2 章　電子輸送現象とその応用

電子輸送現象とは，電子の運動に伴って，エネルギー，運動量，電荷などが運ばれる現象をいう．熱平衡状態では，電子の運動は平均するとゼロであるため，これらの輸送は起こらない．電子の輸送は，電子を含む系の外部から，電界，磁界，光，温度差，圧力などの「外力」を加えて，電子の分布に偏りを生じさせることにより初めて起きる．本章では，種々の輸送現象を説明し，それらの現象を起こさせるための基本構造を知ることにより，種々の電子デバイスの原理と動作を理解する．2·1 節と 2·2 節までは，現象と動作の原理を理解できるよう説明し，2·3 節では，定量的な解析を行うもととなる基本方程式の説明とその実例を示す．光や圧力による現象は 3 章と 4 章で，また，電界や磁界による現象のうち，誘電体におけるものは 4 章で，磁性体におけるものは 5 章で扱われる．本章では，半導体の物性とデバイスに重点を置いて述べる．

2・1　固体内電子の基礎物性

半導体デバイスのほとんどは，金属や絶縁体との組合せによって作られているので，それぞれの物質の基本的性質を理解しておく必要がある．また，輸送現象は，電子の分布に偏りを生じさせることにより起きるものであるから，出発点である熱平衡状態の電子の分布と性質も理解しておく必要がある．ついで，電界や磁界，熱（温度差）を加えると電子の分布がどのように変わり，どのような現象となって観測されるかを理解する．

〔1〕 金属と半導体と絶縁体

種々の物質を，電気の通しやすさ[†1]で分類すると，**導体**（conductor），**半導体**（semiconductor），**絶縁体**（insulator）に分類することができる．電解液やイオ

†1　ここでは直流電流を考えている．交流電流は絶縁体でも流れる．

ン化した気体も電気の導体であるが，固体に限るとすると，代表的な導体としてはほとんどが金属であるので，**金属**（metal），**半導体**，**絶縁体**と分類することも多い．

電気を通しやすいということを，その物質の**導電率**（conductivity）σ〔$\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$〕が高い，または，**抵抗率**（resistivity）ρ〔$\Omega\cdot cm$〕が低いと表現する．ここに，$\sigma=1/\rho$ である．種々の物質を電気抵抗率により分類して**図2·1**に示すが，10^{24} もの広い範囲にわたって分布していることがわかる[1]．

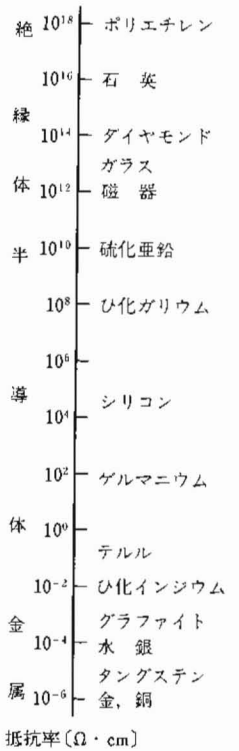


図 2·1　種々の物質の電気抵抗率（常温での値）

なぜこのような広い値をとり得るのであろうか．電荷 e〔C〕（クーロン）をもつ粒子が，密度 n〔cm^{-3}〕で固体中に存在するとする．この粒子の動きやすさ（**移動度**，mobility）を μ〔$cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$〕で表すと，本節〔4〕(a) で述べるように，$\sigma=en\mu$ となる．電荷 e の大きさは，電子が輸送にかかわっていれば，一定（1.602×10^{-19} C）である．また，電子の移動度の物質間の差は大きいといってもせいぜい数桁程度である．したがって，e, n, μ のうち最も大きく変化し得るのは，電子の密度ということになる．固体の単位体積〔cm^{-3}〕当り，原子は 10^{23} 個程度ある．原子1個が動き得る電子1個を供給する固体と，全く供給しない固体があれば，その差 10^{23} 個・cm^{-3} の電子密度のちがいがあることになる†2．導電率が広い範囲をもつ主な理由がここにある．

では，電気伝導に最も大きくかかわる電子の密度がどのように決まるかを，**エネルギー帯構造**（energy band structure）により定性的に説明しよう．言い換えると，金属，半導体，絶縁体の分類を，エネルギー帯構造によって説明することになる．

結晶内の電子のエネルギーは，1章に述べたように，孤立した原子中の電子の

†2　電子のほとんどない絶縁体では，イオンによる伝導が重要になる．

離散的エネルギーとは異なって，幅をもった帯状となり，電子の存在し得るエネルギー範囲の**許容帯**（allowed band）と，存在し得ない範囲の**禁制帯**（forbidden band）から構成される．許容帯の内での電子が埋まっているエネルギー範囲と，禁制帯の広さの違いによって，金属と半導体と絶縁体の区別ができる．禁制帯の広さを**禁制帯幅**（energy band gap）という．

図2·2に，代表的な金属，半導体，絶縁体としてそれぞれ銅（Cu），シリコン（Si），ダイヤモンドのエネルギー帯構造を概念的に示す†3．銅の結晶中では，電子は許容帯の一部を埋めており，エネルギー上部の多くの電子は許容帯中を自由に動くことができる．すなわち，導電率が高い．

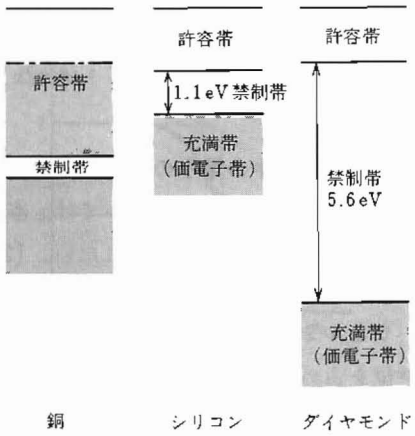


図 2·2　Cu, Si, ダイヤモンドのエネルギー帯構造

Si 中では，共有結合に関与する価電子が許容帯をすべて満たした**価電子帯**〔valence band，**充満帯**（filled band）ともいう〕と，1.1 eV の禁制帯をへだてた上に空の許容帯がある．熱や光などによってエネルギーを得た電子は，禁制帯を越えて上の許容帯に上がることができ，自由に動き得る**伝導電子**（conduction electron，電荷を運ぶので charge carrier とも呼ぶ．略して**キャリア**と呼ぶことが多い）となる．そのため，この許容帯を**伝導帯**（conduction band）と呼ぶ．同じ温度では，一般に，禁制帯幅が狭いほど伝導帯に存在する電子密度は高い．図2·1に見られる純粋な状態での半導体の抵抗率の大幅な違いの主な原因は，禁制帯幅の違いにあったのである．電子の抜けた後の価電子帯には，正の電荷をもつ正孔が動いて電荷を運ぶキャリアとして存在する．正孔については2·1節〔3〕で述べる．

ダイヤモンドでは，禁制帯の幅が5.6 eV もあり，室温程度の通常の温度では伝導帯に上がる電子がなく，したがって，電気を伝導することができないため，絶

†3　負の電荷をもつ電子のエネルギーで表してある．この表示では，電子のエネルギーは上にゆくほど高く，正の電荷の粒子では下にゆくほど高い．1 eV（電子ボルト，electron volt）$=1.602\times10^{-19}$ J（ジュール）．

縁体となる．

半導体と絶縁体を分ける禁制帯幅の境界値があるわけではないが，3 eV が一つの目安とされている．

遷移元素（Fe, Mn など）を含む化合物では，禁制帯幅が狭いにもかかわらず絶縁体になることがある．これは，原子から原子へと電子が移動するとき，スピンの異なる電子には，クーロン相互作用が強く働き，エネルギーが高くなるために，移動が妨げられる現象である．これをモット絶縁体という．

［2］ 金属中の電子の分布

固体中の電子の分布については，本シリーズ「物性物理」で述べられているので，詳細はそちらを参照されたい．［2］と［3］項で，熱平衡状態における金属中および半導体中の電子のエネルギー分布について要点を整理しておこう．

フェルミ・ディラックの分布関数——固体中の1個の電子が，エネルギー $\mathcal{E}$ の準位を占める確率 $f(\mathcal{E})$ は，フェルミ・ディラックの分布関数（Fermi-Dirac distribution funtion）

$$f(\mathcal{E})=\frac{1}{1+\exp\left(\dfrac{\mathcal{E}-\mathcal{E}_f}{k_BT}\right)} \qquad (2\cdot1)$$

で与えられる．ここで，T は絶対温度，k_B は**ボルツマン定数**（Boltzmann constant），$\mathcal{E}_f$ は**フェルミエネルギー**（Fermi energy）である．この関数で表される分布を単に**フェルミ分布**（Fermi distribution）と呼ぶ．

この分布関数がもつ意味と金属中の電子分布の様子を明らかにしておく．まず，式（2·1）の関数において，$T=0$ K，すなわち絶対零度のときには，$\mathcal{E}_{f0}$（絶対零度におけるフェルミエネルギーをとくに $\mathcal{E}_{f0}$ と表しておく）より低いエネルギーに対しては $f(\mathcal{E})=1$，$\mathcal{E}_{f0}$ より高いエネルギーに対しては $f(\mathcal{E})=0$ である．これは，**図2·3**（a）に示すように，フェルミエネルギー $\mathcal{E}_{f0}$ よりも低いエネルギーの準位はすべて電子で占められており，$\mathcal{E}_{f0}$ より高いエネルギーの準位はすべて空であることを意味する．図2·2に示した Cu の場合のスクリーンの部分のように，電子はエネルギーの低い準位から順に埋めていき，$\mathcal{E}_{f0}$（図中の一点鎖線）のところでちょうど一杯となっている．

$T\neq0$ K のとき，すなわち有限の温度では，図2·3（b）のように，$\mathcal{E}_f$ より高いエネルギーの準位にも電子が存在するようになり，逆に，$\mathcal{E}_f$ より低いエネルギーでは電子の存在しない準位も現れる．分布関数からわかるように $\mathcal{E}=\mathcal{E}_f$ では $f(\mathcal{E})=1/2$ である．また，$f(-\mathcal{E}+\mathcal{E}_f)=1-f(\mathcal{E}+\mathcal{E}_f)$ であるから，図（c）のように，$\mathcal{E}$ の関数としての $f(\mathcal{E})$ と $1-f(\mathcal{E})$ は，$\mathcal{E}_f$ に対して対称である．絶対零度でのフェルミエネルギー $\mathcal{E}_{f0}$ と有限温度でのフェルミエネルギー $\mathcal{E}_f$ は，一般には等しいとは限らないことに注意してほしい．

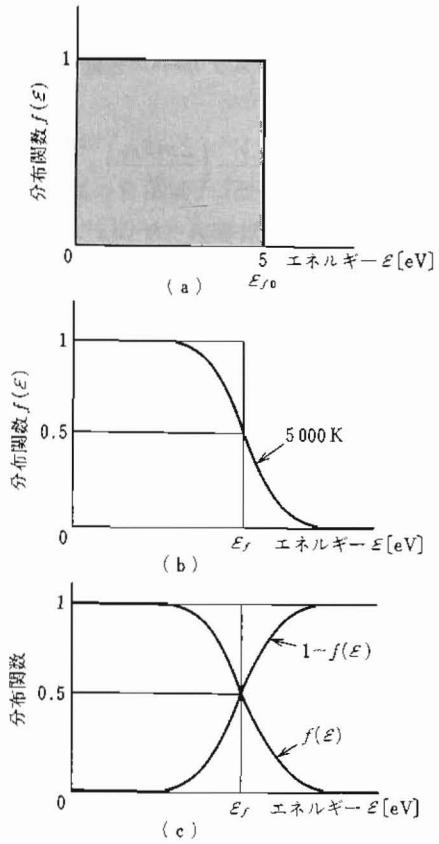


図 2·3（a）絶対零度（$T=0$）におけるフェルミ分布関数．（b）有限の温度におけるフェルミ分布関数．（c）$f(\mathcal{E})$ と $1-f(\mathcal{E})$ は $\mathcal{E}_f$ に対して対称．$\mathcal{E}_f=5$ eV として描いてある．

体積 V の結晶において，エネルギー $\mathcal{E}$ と $\mathcal{E}+d\mathcal{E}$ の間にある状態密度は

$$g(\mathcal{E})d\mathcal{E}=\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\mathcal{E}^{1/2}d\mathcal{E} \qquad (2\cdot2)$$

である（演習問題［1］参照）．ここで，V は体積，m は電子の静止質量，$\hbar$ は**プランク定数**（Planck constant）を 2π で割ったものである．$g(\mathcal{E})$ を**状態密度関数**（density of states function）という．$g(\mathcal{E})$ はエネルギー $\mathcal{E}$ の電子を収容し得る箱の数，$f(\mathcal{E})$ はエネルギー $\mathcal{E}$ の箱に電子が存在する割合と考えられる．したがって，エネルギー $\mathcal{E}$ の電子の数は $g(\mathcal{E})\cdot f(\mathcal{E})$ である．これから，体積 V の中に，全エネルギーにわたって存在する電子の数 N は

$$N=\int_0^\infty g(\mathcal{E})f(\mathcal{E})d\mathcal{E} \qquad (2\cdot3)$$

となる[†4]．これを図2·3と比較して考える．$T=0$ K のときは，**図2·4**(a)のように，$\mathcal{E}\leqq\mathcal{E}_{f0}$ のスクリーンを施した部分に電子が分布する．このとき，式(2·3)の積分は容易で

$$N=\frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m\mathcal{E}_{f0}}{\hbar^2}\right)^{3/2} \qquad (2\cdot4)$$

となる．これより，$\mathcal{E}_{f0}=\hbar^2(3\pi^2N/V)^{2/3}/2m$ が得られる．$\mathcal{E}_{f0}$ の大きさを見積もってみよう．たとえば，通常の金属に近い値として $n=N/V=5\times10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3}$ を考えると，$\mathcal{E}_{f0}=4.9$ eV となる．多くの金属で，フェルミエネルギーは2 eV から10 eV 程度の値をもつ[2]．

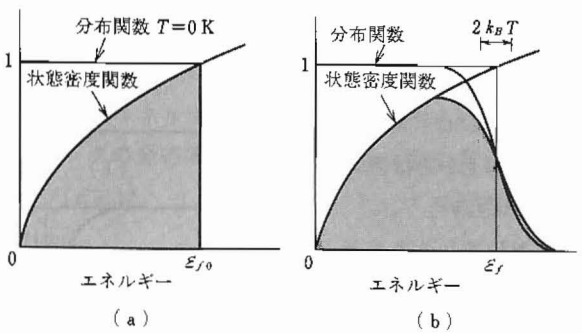


図2·4　(a) 絶対零度における電子のエネルギー分布（スクリーンの部分），(b) 有限温度における電子のエネルギー分布（スクリーンの部分）

$T\neq0$ K のとき，図2·4(b)のような部分に電子が分布する．$T=0$ K の場合に比べて，フェルミエネルギー付近の幅 $2k_BT$ 程度のエネルギー範囲で，電子の分布が広がる．この広がりがフェルミエネルギーに比べて十分に小さい（$k_BT\ll\mathcal{E}_f$）ならば，自由に動き得る（散乱により状態が変わるという意味）電子は，エネルギー $\mathcal{E}_f$ をもつものに限られると近似できる［式(2·94)参照］．式(2·4)の計算から，フェルミエネルギーを5 eV とし，これを $k_BT=\mathcal{E}_f$ から温度に換算すると，約58 000 K もの高温となる．室温の300 K の程度においては，$k_BT\ll\mathcal{E}_f$ が十分良い近似であることがわかる．

†4　許容帯のエネルギーの上限（$\mathcal{E}_{max}$）と下限（$\mathcal{E}_{min}$）があれば，積分範囲は $\mathcal{E}_{max}\geqq\mathcal{E}\geqq\mathcal{E}_{min}$ であるが，ここでは $\infty\geqq\mathcal{E}\geqq0$ とした．

「十分低温」というのは，いまの場合，フェルミエネルギー $\mathcal{E}_f$ が比較の基準である．$\mathcal{E}_f$ の値が物質によって異なることにも注意する必要がある．

［3］ 半導体中の電子の分布

半導体中の電子の（エネルギー）分布も，金属の自由電子系と同様な分布関数(2·1)式と状態密度関数(2·2)式で表される．しかし，半導体中の電子では，1) 自由電子とは異なる質量を考える必要があること，2) 価電子帯と伝導帯とに電子の存在するエネルギー準位が分かれるため，電子の分布が2領域に分かれること，さらに，3) 価電子帯にできた電子の抜け穴がキャリアとして重要な意味をもつこと，の三つの点で異なっている．この項では，半導体における平衡状態での電子の分布が，キャリアの生成と消滅のつり合いの上に成り立っていることを学ぶ．また，半導体の電子現象をより深く理解するためには，運動量空間（$\boldsymbol{k}$ 空間）におけるエネルギー帯構造を知っておかなければならない．

半導体Siでは，価電子帯の準位の数が価電子の数に等しく，そのため，絶対零度では，図2·2で示したように価電子帯の頂上まですき間なく電子で満たされている．価電子の負電荷と内殻の電子の負電荷との和は，原子核の正電荷とつり合って，電気的に中性であることはいうまでもない．

熱や光などによってエネルギーをもらった価電子帯の電子が，伝導帯に上がる（励起される）と，この伝導帯の電子は自由に動き回ることができる．では，電子が抜けた後の価電子帯では何が起こるであろうか．

仮に，完全に充満している価電子帯から，電子が1個だけ励起されたとする．**図2·5**に示すように，負電荷の電子の抜けた後に，正の電荷をもった孔が価電子帯に1個残る．正，負の電荷に分かれるが，半導体全体としては，依然として中性である．この孔の右隣の電子が左に移動して孔に埋まると，その電子の後に正電荷の孔ができる．言い換えると，正電荷の孔が右に移動したことになる．このようにして，正電荷の孔が伝導することができる．これが，**正孔**（positive hole，略してholeと呼ぶことが多い）である．この正孔は，伝導帯の電子とは独立に自由に動くので，新たなキ

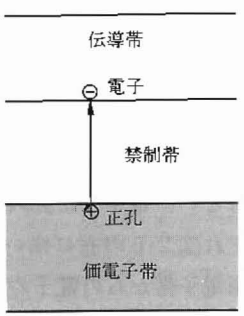


図2·5　価電子帯から電子が1個伝導帯に励起され，価電子帯に正の電荷をもつ孔が1個残る

ャリアとなる．したがって，禁制帯を越えて励起が起こると，電子と正孔の二つのキャリアが生成される．これを，**電子・正孔対**（electron-hole pair）の生成という．固体中の電子がエネルギー $\mathcal{E}$ の準位を占める確率が $f(\mathcal{E})$ であるから，正孔がエネルギー $\mathcal{E}$ の準位を占める確率は $1-f(\mathcal{E})$ であることは容易にわかる．正孔の存在は，ホール効果の実験により確かめることができる（2·1節［5］(b) 参照）．

金属の場合は，多数の電子が原子核の正の電荷によるポテンシャルを遮へいするため，電子は平坦なポテンシャル中を自由に移動する．そのため，金属中の電子は，自由電子とほぼ同様な質量をもつと近似される．しかし，半導体結晶中では，伝導帯の電子は，結晶中の原子や価電子によるポテンシャルの影響を強く受けながら運動する．また，正孔の運動は，伝導帯の電子とは運動の状況が異なる．それぞれ結晶中での運動のしやすさが異なり，あたかも質量の違う粒子のように振る舞う．この質量を，**有効質量**（effective mass）という．有効質量の例を後の表2·1に示す．有効質量については，2·1節［4］(b) でも述べるが，サイクロトロン共鳴の実験からも確かめることができる（2·1節［5］(a) 参照）．

それでは，半導体中の電子と正孔（まとめてキャリアと呼ぶ）のエネルギー分布はどのようになるであろうか．以下では，不純物や欠陥のない**真性半導体**（intrinsic semiconductor）と，不純物や欠陥などにより性質が決まる**外因性半導体**（extrinsic semiconductor）に分けて考える．

（a）真性半導体　図2·6に，半導体の状態密度関数，分布関数，キャリア密度分布を描いてある．分布関数はフェルミ分布である．半導体では，$\mathcal{E}\geqq\mathcal{E}_c$（$\mathcal{E}_c$ は伝導帯の底のエネルギー）のエネルギー範囲に存在する電子と，$\mathcal{E}\leqq\mathcal{E}_v$（$\mathcal{E}_v$ は価電子帯の頂上のエネルギー）のエネルギー範囲に存在する正孔があり，それぞれ図2·6の左のような状態密度関数をもつ．$(\mathcal{E}_c-\mathcal{E}_v)=\mathcal{E}_g$ は禁制帯幅にほかならない．電子と正孔の密度分布は状態密度関数と分布関数の積であるから，それぞれ図2·6の右に描いたような分布となる．真性半導体に存在するキャリアは，価電子帯からの電子の励起によって生成される同数の電子と正孔のみであるから，電子と正孔の密度が常に等しい（先の図2·5は，真性半導体における電子と正孔の生成を表している）．つまり，図2·6の右に表した電子分布の面積と正孔分布の面積が等しい．もし，電子と正孔の状態密度関数が等しければ，$f(\mathcal{E})$ と $1-f(\mathcal{E})$ には図2·3(c) の関係があるから，フェルミエネルギー［**フェルミ準位**（Fermi

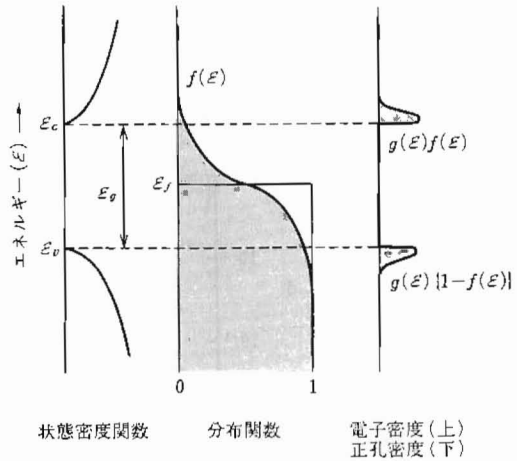


図 2·6　真性半導体におけるキャリア密度のエネルギー分布とフェルミ準位．図2·3や図2·4の場合と異なりエネルギーを縦軸に表してある．

level）ともいう］は禁制帯の中央にあることがわかる．しかし，実際は，状態密度関数（2·2）式の質量を有効質量に置き換えて考える必要があり，電子と正孔の有効質量が異なるため，フェルミ準位の位置は禁制帯の中央よりずれる．

では，上に述べた内容を数式で表すことにより，キャリアの密度とフェルミ準位を計算してみよう．

電子のエネルギー分布は，フェルミ分布に従うから，式（2·1）で表される．しかし，半導体では，多くの場合，このフェルミ分布は，以下のような理由で，**ボルツマン分布**（Boltzmann distribution）で近似できる．前述のように，真性半導体では，フェルミ準位は禁制帯の中央付近にある．さらに，禁制帯が十分広い[†5]場合，伝導帯におけるエネルギーの範囲（$\mathcal{E}\geqq\mathcal{E}_c$）で，式（2·1）の $\exp[(\mathcal{E}-\mathcal{E}_f)/k_BT]$ は非常に大きい[†6]ため

$$f(\mathcal{E})\cong\exp\left(-\frac{\mathcal{E}-\mathcal{E}_f}{k_BT}\right) \tag{2·5}$$

と近似できる．これは，ボルツマン分布にほかならない．図2·7にフェルミ分布

†5　ここでは，k_BT に比べて十分エネルギーが大きい（禁制帯幅が広い）という意味．

†6　たとえば，Si の禁制帯幅を 1.1 eV として，その半分の 0.55 eV が $(\mathcal{E}_c-\mathcal{E}_f)$ に等しいとする．300 K は 0.026 eV に相当するから $(\mathcal{E}_c-\mathcal{E}_f)/k_BT=21$ で，$e^{21}=1.3\times10^9$ となる．

とボルツマン分布を片対数グラフで比較してあるが，$\mathcal{E}_f$ より高いエネルギー側でボルツマン分布に漸近していることがわかる．

また，$(\mathcal{E}-\mathcal{E}_f)/k_BT$ は，価電子帯におけるエネルギーの範囲（$\mathcal{E} \leqq \mathcal{E}_v$）では負で，$\exp[(\mathcal{E}-\mathcal{E}_f)/k_BT]$ は非常に小さいため，正孔の存在確率 $1-f(\mathcal{E})$ は

$$1-f(\mathcal{E}) \cong \exp\left(\frac{\mathcal{E}-\mathcal{E}_f}{k_BT}\right) \tag{2・6}$$

のように，やはりボルツマン分布で近似できる．

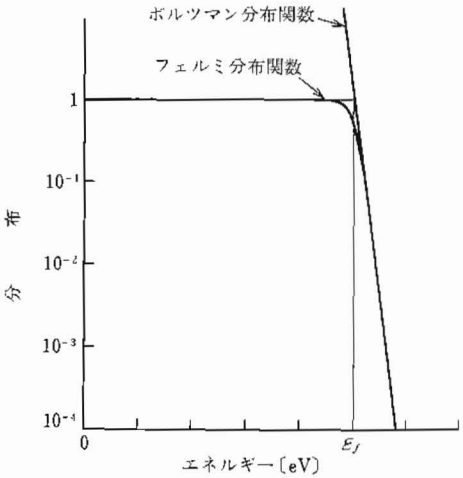


図 2・7　フェルミ分布関数とボルツマン分布関数の片対数表示．$\mathcal{E} \gg (\mathcal{E}_f+k_BT)$ のエネルギー範囲で両関数が重なる．$\mathcal{E}_f=5$ eV，$T=1000$ K．

一方，伝導帯の電子の有効質量[†7] を m_e^*，価電子帯の正孔の有効質量[†7] を m_h^* と置くと，伝導帯の電子に対する状態密度 g_e は

$$g_e=\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}(\mathcal{E}-\mathcal{E}_c)^{1/2} \tag{2・7a}$$

と表される．価電子帯の正孔に対する状態密度 g_h は

$$g_h=\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}(\mathcal{E}_v-\mathcal{E})^{1/2} \tag{2・7b}$$

と表される．

伝導帯の電子は $\infty > \mathcal{E} \geqq \mathcal{E}_c$ のエネルギー範囲[†8]，価電子帯の正孔は $\mathcal{E}_v \geqq \mathcal{E} > -\infty$ のエネルギー範囲[†8] に存在するので，伝導帯の電子の密度 n と価電子帯の正孔の密度 p は，それぞれ

$$n=\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_{\mathcal{E}_c}^{\infty}(\mathcal{E}-\mathcal{E}_c)^{1/2}\exp\left(-\frac{\mathcal{E}-\mathcal{E}_f}{k_BT}\right)d\mathcal{E} \tag{2・8a}$$

†7　厳密には，状態密度有効質量，伝導帯や価電子帯の形が単純な放物面状でない場合には，伝導を考える場合の有効質量と状態密度を考える場合の有効質量が異なる[3]．

†8　伝導帯の上限のエネルギー $\mathcal{E}_{c\max}$ と価電子帯の下限のエネルギー $\mathcal{E}_{v\min}$ を考えるべきであるが，通常 $|\mathcal{E}_{c\max}|$ と $|\mathcal{E}_{v\min}|$ はキャリアの分布するエネルギー範囲に比べて十分大きいので，いずれも ∞ とした．

$$p=\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_{-\infty}^{\mathcal{E}_v}(\mathcal{E}_v-\mathcal{E})^{1/2}\exp\left(\frac{\mathcal{E}-\mathcal{E}_f}{k_BT}\right)d\mathcal{E} \tag{2・8b}$$

となる．

積分を実行すると（演習問題〔3〕参照），式(2・8a) は

$$n=N_c\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_c-\mathcal{E}_f}{k_BT}\right) \tag{2・9a}$$

$$N_c=2\left(\frac{m_e^*k_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \tag{2・9b}$$

また，式(2・8b) は

$$p=N_v\exp\left(\frac{\mathcal{E}_v-\mathcal{E}_f}{k_BT}\right) \tag{2・10a}$$

$$N_v=2\left(\frac{m_h^*k_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \tag{2・10b}$$

となる．ここで，N_c を伝導帯の電子に対する**実効**（または**有効**）**状態密度**（effective density of states），N_v を価電子帯の正孔に対する実効（または有効）状態密度という．式(2・9a, b) と式(2・10a, b) は，ボルツマン分布が適用できる場合には，半導体中の伝導帯の電子と価電子帯の正孔の密度が，不純物の有無にかかわらず，実効状態密度と温度およびフェルミ準位で決まることを示す．

とくに，真性半導体では，$n=p$ であるから，式(2・9a) と式(2・10a) より

$$p=n=n_i=(N_cN_v)^{1/2}\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_g}{2k_BT}\right) \tag{2・11}$$

となる．n_i を**真性キャリア密度**（intrinsic carrier density）という．式(2・11) からわかるように，真性キャリア密度は，温度 T，禁制帯幅 $\mathcal{E}_g$ と，N_c，N_v 中の電子の有効質量 m_e^*，正孔の有効質量 m_h^*，で表される．また，真性キャリア密度は温度の上昇に伴って指数関数的に急激に増えることがわかる．

表 2・1 に，代表的な半導体の室温（300 K）における禁制帯幅を示す．表中の直接，間接の意味については，2・1 節〔3〕(d) 直接遷移と間接遷移の項を見よ．電子と正孔の有効質量も示してある．

また，真性半導体では，式(2・11) と式(2・9a) または式(2・10a) からフェルミ準位 $\mathcal{E}_f$ が

$$\mathcal{E}_f \equiv \mathcal{E}_i=\frac{\mathcal{E}_c+\mathcal{E}_v}{2}+\frac{k_BT}{2}\ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right) \tag{2・12}$$

表 2・1　室温における半導体の禁制帯幅と有効質量の例[4]
（有効質量は状態密度の計算に用いられる値．Si では等価な伝導帯が6個，Ge では4個，GaP では3個あるため N_c をそれぞれ6，4，3倍にする必要がある．禁制帯幅は eV，有効質量は m の単位で表してある．）

半　導　体	禁制帯幅 [eV]	電子の有効質量 [m]	正孔の有効質量 [m]
Si	1.11（間）	0.32	0.59
Ge	0.67（間）	0.22	0.36
GaAs	1.43（直）	0.067	0.52
GaP	2.27（間）	0.68	0.72

間：間接遷移，直：直接遷移，m：自由電子の静止質量

となる．真性半導体のフェルミ準位を**真性フェルミ準位**といい，$\mathcal{E}_i$ と表す．半導体中のエネルギーの基準として用いられることがある．式(2・12)で，$m_e=m_h$ のときは $N_c=N_v$ であるから，フェルミ準位は禁制帯の中央にある．一般には，$N_c<N_v$ であるから，フェルミ準位は中央より上にある．ただし，通常は $(\mathcal{E}_c+\mathcal{E}_v)/2$ が $(k_BT/2)\cdot\ln(N_v/N_c)$ に比べて十分大きい．また，フェルミ準位は温度とともに上にあがることがわかる．

式(2・9a)で $\mathcal{E}_f=\mathcal{E}_i$ と置くと，n_i は

$$n_i=N_c\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_c-\mathcal{E}_i}{k_BT}\right) \qquad (2\cdot13\mathrm{a})$$

と表すこともでき，同様に，式(2・10a)から

$$n_i=N_v\exp\left(\frac{\mathcal{E}_v-\mathcal{E}_i}{k_BT}\right) \qquad (2\cdot13\mathrm{b})$$

と表すこともできる（演習問題[5]参照）．

$\mathcal{E}_f\neq\mathcal{E}_i$（真性半導体でない）とき，式(2・9a)と式(2・10a)は n_i と $\mathcal{E}_i$ を用いて，それぞれ

$$n=n_i\exp\left(\frac{\mathcal{E}_f-\mathcal{E}_i}{k_BT}\right) \qquad (2\cdot14\mathrm{a})$$

$$p=n_i\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_f-\mathcal{E}_i}{k_BT}\right) \qquad (2\cdot14\mathrm{b})$$

と表すことができる（演習問題[6]参照）．

(b)　外因性半導体　真性半導体に，電子や正孔を供給する不純物や捕獲する不純物が加えられると，半導体のキャリア分布の様子が変わる．精密に制御性良く任意の量だけ不純物を加えられることが，2・2節以降で述べるように，半

導体を利用する上で本質的に重要である．

シリコンを例にとって説明しよう．IV族元素のシリコン（Si）結晶に，V族元素のりん（P）やひ素（As），アンチモン（Sb）などを加え［**不純物の添加**（impurity doping）という］，結晶の原子の位置（格子点という）にあるSiの一部を置き換えたとする．IV族元素（Si）の4個の価電子で共有結合が構成されているところに，5個の価電子をもつV族元素が加わるため，ここでは過剰の電子が1個存在する［図2・8(a)］．この電子は共有結合に加わらないため，容易に束縛から解放され，伝導電子となる．Siの共有結合による電子を解放するに必要な最小のエネルギー（すなわち，禁制帯幅のエネルギー）は1.1 eVであるが，Si中のPの電子やAsの電子は，それぞれ，0.044 eVと0.049 eVのエネルギー（$\Delta\mathcal{E}_d$）で解放される．$\Delta\mathcal{E}_d$ を束縛エネルギーという．このような，電子を供給する不純物[†9]を**ドナー**（donor，寄贈するもの）という．1個の電子を解放した後のドナーは正（$+e$）に帯電しているが，これは結晶中を動くことはできないので，正孔のようなキャリアとはならない．したがって，ドナーの添加によって，キャリアとしては電子のみが増え，電子の密度のほうが正孔の密度より高い半導体となる．より多いほうのキャリアを**多数キャリア**（majority carrier）といい，少ないほうを**少数キャリア**（minority carrier）という．ドナーのエネルギー準位をエネルギー帯構造の図中に表せば，図2・8(b)のように，伝導帯の底から $\Delta\mathcal{E}_d$ だけ下の禁制帯中にある．

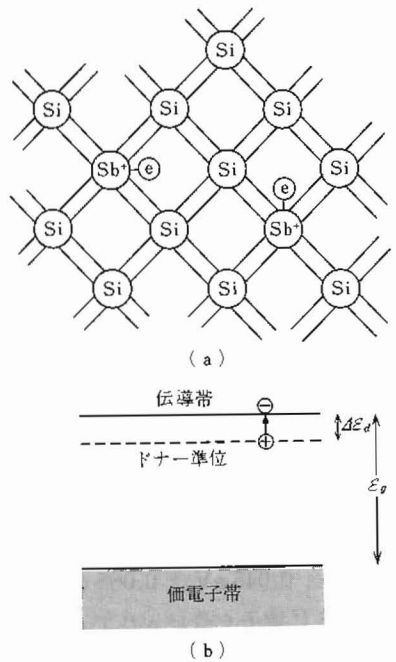


図 2・8　(a) IV族元素Siの結晶にV族元素のSbが加わるとSb 1個につき電子が1個余る．(b) ドナー準位は伝導帯の下，禁制帯中にある．ドナーの電子は $\Delta\mathcal{E}_d$ のエネルギーをもらうことにより伝導帯に上がることができる．

†9　電子を供給するものであれば，必ずしも不純物原子でなく結晶の欠陥でもドナーと呼ばれる．後のアクセプタでも同様である．

$\Delta\mathcal{E}_d$ が小さいドナー（浅いドナーという）では，比誘電率 ε_r の媒質中にある正の電荷の周りを有効質量 m_e^* の電子が回っていて，ちょうど水素原子のように表すことができる．これを**水素原子モデル**（hydrogen atom model）という．このモデルによれば，主量子数 $n=1$ の電子の軌道半径は

$$r=\frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\hbar^2}{m_e^* e^2} \tag{2・15}$$

である．ここで，ε_0 は真空の誘電率である．水素原子では，$\varepsilon_r=1$，$m_e^*=m$ であるから，主量子数 $n=1$ の電子の軌道半径は 0.53 Å である．Si に近い値として $\varepsilon_r=10$，$m_e^*=0.3m$ を用いると，ドナーに束縛されている電子では 18 Å の半径となる．Si 結晶の原子間隔が約 2.3 Å であるから，その 7 倍以上の半径で電子はドナーの周りを軌道運動している．

他方，III 族元素のほう素（B）やガリウム（Ga）を添加すると，価電子を 3 個もつ元素が Si を置換するので，V 族元素の場合とは逆に，この結合では**図 2・9**（a）のように電子が 1 個不足する．そのため，ほかの共有結合を作っている電子を奪い取ることができる．すなわち，正孔を作ることができる．Si 中の B や Ga が正孔を作るためのエネルギーは，それぞれ，0.045 eV と 0.065 eV である．このように電子を受け入れて正孔を作る不純物を**アクセプタ**（acceptor，受容するもの）という．アクセプタは，図 2・9（b）のように，価電子帯の上，禁制帯中にエネルギー準位を形成する．正孔を作った（電子を受け入れた後の）アクセプタは，負に帯電している．これも，結晶中を動くことはできないので，アクセプタの添加によって，キャリアとしては正孔のみが増える．

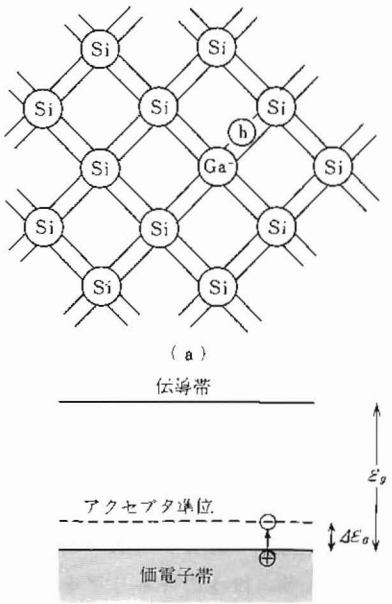


図 2・9　（a）IV 族元素 Si の結晶に III 族元素の Ga が加わると Ga 1 個につき電子が 1 個不足する．（b）アクセプタ準位は価電子帯の上，禁制帯中にある．価電子帯の電子は $\Delta\mathcal{E}_a$ のエネルギーをもらうことによりアクセプタ準位に上がり，価電子帯に正孔を作ることができる．

真性半導体では，電子と正孔の密度は常に等しいが，前に述べたように，ドナーやアクセプタの添加により，電子が正孔より多い半導体や，正孔が電子より多い半導体を作ることができる．前者を **n 形半導体**（n-type semiconductor）といい，後者を **p 形半導体**（p-type semiconductor）という．同一材料（たとえば Si）で p 形も n 形も作ることができることが，半導体をデバイスに応用する上で本質的な重要さをもつことを 2・2 節で示す．

では，前に述べた n 形半導体と p 形半導体におけるキャリア分布を，室温付近を例にとって数式で表してみよう．

電子密度を n，正孔密度を p，ドナー密度を N_d，アクセプタ密度を N_a とする．さらに，電子を放出しているドナー（正に帯電しているイオン化ドナー）の密度を N_d^+，電子を捕獲しているアクセプタ（負に帯電しているイオン化アクセプタ）の密度を N_a^- とする．中性条件から

$$n+N_a^-=p+N_d^+ \tag{2・16}$$

となる．n，p，N_a^-，N_d^+ を半導体の物性定数を用いた数式で表すことができれば，式（2・16）から，キャリア密度とフェルミ準位の位置を決定することができる．

n と p についてもう少し考察しよう．真性半導体の項で求めた式（2・9 a）と式（2・10 a）は，フェルミ準位の位置が伝導帯の底や価電子帯の頂上から十分離れていれば，不純物の有無にかかわらず，n や p の値がフェルミ準位の位置と実効状態密度で決まることを表している．

式（2・9 a）と式（2・10 a）の積は

$$pn=N_cN_v\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_g}{k_BT}\right)=n_i^2 \tag{2・17}$$

となり，この関係，$pn=n_i^2$ は，同一半導体（つまり，$\mathcal{E}_g$，N_c，N_v が同一）であれば，フェルミ準位の位置にかかわりなく，すなわち，不純物の種類と密度にかかわりなく成り立つ．

式（2・16）と式（2・17）から，p，n，$\mathcal{E}_f$ は求められるが，ここでは，室温付近でよくある例として，不純物がすべてイオン化している場合を考える．

不純物はすべてイオン化しているため，$N_d=N_d^+$ および $N_a=N_a^-$ である．したがって，式（2・16）は

$$n+N_a=p+N_d \tag{2・18}$$

となり，この式と $np=n_i^2$ から，n と p は

$$n=\frac{N_d-N_a}{2}+\sqrt{\left(\frac{N_d-N_a}{2}\right)^2+n_i^2} \qquad (2\cdot19\,\mathrm{a})$$

$$p=\frac{N_a-N_d}{2}+\sqrt{\left(\frac{N_a-N_d}{2}\right)^2+n_i^2} \qquad (2\cdot19\,\mathrm{b})$$

と書き表すことができる．

式 (2·19 a, b) で $N_d=N_a$ であれば $n=p=n_i$ となり，ドナーもアクセプタも存在するにもかかわらず，真性半導体と同じキャリア密度となる．また，式 (2·19 a, b) で N_d と N_a の差が小さいほどキャリア密度が低い．このようにドナー（または，アクセプタ）の供給するキャリアをアクセプタ（または，ドナー）が相殺することを**不純物補償** (impurity compensation) という．

n 形半導体で，$N_d-N_a \gg 2n_i$，かつ $N_d \gg N_a$ のとき，式 (2·19 a) は

$$n \cong N_d \qquad (2\cdot20\,\mathrm{a})$$

となり，伝導帯の電子密度は，ドナー密度で決まることがわかる．この式と式 (2·17) から

$$p \cong \frac{n_i^2}{N_d} \qquad (2\cdot20\,\mathrm{b})$$

である．ドナー密度が高いほど，正孔密度が低いことがこの式に表されている．

$n=N_d$ のとき式 (2·9 a) から

$$\mathcal{E}_c-\mathcal{E}_f=k_BT\ln\left(\frac{N_c}{N_d}\right) \qquad (2\cdot21)$$

が得られる†10．

同様にして，p 形半導体で不純物はすべてイオン化しており，$N_a-N_d \gg 2n_i$，かつ $N_a \gg N_d$ のとき，式 (2·19 b) と式 (2·17) から

$$p \cong N_a \qquad (2\cdot22\,\mathrm{a})$$

†10　不純物密度を増やすと，フェルミ準位はやがて各許容帯の上下端に接し，さらには許容帯の中に入り込む．ちょうど金属における許容帯とフェルミ準位の関係と同様であり，このような状態の半導体は，**縮退** (degenerate) しているといわれる．縮退していると，キャリアの分布関数にボルツマン分布を適用できず，フェルミ・ディラック分布関数を用いる必要がある．キャリア密度が十分高い場合の n 形を n^+，p 形を p^+ と表すことがある．

$$n \cong \frac{n_i^2}{N_a} \qquad (2\cdot22\,\mathrm{b})$$

であり，$p=N_a$ のとき式 (2·9 b) から

$$\mathcal{E}_f-\mathcal{E}_v=k_BT\ln\left(\frac{N_v}{N_a}\right) \qquad (2\cdot23)$$

が得られる†10．

式 (2·21) と式 (2·13 a) を用いれば

$$\mathcal{E}_f-\mathcal{E}_i=k_BT\ln\left(\frac{N_d}{n_i}\right) \qquad (2\cdot\mathrm{A})$$

となり，n 形半導体では $N_d>n_i$ であるから［式 (2·A) は $N_d \gg n_i$ のとき成り立つ］，フェルミ準位はドナー密度の増加とともに，真性フェルミ準位からの距離が広がり，伝導帯のほうへ上昇することがわかる．

同様に，式 (2·23) と式 (2·13 b) を用いれば

$$\mathcal{E}_i-\mathcal{E}_f=k_BT\ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right) \qquad (2\cdot\mathrm{B})$$

となり，p 形半導体ではアクセプタ密度の増加とともに，フェルミ準位は価電子帯のほうへ下がることがわかる．

キャリア密度の温度依存性

任意の温度におけるキャリア密度の温度依存性を n 形半導体を例にして考えてみよう．まず，$N_d>N_a$ である．温度 0 K では，ドナーの電子はエネルギーの低いアクセプタに落ちるため，ドナーには N_d-N_a の電子が残る．すなわち，$N_d^+=N_a$ である．温度の上昇とともに，このドナーの電子が伝導帯に励起され始める．価電子帯からのキャリアの供給は無視できる温度範囲で考えてみよう．このとき $p=0$ であり，結局，式 (2·18) は

$$n=N_d^+-N_a \qquad (2\cdot24)$$

となる ($N_a=N_a^-$)．

さて，ドナーのエネルギー準位を $\mathcal{E}_d$ とすると，温度 T においてドナーに捕えられた電子の密度 $n_d=N_d-N_d^+$ は

$$n_d=\frac{N_d}{1+\dfrac{1}{g}\exp[(\mathcal{E}_d-\mathcal{E}_f)/k_BT]} \qquad (2\cdot25)$$

である[5]．g はドナー準位の縮退度（同じエネルギーをもつドナー状態の数）を表す．キャリアの分布がボルツマン分布で表されるとき，伝導帯の自由電子密度 n は式 (2·9) で表されるから，式 (2·9)，式 (2·24)，式 (2·25) から $\mathcal{E}_f$ を消去して整理すると

$$\frac{n(n+N_a)}{N_d-N_a-n}=\frac{1}{g}N_c\exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{E}_d}{k_BT}\right) \qquad (2\cdot26)$$

となる．$\Delta\mathcal{E}_d=\mathcal{E}_c-\mathcal{E}_d$ で，これは伝導帯の底から見たドナー準位の深さであるから，図 2·8 (b) の $\Delta\mathcal{E}_d$ に相当する．

$N_a\cong 0$ とし，自由電子密度が低い $n\ll N_d$ の領域では，式 (2·26) は

$$n=\sqrt{\frac{1}{g}N_dN_c}\cdot\exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{E}_d}{2k_BT}\right) \qquad (2\cdot 27)$$

となる．これから，n の温度依存性は，片対数表示すると勾配が $-\Delta\mathcal{E}_d/2$ に比例することがわかる（N_c の温度依存性は無視した）．このように不純物によってキャリア密度の温度依存性が支配される領域を**不純物領域**と呼ぶ．

不純物がすべてイオン化している場合は，式 (2·19)～式 (2·22) のように表される．この領域を**出払い領域**（または，**飽和領域**）と呼ぶ．さらに温度が上昇すると，価電子帯からの励起が支配的になり，自由電子密度は真性キャリア密度に近づく（**真性領域**）．

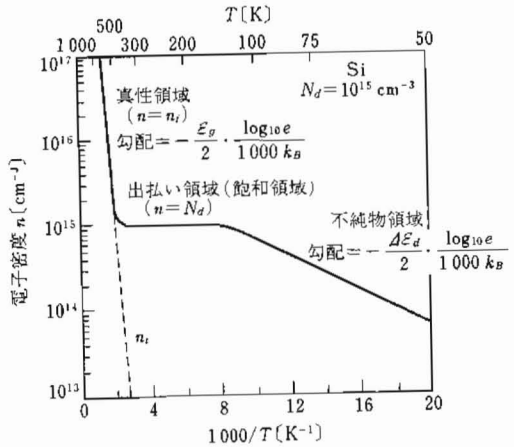
不純物領域のフェルミ準位も式 (2·24) より求められる．式 (2·9) と式 (2·25) を式 (2·24) に代入して n と N_d^+ を消去すればよい．0 K では，電子が存在するのはドナー準位のみであるから，フェルミ準位はドナー準位に一致する．出払い領域のフェルミ準位は式 (2·21)，式 (2·23) に示した．出払い領域から温度の上昇とともに，n は n_i に近づくため，式 (2·14 a) から $(\mathcal{E}_f-\mathcal{E}_i)/k_BT$ は 0 に近づく．すなわち，$\mathcal{E}_f$ が $\mathcal{E}_i$ に近づく．真性領域（$n=n_i$）では，$\mathcal{E}_f$ は真性フェルミ準位 $\mathcal{E}_i$ に一致する．

p 形の半導体の場合は，式 (2·26) で，n と p，N_d と N_a，$\Delta\mathcal{E}_d$ と $\Delta\mathcal{E}_a$，N_c と N_v をそれぞれ置き換えればよい．g の値も異なる．

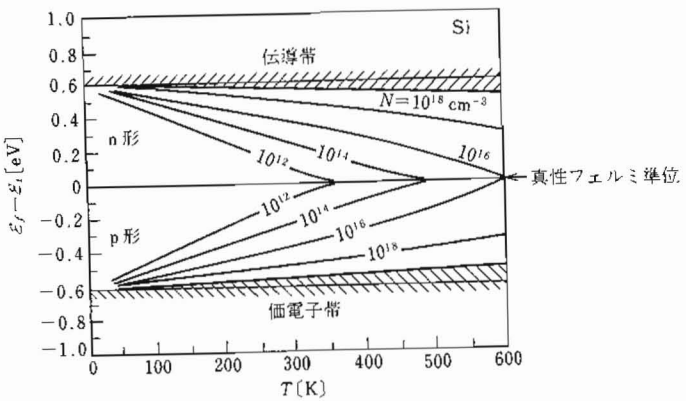
以上に述べた内容をまとめると，**図 2·10** のようになる[6]．図 (a) が n 形半導体において $N_a=0$ のときの電子密度の温度依存性で，図 (b) が n 形半導体と p 形半導体におけるフェルミ準位の温度依存性である．

（c）キャリアの生成と再結合　これまでの説明では，キャリアは熱エネルギーによって，価電子帯やドナー，アクセプタから生成され，そのままキャリアの分布として各エネルギー帯に存在するように考えてきた．しかし，生成された電子・正孔対は，お互いに出会って結合し消滅する［結合して元の状態に戻るので**再結合** (recombination) という］ものもあるし，再結合によって発生したエネルギーを価電子帯中のほかの電子に与えて電子・正孔対を生成する過程もある．半導体の原子の振動と衝突してエネルギーのやりとりをしている過程もある．ドナーに捕獲されている電子は伝導帯に励起されるが，逆に伝導帯の電子がドナーの準位に捕獲される過程もある．このように，熱平衡状態でも，個々の電子，正孔の動きを追いかけると，励起と結合の絶え間ない繰返しが行われているのであ

るが，時間で平均すると，これらの過程の結果，本項 (a) と (b) で述べたようなエネルギーの分布で安定しているのである．



（a）



（b）

図 2·10　（a）n 形半導体（かつ $N_d\cong 0$）における電子密度の温度依存性．一般に図のように 3 領域がある．不純物領域ではドナーから供給される電子が温度とともに増加し，やがてすべて供給し尽くして出払い領域となる．式 (2·20) は出払い領域に対応する．さらに高温になると真性キャリアが支配的である真性領域となる．横軸を温度の逆数，縦軸を片対数で表示してあるのは，電子密度が式 (2·11) や式 (2·27) のような指数関数で表されるからである．対数の底の変換に注意．（b）フェルミ準位の温度依存性．不純物密度をパラメータにとってある．高温になると真性フェルミ準位に一致することは，図（a）で高温になると真性領域に入ることに対応する．