# 固体物理学 I 講義ノート

井野明洋 ino@hiroshima-u.ac.jp

広島大学

2017年12月23日

# 第11章

# 半導体

— 古典への回帰

# 11.1 導入

### ■ 実験事実

純粋なシリコン Si は、フェルミ準位にギャップが開いているため、絶縁体に分類され る。 図 2.10 より、絶縁体 Si の電気抵抗が温度によって **急激に低下** することがわかる。 これは、金属の電気抵抗が温度に比例して増加するのとは、**全く対照的** である。一般に、 電子と格子、電子と電子などの散乱は、温度とともに増加するので、絶縁体 Si では、緩 和時間 τ 以外の何かが、温度変化しているはずである。 フェルミ面が無いときの電気伝 導とは、一体、どのようなものなのか? そして、誰が、その電流を運ぶのか?

半導体が金属と違う点は、フェルミ準位  $E_F$  がバンド・ギャップの中にあることだ。 図 8.18 のように、金属では、 $E_F$  の上下の数  $k_BT$  の範囲で状態密度が一定とみなせるが、図 8.19 のように、半導体では、ギャップ端を境にドカっと状態密度が出現する。 フェルミ 分布関数の幅が  $\pm 2k_BT$  で温度に比例するので、半導体の物性は、温度によって大きく変 化するものと予想される。

### ■ 課題

半導体における温度の効果

### ■ 方針

バンド理論に熱・統計力学を組み合わせる。ボルツマン方程式。有効状態密度。

### 11.2 熱励起キャリヤー

### ■ 電子密度とホール密度

図 11.1 に代表的な半導体のバンド分散を示す。 結晶構造が、 Ge と Si はダイヤモンド 型、GaAs は閃亜鉛鉱型で類似しており、バンド分散の概形もよく似ている。 物性に寄与 する電子状態は、フェルミ準位に近い **価電子帯の頂上** と **伝導体の底** の周辺だけに限られ るので、これらの分散を、図 11.1 のように放物線で近似する。 これは、9.4 節で導入した 近似であり、(9.18) 式と同様にして、伝導帯の分散を、



$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_{\rm e}^*} \left| \mathbf{k} - \mathbf{k}_{\rm C} \right|^2 + E_{\rm C}$$

とおく。 ただし、 $E_{\rm C}$  と $\mathbf{k}_{\rm C}$  は伝導帯の底のエネルギーと波数、 $m_{\rm e}^*$  は **電子の有効質量** で、 ここでは異方性を平均化した値を用いる。 伝導帯の状態密度  $D_{\rm C}(E)$  は、(4.10) 式の m を  $m_{\rm e}^*$  で置き換えて、  $V \left(\sqrt{2m_{\rm e}^*}\right)^3$  (11.1)

$$D_{\rm C}(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{\sqrt{2m_{\rm e}^*}}{\hbar}\right)^5 \sqrt{E - E_{\rm C}}$$
(11.1)

となる<sup>\*1</sup>。 これにフェルミ分布関数  $f_{FD}(E)$  をかけて積分すれば、伝導帯にいる電子の密 度 n が求まる。  $n = \frac{1}{V} \int_{E_C}^{\infty} D_C(E) f_{FD}(E) dE$ 

 $E_{\rm C} - \mu \gg k_{\rm B}T$  であれば、図 11.2 に示すように  $f_{\rm FD} \simeq f_{\rm MB}$  と近似できて、計算が楽になる。

$$n \simeq \frac{1}{V} \int_{E_{\rm C}}^{\infty} D_{\rm C}(E) f_{\rm MB}(E) dE$$
$$= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{\sqrt{2m_{\rm e}^*}}{\hbar}\right)^3 \int_{E_{\rm C}}^{\infty} \sqrt{E - E_{\rm C}} \exp\left(-\frac{E - \mu}{k_{\rm B}T}\right) dE$$



図 11.2 フェルミーディラック分布関数  $f_{FD}$ 、マクスウェルーボルツマン分布関数  $f_{MB}$ 、ボース-アインシュタイン分布関数  $f_{BE}$  の比較。  $E - \mu \gg k_BT$  であれば、  $f_{FD} \sim f_{BE} \sim f_{MB}$  と近似できる。

<sup>\*1</sup> 有効質量の異方性を考慮した状態密度は、 $D_{\rm C}(E) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2 \, m_x^* m_y^* m_z^* (E - E_{\rm C})}$ となる。従って、各方向の有効質量の相乗平均を $m_{\rm e}^{\rm * def.} \sqrt[3]{m_x^* m_y^* m_z^*}$ と定義すれば、(11.1)式に帰着する。

ここで、
$$x = \frac{E - E_{\rm C}}{k_{\rm B}T}$$
と変数変換する。  

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{\sqrt{2m_{\rm e}^* k_{\rm B}T}}{\hbar}\right)^3 \exp\left(-\frac{E_{\rm C} - \mu}{k_{\rm B}T}\right) \int_0^\infty \sqrt{x} \ e^{-x} dx$$
定積分の公式から、 $\int_0^\infty \sqrt{x} \ e^{-x} dx = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \ \epsilon$ 代入すると、  

$$n = N_{\rm C}^{\rm eff} \exp\left(-\frac{E_{\rm C} - \mu}{k_{\rm B}T}\right); \qquad N_{\rm C}^{\rm eff} = 2\left(\frac{m_{\rm e}^* k_{\rm B}T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$
(11.2a)

となる。この式は、 $n = N_{C}^{\text{eff}} f_{\text{MB}}(E_{C})$ と変形できるので、 電子密度の算出に関する限り、  $D_{C}(E) = N_{C}^{\text{eff}} \delta(E-E_{C})$ の形の状態密度が (11.1) 式と等価になる。 そのため、 $N_{C}^{\text{eff}}$ は 有効 状態密度 と呼ばれる。 ただし、これは <u>定数ではなく</u>、 $N_{C}^{\text{eff}}(T) \propto T^{3/2}$ に従って温度変化 することに注意せよ。 次に、価電子帯についても、有効質量近似を適用する。

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_{\rm h}^*} \left| \mathbf{k} - \mathbf{k}_{\rm V} \right|^2 + E_{\rm V}$$

ただし、 $E_V \ge \mathbf{k}_V$  は価電子帯の頂上のエネルギーと波数、 $m_h^*$  は ホールの有効質量 を表 す。 伝導帯と同じようにして、価電子帯の状態密度  $D_V(E)$  を計算し、分布関数  $f_{\rm MB}$  をか けて、価電子帯にいるホールの密度 p を算出すると、

$$p = N_{\rm V}^{\rm eff} \exp\left(-\frac{\mu - E_{\rm V}}{k_{\rm B}T}\right); \qquad N_{\rm V}^{\rm eff} \stackrel{\rm def.}{=} 2\left(\frac{m_{\rm h}^* k_{\rm B}T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$
(11.2b)



図 11.3 半導体の電子状態の模型。(a) フェルミ分布関数。 (b) 状態密度とキャリヤ密度。 (c) 有効状態密度  $N_{\rm C}^{\rm eff}$  および  $N_{\rm V}^{\rm eff}$ 。

となる。 (11.2a) 式と (11.2b) 式を辺々かけると、化学ポテンシャル μ が相殺される。

$$np = N_{\rm C}^{\rm eff} N_{\rm V}^{\rm eff} \exp\left(-\frac{E_{\rm C} - E_{\rm V}}{k_{\rm B}T}\right)$$
(11.3)

ここで、**バンド・ギャップ**のエネルギー幅を

$$E_{\rm g} = E_{\rm C} - E_{\rm V}$$

と表し、(11.3) 式の右辺の平方根を

$$n_{\rm i} \stackrel{\rm def.}{=} \sqrt{N_{\rm eff}^{\rm C} N_{\rm eff}^{\rm V}} \exp\left(-\frac{E_{\rm g}}{2k_{\rm B}T}\right)$$
 (11.4)

とおくと、簡潔かつ普遍的な表式が得られる。

半導体方程式 
$$np = n_i^2$$
 (11.5)

本節では、ギャップ中のどこかに化学ポテンシャル  $\mu$  があることを仮定して、 $n \approx p \epsilon$ 求めたが、(11.4)–(11.5) 式の結果は、np 積が  $\mu$  に依存しないこと を示している。np 積 は、 $D_{C}(E)$  と  $D_{V}(E)$  と温度に依存し、主要な因子は、温度とギャップの比  $\frac{E_{g}}{k_{B}T}$  によっ て与えられる。 ということは、何らかの方法で、 $D_{C}(E) \approx D_{V}(E)$  を保ちつつ <u>化学ポテ</u> ンシャル  $\mu$  を上下させた場合 でも、半導体方程式 (11.5) がそのまま成立する ことになる。 実際に、不純物の添加によって、化学ポテンシャル  $\mu$  を人為的に制御することが可能であ り、11.4 節で議論する。

#### ■ 真性キャリヤ密度

一般に、不純物を含まない半導体を、**真性半導体 (intrinsic semiconductor)** と呼ぶ。 真性半導体では、電荷の保存則より、伝導帯の電子と価電子帯のホールの数が等しい。 し たがって、(11.5) 式より、

$$n = p = n_{\rm i} \tag{11.6}$$

が成り立つ。 このため、(11.4) 式で与えられる  $n_i$  は、**真性キャリヤ密度** (intrinsic carrier density) と呼ばれる。 表 11.1 に、代表的な半導体の T = 300 K における真性キャリヤ密

物質	$E_{\rm g}~({\rm eV})$	<i>n</i> <sub>i</sub> (/m <sup>3</sup> )	<i>r</i> <sub>s</sub> (μm)
Ge	0.67	$2.5 \times 10^{19}$	0.2
Si	1.11	$1.5 \times 10^{16}$	2.5
GaAs	1.43	$1.8 \times 10^{12}$	51

表 11.1 T = 300 K におけるバンド・ギャップ  $E_g$ 、真性キャリヤー密度  $n_i$ 、キャリヤーの占有半径  $r_s = (3/4\pi n_i)^{1/3}$ 。



図 11.4 Ge、Si、GaAs の真性キャリヤ密度 n<sub>i</sub> の温度依存性 [2]。

度  $n_i$  と、それを長さの次元に換算した占有半径  $r_s = (3/4\pi n_i)^{1/3}$ を示す。 ちなみに、金属 Cu については、表 10.1 より伝導電子密度が  $n = 8.5 \times 10^{28}$  /m<sup>3</sup> で占有半径が  $r_s = 1.4$  Å となっている。 半導体における電子やホールの  $r_s$  は  $\mu$ m の単位であり、桁違いに希薄 である。

(11.4) 式の $n_i$ のようにボルツマン因子  $\exp\left(-\frac{E_g}{2k_BT}\right)$ を含む物理量は、その対数  $\ln n_i$ を縦軸、逆温度 1/T を横軸とする **アレニウス・プロット** で表示すると良い。 図 11.4 に、Ge、Si、GaAs の $n_i$ の温度依存性を示す。 グラフの傾きから、活性化エネルギーを 読み取ることができて、(11.4) 式よりバンド・ギャップの半幅  $E_g/2$  で与えられる。 温度 の上昇とともに、真性キャリヤ密度が急激に増大することがわかる。

### ■ ドルーデの式

(11.4) 式は、ドルーデの式

$$\rho = e^{-2} \left( n \frac{\tau_{\rm e}}{m_{\rm e}^*} + p \frac{\tau_{\rm h}}{m_{\rm h}^*} \right)^{-1}$$
(9.19')

における  $n \ge p$ が、もはや 定数ではない ことを示している。 例えば、Si であれば、バンド・ギャップの半幅を温度に換算すると  $\frac{E_g}{2k_B} \simeq 6400 \text{ K}$ となる。 これと (11.4) 式より、真性キャリヤ密度の温度依存性は

$$n_{\rm i}(T) \propto T^{1.5} \exp\left(-\frac{6400 \, {\rm K}}{T}\right)$$
 (11.7)

と予想される。そこで、(9.19') 式において、 $\tau \approx m^*$ の温度依存性を無視して、(11.6) 式 と (11.7) 式を代入すると、  $\rho(T) \propto \frac{1}{n_i(T)} \propto T^{-1.5} \exp\left(\frac{6400 \text{ K}}{T}\right)$  (11.8)

となる。 この関数を定数倍して実験値に重ねると、図 11.5 の青い曲線になり、高温領域 で電気抵抗が急減する様子を、おおむね再現できる。 従って、半導体や絶縁体における電 気抵抗の温度依存性の最大の要因は、**熱によるキャリヤーの励起** だと理解される。



図 11.5 純粋な Si の電気抵抗率の実験値(白丸)と、ギャップ値  $E_g = 1.1 \text{ eV}$  における真性キャリヤ密度の逆数  $1/n_i(T)$ の定数倍(青線)。

## 11.3 光励起キャリヤー

■ 光導電素子

光を照射することで、内部光電効果によりキャリヤを生成することもできる。 これを 応用したのが、 CdS 光導電素子である。 硫化カドミウムは、図 11.8 に示すように **直接** ギャップ *E*<sub>g</sub> = 2.6 eV をもつ半導体で、 光を照射するとキャリヤ密度が増加し、**抵抗値が 下がる**。 光の吸収や放出をさせるには、直接ギャップの半導体が適している。



図 11.6 光導電素子の原理。



図 11.7 CdS 光導電素子の写真。



図 11.8 CdS のバンド構造 [3]。

### ■ 光学的性質

光のエネルギー hv が、バンド・ギャップ  $E_g$  より小さいとき、電子・ホール対を励起で きないので、光が吸収されずに透過する。 従って、ギャップ  $E_g$  が広い物質は、すべての 可視光を透過して、無色透明になる。 ギャップ  $E_g$  が狭い物質は、すべての可視光を吸収 するので、黒色に見える。 ギャップが 2 – 3 eV 程度だと、長波長側の光だけを透過する ので、赤、橙、黄などの色がついて見える。



図 11.9 半導体の色とバンド・ギャップ  $E_{g}$ 。 遮断波長は  $\lambda_c \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{hc}{E_g}$  により算出した値。

# 11.4 キャリヤ注入

### ■ 不純物添加

半導体に微量の不純物を添加することで、電子またはホールの密度を **選択的に増やす** ことができる。

例えば、四価の Si に、五価の P、As、Sb などを添加すると、これらが余分な電子を伝 導帯に放出する。これを 電子ドープ と呼び、電子を提供する不純物を ドナー (donor) と 呼ぶ。 陽イオンとしてのドナーは、弱い引力ポテンシャルをもち、図 11.10 のように、伝 導帯の底  $E_C$  よりわずかに低いエネルギー  $E_D$  に、電子束縛状態を形成する<sup>\*2</sup>。これを、 ドナー準位 と呼ぶ。ドナー準位の電子は、その大部分が熱励起によって放出され、伝導 帯の電子密度 *n* を増加させる。このように電子が電流を担う半導体を、n 型半導体<sup>\*3</sup> と 呼ぶ。

また、四価の Si に、三価の B、Al、Ga、In などを添加すると、これらが電子を受け入 れて、価電子帯にホールが残される。 これを ホール・ドープ と呼び、電子を受け取る不 純物を **アクセプター (accepter)** と呼ぶ。 陰イオンとしてのアクセプターは、弱い斥力ポ テンシャルをもち、図 11.11 のように、価電子帯の頂上  $E_V$  よりわずかに高いエネルギー  $E_A$  にホール束縛状態を形成する<sup>\*2</sup>。 これを、**アクセプター準位** と呼ぶ。 アクセプター準 位のホールは、その大部分が熱励起によって放出され、価電子帯のホール密度 pを増加さ せる。 このようにホールが電流を担う半導体を、**p 型半導体**<sup>\*3</sup>と呼ぶ。

ドナーが電子を束縛する結合エネルギーや、アクセプターがホールを束縛する結合エネ ルギーは、媒質や不純物元素の種類に依存する。 シリコン Si に、ドナーとして V 族元素 を、アクセプターとして III 族元素を添加したときの不純物準位のエネルギーを、図 11.12 にまとめて示す。

<sup>\*2</sup> バンド・ギャップとは、周期場によるブラッグ散乱のためブロッホ波として伝播できないエネルギー領域 であった。 しかし、7.4 節で議論したように、不純物や表面界面に局在した状態であれば、ギャップ中で も固有状態になりうる。

<sup>\*&</sup>lt;sup>3</sup> n 型と p 型は、negative-type と positive-type が語源。





図 11.10 n型半導体。 電子ドープによ り n ≫ p となる。 (a) 実空間 [1]。 (b) エ ネルギー分布。





図 11.11 p型半導体。 ホール・ドープ により *n* ≪ *p* となる。 (a) 実空間 [1]。 (b) エネルギー分布。



図 11.12 シリコンにおける各種不純物の準位。数字の単位は meV で、結合エネルギーを表す。

### ■ 半導体方程式と水のイオン積

キャリヤ密度が不純物の添加量で決まる半導体を、**外因性半導体**と呼ぶ。不純物添加 によって化学ポテンシャル $\mu$ が上下しても、半導体方程式(11.5)により、np積が一定に 保たれる。不純物を添加して伝導帯の電子密度nを増やすと、化学ポテンシャル $\mu$ が引 き上げられ、その結果として、価電子帯のホール密度pが低下する。不純物を添加して 価電子帯のホール密度pを増やすと、化学ポテンシャル $\mu$ が引き下げられ、その結果とし て、伝導帯の電子密度nが低下する。

この状況は、水中の水素イオン濃度 [H<sup>+</sup>] と水酸化物イオン濃度 [OH<sup>-</sup>] の関係と相似 形を成している。 水のイオン積 Kw は、次の公式で与えられる。

$$[\mathrm{H}^+][\mathrm{OH}^-] = \mathrm{Kw} \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

ただし、 $\Delta G^{\circ}$ は、ひとつの水分子の解離に要する標準ギブス自由エネルギーを表す。 水 のイオン積は、質量作用の法則、あらため**化学平衡の法則**(law of mass action)<sup>\*4</sup>の一 例で、化学反応の過程でギブス自由エネルギーを最小化する条件として導出される。 フェ ルミーディラック分布やマクスウェルーボルツマン分布も、ギブス自由エネルギーの最 小化に端を発するので、*np*積と水のイオン積が相似形をしているのは、決して偶然では ない。 このため、半導体のキャリヤ密度について、<u>酸塩基問題からの類推</u>が可能である。 例えば、水に HClを入れると、ほぼ 100% 解離して [H<sup>+</sup>] が増加し、代わりに [OH<sup>-</sup>] が 低下する。 同様に、Si に P を添加すると、P が電子を放出して *n* が増加し、代わりに *p* が低下する。

#### ■ 二種類の電子励起

n型半導体を例に、電子密度 n とホール密度 p の温度変化の概略を予想する。 ドナー 準位  $E_D$  は、伝導帯の底  $E_C$  より少しエネルギーが低いので、T = 0 では、伝導帯の電子 がすべてドナーに捕縛されて n = 0 となり、化学ポテンシャル  $\mu$  は  $E_C$  と  $E_D$  の間にな る。 これが、n 型半導体の **基底状態** だ。

有限温度では、図 11.13 のように、ドナー準位から伝導帯への電子励起 と、価電子帯か ら伝導帯への電子励起 が、共存する。 前者の密度は、ドナー準位に残されたホール密度 に等しいので、p<sub>D</sub> とおく。 後者の密度は、価電子帯に残されたホールの密度 p に等しい。 電荷は保存 されるので、次の恒等式が成り立つ。

$$n = p_{\rm D} + p \tag{11.9}$$

<sup>\*4</sup> かつて、日本語では『質量作用の法則』と呼ばれていたが、誤訳で紛らわしいとされ、最近の教科書では 「化学平衡の法則」となっているらしい。 "law of mass action"を直訳すると「大量作用の法則」になる。



図 11.13 二種類の電子・ホール対生成。 n 型半導体では、ドナー準位から励起される 電子と価電子帯から励起される電子の和が、伝導帯の電子数 n = p<sub>D</sub> + p になる。

■ 低温

まず、低温領域を考えよう。絶対零度T=0から温度を上げると、pDやpが増加する が、 $E_{\rm C} - E_{\rm V} \gg E_{\rm C} - E_{\rm D}$ なので、pに比べると、 $p_{\rm D}$ の増加が圧倒的に速い。従って、低温 領域では

$$n \simeq p_{\rm D} \gg p$$

となる。 そこで、価電子帯からの寄与 p を無視すると、実質的な二準位問題に帰着する。 具体的には、真性半導体の (11.4) 式において、 $E_V$  を  $E_D$  に、 $N_V^{\text{eff}}$  をドナー密度  $N_D$  に置 き換えると、低温極限  $T \rightarrow 0$ の  $p_D$  が求まる。

$$n \simeq p_{\rm D} \simeq \sqrt{N_{\rm D} N_{\rm C}^{\rm eff}} \exp\left(-\frac{E_{\rm C} - E_{\rm D}}{k_{\rm B}T}\right)$$
 (11.10)

これを、**凍結領域<sup>\*5</sup>**と呼ぶ。

<sup>\*5</sup> 凍結領域 (freeze-out range) は、不純物イオン領域 (impurity-ion range) と呼ばれる。

### ■ 中温

電子はフェルミ分布関数に従うので、常に

$$p_{\rm D} = N_{\rm D} \Big[ 1 - f_{\rm FD}(E_{\rm D}) \Big] = \frac{N_{\rm D}}{\exp\left(-\frac{E_{\rm D} - \mu}{k_{\rm B}T}\right) + 1} < N_{\rm D}$$
(11.11)

が成立する。 温度とともに  $p_D$  が増加するが、(11.11) 式による上限があり、 $p_D$  が  $N_D$  を 超えることはない。 また、 $p_D$  が増えると、(11.11) 式に従って  $\mu$  が徐々に低下する。  $p_D$ が  $N_D/2$  のとき、 $\mu$  が  $E_D$  と一致する。 さらに温度を上げると、ドナー準位の電子が枯渇 して、 $p_D$  は上限の  $N_D$  に漸近し **ほぼ一定** になる。

$$n \simeq p_{\rm D} \simeq N_{\rm D} \tag{11.12}$$



これを、**飽和領域<sup>\*6</sup> と呼ぶ**。

図 11.14 n型半導体の温度依存性。 (a) 零温度。 (b) 低温の外因性凍結領域。 (c) 中温の外因性飽和領域。 (d) 高温の真性領域。

<sup>\*6</sup> 飽和領域 (saturation range) は、出払領域 (exhaustion range) とも呼ばれる。

### ■ 高温

温度上昇によるpの増加は、 $p_D$ に比べると遅い。しかし、ある温度で $p_D$ が飽和するのに対して、pは着実に増加し続ける。ドナー密度 $N_D$ に比べれば、価電子帯は莫大な数の電子を放出可能なため、温度を上げ続ければ、いつかは、pが $p_D$ を上回る。そして、高温極限 $T \rightarrow \infty$ では、

$$n \simeq p \gg p_{\rm D} \simeq N_{\rm D}$$

となるだろう。 そこで、ドナー準位からの寄与 *p*D を無視すると、真性半導体と同じになるので、*n* は真性キャリヤ密度 *n*<sub>i</sub> で近似できる。

$$n \simeq p \simeq n_{\rm i} = \sqrt{N_{\rm V}^{\rm eff} N_{\rm C}^{\rm eff}} \exp\left(-\frac{E_{\rm C} - E_{\rm V}}{2k_{\rm B}T}\right)$$
 (11.13)

これを、真性領域 と呼ぶ。

### ■ 温度依存性

各温度領域における電子励起の様子を描いたものを、図 11.14 に示す。 また、(11.10) 式、(11.12) 式、(11.13) 式をまとめると、次のようになる。

$$n \simeq \begin{cases} p \simeq n_{\rm i} = \sqrt{N_{\rm V}^{\rm eff} N_{\rm C}^{\rm eff}} \exp\left(-\frac{E_{\rm C} - E_{\rm V}}{2k_{\rm B}T}\right) & \left(\text{ all, interval}\right) \\ \\ p_{\rm D} \simeq \begin{cases} N_{\rm D} & \left(\text{ the maximum methods}\right) \\ \sqrt{N_{\rm D}} N_{\rm C}^{\rm eff} \exp\left(-\frac{E_{\rm C} - E_{\rm D}}{2k_{\rm B}T}\right) & \left(\text{ the maximum methods}\right) \end{cases}$$

典型的な n(T) のグラフを、図 11.15 に示す。 飽和領域では、多少温度が変わっても、電子 密度が一定  $n(T) \simeq N_D$  に保たれる。 つまり、人為的なドナー添加  $N_D$  によって、**キャリ** ヤー密度が制御されている。 ただし、温度が低過ぎると、電子がドナーに捕まって、キャ リヤー密度が低下する。 逆に温度が高過ぎると、 $n \simeq p \simeq n_i$ より、ドナー添加  $N_D$ の効 果が消え、真性半導体と同じ振る舞いを示す。 つまり、キャリヤーが電子に偏るという**n**  型の特性 が消失する。 真性領域では、ダイオードやトランジスタなど、PN 接合を利用 した半導体素子は 機能しない<sup>\*7</sup>。



<sup>\*7</sup> 高温でも動作する半導体素子を作るには、バンド・ギャップ  $E_g$  が大きく、 $n_i$  の低い絶縁体に不純物を添加して p 型と n 型をそろえる必要がある。

### ■ 真性領域と外因性領域

半導体方程式(11.5)と電荷中性条件(11.9)を連立させて、pを消去する。

$$n(n - p_{\rm D}) = n_{\rm i}^2$$
$$n^2 - p_{\rm D}n - n_{\rm i}^2 = 0$$

二次方程式の解の公式を使うと、真性領域と外因性領域をつなぐ式 が得られる。

$$n = \frac{p_{\rm D}}{2} + \sqrt{\left(\frac{p_{\rm D}}{2}\right)^2 + n_{\rm i}^2}$$

 $n_i \ge p_D/2$ の大小で領域を分けると、

$$n \simeq \begin{cases} n_{\rm i} & \left( n_{\rm i} \gg \frac{p_{\rm D}}{2} , \text{ 真性領域} \right) \\ p_{\rm D} & \left( n_{\rm i} \ll \frac{p_{\rm D}}{2} , \text{ 外因性領域} \right) \end{cases}$$

となる。

■ 凍結領域と飽和領域

(11.11)式より、

$$p_{\rm D} = \frac{N_{\rm D}}{\exp\left(-\frac{E_{\rm D}-\mu}{k_{\rm B}T}\right) + 1}$$
$$\exp\left(-\frac{E_{\rm D}-\mu}{k_{\rm B}T}\right) = \frac{N_{\rm D}}{p_{\rm D}} - 1$$

が成り立つ。次に、(11.2a) 式を変形する。 $\exp\left(-\frac{E_{\rm C}-\mu}{k_{\rm B}T}\right) = \frac{n}{N_{\rm C}^{\rm eff}}$ 

辺々割って、 $\mu$ を消去する。 $\exp\left(\frac{E_{\rm C}-E_{\rm D}}{k_{\rm B}T}\right) = \frac{N_{\rm D}-p_{\rm D}}{p_{\rm D}} \cdot \frac{N_{\rm C}^{\rm eff}}{n}$ 

外因性領域なので、 $n = p_D$ と近似して、整理する。

$$\frac{p_{\rm D}^2}{N_{\rm C}^{\rm eff}} \exp\left(\frac{E_{\rm C} - E_{\rm D}}{k_{\rm B}T}\right) + p_{\rm D} - N_{\rm D} = 0$$

二次方程式の解の公式を使う。

$$p_{\rm D} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\frac{N_{\rm D}}{N_{\rm C}^{\rm eff}} \exp\left(\frac{E_{\rm C} - E_{\rm D}}{k_{\rm B}T}\right)}}{\frac{2}{N_{\rm C}^{\rm eff}} \exp\left(\frac{E_{\rm C} - E_{\rm D}}{k_{\rm B}T}\right)}$$
$$= \frac{-1 + 1 + 4\frac{N_{\rm D}}{N_{\rm C}^{\rm eff}} \exp\left(\frac{E_{\rm C} - E_{\rm D}}{k_{\rm B}T}\right)}{\frac{2}{N_{\rm C}^{\rm eff}} \exp\left(\frac{E_{\rm C} - E_{\rm D}}{k_{\rm B}T}\right)} \cdot \frac{1}{1 + \sqrt{1 + 4\frac{N_{\rm D}}{N_{\rm C}^{\rm eff}}} \exp\left(\frac{E_{\rm C} - E_{\rm D}}{k_{\rm B}T}\right)}}{p_{\rm D} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4\frac{N_{\rm D}}{N_{\rm C}^{\rm eff}}} \exp\left(\frac{E_{\rm C} - E_{\rm D}}{k_{\rm B}T}\right)}}N_{\rm D}}$$

これが、凍結領域と飽和領域をつなぐ式になる。根号内部の項の大小で領域を分けると、

$$p_{\rm D} = \begin{cases} N_{\rm D} & \left[ N_{\rm C}^{\rm eff} \exp\left(-\frac{E_{\rm C} - E_{\rm D}}{k_{\rm B}T}\right) \gg 4N_{\rm D} , \text{ bn \textbf{$\widehat{\textbf{a}}$} \textbf{$\widehat{\textbf{b}}$} \right] \\ \\ \sqrt{N_{\rm D}} N_{\rm C}^{\rm eff} \exp\left(\frac{E_{\rm C} - E_{\rm D}}{2k_{\rm B}T}\right) & \left[ N_{\rm C}^{\rm eff} \exp\left(-\frac{E_{\rm C} - E_{\rm D}}{k_{\rm B}T}\right) \ll 4N_{\rm D} , \text{ $\widehat{\textbf{a}}$} \textbf{$\widehat{\textbf{a}}$} \textbf{$\widehat{\textbf{a}}$} \textbf{$\widehat{\textbf{a}}$} \right] \end{cases}$$

となり、(11.10) 式および (11.12) 式が導出される。

## 11.5 まとめ

### ■ 半導体

- 絶縁体のうち、バンド・ギャップが狭いものを、半導体と呼ぶ。
- ちょっとした摂動を入れることで、物性が激変する。
   ▷ 熱によるキャリヤ励起
   ▷ 光によるキャリヤ励起
   ▷ 不純物によるキャリヤ注入
- 伝導帯では電子が、価電子帯ではホールが、電気伝導を担う。
- 不純物準位の有無にかかわらず、半導体方程式  $np = n_i^2$  が成立。
- 電子を 人為的に制御 する固体素子の材料として、有望株。

### ■ 残された謎

どうやって、半導体の特性を活用するのか?

### 参考文献

- [1] H. イバッハ, H. リュート, "固体物理学", シュプリンガー・フェアラーク東京 (1998).
- [2] S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2nd ed., Wiley-Interscience (1981).
- [3] T. K. Bergstresser and M. Cohen, Phys. Rev. 164, 1069 (1967).