

# 半導体 第6回

勝本信吾  
東京大学物性研究所

2013年5月21日

## 7.2.3 k-p 摂動法

バンド端付近の精度の高い計算には k-p 摂動法が適している。ただし、経験的擬ポテンシャル法が、極めて少ないパラメータから簡単な計算でバンドを求めることができるのに対し、k-p の計算は、精度を高くするためには考慮するバンド数を増やしていく必要があり、増やす度に行列の次数が上がって計算規模は大きくなる。

k-p 摂動の基本は、第1回の講義で提示した式 (1.4) である。すなわち、プロック関数  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  を元の周期ポテンシャル Schrödinger 方程式に代入して得られる  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  の条件式である。1次元の (1.4) を、3次元系について書き直すと、

$$\left[ -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m_0} - i\frac{\hbar^2}{m_0}\mathbf{k}\cdot\nabla \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (6.1)$$

が得られる。プロック波数  $\mathbf{k}$  はパラメータ (c 数) で演算子ではない点に注意する。

(6.1) 左辺の括弧内を  $\mathbf{k}$  に依存するハミルトニアン  $\mathcal{H}(\mathbf{k})$  と考え、 $\mathcal{H}_0 \equiv \mathcal{H}(\mathbf{0})$  を無摂動ハミルトニアン、

$$\mathcal{H}'(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m_0} - i\frac{\hbar^2}{m_0}\mathbf{k}\cdot\nabla \quad (6.2)$$

を摂動項として扱う。演算子の項は第2項であり、 $\mathbf{k}\cdot\hat{\mathbf{p}}$  の形をしているのが、命名の所以である。

すなわち、(6.2) は  $\mathbf{k} = 0$  でゼロになるので、この無摂動状態の解 (格子周期ポテンシャル中の格子周期関数) を、何らかの方法で正確に求めることができたとする。この固有関数の集合  $\{u_{j0}(\mathbf{r})\}$  は完全系であるから、

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=0}^{\infty} c_{nj}(\mathbf{k})u_{j0}(\mathbf{r})$$

と展開できる。この  $c_{nj}(\mathbf{k})$  を  $\mathcal{H}'(\mathbf{k})$  に対する摂動論で求めよう、というのが、k-p 摂動法である。

上では、 $\mathbf{k} = 0$  を無摂動点にとったが、k 空間で結晶の対称性が高い点では、7.1 節の空格子点近似で見たように何らかの状態の縮退が生じており、準位間反交差によって  $\partial E/\partial k = 0$  となっているから、ここを起点に  $\mathbf{k} = 0$  ( $\Gamma$  点) の場合と同様、k-p 摂動を行うことができる。このような点の周りでは  $\mathcal{H}'(\mathbf{k})$  は小さく、摂動として扱うことが現実的となる。また、このような点のバンド構造が様々な半導体特有の性質を決定していることが多い。上の展開で現実には無限和を求めることはできないので、問題にしているバンド  $n$  の周りで幾つのバンドを入れて計算するか、そして摂動の次数により精度が決まる。

(a)  $u_{i0}(\mathbf{r})$  に縮退がない場合

$$u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{i0}(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \frac{\langle j|\mathcal{H}'|i\rangle}{E_i - E_j} u_{j0}(\mathbf{r}), \quad E_i(\mathbf{k}) = E_i(0) + \langle i|\mathcal{H}'|i\rangle + \sum_{j \neq i} \frac{|\langle i|\mathcal{H}'|j\rangle|^2}{E_i - E_j} \quad (6.3)$$

が1次摂動の結果として得られる。ただし、 $|u_{i0}(\mathbf{r})\rangle$  を  $|i\rangle$  と略記した。 $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$ 、 $\langle i|\nabla|i\rangle = 0$  であるから、

$$E_i(\mathbf{k}) = E_i(0) + \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m_0} - \frac{\hbar^4}{m_0^2} \sum_{j \neq i} \frac{\langle i|\mathbf{k}\cdot\nabla|j\rangle\langle j|\mathbf{k}\cdot\nabla|i\rangle}{E_i - E_j}. \quad (6.4)$$

(b)  $u_{i0}(\mathbf{r})$  が縮退している場合  $u_{00}(\mathbf{r})$  が  $n$  重縮退している場合 (他の準位の場合も同様), この準位を直交基底  $u_{00}^j(\mathbf{r})$  ( $j = 1, \dots, n$ ) で表し ( $|0j\rangle$  と略記), 摂動を受けた波動関数を 1 次結合  $|u_{0\mathbf{k}}^i\rangle = \sum_{j=1}^n A_{ij}(\mathbf{k})|0j\rangle$  で近似しよう. これを (6.1) へ代入して  $[\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' - E_0(\mathbf{k})]u_{0\mathbf{k}} = 0$  として,  $|0i\rangle$  との内積を取ると,

$$\sum_{j=1}^n A_{ij}(\mathbf{k})[\langle 0i|\mathcal{H}_0|0j\rangle + \langle 0i|\mathcal{H}'_0|0j\rangle - \langle 0i|E_0(\mathbf{k})|0j\rangle] = \sum_{j=1}^n A_{ij}(\mathbf{k})[\langle 0i|\mathcal{H}'|0j\rangle + (E_0 - E_0(\mathbf{k}))\delta_{ij}] = 0 \quad (6.5)$$

であるから, 自明でない解が存在するための条件は永年方程式

$$|\langle 0i|\mathcal{H}'|0j\rangle + (E_0 - E_0(\mathbf{k}))\delta_{ij}| = 0 \quad (6.6)$$

であり, これから分散関係  $E_0(\mathbf{k})$ , また解  $A_{ij}(\mathbf{k})$  から  $\mathbf{k}$  に対応する固有関数系の近似式を得ることができる.

#### 7.2.4 スピン軌道相互作用

スピン軌道相互作用 (spin-orbit interaction) をきちんと導出するには, Dirac 方程式まで戻る必要があり, 時間不足であるので, ここでは, スピン軌道相互作用ハミルトニアンとして

$$\mathcal{H}_{so} = -\frac{\hbar}{4m_0^2c^2}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \times (\nabla V) \quad (6.7)$$

を採用してバンド構造への影響を調べる.  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  はパウリ行列

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (6.8)$$

を要素とするベクトルである. (6.1) に (6.7) を加えて (1.5) を用い,

$$\left[ \frac{p^2}{2m_0} + V + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\pi} + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma} \times \nabla V \right] |n\mathbf{k}\rangle = E_n(\mathbf{k})|n\mathbf{k}\rangle, \quad (6.9)$$

$$\boldsymbol{\pi} \equiv \mathbf{p} + \frac{\hbar}{4mc^2} \boldsymbol{\sigma} \times \nabla V,$$

である. 再びバンド端の基底  $|\nu 0\rangle$  を用いての展開を行う. ただし, 今度はスピン自由度を考慮し,  $|\nu, \sigma\rangle \equiv |\nu 0\rangle \otimes |\sigma\rangle$  として,  $|n\mathbf{k}\rangle = \sum_{\nu', \sigma'} c_{n\nu\sigma} |\nu', \sigma'\rangle$  と展開し,  $\langle \nu, \sigma |$  と内積を取ることによって固有方程式

$$\sum_{\nu', \sigma'} \left\{ \left[ E_{\nu'}(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right] \delta_{\nu\nu'} \delta_{\sigma\sigma'} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{P}_{\sigma\sigma'}^{\nu\nu'} + \Delta_{\sigma\sigma'}^{\nu\nu'} \right\} c_{n\nu'\sigma'} = E_n(\mathbf{k}) c_{n\nu\sigma} \quad (6.10)$$

が得られる. ただし,

$$\mathbf{P}_{\sigma\sigma'}^{\nu\nu'} \equiv \langle \nu\sigma | \boldsymbol{\pi} | \nu'\sigma' \rangle, \quad \Delta_{\sigma\sigma'}^{\nu\nu'} \equiv \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \langle \nu\sigma | [\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma} \times (\nabla V)] | \nu'\sigma' \rangle \quad (6.11)$$

である. 固有値問題を解くことで分散関係が得られる. この表式においてはスピン軌道の部分を省略しても十分良い近似であることが多い. この場合は  $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p}$ ,  $\mathbf{P}_{\sigma\sigma'}^{\nu\nu'} = \delta_{\sigma\sigma'} \mathbf{P}_{\nu\nu'}$  である.

#### 7.2.5 fcc 半導体の $\Gamma$ 点付近波動関数

半経験論的  $k \cdot p$  法では, 固有関数の詳細は未知のまま物理量計算に必要なパラメーターを抽出し, ここに実験値を使う. これらのパラメーターは, 対称性の高い点の周りでは無限積分により多くが零となり計算を容易にするので, 結晶格子及び原子軌道の空間対称性の知見が有用である. 組織的な議論には空間群の知識が有効であるが, 紙数もないためここでは fcc 構造を持つ半導体の例を見ておこう.  $\Gamma$  点周辺のみを考える.

IV 族ダイヤモンド構造および III-V 族閃亜鉛鉱構造 (これら 2 つを DZB 構造と略記) 半導体のブラベー格子は fcc であり, 図 5.10(b) の構造からもわかるように, 化学結合論的には各原子において  $sp^3$  混成軌道を生じて共有結合的に結晶が形成されている. III-V 族では,  $sp^3$  電子配置を取るため各原子がイオン化し, イオン結合性も持つ. 結局

バンドギャップ付近バンド構造に直接影響するのは  $s$  軌道,  $p$  軌道である. DZB 構造では, fcc 1 原子あたり 2 個の原子がある (図 5.10). 図 5.9 で  $Z=2 \times 4=8$  としてみると,  $\Gamma$  点からの距離  $\sqrt{3}$  付近の縮退点でフェルミ準位付近にギャップが開くことがわかる.

原子核近傍では  $|s\rangle$  類似の角度依存性を持ち, 並進対称性を持つ関数  $|S\rangle$  を考える. 具体的には,  $s$  軌道そのもの  $|s\rangle$  の線形結合 (linear combination of atomic orbitals) を取って

$$|u_s\rangle = \sum_{i,\beta} a_{i\beta} |s_{i\beta}\rangle$$

のようにする. ここで,  $i$  は単位胞の指数,  $\beta$  は擬ポテンシャルの時に見たように, 単位胞内の原子の指数である. 上式は, 結晶の並進対称性は満たしているが, 結晶ポテンシャルに対する Schrödinger 方程式には従っていない. そこで, 上式で  $s$  軌道の回転対称性は保ったまま  $|s\rangle$  の形を変化させることで,  $|u_s\rangle$  が Schrödinger 方程式に従うようにできる, と考える. このように変化させた LCAO 波動関数を  $|S\rangle$  と書き,

$$\mathcal{H}_0 |S\rangle = \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \right] |S\rangle = E_c |S\rangle \quad (6.12)$$

を満たすことを要請する. 全く同様に,  $|p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle$  類似の並進対称関数  $|X\rangle, |Y\rangle, |Z\rangle$  を考える.  $\Gamma$  点では, 伝導帯の底付近は  $s$  軌道, 価電子帯の頂上付近は  $p$  軌道からできているので, これらの関数について無摂動 ( $k=0, \Gamma$  点) の方程式,

$$\mathcal{H}_0 |\zeta\rangle = \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \right] |\zeta\rangle = E_b |\zeta\rangle \quad (6.13)$$

( $\zeta = S, X, Y, Z$  で,  $E_b$  は  $\zeta = S$  に対し伝導帯の底で  $E_c$ , それ以外に対し価電子帯の頂上で  $E_v$ ) を満たすことを要請する. 本当にこのようにできるのかどうかを疑問に思われると思うが, 実は, 空格子近似で  $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$  を中心とするパラボラが縮退している点の周りでは, 対称性の議論から上記  $s$  軌道,  $p$  軌道 3 種と同じ角度依存性の軌道を適用して良いことがわかっている\*1.

スピン軌道相互作用を考える際の便宜のため, 縮退している  $|X\rangle, |Y\rangle, |Z\rangle$  について, 角運動量固有関数  $|p_{+1}\rangle, |p_0\rangle, |p_{-1}\rangle$  に相当する,

$$|+\rangle \equiv (|X\rangle + i|Y\rangle)/\sqrt{2}, \quad |0\rangle \equiv |Z\rangle, \quad |-\rangle \equiv (|X\rangle - i|Y\rangle)/\sqrt{2}$$

を基底に取り直す. 以上軌道部分の 4 つと, スピン部分の  $\uparrow, \downarrow$  の 2 基底の直積で全部で 8 つの基底を用い, 縮退・スピン軌道相互作用を考慮した  $k \cdot p$  摂動計算を行う.

$|nk\rangle$  に対する摂動ハミルトニアンを

$$\mathcal{H}' + \mathcal{H}_{\text{SO}} = -i \frac{\hbar^2}{m_0} \mathbf{k} \cdot \nabla - \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p} \times \nabla V) \quad (6.14)$$

と取る. (6.9) から高次の項を落として  $\pi = \mathbf{p}$  とした. また,  $|S\rangle, |X\rangle$  等の間での行列要素は

$$P \equiv \frac{\hbar}{m_0} \langle S | p_x | X \rangle = \frac{\hbar}{m_0} \langle S | p_y | Y \rangle = \frac{\hbar}{m_0} \langle S | p_z | Z \rangle, \quad (6.15)$$

$$\Delta \equiv -\frac{3i\hbar}{4m_0^2 c^2} \langle X | [\nabla V \times \mathbf{p}]_y | Z \rangle = (xyz \text{ の循環}) \quad (6.16)$$

およびその共役要素しか存在しないことが原子核周りの対称性からわかる.

$\mathcal{H}'$  の行列要素で零でないものは,

$$\langle S\alpha | \mathcal{H}' | 0\alpha' \rangle = P k_z \delta_{\alpha\alpha'}, \quad \langle S\alpha | \mathcal{H}' | \pm\alpha' \rangle = \frac{\mp P}{\sqrt{2}} (k_x \pm i k_y) \delta_{\alpha\alpha'} \quad (6.17)$$

\*1 犬井, 田辺, 小野寺, 「応用群論」(裳華房, 1976) 第 11 章.

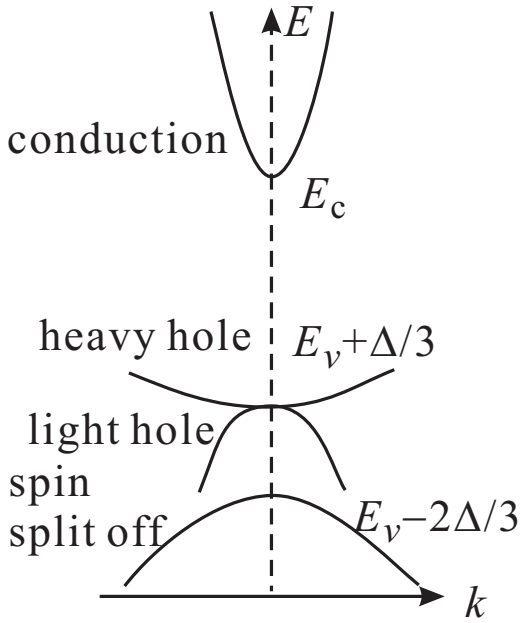


図 6.1 ダイアモンド，閃亜鉛型半導体について，S 軌道，P 軌道だけを考慮して  $k$ - $p$  摂動を行なって得られたバンド構造．スピン軌道相互作用によるスプリットは現れているが，重い正孔の有効質量は電子と同じ，すなわち，正孔質量が負になってしまう結果が得られた．

及び，この共役要素 ( $\mathcal{H}'_{ji} = (\mathcal{H}'_{ij})^*$ ) である． $\alpha, \alpha'$  はスピン座標を表す． $\mathcal{H}_{SO}$  については，

$$\begin{aligned} \langle \pm \uparrow | \mathcal{H}_{SO} | \pm \uparrow \rangle &= -\langle \pm \downarrow | \mathcal{H}_{SO} | \pm \downarrow \rangle = \pm \Delta/3, \\ \langle \pm \alpha | \mathcal{H}_{SO} | 0 \alpha' \rangle &= (1 - \delta_{\alpha\alpha'}) \sqrt{2} \Delta/3 \end{aligned} \quad (6.18)$$

以外の要素はすべてゼロになる．(6.13) より，無摂動部分  $\mathcal{H}_0$  については

$$\langle S\alpha | \mathcal{H}_0 | S\alpha' \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} E_c, \quad \langle \{+, 0, -\} \alpha | \mathcal{H}_0 | \{+, 0, -\} \alpha' \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} E_v \quad (6.19)$$

である．

以上から，永年方程式を得てエネルギー固有値  $E_n(\mathbf{k})$  を求める．今の基底で  $\mathcal{H}'$  を表す行列は， $8 \times 8$  であるが，簡単のため  $\mathbf{k} = (0, 0, k)$  と波数を  $z$  方向に限ると

$$\begin{bmatrix} H_d & 0 \\ 0 & H_d \end{bmatrix}$$

のように  $4 \times 4$  行列に分解され，

$$H_d = \begin{bmatrix} E_c & 0 & kP & 0 \\ 0 & E_v - \Delta/3 & \sqrt{2}\Delta/3 & 0 \\ kP^* & \sqrt{2}\Delta/3 & E_v & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_v + \Delta/3 \end{bmatrix} \quad (6.20)$$

である．

これから，固有値  $\lambda$  についての永年方程式を求めると，

$$\begin{aligned} \lambda &= E_v + \frac{\Delta}{3}, \\ (\lambda - E_c) \left( \lambda - E_v + \frac{2\Delta}{3} \right) \left( \lambda - E_v - \frac{\Delta}{3} \right) - |P|^2 k^2 \left( \lambda - E_v + \frac{\Delta}{3} \right) &= 0. \end{aligned}$$

である．2 番目の式については， $|P|^2 k^2$  の項が小さいと近似すると，伝導帯側  $E_c(\mathbf{k})$  と，価電子帯側  $E_{vj}(\mathbf{k})$  につ

いて，

$$E_c(\mathbf{k}) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{|P|^2 k^2}{3} \left[ \frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta} \right], \quad (6.21)$$

$$E_{v1}(\mathbf{k}) = E_v + \frac{\Delta}{3} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}, \quad (6.22)$$

$$E_{v2}(\mathbf{k}) = E_v + \frac{\Delta}{3} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{2|P|^2 k^2}{3E_g}, \quad (6.23)$$

$$E_{v3}(\mathbf{k}) = E_v - \frac{2\Delta}{3} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{|P|^2 k^2}{3(E_g + \Delta)} \quad (6.24)$$

が得られる．

以上から得られる  $k = 0$  付近のバンドの様子を図 6.1 に示した．有効質量の小さな伝導帯，2 種類の有効質量を持つ価電子帯頂上とスピン軌道相互作用のためにエネルギーが低い位置にあるスピンスプリットオフバンドは再現され光学測定やサイクロトロン共鳴の結果とはこれらの点では一致しているものの，特に重い方の価電子帯の有効質量が真空中電子と同じで曲率が反転しており，従って重い正孔の質量が負になってしまう点など，現実とは全く異なる結果を与えている．これは，縮退した 4 バンドだけ考慮して 1 次の摂動を行った粗い近似によるものであり，周囲のバンドも考慮し，摂動も 2 次まで行うことで精度は向上する．アルゴリズム開発や計算機性能の向上などにより，20 バンド程度を超える計算も行われ， $k$  の大きなところまで使える高精度の結果も得られている [1]．

少数の実験値を使って半経験的に  $k \cdot p$  の結果を使用する方法としては（ここはフィッティングするだけで  $k \cdot p$  の計算は全く行わないわけだが），2 次摂動の結果を少数のパラメーター（Luttinger パラメーターなど）で表し，実験値に合うようにパラメーターを決める，というものである．ダイヤモンド型，閃亜鉛鉱型半導体の価電子帯の場合，

$$E_v(\mathbf{k}) = E_v + \frac{\Delta}{3} + Ak^2 \pm \sqrt{B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 + k_x^2)}, \quad (6.25)$$

$$E_{vsp}(\mathbf{k}) = E_v - \frac{2\Delta}{3} + Ak^2 \quad (6.26)$$

として， $A, B, C$  をサイクロトロン共鳴などから求める．

## 8 有機半導体の電子状態

無機半導体については，特に非常に一般的な部分については，1950 年頃から理論や製法が急速に整備され，その後も発展を続けてはいるが，少なくともバルクの性質について，確立された部分については大きく揺らぐことはなかった．一方，有機半導体に関しては，現在でも「こうだ」と言い切ってしまうことが大変難しい状況にある．半導体として使用され始めた頃の材料の低質さに起因する様々な複雑性を理論的に説明しようとして強引な単純化が行われ，一定の成功はしたものの，その後，試料側に何らかの改善がある度に「理論」の書き換えが必要となり，現在もこれが続いている．原料・薄膜の製造方法もとりあえず満足と言えるものはまだなく，逆にこれからまだ大きな発展をする余地を残している．例えば，有機半導体について書かれた多くの書物を見ると，「有機半導体ではドーピングで p 型，n 型を制御することはできない」と書かれている [2] が，ごく最近，共蒸着法という簡単な一種のドーピングでかなり自在に n, p の制御が可能であることが明らかになった．また，光電子分光で正確に測定できるイオン化エネルギーに対し，バンドの空間変化等は測定困難とされてきた（イオン化エネルギーにしても，光電子分光が比較的手軽に測れるようになって始めて正確な測定が可能になったものである）．しかし，これもここ 1-2 年でのことであるが，STM 技術を応用したケルビンプローブ法を使用することで，バンドの相対的空間変化構造を大変正確に捉えられるようになった．

ここでは，「現在のところ」有機半導体の電子状態について，どのように考えられているか，大まかな所を見ておくことにする．

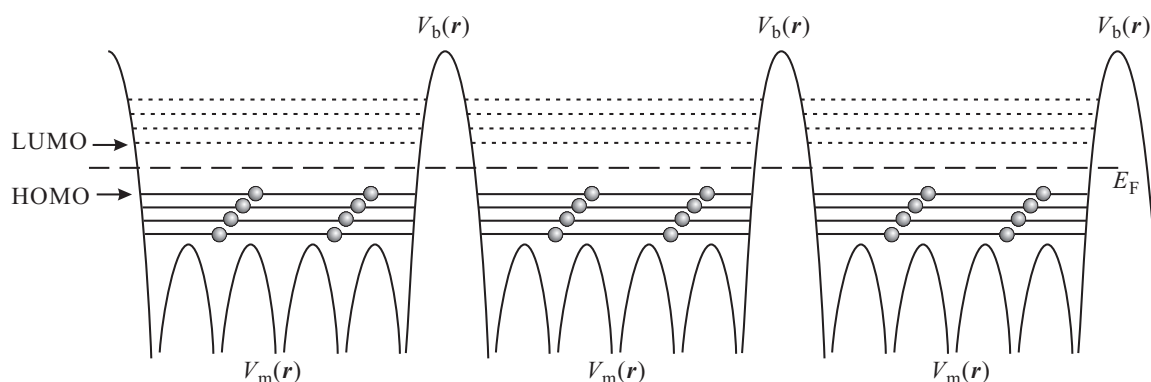


図 6.2 有機半導体のバルク電子状態の模式図 .

## 8.1 有機半導体材料

有機半導体材料の多くは、化学共有結合、イオン結合で強く結合した分子がファンデルワールス力で比較的ゆるく結合したものである。分子内は、高分子のようなものであれば結晶の電子状態で考えたような空間周期対称性を持っていると考えることができ、バンド理論を適用することができる。それほど大きくない分子の場合、分子内には分子軌道 (molecular orbital) 準位が広がっており、分子内の電子の移動はこれらを通して生じる。分子自身は有機材料内で同一であるから、バルクでは分子軌道もすべて共通と考える。分子軌道は空間サイズが有限であることからエネルギー準位は離散的である。各分子の化学ポテンシャル (フェルミ準位,  $E_F$ ) を考えると、絶対零度では  $E_F$  以下の分子軌道は電子に占有され、 $E_F$  より大きなエネルギーの軌道は空である。占有されている内で最もエネルギーの高い分子軌道を highest occupied molecular orbital の略で HOMO、空の内で最もエネルギーの低い分子軌道を lowest unoccupied molecular orbital の略で LUMO と称する<sup>\*2</sup>。

一方、分子間結合は弱いため、空間的な周期性が維持されにくく、大きな乱雑さを持つ場合と、それでも周期性を保っている場合がある。後者では HOMO, LUMO は一応エネルギーバンドを形成するが、強束縛近似での式 (1.14) で定義される飛び移り積分は小さく、極めて狭いバンドになる。以上を総合して、有機半導体の電子状態について図 6.2 のような模式図がよく描かれる。

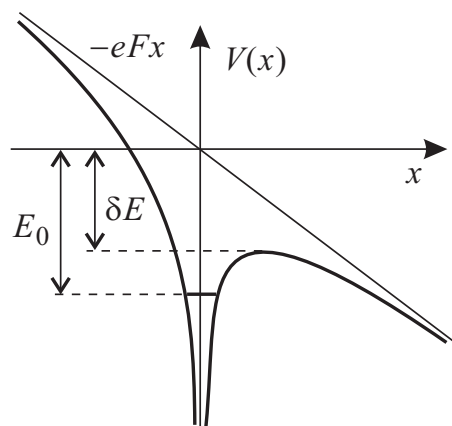


図 6.3 トラップポテンシャルに対して外部電場がかかって有効励起エネルギーが下がっている様子の模式図 .

## 8.2 有機半導体のキャリア輸送

図 6.2 を眺めても、無機半導体同様、有機半導体は一般に絶縁体であることがわかるが、更に、ドーピングで例えば LUMO に電子が入ってきたとしても、分子間ポテンシャル  $V_b(r)$  を熱活性化で超えるようないわゆるホッピング伝導 (hopping conduction) が主で、金属的な伝導は起こしそうもないと思われる。

しかし、一部の有機物においては、ドーピングにより桁違いの電気伝導が生じ、金属並の電気伝導度が生じることは、白川英樹のノーベル賞受賞対象となったポリアセチレンの例など、良く知られている。この場合は、高分子であるから、分子内にはバンドが生成し、ここに金属的な伝導が生じる。また、隣接分子間の距離当りの結合は弱いものの、多数の高分子が並列に長距離に亘って接しており、分子間にも無機半導体で言う「不純物バンド」に近いものができていて、全体として金属的になっていると考えられる。ポリアセチレンの場合、TTF-TCNQ

\*2 福井謙一が導入した用語 [3] .

や、超伝導を示す (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> などと並んで \*<sup>3</sup> 一次元電気伝導体としての物理的な興味、例えば、トポロジカルソリトンの伝導 [5] などを惹起した点が大変に大きい。その他、これらの物質は電荷密度波や、軌道秩序など、いわゆる強相関の物理と絡んで大変興味深い世界を形成している。

以上のような金属的な例は別として、分子間の伝導困難な部分は結局は導電特性を決定していることが多く、これをどのように扱うかが問題となる。最も簡単な取り扱いとしては、非常に古くから絶縁体に電場を印加した時に生じる伝導に対する Poole-Frenkel モデルがある。これは、左図のように、キャリアをポテンシャルがトラップしていて大きな熱活性化エネルギー  $E_0$  がある所へ、外部電場  $F$  の印加によって一方向の活性化エネルギーが  $\delta E$  だけ減少してこちら方向へ活性化されやすくなる、というものである。

図 6.3 でトラップポテンシャルがクーロンポテンシャルだととして

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - eFx \quad (6.27)$$

とする。 $E_0$  は、トラップポテンシャルとして比誘電率で遮蔽されたものを考えると、不純物ポテンシャルのところで見たと有効リュードベリ定数 (3.9) で有効質量  $m^* = m_0$  としたもので与えられ、 $\delta E$  は、変曲点の条件より

$$\delta E = \sqrt{\frac{e^3 F}{\pi\epsilon\epsilon_0}} \quad (6.28)$$

である。

電場がない時のトラップポテンシャルからの熱活性化によるこの絶縁体の移動度を  $\mu(0) = \mu_0 \exp(-E_0/k_B T)$  とすると、電場  $F$  の存在下での移動度は活性化エネルギーが  $E_0 - \delta E$  へ変化することによって

$$\mu(F) = \mu_0 \exp\left[-\frac{E_0 - \delta E}{k_B T}\right] = \mu(0) \exp\left[\frac{\delta E}{k_B T}\right] \equiv \mu(0) \exp(\beta(T) F^{1/2}) \quad (6.29)$$

と増大する。ここで定義した温度の関数  $\beta(T)$  は、Poole-Frenkel 係数と呼ばれ、

$$\beta(T) = (e^3/\pi\epsilon\epsilon_0)^{1/2}/k_B T \quad (6.30)$$

である。

(6.29) は一部の実験をかなり良く説明することが知られている。ただし、これも、トラップポテンシャルがランダムに分布していてコヒーレント性が完全に失われていると考えての話である。有機半導体の移動度はこの 30 年で 5 桁程度上昇しており (ただし、この 8 年くらいは上昇が鈍っている)、バルクの伝導で Poole-Frenkel モデルやポーラロンを考えなくても良くなるかもしれない。

\*<sup>3</sup> これら呪文のような名前を持つ物質がどのような分子の重合体なのかは、文献 [4] を参照。

## Ch. 3 半導体素子

本章から、空間的に均一でない構造や、表面、などでの半導体に特有な物理現象、そしてそれを電気回路素子や受光/発光素子としてどう使用するか、見て行くことにする。そして更にそれを使用して量子構造を作っていくことを考えることにする。

### 1 pn 接合

#### 1.1 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。Appendix1 で見たように、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。

以下、特に定義や断りのない記号等は原則 Appendix で導入したものである。急峻接合 (図 6.4) で、空乏層中のキャリアは非常に少ない ( $n_i$  程度)、という簡単な模型を考える。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 (2.23) 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は  $W = {}_N C_{N_1} {}_N C_{N_2}$  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、

$$eV_{bi} = k_B T \ln \frac{n_n}{n_p} \sim k_B T \ln \frac{N_D N_A}{n_i^2} = E_g - k_B T \ln \frac{N_c N_v}{N_D N_A} \quad (6.31)$$

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

$$-\epsilon \epsilon_0 E(x) = N_A(2x + w_p) + N_D w_n \quad (x < 0), \quad N_A w_p + N_D(w_n - 2x) \quad (x \geq 0) \quad (6.32)$$

である ( $\epsilon$  は比誘電率) から、 $V_{bi}$  は次のように表される。

$$V_{bi} = \int_{-w_p}^{w_n} (-E(x)) dx = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (N_D + N_A) w_n w_p = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (N_D + N_A) \frac{N_D}{N_A} w_n^2 \quad \because w_n N_D = w_p N_A. \quad (6.33)$$

式 (6.31)、(6.33) よりドーブ濃度と空乏層厚の関係が得られる。

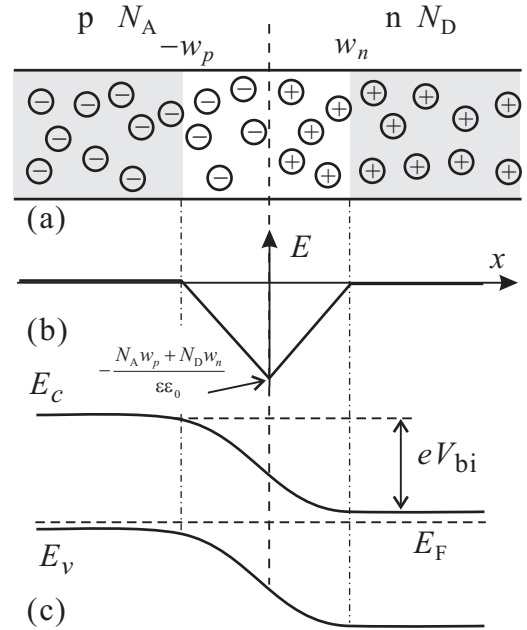


図 6.4 (a) 急峻な pn 接合の模式図。(b) 空乏層領域にかかる電場  $E(x)$ 。x の正方向を電場の正の向きに取った。(c) pn 接合のバンドダイアグラム。



## 参考文献

- [1] L. C. Lew Van Voon, M. Willatzen, “The k·p method” (Springer, 2009).
- [2] 安達千波矢, 「有機半導体のデバイス物性」(講談社, 2012).
- [3] 井本 稔, 「分子軌道法を使うために」(化学同人, 1986) .
- [4] 鹿児島誠一, 「一次元電気伝導体」(裳華房, 1982) .
- [5] W.P. Su, J.R. Schrieffer, and A.J. Heeger, Phys. Rev. Lett. **42**, 1698 (1979).