

励起による半導体内の Potential の変化

沢路 雅夫

Masao SAWAJI, The Increment of Electrical Potential by Excitation in the Semiconductors

(1956年10月1日受理)

1 緒 言

半導体についての研究は、近年極めて多くの方面からなされているが、その電気伝導に関する興味ある問題としては transistor^{1)~6)} や, crystal diod^{7)~11)} 等に関する整流理論の確立であつて、この方面では極めて多くの研究が行われている。そしてまた、この整流理論^{12)~16)} はその動作機構の上から考えて、point-contact に関する問題と^{7)~11)}、p-n junction に関する問題^{17)~20)} とに大別できるものとみられる。

p-n junction に関しては、半導体の純度の問題が解決されれば Shockley¹⁹⁾ の理論で殆んど間に合うものとされていて、Shockley の理論と合わないのは、むしろ試料に欠点があるのだとさえ云われているのが現状のようである。

Point-contact においては hole injection²¹⁾ に基づく整流作用の解明が最も根本的な問題であつて、これは、point contact 型の transistor にとつても極めて重要な問題になつていたので、実用的な面からもいろいろと検討されているにもかかわらず、来だに明確な結論が得られていない。

このようにして junction の問題は一応片づいた恰好であるが、point contact の方は、半導体の表面現象²²⁾ と共に、今後の問題として残されている。これに関し、筆者²³⁾ はさきの一つの仮定 (1), (2), を導入することによつて、半導体の表面近傍の現象や、point contact の問題を説明することを試み、更にその仮定が比較的広範囲な半導体の伝導機構をも説明し得ることをみた。

ここでは、上述の仮定 (2) 及び仮定 (2) から導かれる結果について、検討してみようとするものである。

2 半導体の表面現象

一般に半導体の、熱や、光による励起 (ここでは不純物原子単位、並びに充満帯から伝導帯へ電子が打ち上げられる場合をさす。) については、これらの現象が半導体の表面近傍で殊に著しく起ることに加えて、これらの測定が何れも、表面を通じてのほかは不可能な状態にあるため、熱や、光による励起によつてもたらされる現象

が、半導体自体の表面近傍の性質と混同され易く、又これをはつきり区別することは殆んど不可能に近いこともある。従つて、これらの現象が混然としていて現象の本質的なものが把握されにくいのも当然の結果として認められる反面、一方に於いて、表面とは直接に関係のない junction が、今までの半導体の理論によつて都合よく説明出来ることは、junction では表面の影響が殆んど入らないためであると考えれば、一応肯けるところである。

さて、半導体の表面近傍の現象を考える場合、半導体と金属との間の接触電位差に関する Meyerhof⁷⁾ の実験を無視することは出来ないが、これを認める傍ら、整流作用を説明することになると、今までの理論では、どうしても Bardeen²⁴⁾ の surface state を持ち込まなければならなかつた。

半導体の表面近傍の現象は、一般に上の surface state に基礎をおいて説明される場合が多い²⁵⁾ けれども、しかしなお、くさび型や、共軸型の transistor のように surface state では説明されない現象もある。

このように考えてくると、surface state は半導体の表面近傍の現象を論ずる場合には重要な存在ではあるが、少くとも point contact においては、これ以外にもつと本質的に異つたものが影響しているものと考えなければならぬ。そこで、この“本質的に異つたもの”がどのようなものでなければならぬか、を見出し、それによつて point contact の説明を試みようとしたのが、さきに述べた仮定 (2) であつて、その要点は、一つの半導体内の一部分が熱や光、或は carrier と格子との衝突によつて励起されると、その部分は局部的に半導体の他の部分に較べて majority carrier に対する potential が高まり、その結果 carrier の分布を変えるような内部電場が形成されるものとするものであつたが、以下においてこのような場合の potential の変化の度合について考察する。

3 励起による potential の変化

励起によつて半導体の potential がどのように変るかを調べるのに比較的都合のいいとみられる熱による励起

の場合について考える。簡単のためにN型のものについて述べるが、一般にはP型についても、同様な論法が成立つ。

Fig. 1 に於けるような、半導体の Wilson 模型について、温度Tの変化によつて、各準位の電子分布や、Fermi 準位の位置がどのように変化するかを考える。いま、

- k : Boltzmann 常数,
- h : Planck 常数,
- gr, ge : 充満帯及び伝導帯の電子の縮退度,
- mr, me : 充満帯及び伝導帯の電子の有効質量,
- E : 一般準位の電子に対するエネルギー,
- N(E) : 準位Eに於ける縮退度,
- Er, Ec, Ea : 充満帯, 伝導帯及び不純物原子準位のエネルギー-
- ζ : Fermi準位のエネルギー,
- Na : 不純物原子数 (/cm³)

とすると、Fermi の分布則により、温度 T°K に於いて、準位Eにある電子数Nは、

$$N = \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{(\zeta - E)/kT} + 1} \cdot \frac{dN(E)}{dE} \cdot dE \dots\dots(1)$$

として求められるが、もし、

$$E_c - E_f \equiv \delta E \gg kT \dots\dots(2)$$

が成立つ場合には、熱的に励起されて、充満帯から伝導帯に上る電子の密度ncは極めて少く、従つて充満帯に出来る正孔密度prも少いので、夫々の分布は Maxwell 分布で近似され、

$$n_c = 2g_c \frac{(2\pi m_c kT)^{3/2}}{h^3} \cdot e^{(\zeta - E_c)/kT} \dots\dots(3)$$

$$p_r = 2g_r \frac{(2\pi m_r kT)^{3/2}}{h^3} \cdot e^{(\zeta - E_r)/kT} \dots\dots(4)$$

これに対し、不純物原子準位は、低温でも一般に相当程度励起されているので、上のような近似は許されないので、その電子密度naは、(1)から、

$$n_1 = \frac{N_d}{e^{(E_d - \zeta)/kT} + 1} = N_d - \frac{N_d}{e^{(\zeta - E_d)/kT} + 1} \dots\dots(5)$$

となる、又この準位の空孔密度paは、

$$p_1 = N_d - n_1 = \frac{N_d}{e^{(\zeta - E_d)/kT} + 1} \dots\dots(6)$$

となり、nc, pa, prの間では一般に、

$$p_1 + p_r = n_c \dots\dots(7)$$

が成立つ、

いま、温度が低く、充満帯からの励起が殆んど無いとみられる場合には、pr=0とすれば、pa=ncとなるから、

(7) と (3) とから、

$$\frac{N_d}{e^{(\zeta - E_d)/kT} + 1} = \frac{2g_c (2\pi m_c kT)^{3/2}}{h^3} \cdot e^{(\zeta - E_c)/kT} \dots\dots(8)$$

ここで ζ - E_d ≫ kT が成立つ温度範囲では、上式の左辺を Maxwell 分布で近似させて、

Fermi 準位の potential ζ を求めると、

$$\zeta = \frac{E_c + E_d}{2} + kT \log \left\{ \left(\frac{N_d}{2g_c} \right)^{1/3} \cdot \frac{h^3}{(2\pi m_c kT)^{3/2}} \right\} \dots\dots(8)$$

となる、上式第2項は、0°K 附近で温度上昇と共に ζ が多少増加し、一旦極値をとつて、再び減少する効果を与えるが、始めの仮定により ζ - E_d ≫ kT であるのでこの第2項は、一般に無視できる。従つて Fermi 準位は、Fig. 1 (a) のように、伝導帯の底と、原子準位との略々中央に位置することになる。

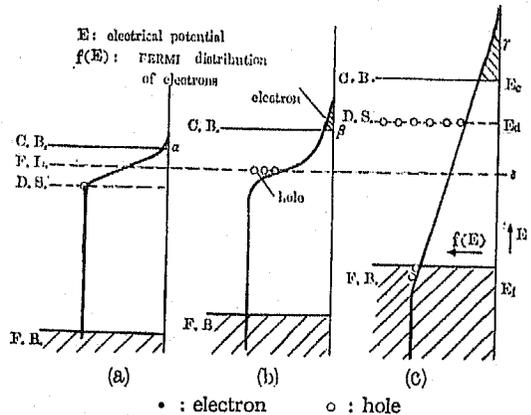


Fig. 1 The relation between electrical potential (E) and excitation

なお、半導体の代表的なものの一つであるN型 Ge についてのエネルギーの値をみると、δE = E_c - E_r = 0.75ev, E_c - E_d = 0.014ev であり、又常温では、kT ≈ 0.025ev であることを考えると、常温附近では、ζ - E_d ≫ kT, は充分みとされている。

次に、更に温度が上つて、充満帯からもかなりの電子が励起されるようになると、上の近似は成立たなくなり式(8)から ζ を求めると、

$$\zeta = E_d + kT \log \left\{ \left[\frac{h^3 n_1}{2g_c (2\pi m_c kT)^{3/2}} \cdot e^{\delta E/kT} + \frac{1}{4} \right]^{1/3} - \frac{1}{2} \right\} \dots\dots(9)$$

となつて、第2項が小さいので、Fermi 準位はほぼ、不純物原子準位の附近に位置することになる [Fig. 1(b)]。更に、温度が充分高くなつて、充満帯からの励起が多

くなり、不純物原子準位の正孔数が無視できるようになると、式(7)で $p_1 = 0$ 、とにおいて、 $p_1 = n_1$ 、に式(3)、(4)を入れて、 ζ を求めると、

$$\zeta = \frac{1}{2}(E_c + E_f) + kT \log \left\{ \left(\frac{g_v}{g_c} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{m_v}{m_c} \right)^{\frac{3}{4}} \right\} \dots \dots \dots (10)$$

ここで、 $E_c - E_f \gg kT \gg E_c - E_i$ が成立つ範囲の温度では、第2項は小さいので省略すれば、

$$\zeta = \frac{1}{2}(E_c - E_f) = E_f + \frac{\delta E}{2} \dots \dots \dots (11)$$

となつて、Fermi 準位は、禁制帯の中央付近まで下つて真性半導体化してくる [Fig. 1 (c)]。

以上のように、温度の上昇と共に、Fig. 1 の(a)→(b)→(c)の順に、Fermi 準位の位置は下つてくる。

いま、一つの半導体の中で、温度分布が一様でなくて部分的に励起の度合が異なる場合について考えると、一つの半導体の中では、Fermi 準位は、Fig. 1 (a), (b), (c) のように一本の直線に揃わなければならないので、結局、この半導体内の伝導電子に対する potential は、温度の低い部分から、温度の高い部分に向つて、図の $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ の順に高まることになる。

この potential の上昇は、式(11)から知られるように高々 $\delta E/2$ 程度であつて、代表的な半導体である Ge の例では、 $\delta E/2 = 0.375\text{eV}$ 、程度であるとみられる。

4 光による励起の場合

今までのところでは、熱的励起による potential の変化を考えてきたが、一般に光による励起即ち光電効果の場合にも、光を当てた部分の potential の変化が起ることが Brattain²³⁾ によつて観測されている。即ち、N型の Ge 又は Si に低温度で光をあてると、この部分の電子に対する potential が低くなる。高温ではこの効果は認められないというのであるが、最初に述べた仮定によると、これは次のように説明出来る。

光によつて半導体の一部分が励起されると、その部分は Fig 2 (a) の実線のように $\phi_0 \approx \delta E/2$ 程度に potential が高まる、外部電場が作用していないと励起によつて生じた正負の carrier は夫々の potential の勾配に従つて加速されるので、電子は図の左側へ、hole は右側の励起の多い部分に移動し、更に易動度の違いも考え合せると結局、励起の多い部分は hole による空間電荷効果が大きくなり、見掛上では内部電場とは逆の起電力 ϕ が観測されることになる。また、この場合、励起されている部分と、励起されていない部分とを外部回路でつないでやると、励起によつて生じた carrier は、励起によつて形成

された内部電場 (図の実線) に加速されるので、外部回路には励起の多い側から、励起の少い側に向う電流が観測されることになるが、これは一つの光電池に外ならない。

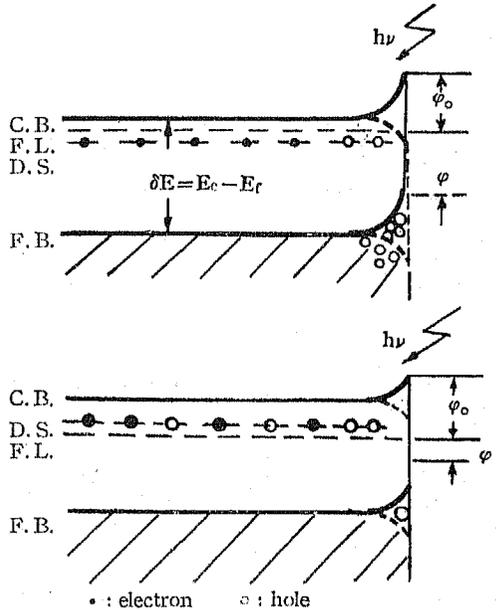


Fig 2 The photo electric effects in semiconductors

つぎに、高温の状態では、半導体の全体が始めから相当程度に励起されていることになるので Fermi 準位が、Fig. 2 (b) のように禁制帯の中央付近まで下つていてこの上光によつて励起が起つても potential の変化は大きくなく、従つて内部電場の勾配も大きくないので carrier は動かされにくく、そのため空間電荷効果も少ないので大きな起電力は観測されないことになるものと考えられる。

一般に光起電力や熱起電力はこのようにして説明できるが、ここで注意しなければならないことは、光による励起が、熱的励起を媒介として起つていたのではないかということであるが、これについては、熱的効果は無視できる程度であることが薬池等によつて報告されている²⁴⁾。従つてこれらのことから光による励起の場合にも熱による励起の場合にも potential 変化は同じように起るものと考えて差支えなさそうである。次に更にこの考え方を carrier による励起の場合に適用してみることにする。

5 carrier による励起

carrier と格子との衝突による励起に対しても、上述

したように仮定を適用して potential の変化を考慮に入れると point contact に於ける整流作用が都合よく説明できる。

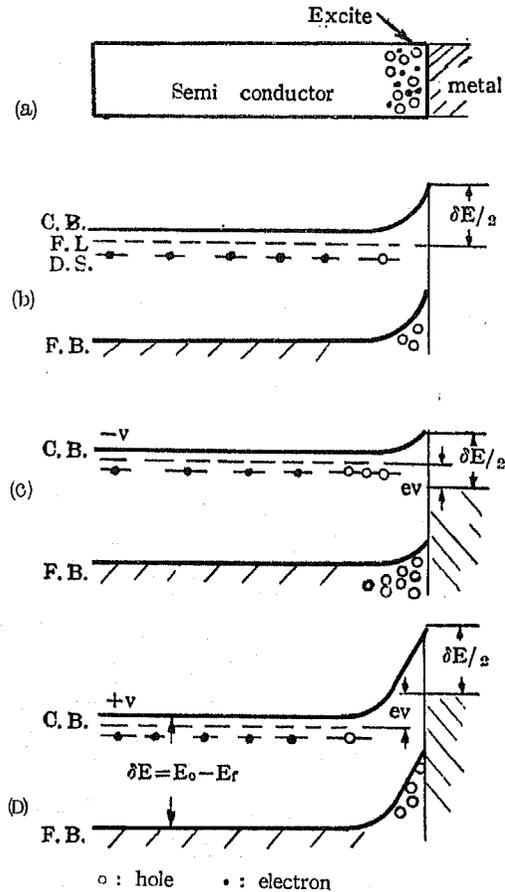


Fig 3 The variation of potential in the point contacts
 C.B. conduction band F.L. FERMI level
 D.S. donor state F.B. filled band

即ち、Point contact において金属側を+、半導体側を-として V volt の電圧をかけた場合には、carrier の衝突による励起のため Fig. 3 (b) にみるような potential の変化が起り、これに外部電場Vの影響が逆向きに加わるので結局 Fig. 3(c) のように接点の部分の barrier が低くなって、半導体側の電子はこれを越えて、金属側に流れ易く、又励起によって生じた hole も接点近傍から容易に半導体内に流れ込み、いわゆる hole injection が行われる。また、逆方向に電圧が加わると、Fig. 3(d) のように、励起による potential と外部電場による potential とが加わり合つて barrier が一層高められ、その結果 barrier

を越えて金属側から半導体に入る電子数が極めて少数となり、従つて電流は流れにくい。

結局、point contact では金属側が+のとき電流は流れやすく、逆の場合には電流は流れにくいことになる。

従来の point contact についての考え方のように、金属と半導体の仕事函数を用いたものや、或は surface state などを用いたものでは barrier の形成が不十分であつたが、上のような励起による potential の変化を考慮すると、これが比較的容易になると同時に、その変化の範囲も大きくなるので、整流機構が都合よく説明される。

なお、この考えかたを進めていくと surface state では説明できないところの、共軸型や、くさび型の transistor の動作機構が説明される²⁷⁾。

6 結 び

“一つの半導体内の一部分が、局部的に励起されるときは、その部分は、半導体の他の部分よりも majority carrier に対する potential が高まる” という仮定を設けこれを熱的励起の場合について理論的に検討し、更に光による励起、carrier と格子との衝突による励起の場合についても考察した、その結果、半導体の表面近傍の励起に関係ある諸現象の実験事実を都合よく説明できることがわかつた。

また、励起によつて起る potential の変化の度合は高々 $(E_c - E_r)/2 = \delta E/2$ 程度であり Ge ではこの値が 0.375eV となり、一見極めて小さい値のようであるが、この変化が表面近傍の薄層で起つた場合には、層の厚さを d とすれば $E = \delta E/2d$ 程度の電場が形成されることになり、d が δE に較べて小さい場合には、相当に大きい E が形成されることになる。

今かりに光電効果の場合について、光が半導体の表面に侵入する層の厚さを数波長程度とみなして、上式で $d = 0.5 \sim 5 \mu$ とおいてみると $E = 3750 \sim 375 \text{ volt/cm}$ となつて carrier を加速するのに充分な電場が得られる。

同様な考えから、carrier の衝突によつて励起がおこる場合にも、d を小さくすること、即ち、励起される部分と、励起されない部分とを出来るだけ接近させることによつて、E の効果を大きくすることができるが、このためには仮定 (1)²²⁾ を考慮すればわかるように、半導体内の電流密度の大きい部分から、電流密度の小さい部分に移る距離を極度に短縮した形にすればよく、point contact はこの要求を充たすのに最も適した形の一つで

あることがわかる。

終りにあたり、工業技術院電気試験所の菊池誠氏から、文献やその他の面で、いろいろと便宜を与えて戴いたことを記し、感謝の意を表したい。

文 献

- 1 J. BARDEEN, H. BRATTAIN : Phys. Rev. 74, 230 (1948)
- 2 H. BRATTAIN, T. BARDEEN : Phys. Rev. 74, 231 (1948)
- 3 R. M. RYDER, W. SHOCKLEY : Phys. Rev. 75, 310 (1949)
- 4 J. BARDEEN, H. BRATTAIN : Phys. Rev. 75, 1208 (1949)
- 5 J. N. SHIVE : Phys. Rev. 75, 689 (1949)
- 6 W. SHOCKLEY, G. L. PERSON and J. R. HAYNES : B. S. T. J. 28, 344 (1949)
- 7 W. E. MEYERHOF : Phys. Rev. 71, 727 (1947)
- 8 J. BARDEEN : Phys. Rev. 71, 717 (1947)
- 9 J. R. HAYNER, W. SHOCKLEY : Phys. Rev. 81, 835 (1951)
- 10 W. SHOCKLEY : "Electron and Holes in Semiconductors" (1950)
- 11 菊池誠・大西富雄 : 電試彙報 15, 288 (1951), 15, 406 (1951), 16, 118 (1952)
- 12 N. F. MOTT : Proc. Roy. Soc. A 171, 27 (1939)
- 13 A. H. WILSON : Proc. Roy. Soc. A 136, 487 (1932)
- 14 J. FRENKEL, A. JOFFÉ : Phys. Zs. Sow. 1, 60 (1932)
- 15 B. DAVYDOU : Journ. of Phys, 1, 167 (1939)

- 16 W. SHOTTOKY : Zeits. f. Phys. 113, 367 (1939)
- 17 G. C. SHULMN, D. M. Van. WINKLE : J. Appl. phys. 24, 224 (1953)
- 18 W. SHOCKLEY : B. S. T. J. 28, 441 (1949)
- 19 W. SHOCKLEY : B. S. T. J. 28, 435 (1949)
- 20 J. S. SADY : Proc. IRE. 40, 1358 (1952)
- 21 R. H. KINGSTON : J. Appl. Phys, 27, 101 (1956)
- 22 沢路雅夫 : 応用物理, 24, 518 (1955)
- 23 J. BRATTAIN : Phys. Rev, 72, 345 (1947)
- 24 菊池誠・大西富雄 : 電試彙報, 17, 570 (1953)

Summary

To interpret the phenomena in the semiconductors, the present writer introduced the following hypotheses in his preceding paper²²⁾:

- (1) Besides excitations caused by light and heat, excitation by collision between the carrier and the lattice occurs comparatively easily, the chance of which being in proportion to the density of electric current.
- (2) When a proportion of semiconductor is excited, the potential of that portion becomes higher for the majority carrier than the rest of the semiconductors.

In this report the above-mentioned hypothesis (2) has been examined in greater detail.