{q}+\mathbf{G})r} \\ &= \int d\mathbf{q} U_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{G}} h_{n'k'nk}(\mathbf{G}) (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}'+\mathbf{q}+\mathbf{G}) = (2\pi)^3 \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}-\mathbf{G}} h_{n'k'nk}(\mathbf{G}) \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

が得られる．

「緩やかなポテンシャル」という仮定から， $U$  のフーリエ成分  $\mathbf{q}$  として逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  ほど大きなものは含まないはず，すなわち， $\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{G} \ll \mathbf{G}$  で，なおかつ  $U(\mathbf{r})$  による散乱は格子周期ポテンシャルに比べて運動量変化が小さいはずであるから，結局  $\mathbf{G} = \mathbf{0}$  のみ許される．(C.2) より

$$\langle n', \mathbf{k}' | U | n, \mathbf{k} \rangle = U_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} h_{n'k'nk}(\mathbf{0}) = U_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} \int_{\Omega_u} \frac{d^3r}{V_u} u_{n'k'}^*(\mathbf{r}) u_{nk}(\mathbf{r}) \approx U_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} \delta_{n'n}. \quad (\text{C.5})$$

最後の所で， $u_n$  が (1.4) の解で，直交系で単位胞で規格化されており， $\mathbf{k} \approx \mathbf{k}'$  (したがって，規格直交性が適用され，バンド間の混じりが無視される) であるという近似を用いた．

## 付録 D : ワニエ関数

3.6.1 節では，ブロッホ関数で展開する形で有効質量近似を導入した．同じことであるが，ワニエ関数 (Wannier function) を考えることでも有効質量近似を示すことができる．ワニエ関数は前回見た強束縛近似に準ずる形でブロッホ関数の空間変調を扱う．ワニエ関数  $w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  ( $n$  はバンド指数， $\mathbf{R}_i$  は格子ベクトル) と，ブロッホ関数  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  は次のようにフーリエ変換の関係にある．

$$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (\text{D.1a})$$

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (\text{D.1b})$$

また，次の直交関係がある．(いずれも証明は略．)

$$\int d^3r w_{n'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_j) w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \delta_{jj'} \delta_{nn'}. \quad (\text{D.2})$$

$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  がサイト  $\mathbf{R}_i$  に局在した関数であることは，(D.1a) のブロッホ関数で格子周期部分  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  が  $\mathbf{k}$  に依存しないと近似すると，

$$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = N^{-1/2} u_{n0}(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)}$$

であるから， $\mathbf{k}$  についての和を取れば， $\mathbf{r} = \mathbf{R}_i$  付近に局在していることがわかる．

(3.1) の問題を考える． $\eta(\mathbf{r})$  を今度はワニエ関数で展開し，

$$\eta(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_j F(\mathbf{R}_j) w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (\text{D.3})$$



とする．簡単のためバンド指数は落とした．プロット関数の場合と全く同じに (3.1) へ代入して  $w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$  との内積を取る．

$$\sum_j \int d^3r w^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) [\mathcal{H}_0 + U(\mathbf{r}) - E] F(\mathbf{R}_j) w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \quad (\text{D.4})$$

[ ] の中で， $U(\mathbf{r})$  の空間依存性は緩やかであるとして積分の外に出すと，第 3 項と合わせて  $[U(\mathbf{R}_l) - E]F(\mathbf{R}_l)$  となる． $\mathcal{H}_0$  の項は (D.1a) を用いて

$$\begin{aligned} \sum_j \int d^3r w^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \mathcal{H}_0 F(\mathbf{R}_j) w(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) &= \sum_{j, \mathbf{k}, \mathbf{k}'} N^{-1} F(\mathbf{R}_j) e^{i(\mathbf{k}'\mathbf{R}_l - \mathbf{k}\mathbf{R}_j)} \int \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \mathcal{H}_0 \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{j, \mathbf{k}} N^{-1} F(\mathbf{R}_j) E_0(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_j)} = \sum_{m, \mathbf{k}} N^{-1} F(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m) E_0(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_m}. \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

分散関係  $E_0(\mathbf{k})$  は逆格子周期関数であるから，格子ベクトルでフーリエ級数展開でき，

$$E_0(\mathbf{k}) = \sum_j A(\mathbf{R}_j) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_j}. \quad (\text{D.6})$$

これを (D.5) へ代入して

$$\begin{aligned} (\text{D.5}) &= \sum_{m, j, \mathbf{k}} N^{-1} F(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m) A(\mathbf{R}_j) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_j)} \\ &= \sum_{k, j} N^{-1} F(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m) A(\mathbf{R}_j) N \delta_{\mathbf{R}_m \mathbf{R}_j} = \sum_m A(\mathbf{R}_m) F(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m). \end{aligned}$$

空間の並進運動生成演算子  $\exp(\mathbf{r} \cdot \nabla)$  を使って  $F(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m) = \exp(-\mathbf{R}_m \cdot \nabla) F(\mathbf{R}_l)$  として上式に代入すると，

$$(\text{D.5}) = \sum_m A(\mathbf{R}_m) \exp(-\mathbf{R}_m \cdot \nabla) F(\mathbf{R}_l). \quad (\text{D.7})$$

上式で  $F(\mathbf{R}_l)$  に演算子として掛かっている部分は，形式的に式 (D.6) で  $\mathbf{k} \rightarrow -i\nabla$  としたものである．すなわち，

$$(\text{D.5}) = E_0(-i\nabla) F(\mathbf{R}_l). \quad (\text{D.8})$$

以上の結果を，式 (D.4) に書き戻すと

$$[E_0(-i\nabla) + U(\mathbf{R}_l)] F(\mathbf{R}_l) = E F(\mathbf{R}_l) \quad (\text{D.9})$$

となる．有効質量  $m^*$  を用いて  $E_0$  が  $\hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m^*$  と書け，格子ベクトル  $\mathbf{R}_l$  を連続変数  $\mathbf{r}$  で置き換える近似を行うと，

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} + U(\mathbf{r}) \right] F(\mathbf{r}) = E F(\mathbf{r}) \quad (\text{D.10})$$

となって，(3.7) と同型の Schrödinger 方程式が得られた．