

Carrier transport: Evaluation and theory キャリア輸送: 評価と基礎理論

Tokyo Tech, IIR, MSL
Toshio KAMIYA

東京工業大学 フロンティア材料研究所
神谷利夫

References / 参考文献

- 「薄膜トランジスタ」、薄膜材料デバイス研究会編、コロナ社、2010年第3刷
- 「半導体評価技術」、河東田隆 編著、産業図書、1989年
- 「半導体の電子物性工学」、太田英二、坂田亮 共著、培風館、2005年
- Physics of Semiconductor Devices, S.M. Sze, 1981年
- 「太陽電池の物理」、宇佐美德隆、石原照也、中嶋一雄監訳、丸善、2010年
- Heavily doped semiconductors, Victor I. Fistul', Plenum Press, 1969
- 「熱電変換工学－基礎と応用－」、坂田亮 編、REALIZE INC.
- 「熱電材料の物質科学」、寺崎一郎、内田老鶴圃、2017年

絶縁体の種類

- バンド絶縁体

有限なバンドギャップ

- ・ BZ境界における干渉 (金属)
- ・ 結合－反結合による分裂 (共有性)
- ・ 異種原子間のエネルギー準位差 (イオン性)

- モット絶縁体

電子間反発による損 $U >$ バンド形成による利得 W

電荷移動による損 $\Delta >$ バンド形成による利得 W

(電荷移動型絶縁体)

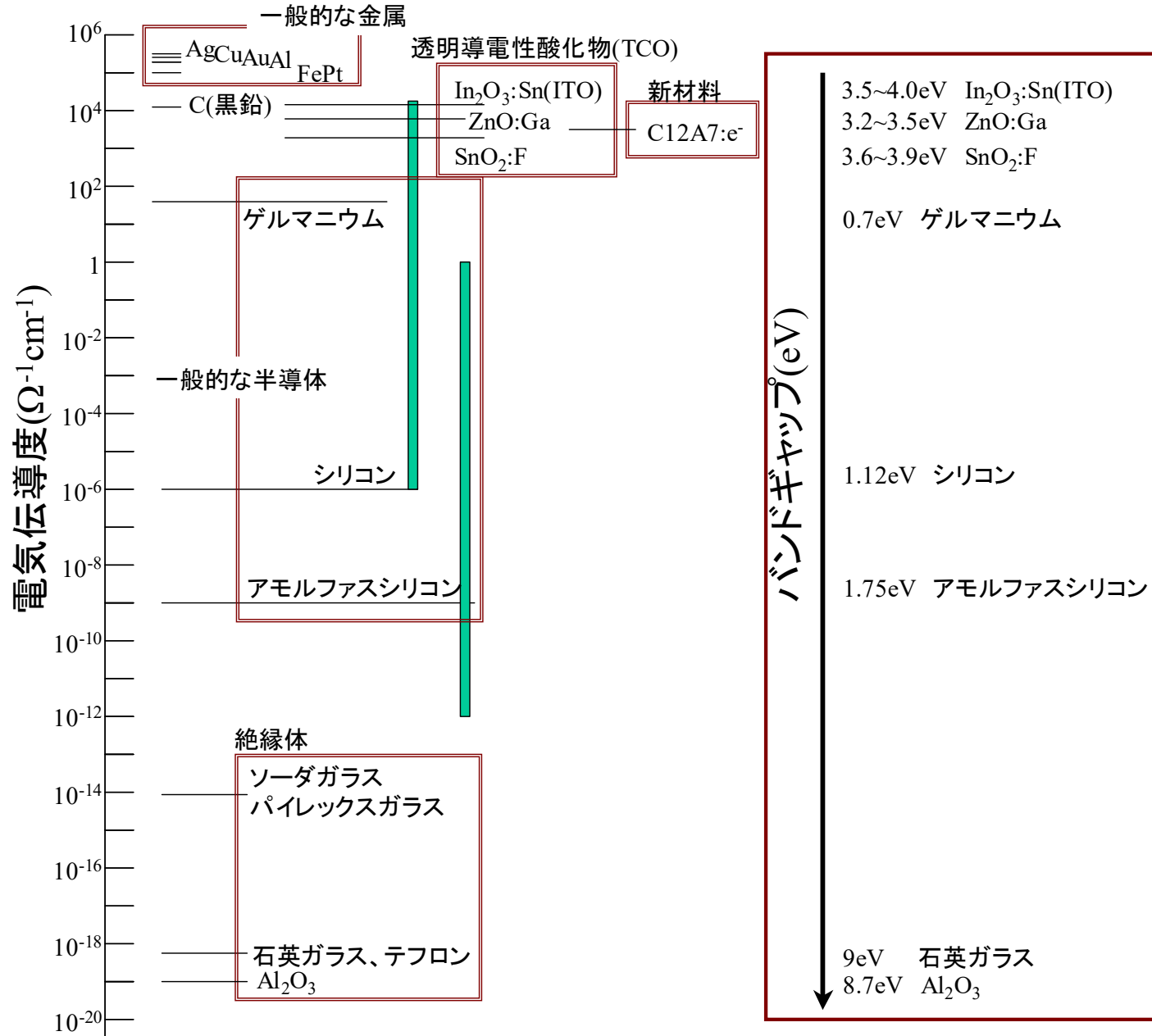
- 乱雑性による局在化 (Anderson局在)

電子の乱散乱による波動関数の干渉により局在

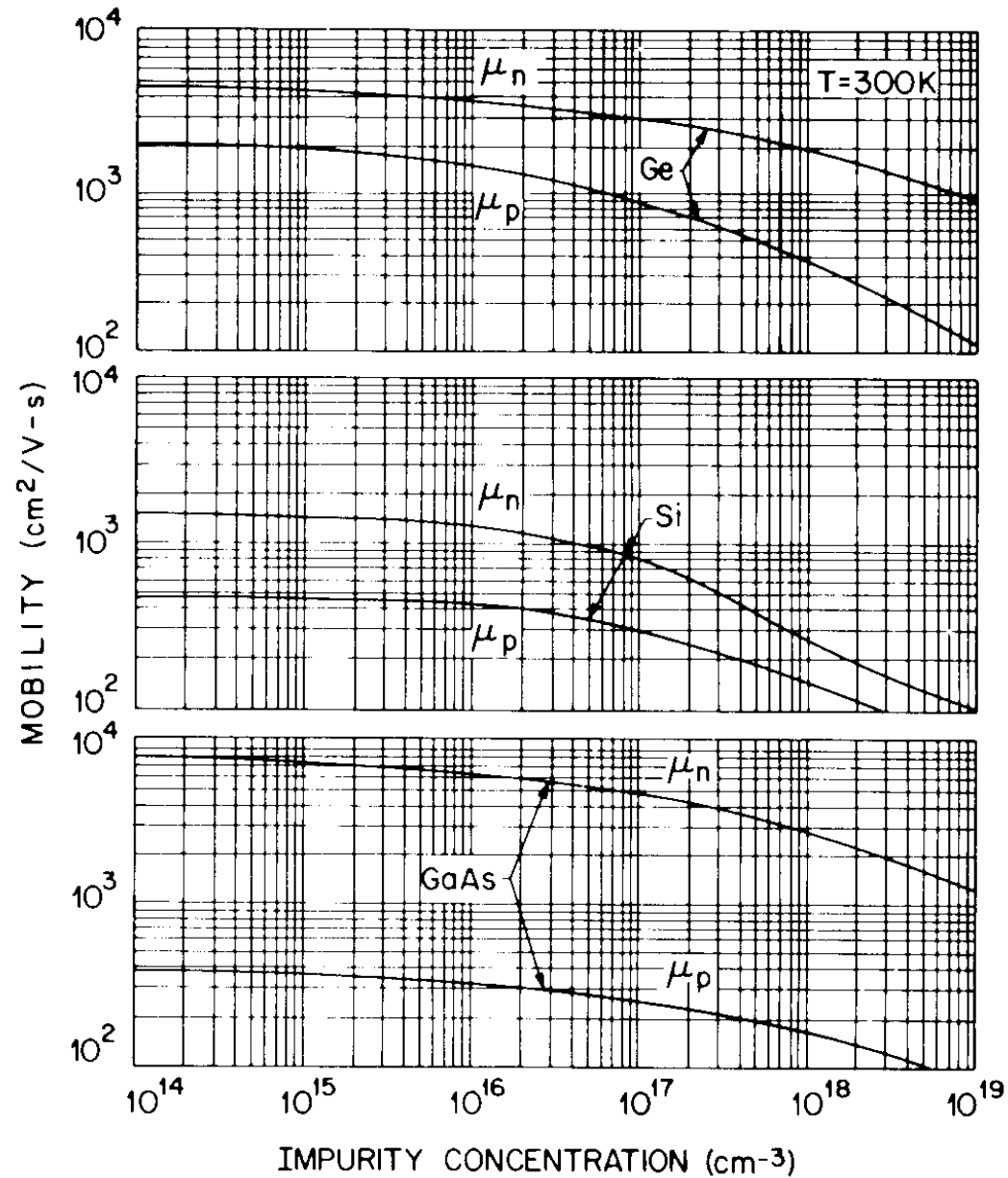
- Topological insulator

波動関数の対称性によりバンドギャップが開いたり閉じたり

電気伝導度



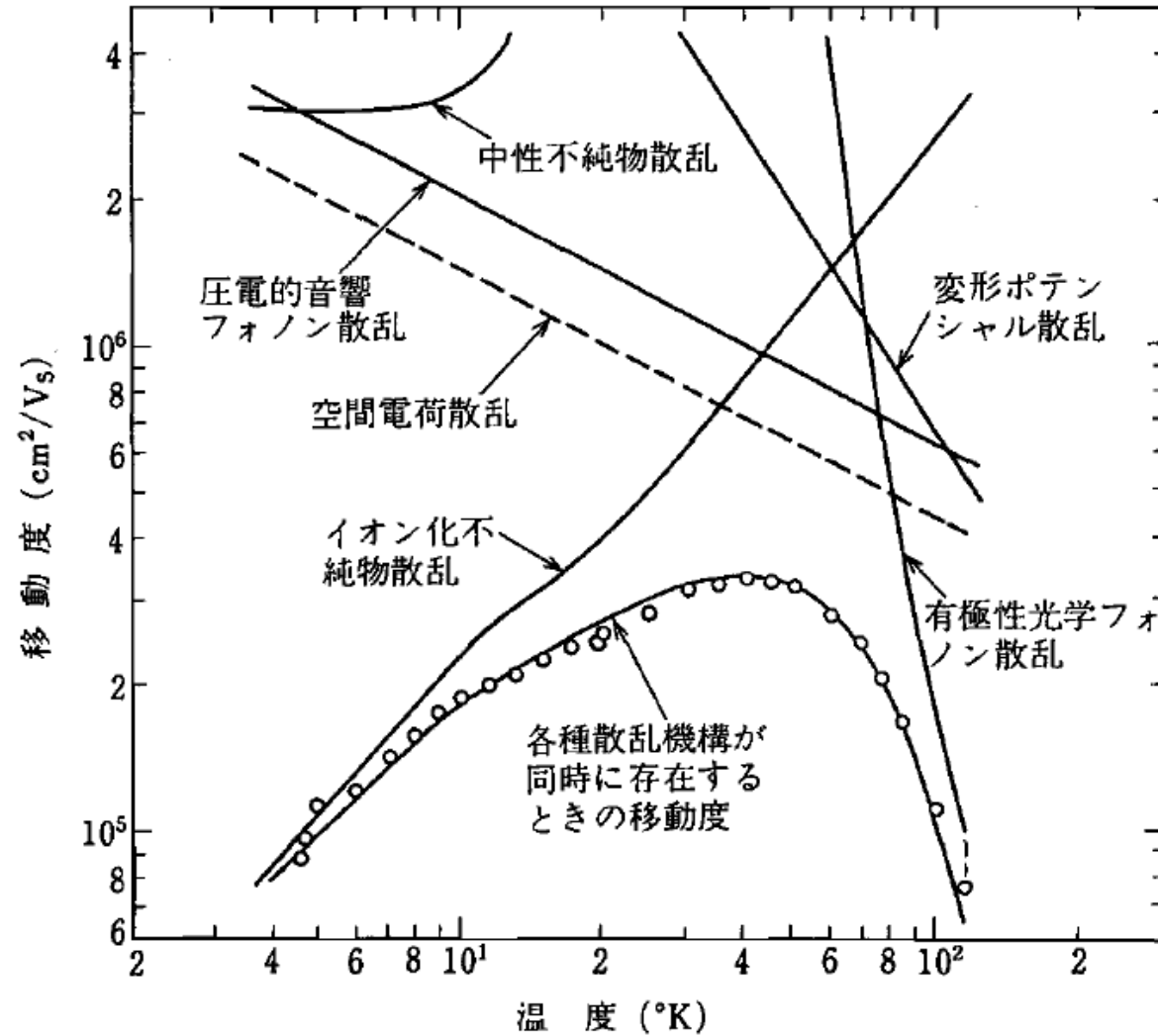
Mobility vs. doping conc.



移動度

半導体評価技術

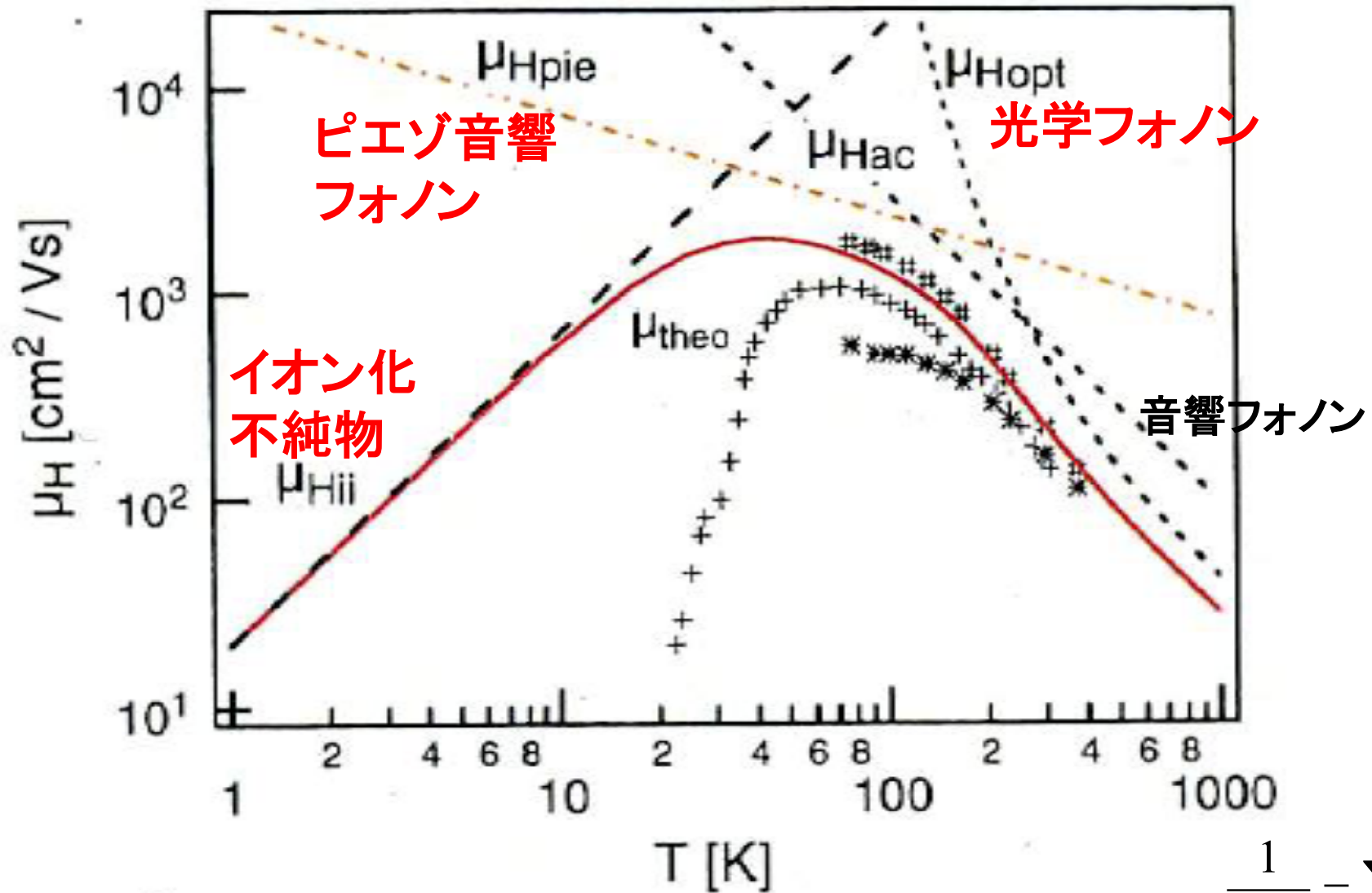
河東田 隆 編著



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

図 6.5 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。

ZnOの移動度



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

K. Ellmer, *Handbook of Transparent Conductors*, Fig. 7.13, p.216,
Ed. D.S. Ginley (Springer, New York, 2010)

P. Wagner and R. Helbig, *J. Phys. Chem. Solids*, 35 (1974) 327

FCA解析により求めた有効質量、緩和時間

注：高ドーピング($>10^{19} \text{ cm}^{-3}$)膜で測定

	移動度 (cm^2/Vs)	有効質量 (m_e)	τ (10^{-15} s)	E_g (eV)
Si	$\mu_e=1500$ $\mu_h=500$	$m_{et}=0.98$ $m_{el}=0.19$ $m_{ht}=0.49$ $m_{hl}=0.16$	160 (el)	1.12
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$	$\mu_e=24\sim45$	$m_e=0.3$	6.5	3.37
$\text{ZnO}:\text{Ga}$	$\mu_e=8\sim25$	$m_e=0.28\sim0.33$	5.1	3.37
$\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$	$\mu_e=16$	$m_e=0.32$	3.0	
$\text{LaCuOSe}:\text{Mg}$	$\mu_h=3.4$	$m_h=1.6$	4.2	2.7
$\text{C12A7}:\text{e}^-$	$\mu_e=5.2$	$m_e=0.82$	2.4	7
$\text{Cu}_{1.7}\text{Se}$	$\mu_h=5.3$	$m_h=1.0$	3.0	2
$\text{a-2CdO}\cdot\text{GeO}_2$	$\mu_e=12$	$m_e=0.33$	2.3	3.4
$\text{a-2CdO}\cdot\text{PbO}_2$	$\mu_e=10$	$m_e=0.30$	1.7	1.8
$\text{a-InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=1\sim4$)	$\mu_e=13\sim21$	$m_e=0.34\sim0.36$ ($m=1$)	2.5	3.0 ~2.85
$\text{a-Zn}_{0.35}\text{In}_{0.35}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_x$	$\mu_e=10$	$m_e=0.53$	3.9	3.3

散乱機構と移動度の温度依存性

$$\tau = \tau_0 \epsilon^{r-1/2} \quad \mu = \frac{e}{m_e} \langle \tau \rangle = \mu_0 T^s$$

音響フォノン散乱
(非縮退)

$$\tau = \tau_0 \epsilon^{-1/2}, \quad \mu \propto T^{-3/2}$$

音響フォノン散乱
(縮退)

$$\tau = \tau_0 \epsilon^{-1/2}, \quad \mu \propto T^{-1}$$

光学フォノン散乱
 $T \ll \theta_D$, 高ドーピング

$$\tau = \tau_0 \epsilon^0, \quad \langle \tau \rangle \propto [\exp(\hbar \omega_0 / kT) - 1]$$

光学フォノン散乱
 $T \ll \theta_D$, 低ドーピング

$$\tau = \tau_0 \epsilon^0, \quad \langle \tau \rangle \propto T^{1/2}$$

イオン化不純物
(非縮退)

$$\tau = \tau_0 \epsilon^{3/2}, \quad \mu \propto T^{3/2}$$

イオン化不純物
(縮退)

$$\tau = \tau_0 \epsilon^{3/2}, \quad \mu \propto T^0$$

中性不純物

$$\tau = \tau_0 \epsilon^0, \quad \mu \propto T^0$$

Heavily doped semiconductor, P.86

A model for the high-temperature transport properties of heavily doped n-type silicon-germanium alloys, JAP 69 (1991) 331 Fig. 3

86

TRANSPORT PHENOMENA

[Ch. 3

TABLE 3.2. $\tau = \tau_0 (\epsilon^*)^{r-1/2}$

Scattering centers, r	τ_0	Notation used
Acoustical vibrations (phonon theory), $r=0$	$\frac{9\pi}{4\sqrt{2}} \frac{\hbar^4 \omega^3 M}{C^2 a^3 (m^* kT)^{3/2}}$	ω - velocity of sound; M - atomic mass; C - Bloch constant; a - lattice parameter
Acoustical vibrations (deformation potential theory), $r=0$	$\frac{\pi \hbar^4 C_{11}}{\sqrt{2} P_1^2 (m^* kT)^{3/2}}$	C_{11} - elastic constant for longitudinal vibrations; $E_1 = \Omega_0 dE_0/d\Omega$; E_0 - energy of allowed band edge; Ω_0 - initial volume of unit cell before deformation
Optical vibrations ($T \ll \theta_D$) in heavily doped crystals, $r=1/2$	$\frac{a^3 M}{2\pi \sqrt{2} m^*} \frac{(\hbar \omega_0)^{3/2}}{(\gamma Z e^2)^2} \times$ $\times [\exp(\frac{\hbar \omega_0}{kT}) - 1] (1-f_0)$	ω_0 - limiting frequency of longitudinal optical vibrations; Ze - ion charge; γ - factor representing the polarizability of ions; f - Fermi function; θ_D - Debye temperature
Optical vibrations ($T \ll \theta_D$) in lightly	$\frac{a^3 M}{2\pi \sqrt{2} m^*} \frac{(\hbar \omega_0)^{3/2}}{(\gamma Z e^2)^2} \times$	

TABLE III. Approximate ϵ and T dependencies for electron-scattering mechanisms.

Scattering mechanism	Energy dependence of τ	Temperature dependence of μ^{nondegen}	μ^{degen}	
Intravalley acoustic phonons	$\epsilon^{-1/2}$	T^{-1}	$T^{-3/2}$	T^{-1}
Intervalley optical phonons	$\epsilon^{-1/2}$	T^{-1}	$T^{-3/2}$	T^{-1}
Ionized impurities	$\epsilon^{3/2}$	T^0	$T^{3/2}$	T^0
Alloy disorder	$\epsilon^{-1/2}$	T^0	$T^{-1/2}$	T^0
Neutral impurities	ϵ^0	T^0	T^0	T^0

Simple model of carrier transport

簡単なモデル解析

移動度とは？

$$\sigma = en\mu$$

Definition in solid-state physics

一電子の運動方程式 $F = m_e \left(\frac{d}{dt} v - \frac{1}{\tau} v \right) = qE$

m_e : 有効質量

τ : 運動量緩和時間 (散乱時間)

電子が持っている運動量が散乱を受けて
0 になる平均時間

定常状態での速度 $v = \frac{e}{m_e} \tau E$

ドリフト速度 v_d : 電界によって駆動される速度

⇔ 熱速度、Fermi速度、拡散速度

ドリフト移動度 $\mu_d = \frac{v_d}{E} = \frac{e}{m_e} \tau$

バンド伝導の極限条件

$$v_{th} = \sqrt{2m_e^* k_B T} = 2 \times 10^5 \text{ m/s}$$

$$l_{th} = v_{th} \tau \gg \text{最近接原子間距離}$$

a-IGZO中のIn-In距離: 3.1 Å

$$\Rightarrow \tau \gg 1.5 \text{ fs}$$

$$\mu = \frac{e \tau}{m_e^*} \xrightarrow{m_e^* = 0.35 m_e} \mu \gg 8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

バンド伝導に必要

ところが、IGZOでは $\sim 0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の

Hall移動度が測定可能 $l_{th} = 0.1 \text{ Å} ???$

非平衡状態でのキャリアの分布

$$\frac{d(n + \Delta n)}{dt} = \frac{1}{e} \nabla \mathbf{J}_n + G_n - U_n \quad \mathbf{J} = eD \nabla n + en \frac{e \langle \tau \rangle}{m_e^*} \mathbf{E}$$

$$\frac{d\Delta n(x)}{dt} = D_n \frac{\partial^2 \Delta n(x)}{\partial x^2} + \mu_n E(x) \frac{\partial \Delta n(x)}{\partial x} + G_n(x) - \frac{\Delta n(x)}{\tau_n}$$

$$\frac{d\Delta p(x)}{dt} = D_p \frac{\partial^2 \Delta p(x)}{\partial x^2} + \mu_p E(x) \frac{\partial \Delta p(x)}{\partial x} + G_p(x) - \frac{\Delta p(x)}{\tau_p}$$

時間変化

拡散

ドリフト

生成

再結合

擬フェルミ準位

$$n = n_0 + \Delta n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_{Fn}}{k_B T}\right) \quad p = p_0 + \Delta p = N_v \exp\left(-\frac{E_{Fp} - E_v}{k_B T}\right)$$

Hall効果

電荷 q (電子: $-e$, 正孔: $+e$)

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

$$m^* \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \mathbf{v} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

$$m^* \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_x = q(E + Bv_y)$$

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

$$m^* \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_y = q(-Bv_x)$$

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

$$v_y = \omega_c \tau v_x \quad v_z = 0 \quad \omega_c = eB/m^*c$$

$$m^* \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_y = q(E_{Hall} - Bv_x)$$

$$E_{Hall} = \frac{H}{c} v_x = \frac{qH\tau}{m^*c} E \quad j_x = \frac{nq^2\tau}{m^*} E_x$$

$$R_H = \frac{E_{Hall}}{j_x B} = \frac{1}{nq}$$

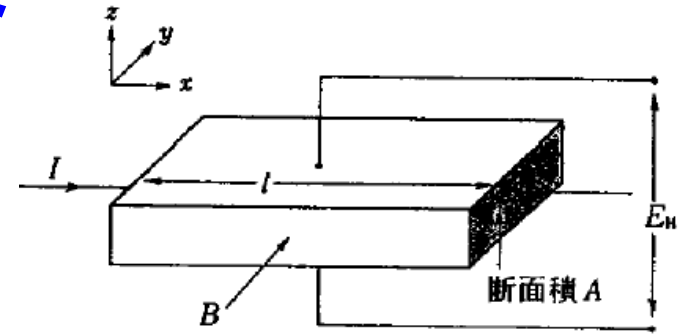
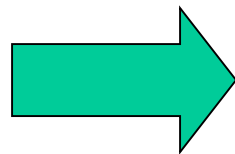


図 3・24 Hall 効果の実験



キャリア極性(R_H の符号)、キャリア濃度 n_{Hall} 、移動度 μ_{Hall}

Hall effect

太田英二、坂田亮著、半導体の電子物性光学、培風館 (2005)

$-e$: Electron charge, Under E_x and B_z

Motion of dynamics
$$m_e^* \left(\frac{dv_i}{dt} + \frac{v_i}{\tau} \right) = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_i \times \mathbf{B})$$

Average velocity
$$\langle \mathbf{v} \rangle = \sum \mathbf{v}_i / n$$

$$m_e^* \left(\frac{d\langle \mathbf{v} \rangle}{dt} + \frac{\langle \mathbf{v} \rangle}{\tau} \right) = -e(\mathbf{E} + \langle \mathbf{v} \rangle \times \mathbf{B})$$

$$m_e^* \langle \mathbf{v} \rangle_x = -e\tau(E_x + \langle \mathbf{v} \rangle_y B_z)$$

$$m_e^* \langle \mathbf{v} \rangle_y = -e\tau(E_y - \langle \mathbf{v} \rangle_x B_z)$$

$$m_e^* \langle \mathbf{v} \rangle_z = -e\tau E_z$$

$$\langle \mathbf{v} \rangle_x = -\frac{e\tau}{m_e^*} \frac{E_x + \frac{e\tau}{m_e^*} B_z E_y}{1 + \left(\frac{e\tau}{m_e^*} \right)^2 B_z^2}$$

$$\langle \mathbf{v} \rangle_y = -\frac{e\tau}{m_e^*} \frac{E_y - \frac{e\tau}{m_e^*} B_z E_x}{1 + \left(\frac{e\tau}{m_e^*} \right)^2 B_z^2}$$

$$\langle \mathbf{v} \rangle_z = -\frac{e\tau}{m_e^*} E_z$$

Hall effect

太田英二、坂田亮著、半導体の電子物性光学、培風館 (2005)

$$\begin{aligned}
 \text{Current } \mathbf{J} &= -e\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{e^2 n \tau}{m_e^*} \begin{pmatrix} \frac{1}{1 + \left(\frac{e\tau}{m_e^*}\right)^2 B_z^2} & \frac{\left(\frac{e\tau}{m_e^*}\right) B_z}{1 + \left(\frac{e\tau}{m_e^*}\right)^2 B_z^2} & 0 \\ -\frac{\left(\frac{e\tau}{m_e^*}\right) B_z}{1 + \left(\frac{e\tau}{m_e^*}\right)^2 B_z^2} & \frac{1}{1 + \left(\frac{e\tau}{m_e^*}\right)^2 B_z^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \\
 &= \sigma_{xx} \left[\mathbf{E} + \left(\frac{e\tau}{m_e^*}\right)^2 \mathbf{B}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{B}) + \frac{e\tau}{m_e^*} (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) \right] \\
 &\quad \omega_c = \left(\frac{e}{m_e^*}\right) B_z: \text{cyclotron frequency}
 \end{aligned}$$

Hall effect

太田英二、坂田亮著、半導体の電子物性光学、培風館 (2005)

Upon $J_y = 0$

$$\frac{e^2 n \tau}{m_e^*} \begin{pmatrix} \frac{1}{1 + \left(\frac{e\tau}{m_e^*}\right)^2 B_z^2} & \frac{\left(\frac{e\tau}{m_e^*}\right) B_z}{1 + \left(\frac{e\tau}{m_e^*}\right)^2 B_z^2} \\ -\frac{\left(\frac{e\tau}{m_e^*}\right) B_z}{1 + \left(\frac{e\tau}{m_e^*}\right)^2 B_z^2} & \frac{1}{1 + \left(\frac{e\tau}{m_e^*}\right)^2 B_z^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix}$$

$$E_x = \frac{J_x \sigma_{xx}}{\sigma_{xx} \sigma_{yy} - \sigma_{yx} \sigma_{yx}} = \frac{1}{\sigma_0} J_x$$

$$E_y = -\frac{J_x \sigma_{yz}}{\sigma_{xx} \sigma_{yy} - \sigma_{yx} \sigma_{yx}} = -\frac{1}{en} B_z J_x = R_H B_z J_x$$

$$R_H = -\frac{E_y}{B_z J_x} = -\frac{V_H}{W} \frac{Wd}{I_x} \frac{1}{B_z} = -\frac{V_H}{I_x} \frac{d}{B_z} \quad (\text{for electron})$$

Hall effect: Two-carrier model

太田英二、坂田亮著、半導体の電子物性光学、培風館 (2005)

When electrons and holes coexist

$$\mathbf{J}_e = \sigma_e \mathbf{E} - \sigma_e \mu_e \mathbf{E} \times \mathbf{B}$$

$$\mathbf{J}_h = \sigma_h \mathbf{E} + \sigma_h \mu_h \mathbf{E} \times \mathbf{B}$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_e + \mathbf{J}_h = (\sigma_e + \sigma_h) \mathbf{E} + (-\sigma_e \mu_e + \sigma_h \mu_h) \mathbf{E} \times \mathbf{B}$$

$$R_H = \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{e(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2}$$

- (i) Only holes: $n_e = 0 \Rightarrow R_H = \frac{\mu_h}{en_h}$
- (ii) Same mobility: $\mu_h = \mu_e = \mu \Rightarrow R_H = \frac{n_h - n_e}{e(n_h + n_e)^2}$
- (iii) Nearly intrinsic: $n_h \sim n_e \sim n_i \Rightarrow R_H = \frac{1 - \mu_e / \mu_h}{en_i(1 + \mu_e / \mu_h)}$

多バンド、狭いバンドギャップのHall係数

多バンド、多層膜

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

電子・正孔が共存

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

Magnetoresistance: Drude model

太田英二、坂田亮著、半導体の電子物性光学、培風館 (2005)

$$\text{Current } J = -e\langle v \rangle = \frac{e^2 n \tau}{m_e^*} \begin{pmatrix} \frac{1}{1 + \left(\frac{e\tau}{m_e^*}\right)^2 B_z^2} & \frac{\left(\frac{e\tau}{m_e^*}\right) B_z}{1 + \left(\frac{e\tau}{m_e^*}\right)^2 B_z^2} & 0 \\ -\frac{\left(\frac{e\tau}{m_e^*}\right) B_z}{1 + \left(\frac{e\tau}{m_e^*}\right)^2 B_z^2} & \frac{1}{1 + \left(\frac{e\tau}{m_e^*}\right)^2 B_z^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

Two carrier model

$$J = J_e + J_h = (\sigma_e + \sigma_h)E + (-\sigma_e \mu_e + \sigma_h \mu_h)E \times B$$

$$\rho_{xx}(B) = \text{Re}(\rho) = \frac{1}{e} \frac{(n_h \mu_h + n_e \mu_e) + (n_h \mu_e + n_e \mu_h) \mu_h \mu_e B^2}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2 + (n_h - n_e)^2 \mu_h^2 \mu_e^2 B^2},$$

$$\rho_{yx}(B) = -\text{Im}(\rho) = \frac{B}{e} \frac{(n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2) + (n_h - n_e) \mu_h^2 \mu_e^2 B^2}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2 + (n_h - n_e)^2 \mu_h^2 \mu_e^2 B^2}.$$

Two carrier model of MR

MR-TwoCarriermodel.py (to be uploaded for Lab only web)

e.g. in APL 107, 182411 (2015)

$$\rho_{xx}(B) = \text{Re}(\rho) = \frac{1}{e} \frac{(n_h \mu_h + n_e \mu_e) + (n_h \mu_e + n_e \mu_h) \mu_h \mu_e B^2}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2 + (n_h - n_e)^2 \mu_h^2 \mu_e^2 B^2},$$

$$\rho_{yx}(B) = -\text{Im}(\rho) = \frac{B}{e} \frac{(n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2) + (n_h - n_e) \mu_h^2 \mu_e^2 B^2}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2 + (n_h - n_e)^2 \mu_h^2 \mu_e^2 B^2}.$$

of parameters must be larger than # of constraints,

of parameters: four n_h, μ_h, n_e, μ_e

of constraints: three

For parabolic $\rho_{xx}(B)$: $a_{xx}^0 = \rho_{xx}(0)$, and a_{xx}^2

For linear $\rho_{xy}(B)$: a_{xy}^1 only

At least two parameter sets give similar residuals S^2

$$n_h = 2.09 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$$

$$\mu_h = 0.074 \text{ m}^2/\text{Vs}$$

$$n_e = 2.72 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$$

$$\mu_e = 0.018 \text{ m}^2/\text{Vs}$$

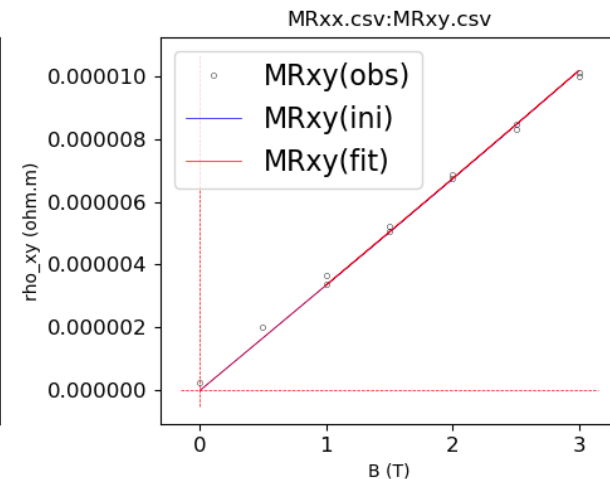
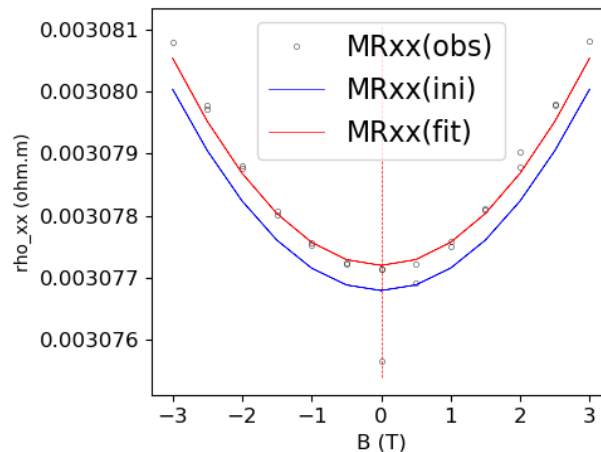
$$S^2 = 3.2 \times 10^{-14}$$

$$n_h = 9.23 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$$

$$\mu_h = \mu_e = 0.012 \text{ m}^2/\text{Vs}$$

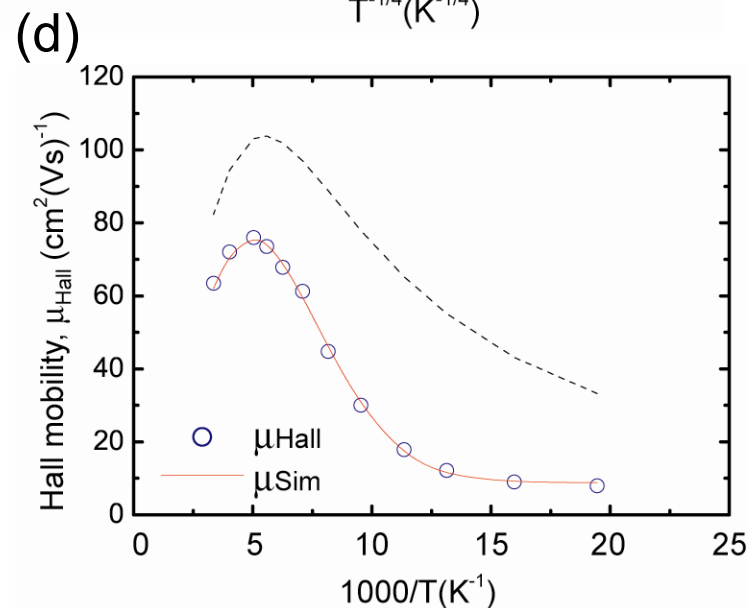
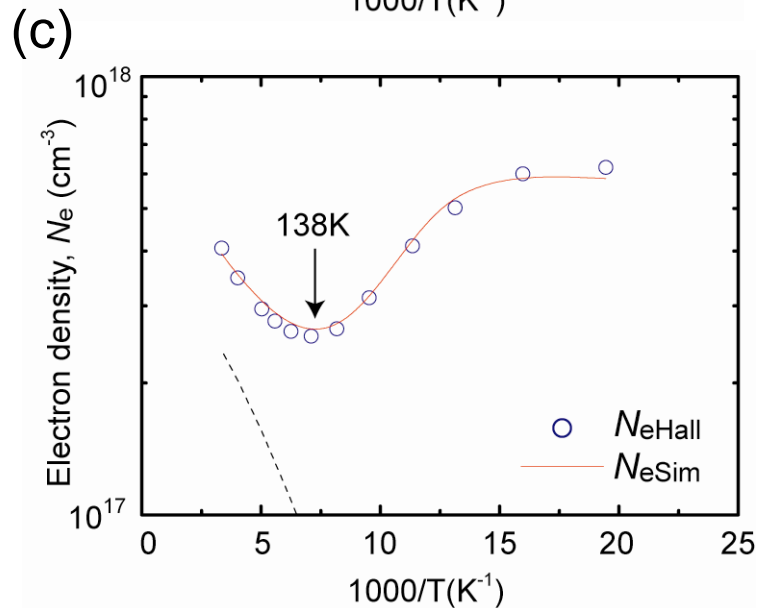
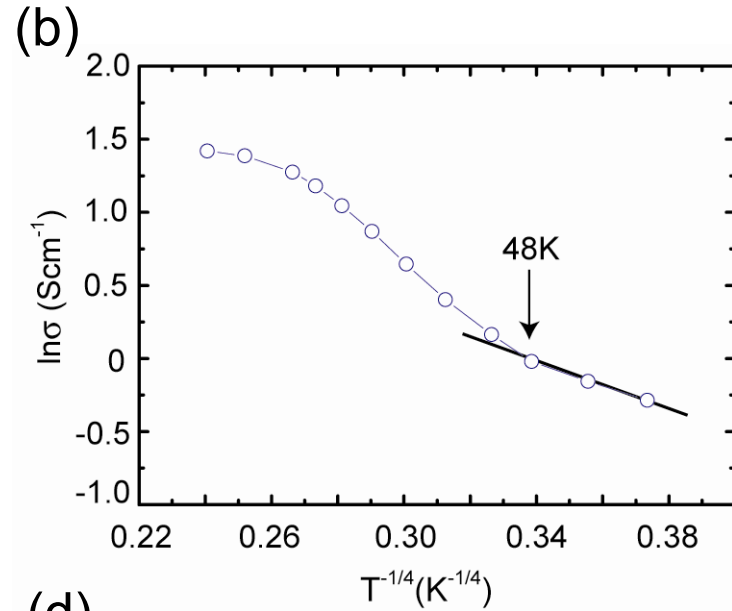
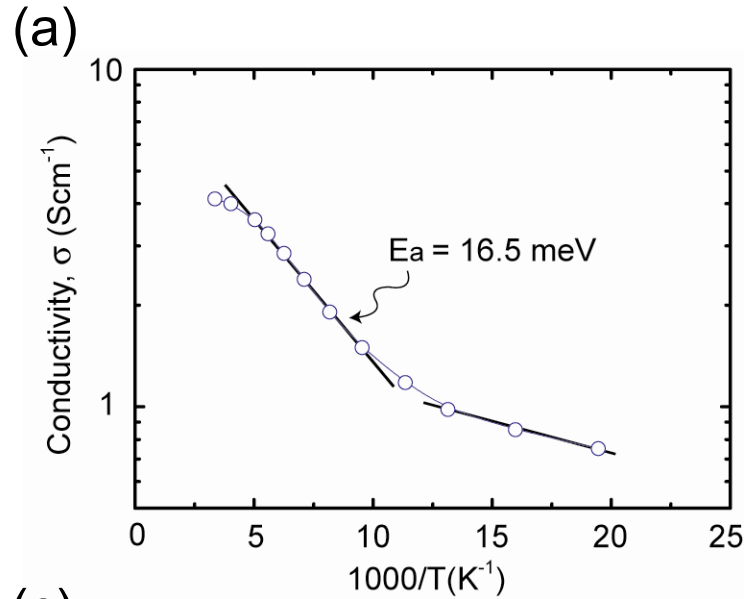
$$n_e = 7.68 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$$

$$S^2 = 3.0 \times 10^{-14}$$



ZnO/ScAlMgO₄における見かけの n_{Hall} 異常

Katase et al., Cryst. Growth&Des. 10, 1084 (2010)



Non-equilibrium statistics dynamics

非平衡統計力学

熱平衡状態での計算手順

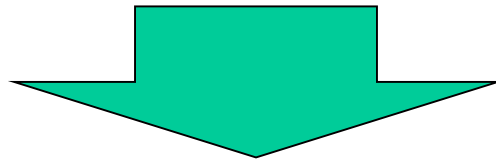
1. パラメータ(m_e^*)を決める
2. 関連する定数(N_c , D_{c0} など)を計算する
3. 状態密度 $D(E)$ を計算する
4. 0Kで中性の状態を考え、考えているエネルギー範囲での電子数 N_e を計算する (電荷中性条件)。
5. E_F が場所によらないとして、バンド図を描く。
CBM,VBMのエネルギー $E_{CBM}(x)$, $E_{VBM}(x)$ が決めるべきパラメータ。
6. $E_{CBM}(x)$, $E_{VBM}(x)$ から過剰電荷密度
$$\rho_e(x) = N_c \exp(-(E_{CBM}(x)-E_F)/k_B T)$$
$$\rho_h(x) = N_v \exp(-(E_F-E_{VBM}(x))/k_B T)$$
を計算する。
7. Poissonの方程式
$$d^2 E_{CBM}(x)/dx^2 = e(-\rho_e(x)+\rho_h(x)+N_D^+(x)-N_A^-(x)) / \epsilon$$
を満足するように、5, 6 を自己無撞着に解く。

非平衡状態での計算手順

平衡状態: マクロな物性の時間変化はない。系は閉じている。

定常状態: マクロな物性の時間変化はない。系の外部に対してエネルギーや粒子の出入りがあり、平衡状態ではない。

- ・ 電子が流れている: 定常状態ではあるが、平衡状態ではない
- ・ バイアス、温度分布、etc.: 熱平衡が不成立
- ・ E_F が一定という条件が使えない: 化学平衡が不成立



- Boltzmannの輸送理論
- 電荷(電流)連続の方程式

非平衡統計物理学

熱平衡状態の電子分布

統計分布関数: **Fermi-Dirac分布関数** $f_0(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_{F0})/k_B T]}$

エネルギー E をもつ電子が占めることのできる状態数: 状態密度 $D(E)$

実際に何個の電子がエネルギー E の状態を占めているか? $n_0(E) = f_0(E)D(E)$

非平衡状態: 統計分布関数 $f(E, \mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ を求めることが必要

$$f(E, \mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f_0(E) + f_1(E)$$

ボルツマンの輸送方程式

Boltzmann equation

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{r,k} + \frac{dr}{dt} \nabla_r f + \frac{dk}{dt} \nabla_k f$$

$$\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} \quad \mathbf{v}_k = \frac{d\mathbf{r}}{dt}$$

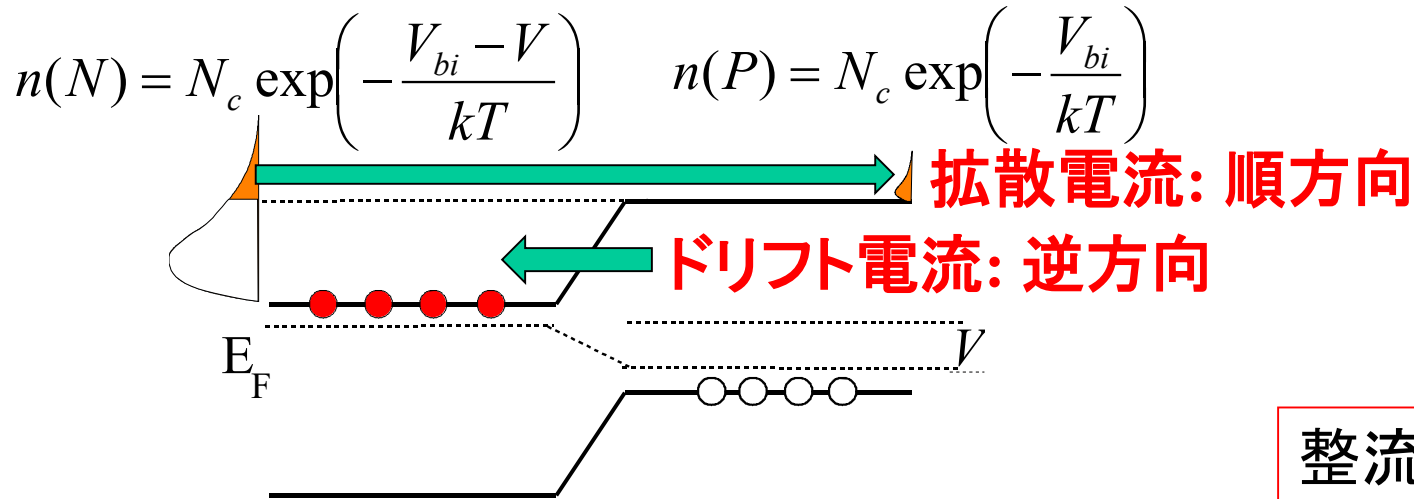
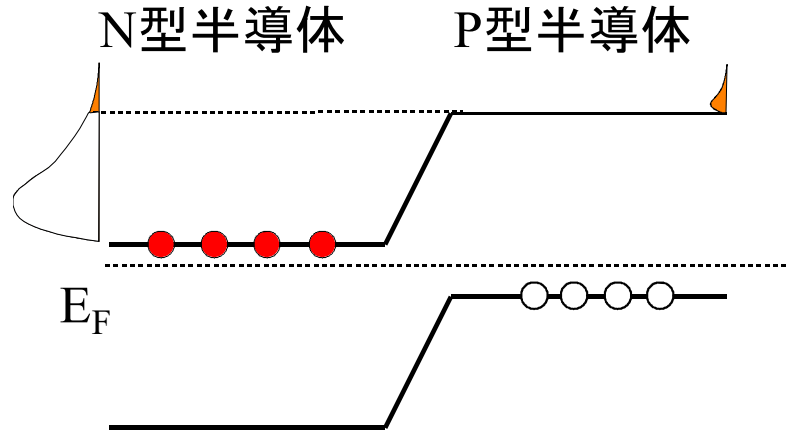
$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\mathbf{r},\mathbf{k}} + \mathbf{v}_k \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} f$$

散乱項 **拡散項** **ドリフト項**

外力として電場 E を考える場合

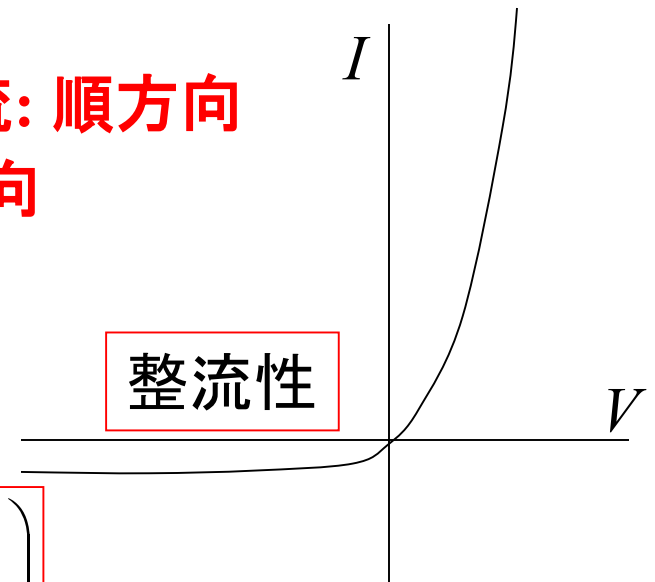
$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{r,k} + v_k \nabla_r f - e \frac{E}{\hbar} \nabla_k f$$

P/N接合ダイオード: 拡散電流デバイス



整流性

$$J(V) \propto n(N) - n(P) = N_c \exp\left(-\frac{V_{bi}}{kT}\right) \left(\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right)$$



熱電デバイス: 拡散電流 (熱拡散、密度拡散)

同じ材料の両端の温度を変える T_H, T_L
電子は化学ポテンシャル (E_F) が均一になるように再分布

金属: 電子密度は T で変わらない

$$\text{運動エネルギー} \sim E_F^0 + \frac{1}{2} m v_{th}^2$$

$$\langle v_x \rangle \sim \frac{1}{2} kT$$

温度による速度差により、高温側から低温側に拡散

半導体: 電子密度 $N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right)$

温度による電子密度差により、高温側から低温側に拡散

散乱の緩和時間近似

$$\frac{df}{dt} = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

$$\frac{df}{d\mathbf{k}} = \frac{\partial f}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} = \hbar \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \frac{\partial f}{\partial E} \quad \mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}}$$

Boltzmann-Bloch equation (for steady state)

$$-\frac{f - f_0}{\tau} = \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} f$$
$$-\frac{f - f_0}{\tau} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{t, \mathbf{r}, \mathbf{k}} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial E}$$

$$f \sim f_0 - \tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial t} \right)_{t, \mathbf{r}, \mathbf{k}} - \tau v_k \nabla_{\mathbf{r}} f_0 - \tau v_k F \frac{\partial f_0}{\partial E}$$

電子伝導の基礎方程式

平衡状態のフェルミ準位: 電荷中性条件

$$\int_{E_C}^{\infty} D_C(E) f(E) dE + N_A^- = \int_{E_C}^{\infty} D_V(E) [1 - f(E)] dE + N_D^+$$

電位と電荷分布の関係: ポアソンの方程式

$$\nabla^2 \varphi(x) = \frac{\rho(x)}{\varepsilon}$$

$$\rho(x) = -e[n(x) + N_A^-] + e[p(x) + N_D^+]$$

$$n(x) = \int_{E_C}^{\infty} D_C(E) f(E) dE \quad p(x) = \int_{-\infty}^{E_V} D_V(E) [1 - f(E)] dE$$

電荷の分布: 輸送方程式

$$f \sim f_0 - \tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial t} \right)_{t, \mathbf{r}, \mathbf{k}} - \tau \mathbf{v}_k \nabla_{\mathbf{r}} f_0 - \tau \mathbf{v}_k \mathbf{F} \frac{\partial f_0}{\partial E}$$

バンド構造と電界

$$\mathbf{E}_e = -\nabla_{\mathbf{r}} E_C \quad \text{有効質量近似} \quad E - E_C = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \mathbf{k}^2$$

電流－電圧特性

$$f \sim f_0 - \tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial t} \right)_{t, \mathbf{r}, \mathbf{k}} - \tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{r}} f_0 - \tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{F} \frac{\partial f_0}{\partial E} = f_0 + e \tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{E} \frac{\partial f_0}{\partial E}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= -e \int \mathbf{v}_{\mathbf{k}} dk_x dk_y dk_z \\ &= -e \int \mathbf{v}_{\mathbf{k}} D(E) f(E) dE \\ &= -e \int \mathbf{v}_{\mathbf{k}} D(E) \left[f_0 + e \tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{E} \frac{\partial f_0}{\partial E} \right] dE \\ &= -e \int \mathbf{v}_{\mathbf{k}} D(E) \left[e \tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{E} \frac{\partial f_0}{\partial E} \right] dE \end{aligned}$$

$$J_x = -e^2 \int v_x^2 \tau(E) D(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE \cdot E_x = -\frac{e^2}{k_B T} \int v_x^2 \tau(E) D(E) f_0 (1 - f_0) dE \cdot E_x$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} f_0 (1 - f_0)$$

伝導度、平均緩和時間、移動度

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= -\frac{e^2}{k_B T} \int v_x^2 \tau(E) D(E) f_0(1-f_0) dE \\ &= -\frac{2e^2}{3m_e^* k_B T} \int (E - E_0) \tau(E) D(E) f_0(1-f_0) dE\end{aligned}$$
$$E - E_0 = \frac{1}{2} m_e^* \mathbf{v}_k^2 = \frac{3}{2} m_e^* v_x^2$$

$$\sigma_{xx} = en\mu_{xx} = en \frac{e}{m_e^*} \langle \tau \rangle$$

$$n = \int D(E) f_0(E) dE$$

$$\langle \tau \rangle = -\frac{2e}{3} \int (E - E_0) \tau(E) D(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE \bigg/ \int D(E) f_0(E) dE$$

$$\mu_{xx} = \frac{e}{m_e^*} \langle \tau \rangle$$

伝導度、平均緩和時間、移動度

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= -\frac{e^2}{k_B T} \int v_x^2 \tau(E) D(E) f_0(1-f_0) dE \\ &= -\frac{2e^2}{3m_e^* k_B T} \int (E - E_0) \tau(E) D(E) f_0(1-f_0) dE\end{aligned}$$

$$E - E_0 = \frac{1}{2} m_e^* \mathbf{v}_k^2 = \frac{3}{2} m_e^* v_x^2$$

$$\sigma_{xx} = en\mu_{xx} = en \frac{e}{m_e^*} \langle \tau \rangle$$

$$n = \int D(E) f_0(E) dE$$

$$\langle \tau \rangle = -\frac{2e}{3} \int (E - E_0) \tau(E) D(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE \bigg/ \int D(E) f_0(E) dE$$

$$\mu_{xx} = \frac{e}{m_e^*} \langle \tau \rangle$$

Transport theory: Relaxation time approx.

Carrier density

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} D_C(E) f_e(E) dE$$

Conductivity and Mobility

$$\sigma_x = en_e \boxed{\frac{e}{m_e^*} \langle \tau^1 \rangle} \longrightarrow \mu_{drift}$$

$$\langle \tau^k \rangle = -\frac{2}{3} \int_{E_C}^{\infty} (E - E_m) \tau(E)^k D_C(E) \frac{\partial f_e(E)}{\partial E} dE \Big/ n_e$$

$$\tau(E, T) = \tau_0 T^p (E - E_m)^{r-1/2}$$

例えば 合金散乱では $p = 0, r = 1/2$

Hall effect: Boltzmann equation

太田英二、坂田亮著、半導体の電子物性光学、培風館 (2005)

$$\mathbf{J} = \frac{e^2 n}{m_e^*} \left[\left\langle \frac{\tau}{1 + (\omega_c \tau)^2} \right\rangle \mathbf{E} + \left(\frac{e}{m_e^*} \right)^2 \left\langle \frac{\tau^2}{1 + (\omega_c \tau)^2} \right\rangle \mathbf{B} (\mathbf{B} \cdot \mathbf{E}) + \frac{e}{m_e^*} \left\langle \frac{\tau^2}{1 + (\omega_c \tau)^2} \right\rangle \mathbf{E} \times \mathbf{B} \right]$$

When $\mathbf{B} \cdot \mathbf{E} = 0$, $\omega_c \tau \ll 1$

$$\mathbf{J} = en\mu \left[\langle \tau \rangle \mathbf{E} + \frac{e}{m_e^*} \langle \tau^2 \rangle \mathbf{E} \times \mathbf{B} \right] = \sigma \left[\mathbf{E} + \frac{e}{m_e^*} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle} \mathbf{E} \times \mathbf{B} \right]$$

$$J_x = \sigma E_x + \sigma \mu \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} E_y B_z$$

$$J_y = \sigma E_y - \sigma \mu \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} E_x B_z = 0 \Rightarrow E_y = \frac{e}{m_e^*} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle} E_x B_z$$

$$J_z = \sigma E_z$$

$$E_y = - \frac{\frac{F_H \mu}{\sigma} B_z J_x}{1 + (F_H \mu)^2 B_z^2} = - \frac{1}{en} B_z J_x$$

$$\mathbf{R}_H = - \frac{V_H}{I_x} \frac{d}{B_z} \quad (\text{for electron})$$

$$F_H = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}: \text{Hall factor} \quad \mu_H = F_H \mu: \text{Hall mobility}$$

Hall効果

$$R_H = F_{\text{Hall}} / qn \quad \mathbf{n_{Hall} = n_e / F_{Hall}}$$

$$\mathbf{\mu_{Hall} = \mu_{drift} F_{Hall}}$$

$$\mathbf{Hall\ factor} \quad \mathbf{F_{Hall} = \langle \tau^2 \rangle / \langle \tau^1 \rangle^2 : 0.9 \sim 2}$$

$$\langle \tau^k \rangle = -\frac{2}{3} \int_{E_C}^{\infty} (E - E_m) \tau^k(E) D_C(E) \frac{\partial f_e(E)}{\partial E} dE / n_e$$

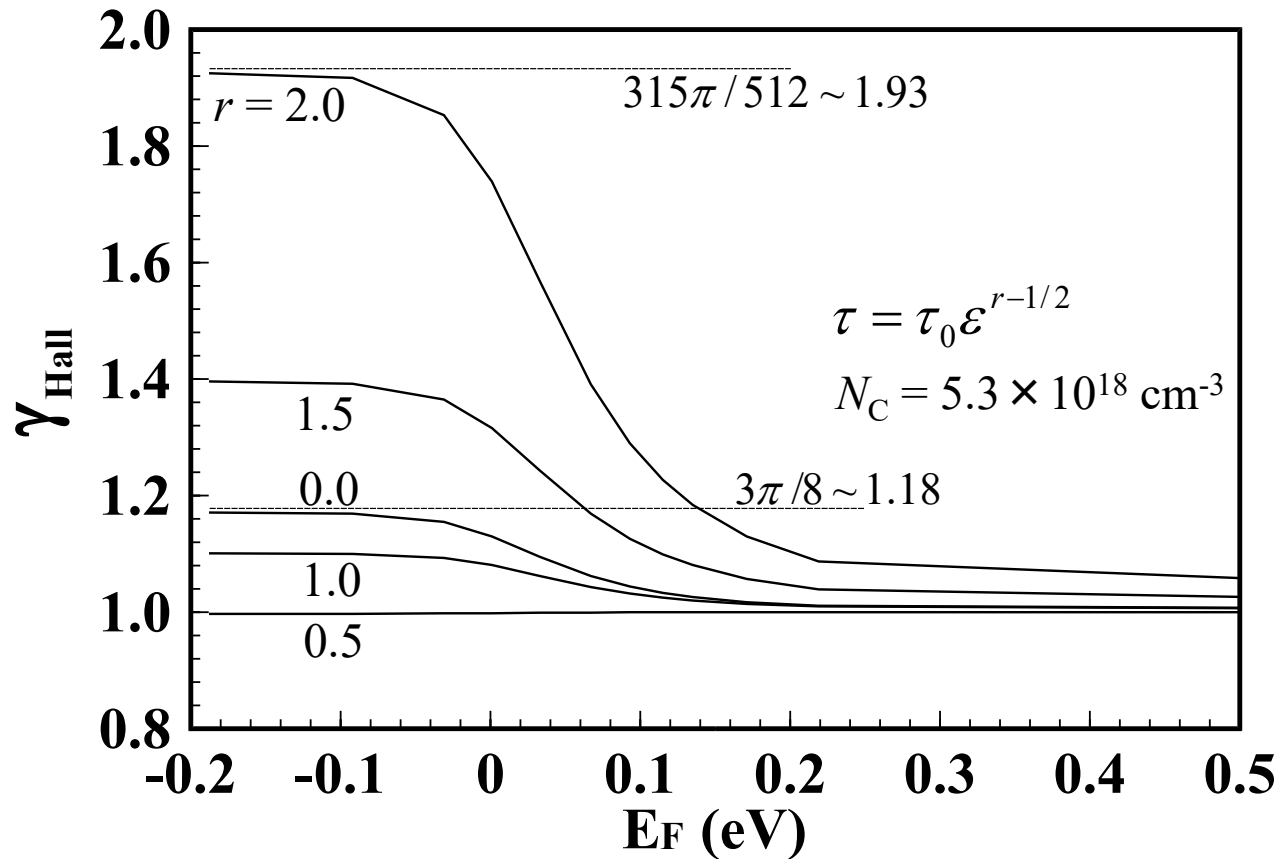
緩和時間のエネルギー依存性

=> ドリフト移動度とHall移動度のずれ

Hall因子 F_{Hall}

$$R_H = F_{\text{Hall}} / qn$$

F_{Hall} : 散乱機構に依存



いろいろな移動度

- **ドリフト移動度** (定義): $\mu_d = E / v_{\text{drift}}$
- **伝導度移動度**: $\mu = \sigma / (en)$ どうやって n を測定?

- **Hall移動度**: Hall効果からHall係数 R_H を測定

$$V_H = R_H I_x B_Z / d, R_H = 1 / en_{\text{Hall}} = \gamma / en$$

$$\mu_{\text{Hall}} = \sigma / (en_{\text{Hall}}) = \gamma \mu_d$$

($\gamma = 1 - 2$: Hall因子, 散乱因子)

- **光学移動度**: 赤外・マイクロ波領域の自由電子吸収から測定

- **MOSFET移動度**

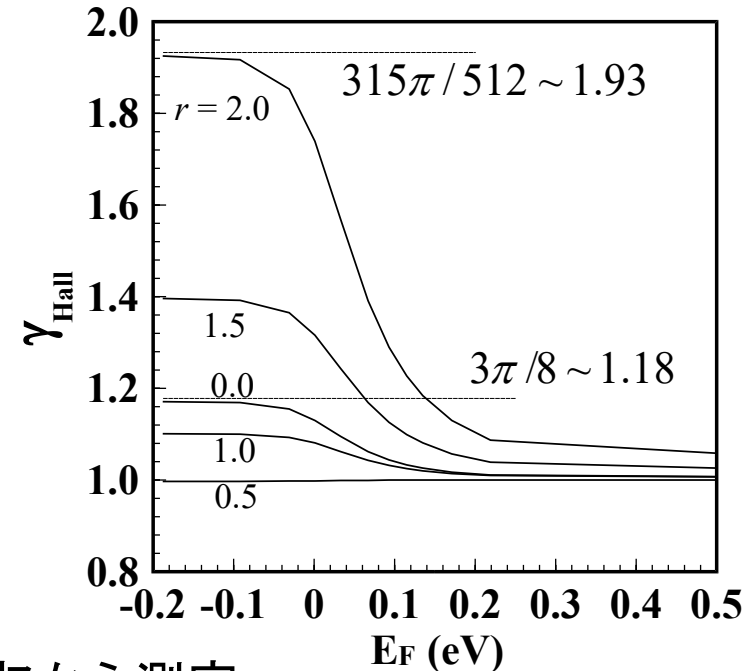
有効移動度、電界効果移動度、飽和移動度

- **Time-of-flight (TOF) 移動度**

パルス電圧・レーザー励起などで薄いシートキャリアを生成し、
対向電極に到達する時間から移動度を測定する

$$v = \mu E = \mu V / L, \Delta t = L / v: \mu_{\text{TOF}} = L^2 / (V \Delta t)$$

- **磁気抵抗効果移動度**



Known from effective mass (free e^- approx.)

Mobility, conductivity $\mu = \frac{e\tau}{m_e^*} \quad \sigma = eN_{free}\mu$

Density of state function M_C is the degeneracy of LUMO

$$N(E) = M_C \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\sqrt{E - E_C}}{\hbar^3} m_{de}^{3/2}$$

Burstein-Moss shift
(E_F of degenerated semiconductor) $\Delta E_g^{BM} = \frac{h^2}{m_{de}} \left(\frac{3N_e}{16\sqrt{2}\pi} \right)^{2/3}$

Effective density of state N_C, N_V

for isotropic CBM/VBM that does not have extra degeneracy other than spin,
density-of-states effective mass m_{de} is equal to carrier effective mass m_e^* .

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_{de} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} M_C$$

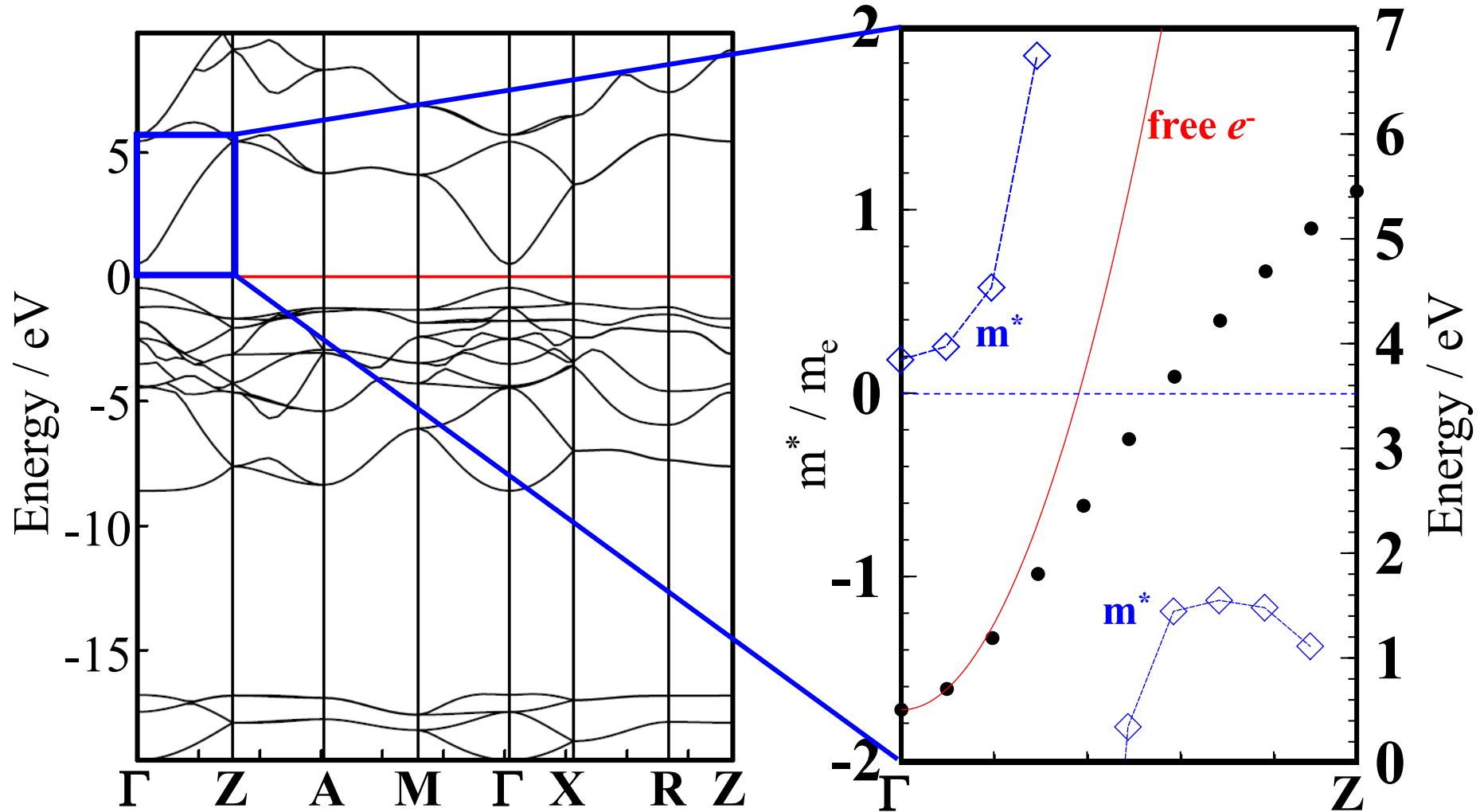
Thermal velocity $\frac{1}{2} m_e^* v_{th}^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad v_{th} = \sqrt{3k_B T / m_e^*}$

Fermi velocity $\frac{1}{2} m_e^* v_F^2 = E_F - E_C \quad v_F = \sqrt{2(E_F - E_C) / m_e^*}$

有効質量に与える影響: Band effective mass

SnO₂

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}$$



有効質量に与える影響：電子－格子相互作用

電子はホストのイオンと相互作用する結果、
有効質量が重くなる $\Rightarrow$ Polaron

相互作用が弱く、電子は局在化していない: Large polaron

相互作用が強く、電子は単位格子内に局在化: Small polaron

Frölich polaron model

$$m^* = m_0^* (1 + \alpha/6 + \cdots)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\hbar^2} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar\omega}} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty} - \epsilon_{TS}} \right)$$

0.068 for GaAs

3.8 for SrTiO₃

Termoelectrics

熱起電力

Thermoelectricity: Boltzmann equation

太田英二、坂田亮著、半導体の電子物性光学、培風館 (2005)

Boltzmann-Bloch equation

$$\frac{df(\mathbf{k})}{dt} = -\frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} - \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{r}} - \frac{f(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})}$$
$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{d\varepsilon(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}}: \text{group velocity} \Leftrightarrow \mathbf{v}_{\mathbf{p}} = \frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{\mathbf{k}}: \text{phase velocity}$$

Steady-state $\frac{df(\mathbf{k})}{dt} = -\frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} - \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{r}} - \frac{f(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} = 0$

Non-uniform T and chemical potential η : depend on position $\mathbf{r}$

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k}) &= -\tau(\mathbf{k}) \left(\frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{r}} \right) \\ &= -\tau(\mathbf{k}) \left(e\mathbf{E} \cdot \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot T \nabla \frac{\varepsilon - \eta}{T} \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) \\ &= -\tau(\mathbf{k}) \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left(e\mathbf{E} + T \nabla \frac{\varepsilon - \eta}{T} \right) \end{aligned}$$

Thermoelectricity: Boltzmann equation

太田英二、坂田亮著、半導体の電子物性光学、培風館 (2005)

$$\mathbf{J} = en \frac{\int (\mathbf{v}_k \otimes \mathbf{v}_k) \tau(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) \left[e\mathbf{E} + T \nabla \frac{\varepsilon - \eta}{T} \right] d\mathbf{k}}{\int f_0(\mathbf{k}) d\mathbf{k}}$$

$(\mathbf{v}_k \otimes \mathbf{v}_k) = (v_{k,i} v_{k,j})$: Direct product of vectors

$$\nabla \frac{\varepsilon - \eta}{T} = -\frac{\varepsilon - \eta}{T} \nabla T - \nabla \eta$$

Chemical potential η is a function of carrier density $n(r)$

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= \sigma \cdot \mathbf{E} + en \frac{\langle \tau \rangle}{m_e^*} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\langle \tau \varepsilon \rangle}{\langle \tau \rangle} - \eta + T \frac{\partial \eta}{\partial T} \right) \nabla T + \frac{\partial \eta}{\partial n} \nabla n \right] \\ &= \sigma \cdot \mathbf{E} + \sigma \left[S \nabla T + \frac{1}{e} \frac{\partial \eta}{\partial n} \nabla n \right] \end{aligned}$$

$$S = \frac{1}{eT} \left[\left(\frac{\langle \tau \varepsilon \rangle}{\langle \tau \rangle} - \eta + T \frac{\partial \eta}{\partial n} \right) \right]$$

Seebeck coefficient

$$S = \frac{1}{eT} \left[\left(\frac{\langle \tau \epsilon \rangle}{\langle \tau \rangle} - \eta + T \frac{\partial \eta}{\partial n} \right) \right]$$

$$S = -\frac{k}{e} \frac{\int \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) D(E) v^2 \tau \left[\frac{E - E_F}{kT} \right] dE}{\int \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) D(E) v^2 \tau dE} + \frac{1}{e} \frac{\partial E_F}{\partial T} \quad \text{Seebeck coefficient}$$

$$\tau = (m_e^*/2)^{1/2} l_0(T) E^{r-1/2}$$

Degenerated semi.: Free-electron like, single band, $\tau = \tau_0 + ((E - E_F)/E_F) \tau_1$

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

Non-degenerated band:

$$S \sim -\frac{k}{e} \left(\frac{E_C - E_F}{kT} + r + 2 \right) = \boxed{-} \frac{k}{e} \left(\ln \frac{N_C}{\boxed{N_e}} + r + 2 \right)$$

Electrons

$$S \sim +\frac{k}{e} \left(\frac{E_F - E_V}{kT} + r + 2 \right) = \boxed{+} \frac{k}{e} \left(\ln \frac{N_V}{\boxed{N_h}} + r + 2 \right)$$

Holes

Hopping conduction (small polaron): Entropy S

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

熱起電力(Seebeck係数)

$$S = \frac{1}{eT} \left[\left(\frac{\langle \tau \varepsilon \rangle}{\langle \tau \rangle} - \eta + T \frac{\partial \eta}{\partial n} \right) \right]$$

$$S = -\frac{k}{e} \frac{\int \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) D(E) v^2 \tau \left[\frac{E - E_F}{kT} \right] dE}{\int \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) D(E) v^2 \tau dE} + \frac{1}{e} \frac{\partial E_F}{\partial T} \quad \text{Seebeck係数}$$

縮退半導体: バンドが自由電子的な単一バンドで、 $\tau = \tau_0 + ((E - E_F)/E_F) \tau_1$ の場合

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

非縮退半導体:

$$\tau = (m_e^* / 2)^{1/2} l_0(T) E^{r-1/2}$$

$$S \sim -\frac{k}{e} \left(\frac{E_C - E_F}{kT} + r + 2 \right) = \boxed{-} \frac{k}{e} \left(\ln \frac{N_C}{\boxed{N}} + r + 2 \right)$$

電子

$$S \sim +\frac{k}{e} \left(\frac{E_F - E_V}{kT} + r + 2 \right) = \boxed{+} \frac{k}{e} \left(\ln \frac{N_V}{\boxed{N}} + r + 2 \right)$$

正孔

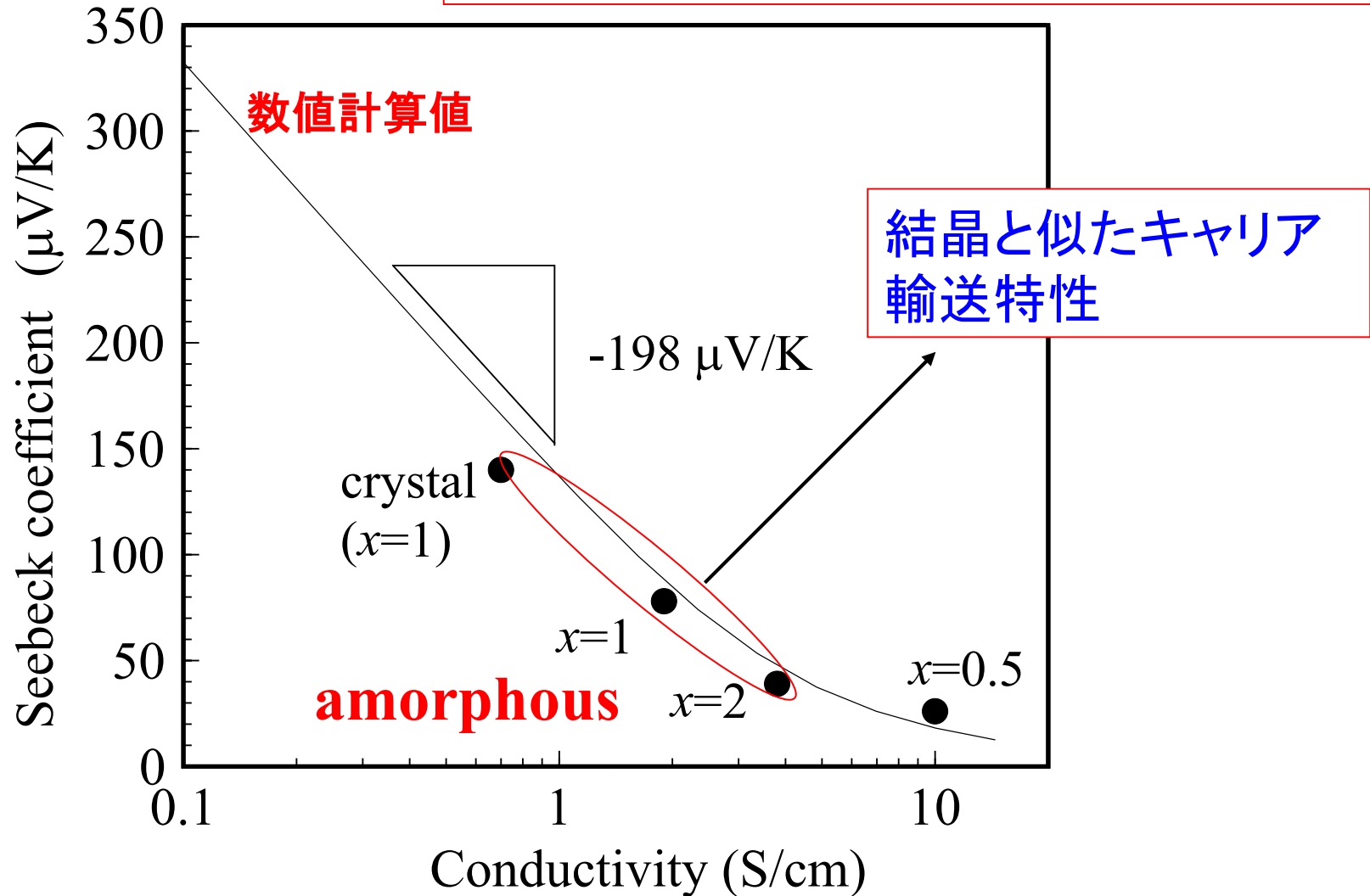
ホッピング伝導 (small polaron): エントロピー輸送

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

Jonker plot: ex. For p-type $x\text{ZnO} \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3$

$$n = \sigma / \mu / e \quad \rightarrow$$

$$S = -\frac{k}{e} (\log \sigma - \log \mu_h + A) \frac{k}{e} = 198 \mu\text{V/K}$$



局在電子のSeebeck係数符号反転

局在状態でのVRH伝導の場合

(拡散係数をエネルギーに対して一定とする)。

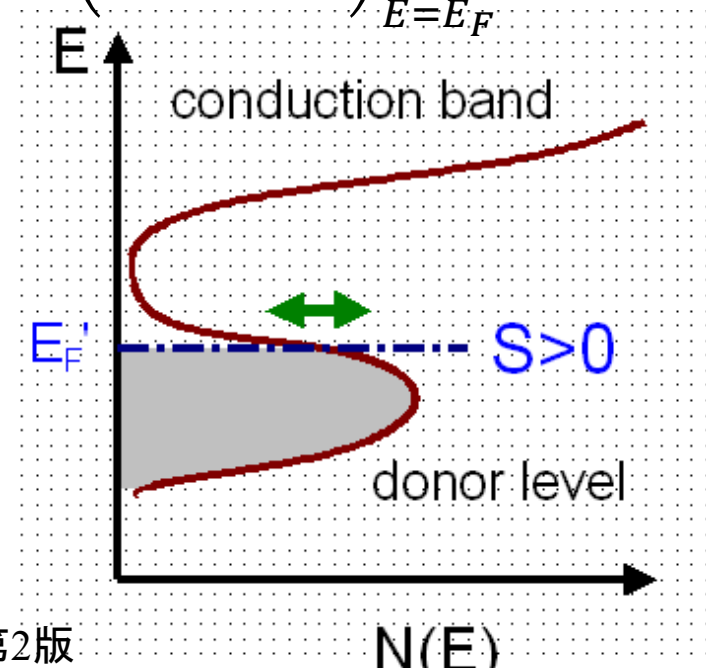
$$\text{Mottの式: } S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right)_{E=E_F}$$

$$\sigma(E) = e^2 D(E) D$$

$$S = \frac{1}{2} \frac{k_B}{e} \frac{W^2}{k_B T} \left(\frac{d \ln D(E)}{dE} \right)_{E=E_F} = \frac{1}{2} \frac{k_B^2}{e} (T_0 T)^{1/2} \left(\frac{d \ln N(E)}{dE} \right)_{E=E_F}$$

$$W = k_B (T_0 T^3)^{1/4}$$

ホッピングの活性化エネルギー
に等しいと仮定する



G.H. Jonker, Philips Res. Repts 23 (1968) 131

I.P. Zvyagin, Phys. Stat. Sol. B58 (1973) 443

V.V. Kosarev, Sov. Phys. – Semicond. 8 (1975) 897

H. Overhof, Phys. Stat. Sol. B67 (1975) 709

P. Butcher, in Proc. 6th ICALS (1976) p.89

「非晶質材料の電気伝導」、ネビルモット著、現代工学社、2003年第2版

Measurement of electrical conductivity and mobilities

電気伝導度・移動度の測定

電気伝導度の測定

$$V = RI$$

R : 電気抵抗

$$I = GV$$

G : コンダクタンス

$$E = \rho J$$

ρ : 電気抵抗率

$$J = \sigma E$$

σ : 電気伝導度

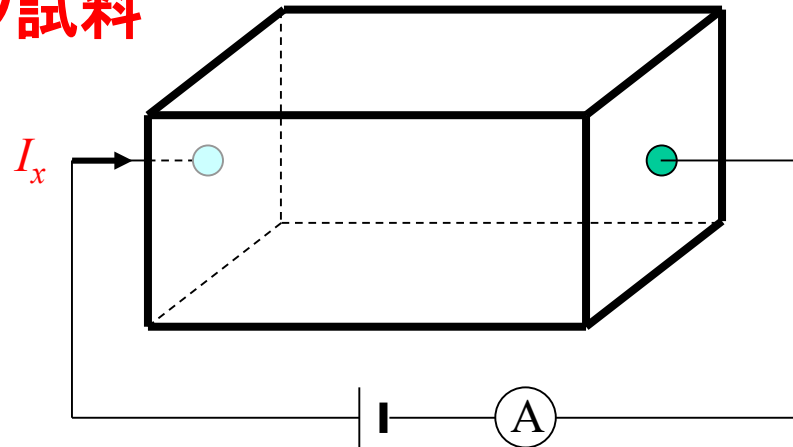
$$\rho = R \frac{S}{d}$$

$$R_s = \rho / t \text{ } [\Omega/\square, \Omega\square]: \text{シート抵抗}$$

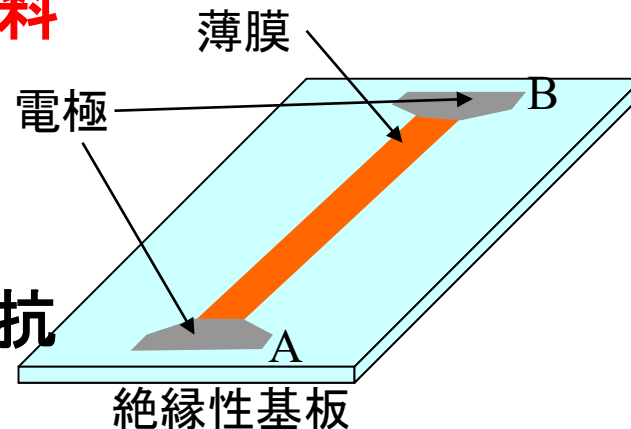
$$\sigma = G \frac{d}{S}$$

$$\sigma_s = \sigma t \text{ } [S/\square, S\square]: \text{シートコンダクタンス}$$

バルク試料



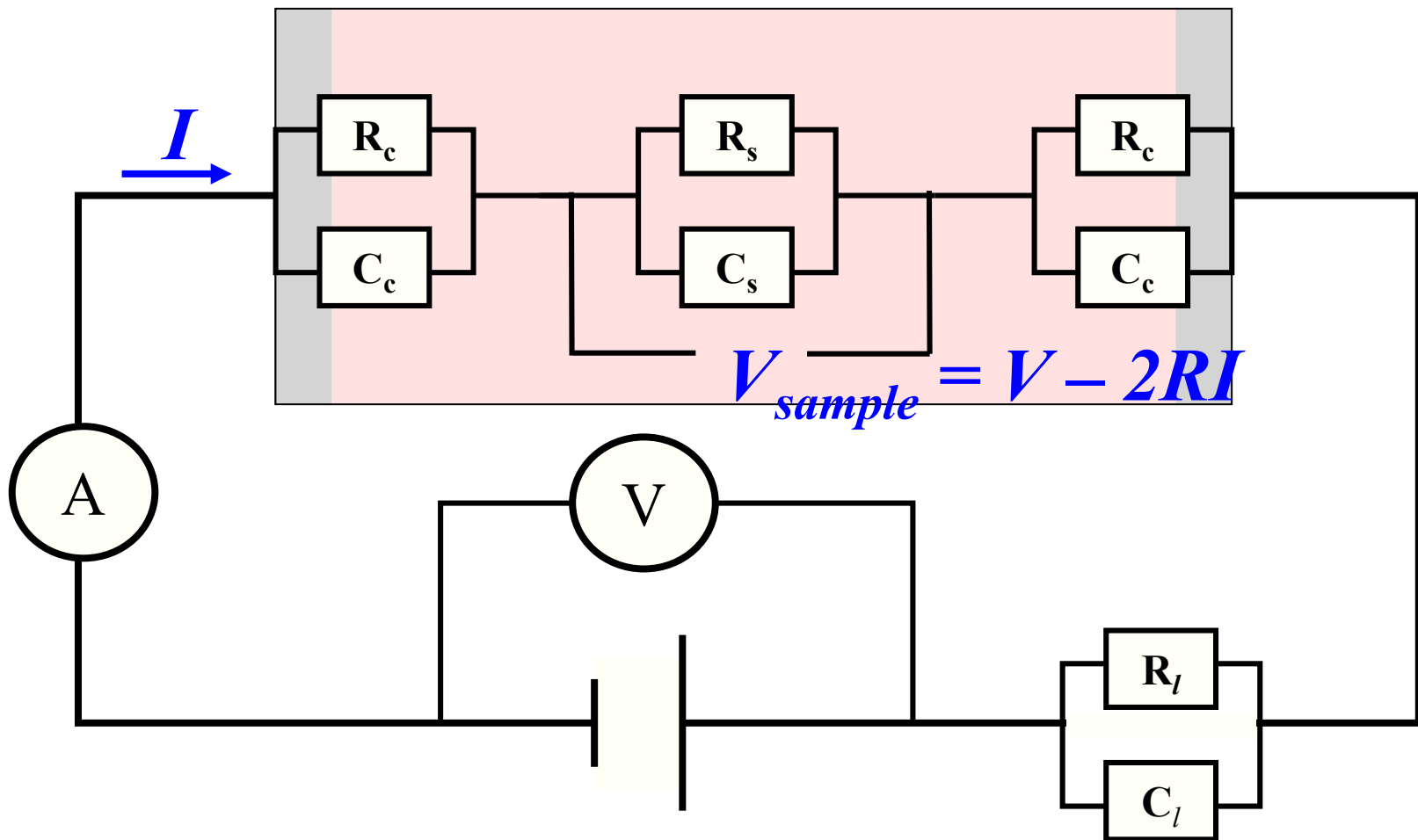
薄膜試料



電極幅 W
電極間距離 L
膜厚 t
 $t \ll W, L$

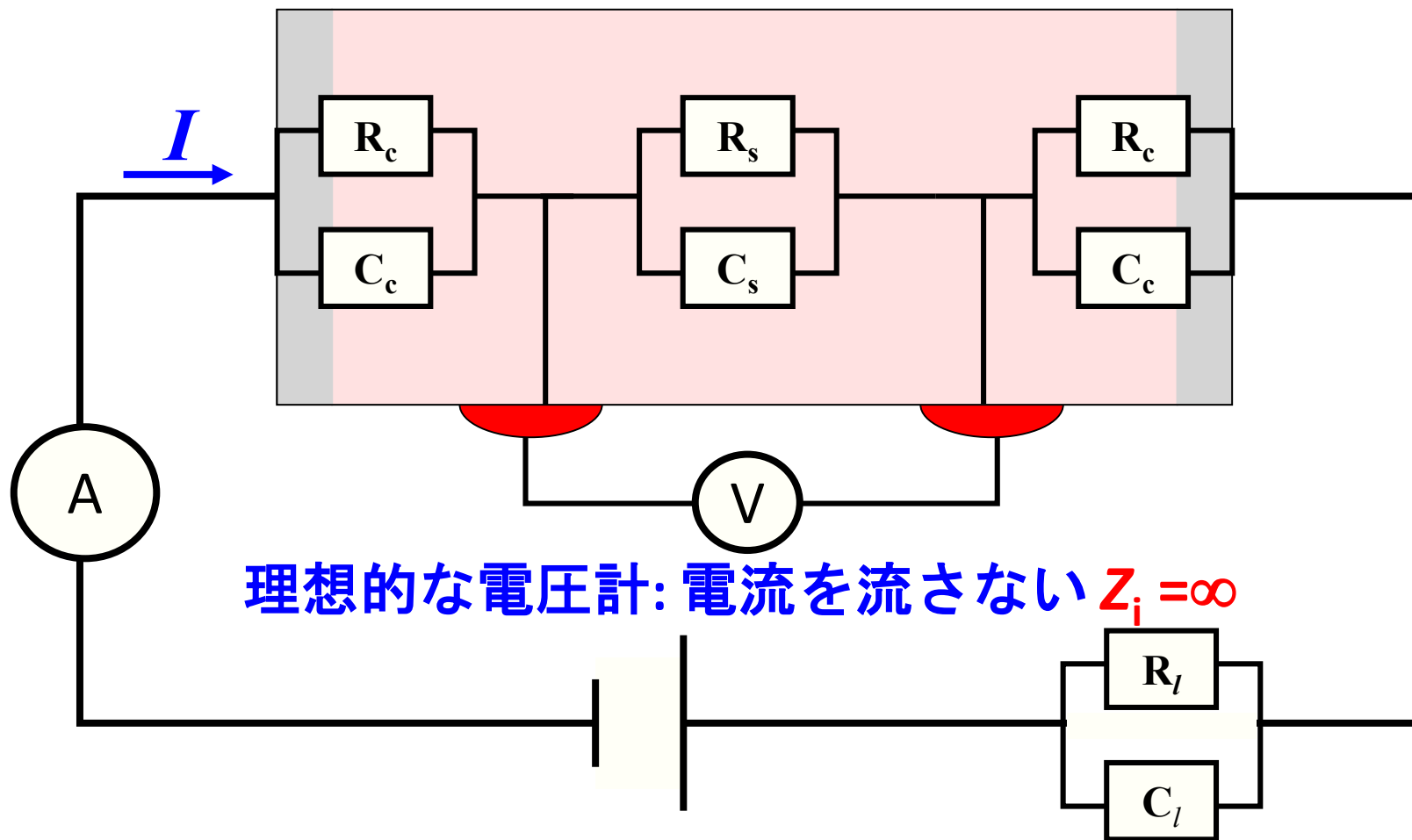
2端子の測定では、電線の直列抵抗、電極界面の接触抵抗を拾ってしまう

低抵抗試料では、抵抗を過大評価する



4 端子測定にすると、電極の接触抵抗の影響がない

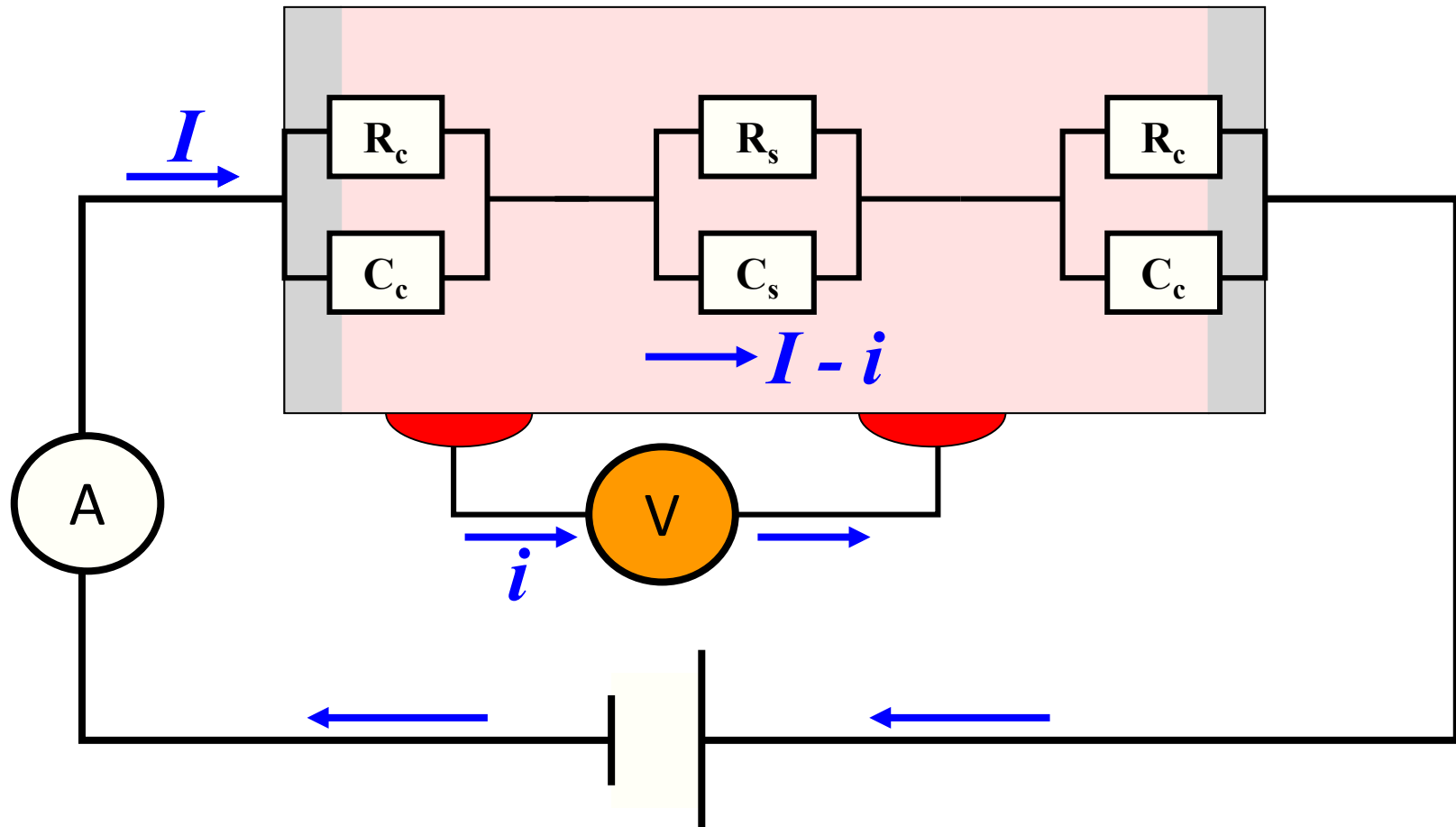
電圧計の入力インピーダンス $Z_i \gg$ 試料インピーダンス Z_s



非常に高抵抗の試料の場合

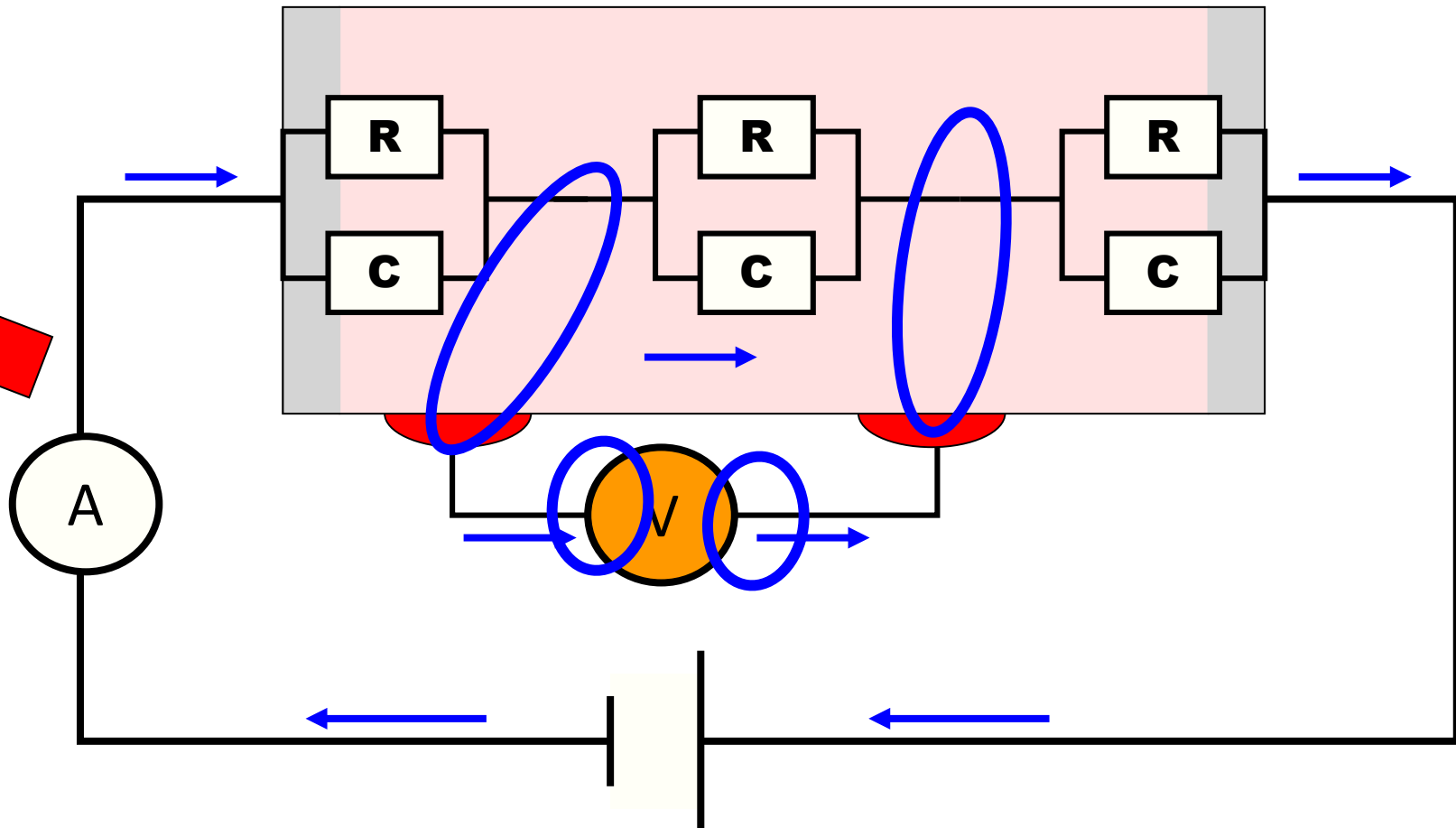
入力インピーダンス $Z_i \gg$ 試料インピーダンス Z_s

- ・ 普通の電圧計 (DMMなど (Keithley 2001)、 $Z_i \sim 100\text{M}\Omega$): 電圧計に電流が流れる
- ・ 超高抵抗な電圧計 ($Z_i > \text{G}\Omega$): エレクトロメータ、ピコアンメータ (Keithley 6517)



試料の抵抗が極端に高い場合

- 電圧計が負ける: 電圧計や試料ホルダーを通して電流が流れる
- 電圧計電極に静電容量が形成されて電圧降下



四探針法

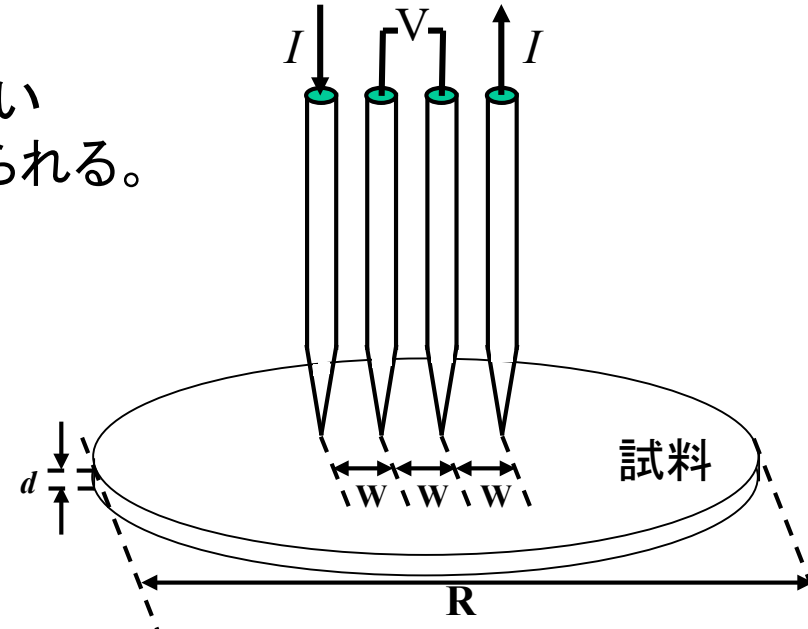
電極なしで簡便に測定可能

試料の大きさ R と厚さが探針間隔 W より十分大きい
バルク試料の場合には、次の式で抵抗率 ρ が得られる。

$$\rho = 2\pi W (V/I)$$

W に比べて厚さ d が無視できる薄膜の場合は、

$$\rho = Cd(V/I)$$



4 探針法による円形薄膜試料の形状補正因子 C

R/W	C	R/W	C
3.0	2.2662	20.0	4.4364
4.0	2.9289	40.0	4.5076
5.0	3.3625	∞	$\pi / \ln 2 = 4.5324$
10.0	4.1716		

I.B. Valdes, Proc. IRE **42**, 420 (1954)

F.M. Smits, The Bell System Technical Journal **37**, 711 (1958)

S. Murashima, F. Ishibashi, Jpn. J. Appl. Phys. **9**, 1340 (1970)]

Van der Pauw法

L.J. van der Pauw, Philips. Res. Rep. **13** (1958) 1.

磁場を印加しないで、電極AB間に電流 I_{AB} を流し、電極CD間の電圧 V_{CD} を測定

$$R_{AB,CD} = V_{CD} / I_{AB}$$

電極BC間に電流 I_{BC} を流し、電極DA間の電圧 V_{DA} を測定

$$R_{BC,DA} = V_{DA} / I_{BC}$$

電極AC間に電流 I_{AC} を流し、試料面に垂直に磁束密度 B_z の磁場を印加

電極BD間に生じる電圧を V_{BD}

$$\triangle R_{AC,BD} = V_{BD} / I_{AC}$$

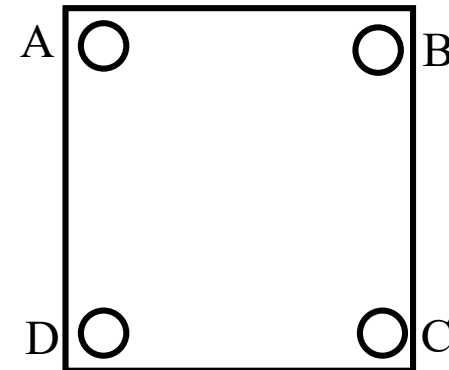
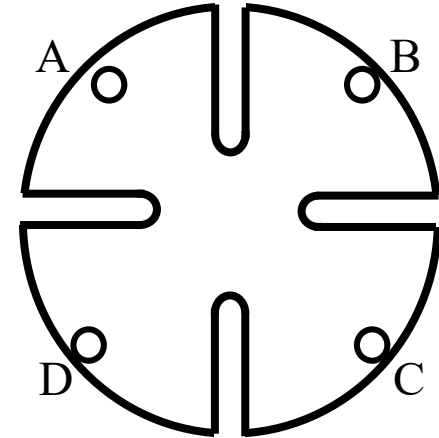
$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} \cdot f(R)$$

$$n = \frac{B}{q \cdot d \cdot \triangle R_{AC,BD}} \quad \mu_{\text{Hall}} = \frac{d}{B_z} \cdot \frac{\triangle R_{AC,BD}}{\rho}$$

$$f(R): \text{形状補正係数} \quad \frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} = \cosh \left\{ \frac{\ln 2}{f} \frac{R-1}{R+1} \right\}$$

表2 Van der Pauw 法における形状補正係数 f

$R_{AB,CD} / R_{BC,DA}$	f	$R_{AB,CD} / R_{BC,DA}$	f
1.0	1.0	1.4	0.9903
1.1	0.9992	1.5	0.9860
1.2	0.9971	2.0	0.9603
1.3	0.9941	3.0	0.9067



van der Pauw法

L.J. van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, Phil. Res. Repts., **13**, 1 (1958)

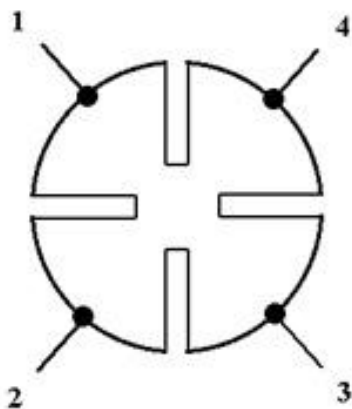
It will be shown that the specific resistivity and the Hall effect of a flat sample of arbitrary shape can be measured without knowing the current pattern if the following conditions are fulfilled:

- (a) The contacts are at the circumference of the sample.
- (b) The contacts are sufficiently small.
- (c) The sample is homogeneous in thickness.
- (d) The surface of the sample is singly connected, i.e., the sample does not have isolated holes.

Van der Pauw 法

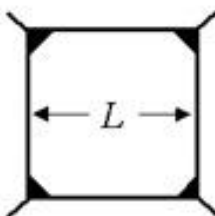
⊗ 電極の構成

Cloverleaf



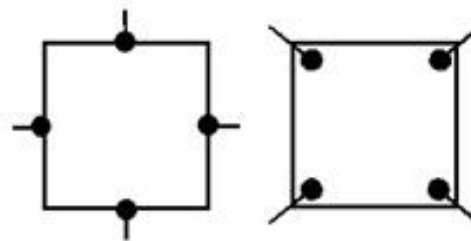
(a)
Preferred

**Square or
rectangle:
contacts at
the corners**



(b)
Acceptable

**Square or rectangle:
contacts at the edges
or inside the
perimeter**



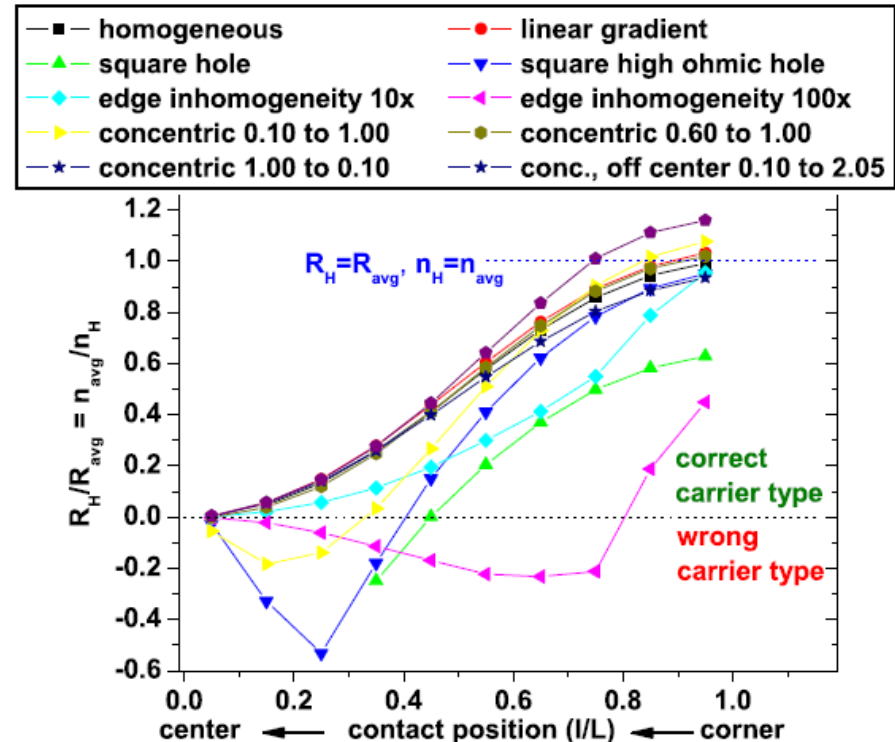
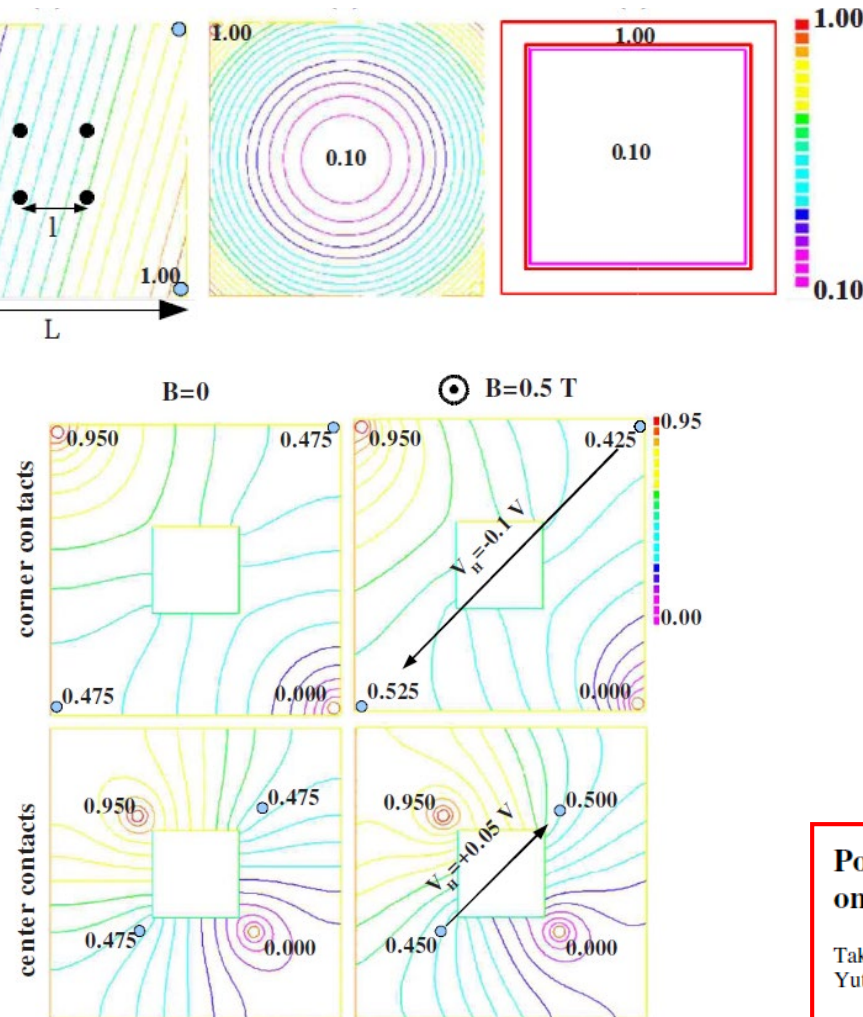
(c)
Not Recommended

Van der Pauw法によるHall電圧符号反転

Causes of incorrect carrier-type identification in van der Pauw–Hall measurements

Oliver Bierwagen,^{a)} Tommy Ive, Chris G. Van de Walle, and James S. Speck

APPLIED PHYSICS LETTERS 93, 242108 (2008)



Positive Hall coefficients obtained from contact misplacement on evident *n*-type ZnO films and crystals

Takeshi Ohgaki,^{a)} Naoki Ohashi, Shigeaki Sugimura,^{b)} Haruki Ryoken, Isao Sakaguchi, Yutaka Adachi, and Hajime Haneda

J. Mater. Res., 23 (2008) 2293

Impedance methods

インピーダンス測定

C-V法: Schottky接合中の電位分布

ポアソン方程式 $\frac{d^2V}{dx^2} = e \frac{N_D}{\epsilon_s}$

$$V = ax^2 + bx + c \quad \left. \frac{dV}{dx} \right|_{x=W} = 0$$

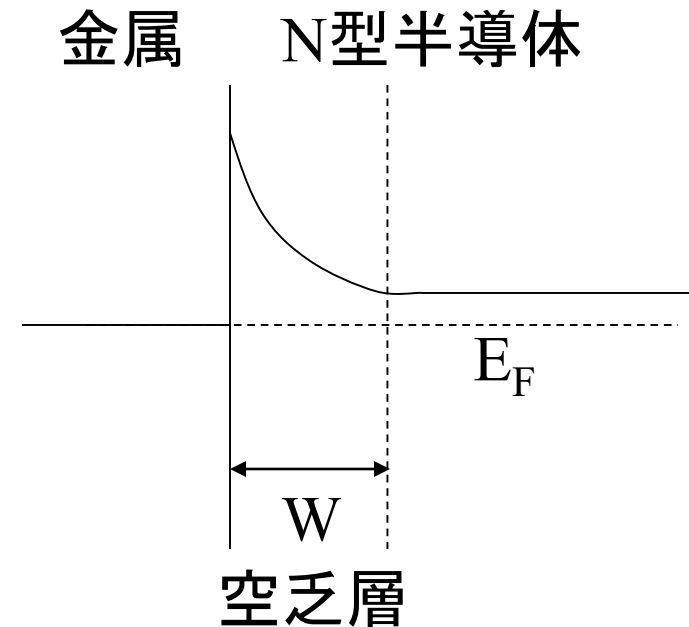
$$V(0 \leq x \leq W) = \frac{eN_D(x-W)^2}{2\epsilon_s}$$

$$V_{bi} = V(0) - V(W) = \frac{eN_D W^2}{2\epsilon_s}$$

空乏層幅 $W = \left(\frac{2\epsilon_s}{eN_D} (V_{bi} - V) \right)^{1/2}$

$$V_{bi} = \frac{\phi_m - \phi_s}{e}$$

ϕ_m, ϕ_s は金属、半導体の仕事関数



C-V法によるキャリア極性, N_D , V_{bi} の評価

空乏層にたまっている電荷

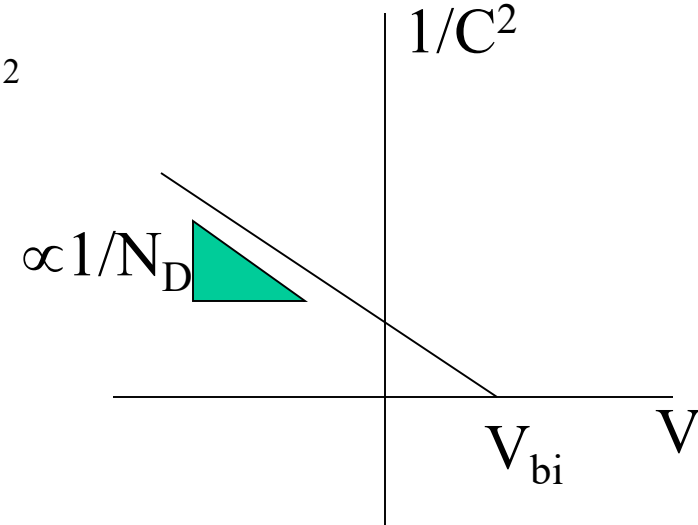
$$Q_{sc} = eN_D W = eN_D \left(\frac{2\epsilon_s}{eN_D} (V_{bi} - V) \right)^{1/2}$$

接合容量＝空乏層容量

$$C = \frac{dQ_{sc}}{dV} = \left(\frac{e\epsilon_s N_D}{2(V_{bi} - V)} \right)^{1/2} = \frac{\epsilon_s}{W}$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon_s N_D} (V_{bi} - V)$$

傾きの符号からキャリア極性
V切片から V_{bi}
傾きから N_D がわかる



$N_D(x)$ に深さ方向分布がある場合

$$N_D(W) = \frac{2}{e\epsilon_s} \left(\frac{dC^{-2}}{dV} \right)^{-1} = \frac{2C^3}{e\epsilon_s} \left(\frac{dC}{dV} \right)^{-1}$$

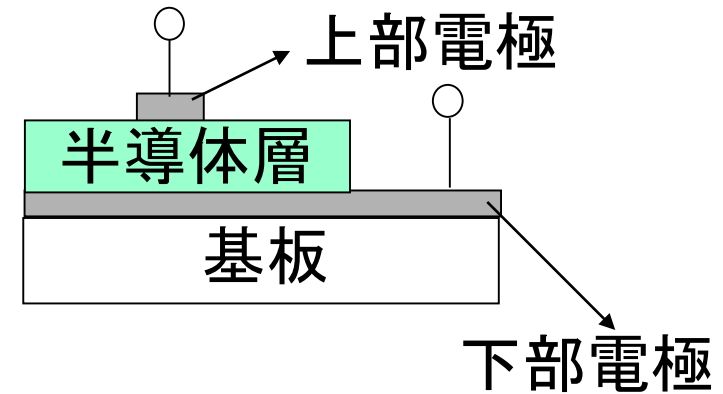
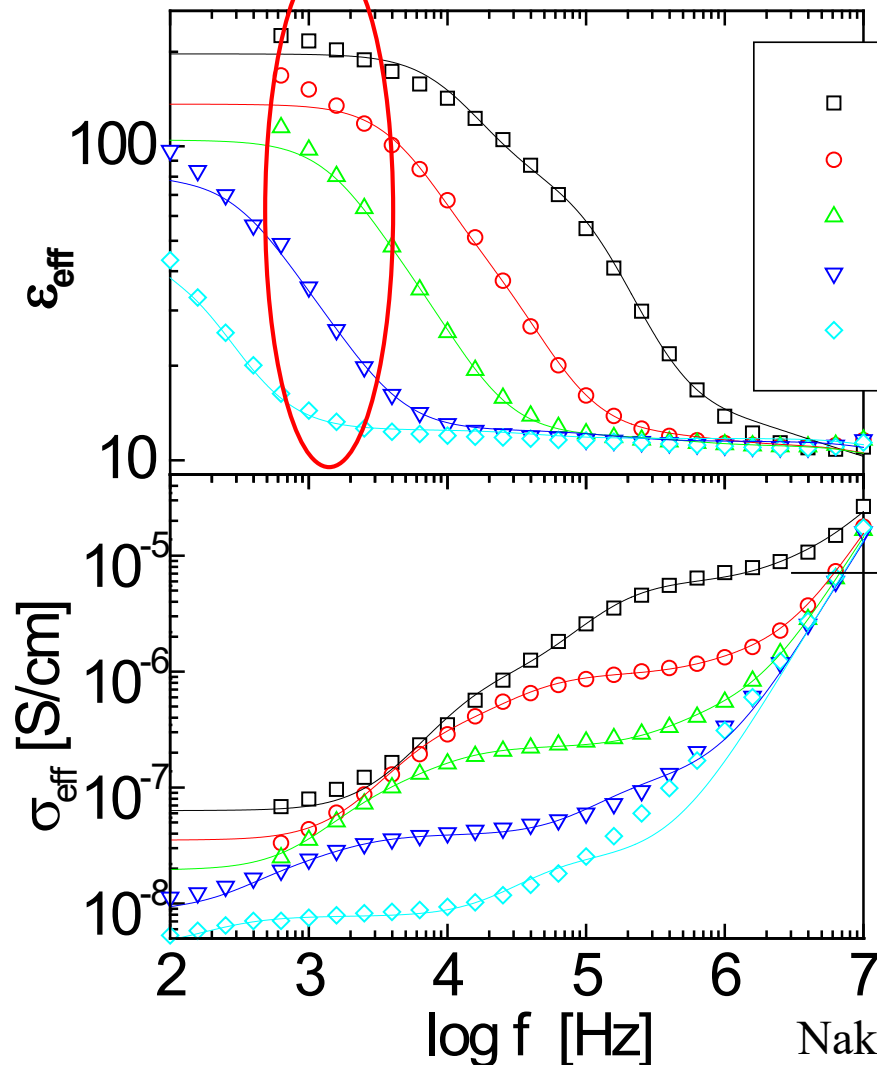
$$W = \epsilon_s / C$$

半導体評価技術

河東田 隆 編著

交流インピーダンス法による 縦方向薄膜伝導度測定

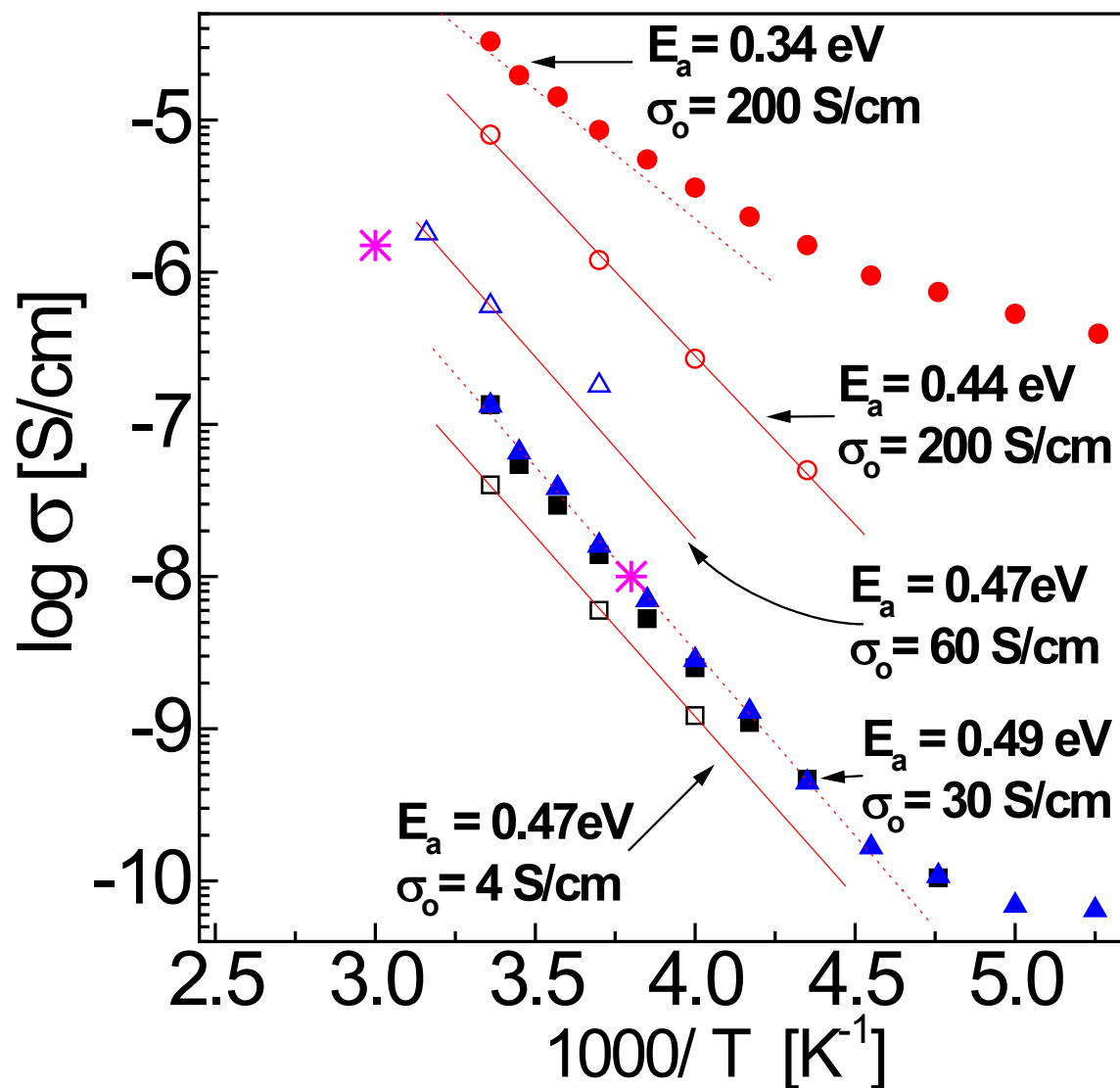
界面分極の効果



バルク誘電率

バルク導電率

Arrhenius plot of conductivities perpendicular and parallel to film surface as a function of T_s



$\sigma_{//}$	$\sigma_{\perp}$	T_s
■	□	$T_s = 150^{\circ}\text{C}$
▲	△	$T_s = 200^{\circ}\text{C}$
●	○	$T_s = 250^{\circ}\text{C}$

Hall effect

Hall效果

六端子Hallバー

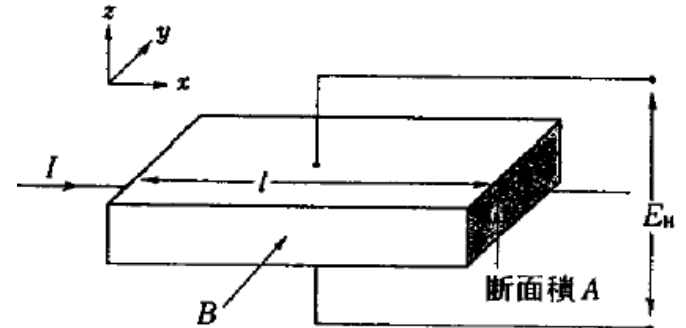
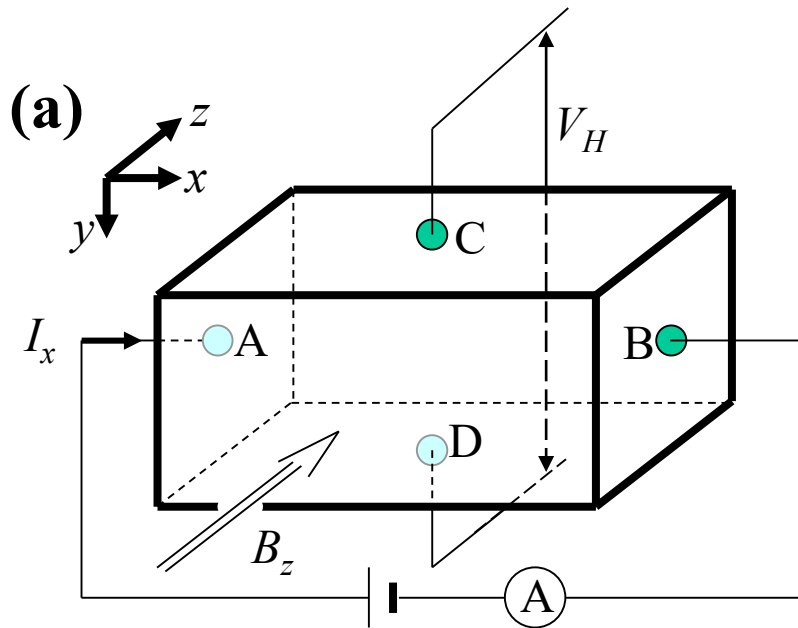
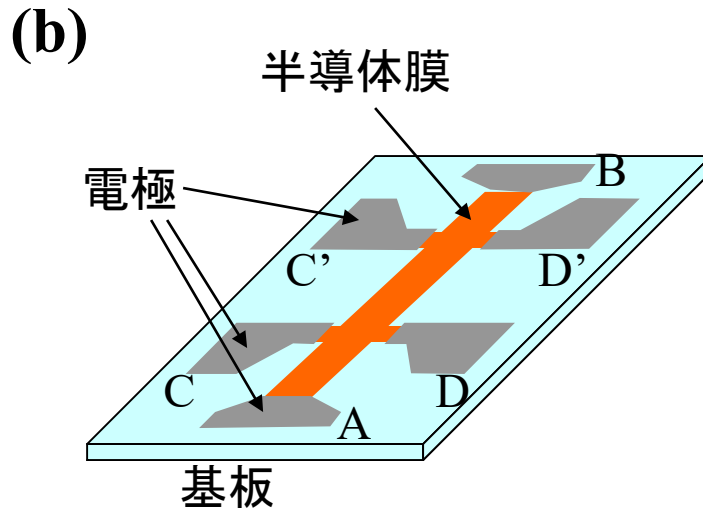


図 3・24 Hall 効果の実験

四端子測定で抵抗率を測定
電圧端子(C,D)位置を確定する必要



- パターニングが必要
- キャリアの伝導経路をかなり限定できる
- 四端子測定で抵抗率を測定
- 複数のHall電圧端子の組み合わせで信頼性を上げる

磁場反転、電流反転測定で誤差を相殺

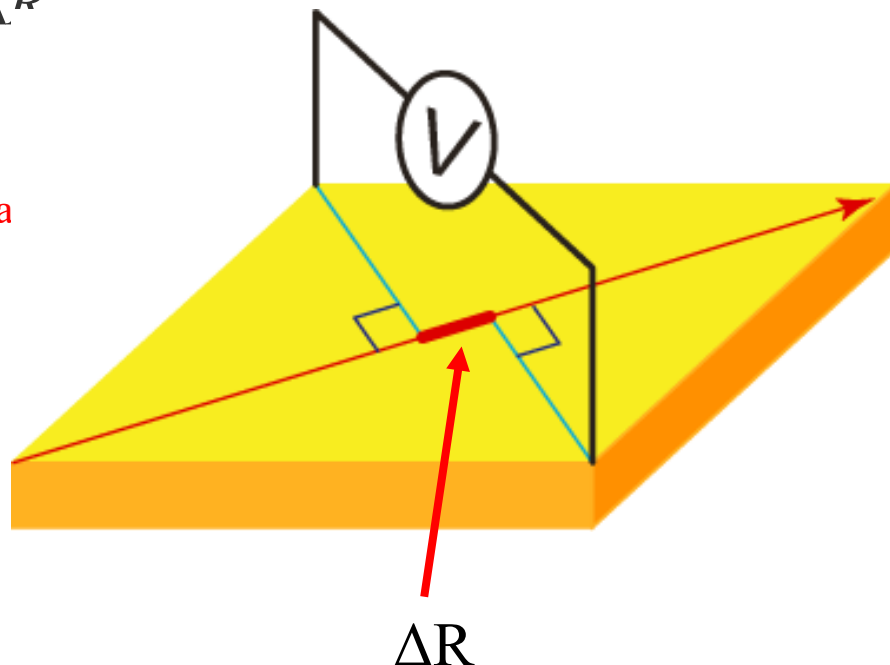
Hall電圧電極がずれている
試料の $\Delta R I$ だけ電圧がずれる

$$V_{\text{obs}}^+ = BIR_{\text{Hall}}/t + I\Delta R$$

- ・ 磁場を反転させて測定

$$V_{\text{obs}}^- = -BIR_{\text{Hall}}/t + I\Delta R$$

$$\Rightarrow (V_{\text{obs}}^+ - V_{\text{obs}}^-)/2 = -BIR_{\text{Ha}}$$

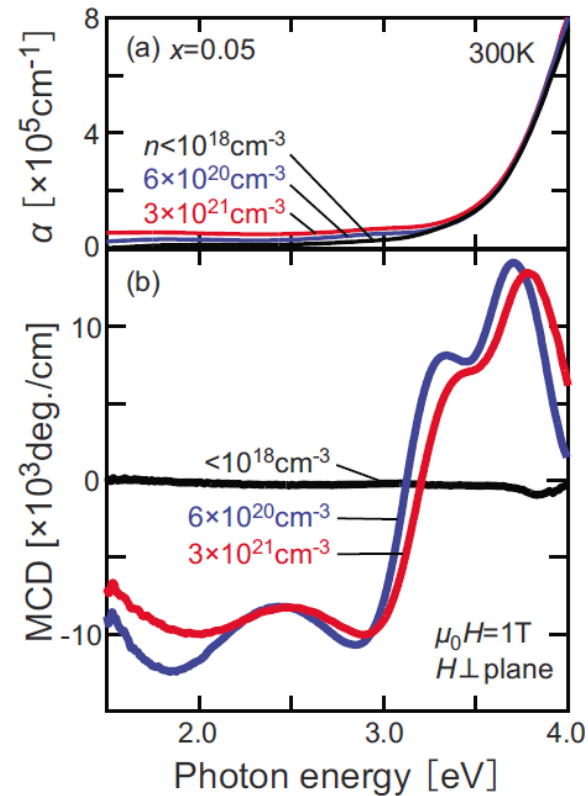
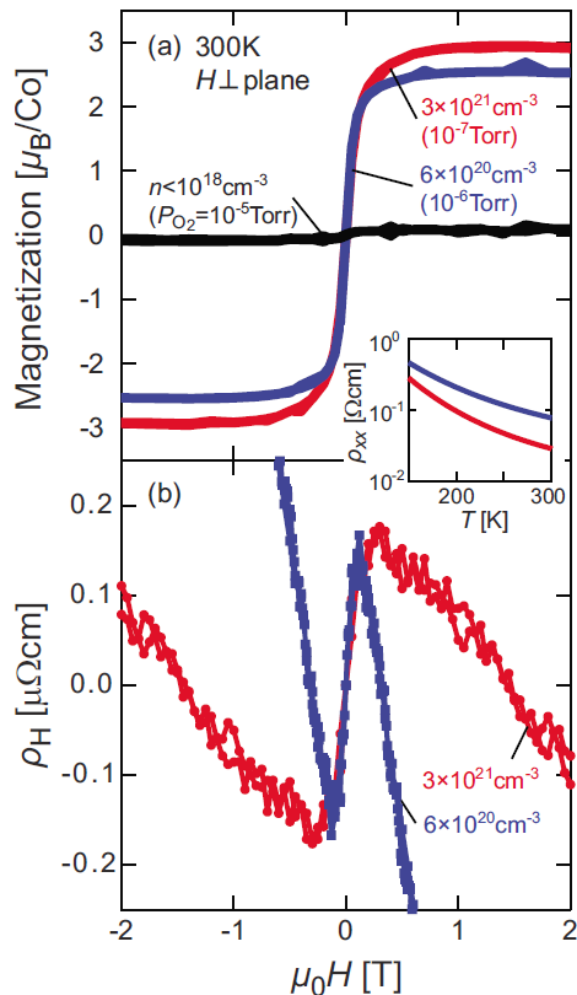


異常Hall効果

Co-doped TiO₂ films grown on glass: Room-temperature ferromagnetism accompanied with anomalous Hall effect and magneto-optical effect

T. Yamasaki,¹ T. Fukumura,^{1,2,a)} Y. Yamada,¹ M. Nakano,¹ K. Ueno,³ T. Makino,³ and M. Kawasaki^{3,1,4}

APPLIED PHYSICS LETTERS **94**, 102515 (2009)



Optical mobility

光学移動度

自由電子吸収と光学伝導度

キャリア濃度 n の物質で自由電子による光吸収

$$m^* \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \frac{dx}{dt} = qE$$

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 E + qNx = \varepsilon E$$

$$E = E_0 \exp(i\omega t)$$

$$\mu = \frac{m^* q}{\tau}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_1 = n_f^2 - k_f^2 = \varepsilon \left(1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \\ \varepsilon_2 = 2n_f k_f = \varepsilon \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \end{array} \right.$$

プラズマ周波数

$$\omega_p^2 = \frac{nq^2}{\varepsilon m^*}$$

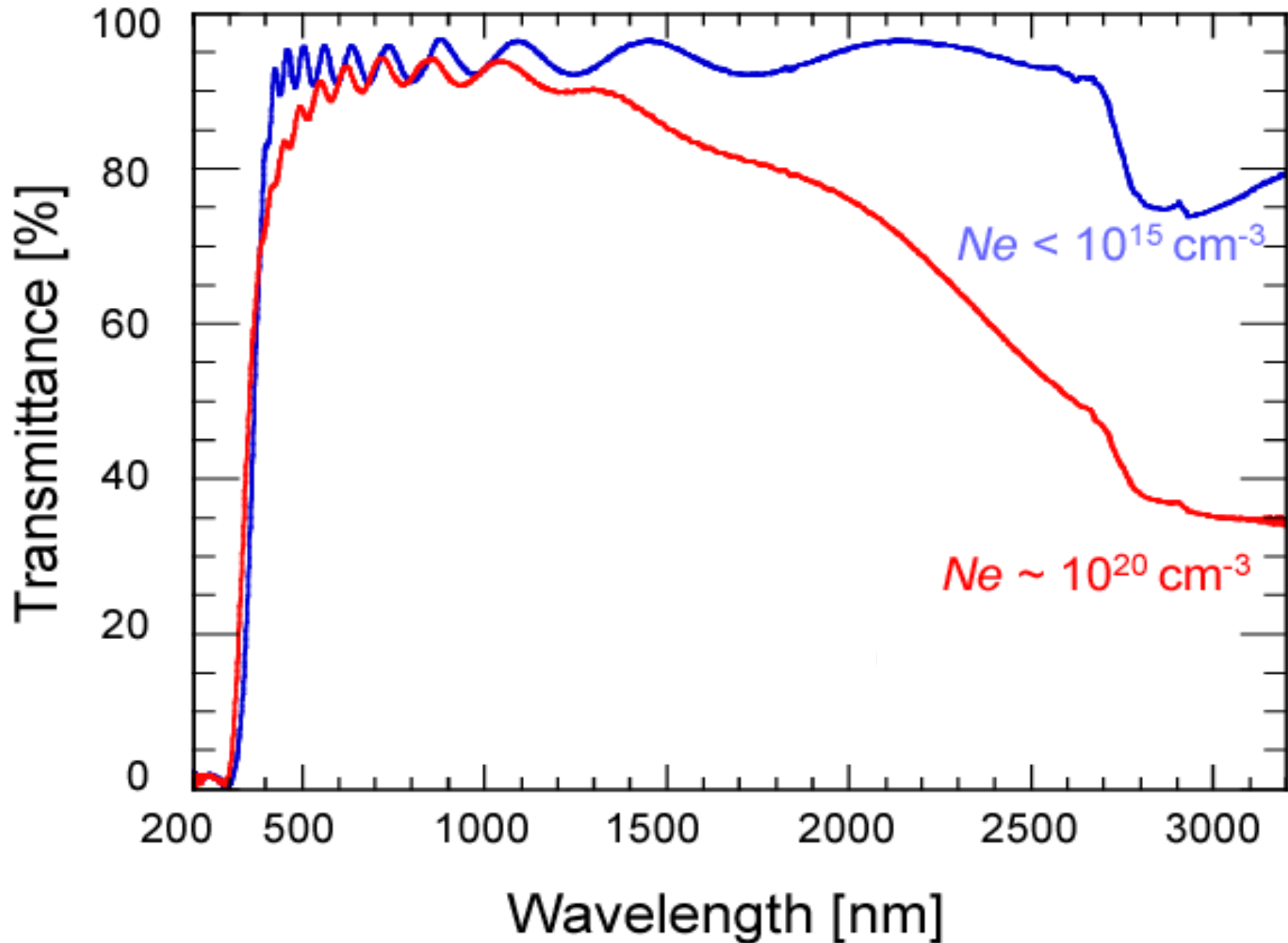
光学伝導度

$$\sigma(\omega) = \omega \varepsilon_2(\omega) = \varepsilon \frac{\omega_p^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

物質	$\sigma(10^5 \text{S/cm})$	$n(10^{22} \text{cm}^{-3})$	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$\lambda_p(\text{nm})$
Li	1.07	3.67	18.2	174
Ag	6.21	6.9	56	130
ITO	~0.1	~0.1	~100	~1000

ITOの場合、 n が $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ を超えると急激に800nmの反射率が大きくなる

Free carrier absorption



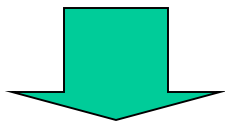
自由電子吸収から何が分かるか

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

プラズマ周波数 $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon m^*}$

光学伝導度 $\sigma(0) = \varepsilon \omega_p^2 \tau$
($= en\mu$)

実験で分かる量: ω_p, τ
未知数: m^*, n, τ



Hall効果などから、 $n_{FCA} \sim n_{Hall}$ とする

$\Rightarrow m^*, \tau$ を決める $\Rightarrow$ 光学移動度 $\mu_{FCA} = \frac{e\tau}{m^*}$

単結晶の m^* を使う

$\Rightarrow n_{FCA}, \tau$ を決める $\Rightarrow$ 光学移動度
 n_{Hall} との違いを議論できる

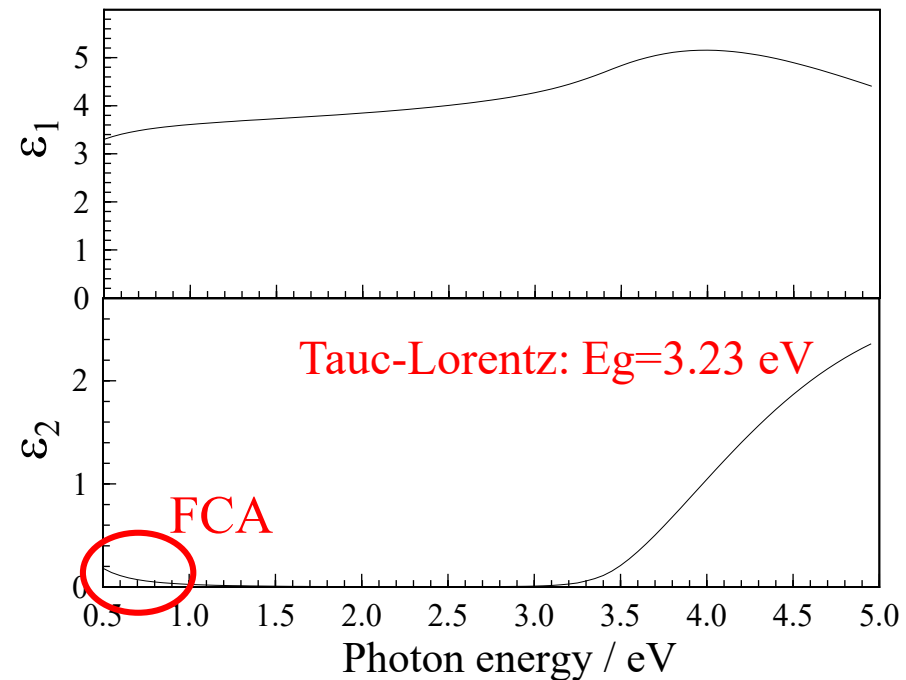
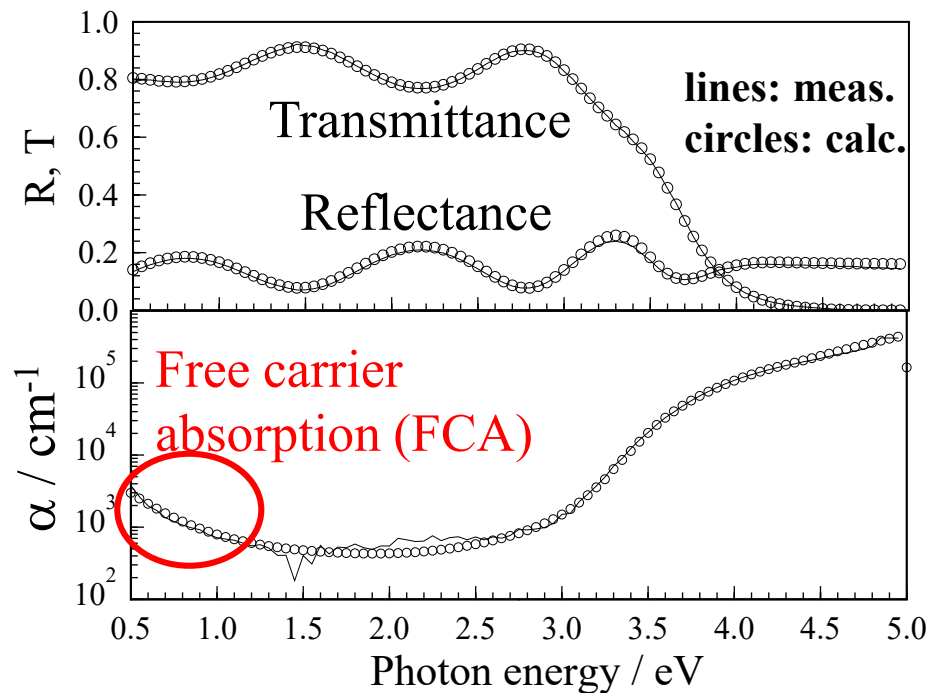
FCA解析: a-IGZO

annealed HQ

T&R spectra combined + Film / Substrate layers optical model

Tauc-Lorentz model + Lorentz model (at $\sim E_G$) + Drude model

Accuracy $\sim 2\% \Rightarrow \alpha = -\ln(0.98)/d \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ (for $d = 230 \text{ nm}$)



Band edge reproduced by a Tauc-Lorentz model

FCA fit well to a Drude model with a single τ :

Free electron-like transport

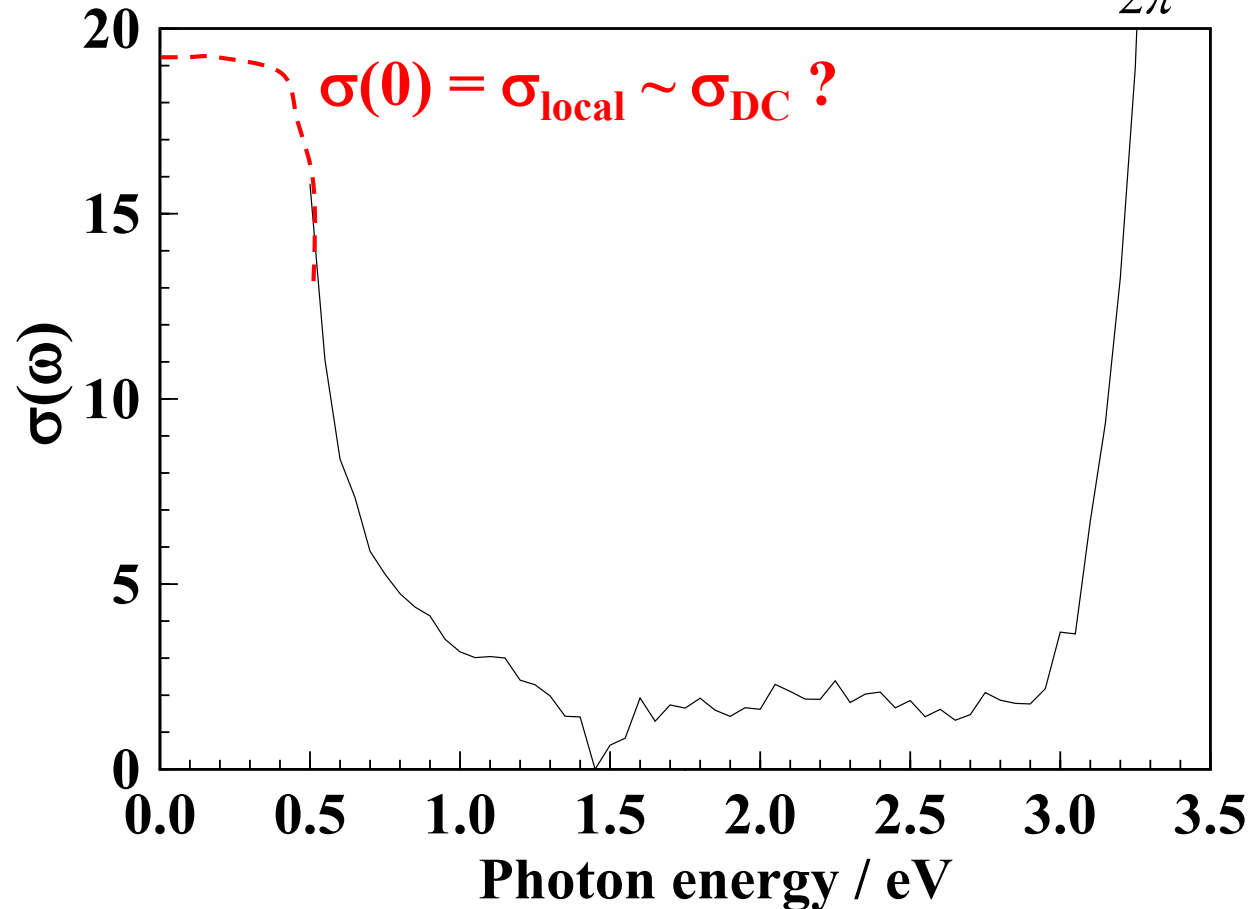
光学伝導度

光学伝導度

annealed HQ a-IGZO

$$\sigma(\omega) = \omega \varepsilon_2(\omega) = \varepsilon \frac{\omega_p^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

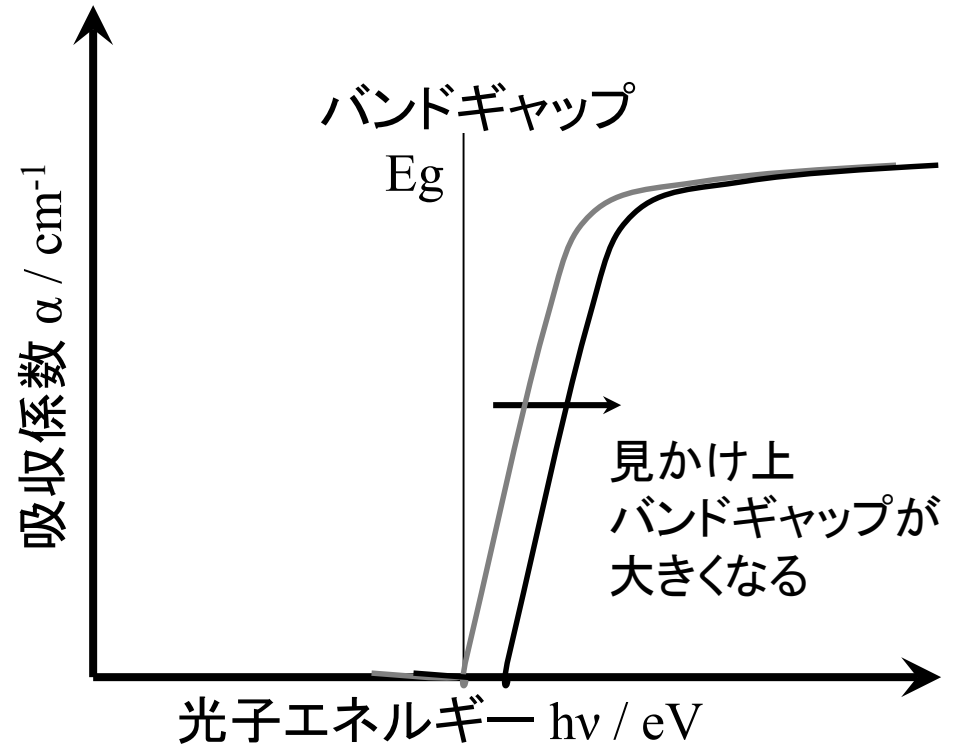
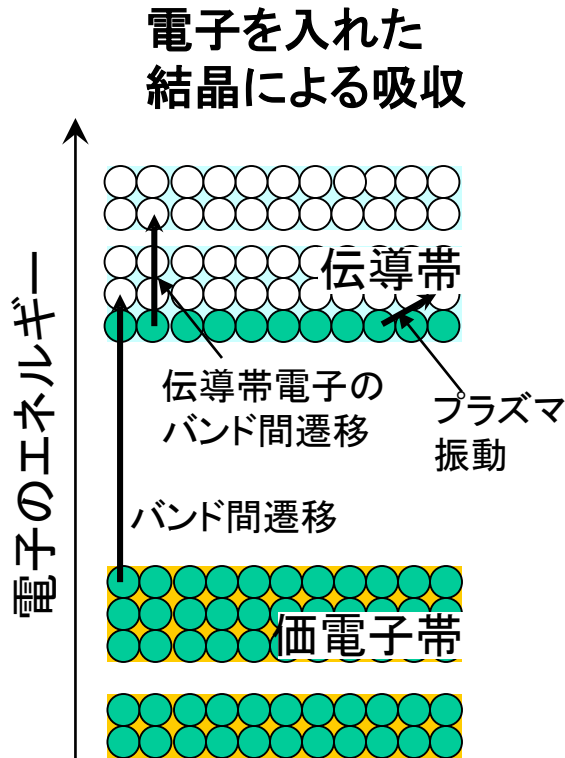
$$\varepsilon_2(\omega) / \varepsilon_0 = \frac{\lambda n}{2\pi} \alpha(\omega) = \frac{cn}{\omega} \alpha(\omega)$$



粉末試料でも導体かどうかを判断できる

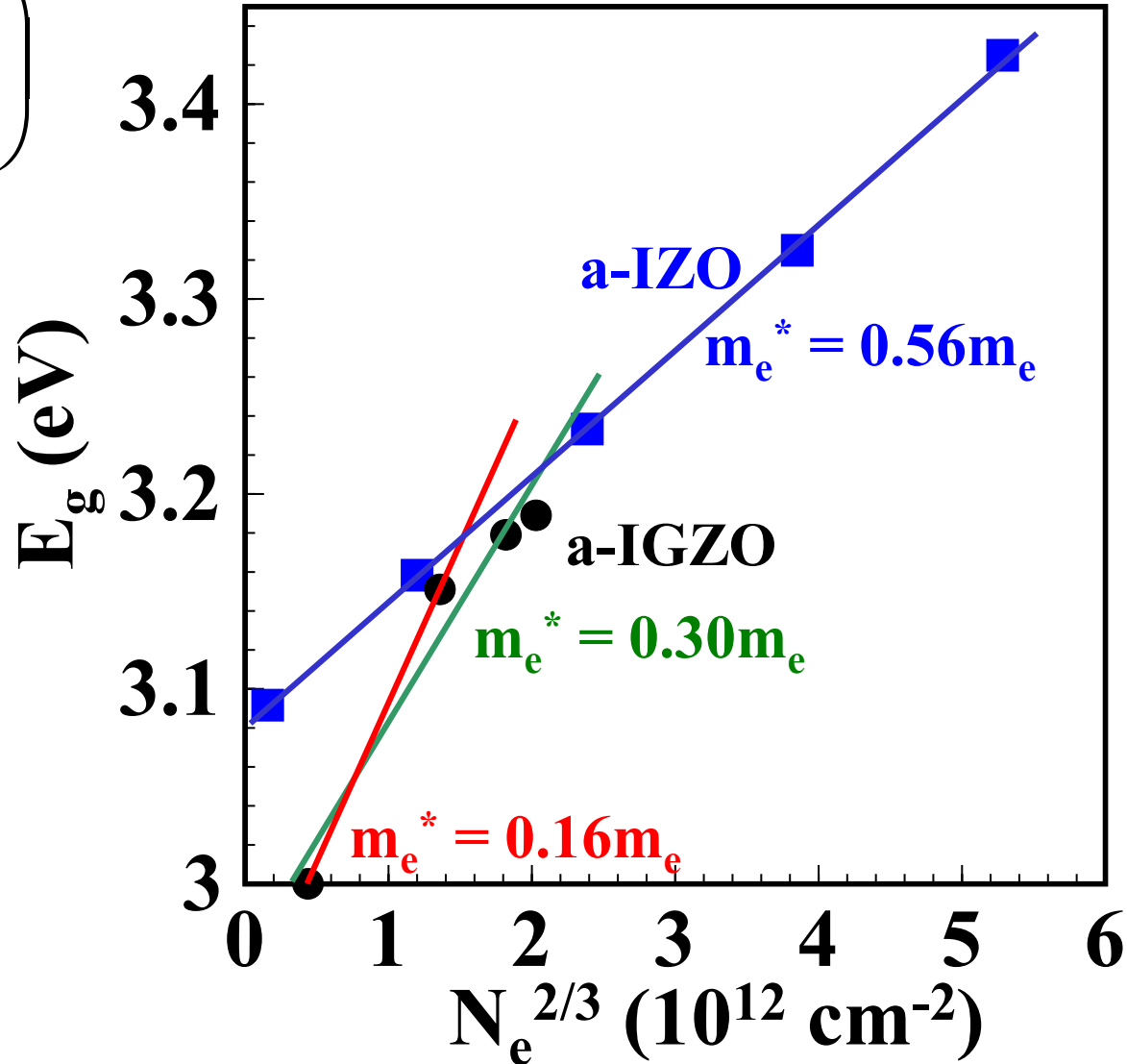
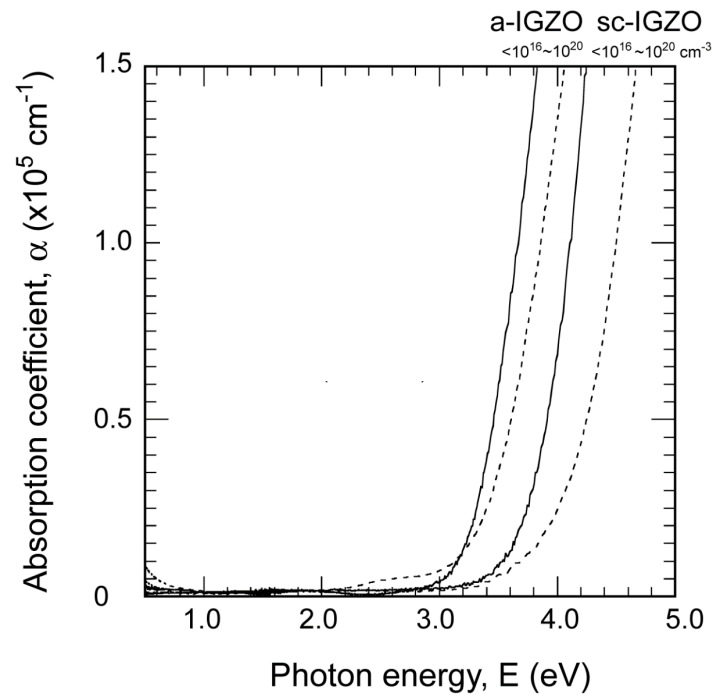
高ドーピング半導体の光吸収

バンドフィリング効果 (Burstein-Moss shift)



バンドフィリング効果(BMシフト)

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{h^2}{m_{de}} \left(\frac{3N_e}{16\sqrt{2}\pi} \right)^{2/3}$$



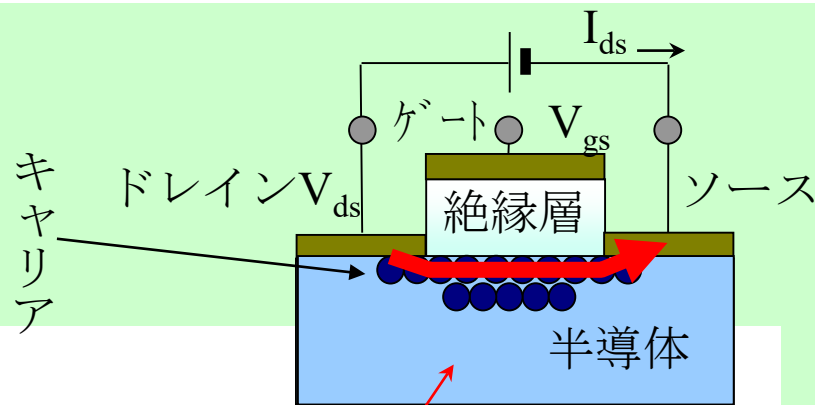
Field-effect mobility

電界効果移動度

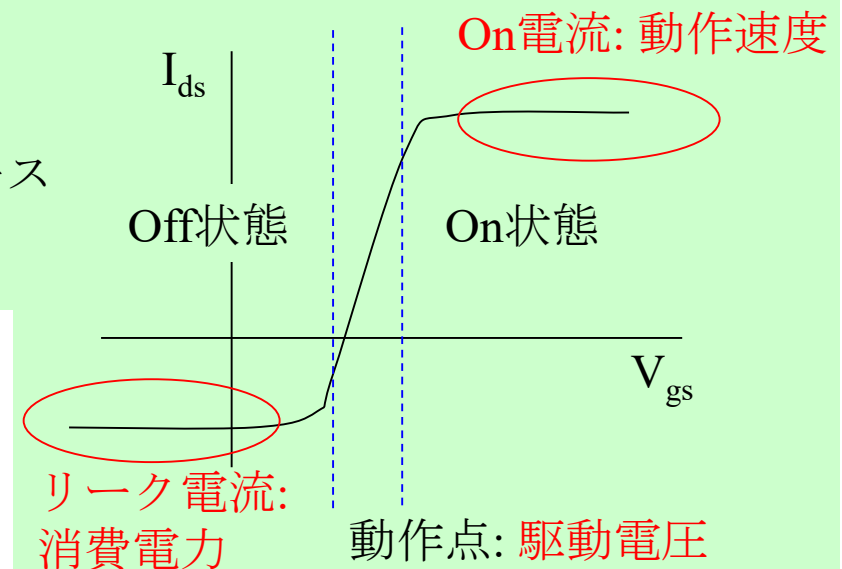
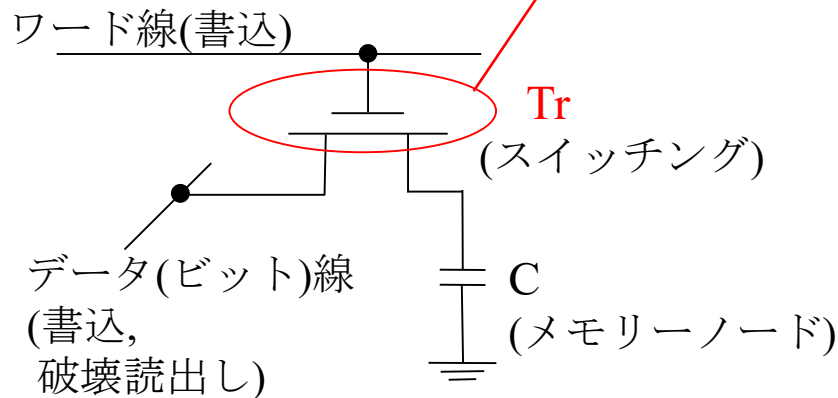
電界効果トランジスタ(FET)の基本動作

トランジスタの基本機能

1. 増幅機能 ゲート電圧に電流が比例する領域を利用
2. **スイッチ機能** ゲート電圧による大きな電流の変調を利用

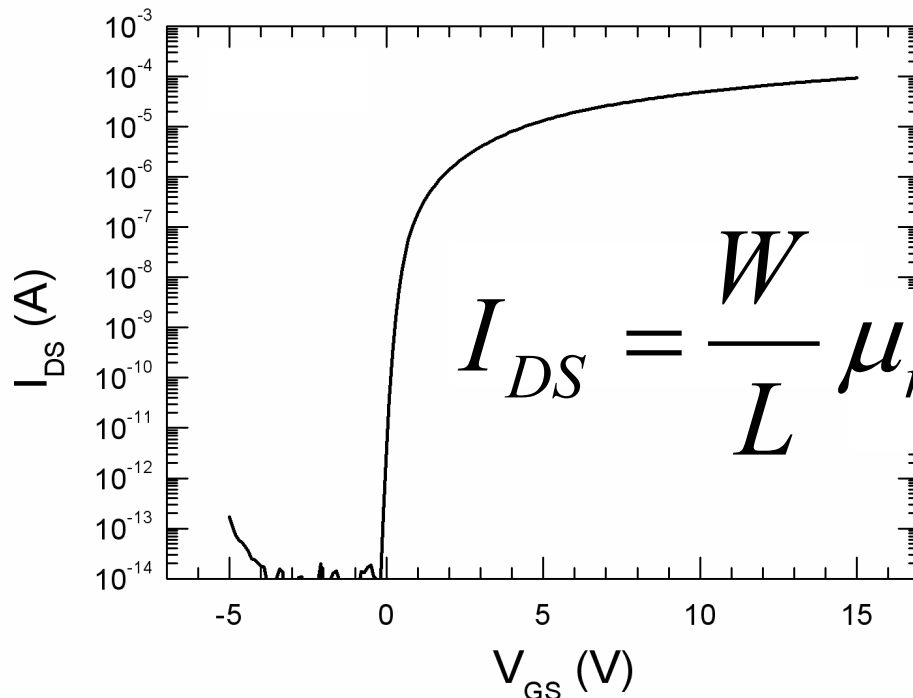
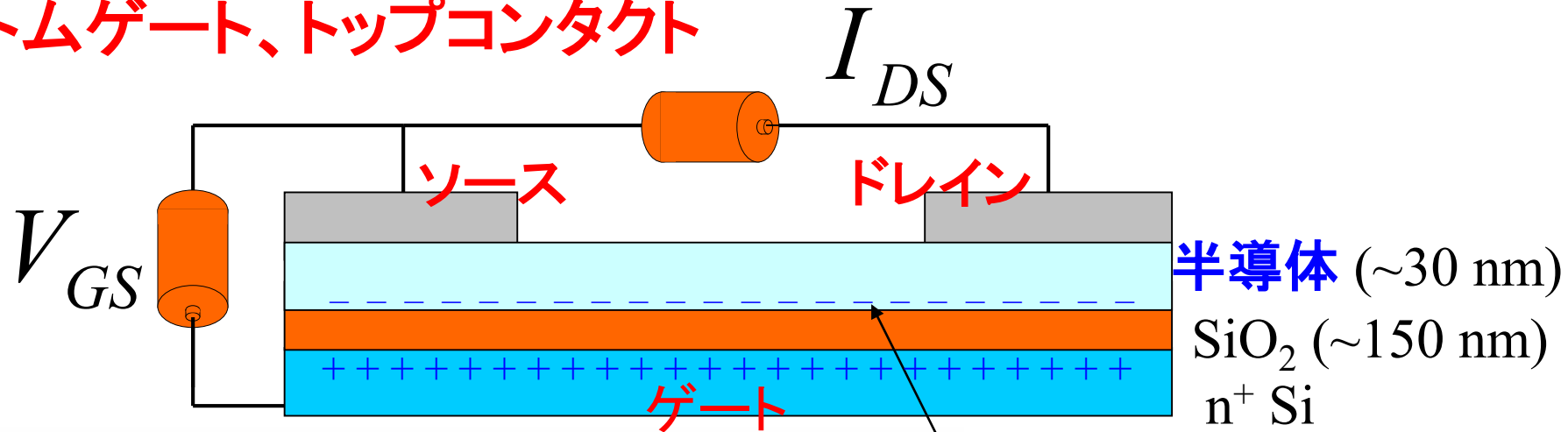


1Tr1C DRAM



TFTの構造と動作原理

ボトムゲート、トップコンタクト



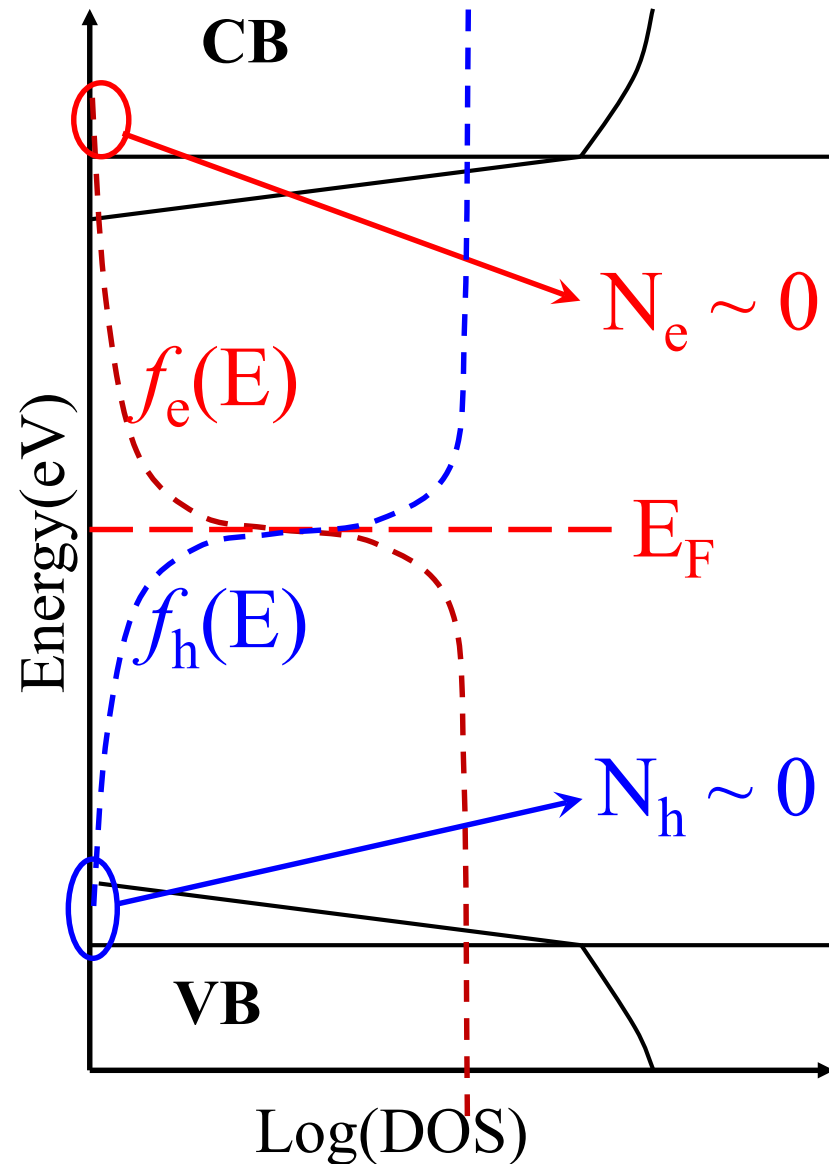
$$Q_{ind} \approx C_g (V_{GS} - V_{th})$$

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu_{mobile} C_g (V_{GS} - V_{th}) V_{DS}$$

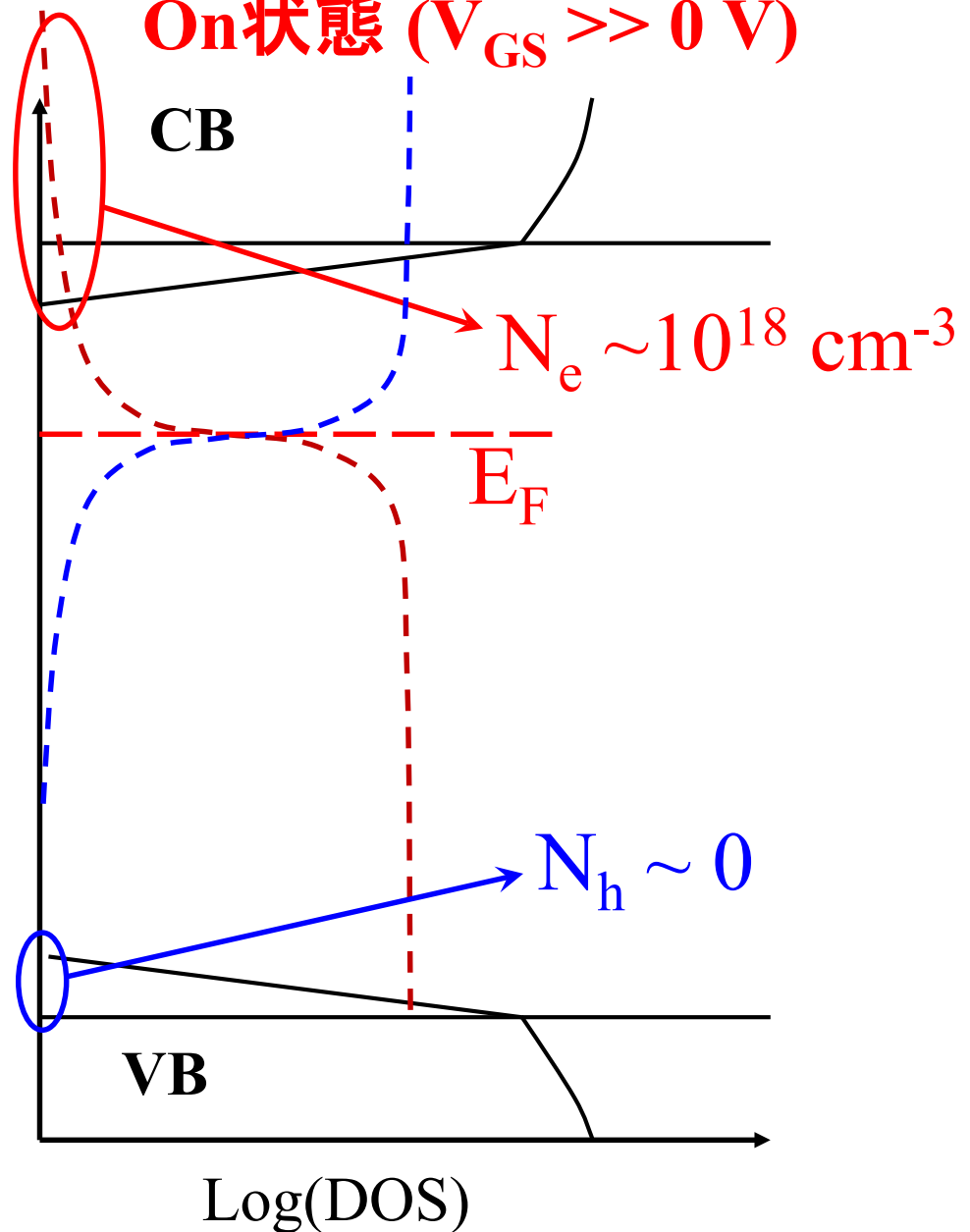
理想的な場合

TFTのNチャネル動作

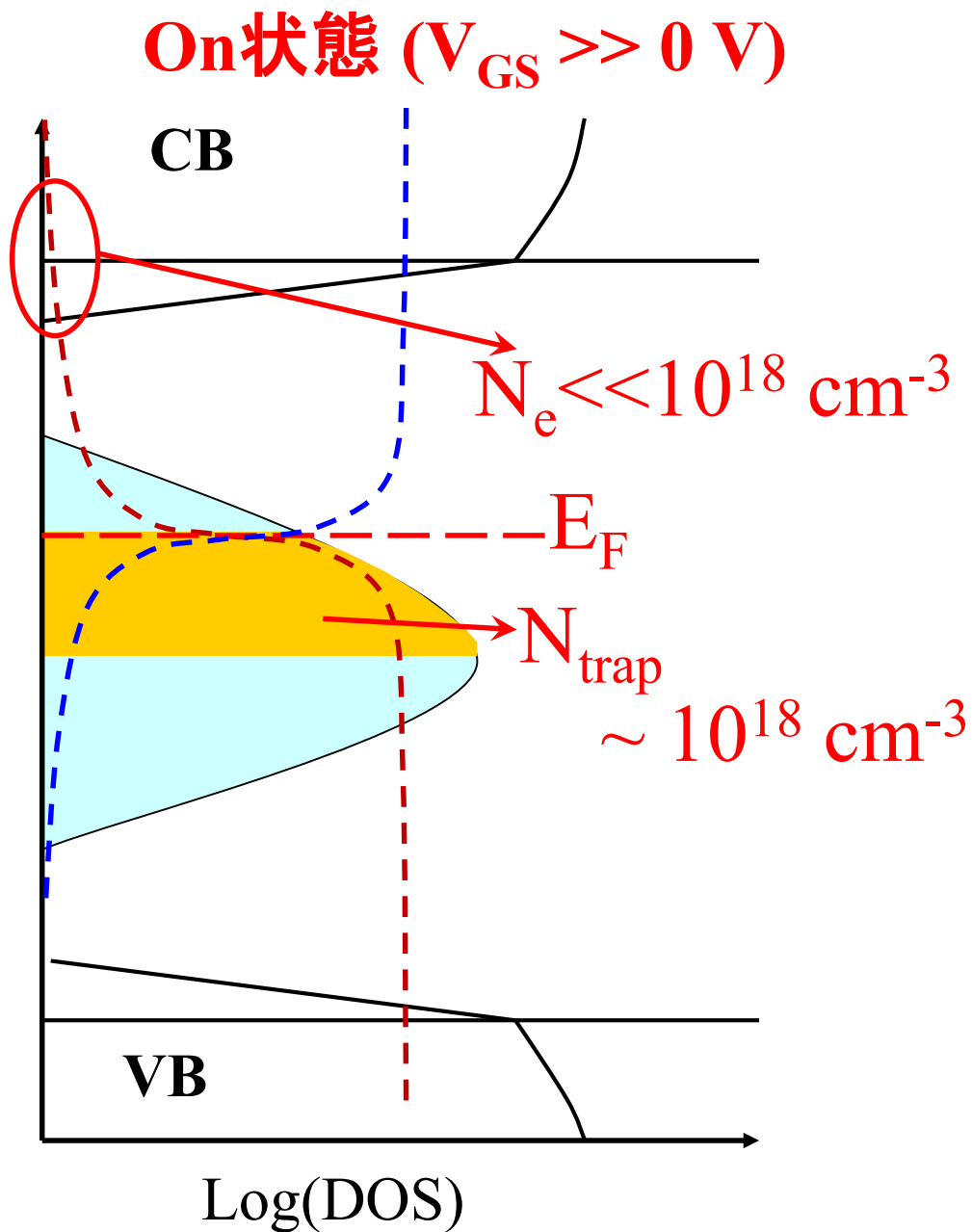
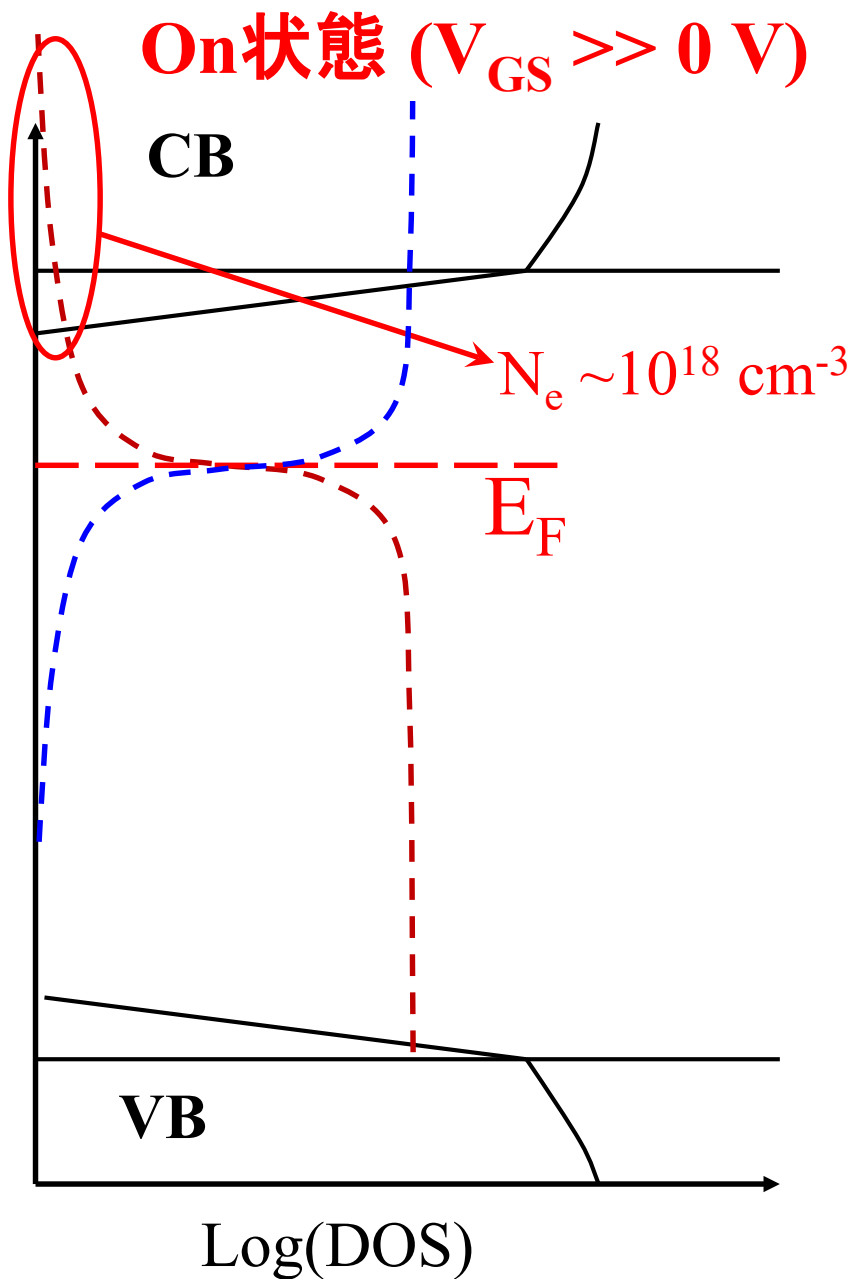
Off状態 ($V_{GS} \sim 0$ V)



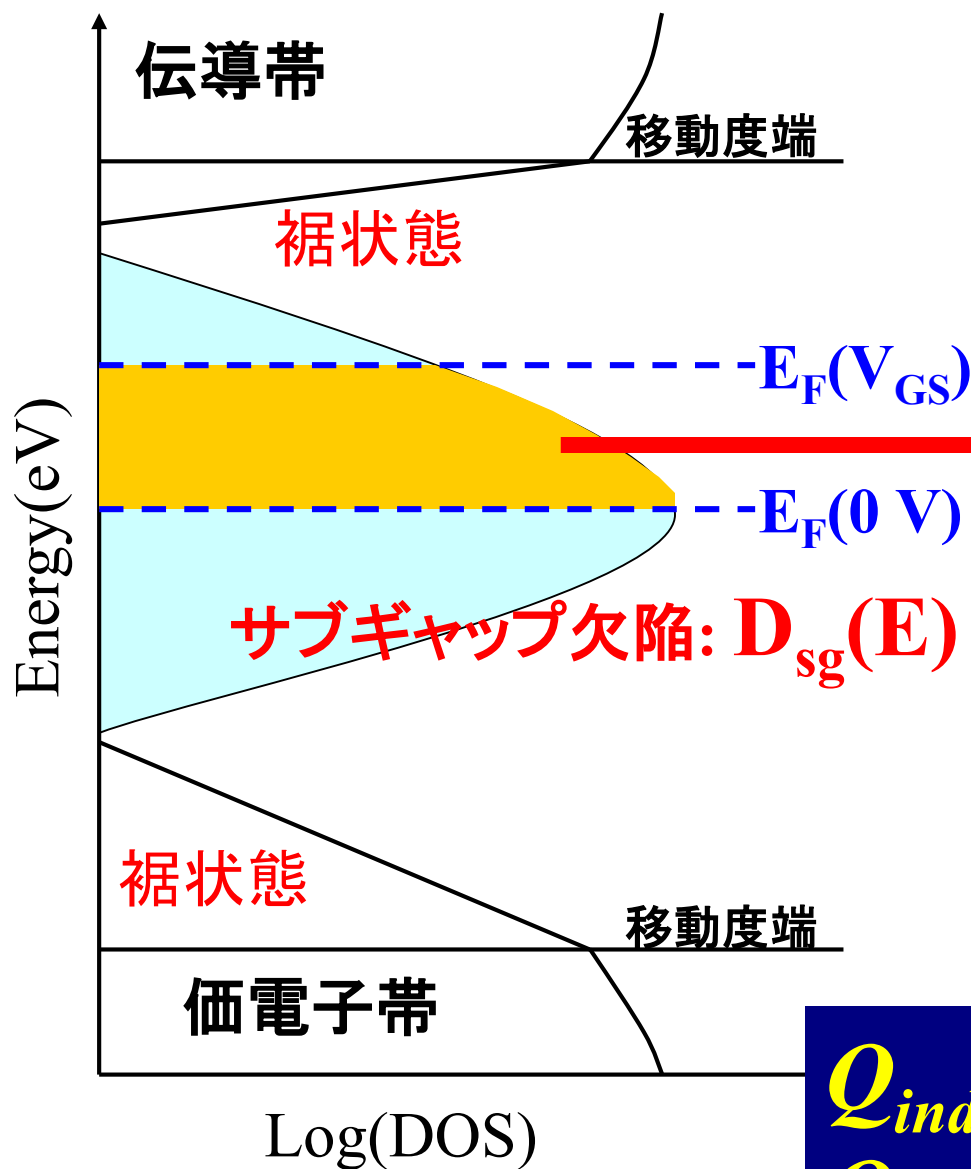
On状態 ($V_{GS} \gg 0$ V)



ギャップ内トラップによるフェルミ準位ピンニング



バンドギャップ内欠陥とTFT特性



$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu_{drift} C_{OX} \left[(V_{GS} - V_{th}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right]$$

$$Q_{ind} \approx C_g V_{GS}$$

$$Q_{sg} = \int_{E_F(0)}^{E_F(V_{GS})} D_{sg}(E) dE$$

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu_{FE} C_{OX} \left[(V_{GS} - V_{th}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right]$$

$$\mu_{FE} = \mu_{drift} \frac{Q_{ind} - Q_{sg}}{Q_{ind}}$$

$Q_{ind} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ (100ppm)}$
 $Q_{sg} \ll Q_{ind}$ が必要

高性能TFTを作るための条件

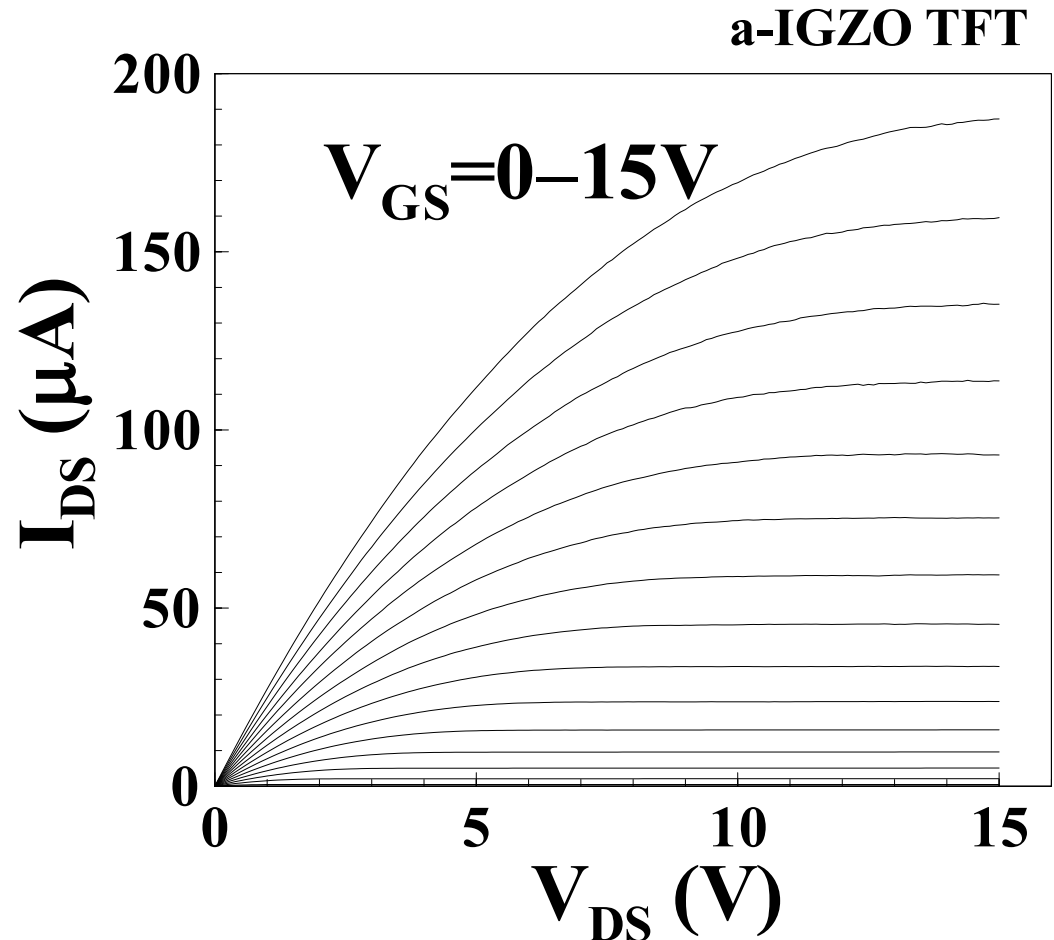
$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu_{drift} C_g \left[(V_{GS} - V_{th}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right]$$

大 I_{DS} を実現するには

- 大きい W/L 比
- 大きい C_g
- 高い V

• 大きい μ_{drift}
(ドリフト移動度)

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



電界効果移動度とドリフト移動度の関係

Hsieh et al., APL 92,133503 (2008)

a-In-Ga-Zn-O TFT

Hall効果 ($N_{e,Hall}$)、TFT特性 (μ_{sat})

$N_{e,Hall}$ (cm^{-3})	μ_{sat} (cm^2/Vs)	V_{th} (V)
-----------------------------------	---	--------------

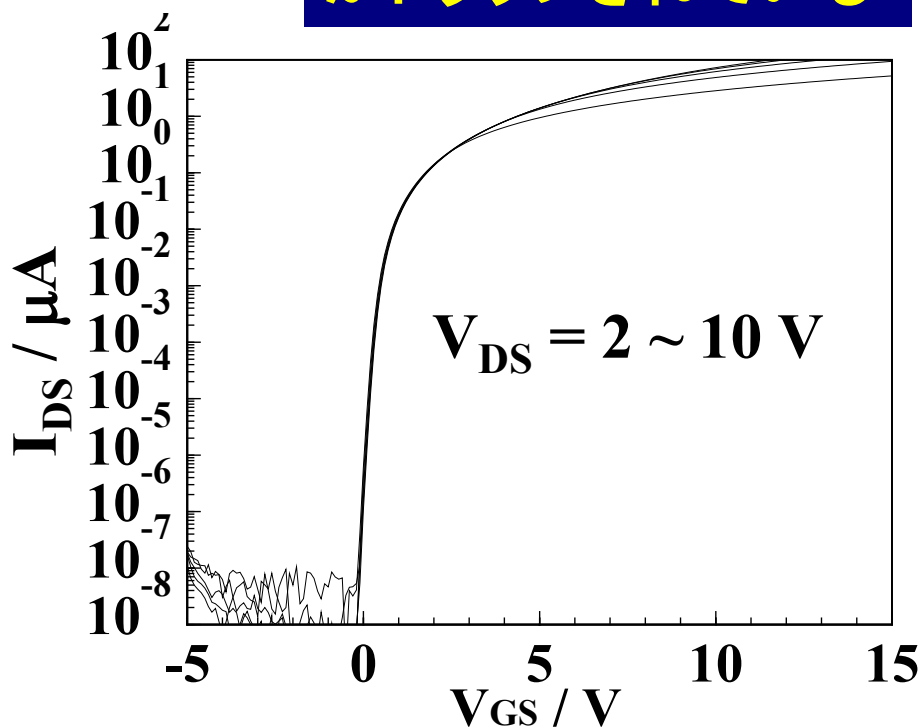
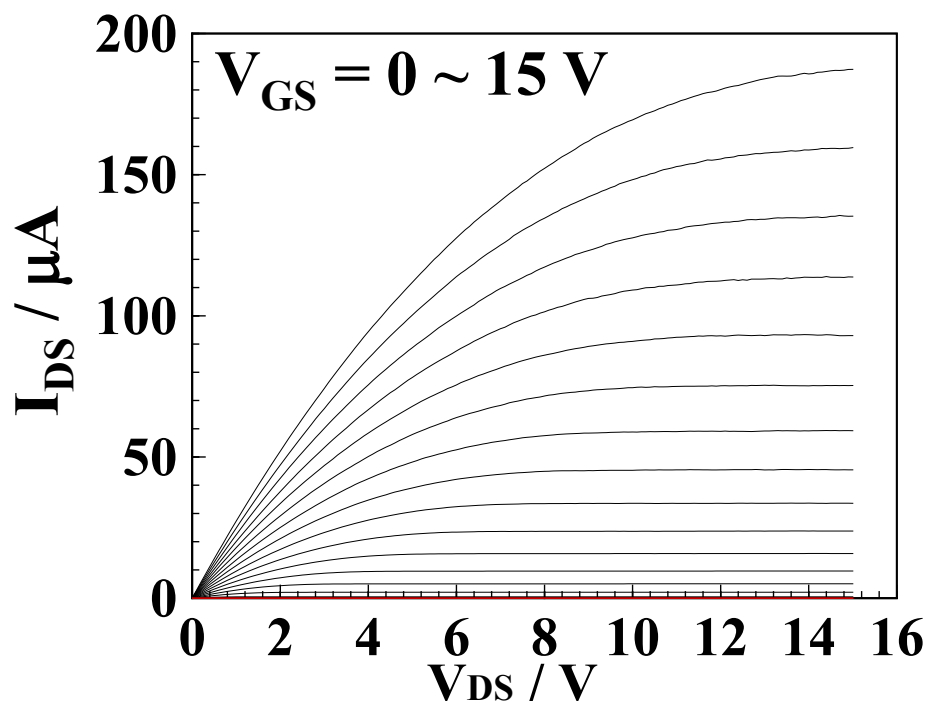
$\sim 1 \times 10^{15}$	7.84	4.9
-------------------------	-------------	-----

デバイスシミュレーション

n_0 (cm^{-3})	μ_{drift} (cm^2/Vs)
----------------------------	---

1×10^{15}	8.57
--------------------	-------------

電界で誘起された
キャリアのうち12%
がトラップされている



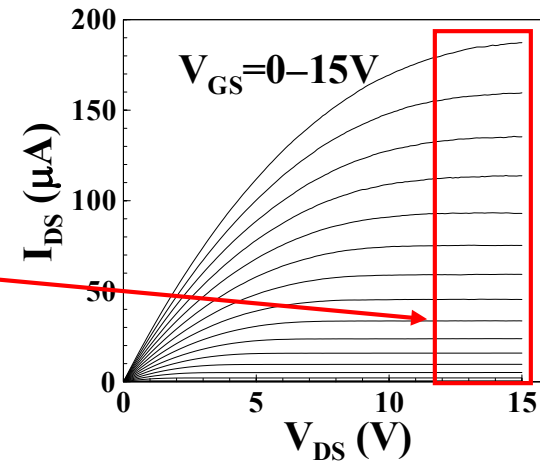
FET特性の解析: 飽和領域

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_{OX} \left[(V_{GS} - V_{th}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right]$$

$$V_{DS} > V_p = V_{GS} - V_{th}$$

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} \mu C_{OX} (V_{GS} - V_{th})^2$$

a-IGZO TFT



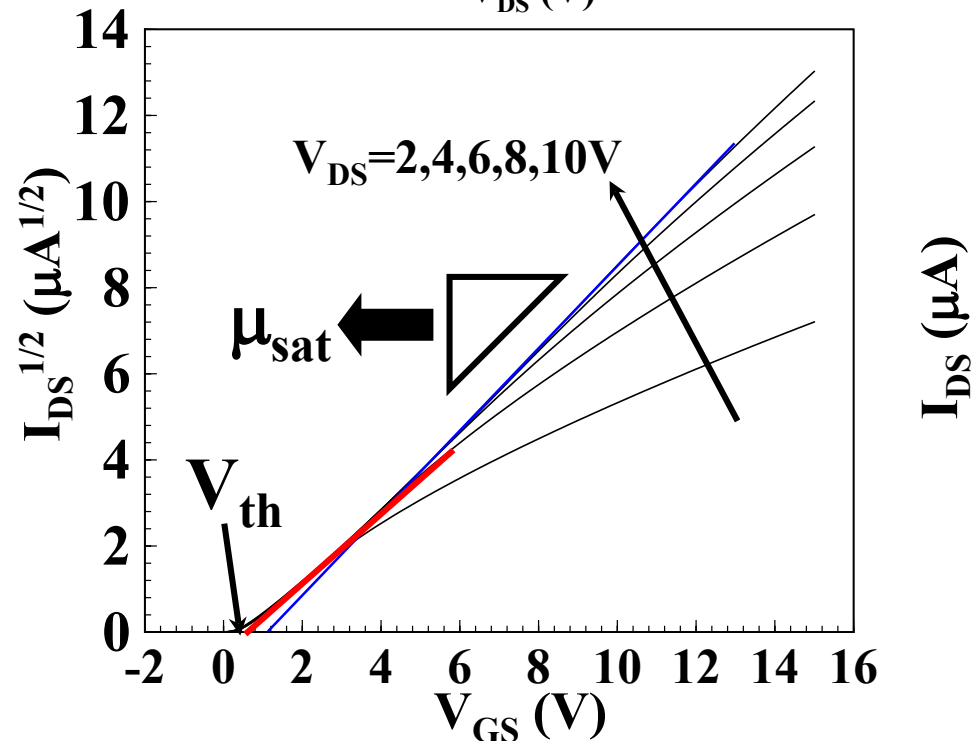
$$I_{DS}^{1/2} = \sqrt{\frac{W}{2L} \mu C_{OX} (V_{GS} - V_{th})}$$

$I_{DS}^{1/2}$ vs. V_{GS} をプロット

V_{GS} 軸切片: V_{th}

傾き: 飽和移動度

Saturation mobility, μ_{sat}

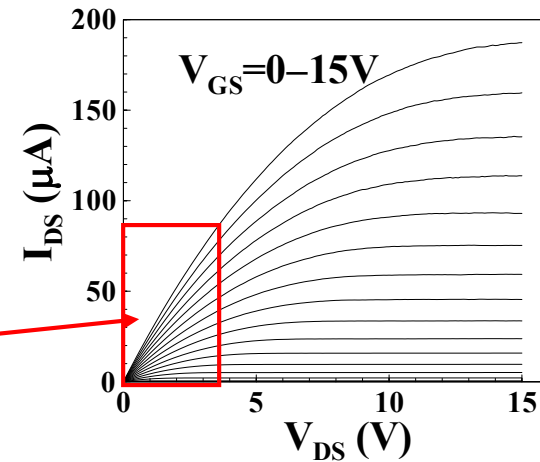


FET特性の解析: 線形領域

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_{OX} \left[(V_{GS} - V_{th}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right]$$

$$V_{DS} \ll V_p(V_{GS}) \text{ (e.g., } \ll 0.1 \text{ V)}$$

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_{OX} V_{DS} (V_{GS} - V_{th})$$



I_{DS} は V_{DS} に比例:
 I_{DS} vs. V_{GS} をプロット
 V_{GS} 軸切片: V_{th}
傾き: 線形領域移動度

有効移動度 (effective mobility): μ_{eff} 電界効果移動度 (field-effect mobility): μ_{FE}

$$\mu_{eff} = g_{DS} \frac{L}{WC_{OX}(V_{GS} - V_{th})}$$

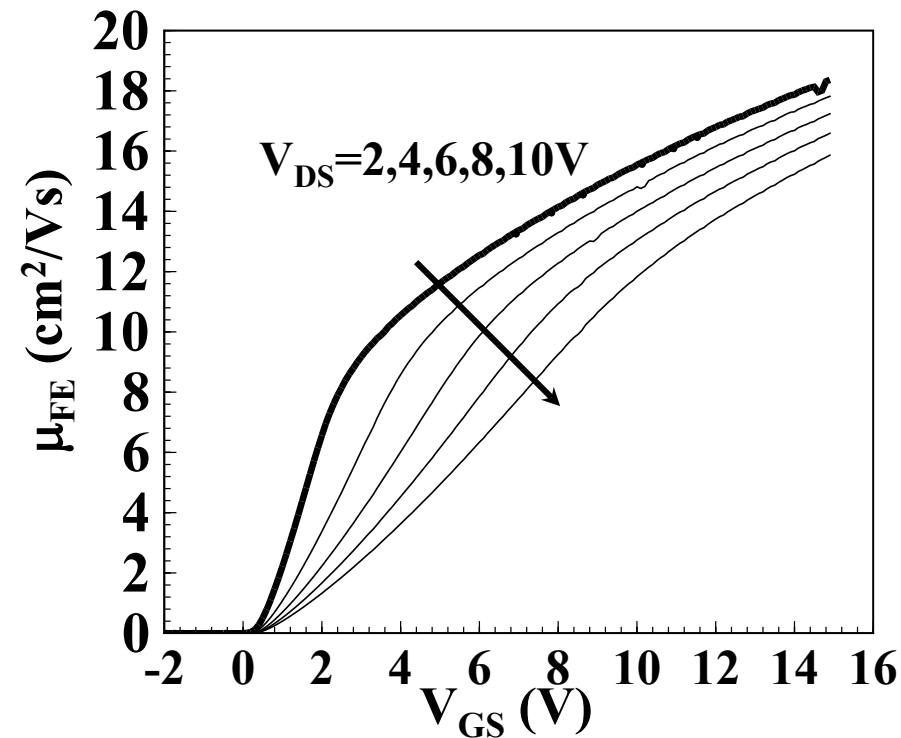
$$\mu_{FE} = g_m \frac{L}{WC_{OX}V_{DS}}$$

$$g_{DS} = \frac{dI_{DS}}{dV_{DS}} \quad \text{Drain conductance}$$

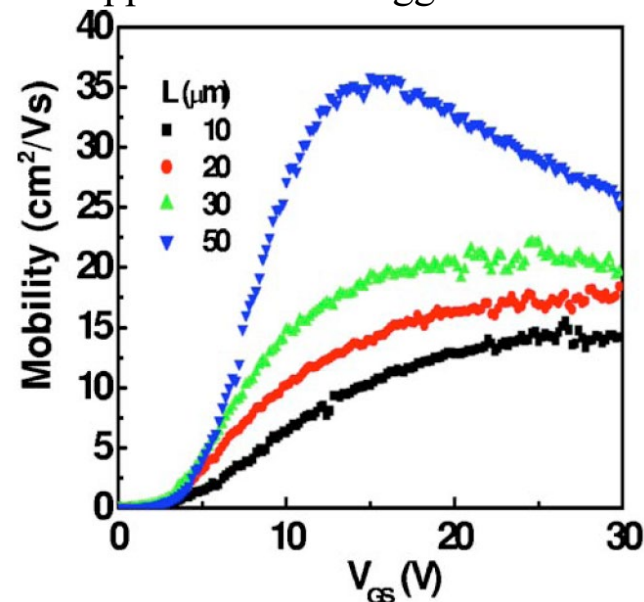
$$g_m = \frac{dI_{DS}}{dV_{GS}} \quad \text{Transconductance}$$

電界効果移動度の電界(V_{GS})依存性

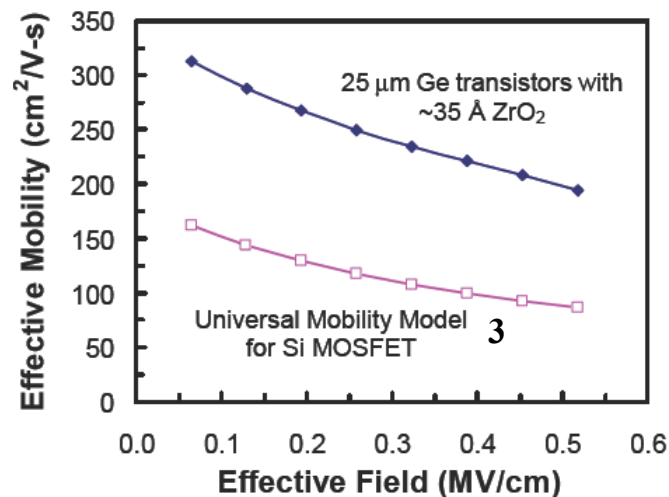
a-IGZO TFT / SiO_2 /c-Si



a-IGZO TFT / SiO_2 /MoW/glass¹
etch-stopper inverted-staggered



MOSFET²



1. M.Kim et al., APL **90**, 212114 (2007)
2. C.O. Chui, H. Kim, D. Chi, B.B. Triplett, P.C. McIntyre, K.C. Saraswat, IEDM (2002) p.437
3. K. Chen, H. C. Wann, P. K. Ko, and C. Hu, IEEE Electr. Dev. Lett., **17**, 202 (1996)

Space charge limited current (SCLC)

空間電荷制限電流

大電流条件での熱電子放出電流: 空間電荷制限電流(SCLC)(電子放出)

真空中に放出された電荷が形成する静電ポテンシャルが
無視できない場合

「荷電粒子ビーム工学」, コロナ社

電子の速度 $v(x)$, 真空中の静電ポテンシャル $V(x)$ は x の関数

$$\frac{1}{2}mv(x)^2 = eV \quad \text{電流連続の条件} \quad j(x) = en(x)v(x) = j$$

$$\text{Poissonの方程式} \quad \frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{en_e(x)}{\epsilon_0} = \frac{J}{\epsilon_0} \left(\frac{m_e}{2eV} \right)^{1/2}$$

$$\frac{dV}{dx} \quad \text{を両辺にかけて積分} \quad \left(\frac{dV(x)}{dx^2} \right)^{1/2} = \frac{4J}{\epsilon_0} \left(\frac{m_e}{2e} \right)^{1/2} V^{1/2} + C$$

最大の電流が流れる条件 $E(0) = 0$ として解く

$$V = \left(\frac{3}{4} \right)^{4/3} \left(\frac{4J}{\epsilon_0} \right)^{2/3} \left(\frac{m_e}{2e} \right)^{1/3} x^{4/3}$$

$$J = \frac{4\epsilon_0}{9} \left(\frac{2e}{m_e} \right)^{1/2} \frac{V^{3/2}}{d^2} \quad \text{Child-Langmuirの式}$$

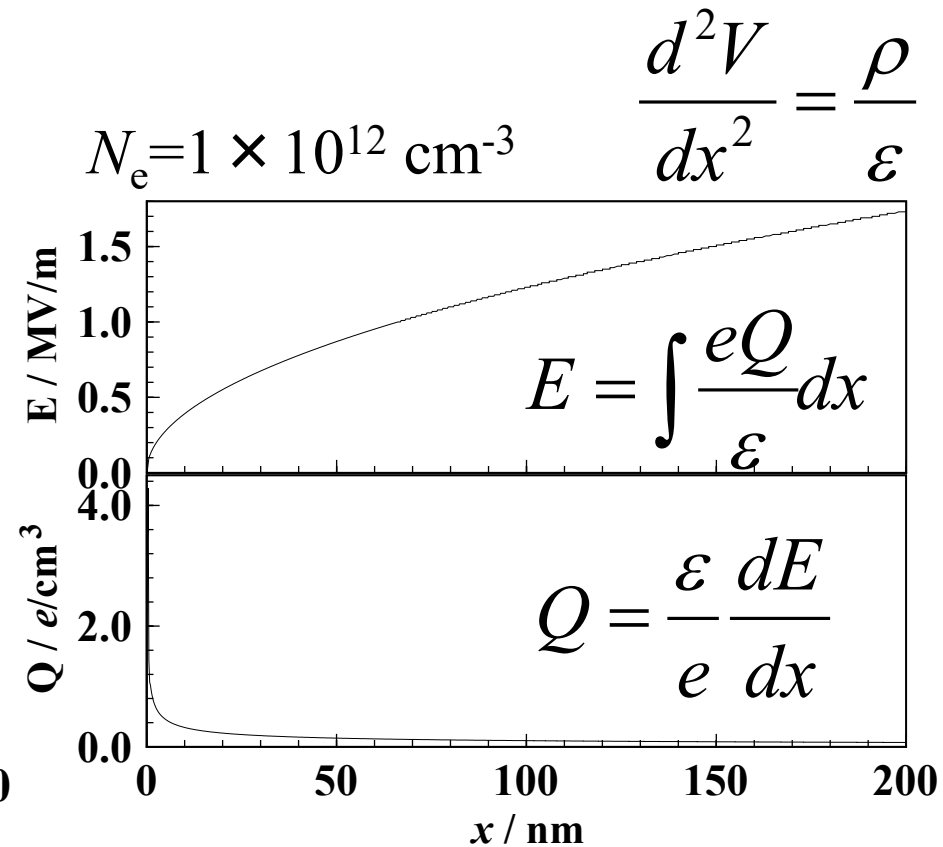
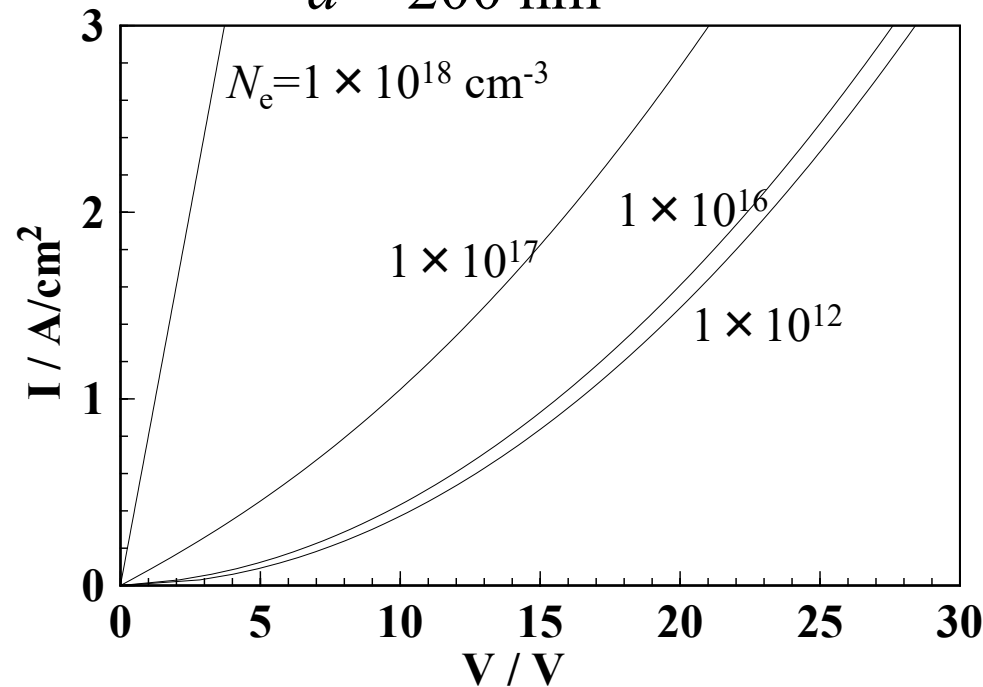
Ohmの法則は成立しない

空間電荷制限電流 vs Ohmic電流

オーミック電流: $J = \sigma E$

空間電荷制限電流: $J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{E^2}{d}$

$$\begin{aligned}\epsilon_r &= 3.0 \epsilon_0 \\ \mu_e &= 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs} \\ d &= 200 \text{ nm}\end{aligned}$$



空間電荷制限電流(SCLC)

外部から注入された電荷が物質内の自由電荷密度に比べて無視できない場合

$$v(x) = \mu \frac{dV}{dx} \quad J(x) = en_e(x)v(x) = J$$

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{en_e(x)}{\epsilon_r} = \frac{J}{\epsilon_r \mu} \left(\frac{dV}{dx} \right)^{-1}$$

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3}$$

SCLC with trap state: $h(E) = \frac{H_t}{E_t} \exp\left(-\frac{E}{E_t}\right)$

$$J = e^{1-l} \mu_p N_v \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \left(\frac{l}{l+1} \frac{\epsilon}{H_t} \right)^l \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}}$$

$$l = T_c / T = E_t / k / T$$

V. Kumar, S.C. Jain, A.K. Kapoor, J. Poortmans, R. Mertens, *Trap density in conducting organic semiconductors determined from temperature dependence of J-V characteristics*, JAP **94** (2003) 1283.

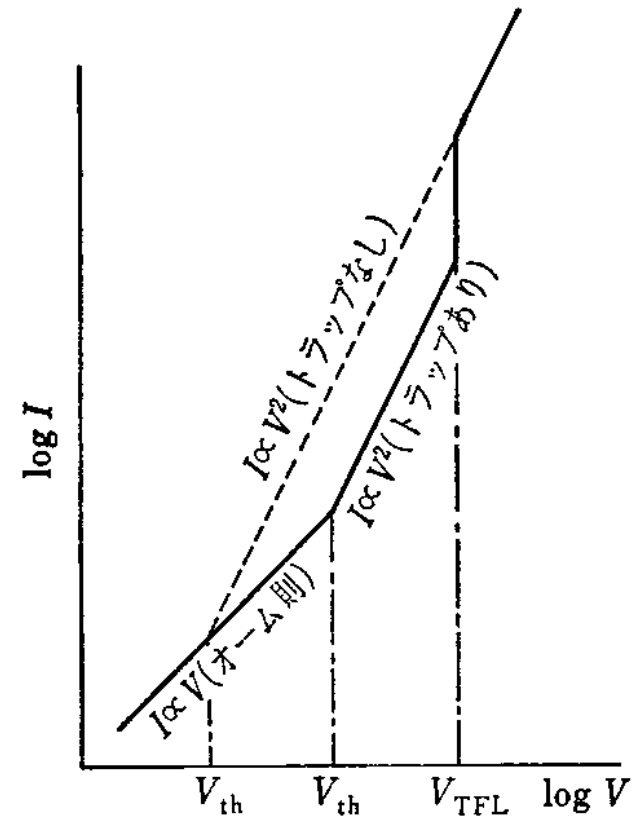
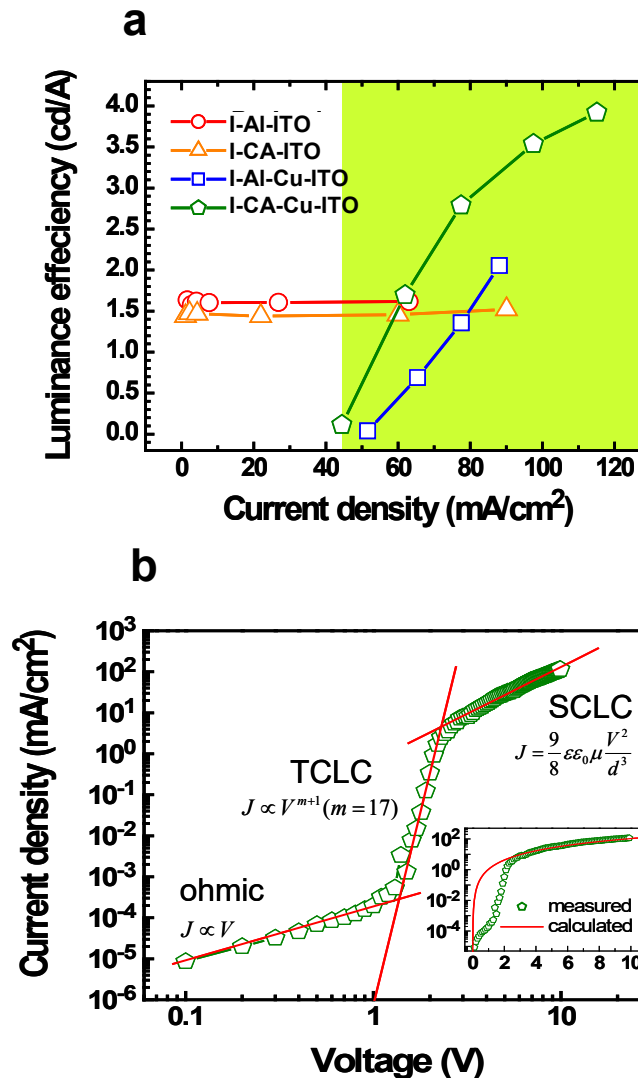
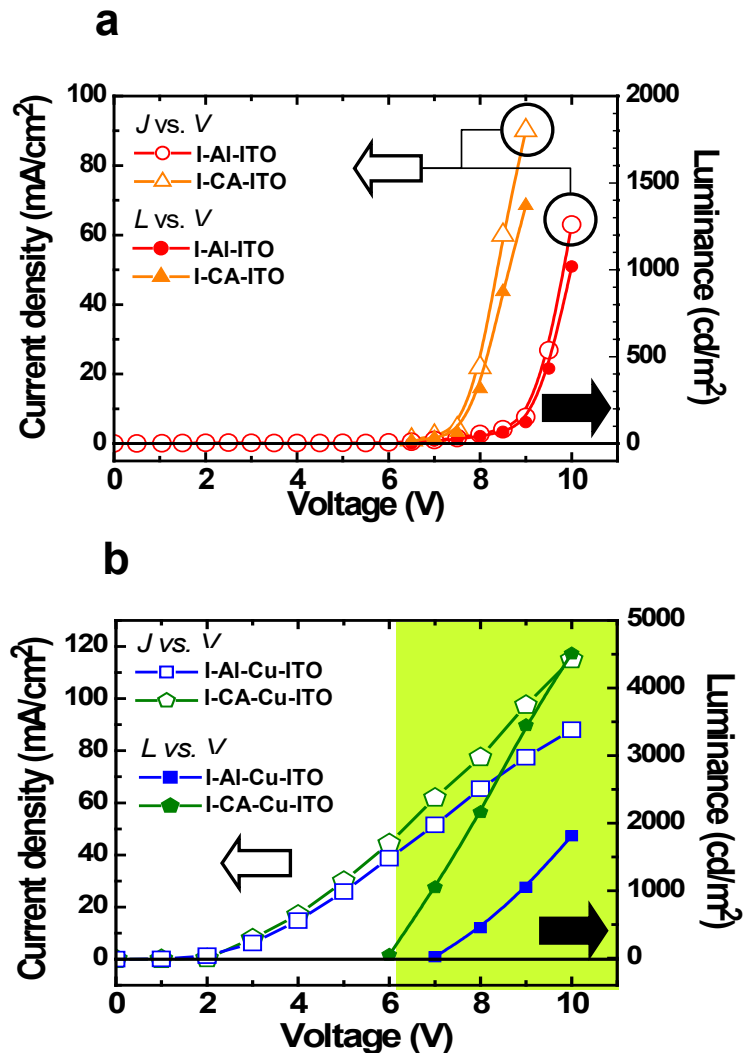


図 3.18 空間電荷制限電流

C12A7e-/Cu_xSe OLEDの例

Yanagi et al., J. Phys. Chem. C 113 (2009) 18379



いろいろな移動度

- **ドリフト移動度** (定義): $\mu_d = E / v_{\text{drift}}$
- **伝導度移動度**: $\mu = \sigma / (en)$ どうやって n を測定?

- **Hall移動度**: Hall効果からHall係数 R_H を測定

$$V_H = R_H I_x B_Z / d, R_H = 1 / en_{\text{Hall}} = \gamma / en$$

$$\mu_{\text{Hall}} = \sigma / (en_{\text{Hall}}) = \gamma \mu_d$$

($\gamma = 1 - 2$: Hall因子, 散乱因子)

- **光学移動度**: 赤外・マイクロ波領域の自由電子吸収から測定

- **MOSFET移動度**

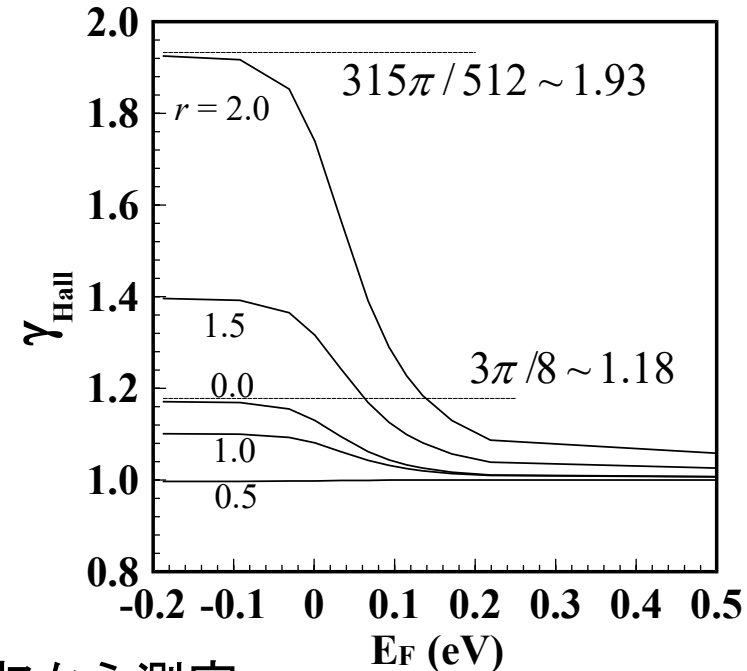
有効移動度、電界効果移動度、飽和移動度

- **Time-of-flight (TOF) 移動度**

パルス電圧・レーザー励起などで薄いシートキャリアを生成し、
対向電極に到達する時間から移動度を測定する

$$v = \mu E = \mu V / L, \Delta t = L / v: \mu_{\text{TOF}} = L^2 / (V \Delta t)$$

- **磁気抵抗効果移動度**

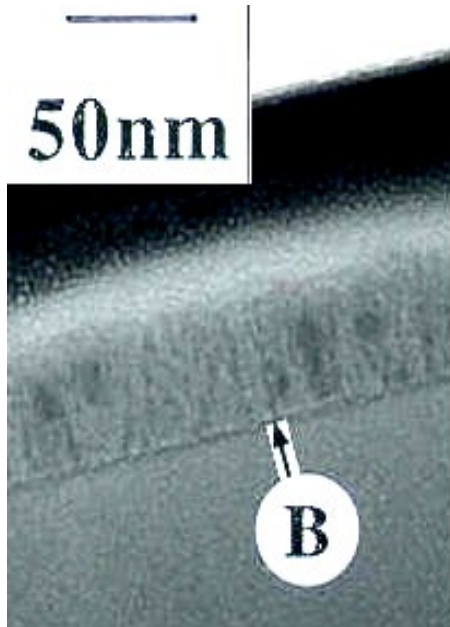


Electronic conduction in polycrystals

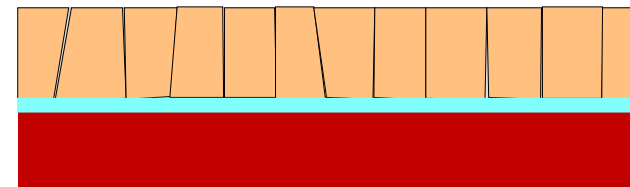
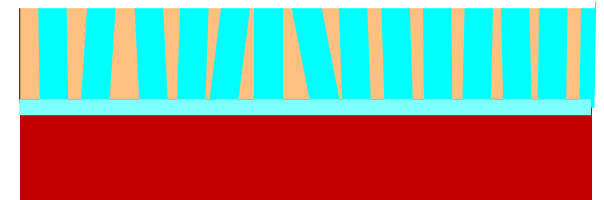
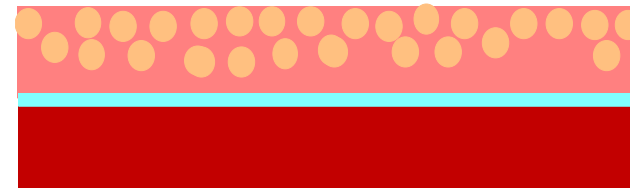
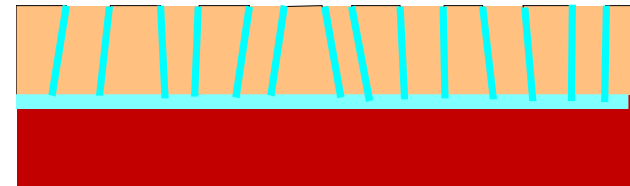
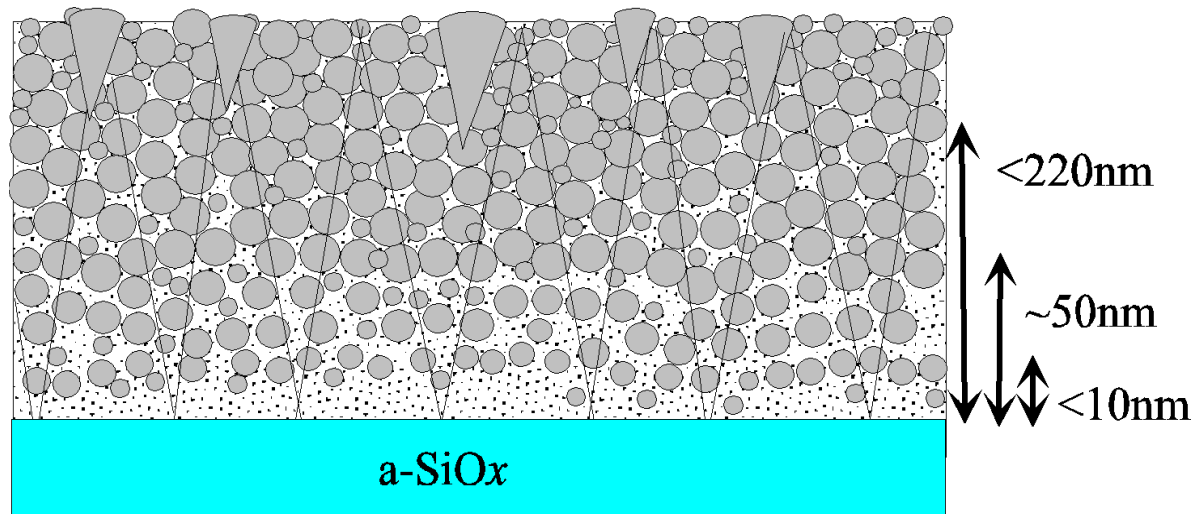
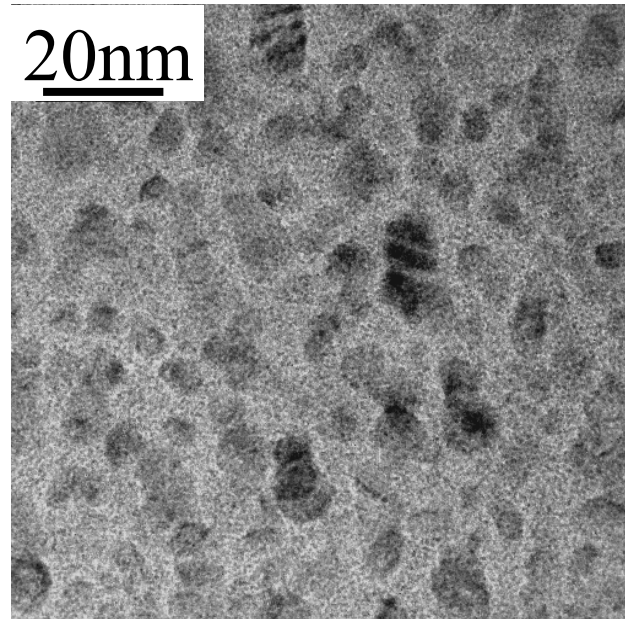
多結晶半導体の伝導

多結晶シリコンの微構造

Cross-section



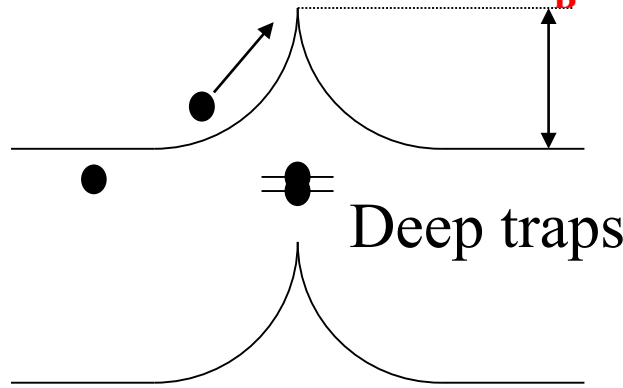
Plan view



多結晶半導体の電子輸送理論

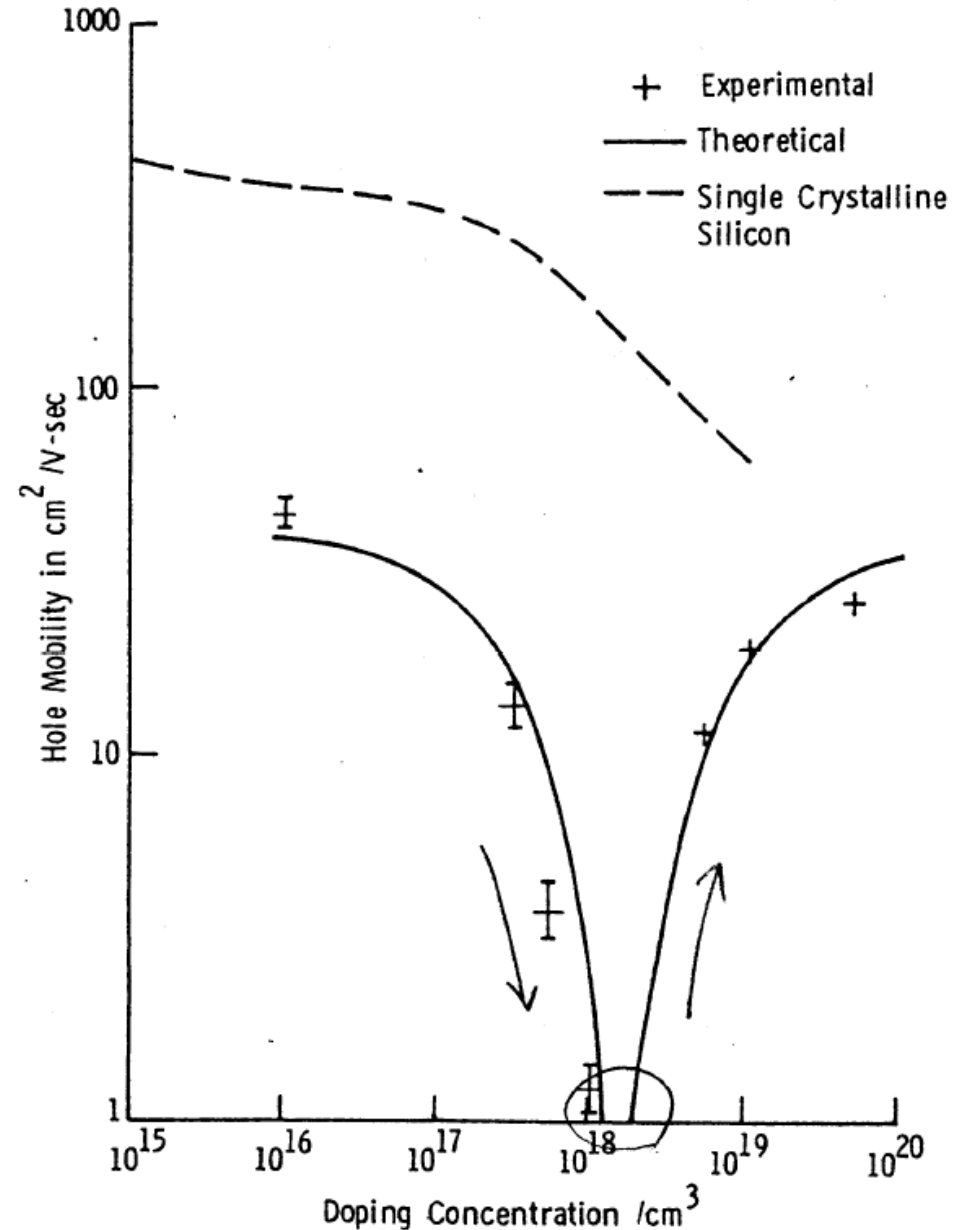
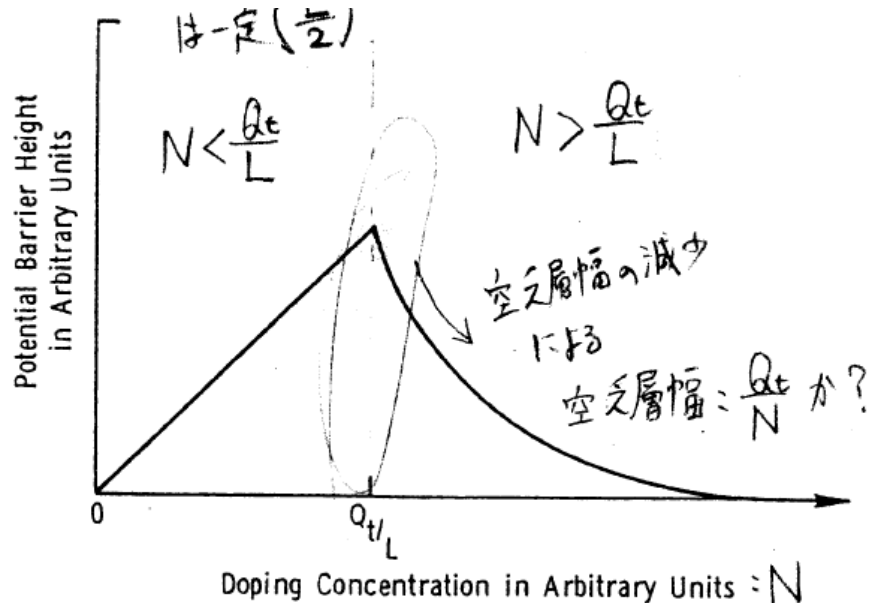
John Y.W. Seto, JAP 46 (1975) 5247

粒界ポテンシャル障壁: V_B



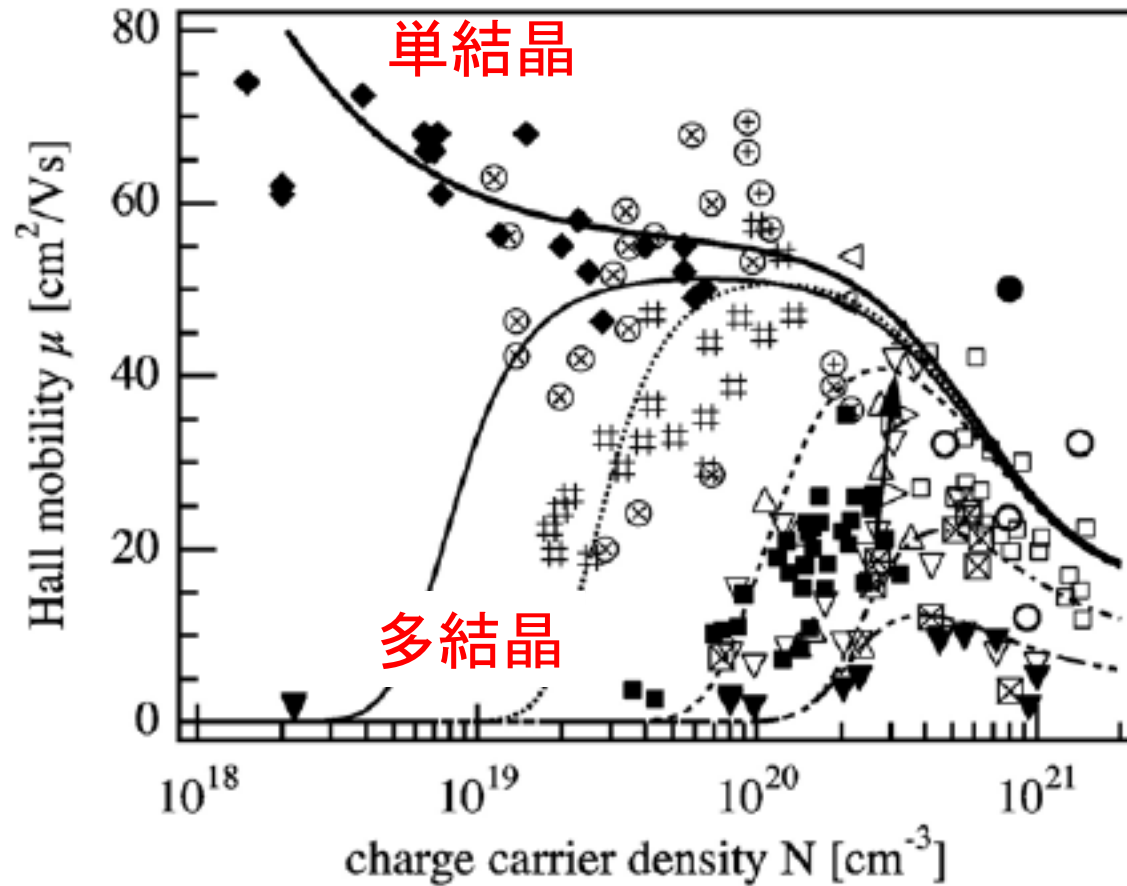
$$I(V) = 2qn_P \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{qV_B}{k_B T}\right) \sinh\left(-\frac{qV}{2nk_B T}\right)$$

$$\mu = Lq(1/2\pi m^* kT)^{1/2} \exp(-V_B/kT)$$

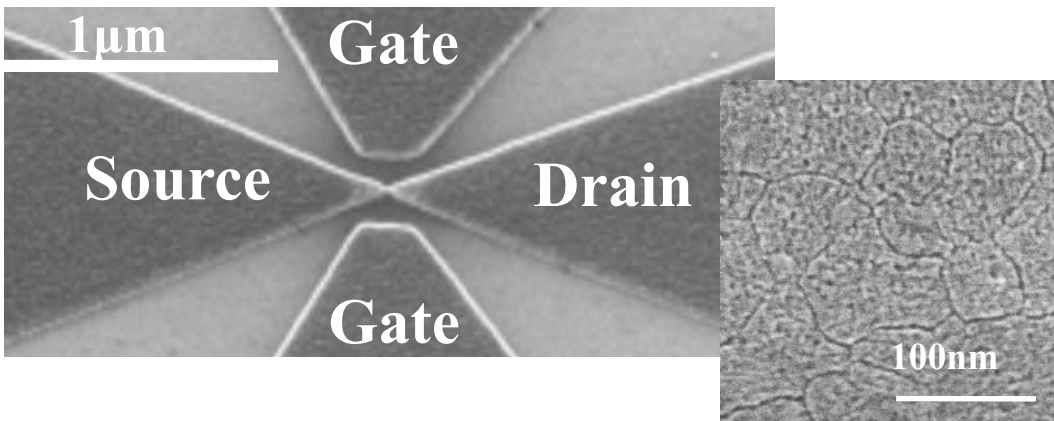


多結晶ZnOの輸送特性

Ellmer et al., Thin Solid Films **516** (2008) 4620

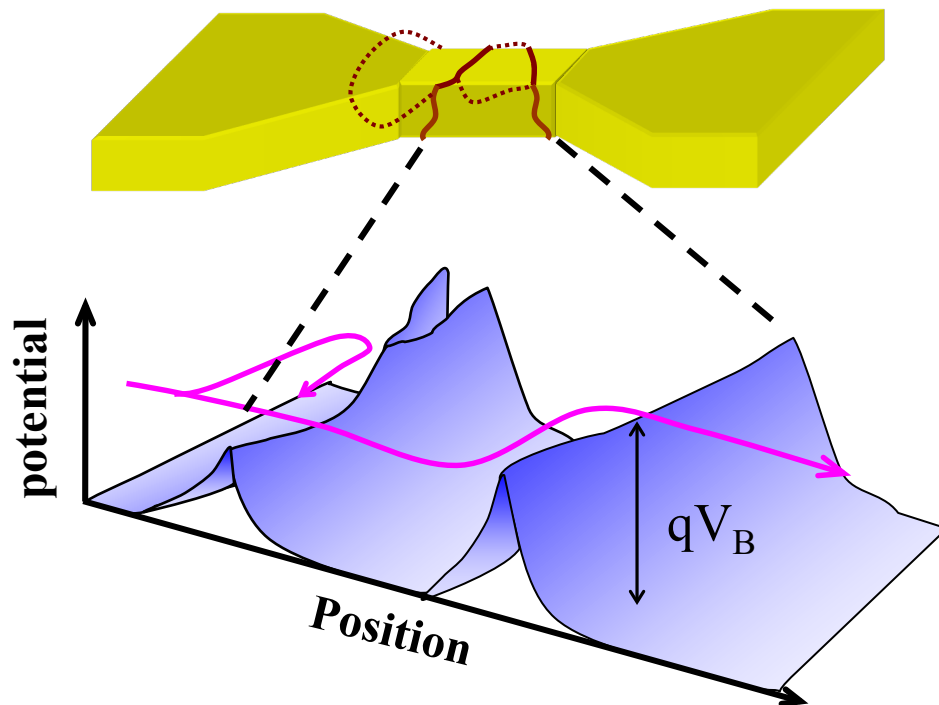
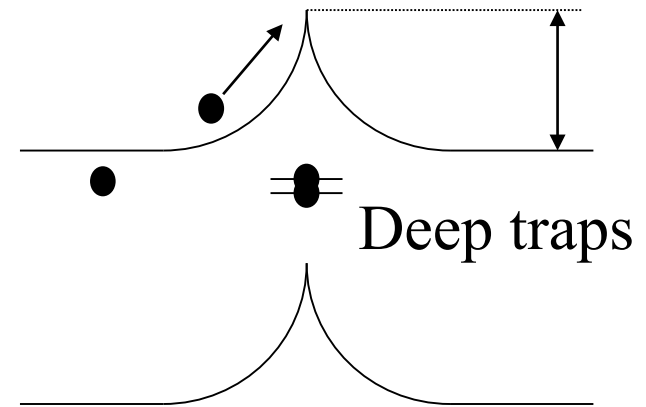


ナノワイヤデバイスによる少数粒界の伝導



Furuta et al., Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L615 (2001)

粒界ポテンシャル障壁: V_B

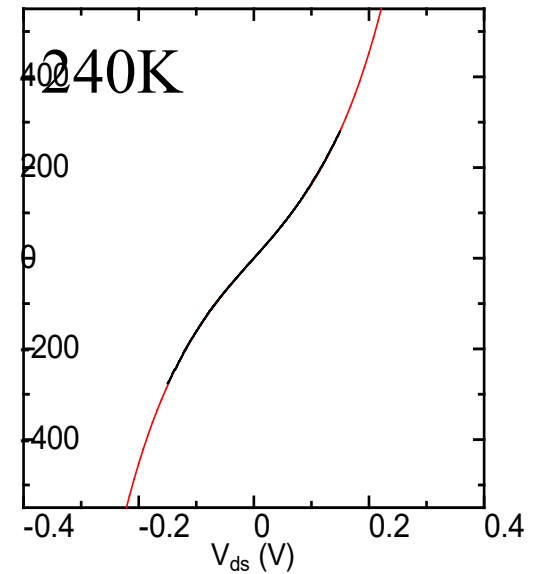
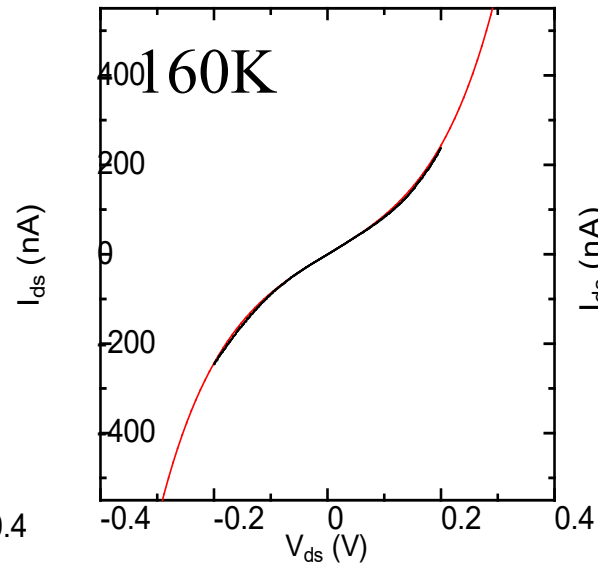
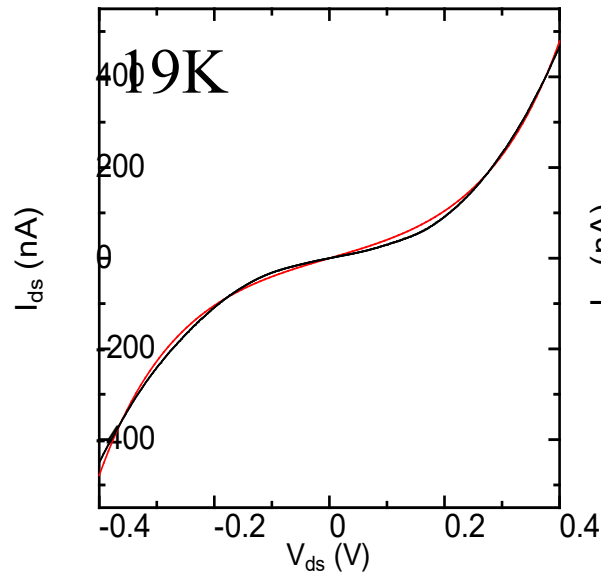
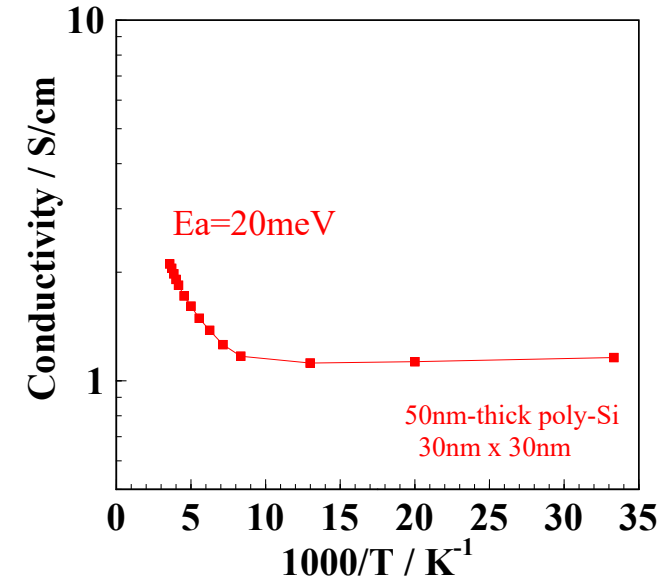


$$I(V) = 2qn_p \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{qV_B}{k_B T}\right) \sinh\left(-\frac{qV}{2nk_B T}\right)$$

$$\mu = Lq(1/2\pi m^* kT)^{1/2} \exp(-E_B/kT)$$

Double-Schottky barrier-controlled transport in poly-Si

$$I(V) = 2qn_p \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{qV_B}{k_B T} \right) \sinh\left(-\frac{qV}{2nk_B T} \right)$$

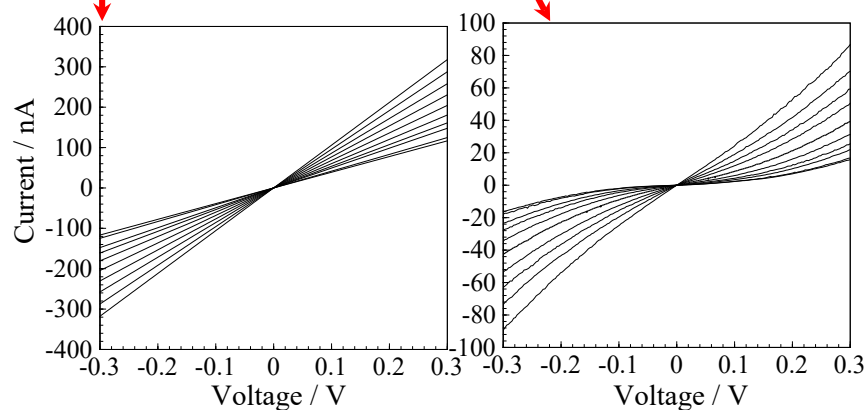
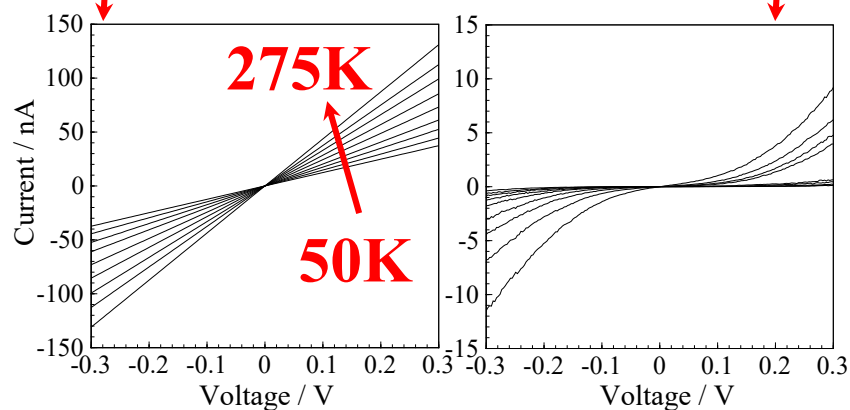
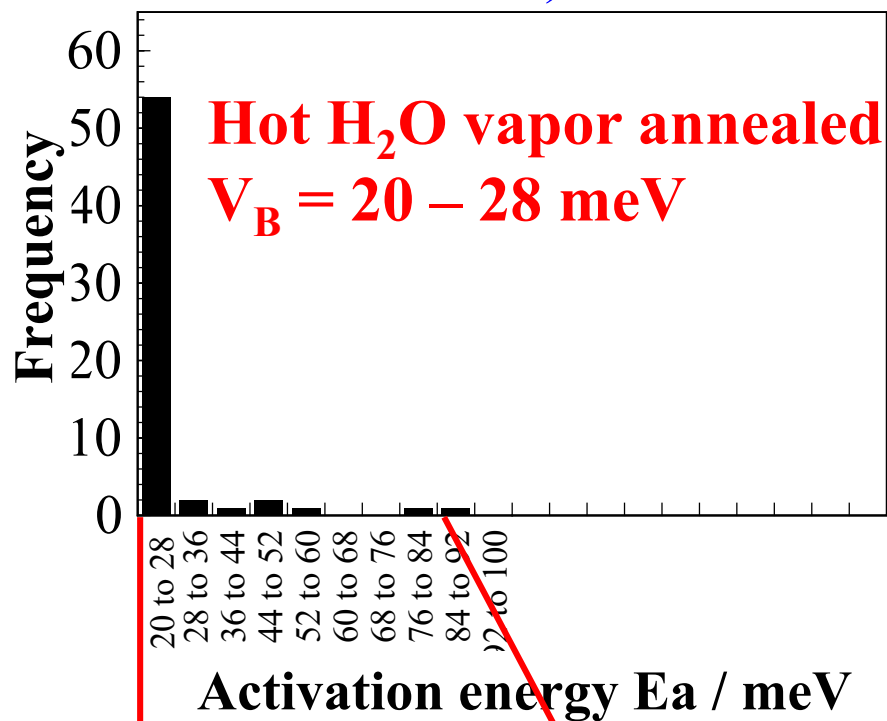
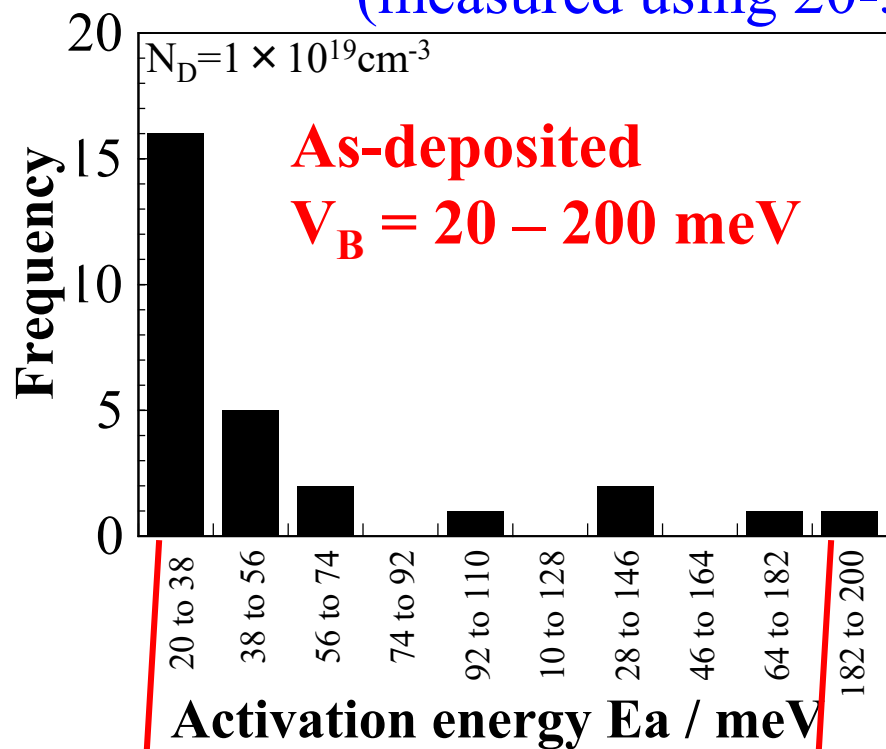


Black: experimental data
Red: fitting results

$E_a = 10 \text{ meV} - 80 \text{ meV}$

Distribution in poly-Si GB potential height

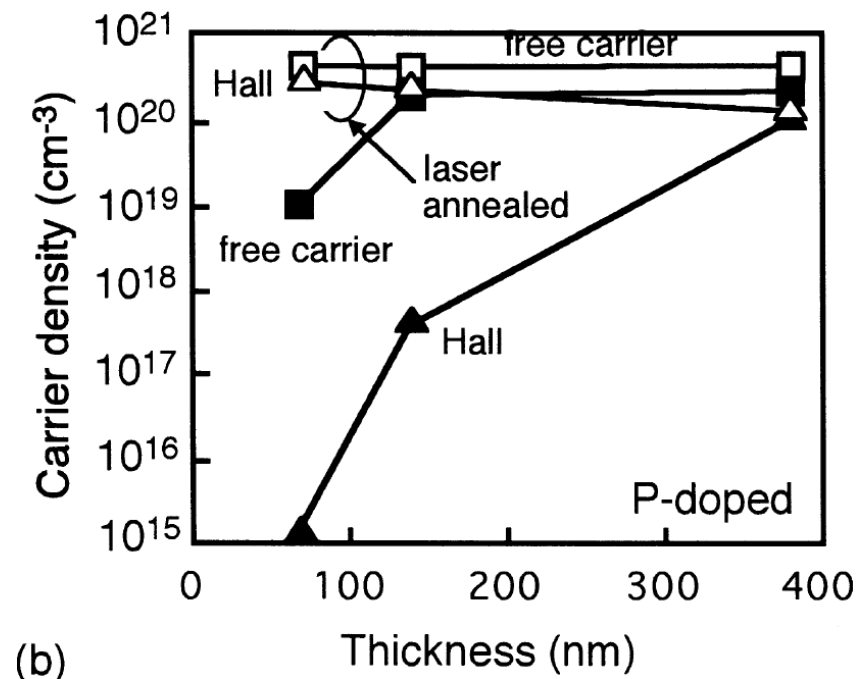
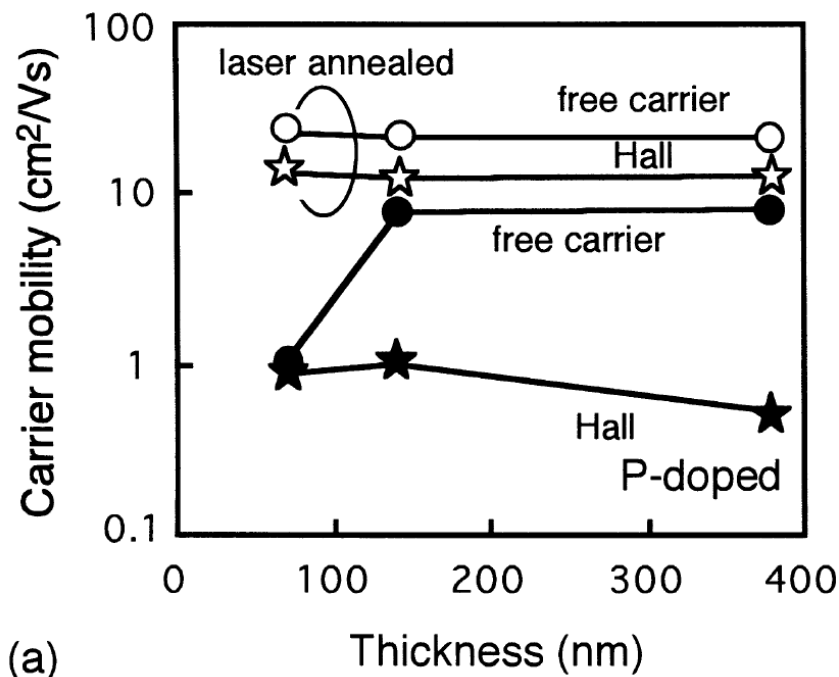
(measured using 20-50nm wide nanowires)



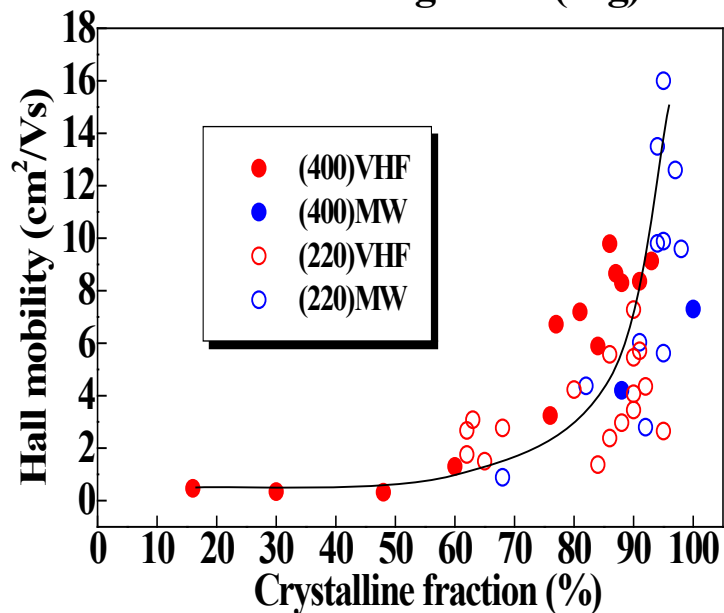
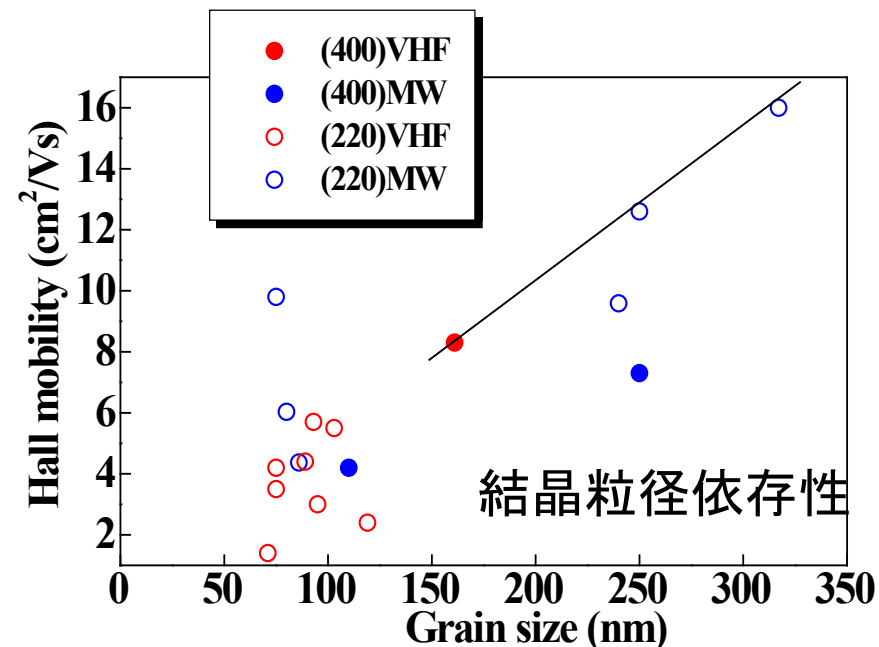
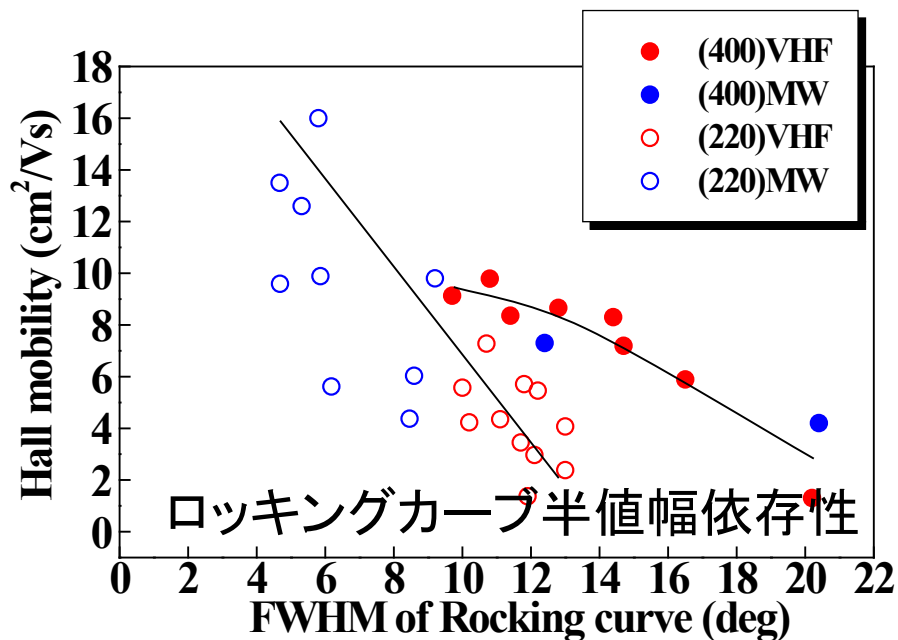
DC mobility (Hall) vs in-grain mobility (FCA)

T. Sameshima, K. Saitoh, N. Aoyama, M. Tanda, M. Kondo, A. Matsuda, S. Higashi, Analysis of free-carrier optical absorption used for characterization of microcrystalline silicon films,
Sol. Energy Mater. Sol. Cells 66 (2001) 389

P- / B-doped mc-Si:H: 100 W RF PECVD, 180°C, $\text{SiH}_4/\text{PH}_3, \text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$
ELA: 28 ns XeCl excimer laser, 160 to 360 mJ/cm^2 , 5 pulses



PECVD多結晶Siの微構造とHall移動度



Electronic conduction in amorphous

**アモルファス半導体における
電子伝導**

アモルファス半導体研究の初期の疑問

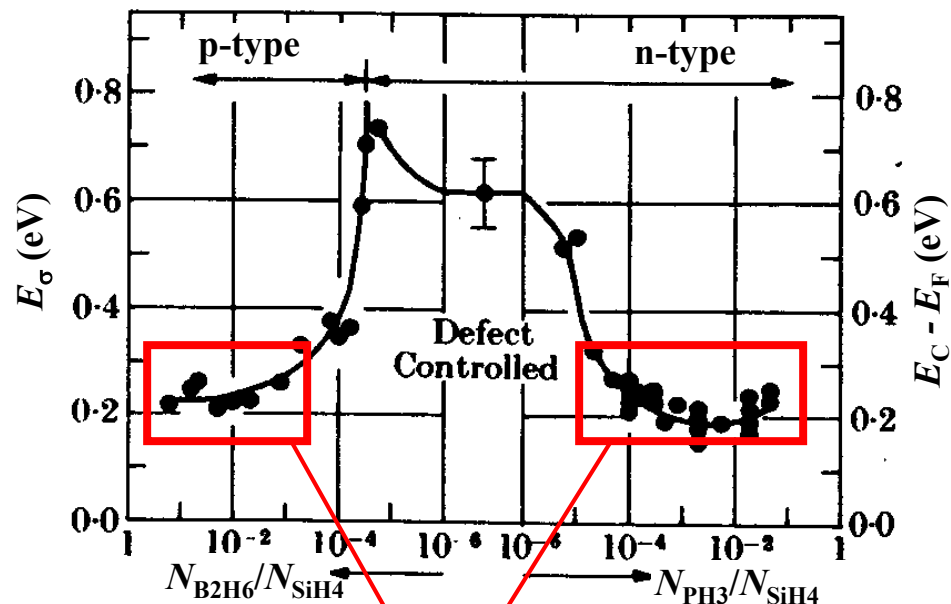
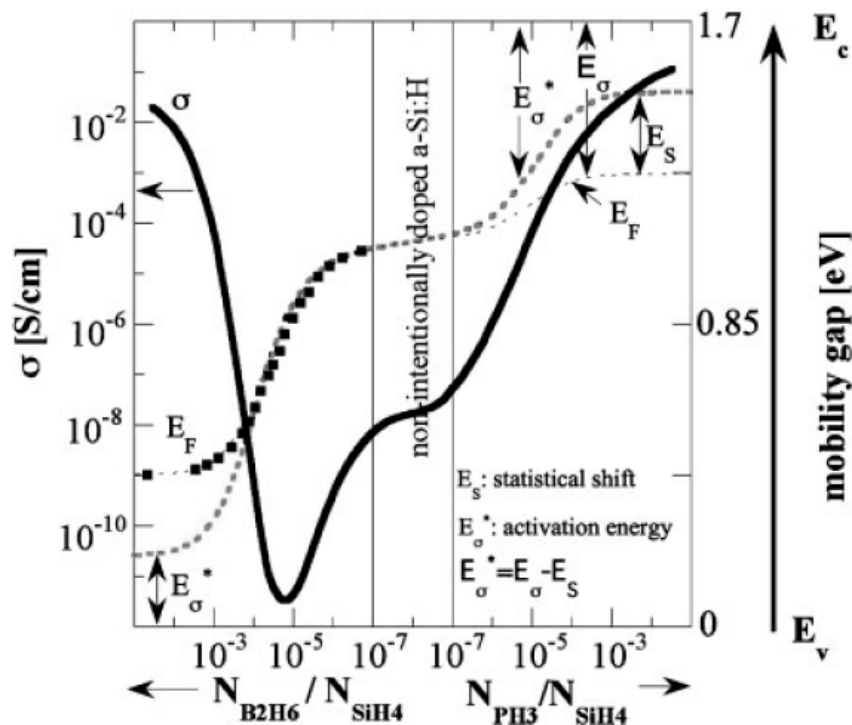
Blochの定理

- ・電子が散乱されずに移動できるのは、完全周期系に限られる

金属電子論

- ・バンドギャップはBZ端において進行波と反射波が定在波を作るために生じる
- ・なぜアモルファス物質でバンドギャップが生じるか？
- ・なぜアモルファス半導体で電子伝導が起こるか？
- ・アモルファス半導体では有効質量の概念はナンセンスか？
- ・高移動度のアモルファス半導体は存在するか？

a-Si:Hの電気伝導度とキャリア輸送



value of dark conductivity σ , measured value of activation energy E_σ for a-Si:H layers, produced by PECVD on glass, in terms of $N_{B_2H_6}/N_{SiH_4}$ (for p-type layers). Values of σ and E_σ are plotted against the carrier concentration N and the edge (E_c , E_v) and the Fermi level E_F , where the slope of the curves is determined by the density of states $N(E)$ and the statistical shift E_s has been assumed. The equivalent bandgap of a-Si:H is assumed to be 1.7 eV, while drawing the graph; this corresponds

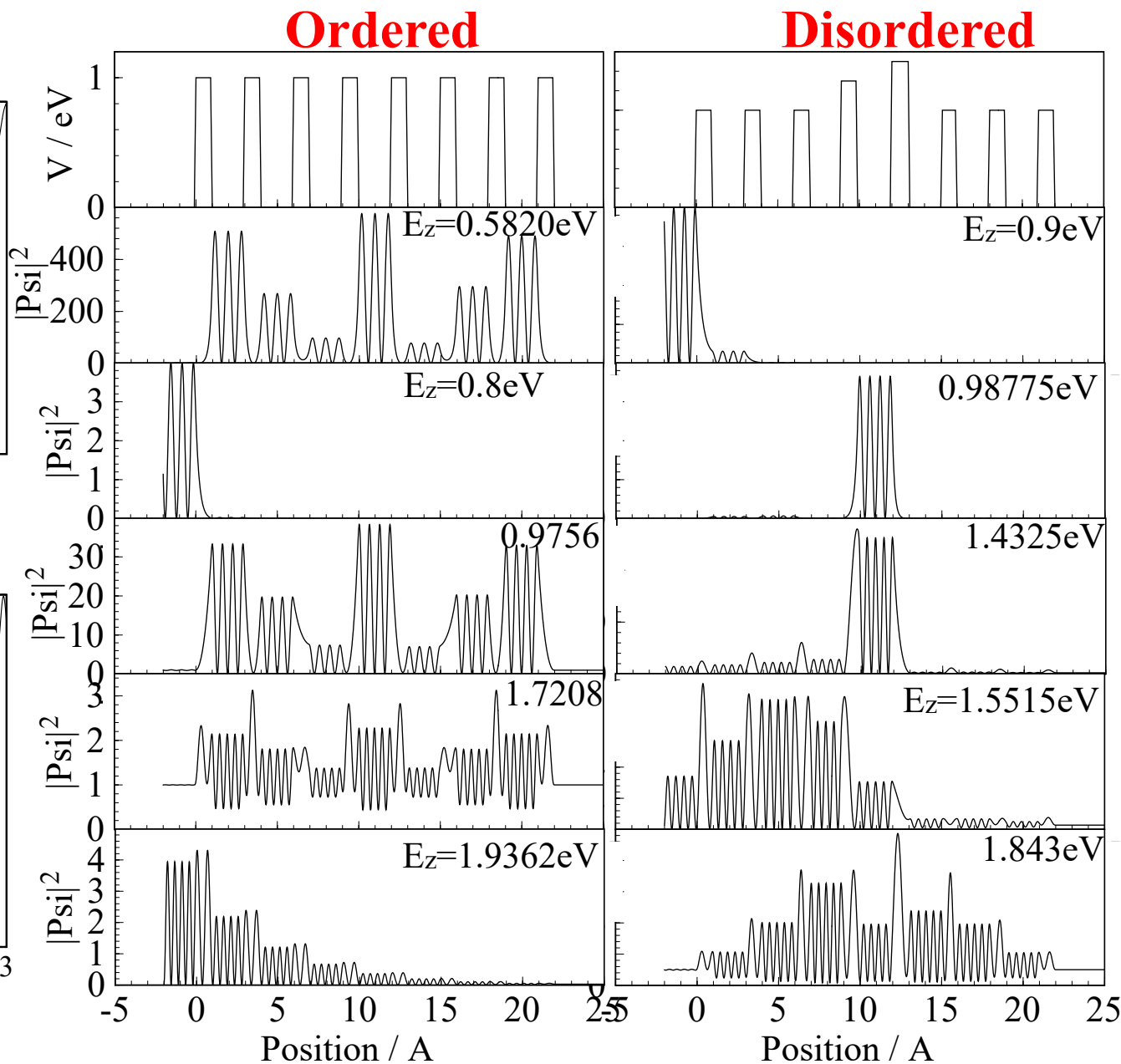
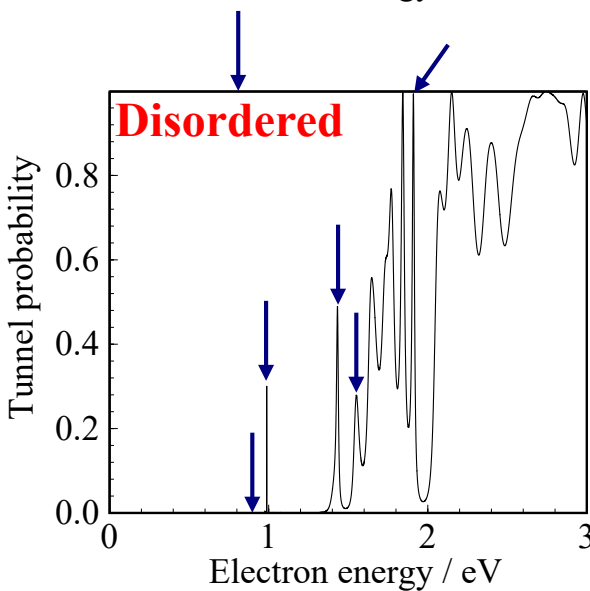
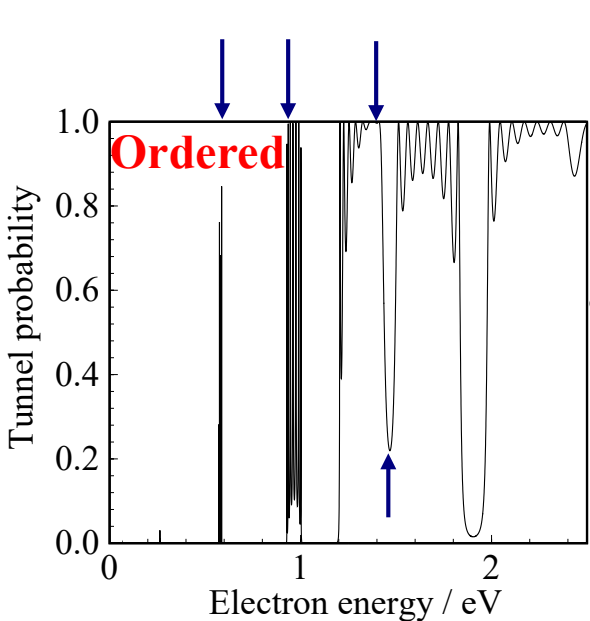
**活性化エネルギーが ~0.2 eV で飽和:
縮退伝導に入らない**

局在す状態密度が大きい
ドナー準位がNegative-U

移動度 $< \sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

- ・縮退伝導はしない
- ・移動度 $< \sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Disordered MQWの透過



ポテンシャルゆらぎと局在

田中一宣他著、アモルファスシリコン、オーム社

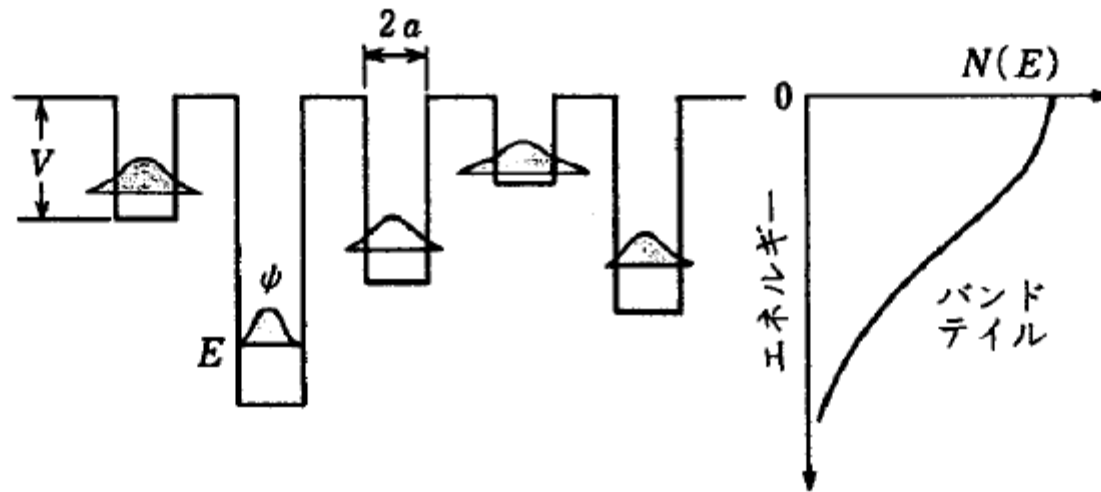
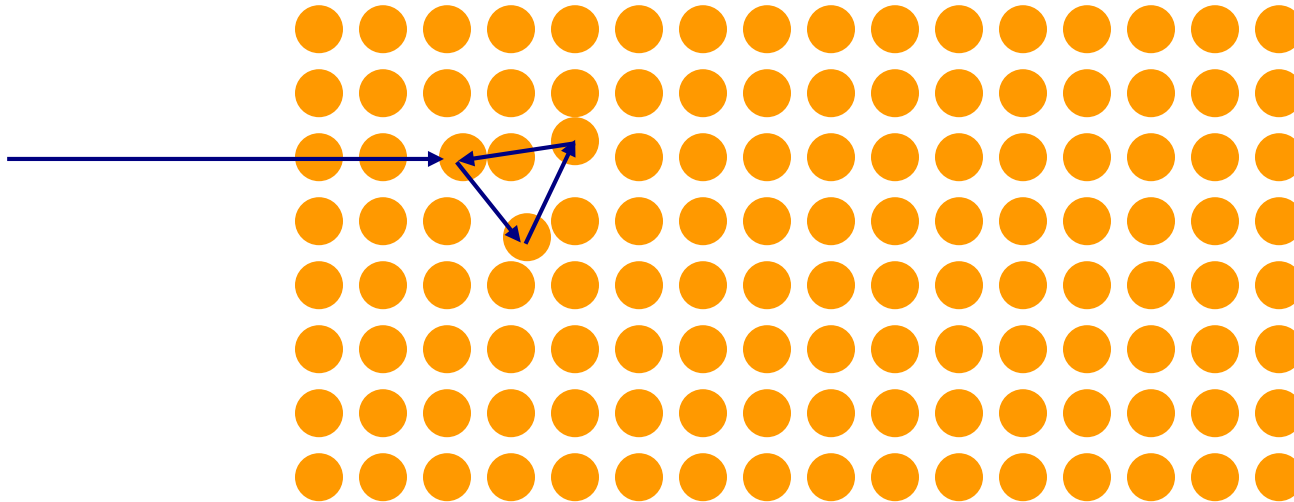
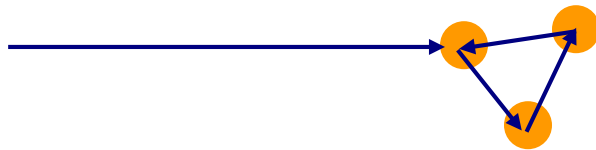


図 4・4 バンド端でのポテンシャルゆらぎの単純化モデルとバンドテイル状態

乱れのある結晶における電子の透過



- ・背景の結晶部分は電子の透過だけに寄与するので差分だけ考える



- ・乱れた構造による散乱と干渉の結果、定在波をつくる
アンダーソン局在

2種類のホッピング伝導

・ 最近接ホッピング

キャリアが局在状態に捕獲され、熱的に移動度端以上に励起されて伝導に寄与する

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

捕獲キャリアの熱励起はフォノンによって行われるため、キャリアの移動は常に格子変形を伴う

Small polaron と同義

⇔ Large polaron:

キャリアは格子変形を伴って移動する。

ただし局在化しておらず、平均自由行程が結晶周期より長い

※ 元素半導体以外での電子伝導は多かれ少なかれ、
すべてlarge polaron

・ 可変長ホッピング (広範囲ホッピング)

(Variable-range hopping: VRH)

キャリアが局在状態に捕獲され、別の局在状態へトンネル伝導する

局在状態のエネルギーに分布があることを考慮するため、ホッピングと呼ばれる

Small polaron

$$S = \pm \frac{k}{e} \ln \left(2 \frac{N-n}{n} \right)$$

N: 電子が占められる全サイト数
n: 電子が占めているサイト数
熱起電力は温度依存性が小さい

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \left(- \frac{E_H}{k_B T} \right)$$

$$\sigma_0 = \frac{g N c (1-c) e^2 a^2 \nu}{k_B}$$

c: n/N

a: ホッピング長

ν : ホッピングに寄与する
光学フォノン周波数

J. Han, M. Shen and W. Cao, Appl. Phys. Lett., 82 (2003) 67

B.J. Ingram, T.O. Mason, R. Asahi, K. T. Park, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 64 (2001) 155114

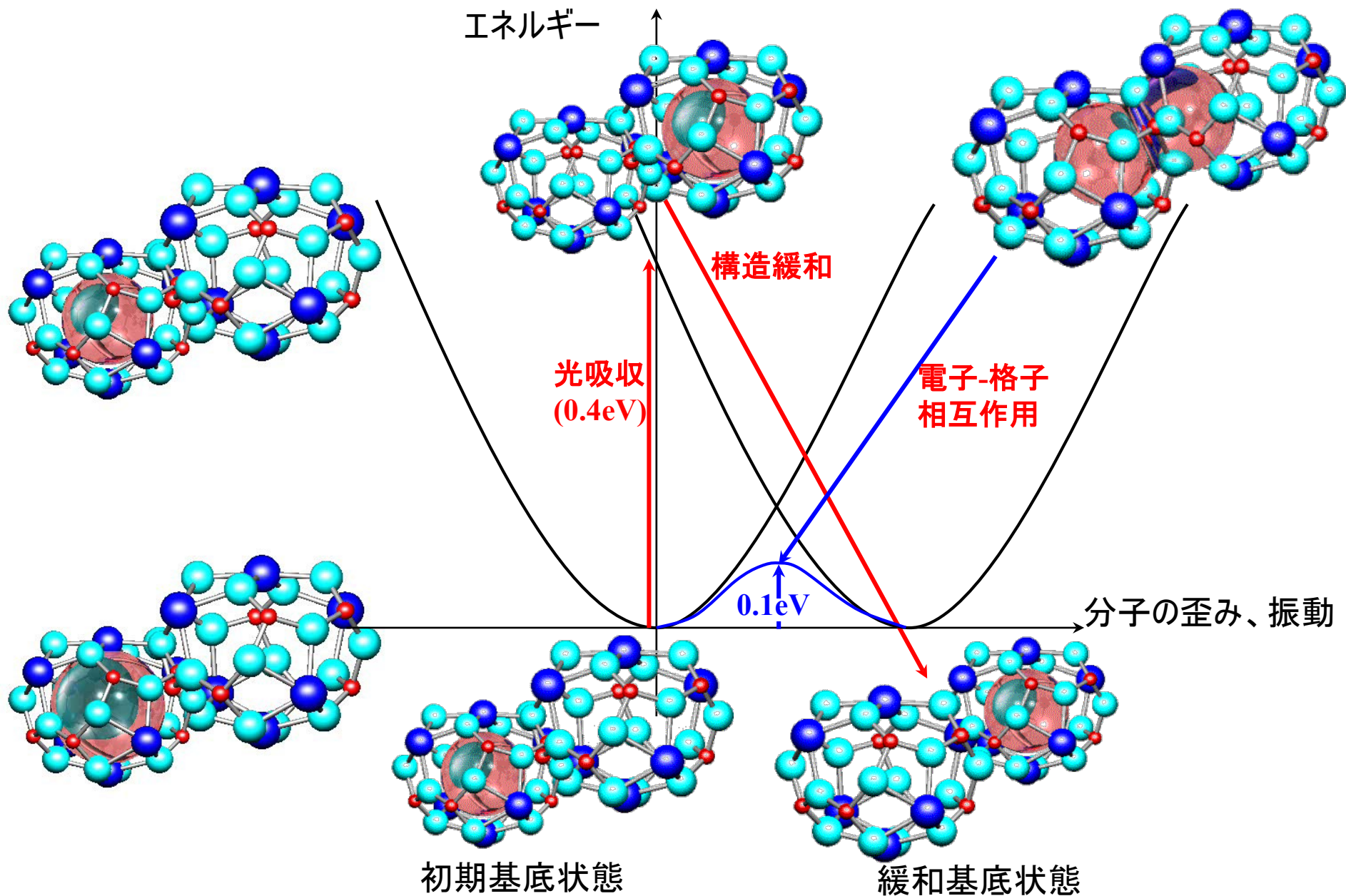
H. L. Tuller and A. S. Nowick, J. Phys. Chem. Solids **38**, 859 (1977)

J. Nell, B. J. Wood, S. E. Dorris, and T. O. Mason, J. Solid State Chem. **82**, 247 (1989)

H. Böttger and V. V. Bryksin, Hopping Conduction in Solids (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, 1985).

A. R. Long, in Hopping Transport in Solids, edited by M. Pollak and B. I. Shklovskii (North-Holland, Amsterdam, 1991).

C12A7: e^- のポーラロン伝導



Mott's variable-range hopping (VRH)

- ・トンネルによって移動できるほど欠陥準位密度が高い
=> トンネル伝導では温度依存性がでない
- ・欠陥準位にエネルギー分布がある
小さい温度依存性がでる
ホッピング距離が温度によって変わる

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{1}{T} \right)^{1/2} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^r \right]$$

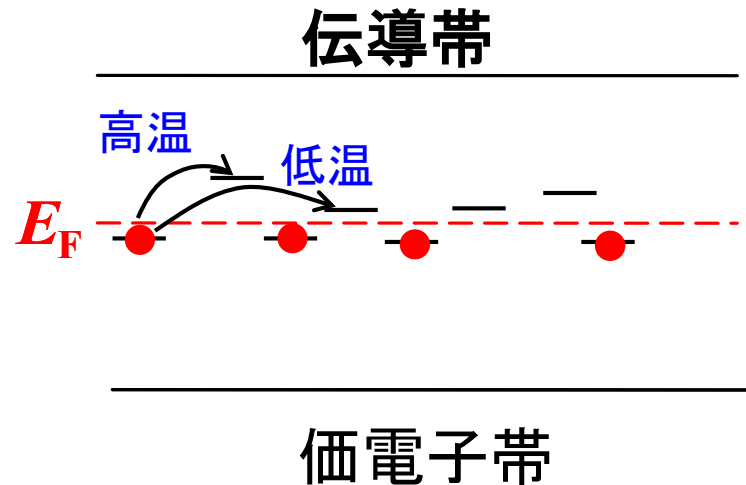
$$\sigma_0 = e^2 \nu_0 \left(\frac{N(E_F)}{32\pi\alpha} \right)^{1/2}$$

$$T_0 = \frac{18\alpha^3}{k_B N(E_F)}$$

$$r = 1 / (d + 1)$$

d: Dimension of the conduction region

r = 1/4 for 3D VRH



Mott's variable-range hopping (VRH)

- ・トンネルによって移動できるほど欠陥準位密度が高い
=>トンネル伝導では温度依存性がでない
- ・欠陥準位にエネルギー分布がある
小さい温度依存性がでる
ホッピング距離が温度によって変わる

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{1}{T} \right)^{1/2} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^r \right]$$

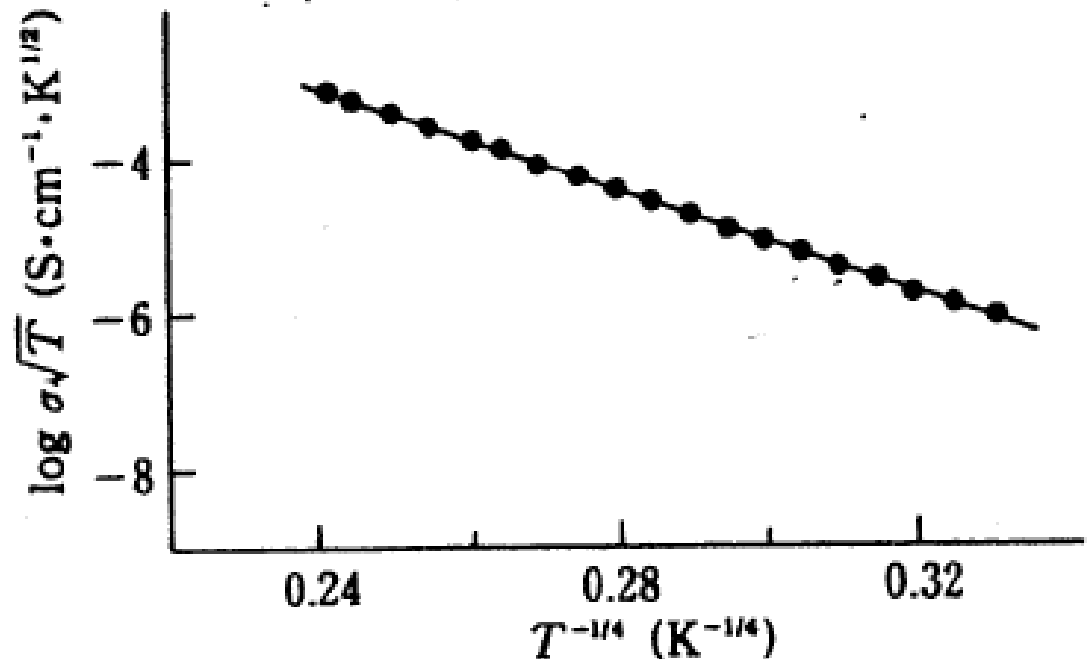
$$\sigma_0 = e^2 \nu_0 \left(\frac{N(E_F)}{32\pi\alpha} \right)^{1/2}$$

$$T_0 = \frac{18\alpha^3}{k_B N(E_F)}$$

$$r = 1/(d+1)$$

d: 伝導領域の次元

三次元VRHでは $r = 1/4$



S.R. Elliott, Physics of amorphous materials, Longman, New York, (1983).

嶋川晃一、林浩司、森垣和夫、広範囲ホッピング伝導—その大いなる問題点—、固体物理 29 (1994) 11

Hall, Seebeck符号異常

アモルファス(乱雑系)半導体

- ・ Hall電圧, Seebeck係数符号がキャリア極性と逆転する
p型で R_H が負 : **pn sign anomaly**
(pn符号異常)
n型で R_H が正、p型で R_H が負: **pn sign double anomaly**
(二重符号異常)

pn型の判定方法

- ・ デバイス(TFT,FET)応用を考慮すると・・・
容量測定
問題点: 結構良い半導体・デバイスでないと測定できない
- ・ 光電子分光法によるフェルミ準位測定
問題点: 表面バンドベンディング
分解能(普通のUPSで ~ 0.1 eV)

Weak-localization

P.A. Lee and T.V. Ramakrishnan, Rev. Mod. Phys. 57, 287 (1985) through X.D. Liu, E.Y. Jiang, and Z. QW. Li, Low temperature electrical transport properties of B-doped ZnO films, J. Appl. Phys. 102, 073708 (2007)
Kaveh, M., and Mott, N.F. J. Phys. C: Solid State Phys. 14, L177 (1983)

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \eta T^{p/2} + \lambda T^{1/2}$$

a phonon scattering model ($p = 1$)

P.A. Lee and T.V.V Ramakrishnan, Rev. Mod. Phys. 57 (1985) 287
W.Noun, B.Berini, Y.Dumont, P.R.Dahoo, N.Kelle, JAP 102 (2007) 063709

3D limit

$T^{p/2}$: Weak localization (WL), $p=2$ electron-electron, $p=3$ electron-phonon interaction

$T^{1/2}$: renormalization of effective electron-electron interaction (REEI)

bT^2 : low-T e-e Boltzmann term

$$\rho(T) = \frac{1}{\sigma_0 + \eta T^{p/2} + \lambda T^{1/2}} + bT^2$$

2D limit

$\ln T$ for WL and REEI

$$\rho(T) = \frac{1}{\sigma_0 + a \ln T} + bT^2$$

Condition required $\Lambda \sim \lambda_F$
Fermi wavelength

$$\lambda_F = 2\pi / (3\pi^2 n)^{1/3}$$

Electron mean free path

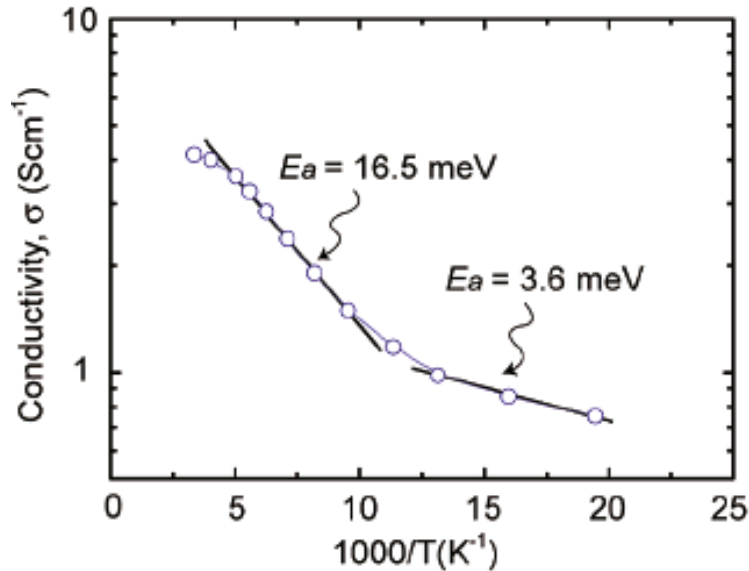
$$\Lambda = h / (\rho n e^2 \lambda_F)$$

Percolation conduction

Percolation 伝導

Mott's variable-range hopping (VRH) ?

広範囲ホッピング



ZnO薄膜/SCAM基板試料の例

Arrheniusプロットが曲がる

⇒ VRHの方が良い直線になる

T_0 & $\sigma_0 \Rightarrow \alpha^{-1} = 0.6 \text{ nm}$, $N(E_F) = 3.1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}/\text{eV}$

$N(E_F)$ (バンドギャップ内の欠陥密度) が

異常に大きい ⇒ VRH以外のモデルを考える

- ・ただしVRHでは、 σ_0 として常識的な値より数桁高い値が出ることが多い (前指数項問題)
- ・そのため、 σ_0 の値を議論の対象にしないということがacceptable
⇒ VRHモデルを否定できるかどうかは、他の状況を含めて判断する
- ・一般に、Hall理論と両立しないと考えられている

第1表 Mott の広範囲ホッピング (1/4乗則).

	T_0 (K)	σ_0 ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	α^{-1} (cm)	$N(E_F)$ ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$)	
				T_0 より計算	σ_0 より計算
c-Si (イオン打ち込み)	48	1.9×10^2	4×10^{-6}	7×10^{19}	2×10^{21}
c-Ge ($N_d = 1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	1.9×10^4	1.9×10^4	7×10^{-7}	3×10^{19}	2×10^{24}
a-Si	3.5×10^7	9.6×10^3	1×10^{-7}	6×10^{18}	3×10^{26}
a-Si _{100-x} Au _x ($x=2.4$)	2.8×10^7	3×10^9	1×10^{-7}	8×10^{18}	3×10^{27}
V ₂ O ₅ -P ₂ O ₅ ガラス	2.8×10^9	2×10^{17}	4×10^{-8}	7×10^{17}	4×10^{23}
PCBCO 薄膜	2.9×10^5	1.8×10^4	1×10^{-7}	7×10^{20}	1×10^{25}

参考文献: シリコン単結晶 (c-Si) [文献 26)], ゲルマニウム単結晶 (c-Ge) [文献 4)], アモルファスシリコン (a-Si) [文献 23)], アモルファスシリコン-金 (a-Si_{97.6}Au_{2.4}) [文献 24)], V₂O₅-P₂O₅ ガラス [文献 21)], 高温超伝導体 (PCBCO) 薄膜 [文献 27)], 上記 $N(E_F)$ はすべて Mott の式 (2) で計算された。

嶋川晃一、林浩司、森垣和夫、広範囲ホッピング伝導—その大いなる問題点—、固体物理 29 (1994) 11

杉原硬、広範囲ホッピング伝導、固体物理 12 (1977) 15

Sir Nevill Mott also pointed ...

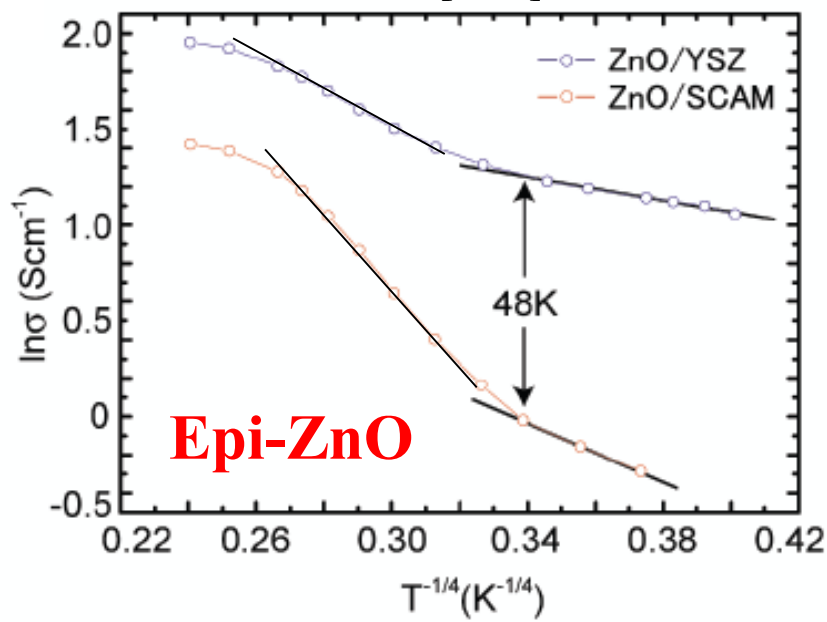
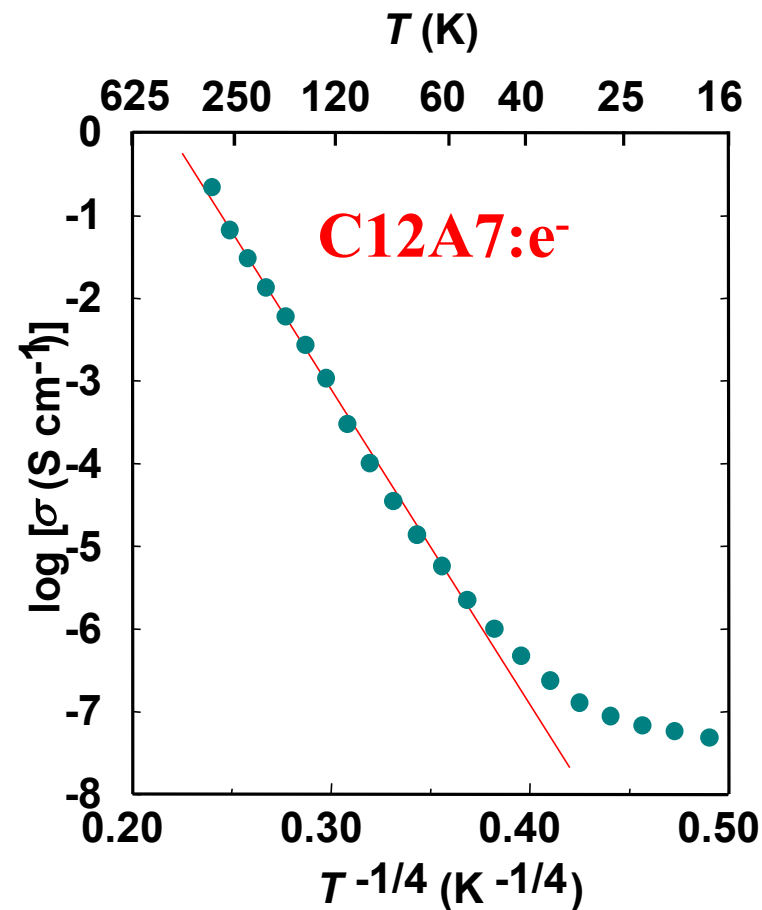
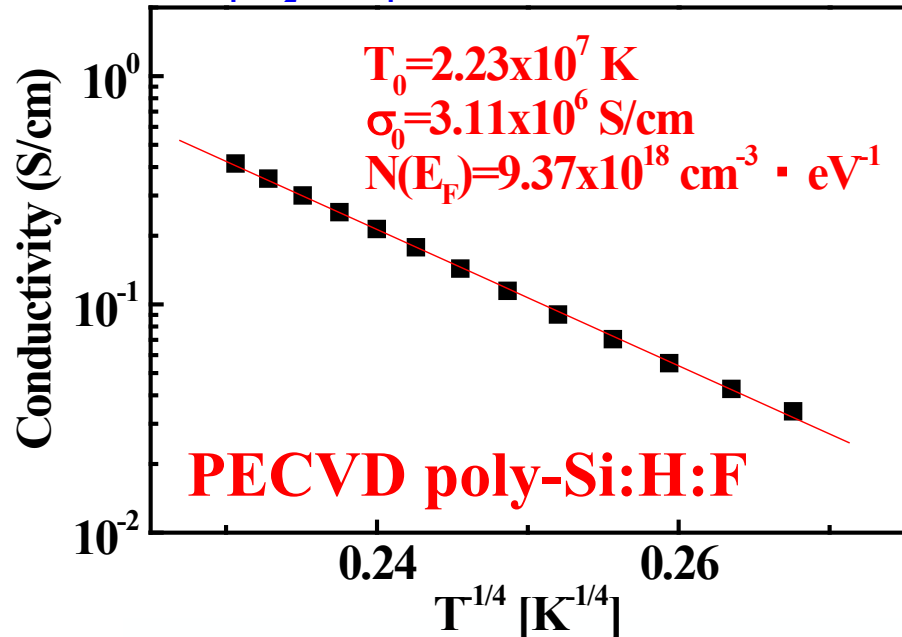
e.g. in *Conduction in Non-Crystalline Materials* (1993)

Conduction in granular metals | 35

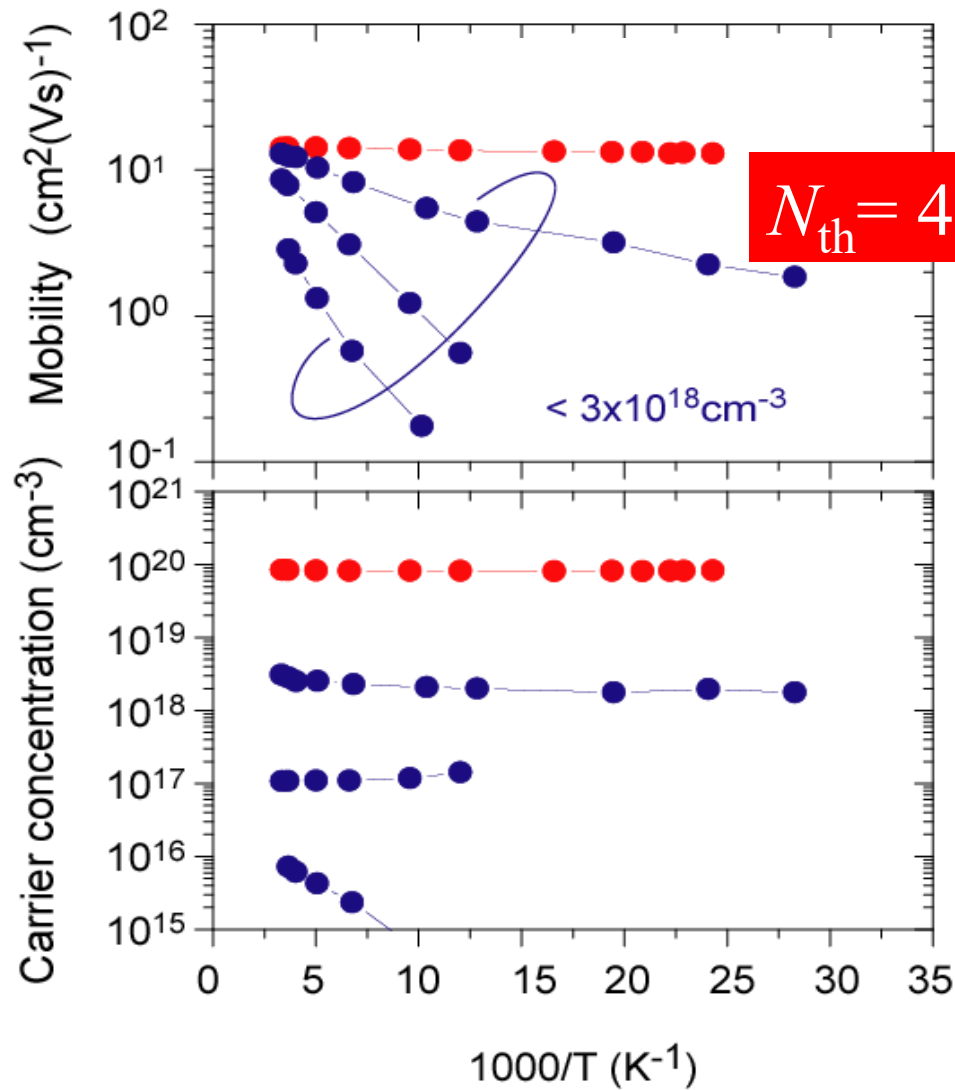
In this section we have used elementary arguments to obtain the $T^{1/4}$ and $T^{1/2}$ laws. For a more accurate percolation method, which gives almost the same results, see Ambegaokar *et al.* (1971) and Pollak (1972). More recently Sivan *et al.* (1988) and others have argued that the percolative-like nature of the charge transport in these systems can give rise to a nonlinear averaging process that may cause a negative magnetoresistance. Effects on thin films are anticipated and have been investigated experimentally (Ovadyahu 1986; Erydman *et al.* 1992).

VRH everywhere in poor semiconductors ???

$\text{SiF}_4/\text{H}_2/\text{SiH}_4=60/3/0.05\text{sccm}$, $T_s=300^\circ\text{C}$



Carrier transport in a-IGZO



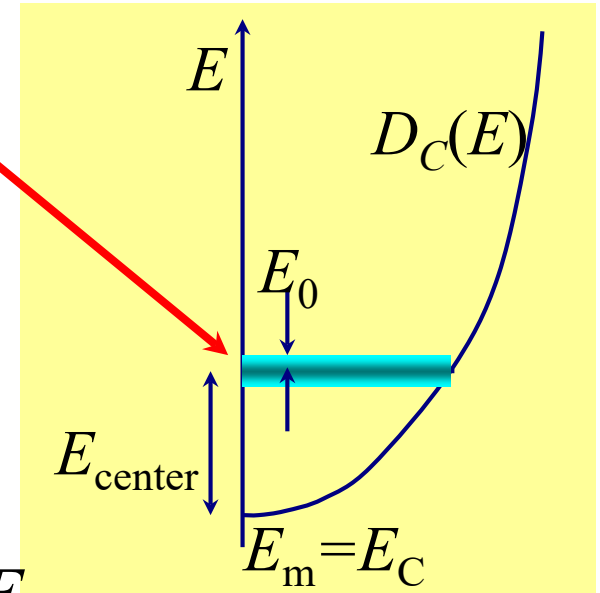
Degenerate conduction both in N_e and μ_e at $N_e > 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

パーコレーションモデル

$$\sigma_x = -\frac{2e^2}{3m_e} \int (E - E_m) \tau(E) D(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE = en_e \frac{e}{m_e^*} \langle \tau^1 \rangle$$

$$g(E) = \exp\left\{ - (E - E_{center})^2 / E_0^2 \right\}$$

$$p(E) = (\pi E_0^2)^{-1/2} \int_E^\infty g(E') dE'$$

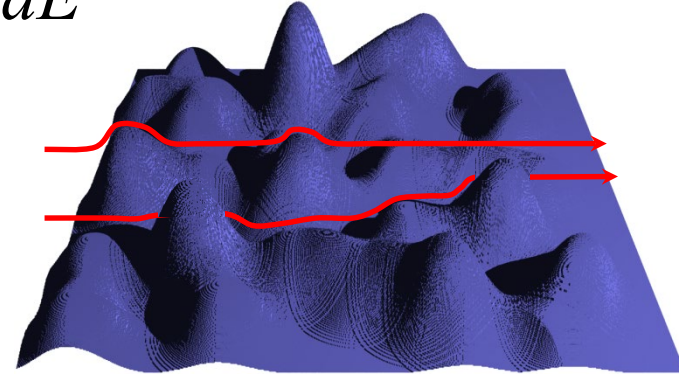


$$\sigma_x = -\frac{2e^2}{3m_e} \int (E - E_m) \tau(E) \boxed{p(E)} D_C(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE$$

$$n_e = \int_{E_C}^\infty D_C(E) f_e(E) dE$$

$$F_{Hall} = \langle \tau^2 \rangle / \langle \tau^1 \rangle^2$$

$$n_{Hall} = n_e / F_{Hall} \quad \mu_{Hall} = \mu_e F_{Hall}$$

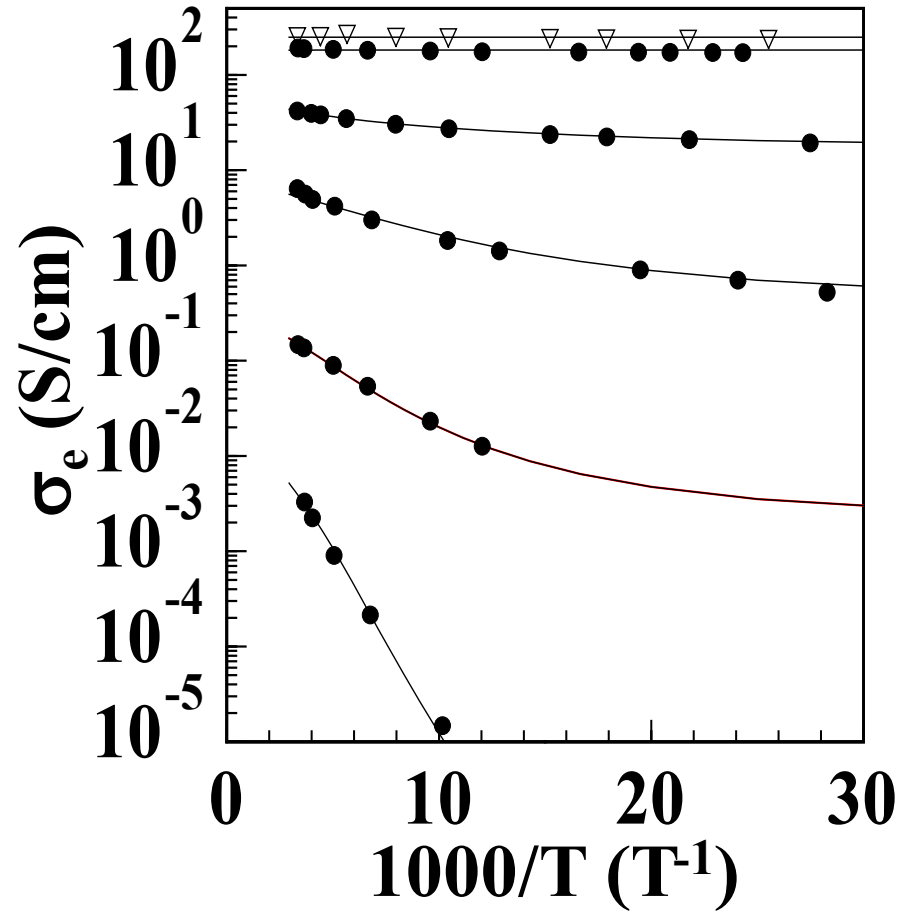
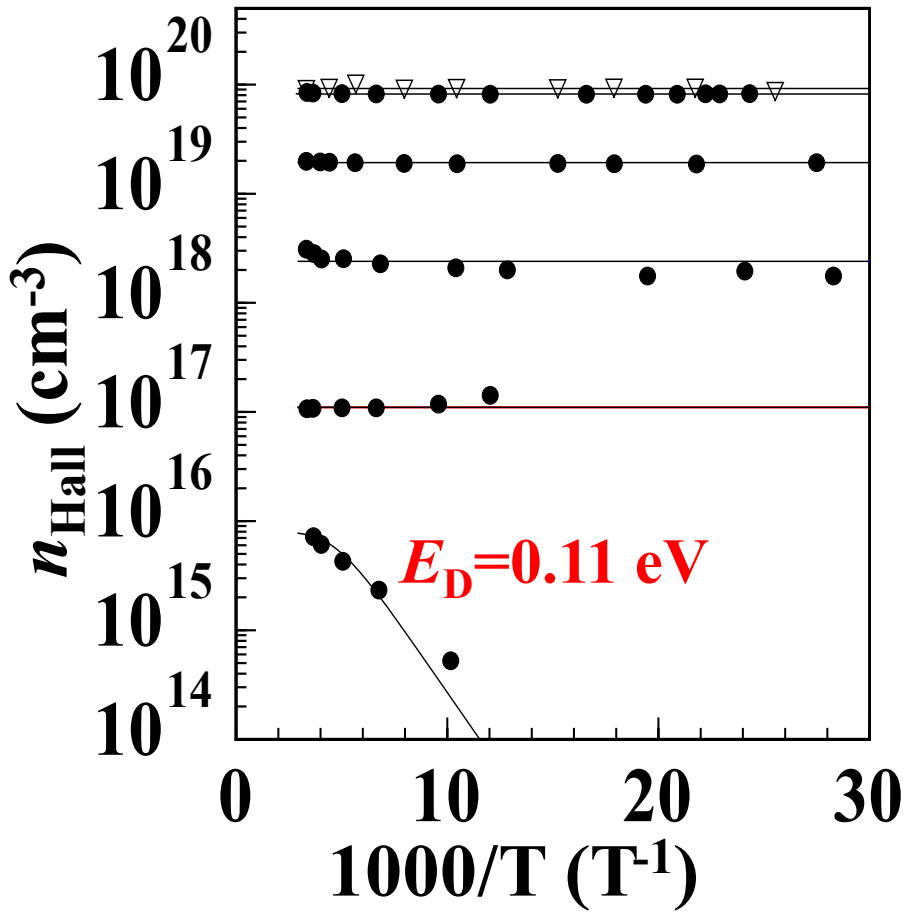


Hall results vs percolation model: a-IGZO

$r=0.5$

Kamiya et al., J. Dipl. Technol. **5**, 462 (2009)

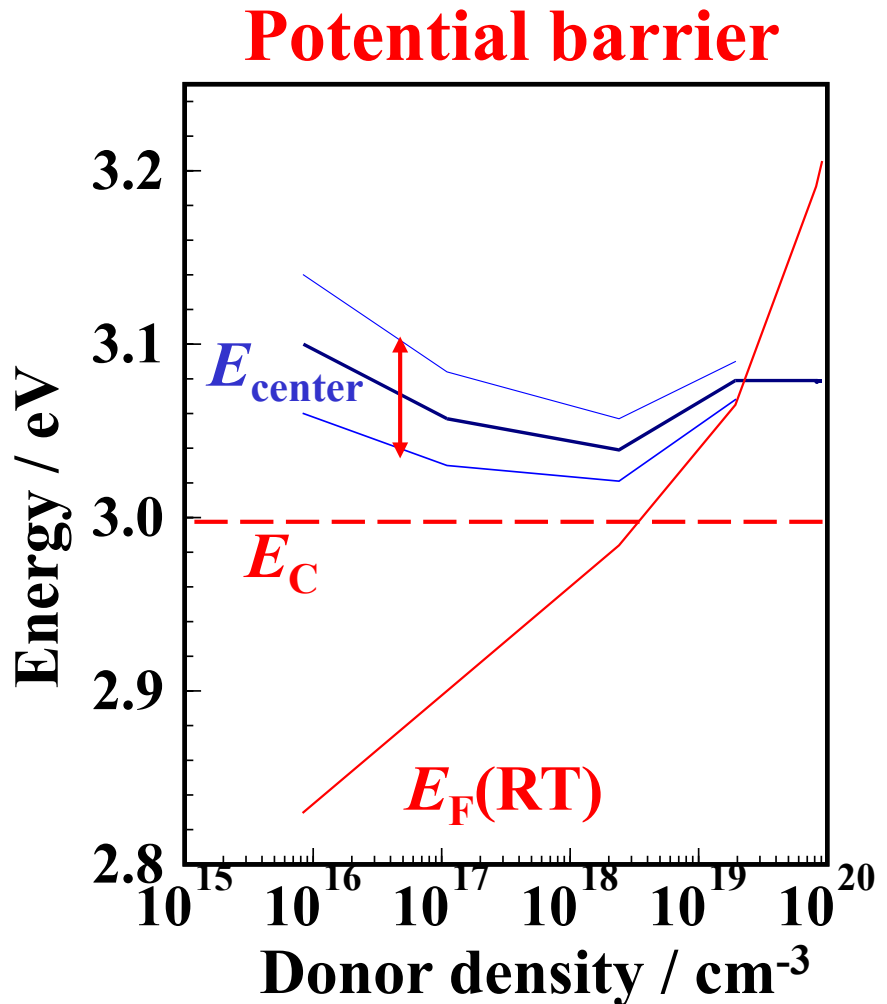
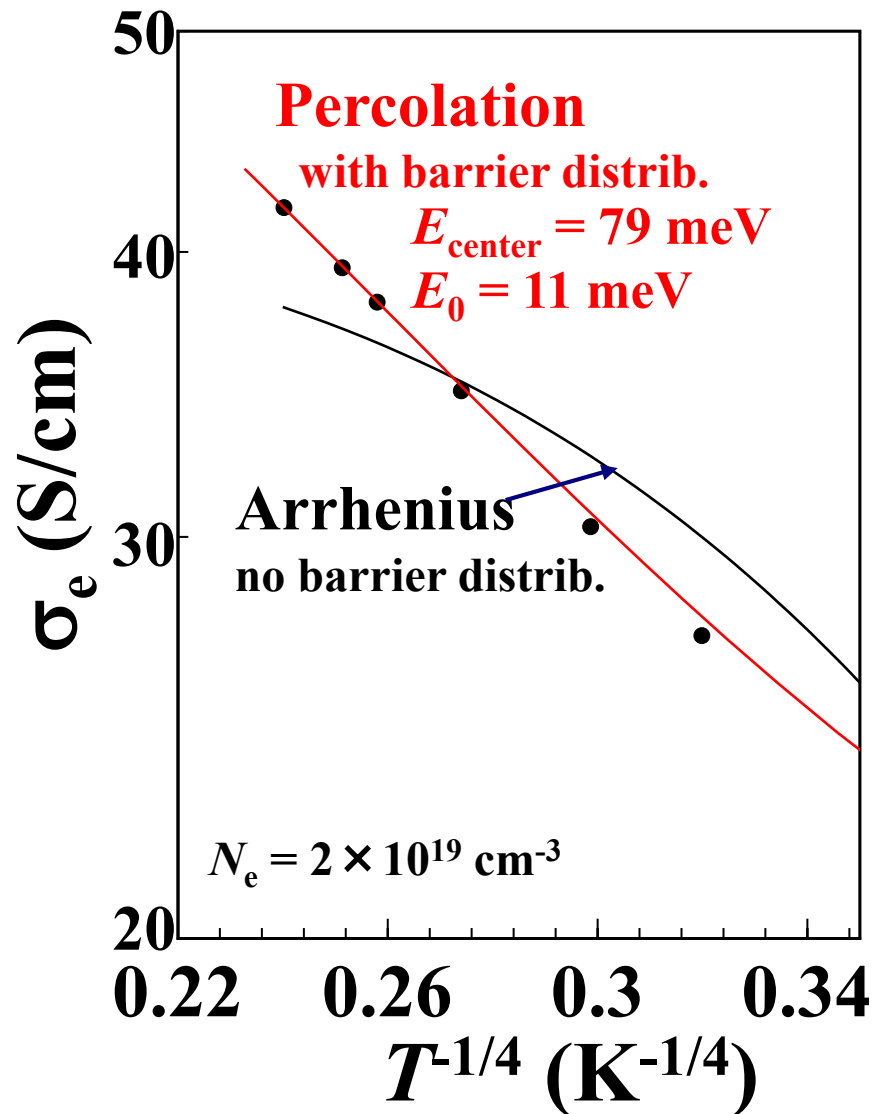
Kamiya et al., APL **96**, 122103 (2010)



$T^{-1/4}$ behavior and potential barriers

Kamiya et al., APL 2010

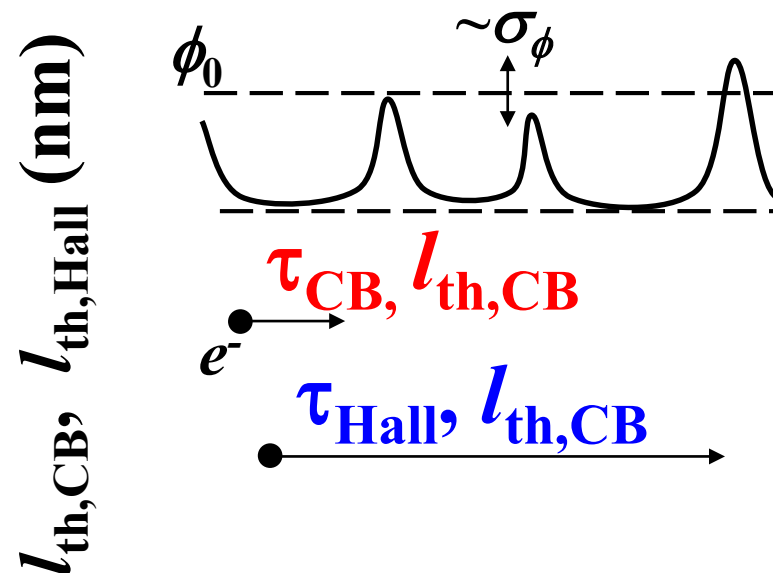
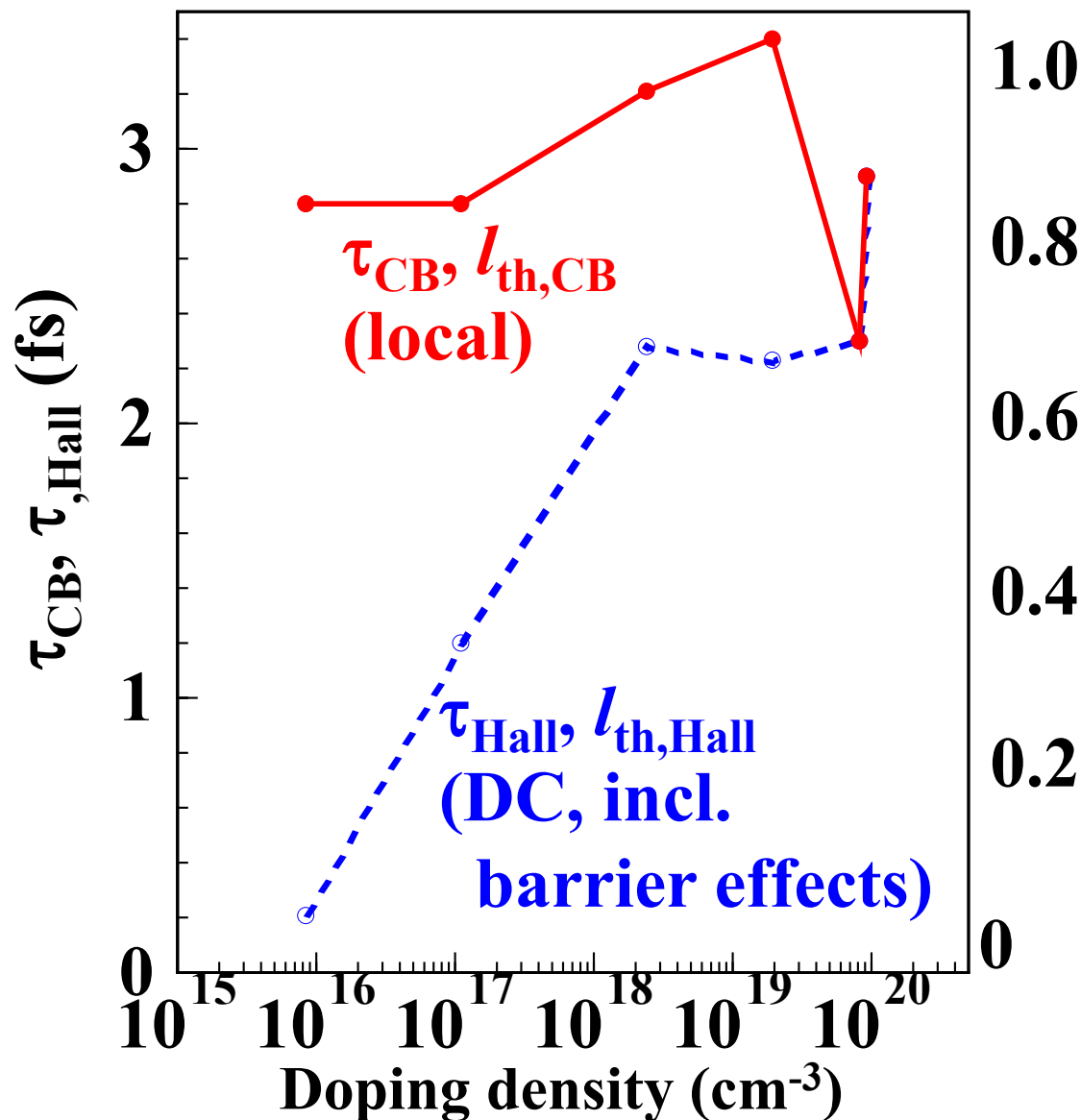
a-IGZO



局所と大域平均自由行程

Kamiya et al., APL 2010

300 K, $m = 0.35 m_e$ $r=0.5$



移動度のあいまいさ

$$\sigma = en\mu$$

任意性なく測定できるのは σ だけ

ドリフト移動度: $\mu_d = \mu_{drift}/E$ 物理的な定義

伝導度移動度: $\sigma = en\mu$

μ は n の選択によって変わる

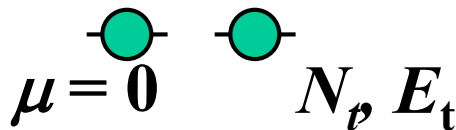
n : Hall効果 $\Rightarrow$ Hall移動度

光吸収 $\Rightarrow$ 光学移動度

電界誘起 $\Rightarrow$ 電界効果移動度

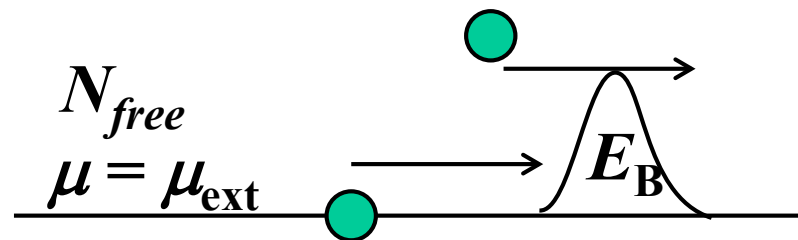
非均質材料の場合は？

$$N_{free} = N_t \exp(-E_t/kT)$$



$$\mu = \sigma / N_t \text{ or } \sigma / N_{free}$$

$$N_B = N_{free} \exp(-E_B/kT)$$



$$\mu = \sigma / N_{free} \text{ or } \sigma / N_B$$