

# Two Band Approximation による不規則格子 の電子状態 I

— 状態密度と易動度 —

金沢大学工学部電子工学科 清水立生 渡辺一郎

( 7月15日受理 )

## Synopsis

不規則格子の電子状態に対する Yonezawa モデルを伝導帯と価電子帯の2つのバンドを考慮するように拡張して、状態密度及び易動度を計算した。数値計算の結果を非晶質半導体に対する実験結果と比較検討した。

## § 1 Introduction

最近、不規則格子の電子状態に関して実験的にも理論的にも数多くの研究が行なわれている。Yonezawa はグリーン関数を用いて、不規則格子のエネルギー-状態密度及び電気伝導度を計算している<sup>1)</sup>。Yonezawaのモデルは自由電子がランダムに分布しているデルタ関数で近似される引力的な short range potential 中に存在するというものであり、伝導帯の底の近くに浅い不純物準位を作る不純物が結晶中にランダムに存在する場合の電子状態を有効質量近似で取扱っていることになる。

SaitohらはYonezawa モデルを静磁場が存在する場合に拡張して、帯磁率、磁気抵抗、ホール効果などを計算している<sup>2)</sup>。

一方、Cohen らは非晶質半導体の電氣的、光学的性質を説明するために次のようなモデルを提晶している<sup>3)</sup>。すなわち、不規則性の存在により結晶状態での伝導帯と価電子帯のバンド端付近が乱されて、図1に示すように禁制帯の中にも状態が存在するようになるが、易動度の方は結晶状態のときの禁制帯中ではほとんどゼロとなり、易動度にギャップが存在する。この場合易動度ギャップの大きさは結晶状態のときの禁制帯の幅よりも少し大きく、易動度がほとんどゼロの所では電子は局在している。

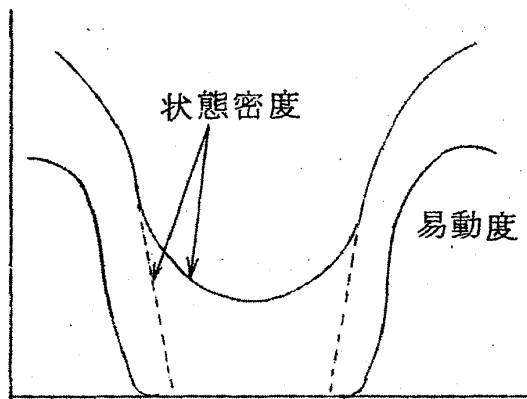


図 1. 非晶質半導体のエネルギー帯モデルと易動度ギャップ(点線は結晶状態のときの状態密度を表わす)

このような現象を本論文では Yonezawa モデルによって理論づけることを試みる。その際、Yonezawaと同じ近似を用いるが、伝導帯のみならず価電子帯の存在をも考慮に入れるように拡張して電子のエネルギー-状態密度と易動度を計算する。又2つのバンドの不純物ポテンシャルによる混り合いに関して我々はいくらかの近似を行なう。なお、福山によっても2つのバンドを考慮するように Yonezawaモデルを拡張する試みが行なわれている<sup>4)</sup>。

我々の計算によると不純物濃度があまり多くないときには易動度ギャップの存在を示唆している結果が得られた。すなわち、不純物がないときの禁制帯中で状態密度がかなりの大きさで存在する場合でもそこでの易動度は非常に小さくなっており、さらにその易動度ギャップは禁制帯の幅よりも大きくなっている。

## § 2 グリーン関数の計算と状態密度

次のようなハミルトニアンで表わされる不規則格子を考える。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (2)$$

$$\mathcal{H}' = \sum_{\{i\}} U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (3)$$

ここで  $V(\mathbf{r})$  は完全結晶の周期的ポテンシャルであり、 $\mathbf{R}_i$  は完全結晶の格子点で、 $\sum_{\{i\}}$  はランダムに置換型に入った不純物の占める格子点について

Two Band Approximation による不規則格子の電子状態 I

の和を表わす。

次式で表わされるグリーン関数を導入する。

$$G_{nk, n'k'}(E+i\delta) = (nk | \frac{1}{E-\mathcal{H}+i\delta} | n'k' ). \quad (4)$$

ここで  $\delta$  は無限小の正の量であり,  $|nk\rangle$  は  $\mathcal{H}_0$  の固有関数で

$$\mathcal{H}_0 |nk\rangle = E_n(\mathbf{k}) |nk\rangle, |nk\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (5), (6)$$

である。ここで  $n$  はバンドを  $\mathbf{k}$  は波数ベクトルを表わす。したがって,  $\mathcal{H}_0$  に対するグリーン関数は次のようになる。

$$\begin{aligned} G_{nk, n'k'}^{(0)}(E+i\delta) &= (nk | \frac{1}{E-\mathcal{H}_0+i\delta} | n'k' ) = \frac{\delta_{nn'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}{E-E_n(\mathbf{k})+i\delta} \\ &\equiv G_{nk}^{(0)} \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \end{aligned} \quad (7)$$

次の恆等式

$$\frac{1}{E-\mathcal{H}+i\delta} = \frac{1}{E-\mathcal{H}_0+i\delta} + \frac{1}{E-\mathcal{H}_0+i\delta} \mathcal{H}' \frac{1}{E-\mathcal{H}+i\delta} \quad (8)$$

と (4) 式及び (7) 式を使って,

$$\begin{aligned} G_{nk, n'k'} &= G_{nk}^{(0)} \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + \\ &\quad G_{nk}^{(0)} \sum_{n''k''} (nk | \mathcal{H}' | n''k'' ) G_{n''k'', n'k'} \end{aligned} \quad (9)$$

が得られる。ここで不純物ポテンシャル  $U(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$  をデルタ関数型であると近似する。すなわち,

$$U(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) = -U_0 \delta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i), U_0 > 0 \quad (10)$$

したがって, (3) 式及び (6) 式により,

$$(nk | \mathcal{H}' | n''k'' ) = -U_0 \sum_{\{i\}} e^{i(\mathbf{k}''-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}_i} u_{nk}^* \langle 0 | u_{n''k''} \langle 0. \quad (11)$$

(11)式を(9)式に代入し、

$$G_{nk, n'k'} = G_{nk}^{(0)} \delta_{nn'} \delta_{kk'} - G_{nk}^{(0)} U_0 \sum_{n''k''} \sum_{\{i\}} e^{i(k''-k) \cdot R_i} \times u_{nk}^*(0) u_{n''k''}(0) G_{n''k'', n'k'} \quad (12)$$

ここで

$$\sum_{n''k''} e^{i(k''-k) \cdot R_i} u_{nk}^*(0) u_{n''k''}(0) G_{n''k'', n'k'} \equiv F_i(n'k') \quad (13)$$

と置くと(12), (13)式より

$$G_{nk, nk} = G_{nk}^{(0)} - G_{nk}^{(0)} U_0 \sum_{\{i\}} F_i(nk), \quad (14)$$

$$F_i(nk) = G_{nk}^{(0)} |u_{nk}(0)|^2 - U_0 \sum_{n'k'} \sum_{\{j\}} G_{n'k'}^{(0)} |u_{n'k'}(0)|^2 \times e^{i(k'-k) \cdot (R_i - R_j)} F_j(nk). \quad (15)$$

$$\therefore F_i(nk) = \frac{G_{nk}^{(0)} |u_{nk}(0)|^2}{1 + U_0 \sum_{n'k'} G_{n'k'}^{(0)} |u_{n'k'}(0)|^2} - \frac{U_0 \sum_{\{j\} \neq i} W_{kj}(R_i - R_j) F_j(nk)}{1 + U_0 \sum_{n'k'} G_{n'k'}^{(0)} |u_{n'k'}(0)|^2} \quad (16)$$

ここで

$$W_{kj}(R_i - R_j) = \sum_{n'k'} G_{n'k'}^{(0)} |u_{n'k'}(0)|^2 e^{i(k'-k) \cdot (R_i - R_j)}. \quad (17)$$

Two Band Approximation による不規則格子の電子状態 I

(4) 式のグリーン関数は不純物の特定の配置に対して定義されているが、不純物がランダムに分布しているとして、すべての可能な不純物の配置に対して平均化されたグリーン関数  $\langle G_{\mathbf{n}\mathbf{k}, \mathbf{n}\mathbf{k}} \rangle$  を計算する。したがって  $F_i(\mathbf{n}\mathbf{k})$ ,  $W_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$  についても同様な平均化された  $\langle F_i(\mathbf{n}\mathbf{k}) \rangle$ ,  $\langle W_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \rangle$  を計算する。平均化された (16) 式は逐次近似法を用いて近似的に次のように解かれる。

$$\begin{aligned} \langle F_i(\mathbf{n}\mathbf{k}) \rangle &= \frac{G_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^{(0)} |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(0)|^2}{1 + U_0 \sum_{\mathbf{n}'\mathbf{k}'} G_{\mathbf{n}'\mathbf{k}'}^{(0)} |u_{\mathbf{n}'\mathbf{k}'}(0)|^2} \\ &\times \sum_{\nu=0}^{\infty} \left[ \frac{-U_0 N}{1 + U_0 \sum_{\mathbf{n}'\mathbf{k}'} G_{\mathbf{n}'\mathbf{k}'}^{(0)} |u_{\mathbf{n}'\mathbf{k}'}(0)|^2} \right]^{\nu} \\ &\times \int \cdots \int W_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_1) W_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) \cdots \\ &\quad \cdots \cdots W_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_{\nu-1} - \mathbf{R}_{\nu}) d\mathbf{R}_1 \cdots d\mathbf{R}_{\nu} \end{aligned} \quad (18)$$

ここで  $N$  は不純物濃度であり、用いられた近似は Yonezawa によるものであって、電子が不純物により散乱される際に同じ不純物による散乱は 1 回しか考えないという近似になっている。次式で与えられる  $W_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})$  のフーリエ変換

$$\begin{aligned} W_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) &= \int W_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{R} \\ &= \sum_{\mathbf{n}'} G_{\mathbf{n}'\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)} |u_{\mathbf{n}'\mathbf{k}+\mathbf{q}}(0)|^2 \end{aligned} \quad (19)$$

を使って、(18) 式は次のように書かれる。

$$\langle F_i(\mathbf{n}\mathbf{k}) \rangle = \frac{G_{\mathbf{n}\mathbf{k}}^{(0)} |u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(0)|^2}{1 + U_0 \sum_{\mathbf{n}'\mathbf{k}'} G_{\mathbf{n}'\mathbf{k}'}^{(0)} |u_{\mathbf{n}'\mathbf{k}'}(0)|^2 + NU_0 \sum_{\mathbf{n}'} G_{\mathbf{n}'\mathbf{k}}^{(0)} |u_{\mathbf{n}'\mathbf{k}}(0)|^2} \quad (20)$$

(14) 式を平均化した式

$$\langle G_{nk, nk} \rangle = G_{nk}^{(0)} - G_{nk}^{(0)} NU_0 \langle F_i(nk) \rangle \quad (21)$$

に(20)式を代入し、(7)式を用いることによって次式を得る。

$$\langle G_{nk} \rangle \equiv \langle G_{nk, nk} \rangle = [E - E_n(k) - \Sigma_{nk}(E) + i\delta]^{-1} \quad (22)$$

ここで

$$\Sigma_{nk}(E) = \frac{-NU_0 |u_{nk}(0)|^2}{1 + U_0 \sum_{n'k'} G_{n'k'}^{(0)} |u_{n'k'}(0)|^2 + NU_0 \sum_{n' \neq n} G_{n'k'}^{(0)} |u_{n'k'}(0)|^2} \quad (23)$$

は自己エネルギーである。次に近似をよくするために Yonezawa にしたがって(23)式の中の  $G^{(0)}$  を  $\langle G \rangle$  で置きかえる。すなわち、

$$\Sigma_{nk}(E) = \frac{-NU_0 |u_{nk}(0)|^2}{1 + U_0 \sum_{n'k'} \langle G_{n'k'} \rangle |u_{n'k'}(0)|^2 + NU_0 \sum_{n' \neq n} \langle G_{n'k'} \rangle |u_{n'k'}(0)|^2} \quad (24)$$

ここで(24)式の名母の第3項を無視し、第2項の  $n'$  についての和を除き、 $n' = n$  と置いて、

$$|u_{nk}(0)|^2 = |u_{n'k'}(0)|^2 = 1 \quad (25)$$

と置けば Yonezawa の結果と一致する。次にバンド  $n$  としては伝導帯  $c$  と価電子帯  $v$  の2つだけを考えることにする。又

$$|u_{ck}(0)|^2 = |u_{vk}(0)|^2 = \text{定数} \quad (26)$$

と近似して、

$$U_0 |u_{ck}(0)|^2 = U_0 |u_{vk}(0)|^2 \equiv \bar{U}_0 \quad (27)$$

と置く。したがって

$$\langle G_{c k} \rangle = [E - E_c(k) - \Sigma_{c k}(E) + i\delta]^{-1}, \quad (28)$$

$$\langle G_{v k} \rangle = [E - E_v(k) - \Sigma_{v k}(E) + i\delta]^{-1}, \quad (29)$$

ここで

$$\Sigma_{c k}(E) = \frac{-N\bar{U}_0}{1 + \bar{U}_0 \Sigma_{k'} (\langle G_{c k'} \rangle + \langle G_{v k'} \rangle) + N\bar{U}_0 \langle G_{v k} \rangle}, \quad (30)$$

$$\Sigma_{v k}(E) = \frac{-N\bar{U}_0}{1 + \bar{U}_0 \Sigma_{k'} (\langle G_{c k'} \rangle + \langle G_{v k'} \rangle) + N\bar{U}_0 \langle G_{c k} \rangle}. \quad (31)$$

(28), (29), (30), (31) 式より  $\langle G_{c k} \rangle$ ,  $\langle G_{v k} \rangle$  が求められるが, 計算が困難であるので  $N$  があまり大きくないとして (30), (31) 式の右辺の分母の第 3 項を無視することにする。したがって自己エネルギーは  $k$  に依存しなくなる。その妥当性については § 4 で議論する。ここで  $E_c(k)$ ,  $E_v(k)$  として,

$$E_c(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad (32)$$

$$E_v(k) = -E_g - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} \quad (33)$$

を用いると

$$\begin{aligned} x &\equiv -\bar{U}_0 \Sigma_k (\langle G_{c k} \rangle + \langle G_{v k} \rangle) \\ &= -\frac{\bar{U}_0}{(2\pi)^3} \left[ \int_0^\infty \frac{4\pi k^2 dk}{E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \Sigma} \left( \frac{k^{*2}}{k^2 + k^{*2}} \right) \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\infty \frac{4\pi k^2 dk}{E + E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} - \Sigma} \left( \frac{k^{*2}}{k^2 + k^{*2}} \right) \right] \quad (34) \end{aligned}$$

$$\Sigma = \frac{-N\bar{U}_0}{1-x} \quad (35)$$

ここで  $\mathbf{k}$  についての和は積分に置きかえ、積分の発散を防ぐために  $k^{*2} (k^2 + k^{*2})$  をかけて積分を行なっている。  $k^*$  の大きさについては § 4 で議論する。

(34) 式の積分を実行すれば、

$$x = \frac{\pi E_e t_e}{\sqrt{E_e + \sqrt{\Sigma - E}}} - \frac{\pi E_h t_h}{\sqrt{E_h + \sqrt{E + E_g - \Sigma}}} \quad (36)$$

ここで

$$E_e = \frac{\hbar^2 k^{*2}}{2m_e} \quad (37)$$

$$E_h = \frac{\hbar^2 k^{*2}}{2m_h} \quad (38)$$

$$t_e = \frac{\bar{U}_0}{4\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (39)$$

$$t_h = \frac{\bar{U}_0}{4\pi^2} \left( \frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (40)$$

(35)式と(36)式を連立させて  $\Sigma$  と  $x$  が求められる。またその  $\Sigma$  を用いれば(28), (29)式によってエネルギー-状態密度  $D(E)$  はスピン縮退度の2を考慮して次式で与えられる。

$$D(E) = \frac{2}{\pi\bar{U}_0} \text{Im } x \quad (41)$$

### § 3 易 動 度

電気伝導度はグリーン関数を用いると Kubo の公式により次のように表わされる<sup>5)</sup>。



Two Band Approximation による不規則格子の電子状態 I

$$\sigma_{\mu\mu} = \frac{2\hbar e^2}{\pi m^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) \sum_{\substack{n\mathbf{k} \\ n'\mathbf{k}'}} | \langle n\mathbf{k} | -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu} | n'\mathbf{k}' \rangle |^2 \times \langle \text{Im} G_{n\mathbf{k}} \cdot \text{Im} G_{n'\mathbf{k}'} \rangle \quad (42)$$

ここで  $\mu$  は  $x, y, z$  を,  $m$  は自由電子の質量,  $f$  はフェルミの分布関数を表わす。因子 2 はスピン縮退度によるものである。またここでグリーン関数のバンド間非対角要素からの寄与は小さいとして無視した。(42)式において

$$\langle \text{Im} G_{n\mathbf{k}} \cdot \text{Im} G_{n'\mathbf{k}'} \rangle \approx \text{Im} \langle G_{n\mathbf{k}} \rangle \cdot \text{Im} \langle G_{n'\mathbf{k}'} \rangle \quad (43)$$

と近似する。また,

$$\begin{aligned} \langle n\mathbf{k} | -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu} | n'\mathbf{k}' \rangle &= (\hbar k_\mu \delta_{nn'} - i\hbar \int u_{n\mathbf{k}}^* \frac{\partial}{\partial x_\mu} u_{n'\mathbf{k}'} d^3r) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \\ &= \frac{m}{\hbar} \left[ \frac{\partial E_{n'}(\mathbf{k})}{\partial k_\mu} \delta_{nn'} + (E_{n'}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k})) \int u_{n\mathbf{k}}^* \frac{\partial}{\partial k_\mu} u_{n'\mathbf{k}'} d^3r \right] \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \end{aligned} \quad (44)$$

ここで interband の効果である第 2 項を無視すれば,  $\mathbf{k}$  についての和を積分で置き換えて次式を得る。

$$\sigma_{\mu\mu} = \sum_n \frac{e^2 \hbar^3}{3\pi^2 m^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) \int_0^\infty k^4 \{ \text{Im} \langle G_{n\mathbf{k}} \rangle \}^2 dk. \quad (45)$$

これは  $\mu$  によらないから  $\sigma_{\mu\mu} = \sigma$  と書いて

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) \sigma(E) \quad (46)$$

によってエネルギーが  $E$  である電子の電気伝導度  $\sigma(E)$  を定義する。

$$\sigma = e \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E) \mu_e(E) D(E)$$

$$\sigma = e \int_{-\infty}^{+\infty} dE (1-f(E)) \mu_h(E) D(E) \quad (47)$$

と書けば、 $\mu_e(E)$ 、 $\mu_h(E)$  はそれぞれエネルギーが  $E$  である電子、及び正孔の易動度を表わす。バンド  $n$  として § 2 と同様に伝導帯と価電子帯のみを考えれば易動度  $\mu(E)$  は次式のようになる。

$$\mu(E) = \frac{e \hbar^3}{3 \pi^3 k_B T D(E)} \int_0^\infty k \left\{ \frac{1}{m_e^2} |\text{Im} \langle G_{c\mathbf{k}} \rangle|^2 + \frac{1}{m_h^2} |\text{Im} \langle G_{v\mathbf{k}} \rangle|^2 \right\} dk. \quad (48)$$

ただしここで  $E_F$  をフェルミエネルギーとして電子に対しては  $E - E_F \gg k_B T$ 、正孔に対しては  $E_F - E \gg k_B T$  としている。(28), (29), (32), (33) 式を用いれば (48) 式の積分は実行できて次式を得る。

$$\mu(E) = \frac{2e}{3 \hbar^2 k_B T D(E)} \frac{1}{|\epsilon_3|} \left\{ m_e^{1/2} \left( \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_3^2 + \epsilon_1} \right)^{3/2} + m_h^{1/2} \left( \sqrt{\epsilon_2^2 + \epsilon_3^2 + \epsilon_2} \right)^{3/2} \right\} \quad (49)$$

ここで

$$\epsilon_1 = E - \text{Re} \Sigma(E), \quad (50)$$

$$\epsilon_2 = -E - E_g + \text{Re} \Sigma(E), \quad (51)$$

$$\epsilon_3 = \text{Im} \Sigma(E). \quad (52)$$

#### § 4 数値計算

$D(E)$  及び  $\mu(E)$  を電子計算機を用いて計算する。数値計算を行なうために種々のパラメータの値を定める必要があるが、一応ここでは非晶質半導体を念頭において次のような数値を用いることにする。\*)  $E_g = 1 \text{ eV}$ ,  $m_e = m$ ,

\*) 非晶質半導体では  $m_h > m_e$  であり、不純物ポテンシャルとしては電子に対して斥力的に働き、 $\bar{U}_0 < 0$  と考える方が妥当と思われるので、本論文での計算で電子と正孔を逆に考え、エネルギーの符号をすべて逆にって考えればよい。

Two Band Approximationによる不規則子の電子状態 I  
 $m_h = 0.5m$ ,  $\bar{U}_0 = (4/3)\pi a^3 V_0$  において  $V_0 = 5\text{eV}$ ,  $a = 2\text{\AA}$ ,  $k^* = 1.78/a$  (不純物準位がバンドギャップの中心に位置するように定めた)。

ここで  $k^*$  の物理的意味と不純物準位の位置について考えてみることにする。不純物準位の位置は次のようにして決められる。(35)式を(36)式に代入して,  $N \rightarrow 0$  の極限で  $x$  がゼロにならない  $E$  が不純物準位を定める。すなわち

$$\begin{aligned} & (\sqrt{E_e + \sqrt{-E}})(\sqrt{E_h + \sqrt{E + E_g}}) \\ &= \pi E_e t_e (\sqrt{E_e + \sqrt{-E}}) - \pi E_h t_h (\sqrt{E_h + \sqrt{E + E_g}}). \end{aligned} \quad (53)$$

これはデルタ関数型のポテンシャルによる不純物準位を伝導帯と価電子帯の2つのバンドを考慮してグリーン関数を用いて計算したものに他ならない。その際, 不純物ポテンシャルのワニヤ関数による行列要素を伝導帯のワニヤ関数による対角要素, 価電子帯のワニヤ関数による対角要素及び伝導帯のワニヤ関数と価電子帯のワニヤ関数によって結ばれる要素の絶対値がすべて等しく  $\bar{U}_0$  としたとき, (53)式と一致する〔附録参照〕。 $k^*$  の値によって不純物準位の位置は変るが, これは本当の不純物ポテンシャルはデルタ関数ではなく有限の広がりを持っており, その広りの逆数より大きい  $k$  についての積分を(34)式のように  $k^*^2 / (k^2 + k^*^2)$  をかけることによりカットしたためである。したがって  $k^*$  の逆数が不純物ポテンシャルの広りの大きさ  $a$  の程度になるように  $k^*$  を選ぶのが適当と考えられる。またそのとき完全結晶の原子の濃度  $N_0$  としては

$$N_0 = 1 / \frac{4}{3}\pi a^3 \quad (54)$$

と取るのが適当と考えられる。したがって  $N < N_0$  でなければならない。数値計算を行なう際に  $N$  としては  $0.1N_0$ ,  $0.06N_0$ ,  $0.02N_0$ ,  $0.01N_0$ ,  $0.002N_0$  を用いた。

次にここで(30)式, (31)式の右辺の分母の第3項を無視したことの妥当性に対する考察を行なう。無視した項の影響を調べるために,  $\langle G_{c k} \rangle$

及び  $\langle G_{\mathbf{v}\mathbf{k}} \rangle$  を  $\mathbf{k}$  について平均し、またそれらが等しいと置くことにより、(35)式は次のようになる。

$$\Sigma = \frac{-N\bar{U}_0}{1 - x(1 + N/2N_0)} \quad (55)$$

(35)式の代わりに(55)式を用いて  $D(E)$  を計算した結果、 $N \leq 0.1N_0$  では誤差は4%以下であり、従って、 $N \leq 0.1N_0$  では我々の近似が許されるであろう。

$D(E)$  及び  $\mu(E)$  の数値計算の結果を図2及び図3に示す。この図において、バンドギャップの中心をエネルギーの原点にとっている。

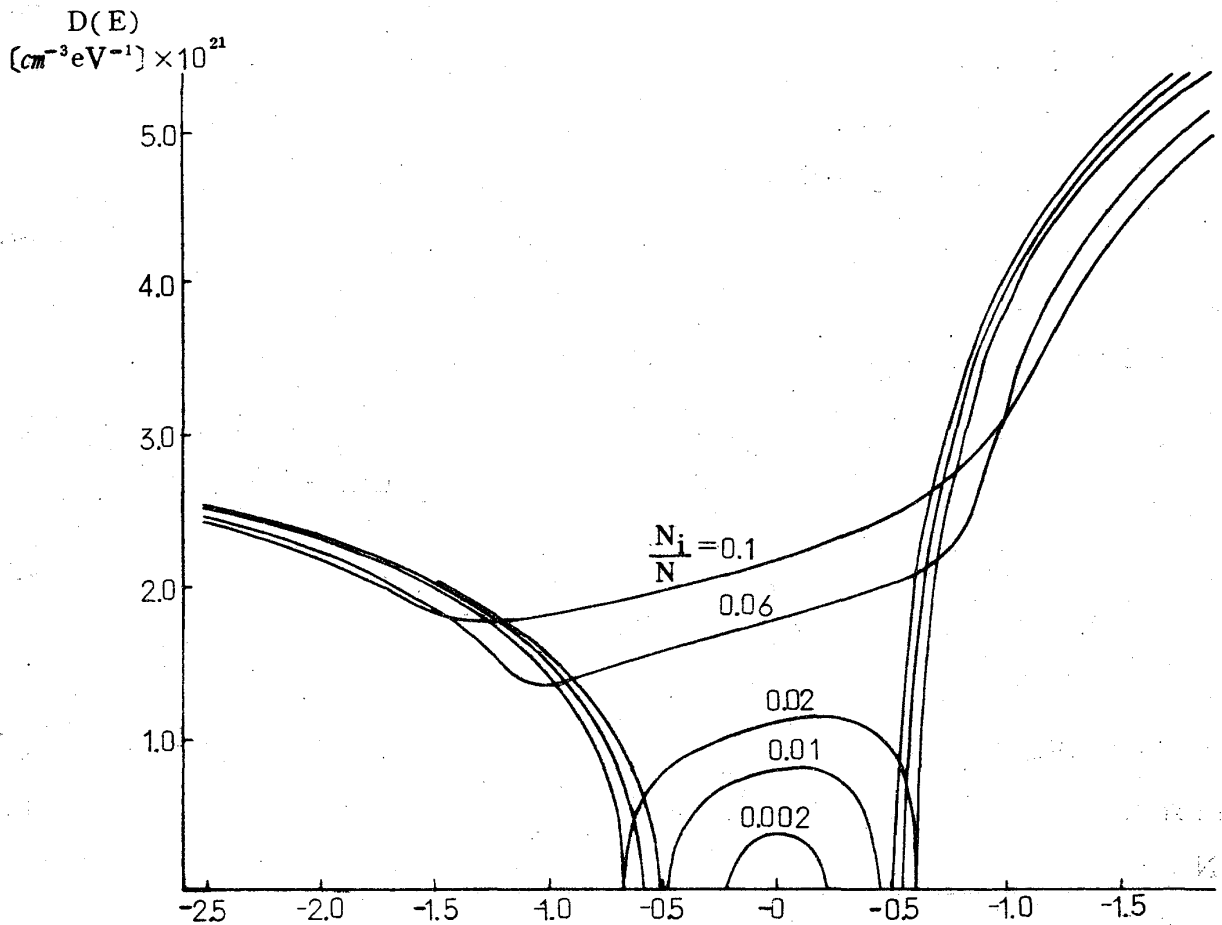


図 2. 状態密度

Two Band Approximation による不規則格子の電子状態 I

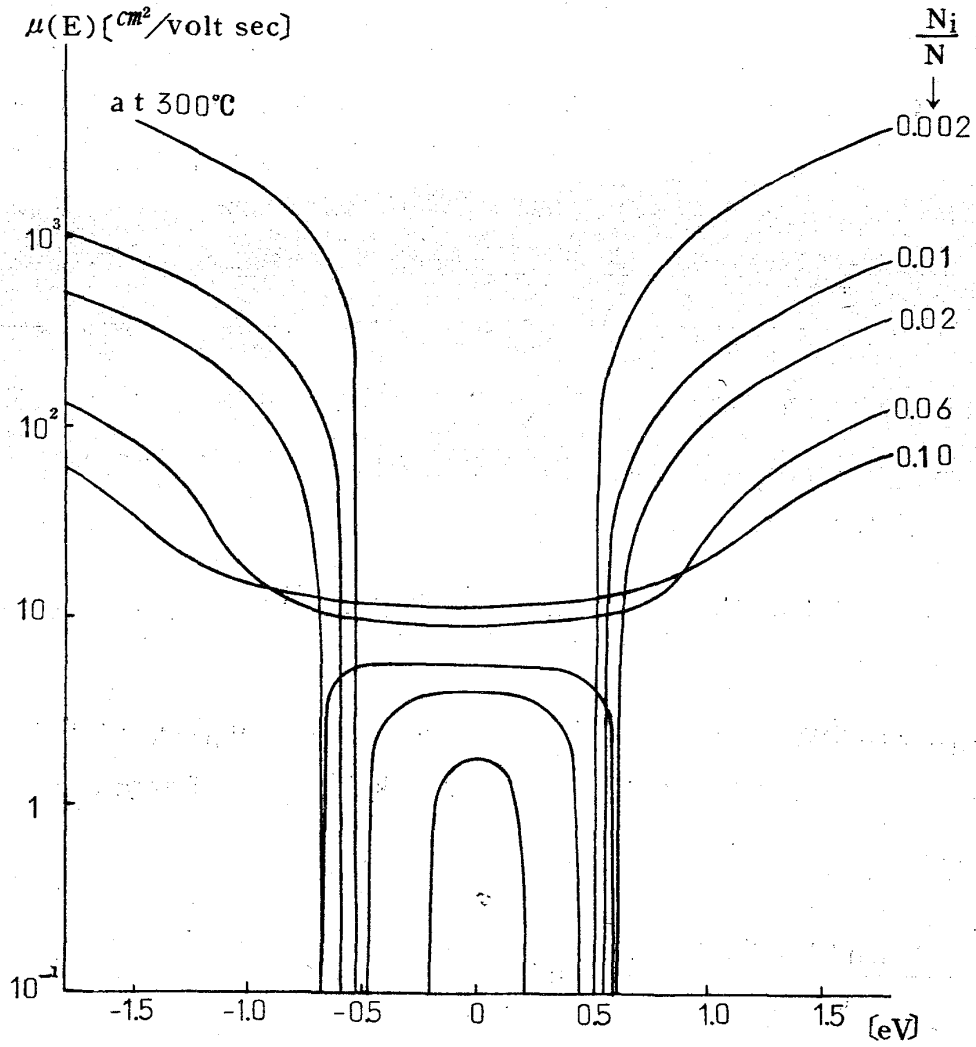


図 3. 易動度

§ 5. 考 察

§ 2 の計算では不純物ポテンシャルをデルタ関数型にとったが、本当は原子の大きさ位の広がりを持ったポテンシャル（広りの程度は1次元の長さにして  $a$  の程度）をとるべきである。したがってそれに関連して波数ベクトル  $\mathbf{k}$  についてはその大きさ  $k$  が  $1/a \sim \pi/a$  より大きい所はカットしてある。しかるに不純物ポテンシャルを完全にデルタ関数型であるとして(11)式を得て、それを用いて(15)式を導いた。  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  は原子の大きさの範囲で大きく変動する関数であるから、(11)式の近似はよろしくない。(11)式は次のように書く方がより正しい。

$$(n\mathbf{k} | \mathcal{H}' | n''\mathbf{k}'') = - \sum_{\{i\}} e^{i(\mathbf{k}''-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_i} U_{nn''} \quad (11)'$$

ここで  $U_{nn''}$  は不純物ポテンシャルの  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  と  $u_{n''\mathbf{k}''}(\mathbf{r})$  に関する行列要素にマイナスを付けたものであり、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}''$  依存性は無視してある。

(11)式の代りに(11)'式を用いても、

$$\frac{U_{nn'} U_{n'n''}}{U_{nn''}} = U_{n'n'} \quad (56)$$

のような近似を行えば(15)式が導かれる。

ただし、そのときは(15)式の中で  $U_0 |u_{n\mathbf{k}}(0)|^2$  は  $U_{nn}$  で置きかえられる。したがってそのときは(27)式は

$$U_{cc} = U_{vv} = \bar{U}_0 \quad (27)'$$

となる。(56)式及び(27)'式の近似は附録に書いておいた1個の不純物があるときの不純物準位の位置を表わす式(A19), (A21), (A22)式が(53)式と一致する近似(A23)式と同じである。

さて我々の計算結果は図2及び図3に示すように不純物濃度があまり大きくないときにはギャップ内の易動度はそこでの状態密度がかなりの大きさで存在する場合でも非常に小さくなっている。しかし非晶質半導体に関する実験では易動度はギャップ内ではギャップの外に比較して  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  倍程度小さく

Two Band Approximation による不規則格子の電子状態 I になっており、この点我々の計算は易動度ギャップを明確に出したとは云い難い。我々は易動度を計算する際に (43) 式 (これは Yonezawa 並びに Saitoh らと同じ近似である)、(42) 式においてグリーン関数の Interband 非対角要素からの寄与の無視、(44) 式において Interband の効果を表わす第 2 項の無視などの近似を用いた。これらの近似が上に述べた易動度ギャップをあまり明確に出せなかったことと関連があるかどうか少し考えてみよう。実験で得られている易動度ギャップはギャップ内での波動関数の局在化に関連して生じたものと考えられる。我々の計算ではギャップ内での波動関数は果して局在化しているのであろうか。ただ (43) 式の  $\langle \text{Im} G_{n\mathbf{k}} \cdot \pm \text{Im} G_{n'\mathbf{k}'} \rangle$  と  $\text{Im} \langle G_{n'\mathbf{k}'} \rangle \cdot \text{Im} \langle G_{n\mathbf{k}} \rangle$  の差がギャップ内でのみ、ほとんど  $\text{Im} \langle G_{n\mathbf{k}} \rangle \cdot \text{Im} \langle G_{n'\mathbf{k}'} \rangle$  と打ち消し合うようになっているとは考えにくいし、(44) 式の第 2 項についてもギャップ内でのみ第 1 項とほとんど打ち消し合っているとは考えにくい。したがってそれらを計算にとりれても易動度ギャップがもっと明確に現われるようになることはないように思われる。易動度ギャップや波動関数の局在化をもっと明確にするためには自己エネルギー  $\Sigma$  を得る Yonezawa 近似そのものをもっと改良する必要があるのではないだろうか。しかしながらこれらのことに関しては今の所、はっきりした答は出ておらず、今後の課題である。

図 3 によると、不純物濃度を増すとギャップ内での易動度は増し、ギャップの外での易動度は減少することを示している。これはギャップの外ではバンド的な電子が不純物によって散乱されるために抵抗が生じているのに対して、ギャップ内では不純物伝導としての性格を持ち、不純物濃度が薄いときはキャリアは動きにくい但不純物濃度を濃くするとそれらの間の相互作用が大きくなって動き易くなるためと考えられる。又実験によると易動度ギャップは完全結晶のときのバンドギャップより大きくなっているが、我々の計算結果でもそのようになっていることが図 3 より分る。

今後、Saitoh らにならって磁場の効果を入れて、ホール係数、特にその符号の問題を 2 つのバンドを考慮した近似で考察する予定である。

附 録

2つのバンドを考慮に入れた不純物単位

$\mathcal{M}_0$  を完全結晶のハミルトニアン,  $V$  を不純物のポテンシャルとし

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}_0 + V \quad (\text{A1})$$

とすると(8)式によって

$$G(E) = G^{(0)}(E) + G^{(0)}(E) V G(E) \quad (\text{A2})$$

ここで

$$G(E) = \frac{1}{E - \mathcal{M}}, \quad G^{(0)}(E) = \frac{1}{E - \mathcal{M}_0} \quad (\text{A3}), (\text{A4})$$

ワニヤ関数

$$\langle n | R_i | n \rangle = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \langle n | \mathbf{k} \rangle \quad (\text{A5})$$

によって(A2)を表示すると次式を得る。

$$G_{cn, cn} = G_{cn, cn}^{(0)} - G_{cn, c0}^{(0)} U_0^{(c)} G_{c0, cm} - G_{cn, c0}^{(0)} U_0' G_{v0, cm} \quad (\text{A6})$$

$$G_{vn, vm} = G_{vn, vm}^{(0)} - G_{vn, v0}^{(0)} U_0^{(v)} G_{v0, vm} - G_{vn, v0}^{(0)} U_0'^* G_{c0, vm} \quad (\text{A7})$$

$$G_{cn, vm} = -G_{cn, c0}^{(0)} U_0' G_{v0, vm} - G_{cn, c0}^{(0)} U_0^{(c)} G_{c0, vm} \quad (\text{A8})$$

$$G_{vn, cm} = -G_{vn, v0}^{(0)} U_0'^* G_{c0, cm} - G_{vn, v0}^{(0)} U_0^{(v)} G_{v0, cm} \quad (\text{A9})$$

ここでバンド  $n$  としては伝導帯  $c$  と価電子帯  $v$  のみを考え,

$$\langle cR_i | V | cR_j \rangle = -U_0^{(c)} \delta_{ij} \quad (\text{A10})$$



$$(\nu R_i | V | \nu R_j) = -U_0^{(\nu)} \delta_{ij} \quad (A11)$$

$$(c R_i | V | \nu R_j) = (\nu R_j | V | c R_i)^* = -U_0' \delta_{ij} \quad (A12)$$

が成立するような short range potential を考える。又 (A6) ~ (A9) において  $G$ ,  $G^{(0)}$  の添字  $0, n, m$  は格子点  $R_0, R_n, R_m$  のワニヤ関数を示し,  $R_0$  は不純物の占める格子点とする。(A8), (A9) において  $n=0$  とおけば,

$$G_{c0, \nu m} = -G_{c0, c0}^{(0)} U_0' G_{\nu 0, \nu m} - G_{c0, c0}^{(0)} U_0^{(c)} G_{c0, \nu m} \quad (A13)$$

$$G_{\nu 0, cm} = -G_{\nu 0, \nu 0}^{(0)} U_0'^* G_{c0, cm} - G_{\nu 0, \nu 0}^{(0)} U_0^{(\nu)} G_{\nu 0, cm} \quad (A14)$$

となる。故に

$$G_{c0, \nu m} = \frac{-G_{c0, c0}^{(0)} U_0' G_{\nu 0, \nu m}}{1 + G_{c0, c0}^{(0)} U_0^{(c)}} \quad (A15)$$

$$G_{\nu 0, cm} = \frac{-G_{\nu 0, \nu 0}^{(0)} U_0'^* G_{c0, cm}}{1 + G_{\nu 0, \nu 0}^{(0)} U_0^{(\nu)}} \quad (A16)$$

(A15), (A16) を (A6), (A7) において  $n=0$  とした式に代入して  $G_{c0, cm}$  及び  $G_{\nu 0, \nu m}$  を求め, さらにこれらを (A15), (A16) に代入して求めた  $G_{c0, \nu m}$ ,  $G_{\nu 0, cm}$  を用いて (A6), (A7) の  $G_{cn, cm}$  及び  $G_{\nu n, \nu m}$  は次のように表わされる。

$$G_{cn, cm} = G_{cn, cm}^{(0)} + \{G_{\nu 0, \nu 0}^{(0)} |U_0'|^2 - (1 + G_{\nu 0, \nu 0}^{(0)} U_0^{(\nu)}) U_0^{(c)}\} G_{cn, c0}^{(0)}$$

$$\begin{aligned} & \times \left\{ (1 + G_{c_0, c_0}^{(0)} U_0^{(c)}) (1 + G_{v_0, v_0}^{(0)} U_0^{(v)}) \right. \\ & \quad \left. - G_{c_0, c_0}^{(0)} G_{v_0, v_0}^{(0)} |U_0'|^2 \right\}^{-1} G_{c_0, cm}^{(0)} \end{aligned} \quad (A17)$$

$$\begin{aligned} G_{vn, vm} &= G_{vn, vm}^{(0)} + \left\{ G_{c_0, c_0}^{(0)} |U_0'|^2 - (1 + G_{c_0, c_0}^{(0)} U_0^{(c)}) U_0^{(v)} \right\} G_{vn, v_0}^{(0)} \\ & \times \left\{ (1 + G_{c_0, c_0}^{(0)} U_0^{(c)}) (1 + G_{v_0, v_0}^{(0)} U_0^{(v)}) \right. \\ & \quad \left. - G_{c_0, c_0}^{(0)} G_{v_0, v_0}^{(0)} |U_0'|^2 \right\}^{-1} G_{v_0, vm}^{(0)} \end{aligned} \quad (A18)$$

$G_{cn, cm}$  の対角和に  $G_{vn, vm}$  の対角和を加えたものの虚数部が状態密度を表わすから、(A17)、(A18) の Pole を決める次式を充す  $E$  が不純物準位の位置を表わすことになる。

$$(1 + G_{c_0, c_0}^{(0)} U_0^{(c)}) (1 + G_{v_0, v_0}^{(0)} U_0^{(v)}) = G_{c_0, c_0}^{(0)} G_{v_0, v_0}^{(0)} |U_0'|^2 \quad (A19)$$

この式は良く知られている1つのバンドだけを考えたときの不純物準位を決める式

$$1 + G_{c_0, c_0}^{(0)} U_0^{(c)} = 0 \quad (A20)$$

の拡張である<sup>6)</sup>。(A19)で  $U_0' = 0$  と置けば(A20)を得る。 $G_{c_0, c_0}^{(0)}$ 、 $G_{v_0, v_0}^{(0)}$  はそれぞれ  $\sum_{\mathbf{k}} G_{c\mathbf{k}}^{(0)}$ 、 $\sum_{\mathbf{k}} G_{v\mathbf{k}}^{(0)}$  であるから(34)式と同様  $\sum_{\mathbf{k}}$  を

$\mathbf{k}$  についての積分で置きかえ  $\mathbf{k}^*$  でカットして求めれば

$$G_{c_0, c_0}^{(0)} = \frac{1}{U_0} \frac{\pi E_e t_e}{\sqrt{E_e} + \sqrt{-E}} \quad (A21)$$

$$G_{v_0, v_0}^{(0)} = \frac{1}{U_0} \frac{\pi E_h t_h}{\sqrt{E_h} + \sqrt{E + E_g}} \quad (A22)$$

したがって

$$|U_0'| = U_0^{(c)} = U_0^{(v)} = \bar{U}_0 \quad (\text{A23})$$

とすれば (A19) は (53) 式と一致する。  $m_e = m_h$  として  $\bar{U}_0 > 0$  のとき, (53) 式によって決められる不純物準位は  $\bar{U}_0$  をいくら大きくしても禁制帯の中間よりエネルギーの低い所にはあらわれない。  $\bar{U}_0 \rightarrow \infty$  の極限で禁制帯の中間にくる。  $m_e > m_h$  とすれば,  $\bar{U}_0$  が有限であっても禁制帯の中間よりエネルギーの低い所に不純物準位があらわれることが可能である。

#### 参 考 文 献

- 1) F. Yonezawa: Prog. theor. Phys. 31 (1964) 357.
- 2) M. Saitoh, H. Fukuyama, Y. Uemura, and H. Shiba: J. Phys. Soc. Japan 27; *ibid.* 28 (1970) 842; *ibid.* 29 (1970) 1470.
- 3) M. H. Cohen, H. Fritzsche, and S. R. Ovshinsky: Phys. Rev. Letters 22 (1969) 1065.
- 4) 福山秀敏: 物性研究 15 (1970) 106 (物性研研究会報告「液体金属の構造と物性」) 並びに 1970 年秋の日本物理学会での講演。
- 5) R. Kubo: J. Phys. Soc. Japan 12 (1957) 570.
- 6) Yu. A. Izyumov: Adv. Phys. 14 (1965) 569.