

13:00になったらWebclassで出席登録してください。
13:05から開始します。

半導体理工学

授業予定

1. ガイダンス
2. 半導体の歴史
3. 半導体の作製方法(1)
4. 半導体の作製方法(2)
5. 半導体の種類(1)
6. 半導体の種類(2)
7. バンド理論、半導体の電気的性質
8. 半導体の電気的性質
9. 半導体の電気伝導(1)
10. 半導体の電気伝導(2)
11. pn接合の理論(1) (pn接合)
12. pn接合の理論(2) (電流-電圧特性)
13. pn接合の理論(3) (空乏層容量、降伏)
14. 試験とまとめ

※変更の可能性有

半導体の種類(1)

①元素半導体

②化合物半導体

■半導体が応用製品で求められる条件

- 1) 適当なバンドギャップを有する(動作電圧)。
- 2) 物理・化学的に安定(信頼性)。
- 3) 高純度単結晶が育成可能(信頼性、歩留まり)。
- 4) 不純物添加が可能(電気的性質の制御)。

等々が必要となる。

GeやSiのような単体元素の他に化合物もある。

Ge ✓ → 0.07eV

表 8.1 元素半導体と無機化合物半導体の例

	材 料 (用 途)
元 素	Si (ダイオード, トランジスタ, 太陽電池), Ge (ダイオード, トランジスタ), Se (光電池, 電子写真, 整流素子)
酸 化 物	Cu ₂ O (整流器), ZnO (電子写真), BaO (熱陰極), NiO (感温素子), SnO ₂ (ネサ膜), Sb ₂ O ₃
硫 化 物	Ag ₂ S, ZnS (発光体), CdS (光伝導, 超音波増幅), PbS (光伝導), Bi ₂ S ₃ , Sb ₂ S ₃ (ビディヨン), GeS, HgS
セ レ ン 化 物	CdSe (光伝導), ZnSe, PbSe (光伝導), Sb ₂ Se ₃ , Bi ₂ Se ₃ , SnSe, In ₂ Se ₃ , HgSe
テ ル ル 化 物	CdTe, ZnTe, PbTe (光伝導), CuTe, Bi ₂ Te ₃ (熱電素子), In ₂ Te ₃ , HgTe
ア ン チ モ ン 化 合 物	ZnSb, CdSb, Mg ₃ Sb ₂ , Cs ₃ Sb (光電陰極), AlSb, GaSb, InSb (ホール発電器, 光伝導)
砒 素 化 合 物	AlAs, GaAs (ダイオード, レーザ), InAs
磷 化 合 物	GaP (ダイオード, レーザ), InP

■元素半導体

金 属

半 導 体

非 金 属

(* ランタニド元素)

(** アクチニド元素)

Ia																		0
H																	He	
1	IIa											IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	2	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	4											5	6	7	8	9	10	
Na	Mg	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII				Ib	IIb	Al	Si	P	S	Cl	A
11	12												13	14	15	16	17	18
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Cs	Ba	La~Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
55	56	57~71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
Fr	Ra	Ac~U																
87	88	89~92																

図 8.1 元 素 の 周 期 律 表

■ IV B族(Ge、Si等)

原子の最外殻電子配置: $s^2p^2 \rightarrow$ 固体(結晶): sp^3

- s 軌道と p 軌道とが混じりあって混成軌道を作る。
- sp^3 の混成軌道である4本の共有結合が四面体の頂点方向へ伸びて強く結合。

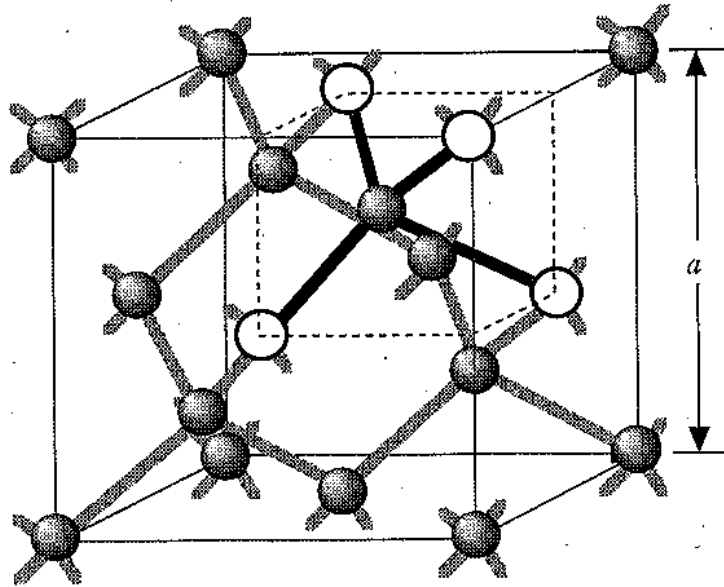
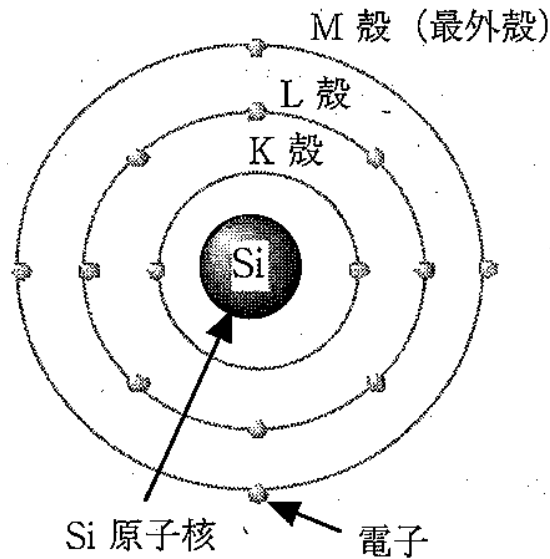
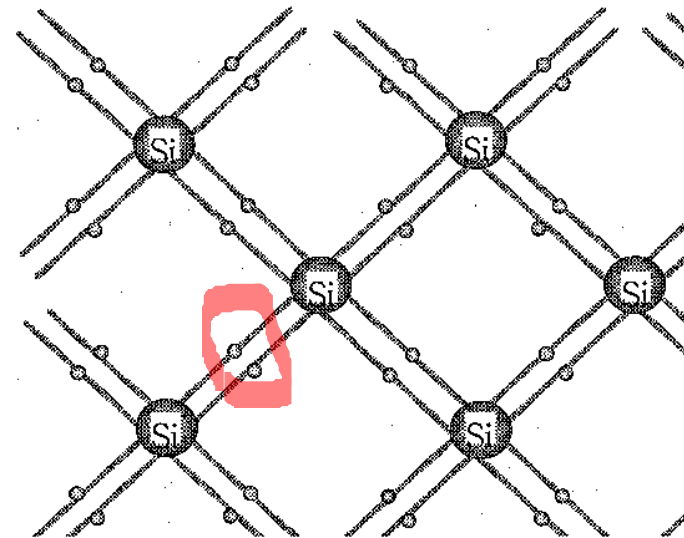


図 2.2 Si の結晶構造



(a) 原子模型





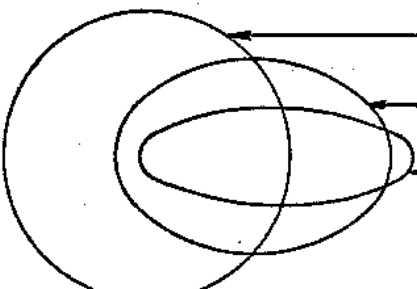
(b) 共有結合の様子

図 2.3 Si の原子模型と共有結合の様子

■電子軌道と量子数

- 1) 主量子数: $n=1, 2, 3, \dots$ $\rightarrow n$ 個
- 2) 方位量子数: $l=1, 2, 3, \dots, (n-1)$ $\rightarrow n$ 個
- 3) 磁気量子数: $m_l=-l, -(l-1), \dots, 0, \dots, l \rightarrow (2l+1)$ 個
- 4) スピン量子数: $m_s=\left(\frac{1}{2}\right), \left(-\frac{1}{2}\right)$ $\rightarrow 2$ 個

表 4.2 量子数と量子状態

主量子数 (n)	方位量子数 ($0 \leq l \leq n-1$)
1	 $\left\{ \begin{array}{l} n=1 \\ l=0 \end{array} \right.$
2	 $\left\{ \begin{array}{l} n=2 \\ l=0 \\ n=2 \\ l=1 \end{array} \right.$
3	 $\left\{ \begin{array}{l} n=3 \\ l=0 \\ n=3 \\ l=1 \\ n=3 \\ l=2 \end{array} \right.$

殻	量子数				量子状態 の 名 称	量子状態 の 数
	n	l	m_l	m_s		
K	1	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	1s	2
L	2	0	0		2s	2
	2	1	-1 0 $+1$		2p	6
M	3	0	0		3s	2
	3	1	-1 0 $+1$		3p	6
	3	2	-2 -1 0 $+1$ $+2$		3d	10

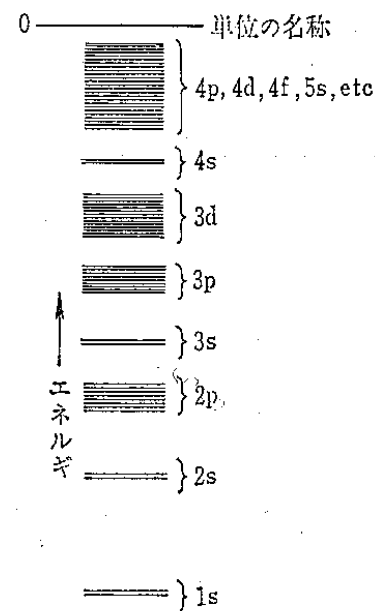
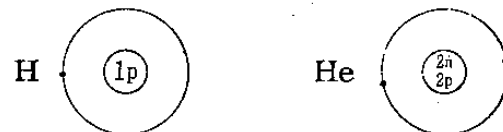


図 4.4 エネルギー準位図

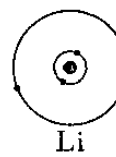
表 1.1 元素の核外電子配置表

X線記号 分光記号 元素記号 原子番号		K	L	M	N	O	P	Q
		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s

水素	H	1	1					
ヘリウム	He	2	2					



ヘリウム	2							
リチウム	Li	3	2	1				
ベリリウム	Be	4	2	2				
硼	B	5	2	2	1			
炭素	C	6	2	2	2			
窒素	N	7	2	2	3			
酸素	O	8	2	2	4			
フッ素	F	9	2	2	5			
ネオン	Ne	10	2	2	6			

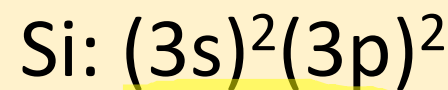
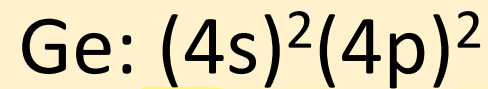


ネオン	2	2	6					
ナトリウム	Na	11	2	2	6	1		
マグネシウム	Mg	12	2	2	6	2		
アルミニウム	Al	13	2	2	6	2	1	
シリコン	Si	14	2	2	6	2	2	
リン	P	15	2	2	6	2	3	
硫黄	S	16	2	2	6	2	4	
塩素	Cl	17	2	2	6	2	5	
アールゴ	A	18	2	2	6	2	6	

アールゴ	2	2	6	2	6			
------	---	---	---	---	---	--	--	--

X線記号 分光記号 元素記号 原子番号		K	L	M	N	
		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	
元素名						
ガリウム	Ga	31	2	2 6	2 6 10	2 1
ゲルマニウム	Ge	32	2	2 6	2 6 10	2 2
砒素	As	33	2	2 6	2 6 10	2 3
セレン	Se	34	2	2 6	2 6 10	2 4
臭素	Br	35	2	2 6	2 6 10	2 5
クリプトン	Kr	36	2	2 6	2 6 10	2 6
クリプトン			2	2 6	2 6 10	2 6

Ge: (4s)²(4p)²

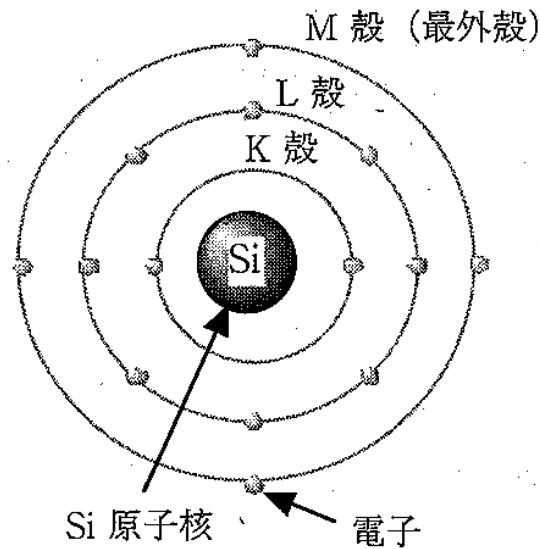


■ IV B族(Ge、Si等)

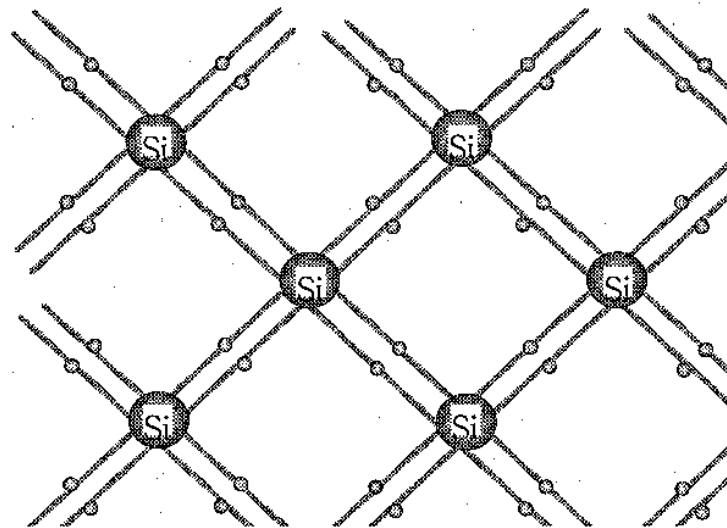
Siの最外殻電子配置: $(3s)^2(3p)^2 \rightarrow$ 固体(結晶): $(3s)^1(3p)^3$

Geの最外殻電子配置: $(4s)^2(4p)^2 \rightarrow$ 固体(結晶): $(4s)^1(4p)^3$

- s軌道とp軌道とが混じりあって混成軌道を作る。
- sp^3 の混成軌道である4本の共有結合が四面体の頂点方向へ伸びて強く結合。



(a) 原子模型



(b) 共有結合の様子

図 2.3 Si の原子模型と共有結合の様子

■ VB族(As、Sb等)

Asの最外殻電子配置: $(4s)^2(4p)^3$

- 2個のs電子は孤立電子対→結合に寄与しない。
- 3個のp電子は隣接原子のp軌道と共有結合を作る。

X線記号 分光記号 元素記号 原子番号			K	L	M	N
			1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f
元素名						
ガリウム	Ga	31	2	2 6	2 6 10	2 1
ゲルマニウム	Ge	32	2	2 6	2 6 10	2 2
砒素	As	33	2	2 6	2 6 10	2 3
セレンウム	Se	34	2	2 6	2 6 10	2 4
臭素	Br	35	2	2 6	2 6 10	2 5
クリプトン	Kr	36	2	2 6	2 6 10	2 6
クリプトンコア			2	2 6	2 6 10	2 6

■ VIB族(Se、Te等)

Seの最外殻電子配置: $(4s)^2(4p)^4$

- 2個のp電子が共有結合を作る。
- 残りの電子は不対電子対を作る。



元素半導体＝共有結晶

■ 共有結合の特徴

- 最外殻のs電子とp電子（混成軌道）、もしくはp電子だけで形成される。
- 共有結合の相手先の電子を含めて考えると各原子のs軌道、p軌道は閉殻を作る。

（例）IVB族原子の場合：
原子1個の電子は sp^3 だが、
最隣接の4個の原子から1
個ずつ電子をもらって、
 s^2p^6 の閉殻となっている。

表 4.2 量子数と量子状態

殻	量子数				量子状態 の 名称	量子状態 の 数
	n	l	m_l	m_s		
K	1	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	1 s	2
L	2	0	0		2 s	2
	2	1	$\begin{matrix} -1 \\ 0 \\ +1 \end{matrix}$		2 p	6
M	3	0	0		3 s	2
	3	1	$\begin{matrix} -1 \\ 0 \\ +1 \end{matrix}$		3 p	6
	3	2	$\begin{matrix} -2 \\ -1 \\ 0 \\ +1 \\ +2 \end{matrix}$		3 d	10

■ 共有結晶はなぜ半導体になるのか？

- 共有結合では原子同士の波動関数の重なり合いが大きい。
→許容エネルギー帯の幅が広がる。

すなわち、

- 逆向のスピンのもつ2個の電子が結合に寄与。
- 許容帯は価電子帯となる。
- それよりエネルギーの高いバンドは伝導帯となる。

原子同士の波動関数の重なりが大きい



許容帯が広がる、すなわちバンドギャップが小さくなる



半導体となる

※結晶構造が同じでも、バンドギャップが大きければ絶縁体！

■化合物半導体

半導体になるための経験則 (Mooser & Pearson)

- ① 共有結合を有する元素はIVB～VIIB族元素を含む。
- ② IVB～VIIB族元素の周りの結合は共有結合性が高く、イオン性が低いこと(電気陰性度の差 $|x_A - x_B| < 1$)。
- ③ 分子式中の価電子数が以下を満たす。

$$\frac{N_e}{N_a} + b = 8$$

N_e : 1モル当たりの価電子数

N_a : IVB～VIIB族元素1モル当たりの原子数

b : 1モル中の共有結合の数

表 8.2 2元化合物半導体の分類とその代表例

分 類	代 表 例
IV _b —IV _b	GeSi, SiC
III _b —V _b	Al, Ga, In と P, As, Sb との間の化合物
II _b —VI _b	Zn, Cd, Hg などと S, Se, Te, O などとの間の化合物
I _b —VII _b	Li, Na, K, Cu, Ag などと F, Cl, Br, I などとの間の化合物
V _b —VI _b	Bi ₂ Te ₃ , Bi ₂ S ₃ , Sb ₂ S ₃
IV _b —VI _b	PbS, PbSe, PbTe, SiTe, SnSe, GeTe, GeSe, GeS
III _b —VI _b	GaTe, In ₂ Te ₃ , In ₂ Se ₃
II _b —IV _b	Mg ₂ Si, Mg ₂ Ge, Mg ₃ Sn, Mg ₂ Pb, CaSi ₂
II _b —V _b	ZnSb, CdSb, ZnAs ₂ , CdAs ₂ , Mg ₃ Sb ₂
I _b —V _b	Cs ₃ Sb
I _b —VI _b	AgS, Ag ₂ S, CuS, Cu ₂ S, CuTe, Cu ₂ Te, Cu ₂ O

※2元化合物が主である。

理由：構成元素が多いと構造が複雑となり、

- 理想的な単結晶作製
- 化学量論比の実現

が難しい。

AB形2元化合物(陽性元素と陰性元素の組合せ)
例えば、



イオン結合性

共有結合性

■ イオン結晶 (KCl):

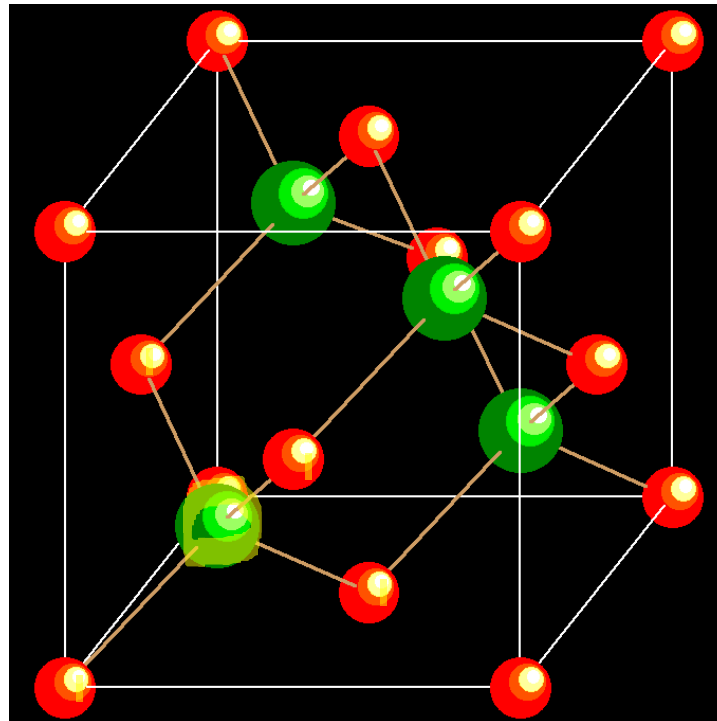
エネルギーバンドは同種イオンの波動関数が重なり合っている。



- 許容帯幅は非常に小さく、
- 禁止帯幅は非常に大きい (KCl: 9.5eV、NaCl: 9.7eV)

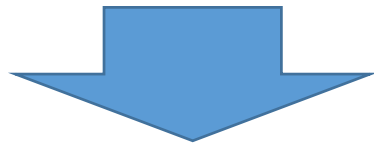


- II B—IV B族化合物
- 結晶構造：閃亜鉛鉱型
 - ダイヤモンド構造の各原子を1個おきにZnもしくはSで置きかえたもの。
 - 各原子は4個の相手方原子によって四面体的に囲まれている。



■出来る結晶

- 直観的には、 Zn^{2+} と S^{2-} から成るイオン結晶
- $\text{Zn}(4s^2)$ 、 $\text{S}(3s^23p^4)$ は最外殻電子配置をとる。
 - 電子が2個SからZnに移って、
 - $\text{Zn}: 4s4p^3$ 、 $\text{S}: 3s3p^3$ の電子配置を取ると、
 - 両者間には sp^3 の混成軌道による共有結合が出来て、互いに四面体的な配置で結合する
 - ➡ 閃亜鉛鉱型構造をとることに繋がる



共有結合結晶：イオン結合結晶 $\approx 40:60$

※その他のⅡB－ⅣB化合物も同様な性質を持つ。

■エネルギー帯

イオン結晶の方:

- 価電子帯: S^{2-} の 3p 帯
- 伝導帯: Zn^{+} (Zn^{2+} に電子を1個付加した状態) の 4s 帯

共有結晶の方:

- 価電子帯: sp^3 混成軌道で共有結合している電子が作るバンド
- 伝導帯: その電子が共有結合から離れて自由に動き回っている状態に対応するバンド

両者が共存しているから、

許容帯: 純粋なイオン結晶よりも広くなる。

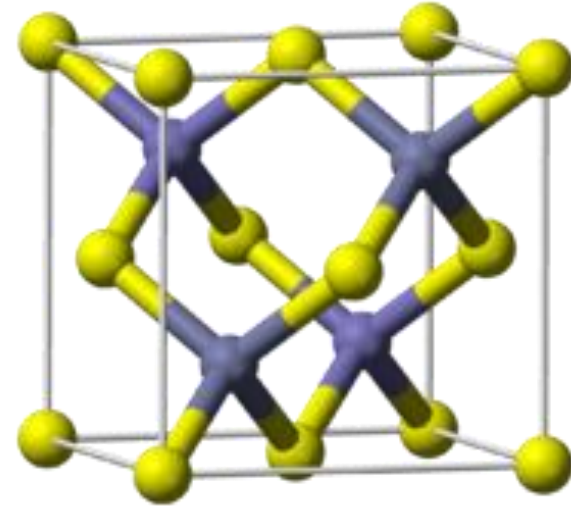
禁止帯: 狭くなる。



ZnSはバンドギャップ 3.7eV の半導体に！

■ $\text{KCl} \rightarrow \text{ZnS} \rightarrow \text{GaP} \rightarrow \text{Ge}$

- III B – IV B 族の化合物。
- 閃亜鉛鉱型の結晶構造。
- II B – IV B 族化合物 (ZnS) より共有結合性の割合が大きくなる。
(GaP は共有結合約 70%)。
- sp^3 混成軌道による共有結合。
- バンドギャップ: GaP (2.24 eV)



■ $\text{KCl} \rightarrow \text{ZnS} \rightarrow \text{GaP} \rightarrow \text{Ge}$

- 100% 共有結合。

■結合の割合の推定

共有結合とイオン結合の割合は、各元素の電気陰性度から見積もることが出来る。

※電気陰性度：原子が電子を引き付ける力の大きさ。

表 8.3 元素の電気陰性度

Li 1.0	Be 1.5										B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2										Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.9	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
Cs 0.7	Ba 0.9	La~Lu 1.1~1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7										

2元化合物AB(A:陽性原子、B:陰性原子)を考える。

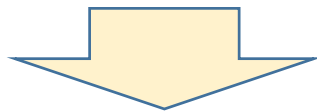
両原子の電気陰性度の差 $|x_A - x_B|$ に比例して、
電子は陽性原子Aから陰性原子Bに移りやすい。



イオン結晶の割合が増加

ZnSの場合：

$$|x_{\text{Zn}} - x_{\text{S}}| = |1.9 - 2.5| = 0.6$$



イオン性：13%

→共有性：87%

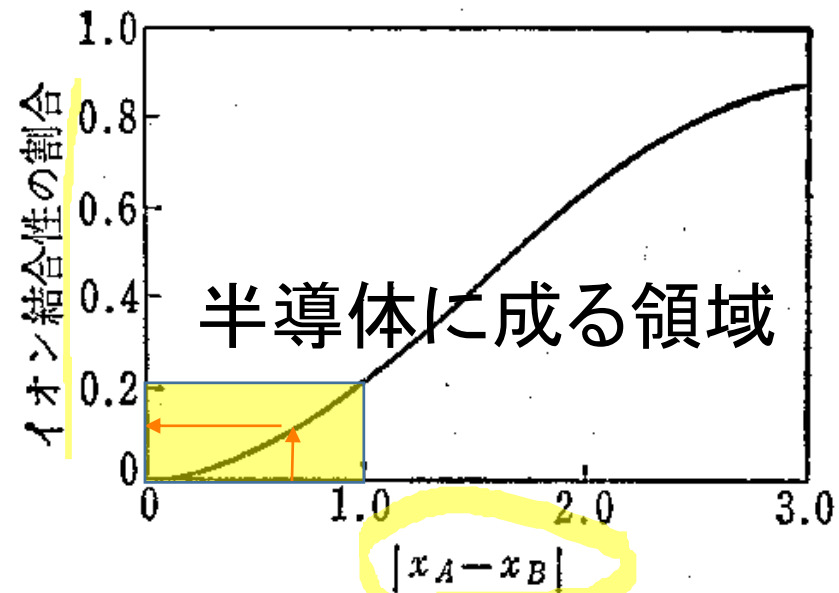


図 8.2 化学結合A—Bのイオン結合性の割合と、A、Bの電気陰性度の差 $|x_A - x_B|$ との関係

ZnS結晶において、

- 各原子は4個の相手方原子に囲まれている。
- Zn原子: 価電子数2個。
- S原子: 2個まで共有結合を作れるが、それ以上は作れない。

電気陰性度から見積もられた共有結合の割合は87%であるが、実際には共有結合を作る電子対で制限されて、

$$87\% \times 2/4 \approx \underline{44\%}$$

となる。

共有結合結晶: イオン結合結晶 = 44:56

※ KCl(4:96) → ZnS(44:56) → GaP(71:29) → Ge(100:0)

- 無機化合物では、共有結合を作ることが出来る。
- s電子とp電子が寄与する。
- (元素半導体と同様に)、共有結合に寄与する原子1個に着目すると、その周りの電子数は、相手方の電子数を含めて常に8個であり、閉殻構造を作っている。
- 最外殻にp電子を有するのはIVB～VII B族元素。



半導体になるための必須元素群
※1個以上含まれる(経験則)

IVB～VII B族元素の原子の周りの電子構造は閉殻。

$$\frac{N_e}{N_a} + b = 8$$

N_e : 1モル当たりの価電子数

N_a : IVB～VII B族元素1モル当たりの原子数

b : 1モル中の共有結合の数

表 8.4

物 質	N_e	N_a	b	物 質	N_e	N_a	b
Ge	4	1	4	Mg ₃ Sb ₂	16	2	0
As	5	1	3	AgInTe ₂	16	2	0
Se	6	1	2	SiC	8	2	4
InSb	8	1	0	In ₂ Te ₃	24	3	0
Mg ₂ Sn	8	1	0	PbS	8	1	0
Li ₃ Bi	8	1	0	BaTiO ₃	24	3	0
CdSb	7	1	1	ZnS	8	1	0

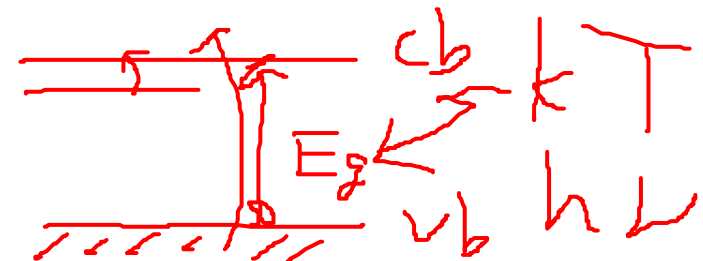
■原子量とバンドギャップ

IV B族元素のバンドギャップは原子量の増加とともに減少する。

∵原子同士の波動関数の重なり合いが
原子量とともに大きくなるため。

GaN	3.4 eV
GaP	2.24 eV
GaAs	1.4 eV
GaSb	0.67 eV

AlAs	2.4 eV
GaAs	1.4 eV
InAs	0.33 eV



同族元素の原子番号が大きい元素で一部置換すると、
バンドギャップを小さくできる。