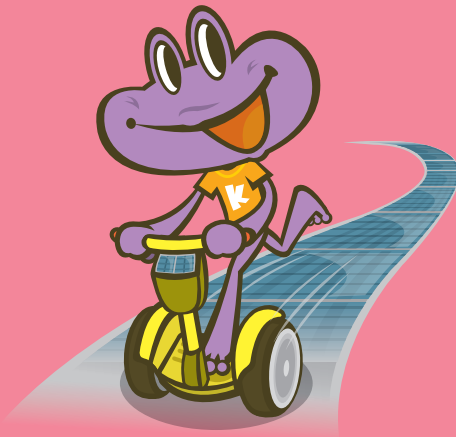


# 第 5 章

## 太陽電池のための半導体入門 (上級編)

これまでの各章では、太陽電池に使われる半導体の物理やデバイス動作の概略を理解することに重点を置いてきました。本章では、太陽電池を理解するための半導体の基礎について、これから本格的に学習したい人への指針を提供したいと思います。



## 金属の光電効果は太陽電池に使えない 高電圧を加えないと光電流が取りだせない

光を電気に変換する現象として有名な**光電効果**(外部光電効果と内部光電効果)は、光センサーに利用されています。しかし、この現象では光からエネルギーを取りだすことはできません。

### 金属も光電効果をもつ

図1の(a)に示した光電管で、真空中に置いた金属片(光電面)に光をあてて陽極に高電圧を加えると、光のエネルギーが金属の仕事関数を超えていれば光電子が放出され、電流が流れます。これは**外部光電効果**と呼ばれ、アインシュタインが光量子を見いだした実験としてよく知られています。この現象を用いた高感度光センサーが、(b)に示す**光電子増倍管**で、岐阜県飛騨市のカミオカンデでは宇宙からきた高エネルギーの素粒子を見つけだすのに使われています。しかし光電子増倍管は、高電圧で光電子を引きだし、高電圧で電子の数を増やす必要があるため、電源が必要になり、太陽電池にはなりません。なお、外部光電効果は、金属にかぎらず半導体でも起きます。半導体を光電面に使った光電子増倍管も市販されています。

### 半導体には内部光電効果がある

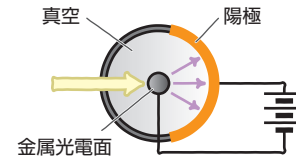
半導体に光をあけると、光子エネルギーがバンドギャップを超えていけば、キャリアが増加し、電気抵抗が下がる**光導電現象**が見られます。これは、先に述べた外部光電効果と比較する意味で**内部光電効果**とも呼ばれ、図2に示すような、暗くなると街灯がともる自動点灯装置の**光スイッチ**に使われています。しかし、これは電気抵抗が変化するだけなので、この効果を使ってエネルギーを取りだすことはできません。エネルギーを取りだすには、次項に述べる**光起電力効果**が必要になるからです。



- 金属も半導体も内部・外部光電効果を示し、光センサーになる
- 光電効果を利用するには電源が必要で、エネルギーは取りだせない

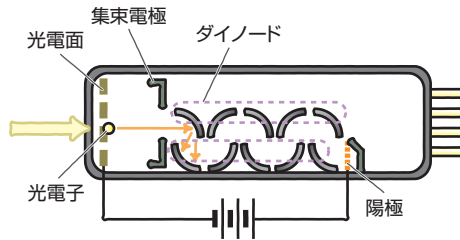
図1 光電管と光電子増倍管

#### a 光電管



光電管から放出された光電子は、高電圧を印加した陽極に引かれる。光電管はプラスに帯電するが、電源から供給される電子によって中和されると、電流が流れる。外部電源なしには電流を取りだせない

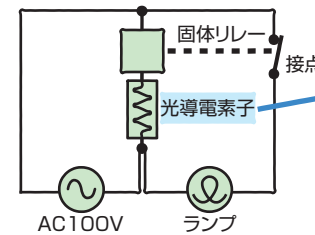
#### b 光電子増倍管



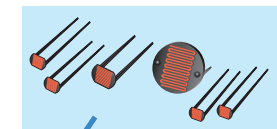
光電管から放出された光電子は、ダイノードに衝突し、放出された2次電子が、数段のダイノードでなだらかに増倍され、陽極に達すると電流が流れる。外部電源なしには電流を取りだせない

図2 光導電素子を用いた街灯の自動点灯装置

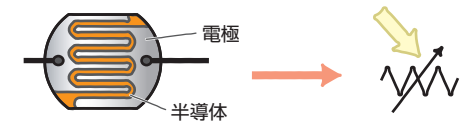
#### a 光導電素子を用いた街灯の自動点灯装置の回路図



#### b 光導電素子の外観



#### c 光導電素子のしくみ



(a)は街灯の自動点灯装置の回路である。光導電素子に光があたっているときは固体リレーが開いて街灯のランプは点灯しないが、夜になって光がなくなると、固体リレーが開いてランプが点灯する。光導電素子の外観を(b)に示す。そのしくみは、(c)のように硫化カドミウム(CdS)という半導体(黄色)にくし形(灰色)の電極をつけたもので、光があたると電極間の電気抵抗が下がり、電気が流れやすくなる

#### 用語解説

仕事関数 → 物質内の電子を自由空間に取りだすのに必要な最小限のエネルギー。たとえば、アルミニウム4.28eV、銅4.65eV、金5.1eV、白金5.65eV。入射光の光子エネルギーが仕事関数より大きくなると、電子が真空中に飛び出す

## 半導体単体では太陽電池はつukれない 光起電力には半導体の接合が必要

(055)において、半導体には光導電現象があるが、エネルギーを取りだせないと書きました。半導体に光をあてると、光を吸収してキャリアが増加しますが、外部電源がなければキャリアは電極まで移動できません。pn接合の内蔵電位差を用いれば、外部電源がなくても光でつくった電子とホールのキャリアを分離して、光起電力を発生させることができます。

くわしくは第6章の(073)で説明しますが、その説明を理解するには、半導体の電子のバンド構造を理解していなければなりません。バンドについては、(066)以降でくわしく説明しますから、ここでは概略だけを述べ、バンド構造による説明の便利さを知ってもらえれば十分です。

図1の(a)のように、p型とn型の半導体を組み合わせてpn接合ダイオードにすると、pn界面の空乏層に(b)に示すようなエネルギーの slope が生じます。これが内蔵電位差です。slope の勾配が電界です。このダイオードに光をあてると、価電子帯から伝導帯へ矢印のような電子の飛び移りが起きて、電子とホールのペアが生成しますが、内蔵電位差の slope によって電子はn型側に、ホールはp型側に分離され、回路に電流が流れます。つまり外部電源なしで電流を取りだせるのです。これを**光起電力効果**と呼びます。

光起電力効果は、図2に示すように、金属と半導体の**ショットキー接合**でも起きます。半導体の部分に光があたると光キャリアが生成され、接合界面付近の半導体側に存在する内蔵電位差によってキャリアの分離が起きて、光起電力効果が生じます。光起電力効果を使うのは太陽電池だけではなく、フォトダイオードという光センサーは、光ファイバー通信の受光素子として使われています。またデジタルカメラやビデオカメラに使われる撮像素子の受光部分にも、光起電力効果が使われます。



●半導体に光をあてると光キャリアのペアが生成し、接合界面にある内蔵電位差によって分離し、光起電力効果となる

図1 pn接合に光があたったときの様子

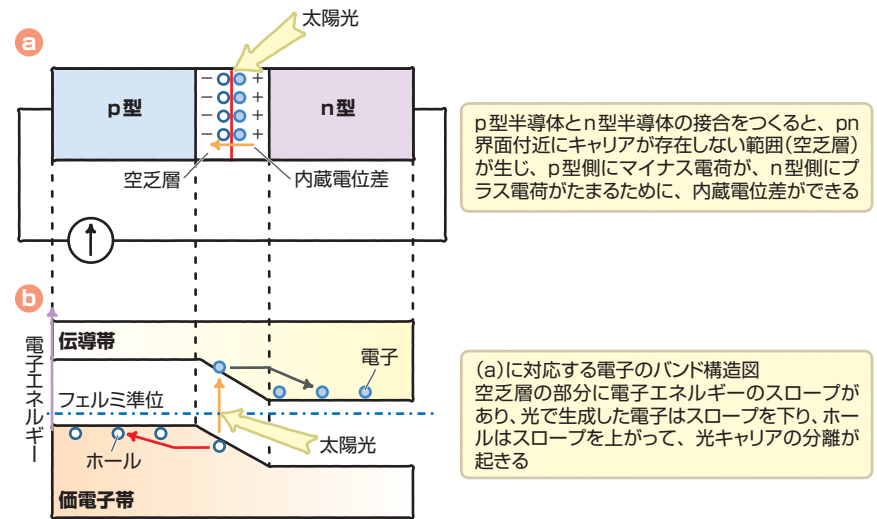
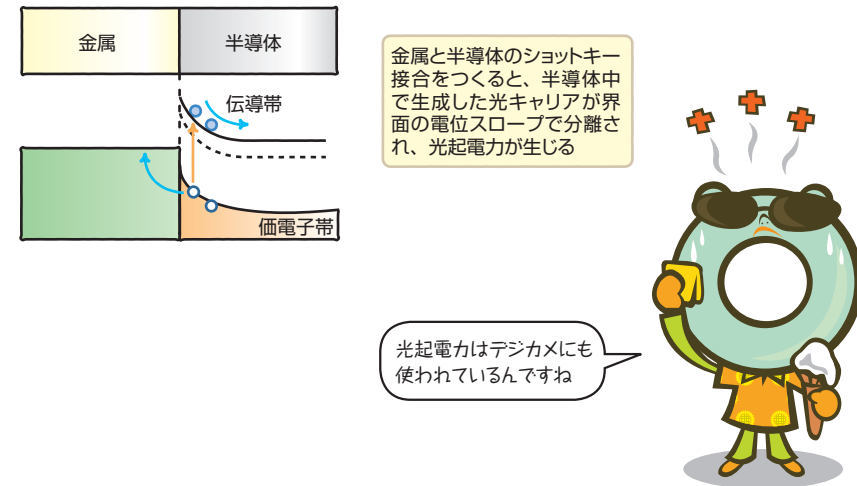


図2 金属と半導体のショットキー接合



### 用語解説

ショットキー接合 → クリーンなシリコン表面にアルミニウム薄膜をつけた場合のように、金属の仕事関数が半導体の仕事関数より大きいと(仕事関数はSiが4.05eV、Alが4.28eV)、界面に電位のピークが生じ、整流性が現れる。これをショットキー接合と呼ぶ

057 半導体と金属・絶縁体との違い

物質の電気の流れやすさを表すのが**導電率**で、単位はS/cm (ジーメンス・パー・センチメートル)です。導電率は電気の流れにくさを表す**電気抵抗率**(単位:Ω cm)の逆数です。図1は、さまざまな物質について導電率とバンドギャップを示したものです。バンドギャップが大きいほど、導電率が低くなる傾向が見られます。

金属の導電率を見ると、銅(Cu)の導電率は $6 \times 10^5$  [S/cm]、アルミニウム(Al)の導電率は $4 \times 10^5$  [S/cm]、水銀(Hg)の導電率は $1 \times 10^4$  [S/cm]です。絶縁体(不導体)は電気を流さない物質ですが、まったく流れないわけではなく、 $10^{-8}$  [S/cm]より小さい導電率を示します。一方、半導体の導電率は、 $10^3$  [S/cm]という導体に近い値から $10^{-8}$  [S/cm]という絶縁体に近い値までの広範な値をとります。以前は絶縁体と考えられていたダイヤモンドでも、最近、不純物ドーピングによって $10^{-2}$  [S/cm]という大きな導電率をもつことが可能になり、いまではトランジスタやLEDがつくられるなど、半導体の仲間に加わってきました。したがって、導電率の大きさは導体・半導体・絶縁体を区別する尺度になりません。

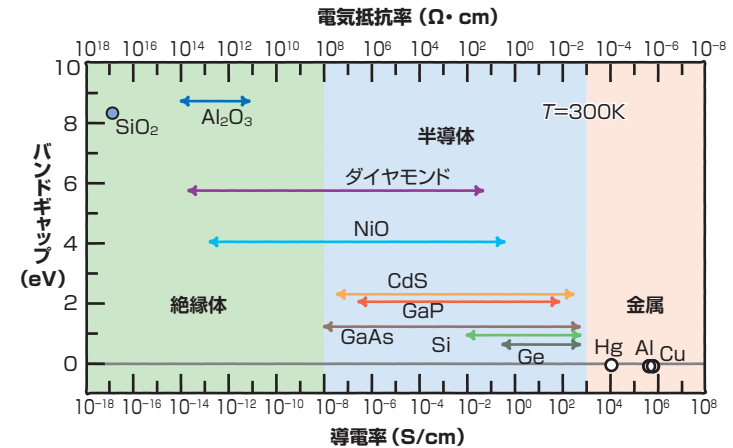
金属と半導体の違いは、導電率そのものではなく、図2に示すように、**導電率の温度依存性**なのです。(a)のように、金属は温度上昇とともに抵抗率が上昇し、いかにれば導電率が低下するのに対し、(b)の半導体は、温度上昇とともに対数目盛で表されるように何桁にもわたって抵抗率が低下し、すなわち導電率が何桁も増大するという点が大きな違いなのです。

また、金属の導電率は物質固有のもので、人工的に変えることはむずかしいのですが、半導体では不純物ドーピングで伝導型をn型あるいはp型に変えたり、導電率を金属に近いところから絶縁体にまで幅広く制御できるという点も、半導体の特徴づけています。

**要点 Check!**

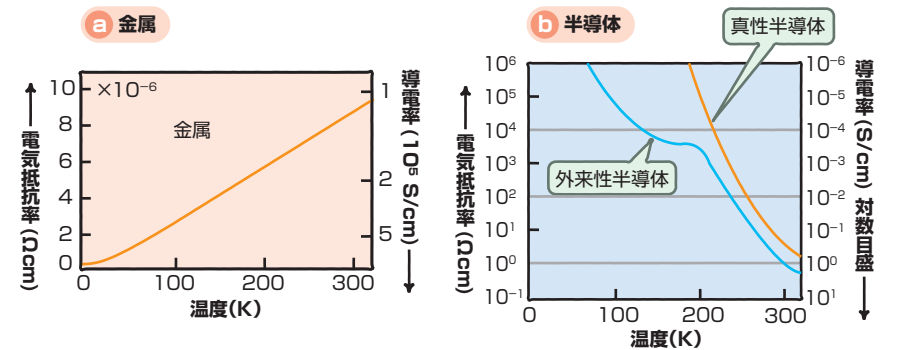
- 半導体は金属と絶縁体間の導電率をもち、ドーピングで変化する
- 金属と半導体の電気特性の違いは、導電率の温度依存性の違い

図1 金属・半導体・絶縁体の電気的特性(導電率・抵抗率)とバンドギャップ



代表的な金属、半導体、絶縁体の導電率を対数目盛でプロットすると、半導体の導電率は、絶縁体から金属にわたる広い範囲の値をもつことがわかる。半導体と絶縁体の境目は不明確である。半導体や絶縁体が広い範囲の導電率をとるのは、不純物のドーピングによってキャリア密度を変えることができるからである。これに対し、水銀(Hg)、アルミニウム(Al)、銅(Cu)などの金属はバンドギャップがゼロなので、導電率は物質固有の値をもつ

図2 金属と半導体の導電率の温度依存性の違い



典型的な金属であるカリウムの電気抵抗率の温度変化のグラフ(直線目盛)。低温から高温までほぼ直線的に増加していることがわかる。この温度変化は、熱によって格子(原子配列)が振動することにより、キャリアが散乱を受けるためである

典型的な半導体のシリコン(Si)について、不純物を入れない場合(真性)と、不純物を添加した場合(外來性)の、電気抵抗率の温度変化である(片対数目盛)。真性の場合、200Kから330Kに温度が上がると、電気抵抗率が6桁も減少している。一方、外來性の場合、80Kから200Kまではゆるやかに電気抵抗率が減少するが、200Kからは、真性の場合と同じように急激な減少をしていることがわかる

# バンドギャップが決める半導体の電気的性質

(057)では、金属の導電率が極低温から室温までの温度上昇の中で1桁くらい減少するのに対して、半導体の導電率は、同じ温度範囲で温度上昇とともに対数目盛で表さなければならぬくらい何桁にもわたって増大することを述べました。このような違いはどこからくるのでしょうか？ 図1で説明するように、物質の導電率 $\sigma$  [S/cm]は、電子の電荷 $e$  [C]、キャリア密度 $n$  [cm<sup>-3</sup>]と移動度 $\mu$  [cm<sup>2</sup>/Vs]を使って、

$$\sigma = ne\mu \dots\dots\dots ①$$

で表されます。金属の導電率 $\sigma$ の温度変化は、キャリア密度 $n$ が一定なので、移動度 $\mu$ で決まり、金属の原子がつくる格子が熱的に振動することでキャリアが散乱されることによって、高温では $\mu$ が小さくなるのが原因です。一方、半導体の導電率の急激な温度変化は、キャリア密度 $n$ が数桁にわたって変化することが原因なのです。(062)でくわしく説明するように、真性(純粋の)半導体のキャリア密度 $n$ は、温度 $T$  [K]に対して、

$$n = n_0 \exp(-E_g/2kT) \dots\dots\dots ②$$

の形で指数関数的に変化するからです。ここで、 $n_0$ は定数、 $E_g$ はバンドギャップの大きさ、 $k$ はボルツマン定数です。この式②は、価電子帯の電子が熱的にバンドギャップ $E_g$ を超えて伝導帯に励起されることにより説明されます。

## 温度が250℃上がると42桁も電子が増える

表1は、 $E_g = 1\text{eV}$ 、 $n_0 = 10^{20}$  [cm<sup>-3</sup>]の場合の、キャリア密度 $n$ の温度依存性を示します。キャリア密度は50Kと室温(300K)の間に42桁も増加します。

キャリア密度 $n$ の常用対数を温度の逆数 $1/T$ に対して描くと、図2のような直線になります。このように物理量の常用対数を温度の逆数に対して描いたグラフをアレニウスプロットと呼び、その傾きからバンドギャップを求めることができます。

**要点 Check!**

- 導電率はキャリア密度とキャリア移動度の積に比例する
- 半導体の導電率の温度変化はキャリア密度の指数関数的変化による

図1 導電率はキャリア密度と移動度で表される

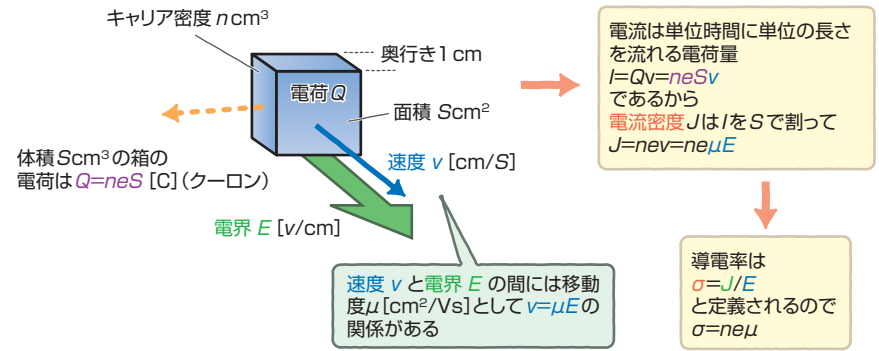
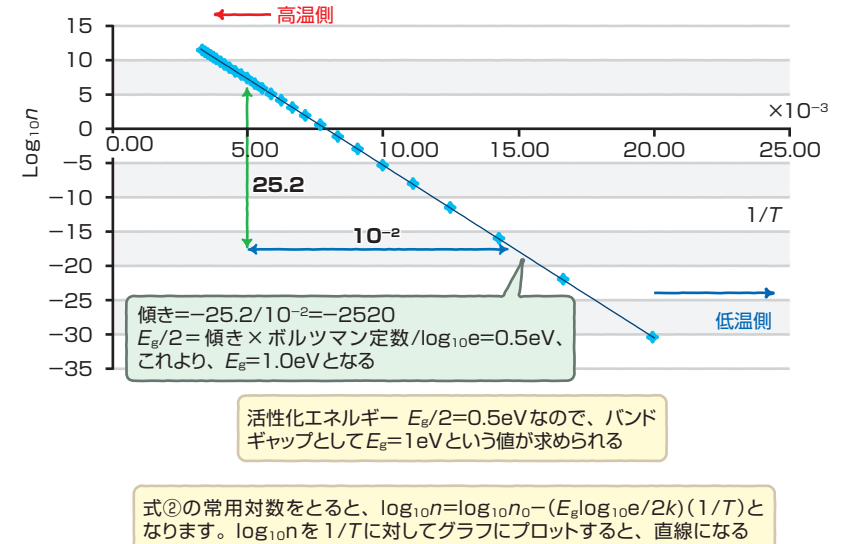


表1 真性半導体のキャリア密度の温度依存性 ( $E_g = 1\text{eV}$ 、 $n_0 = 10^{20}$  [cm<sup>-3</sup>] の場合)

温度 $T$ (K)	50	100	150	200	250	300(室温)	350
$n$ [cm <sup>-3</sup> ]	$4.4 \times 10^{-31}$	$6.6 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^3$	$2.6 \times 10^7$	$8.5 \times 10^9$	$4.0 \times 10^{11}$	$6.4 \times 10^{12}$

図2 キャリア密度の温度依存性を示すアレニウスプロット





## バンドギャップが決める半導体の光学的性質

図1は、半導体のバンドギャップと光吸収の関係を示しています。(a)のように、入射光の光子エネルギー( $h\nu$ )がバンドギャップ( $E_g$ )より小さければ、価電子帯の電子は伝導帯に飛び移ることができず、半導体は光を吸収しません。これに対して、(b)のように $h\nu$ が $E_g$ より大きくなると、価電子帯の電子は光のエネルギーをもらって伝導帯に飛び移り、価電子帯にホールを残します。

光の波長 $\lambda$  [nm]と光子エネルギー $h\nu$  [eV]の間には、光速を $c$ として、

$$h\nu = hc/\lambda = 1239.8/\lambda \dots\dots\dots ①$$

の関係が成り立つので、光の波長とエネルギーは反比例することになります。このため、入射光の波長がバンドギャップに相当する波長(光学吸収端の波長 $\lambda_g$ )より短いと光を透過しなくなり、半導体は吸収される色の補色に着色します。

図2は、いくつかの半導体についてバンドギャップと色の関係を示したものです。硫化亜鉛(ZnS)のバンドギャップは3.5eVなので、光学吸収端の波長354nmより短い光が吸収され、それより長い波長は全部透過します。このため、可視光のすべての波長が透過するので無色透明で、粉末は白です。硫化カドミウム(CdS)では $E_g = 2.6\text{eV}$ に相当する波長477nmより短波長の紫と青が吸収され、赤から緑の波長が透過するので黄色です。リン化ガリウム(GaP)では、 $E_g = 2.2\text{eV}$ に相当する564nm(緑)より短い波長が吸収され、黄色と赤が透過するので<sup>だいたい</sup>橙色です。硫化水銀(HgS)は $E_g = 2\text{eV}$ に相当する620nm(赤橙)より短波長が吸収されて赤色です。ガリウムヒ素(GaAs)は吸収端が826nmにあり、可視光(380~780nm)をすべて吸収するので、透過光は目に見えませんが色は黒です。

半導体の着色現象は顔料(絵の具)に利用することができます。表1には、半導体の性質をもつ顔料について、色とバンドギャップの関係を示しています。



- 半導体のバンドギャップを超える光子エネルギーの光は吸収される
- 半導体の色は吸収される光の補色であり、顔料に使われる

図1 半導体のバンドギャップと光吸収

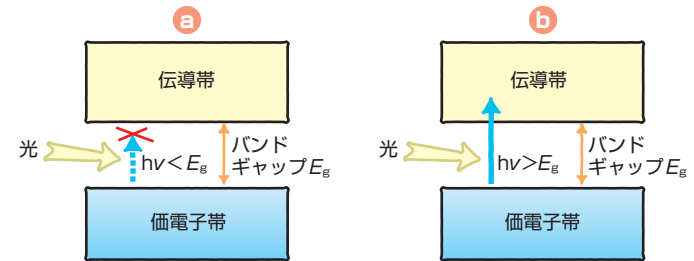


図2 バンドギャップと半導体の色

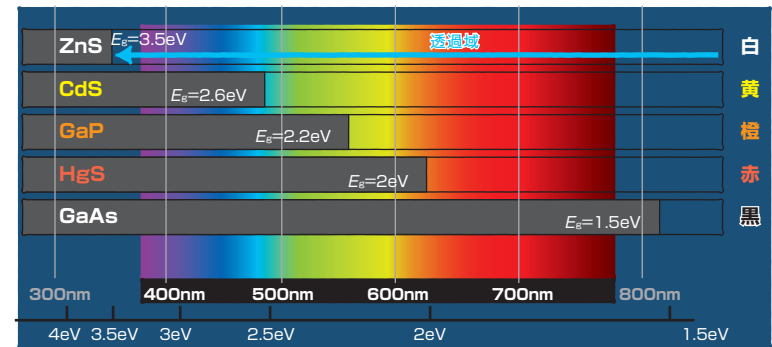


表1 半導体を用いた絵の具の色

化学式	鉱物名	絵の具名	バンドギャップ (eV)	色
C	ダイヤモンド	—	5.4	無色
ZnO	紅亜鉛鉱	ジンクホワイト	3	無色
CdS	硫カドミウム鉱	カドミウムイエロー	2.6	黄
CdS <sub>1-x</sub> Sex	—	カドミウムオレンジ	2.3	橙
HgS	辰砂	パーミリオン	2	赤
HgS	黒辰砂	—	1.6	黒
Si	—	—	1.1	黒
PdS	方鉛鉱	—	0.4	黒

## 有機物の分子軌道と半導体のバンド構造の違い 色素増感太陽電池を例に

図1は、(054)で紹介した色素増感太陽電池において、色素分子中の光励起でつくれた電子が、半導体である酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)に移っていく様子を示したものです。色素分子の電子軌道に対応するエネルギー準位は、(a)のように直線で表されているのに対し、半導体の電子のエネルギーはバンド(bの四角い箱)で表されています。

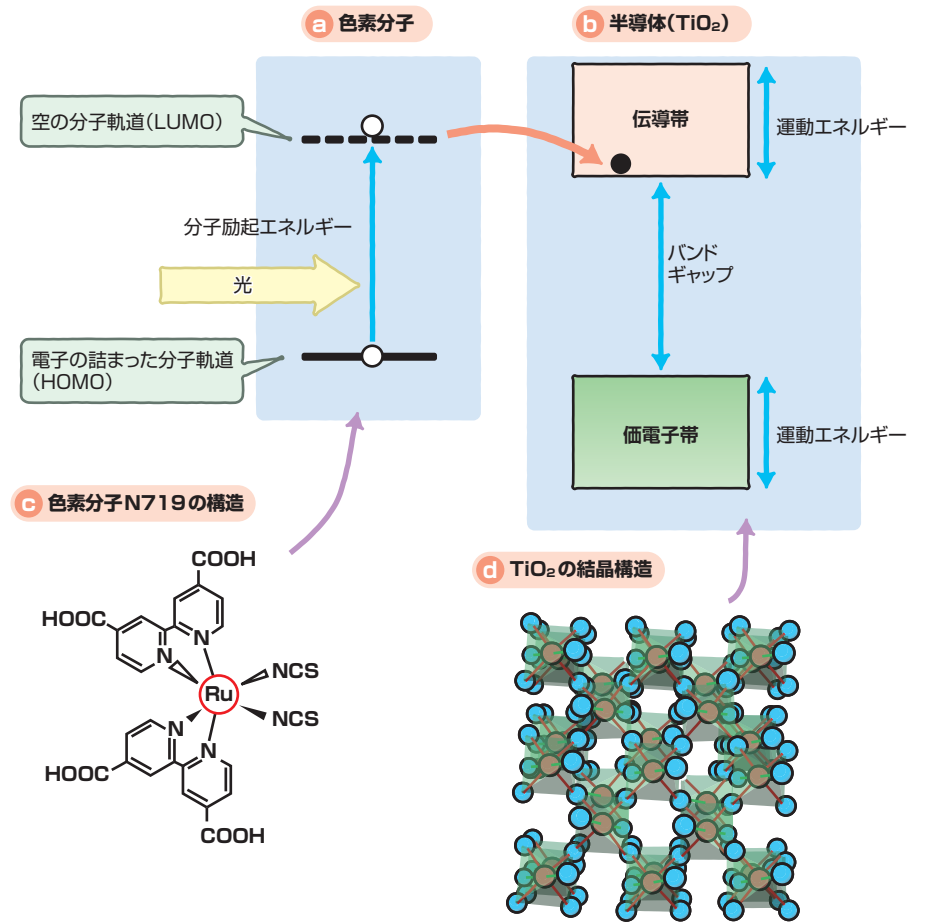
色素分子は、(c)に示すように、金属イオン(図ではルテニウム:Ru)のまわりを炭素(C)、水素(H)、酸素(O)、窒素(N)などでできた配位子さくたいが取り囲む錯体の構造をしています。ここで金属イオンの電子軌道と配位子イオンの電子軌道が混ざり合っ、分子軌道をつくります。これらの電子軌道は分子内に局在していて、分子の外にでることがないので運動エネルギーが小さく、エネルギー準位は多数の狭い準位(直線)で表されます。電子の詰まった分子軌道のうち、一番エネルギーの高い状態を「HOMO」と呼び、空の分子軌道のうち一番エネルギーの低い状態を「LUMO」と呼びます。ここに分子励起エネルギーをもった光をあけると、電子がHOMOからLUMOに飛び移ります。

これに対して半導体のTiO<sub>2</sub>では、(d)のように分子が規則的に並んでいて、電子軌道は分子の位置にとどまらず結晶全体に広がっているため、そのエネルギーは運動エネルギーの分だけ幅をもったバンドになります。このうち電子に占有されたバンドを価電子帯、占有されていないバンドを伝導帯と呼び、それぞれ分子でいえばHOMO、LUMOに対応します。バンドとバンドの間をバンドギャップと呼びます。TiO<sub>2</sub>のバンドギャップは4eVもあるので、紫外線は吸収しますが可視光線を全部透過してしまい、太陽電池になりません。ところが、色素と組み合わせることで、色素分子が可視光を吸収して電子とホールをつくり、その電子を半導体であるTiO<sub>2</sub>の伝導帯に渡すことで発電できるのです。



- 色素分子中の電子がつくる分子軌道のエネルギーは狭い準位となる
- 分子軌道のHOMO、LUMOは半導体の価電子帯、伝導帯に対応する

図1 分子と半導体のエネルギー準位の違い



(a)の色素分子では、金属イオンとそのまわりの有機物イオンの電子軌道が混ざり合っ分子軌道ができるが、そのエネルギー状態は狭い準位で表される  
 (b)の半導体結晶では、電子のエネルギーは運動エネルギーの分だけ幅をもったバンドで表される

### 用語解説

分子軌道 → 分子は、複数の原子から成り立っている。分子の中の電子軌道は、分子を構成する原子の軌道(s, p, dなど)の寄せ集めでできている。これを分子軌道という

# 原子が集まって固体になるとバンドができる

シリコン (Si) の原子を図1の (a) のようにばらばらに真空中に置いたとき、Siの外殻電子は3s電子が2個、3p電子が2個です。このような孤立した原子内の電子エネルギーは、図2の (a) のように飛び飛びの値をとります。

Si原子を図1の (b) のように近づけていくと、電子は原子内にとどまっていなくて隣接した原子の位置に広がり、電子軌道の重なりが起きます。これによって運動エネルギーを獲得することから、図2の (b) のように、エネルギー準位は幅をもったものになります。このエネルギーの広がりやエネルギーバンドといえます。バンドの幅は、電子が動き回ることによる運動エネルギーの増加分を表す尺度です。この状態では、上のバンド (6個の軌道があるので6と表記) が2個のp電子で部分的に満たされるので、金属的です。この状態はSiの液体の状態に対応しています。シリコン融液が金属的伝導性を示すことはよく知られていて、磁界をかけて融液の動きを止める結晶成長技術として使われています。

さらに図1の (c) のように原子同士が近づくと、図3に示すような $sp^3$ 混成軌道 (3s軌道1個と3p軌道3個からできた共有結合軌道) ができます。隣接原子の混成軌道同士が共有結合して、バンドは図2の (c) のように、4つの結合軌道からなる上のバンドと4つの反結合軌道からなる下のバンドに分かれます。その結果、上下2つのバンドの間に、電子が占めることのできないバンドギャップができます。Si原子のもつ4個の外殻電子は、エネルギーの低い下のバンドを満たすので、上のバンドは空っぽになります。

下のバンドの電子を電界で加速してエネルギーが高くなっても、バンドギャップには電子状態がないので電気を流すことができません。このため、純粋なシリコンは $T=0K$ で絶縁体になるのです。

**要点 Check!**

- 孤立したシリコン原子の電子は、飛び飛びのエネルギー準位をもつ
- 原子が集まるとエネルギーバンドが形成され、バンドギャップが生じる

図1 ケイ素原子の分布状態

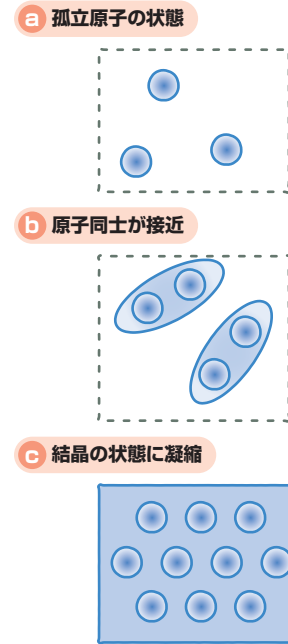


図2 エネルギー準位の変化

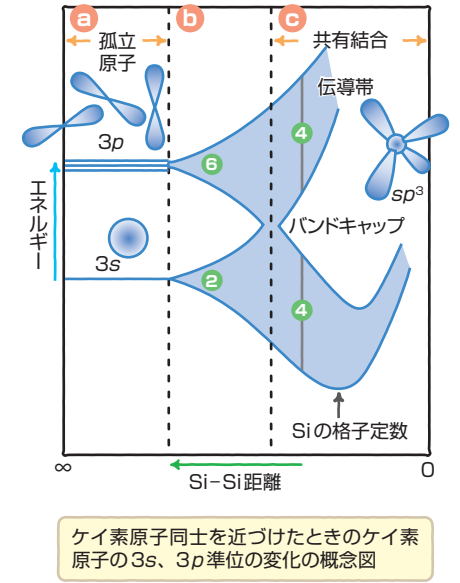
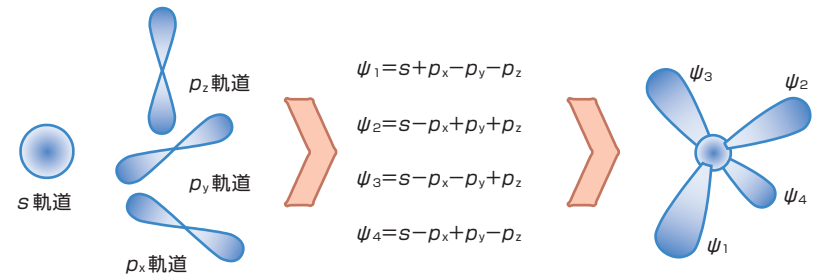


図3 原子のs軌道、p軌道の線形結合で $sp^3$ 混成軌道が形成される



用語解説

電子軌道 → 一般に電子は原子核のまわりを回っていると考えられているが、実際には電子は雲のように広がって存在する。その電子の雲の広がり方は量子力学で記述され、主量子数 $n$ 、方位量子数 $l$ 、磁気量子数 $m$ で特徴づけられる。球状にすべての方向に様に分布するのがs電子で、1カ所くびれたような分布をもつのがp電子、2カ所のくびれをもつのがd電子である



# 062 電子状態への着席の規則を与えるフェルミ分布

(058)では、温度が高くなると価電子帯の電子が熱的にバンドギャップを飛び越えて伝導帯に入り、電子の密度は式2に従って何桁にもわたって増加すると書きましたが、この式は下記のように電子のフェルミ分布を使って説明できます。

図1の(a)は、価電子帯および伝導帯の各エネルギーバンドにおいて、電子が占めることのできる「座席」(状態密度:単位エネルギーあたりの状態数)を表します。フェルミ分布というのは、「エネルギーEをもつ電子がどのように着席してよいか」という着席の規則で、次式で与えられます。

$$f_F(E) = 1 / \{ 1 + \exp((E - E_F) / kT) \} \dots\dots\dots ①$$

ここで $E_F$ はフェルミ準位です。絶対零度では、式①は図1の(b)の赤い点線で表されるような階段関数になります。Eがフェルミ準位 $E_F$ 以下なら着席でき、 $E_F$ 以上なら着席できずに空席のままという決まりになります。この結果、(c)の占有状態密度(状態密度 $N(E)$ と分布関数 $f(E)$ の積)に示したように、電子は価電子帯を満席にしますが、伝導帯は空席になることがわかります。

絶対零度から温度が上がると、式①は図2の(b)の赤い点線のようなゆるやかな曲線に変わります。すると、(c)のように、伝導帯にも電子が着席するようになり、それとともに価電子帯に電子の空席(ホール)が見られるようになります。

以上の変化は「電子が熱エネルギーをもらって価電子帯から伝導帯に飛び移る」と表現できます。ちなみに、熱エネルギーのおおまかな大きさは $kT$ で与えられ、室温(298K)の熱エネルギーは約25meVになります。これに対して、バンドギャップ $E_g$ は1eV程度なので、 $E_g/2kT$ は20前後になり、(058)の式2の $\exp(-E_g/2kT)$ は非常に小さな値になります。このため、真性半導体の室温でのキャリア密度 $n$ は非常に低くなります。

**要点 Check!**

- フェルミ分布という規則で、絶対零度では伝導帯に電子は存在しない
- 温度が上がると、伝導帯に電子と価電子帯にホールが生じる

図1 絶対零度( $T=0K$ )における電子の着席の規則と実際の着席状況

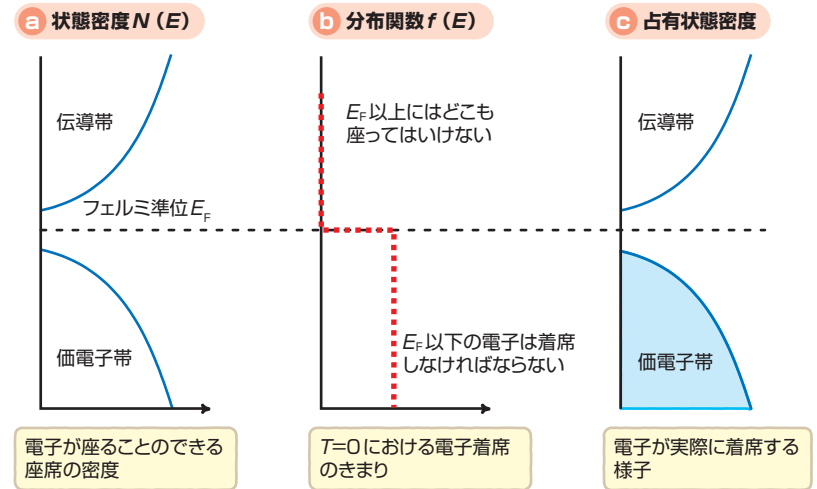
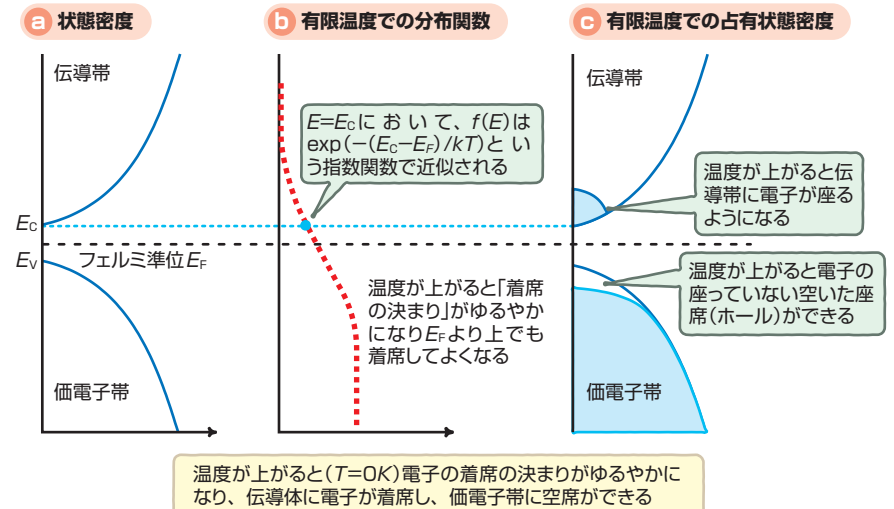


図2 温度が上がった場合の電子の着席の規則と着席状況の変化



用語解説

バンド端ではフェルミ分布関数が指数関数で近似できる理由

$E = E_c$ (伝導帯の底)とすると、フェルミ分布の式①の分母の指数関数は1に比べて大きくなるため、式①は $f_F(E) \approx \exp(-(E_c - E_F) / kT)$ という指数関数で近似される。真性半導体ではフェルミ準位 $E_F$ はバンドギャップの中央にくるので、 $E_c - E_F = (E_c - E_v) / 2 = E_g / 2$ となる

# 063 不純物ドーピング① n型半導体とドナー準位

## 外来性半導体

真性半導体には室温では電気の運び手(キャリア)がないので、半導体デバイスをつくることができません。そこで、半導体を構成する原子を価数の異なる不純物で置換して、キャリアを導入します。このような半導体を**外来性半導体**と呼びます。

## n型半導体とドナー準位

外来性半導体のうち、電子をおもなキャリアとするものをn型半導体と呼びます。n型シリコン半導体においては、**図1**の(a)に示すように、V族(リンP、ヒ素Asなど)の不純物が添加されます。シリコンを置換したV族原子は、シリコンに比べて電荷が1個多いので、その位置にはプラス電荷が1個あるかのように見えます。V族原子の5個の電子のうち、結合に使われる4個を除いた1個の電子が、Pの位置にある余分のプラス電荷にクーロン力で弱く束縛されて、水素原子のボアモデルのような軌道を回ります。その束縛エネルギー  $E_d$  は、

$$E_d = m_e^* e^4 / 2 (4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2 \hbar^2 = (m_e^* / m) (1/\epsilon_r^2) E_H \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

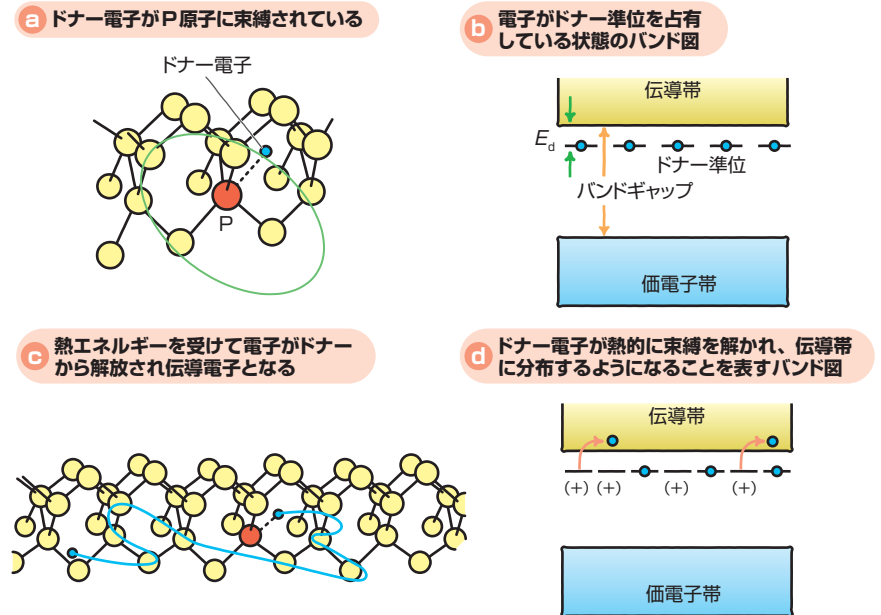
で与えられます。ここで  $E_H$  は、水素原子の束縛エネルギー(13.6eV)です。シリコンの有効質量  $m_e^* / m = 0.33$ 、比誘電率  $\epsilon_r = 11.9$  を使うと、シリコン中のドナーの束縛エネルギーは、 $E_d = 0.032\text{eV} = 32\text{meV}$  となります。この束縛エネルギーが、バンド図においては(b)のように、伝導帯の底から  $E_d$  だけ低いエネルギー位置にドナー準位をつくります。温度が上昇すると、(c)に示すように、電子はドナーから解放されて結晶全体に広がります。これをバンド図に表すと、(d)のように表されます。

上記の計算は、理想的なドナーの束縛エネルギーを示したのですが、実際の不純物の場合にはそれぞれに個性があって、**図2**のリン(P)のように  $E_d$  が100meV以下の浅い準位もあれば、クロム(Cr)など400meVにおよぶ深い準位もあります。

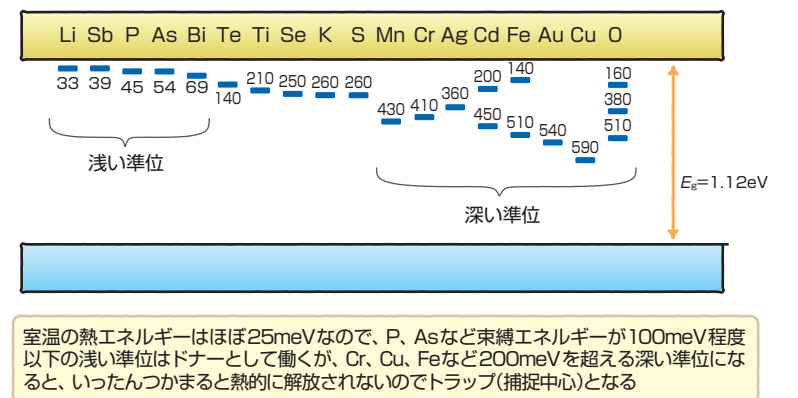
**要点 Check!**

- 半導体に不純物をドーピングすると、不純物準位をつくる
- 不純物準位は有効質量と誘電率を用いた水素状のエネルギーを示す

**図1** ドナーに束縛された電子のエネルギー準位とドナーから熱的に解放された電子の状態



**図2** さまざまな不純物のドナー準位  $E_d$  (単位: meV=0.001eV)



室温の熱エネルギーはほぼ25meVなので、P、Asなど束縛エネルギーが100meV程度以下の浅い準位はドナーとして働くが、Cr、Cu、Feなど200meVを超える深い準位になると、いったんつかまると熱的に解放されないでトラップ(捕捉中心)となる

# 064 不純物ドーピング②

## 外来性半導体のキャリア密度の温度変化

(058)で、真性半導体のキャリア密度は、 $E_g/2$ を活性化エネルギーとする活性型の温度変化をし、アレニウスプロットをすると直線になることを述べましたが、不純物をドーピングした外来性半導体の場合はどうでしょうか？ 図1のグラフはn型半導体における電子密度 $N$ のアレニウスプロットです。図1の横軸は $1/T$ なので、右に行くほど低温であることに注意してください。

一般に、半導体はドナーもアクセプタも含んでいます。ドナー密度 $N_d$ がアクセプタ密度 $N_a$ より大きいときには、アクセプタはドナーの電子によって埋められる(これを補償という)ので、 $N_d - N_a$ が正味のドナー密度になります。 $N_d - N_a$ が $10^{15} \text{cm}^{-3}$ と少ない場合(グラフの一番下の曲線)について説明します。

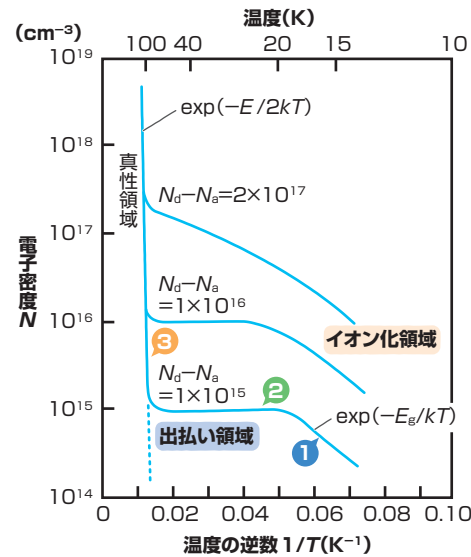
**低温領域**では、右のバンド図の①に見られるように、電子がドナー準位から熱的に解放されて伝導帯に入るので、 $\exp(-E_d/kT)$ という指数関数型の温度変化を示します。 $E_d$ はドナー準位の束縛エネルギーです。電子を失ったドナーはプラスに荷電するので、この領域は**イオン化領域**とも呼ばれます。

**中温領域**ではドナーから電子が出払ってしまい、これ以上電子を伝導帯に供給できなくなって、電子密度の温度変化は見られなくなります。これを**出払い領域**といいます(図の②)。なお、 $N_d - N_a$ が $10^{17} \text{cm}^{-3}$ という高い不純物濃度になると、出払い領域が見られなくなります。

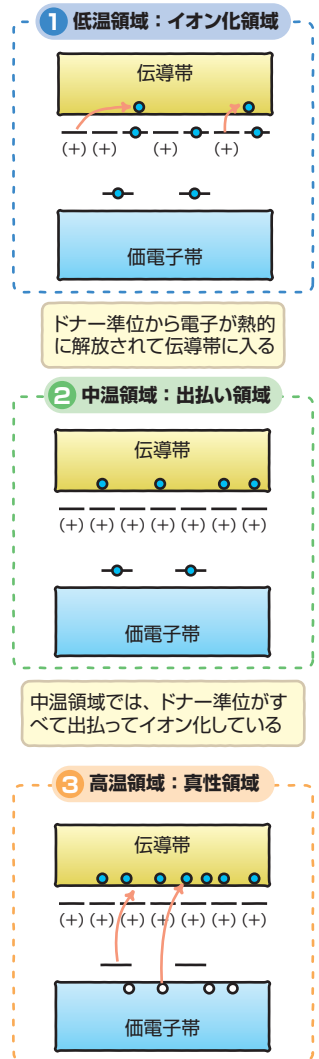
**高温領域**では、価電子帯の電子やアクセプタにとらえられていた電子の熱的な伝導帯への励起が起きて、真性半導体のところで述べたのと同じ $\exp(-E_g/2kT)$ という指数関数型の温度依存性になります(図の③)。これを**真性領域**と呼びます。

図1 外来性半導体におけるキャリア密度の温度依存性3領域

### a キャリア密度のアレニウスプロット



### b 各領域のバンド図



①の低温領域では、電子がドナー準位から熱的に解放されて伝導帯に入るので、 $\exp(-E_d/kT)$ という指数関数型の温度変化を示す( $E_d$ はドナー準位の束縛エネルギー)。電子を失ったドナーはプラスに荷電するので、この領域はイオン化領域とも呼ばれる

②の中温領域ではドナーから電子が出払ってしまい、これ以上電子を伝導帯に供給できなくなって、電子密度の温度変化は見られない。出払い領域と呼ぶ

③の高温領域では、価電子帯の電子やアクセプタにとらえられていた電子が、熱的に伝導帯へ励起され、真性半導体と同じ $\exp(-E_g/2kT)$ という指数関数型の温度依存性を示す。これを真性領域と呼ぶ

中温領域では、ドナー準位がすべて出払ってイオン化している

高温領域では、アクセプタや価電子帯から電子がバンドギャップを越えて励起されるので、真性半導体と同じ状態になる

**要点 Check!**

- n型半導体の場合、低温の電子密度はドナー電子の熱的解放による
- 高温では、電子密度は出払い領域を経て真性半導体領域に達する

## 不純物ドーピング③

### p型半導体のホールとアクセプタ準位

これまで、外来性半導体の内、n型半導体について説明してきました。ここでは、**図1**にしたがって、3価の不純物をドーピングしてp型半導体ができるメカニズムを説明しましょう。

①ホウ素(B)などの3価の原子は、原子核に3個のプラス電荷をもち、最外殻電子は3個です。したがって、結合手は3本しかありません。

②ホウ素原子をシリコンの位置に置換すると、共有結合には4価の電子が必要なので、まわりから電子を1個借りてこなければ安定しません。この結果、結晶にホールが残ります。シリコン原子核は4個のプラス電荷をもっていますが、4個の最外殻電子があるので、シリコン結晶は電気的に中性になっています。シリコンの位置に3個のプラス電荷しかないホウ素を置換すると、あたかも、ホウ素の位置に1個のマイナス電荷があるように振る舞い、ホールを1個つかまえて水素原子のボアモデルのような電子軌道を形成します。

③これをバンド図で表すと、価電子帯の頂より束縛エネルギー $E_a$ だけ高いエネルギー位置に、狭い**アクセプタ準位**が形成されます。

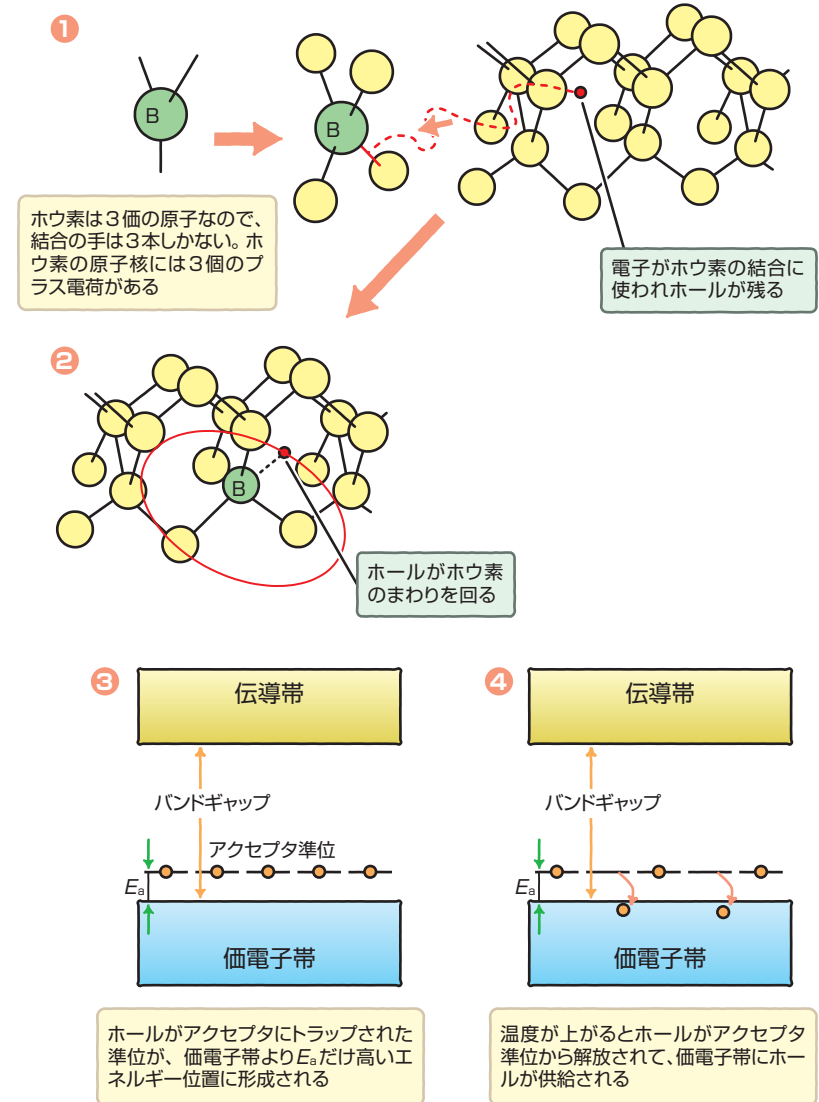
④温度が上がると、価電子帯の電子が熱的にアクセプタ準位に励起されて、価電子帯にホールを残します。別の見方をすると、ホールがアクセプタ準位から解放されて価電子帯に供給される、と解釈することができます。

価電子帯の有効質量は伝導帯の電子に比べると重いので、アクセプタ準位の束縛エネルギーはドナーの束縛エネルギーより大きく、ホウ素は45meV、アルミニウム(Al)は69meV、ガリウム(Ga)は72meV、インジウム(In)は160meVという値になることが知られています。これらは浅い準位ですが、ナトリウム(Na)は350meV、バリウム(Ba)は430meVの深い準位をつくり、ホールトラップ<sup>(\*)</sup>になります。



- シリコンにホウ素を添加すると周囲から電子を借り、ホールを残す
- 見かけのマイナス電荷が、ホールを束縛してアクセプタ準位をつくる

図1 ホウ素不純物のドーピングでアクセプタ準位が形成されるメカニズム



注：ホールがつかまると、熱的には解放されないでトラップ(捕捉中心)という



## 間接遷移を理解する① 運動量の保存則を思いだそう

第4章の(047)において、「シリコンは間接遷移型のため吸収が弱く、GaAsは直接遷移型のために吸収が強い」と述べ、「直接遷移・間接遷移については第5章でくわしく述べる」と書きました。

直接遷移と間接遷移の違いを理解するには、**波としての電子における運動量の保存則**を考えなければなりません。

### 波の運動量とは？

量子力学では、波長 $\lambda$ の波の運動量 $p$ は $p=h/\lambda$ で与えられます。波長が短いほど運動量が大きく、波長が長いほど運動量が小さくなります。ここで $h$ はプランク定数です。

たとえばシリコンの単位胞の長さ(格子定数 $5.43\text{ \AA}$ )の波長をもつ電子の運動量は、 $p=6.63 \times 10^{-27} [\text{erg} \cdot \text{s}] / 5.43 \times 10^{-8} [\text{cm}] = 1.22 \times 10^{-19} [\text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}]$  となりますが、波長 $543\text{nm} = 5430\text{ \AA}$ (緑色)の光の波の運動量は $1.22 \times 10^{-22} [\text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}]$  となり、上に述べた電子波の運動量の1/1000しかありません。

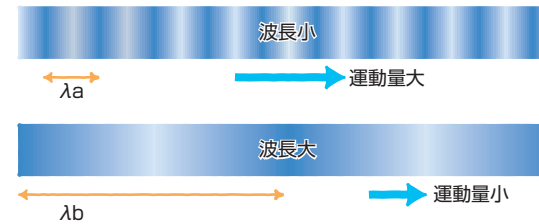
### 運動量の保存則とは

「質量 $m$ の球1が、摩擦のない床の上を速度 $v$ で $x$ 方向に等速運動していたとします。この球が、静止している質量 $m$ の球2にあたったとき、球1の速度 $v_1$ と球2の速度 $v_2$ はどうなりますか」という力学の問題を考えましょう。**エネルギー保存の法則**から $(1/2)mv^2 = (1/2)m(v_1^2 + v_2^2)$ 、**運動量(質量と速度の積)の保存則**から、 $mv = mv_1 + mv_2$ となります。これより $v_2 = v$ 、 $v_1 = 0$ となり、球1は静止して、球2は球1のもとの速度 $v$ で等速運動します。このように、衝突の問題を考えるには、運動量の保存が重要です。価電子帯の電子が光によって伝導帯に飛び移る場合にも、運動量保存の法則が成り立たなくてはなりません。



- 電子の波の運動量は、波長の逆数に比例する
- 電子の波の運動量は、光の運動量よりはるかに大きい

図1 電子の波の運動量

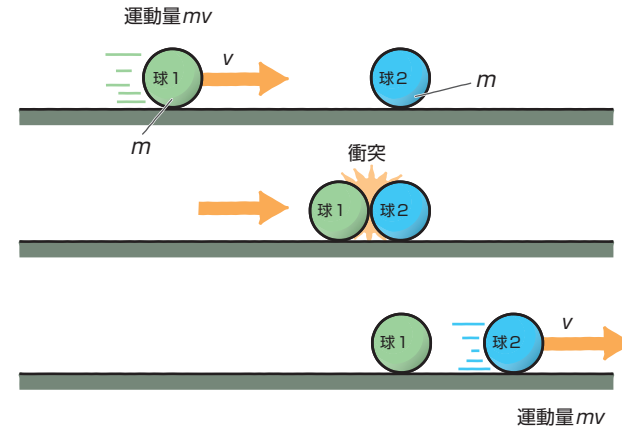


波長が短いほど運動量が大きいのですね。



量子力学によれば、電子や光の波の運動量は波長の逆数にプランク定数 $h$ をかけたものになっている。たとえばシリコンの単位胞の長さ(格子定数 $5.43\text{ \AA}$ )の波長をもつ電子の運動量は、 $p=6.63 \times 10^{-27} [\text{erg} \cdot \text{s}] / 5.43 \times 10^{-8} [\text{cm}] = 1.22 \times 10^{-19} [\text{gcm} \cdot \text{s}^{-1}]$  波長 $5430\text{ \AA}$ (緑色)の光の波の運動量は $1.22 \times 10^{-23} [\text{gcm} \cdot \text{s}^{-1}]$  と上の電子の波の1/1000である

図2 力学の衝突問題における運動量の保存則



摩擦のない床の上に、同じ質量をもつ球1と球2があり、球1が速度 $v$ で運動しており、静止している球2に衝突したとする。球1の始めの運動量は $mv$ で、球2に衝突すると運動量は0となり、球2がその運動量 $mv$ をもらう。これを運動量の保存則という

## 間接遷移を理解する② 自由電子の波数を考える

半導体中の電子状態を考える出発点として、自由電子を図1のような平面波として扱います。一般に、波のキーパラメータは波長 $\lambda$ です。(066)では、運動量が $h/\lambda$ で与えられると書きましたが、半導体の世界では、波長を使う代わりに、波長の逆数に $2\pi$ をかけた $k=2\pi/\lambda$ を使います。この $k$ は波数と呼ばれ、単位長さにくつ波が存在するかを表します。

図1において、1nmの長さの中に含まれる波を考えます。(a)では、波長は(1/16)nmで、 $k=2\pi \times 16 \times 10^9 m^{-1} \approx 10^{11} m^{-1}$ 、(b)では波長が(1/8)nmなので、 $k \approx 5 \times 10^{10} m^{-1}$ 、(c)では波長が(1/2)nmなので、 $k=1.25 \times 10^{10} m^{-1}$ と、波長が短いときは単位長さの中に波がたくさん入るので波数 $k$ は大きくなり、波長が長くなると波数 $k$ は小さくなります。波数 $k$ は空間における周波数と考えられます。

### 自由電子の運動エネルギーは？

速度 $v$ をもって運動している質量 $m$ の粒子の運動エネルギー $E$ は、 $E=(1/2)mv^2$ で表されますが、運動量 $p=mv$ を使って書き直すと、 $E=(p^2/2m)$ と表されます。

波の運動量は $p=h/\lambda$ で表されますが、 $p=(h/2\pi)(2\pi/\lambda)=\hbar k$ と書き直せます。ここで $\hbar$ はプランク定数 $h$ を $2\pi$ で割った物理定数です。したがって、自由電子のエネルギーは波数の関数として、

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \dots\dots\dots ①$$

と書き表せます。エネルギー分散曲線は波数 $k$ の2次関数で表されます。

式③を図示したのが図2です。このように横軸を波数で表す方法を、 **$k$ 空間での表示**、または**運動量空間での表示**と呼びます。

**要点 Check!**

- 波数 $k$ は単位長さに入る波の数の $2\pi$ 倍で、空間周波数に相当する
- 自由電子のエネルギー分散曲線は、波数 $k$ の2次関数で表される

図1 自由電子の波の波長と波数の関係

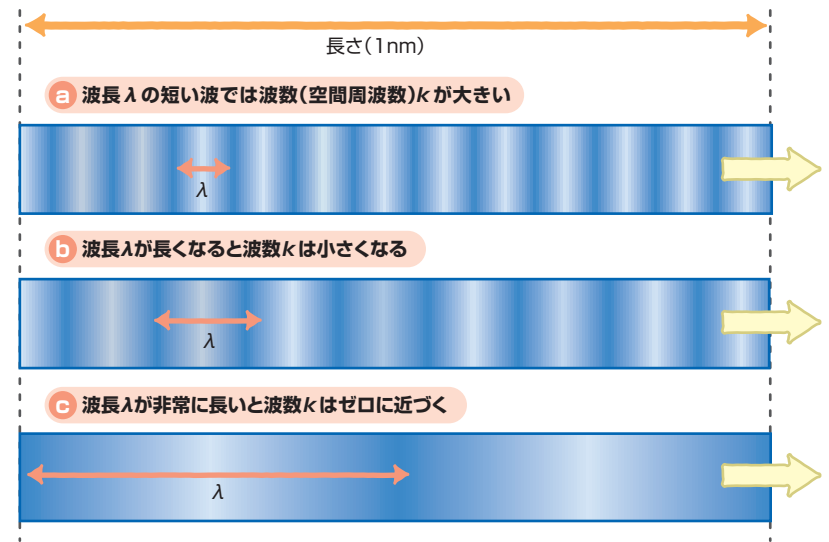
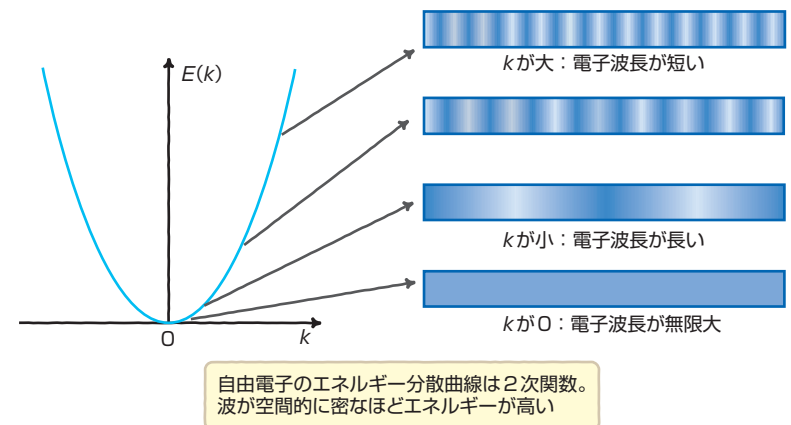


図2 自由電子のエネルギー分散曲線( $k$ 依存性)



## 間接遷移を理解する③ 周期ポテンシャル中の電子の波を考える

### 周期ポテンシャルがある場合の電子の波

結晶内の電子の波は、自由電子の平面波とはかなり様子が異なります。なぜなら、各原子の位置にはプラスの電荷があり、マイナス電荷をもつ電子を強く引きつけるからです。電荷数 $Z$ の原子付近のポテンシャルエネルギーは、原子核の中心からの距離を $r$ として $-Ze^2/r$ で表されますが、原子が格子定数 $a$ の周期をもつて規則的に並んでいるため、**図1**のように、ポテンシャルエネルギーも周期的になります。このような周期ポテンシャルのもとでは、電子の波は単なる平面波ではなく、振幅が結晶格子の周期をもつ周期関数で変動する平面波(ブロッホの波)となります。

### 電子の波の干渉による定在波の腹の位置には2種類ありバンドギャップが生じる

結晶中では、周期ポテンシャルで反射した電子の波が干渉し合うので複雑な電子の波になっていますが、電子の波の波長が格子定数の整数倍に等しくなったとき、**定在波**が生じます。**図2**に示すように、定在波の腹(電子密度の高い部分)が原子の上にある場合と、原子と原子の間にある場合があります。原子核のプラス電荷がなければ、この2つの定在波は同じエネルギーをもちますが、プラス電荷があるために、定在波の腹が原子の上にあるほうが、原子間にある場合よりエネルギーが低くなって、バンドギャップが開くのです。

横軸を波数にとったバンド図は自由電子の場合と異なり、波数の多価関数になります。また、波数軸にそって逆格子の単位格子 $a^* = 2\pi/a$ だけずらせても、分散関係は同じになるので、最小の単位である $[-a^*/2, a^*/2]$ の区間(第1ブリルアン域)のみを示します。 $k = a^*/2$ は、 $2\pi/\lambda = \pi/a$ と書き換えられるので、実空間で表すと $a = \lambda/2$ に対応し、半波長が格子間隔に一致することを意味します。



- 結晶内の電子波は、格子の周期関数で変調された平面波で表される
- 逆格子だけずれたエネルギー分散曲線が相互作用してバンドになる

図1 周期的原子配列と電子が受けるポテンシャルエネルギー

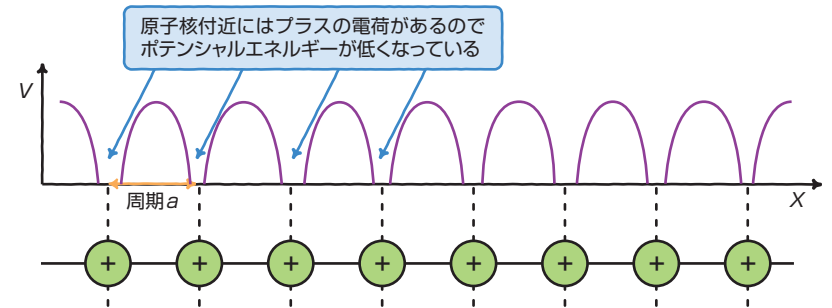
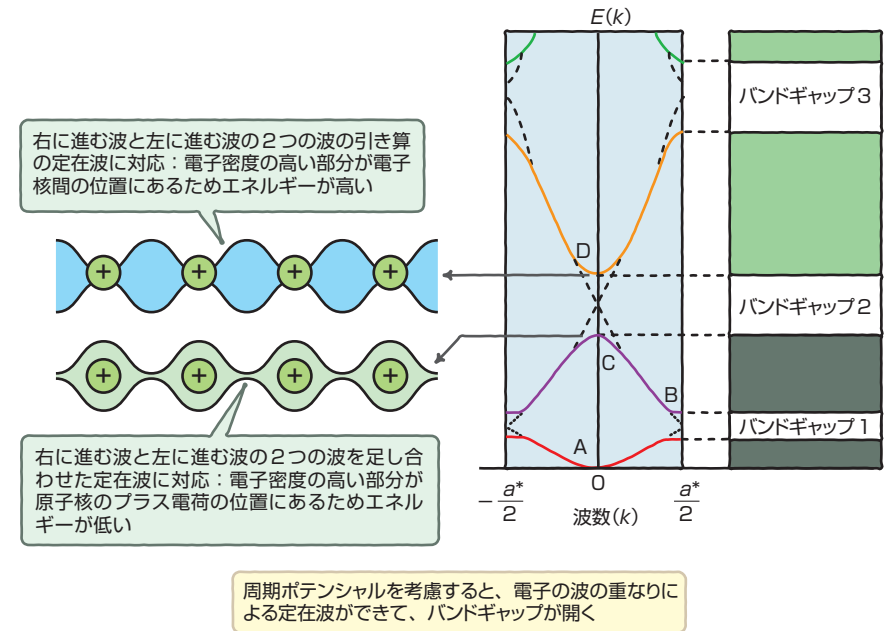


図2 周期ポテンシャルとバンドギャップの関係



右に進む波と左に進む波の2つの波の引き算の定在波に対応：電子密度の高い部分が電子核間の位置にあるためエネルギーが高い

右に進む波と左に進む波の2つの波を足し合わせた定在波に対応：電子密度の高い部分が原子核のプラス電荷の位置にあるためエネルギーが低い

$a^*$ は逆格子の単位格子の長さを表す  

$$a^* = \frac{2\pi}{a}$$

### 用語解説

ポテンシャルエネルギー → クーロン力や重力などのもとになる位置に依存するエネルギー

## 間接遷移を理解する④ 半導体の光吸収

図1は(a)シリコン、(b)GaAsの $k$ に対するバンド図です。図で価電子帯の頂 $E_v$ は、シリコン、GaAsともに $k=0$ にあります。伝導帯の底( $E_c$ )の位置は、シリコンでは $k=a^*/2$  (逆格子の1/2)の位置、GaAsでは $k=0$ にあります。

シリコンのように、伝導帯の底と価電子帯の頂の $k$ 空間での位置が違っている場合、電子が光を吸収してバンド間を飛び移ることができません。なぜなら、光の波長が $\lambda=600\text{nm}$ の場合、波数 $k=2\pi/\lambda$ は $10^7\text{m}^{-1}$ 程度です。一方、電子の波数 $k$ は逆格子の1/2なので、 $k=\pi/a\sim 10^{10}\text{m}^{-1}$ 程度の値をもっています。このように、光の波数は電子の波数より3桁も小さいのです。運動量は $p=hk$ ですから、運動量保存が成り立たないからです。

このため、シリコンでは、フォノン(格子振動の量子)の助けを借りて初めてバンド間遷移が可能になります。これを**間接遷移**と呼び、このタイプの半導体を**間接遷移型半導体**と呼びます。

間接遷移の光吸収は弱いため、太陽電池には厚い材料が必要です。一方、GaAsのように伝導帯の底と価電子帯の頂が同じ波数位置にある場合、運動量保存則が成り立つので、価電子帯の電子が光を吸収して伝導帯に**直接遷移**できます。これが、(047)の図2に示したシリコンとガリウムヒ素の光吸収強度の違いの原因です。

直接遷移の光吸収係数 $\alpha(E)$ は次式で表され、

$$\alpha(E) = A(\hbar\omega - E_g)^{1/2} / \hbar\omega$$

図3(a)のように $E_g$ での立ち上がりが急です。一方、間接遷移の光吸収係数 $\alpha(E)$ は、

$$\alpha(E) = B(\hbar\omega - E_g)^2 / \hbar\omega$$

で表され、(b)のようにゆっくりと立ち上がります。



- 価電子帯の頂と伝導帯の底の波数が異なると間接遷移となる
- 間接遷移では、フォノンの助けを借りて運動量を保存する

図1 電子の波数 $k$ を横軸として描いたシリコンとGaAsのバンド図

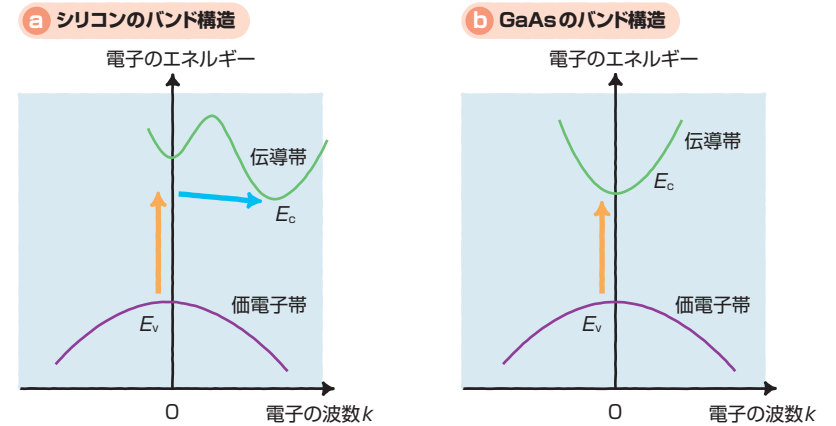


図2 間接遷移のメカニズム

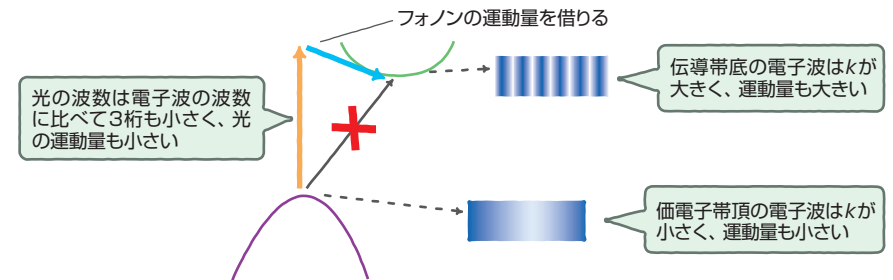
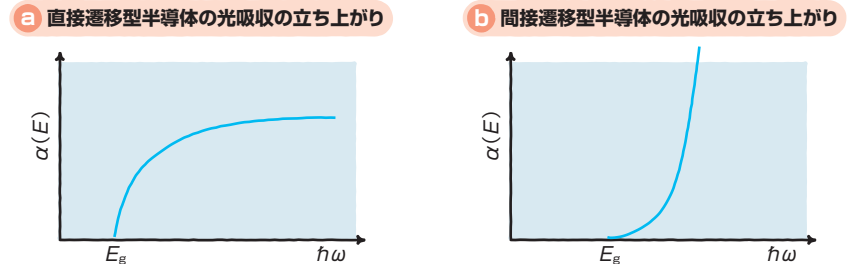


図3 直接遷移型半導体と間接遷移型半導体の光吸収係数の立ち上がりの違い





## シリコンは金属でないのに なぜ金属光沢をもつのか

シリコンは**金属光沢**をもち、光をよく反射するので、太陽光がシリコンに入ることが妨げられ、太陽電池の効率を悪くします。このため、反射防止コーティングをするなどの対策をしていることは、第2章の(024)で述べたとおりです。

金属光沢とはなんでしょう？ 研磨したとき鏡のようによく光を反射する性質です。金属にはたくさんの自由電子があって、光(電磁波)の電界成分によって集団的に振動することにより、電界と逆向きの電気分極が生じ、光を中に入れないのが高い反射率の原因です。

シリコンは金属ではありませんから、自由電子はほとんどないはずですが。それなのに、シリコンはなぜ金属光沢を示すのでしょうか？ 結論から先に述べると、シリコンの高い反射率は、屈折率が大きいことが原因なのです。

光学の理論によれば、垂直入射の反射率 $R$ は、屈折率 $n$ 、消光係数 $\kappa$ を用いて、

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \times 100\% \dots\dots ①$$

で与えられます。消光係数というのは、光の吸収を表す光学定数です。表1はシリコンの屈折率 $n$ 、消光係数 $\kappa$ 、反射率 $R$ を光子エネルギー $E$ に対して示したものです。これより、シリコンは可視光領域の波長に対して35%以上の高い反射率をもつので、金属光沢の原因が高い屈折率によるものであることがわかります。太陽電池では(024)で述べたように、屈折率の整合をとって反射を抑えて効率を上げています。

それでは、なぜシリコンは屈折率が高いのでしょうか？ 屈折率は誘電率に関係していて、屈折率の2乗が誘電率になります。一方、誘電率は図2に示すように、バンドギャップ $E_g$ の2乗の逆数に比例する成分をもちます。したがって、バンドギャップの小さなシリコンは、バンドギャップの大きな半導体(ZnOなど)に比べて屈折率が高いのです。

**要点 Check!**

- シリコンの金属光沢は自由電子ではなく、高い屈折率による
- 半導体の屈折率はバンドギャップが小さいほど大きくなる傾向をもつ

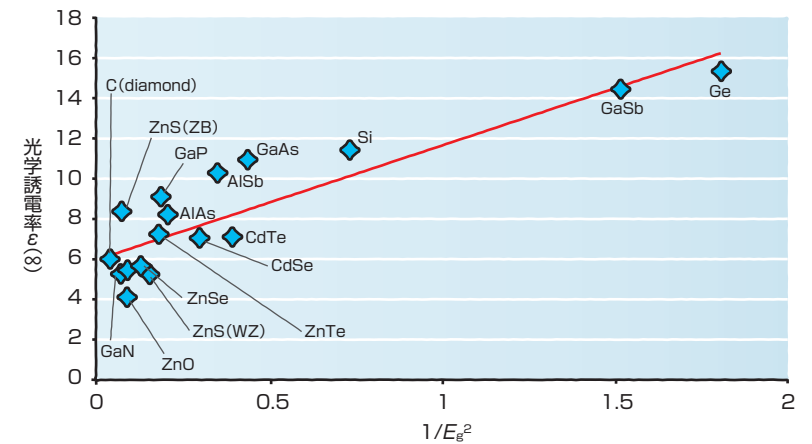
図1 シリコンのインゴット



表1 シリコンの光学定数 $n$ 、 $\kappa$ と反射率 $R$

$E$ (eV)	$\lambda$ (nm)	$n$	$\kappa$	$R$ (%)
1	1239.8	3.52	0	31.1
1.5	826.5	3.673	0.005	32.7
2	619.9	3.906	0.022	35.1
2.5	495.9	4.32	0.073	39.0
3	413.3	5.222	0.264	46.1
3.5	354.2	5.61	3.014	57.5
4	310.0	5.01	3.58	59.0

図2 半導体の光学誘電率とバンドギャップの関係



# 半導体の電子は自由電子より軽いつてホント?

## 有効質量とは

半導体の電子(電荷 $e$ )に電界 $F$ を加えた場合、速度 $v$ はいくらになるでしょうか? 電界による力は $eF$ で表されますが、電子が散乱を受けるまでの時間を $\tau$ とした場合、電子が散乱されるまでに $eF\tau$ という大きさの力積が働きます。この力積は電子が受ける運動量の増加に等しいので、半導体中の電子の質量を $m^*$ とすると、 $m^*v = eF\tau$ となり、速度は $v = eF\tau/m^*$ となります。電子移動度は速度と電界の比なので、 $\mu = v/F = e\tau/m^*$ です。この $m^*$ を**有効質量**と呼びます。

## 半導体の電子の有効質量は自由電子よりどれくらい軽いのか

電子移動度を測定してみると、 $m^*$ は自由電子の質量よりかなり小さくなっていることがわかります。表1には、いくつかの半導体について、電子とホールの有効質量と自由電子の質量の比を掲げます。電子にかぎってみると、シリコンの有効質量は自由電子の0.32倍、ガリウムヒ素ではなんと0.067倍しかないのです。半導体の電子は、電界を加えたとき自由電子よりはるかに大きな速度になるわけです。

## 半導体のキャリアの有効質量はなぜ軽いのか

どうして、半導体の中で電子やホールは自由電子より軽いのでしょうか? 図1のエネルギー分散図において、A、Dの付近は放物線的な形状なので、自由電子と同じように $k$ の2次関数で表されるはずですが、自由電子の場合の放物線とは明らかに違ってきます。この違いを表すために、自由電子質量の代わりに**有効質量 $m^*$** を使い、エネルギーを $E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ と表すことにしましょう。この式から有効質量 $m^*$ は、分散曲線 $E(k)$ の曲率の逆数に比例することが導かれます。Aの付近とDの付近を比べると、Dの付近のほうが曲がり方が急、つまり大きい曲率をもつので、有効質量が軽くなっていると考えられます。

**要点 Check!**

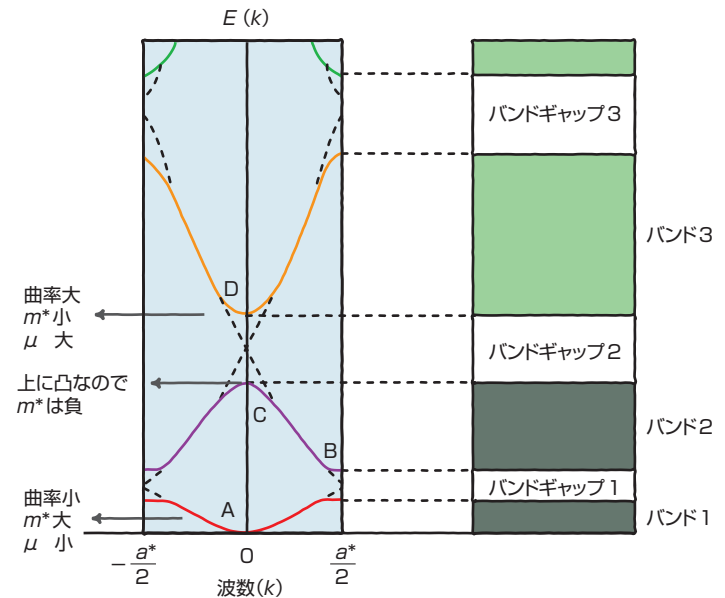
- 半導体中の電子やホールの質量は自由電子よりもかなり軽い
- 有効質量はバンド分散曲線の $k$ 空間での曲率の逆数に比例する

表1 半導体の有効質量と自由電子質量の比

半導体	シリコン	ゲルマニウム	ガリウムヒ素	インジウムリン
電子	0.32	0.22	0.067	0.0765
重いホール*	0.537	0.34	0.50	0.58
軽いホール*	0.153	0.043	0.080	0.12

日本物理学会編「物理データ事典」(朝倉書店、2006)ほかによる

図1 第1ブリルアン域におけるバンド構造



半導体のキャリアの有効質量は、電子のエネルギーバンドを電子の波数 $k$ に対してプロットした「分散曲線」の曲率( $k$ に対する2回微分)の逆数に比例する。A点よりB点、D点付近のほうが曲率が大きく、有効質量は小さいと考えられる。また、C点付近では有効質量がマイナスとなるが、電子の抜け穴であるホールに対しては有効質量はプラスである

# COLUMN

## データは語る太陽光発電の真実④ ピークカット効果は？

図は、筆者の家で測定した**負荷（消費）電力量**と**太陽光発電量**の相関を示すグラフです。実線は線形近似したときの回帰曲線です。図aのように、通年で見ると相関ははっきりしませんが、7～9月にかぎれば、図bのように、はっきりした相関が見られ、電気をよく使う日ほどよく発電していることがわかり、ピークカットの効果があるということが出来ます。

図1 (a) 負荷電力量と太陽電池出力の相関図

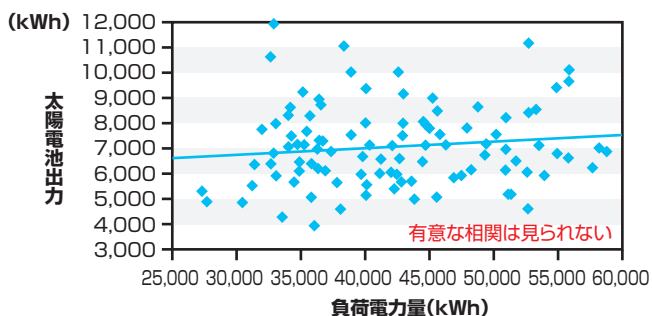


図1 (b) 夏場における負荷電力量と太陽電池出力の相関図

