物性論

解答の際，必要であれば，以下に定義される物理定数とその値を用いよ。

電気素量	$e = 1.6 \times 10^{-19}$ C	電子の質量	$m = 9.1 \times 10^{-31}$ kg
ボルツマン定数	$k = 1.4 \times 10^{-23}$ J K^{-1}	アボガドロ定数	$N_\mathrm{A} = 6.0 \times 10^{23}$ mol^{-1}

【問１】 半導体物質に関する以下の文章を読み，設問に答えよ。

現代の情報通信を支える半導体産業では，(A)半導体物質として主にシリコン（Si）が用いられてきた。しかし，近年，青色発光ダイオードの窒化ガリウムやパワー半導体の炭化ケイ素，スマートフォンに搭載されている透明トランジスタのIGZO（In-Ga-Zn系酸化物）など，新たな半導体物質も実用化されてきた。(B)バンドギャップが3.4 eVの酸化亜鉛（ZnO）も半導体の１つで，そのバンド構造の模式図を図1に示す。 $\boxed{\text{ア}}$ は主に O2p 軌道からなり，伝導帯は主に $\boxed{\text{イ}}$ 軌道からなる。酸素欠損またはAlなどのドーパント添加で $\boxed{\text{ウ}}$ 型半導体となる。絶対温度 T が十分に低く，したがってキャリア密度N_Dが小さい条件下では，フェルミ準位E_Fは電子の化学ポテンシャルとみなすことができ，E_Fととの関係は，以下の式で近似的に表される。

$$E_\mathrm{F} = E_\mathrm{C} + kT\ln(N_\mathrm{D}/N_\mathrm{C})$$

ここで，E_Cは図中の伝導帯の底のエネルギーを表し，N_Cは $\boxed{\text{エ}}$ と呼ばれる。

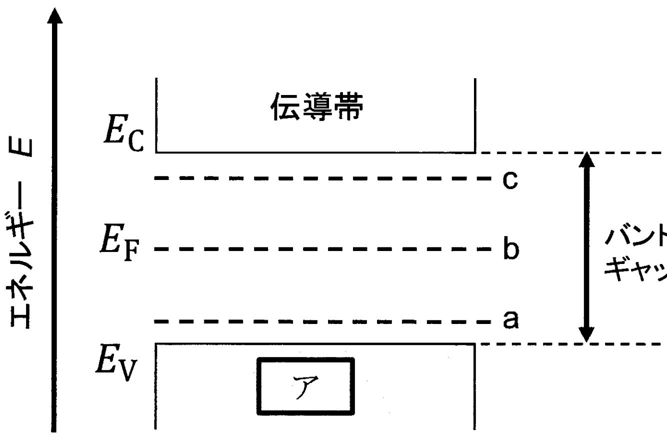

図１　ZnO のバンド模式図

1） 文章中の $\boxed{\text{ア}}$ ～ $\boxed{\text{エ}}$ に入る最も適切な語句を答えよ。

2） 下線(A)について，ドープされてない真性半導体物質の電気伝導度は温度が上昇すると大きくなる。その理由を述べよ。

3） 下線(B)について，ZnO のバンドギャップ吸収が生じる光の最長波長 [nm]を求め，3 桁目を四捨五入し 2 桁の数値で示せ。ただし，波長 500 nm の光の光子エネルギーを 2.5 eV とする。

4） ZnO の Zn サイトを Al で置換した。Al の添加量が 10^{-4} mol %のとき，T = 300 K でのフェルミ準位 E_{F}は 図中の a, b, c のどこに位置すると考えるのが最も適切か，理由とともに記号で答えよ。ただし，ZnO のモル体積を 15.0 $\mathrm{cm^3\ mol^{-1}}$，ドーパントの活性化率は 100%とし，$N_{\mathrm{C}} = 2.0 \times 10^{18}$ $\mathrm{cm^{-3}}$ とする。また，必要であれば，$\ln 10 = 2.3$，$\ln 2 = 0.7$を用いよ。

5）ZnO の板状結晶を硝酸銀水溶液に浸漬して，バンドギャップを超えるエネルギーに相当する短い波長の紫外線を照射した。i)，ii)に答えよ。

i) どのような化学反応が起こるか，簡潔に説明せよ。
ii) i)で答えたその理由を述べよ。

ただし，ZnO 板状結晶のキャリア密度は十分に小さく，光溶解現象は無視できるものとする。

【問２】以下の文章を読んで，設問１）～４）に答えよ。

なお，以下の議論においては，次の式（n は正の整数または 0）を，その導出過程を示すことなく使うこととする。

$$\left.\begin{aligned}\int_0^\infty e^{-qx^2}x^{2n}\,dx &= \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}}\sqrt{\frac{\pi}{q^{2n+1}}} \qquad (q>0)\\ \int_0^\infty e^{-qx^2}x^{2n+1}\,dx &= \frac{n!}{2q^{n+1}} \qquad (q>0)\end{aligned}\right\} \tag{\#}$$

水素原子の基底状態の波動関数 φ_{1s} について考察する。

$$\varphi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi {a_0}^3}} e^{-r/a_0} \tag{1}$$

（r: 原子核からの距離，a_0: $\boxed{\text{あ}}$）

本系における電子のハミルトニアン H は次式で与えられる。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{2}$$

($\hbar$: $\boxed{\text{い}}$，　m: 電子の質量，　e: 電気素量，ε_0: $\boxed{\text{う}}$)

∇^2 はラプラス演算子であり，その動径変数の部分は

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)$$

である。従って，次式が成り立つ。

$$H\varphi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi {a_0}^3}}\left\{-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}e^{-r/a_0}\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}e^{-r/a_0}\right\} \tag{3}$$

(3) 式右辺の微分を行い，項を整理すると，次式が得られる。

$$H\varphi_{1s} = \boxed{\text{ア}}\,\varphi_{1s} \tag{4}$$

$$a_0 = \boxed{\text{イ}} \tag{5}$$

よって，基底状態にある電子のエネルギー E は次式で表される。

$$E = -\boxed{\text{ウ}} \tag{6}$$

(1)式の波動関数は，いわゆる Slater 型原子軌道（STO）の形態をとっている。
これを，Gauss 型原子軌道（GTO）で近似することとし，以下では，(7)式で表される関数（A および c は実数）を試行関数として，E の近似値を変分法で求める。

$$\phi = Ae^{-cr^2} \tag{7}$$

まず，規格化により，次式が成り立つ。

$$\int_0^{\infty} 4\pi A^2 \mathrm{e}^{-2cr^2} r^2 \mathrm{d}r = 1 \tag{8}$$

(#)式を利用して計算すると次式が得られる。

$$A^2 = \boxed{\text{エ}} \tag{9}$$

続いて，次式で表される I を考える。

$$I = 4\pi \int_0^{\infty} \phi^* \left\{ \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \right) \phi \right\} r^2 \mathrm{d}r \tag{10}$$

$$I = 4\pi A^2 \int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-cr^2} \left[\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\boxed{\text{オ}} \right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \right\} \mathrm{e}^{-cr^2} \right] r^2 \mathrm{d}r$$

$$= 4\pi A^2 \int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-cr^2} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}(-6c + 4c^2r^2) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \right\} \mathrm{e}^{-cr^2} r^2 \mathrm{d}r$$

$$= \frac{12\pi A^2 c\hbar^2}{m} \int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-2cr^2} r^2 \mathrm{d}r - \frac{8\pi A^2 c^2 \hbar^2}{m} \int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-2cr^2} r^4 \mathrm{d}r - \frac{A^2 e^2}{\varepsilon_0} \int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-2cr^2} r \mathrm{d}r \tag{11}$$

(#)式を利用して計算すると次式が得られる。

$$I = \boxed{\text{カ}} \tag{12}$$

この I が停留値を取る条件で，次式が得られる。

$$\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}c} = \boxed{\text{キ}} = 0 \tag{13}$$

(13)式より，次のように c の値が得られる。

$$c = \frac{8}{9} \left\{ \frac{e^4 m^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 \pi \hbar^4} \right\} \tag{14}$$

1） $\boxed{\text{あ}}$ ～ $\boxed{\text{う}}$ に入る適切な語句を書け。

2） $\boxed{\text{ア}}$ ～ $\boxed{\text{キ}}$ に入る適切な文字式を書け。

3） (12)式で与えられる I の値を，(6)式で示される真の値 E と比較し，前者が後者の何%程度に当たるかを答えよ。

4） 本問で扱っている事例において，真の波動関数を GTO で近似することの問題点を，STO との形態上の相違点に言及して述べよ。