

第1章

半導体の電子構造

本章では、以下のことを中心に勉強をしてください。

- (1) 半導体を理解するために、まずエネルギーバンドを理解してください。エネルギーバンドがわかると、半導体中での電子と正孔の動きが理解できます。
- (2) ドナーと伝導帯中の伝導電子、アクセプタと価電子帯中の正孔との関係を理解してください。

1-1 半導体になる結晶構造とは

■ ダイヤモンド構造



図 1-1-1 正四面体構造

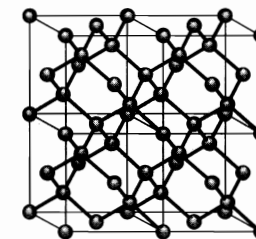
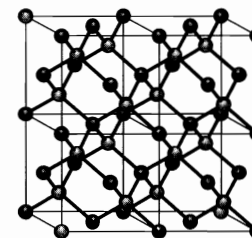


図 1-1-2 ダイヤモンド構造

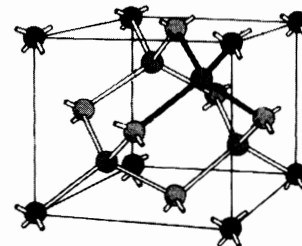
■ 閃亜鉛鉱構造



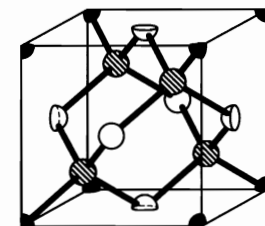
● : 原子1
● : 原子2

図 1-1-3 閃亜鉛鉱構造




■ 単位格子 (単位胞)



(a) 単位格子を形成する原子



格子定数

A : 
B : 
C : 

(b) 単位格子 (立方体) 内にある原子の部分

図 1-1-4 単位格子

1-1-1 半導体となる代表的な結晶構造

代表的な半導体(semiconductor)の結晶構造(crystal structure)は、図 1-1-1 のように 1 つの原子に 4 個の原子が結合している**正四面体構造(regular tetrahedral)**が、周期的に繰り返されている構造である(図 1-1-2)。ここで、図 1-1-1 に示すように結合する手(ボンド: bond)の先端を頂点とする正四面体の重心に原子が位置し、結合する手と手の角度は、約 109° である。

さらに、正四面体構造は同じであるが、原子の種類や並べ方により、以下のように分類される。

1. ダイヤモンド構造(同一原子)

図 1-1-2 に示すように、周期表(periodic table)の IV 族(14 族)に属する元素(炭素: C、シリコン: Si、ゲルマニウム: Ge)が単体で半導体を形成する構造(ダイヤモンド構造: diamond structure)である。この半導体を元素半導体(elemental semiconductor)と呼ぶ。

〈例〉 シリコン (silicon)

ゲルマニウム (germanium)

ダイヤモンド (diamond)

2. 閃亜鉛鉱構造(2種類以上の原子)

図 1-1-3 に示すように、2 種類の元素が交互に結合して半導体を形成する構造(閃亜鉛鉱構造: zinc blende structure)である。この半導体を化合物半導体(compound semiconductor)と呼ぶ。

〈例〉 ガリウム砒素 (GaAs: gallium arsenide)

窒化ガリウム (GaN: gallium nitride)

インジウム燐または燐化インジウム (InP: indium phosphide)

炭化珪素 (SiC: silicon carbide)

セレン化亜鉛またはジンクセレン (ZnSe: zinc selenide)

3. その他の結晶構造

六方晶系構造(hexagonal crystal structure)やウルツ鉱型構造(wurtzite structure)も半導体となる。

1-1-2 単位格子

ダイヤモンド構造や閃亜鉛鉱構造の周期的な原子の配列を再現できる最小の単位(立方体)を**単位格子(unit cellまたはprimitive cell)**という。また、単位格子の1辺の長さを**格子定数(lattice constant)**という。

次に、単位格子中に含まれる原子の数と単位格子の体積がわかると、単位体積(1 m^3)あたりに含まれる原子の数が簡単に計算できる。

1. 単位格子に含まれる原子の数

図 1-1-4(a)は単位格子を形成する原子を示している。図 1-1-4(b)は単位格子(立方体)の外側にある原子の部分のカットした図であり、この図には3種類の原子(A、B、C)が示されている。単位格子の角に存在する原子 A が 8 個、単位格子の面に存在する原子 B が 6 個、単位格子の中に存在する原子 C が 4 個である。1 つの単位格子の属する割合を考えると、原子 A は 8 分の 1、原子 B は 2 分の 1、原子 C は全てである。したがって、以下のように、単位格子には 8 個分の原子が含まれる。

A: 単位格子の頂点 (8 原子)	×	単位格子に属する部分 (8 分の 1)	=	1 原子分
B: 単位格子の面の中心 (6 原子)	×	単位格子に属する部分 (2 分の 1)	=	3 原子分
+) C: 単位格子の内部 (4 原子)	×	単位格子に属する部分 (全て)	=	4 原子分
単位格子に含まれる原子数				= 8 原子分

2. 単位格子の体積

図 1-1-4 からわかるように、格子定数の 3 乗が体積となる。例えば、Si の場合、格子定数は 0.357 nm (つまり $3.57 \times 10^{-10}\text{ m}$)であるから、単位格子の体積は 0.0455 nm^3 (つまり $4.55 \times 10^{-29}\text{ m}^3$)となる。

注 1) $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$ (nm はナノメートルと呼ぶ)

注 2) $(0.357 \times 10^{-9}) \times (0.357 \times 10^{-9}) \times (0.357 \times 10^{-9}) \cong 4.55 \times 10^{-29}$
 $= 4.55 \times 10^{-29}\text{ m}^3$

3. 単位体積に含まれる原子の数

単位体積(1 m^3)に含まれる原子の数は、

(単位格子内の原子の数) ÷ (単位格子の体積)

で求められる。Si の場合は、 4.9941×10^{28} 個/ m^3 となる。

1-2 半導体とは

■ 抵抗率 ($\Omega \cdot m$) から見ると

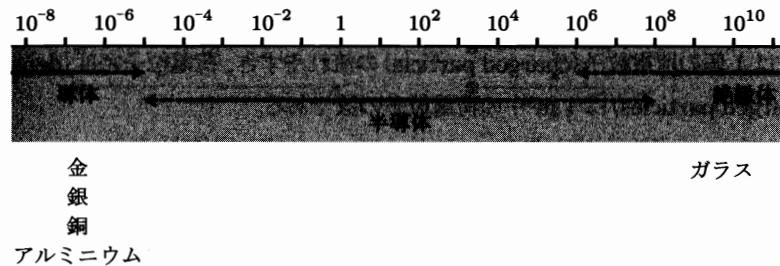


図 1-2-1 導体・半導体・絶縁体の抵抗率

■ 抵抗率の温度依存性から見ると

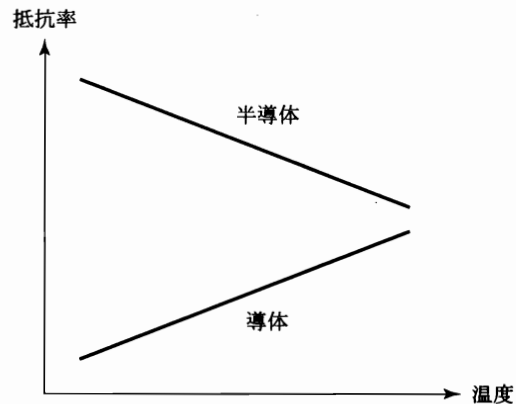


図 1-2-2 抵抗率の温度依存性から見た導体と半導体の違い

1-2-1 導体・半導体・絶縁体の違い

物質(material)を抵抗率(resistivity)から見ると、図 1-2-1 のように幅広い範囲に分布している。

抵抗率とは、電気(electricity)の流れにくさを示す値であり、流れやすさを示す(移動度) \times (荷電粒子密度)に反比例する。ここで、移動度(mobility) (または易導度)は1個の荷電粒子(charged particle)の流れやすさ、荷電粒子密度(density of charged particles)は 1 m^3 中の荷電粒子の数である。

$$\text{抵抗率} \propto \frac{1}{(\text{移動度}) \times (\text{荷電粒子密度})}$$

電気の流れやすさと荷電粒子密度を用いて分類すると、以下のようになる。

- 導体 (conductor)** : 電気を流す物質(例えば金属)。
荷電粒子(電子)が非常に多い。
- 絶縁体 (insulator)** : 電気を流さない物質(例えばガラス)。
荷電粒子がない。
- 半導体 (semiconductor)** : 導体と絶縁体の中間に当たる物質。
(例えばシリコン(Si))
荷電粒子(電子、正孔)は適度に存在する。

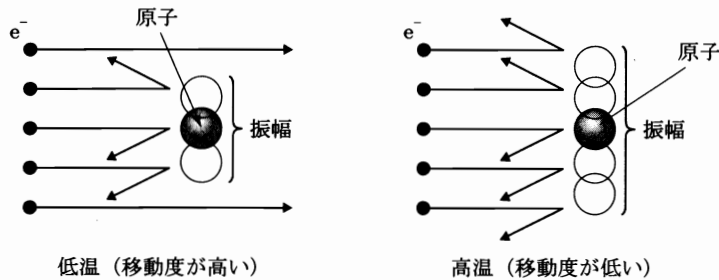
1-2-2 温度と抵抗率との関係

抵抗率の温度依存性(temperature dependence of resistivity)は、移動度の温度依存性(temperature dependence of mobility)と荷電粒子密度の温度依存性との関係から求められる。

1. 移動度の温度依存性

- (a) 温度(temperature)が上がると、物質中の原子(atom)の振動(vibration)が大きくなり、原子は移動している荷電粒子と衝突(collision)する。次ページの図に荷電粒子の1つである電子(electron; 記号e⁻)を用いて、温度の違いによる原子との衝突の仕方の違いを示している。

1-3 孤立原子と結晶 (原子の集まり)



(b) 高温では多くの電子が、原子との衝突により、まっすぐに進めないため、移動度が低くなる。

2. 荷電粒子密度の温度依存性

導体の場合は、荷電粒子である電子の密度は温度でほとんど変化しない。一方、半導体の荷電粒子密度は温度とともに増加する。

3. 抵抗率の温度依存性

図 1-2-2 に示すように、温度が高くなるに従って抵抗率は、導体の場合は増加し、半導体は減少する。ただし半導体の場合、荷電粒子密度の増加率より移動度の減少率が上回る場合は、抵抗率が増加する。

[まとめ]

温度が上がると、

	(移動度)	(荷電粒子密度)	=	(電気の流れやすさ)	(抵抗率)
導体:	減少	× 一定	=	減少 — (反比例)	→ 増大
半導体:	減少	× 増加	=	増大 — (反比例)	→ 減少

■ 電子エネルギー

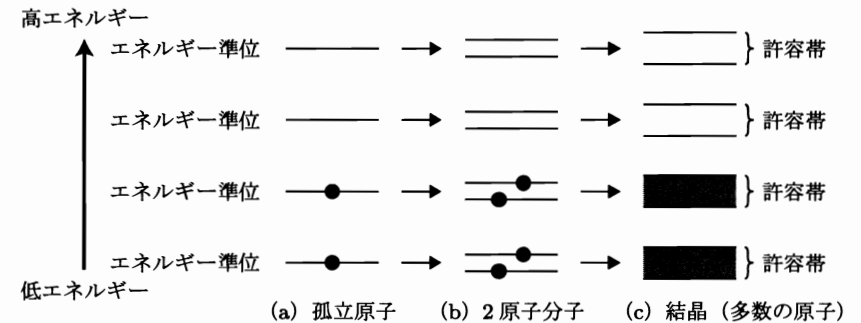


図 1-3-1 電子の存在できるエネルギー

(エネルギー準位や許容帯のところに電子が存在でき、●とアミ点には電子が存在することを示す。)

■ シリコン (半導体の代表)

電子構造: K 殻 {1s (電子 2 個)}, L 殻 {2s (2 個), 2p (6 個)}, M 殻 {3s (2 個), 3p (2 個)}

最外殻電子: 3s (2 個) と 3p (2 個) の 4 個

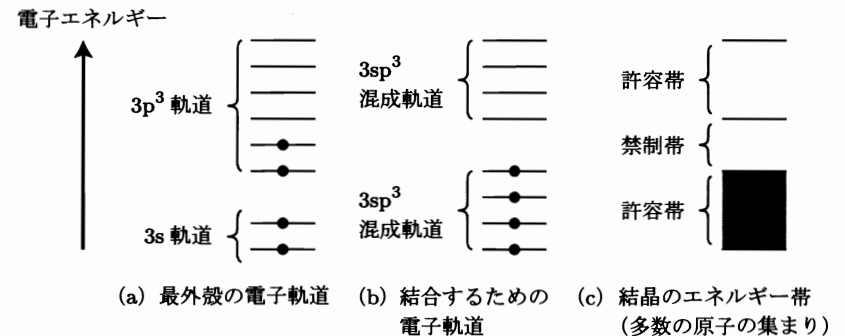


図 1-3-2 シリコンの最外殻電子の存在できるエネルギー

1-3-1 電子の存在できるエネルギー

半導体中のエネルギーは、負の電荷である電子を中心に考える。そのため、図 1-3-1 のエネルギー図の下の方が電子エネルギーは低くなり、電子が存在しやすい。

1つのエネルギー準位(電子が存在できるエネルギー)には、1個の電子しか存在できない。孤立原子では、エネルギー準位がエネルギー的に離れて存在し(図 1-3-1(a))、電子は下から順に詰まっていく。2原子分子になると、各原子の等しかったエネルギー準位が上下に少し分かれるが(図 1-3-1(b))、それぞれのエネルギー準位は区別できる。ところが、結晶のように多数の原子が集まると、各原子の等しかったエネルギー準位が上下に分かれ、分かれたエネルギー準位の間隔が狭いため、図 1-3-1(c)のように1本1本のエネルギー準位が描けなくなり、帯のように見える。まとめると、以下のようになる。

- (a) 孤立原子の場合 : エネルギー準位(energy level)が別々にあり、1つのエネルギー準位に1個の電子が存在できる。
- (b) 2原子分子の場合 : 2個の孤立原子のエネルギー準位が重なる(overlap)が、原則的には同じエネルギーに2つ以上の準位が存在できないため、2つのエネルギー準位は少し上下に変化する。
- (c) 結晶の場合 : 孤立原子のときのエネルギー準位付近に多数のエネルギー準位が集まっているため、電子の存在できるエネルギーが帯のようになる。これを許容帯(allowed band)と呼ぶ。
一方、電子が存在できないエネルギー帯のことを禁制帯(forbidden band)と呼ぶ。

1-3-2 周期表

原子の結合の仕方は、原子の最外殻^{さいがいかく}の電子の数により決まる。最外殻の電子の数は1個から8個であるため、元素を最外殻の電子の数(ローマ数字)を用いてI族、II族、III族、IV族、V族、VI族、VII族、VIII族と分類することができる。元素をこのように分類した表が、周期表または周期律表(periodic table)であり、一部分を次に示す。

I族 II族 III族 IV族 V族 VI族 VII族 VIII族
(1族) (2族) (13族) (14族) (15族) (16族) (17族) (18族)

第1周期	H							He
第2周期	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
第3周期	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

(付録 G「元素周期表」を参照)

1-3-3 電子構造

原子核に最も近いところにあるエネルギー準位群(主量子数 $n=1$)にだけ電子が存在する原子を、第1周期に属する原子と呼ぶ。ここに存在するエネルギー準位は、2つのエネルギー準位(1s軌道)が存在するため、2個までの電子が存在できる。次に、 $n=2$ までのエネルギー準位群に電子が存在する原子を第2周期に属する原子と呼び、1s軌道(電子2個)、2s軌道(電子2個)と2p軌道(電子6個)までが存在できる。

第1周期に属する原子 : 1s軌道(1s orbital)

第2周期に属する原子 : 1s軌道、2s軌道、2p軌道

第3周期に属する原子 : 1s軌道、2s軌道、2p軌道、3s軌道、3p軌道

(注 : s軌道には電子は最大2個まで、p軌道には電子は最大6個まで)

1-3-4 シリコン

半導体の代表例として、シリコン(silicon : Si)やガリウム砒素(gallium arsenide : GaAs)がある。ここでは、シリコンの電子構造について考える。

シリコンは第3周期のIV族であり、原子間の結合に使われる電子は最外殻である3s軌道(電子2個)と3p軌道(電子2個)である(図 1-3-2(a))。結合して半導体になるときは、最外殻の電子軌道(s軌道とp軌道)が sp^3 混成軌道(hybrid orbital)となる(図 1-3-2(b))。この場合、 sp^3 混成軌道で形成された結合する手は図 1-1-1 となる。シリコンの結晶は、多くのSi原子が集まってきているため、図 1-3-2(c)のように結合に使われている電子で充満している許容帯、電子が存在できない禁制帯、電子が存在しない許容帯が形成される。

1-4 エネルギーバンド図 (エネルギー帯図)

■ 伝導に関するエネルギーバンド図

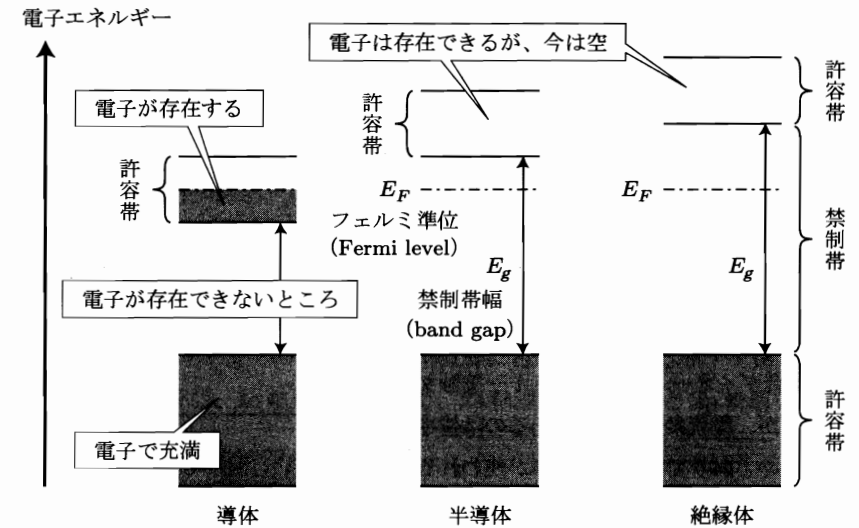


図 1-4-1 導体、半導体、絶縁体でのエネルギーバンド図の違い

■ これから用いる半導体のエネルギーバンド図

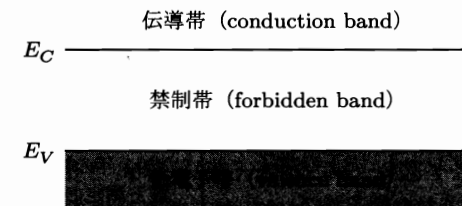
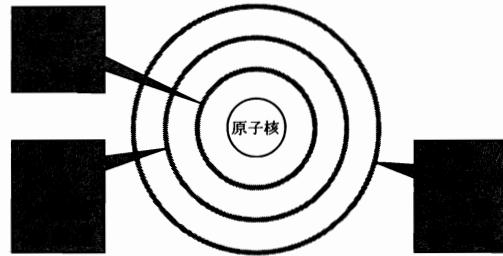


図 1-4-2 簡素化した半導体のエネルギーバンド図



原子核の周りの電子の軌道

Break Time

真空管(2極管)は、実は半導体以前の整流素子!

pn 接合ダイオードやショットキー接触ダイオードが、整流素子の代表であるのは皆さんご存じのとおりですが、半導体が使われる前は真空管でした。真空管は、トーマス・エジソンが発明した電球の赤くなったフィラメントから電子が放出される現象(熱電子放出効果)を利用しています。

フレミングの法則でよく知られるジョン・フレミングは、1889年ごろから熱電子放出効果を研究して、電波(交流)を整流する2極管を発明しました。右図の球を真空に保って、bのフィラメントを加熱して電子を放出させます。cの金属板(プレート)に正の電圧がかかった時だけ、放出された電子がプレートにたどりついて、電流が流れます(整流作用)。

真空管の欠点は何だったのかというと、大きいことと熱を発することでした。

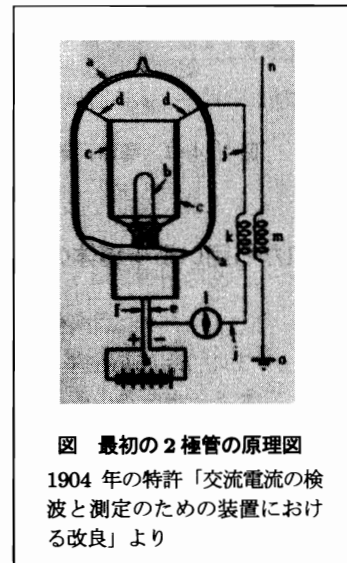
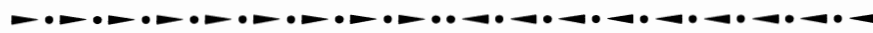


図 最初の2極管の原理図

1904年の特許「交流電流の検波と測定のための装置における改良」より



1-4-1 エネルギーバンド図

物質のエネルギーバンドは、電子の存在できるエネルギー帯(許容帯: allowed band)と電子が存在できないエネルギー帯(禁制帯: forbidden band)からできている。そして、禁制帯のエネルギー幅(禁制帯幅)をバンドギャップ(band gap)と呼び、記号 E_g で表す。

エネルギーバンド図(energy band diagram)は、

1. 電子のエネルギーの高低で描かれ
2. 電子は下の方が安定であり
3. 電子は下から詰まる

というルールで描かれている。

したがって、電子を下から詰めていくと、図 1-4-1 のようにすべての電子を詰め終える。

図中のフェルミ準位(Fermi level)とは、電子が存在できる確率が2分の1のエネルギー準位(記号: E_F)のことである。例えば、絶対温度 0 K(ケルビン)では、フェルミ準位以下のエネルギーにすべての電子が存在し、それ以上のエネルギーには電子は存在できない。

1-4-2 導体と半導体・絶縁体との違い

導体は、図 1-4-1 に示すように、許容帯の中にフェルミ準位がある。つまり、許容帯中に電子が存在するところとしないところがある。

一方、半導体・絶縁体は、禁制帯の中にフェルミ準位がある。つまり、すべてが電子で充満している許容帯と、全く電子の存在しない許容帯がある。

1-4-3 半導体と絶縁体との違い

半導体の禁制帯幅は、絶縁体の禁制帯幅より狭い。現在のところ、 E_g が 5 eV(エレクトロンボルト)前後で分けられている。

1-4-4 簡素化した半導体のエネルギーバンド図

半導体の電氣的な現象を考える場合、電子の充満した許容帯(価電子帯:

valence band)と電子が空である許容帯(伝導帯: conduction band)だけを考慮するため、今後は図 1-4-2 のような簡素化したエネルギーバンド図に注目する。

図 1-4-2 に示す名称と記号、および意味を以下に示す。

伝導帯	: 電子が存在しない最もエネルギーの低い許容帯
E_C	: 伝導帯の最も低いエネルギー位置
禁制帯	: 電子が存在できないエネルギー帯
E_V	: 価電子帯の最も高いエネルギー位置
価電子帯	: 電子で充満している最もエネルギーの高い許容帯

Break Time

真空管(3極管)は、半導体以前の増幅素子

トランジスタが、現在では増幅素子の代表ですが、半導体が使われる前は真空管(3極管)でした。リー・ド・フォレストは、フレミングとは別に2極管を開発しました。フレミングの特許と重なるため、下左図に示すように、2極管のフィラメント(F)とプレート(b)との間に、網目状の電極(a)を挿入しました。プレートに正の電圧をかけた状態で、この電極(グリッド)に小さな負の電圧を印加すると、フィラメント・プレート間に流れる大きな電流が減少します。つまり、グリッドの小さな電圧変化をフィラメント・プレート間の大きな電流変化に変換することが可能になったのです。

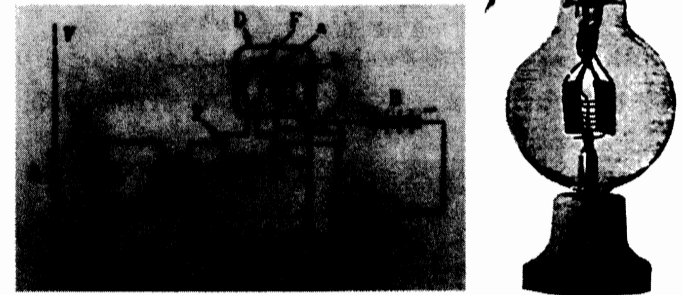


図 最初の3極管とその原理図
1907年の特許「弱い電流を増幅するための装置」より

1-5 電子と正孔（水滴と泡）

■ エネルギーバンド図と水槽の類似性

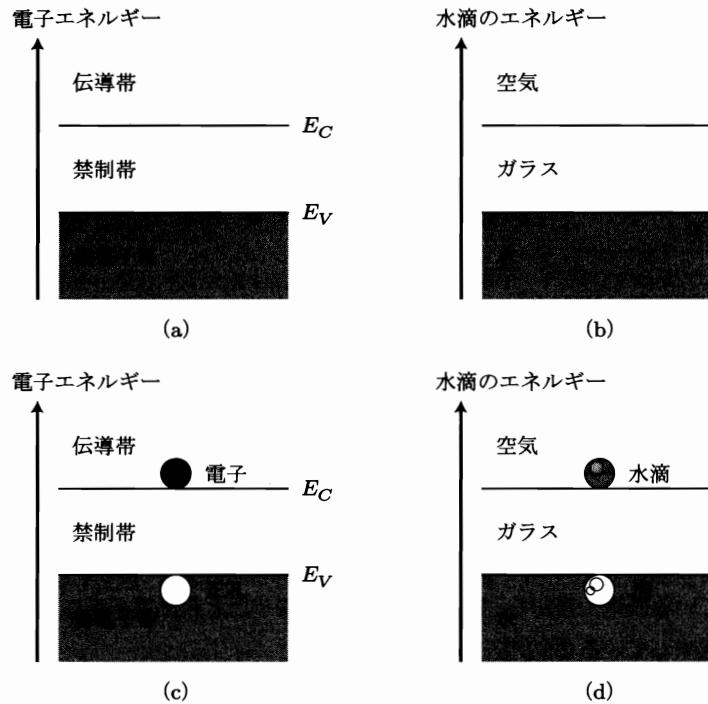


図 1-5-1 電子と水滴、正孔と泡との類似

■ 電子・正孔の移動と水滴・泡の移動の類似性

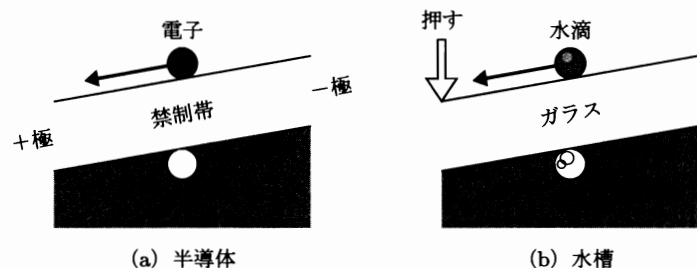
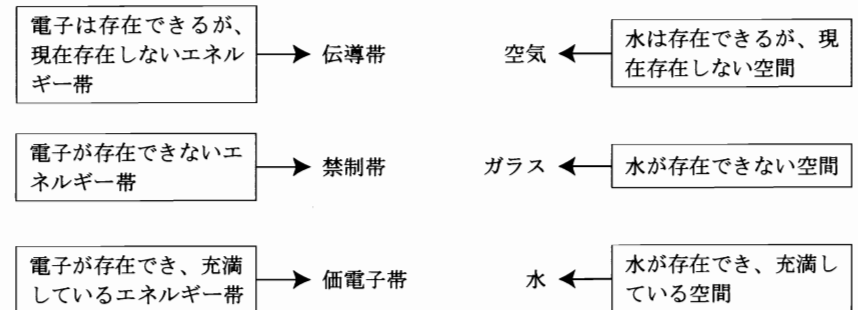


図 1-5-2 電子と正孔の移動、水滴と泡の移動の類似

1-5-1 半導体と水槽との類似性

エネルギーバンド図中での電子の移動に関して可視的に理解するために、水槽の水の上にガラスで蓋をした状態と比較する。これらの状態は、以下のように類似している(図 1-5-1(a)と(b))。



1-5-2 電子と正孔との関係と、水滴と泡との関係の類似性

泡とは、水が充滿しているところから、1滴の水を取り去ったときにできた空間である(図 1-5-1(d))。一方、エネルギーバンド図中の正孔(hole)とは、電子が充滿している価電子帯から、1個の電子を取り去ったとき価電子帯にできる孔(あな)を意味している(図 1-5-1(c))。

1-5-3 電子の励起

価電子帯の電子にエネルギーを与えると、エネルギーをもらった電子は伝導帯に移る(図 1-5-1(c))。このように電子がエネルギーをもらい、エネルギーの高いところに移ることを、電子が励起(excite)されるという。

1-5-4 電子と正孔の移動と、水滴と泡の移動との類似性

図 1-5-2(b)のように力を加えると、ガラスが傾き、水滴は左下方に移動し、泡は右上方に移動する。

図 1-5-2(a)のように電圧を加えると、禁制帯が傾き、電子は左下方(正電極側)に移動し、正孔は右上方(負電極側)に移動する。

1-5-5 価電子帯の孔を正孔と呼ぶ理由

電圧を印加すると、価電子帯の孔は、負電荷(negative charge)を持った電子と反対方向に移動する。つまり、負電極側に移動する。したがって、価電子帯の孔は正電荷(positive charge)を持った荷電粒子(charged carrier)とみなせるから、価電子帯の孔を正孔と呼ぶ。

Break Time

鉱石検波器の原理とは？

電子装置を小型化するためには、真空管から固体素子への移行が必要であり、研究されてきました。鉱石に細い金属線(ウイスキー)を押し付けた整流器(鉱石検波器)は第1次世界大戦後、ラジオ受信機に応用されました。しかし、ラジオの周波数には、すでに実用化されている2極管で十分でした。1930年代中ごろからレーダーの研究が始まり、レーダーに用いる短波長の電波を取り扱うために、鉱石検波器が見直されました。

一方、整流作用の原理については全く理解されていませんでした。1938年から42年の間に、ネヴィル・モット、ウォルター・ショットキー、ハンス・ベーテはそれぞれ整流理論を提案し、固体の接合に関する基礎が構築されました。図はそのときのモット・モデルとショットキー・モデルです。

