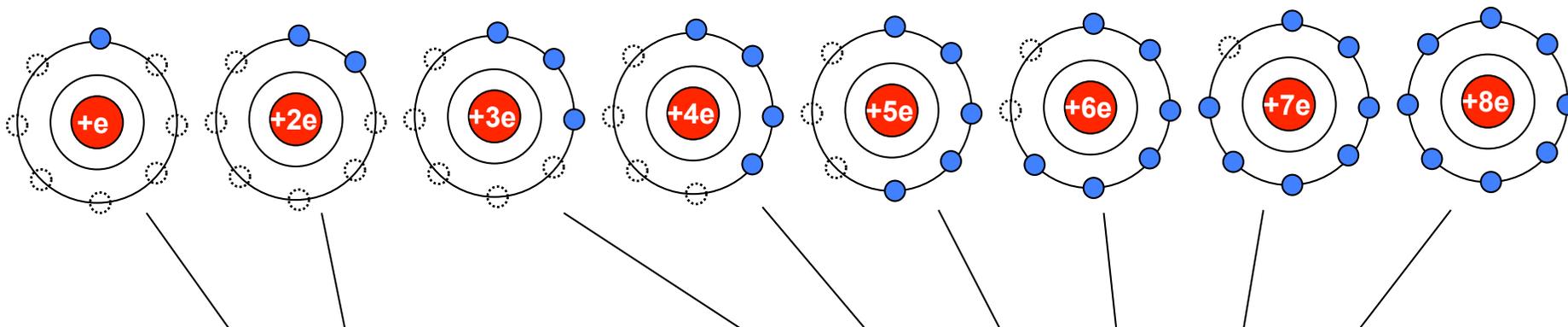


固体電子工学

第10回 半導体

周期律表と原子の外殻電子配置

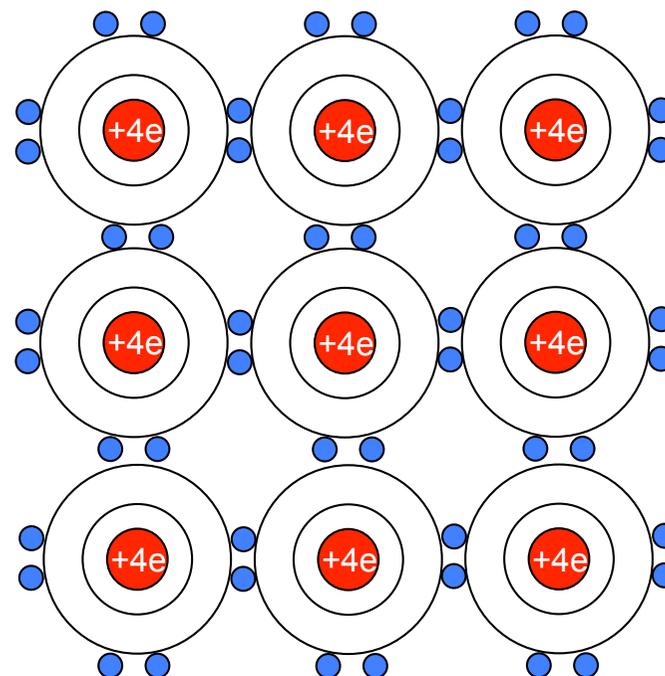
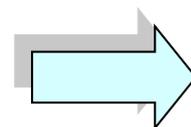
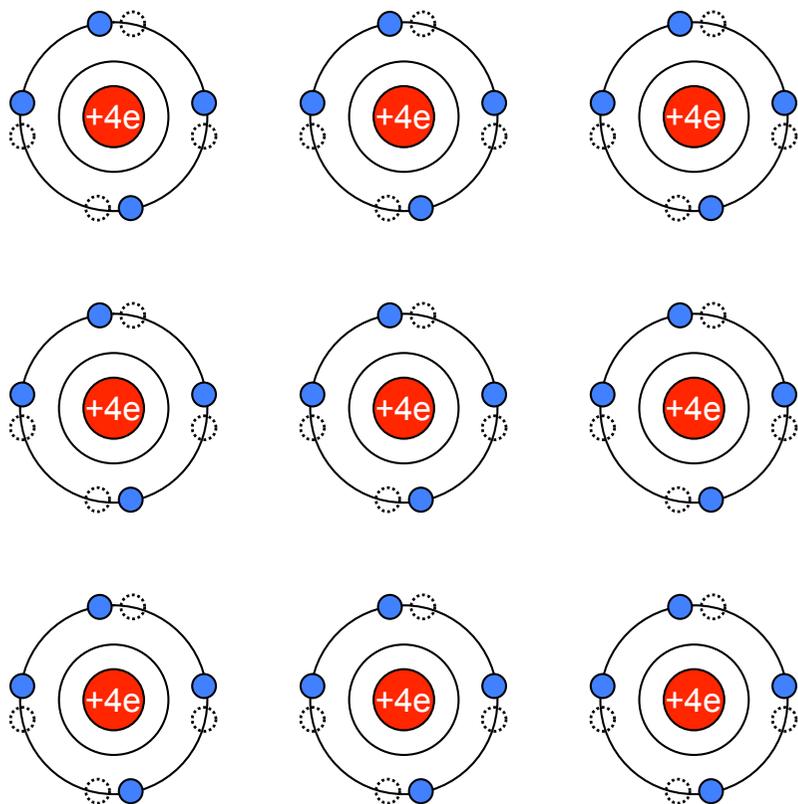


I	II		III	IV	V	VI	VII	VIII
H	He							
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	遷移金属	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	希土類	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

↑
半導体

原子

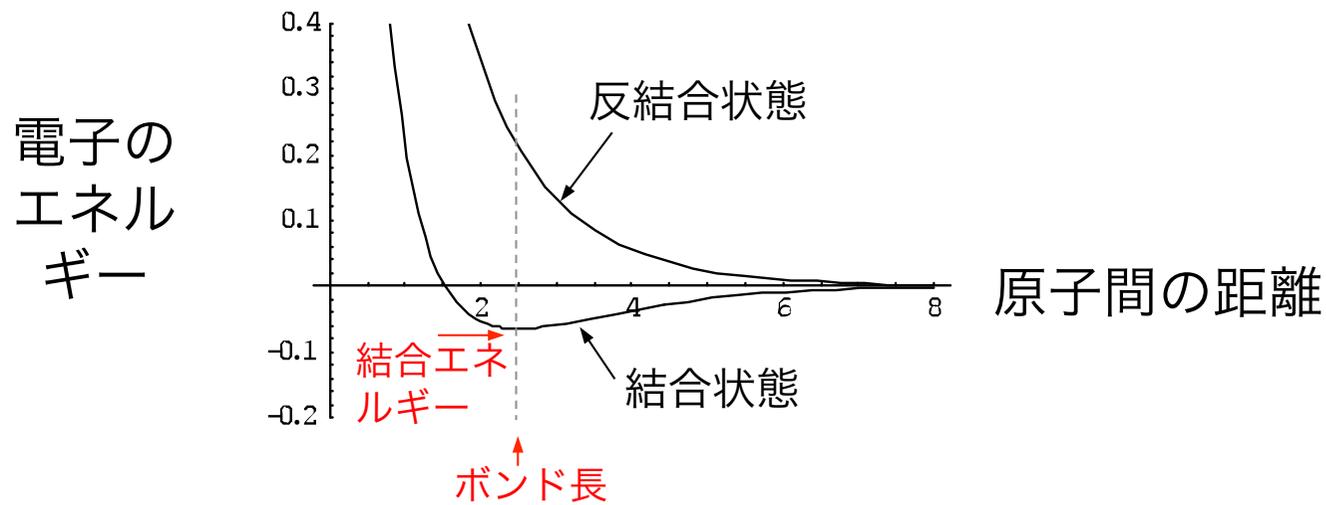
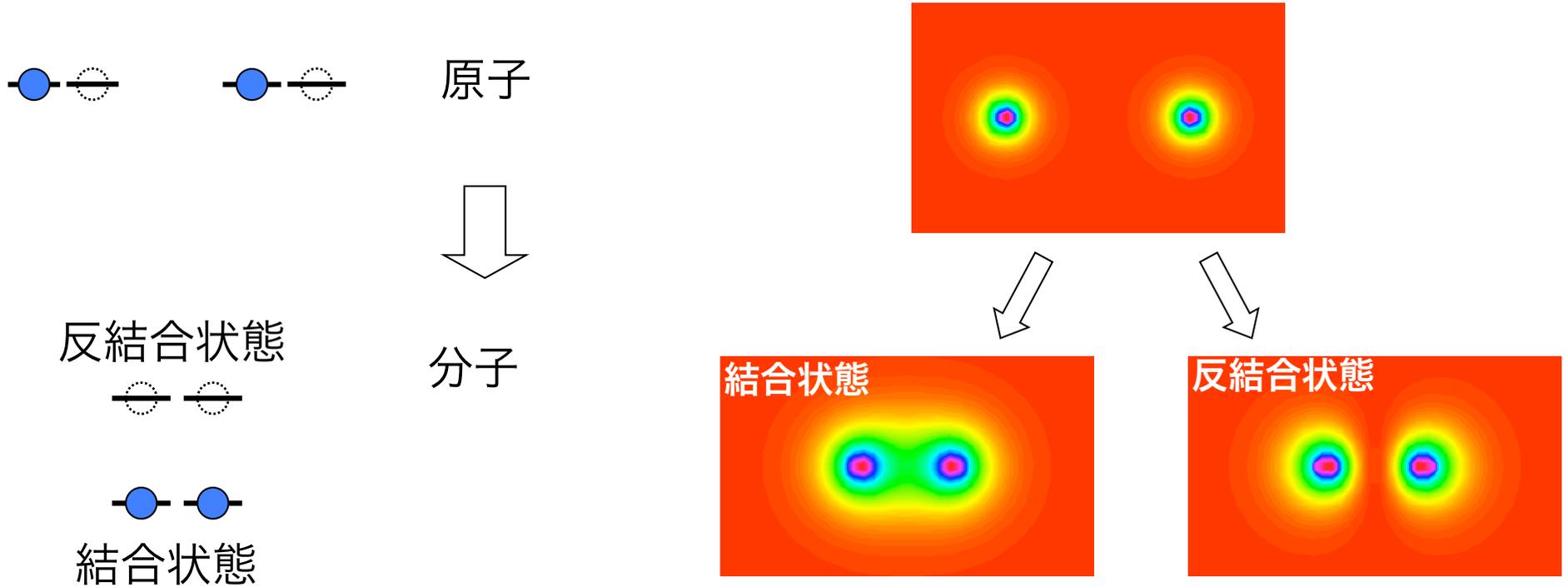
結晶



シリコン(Si)結晶

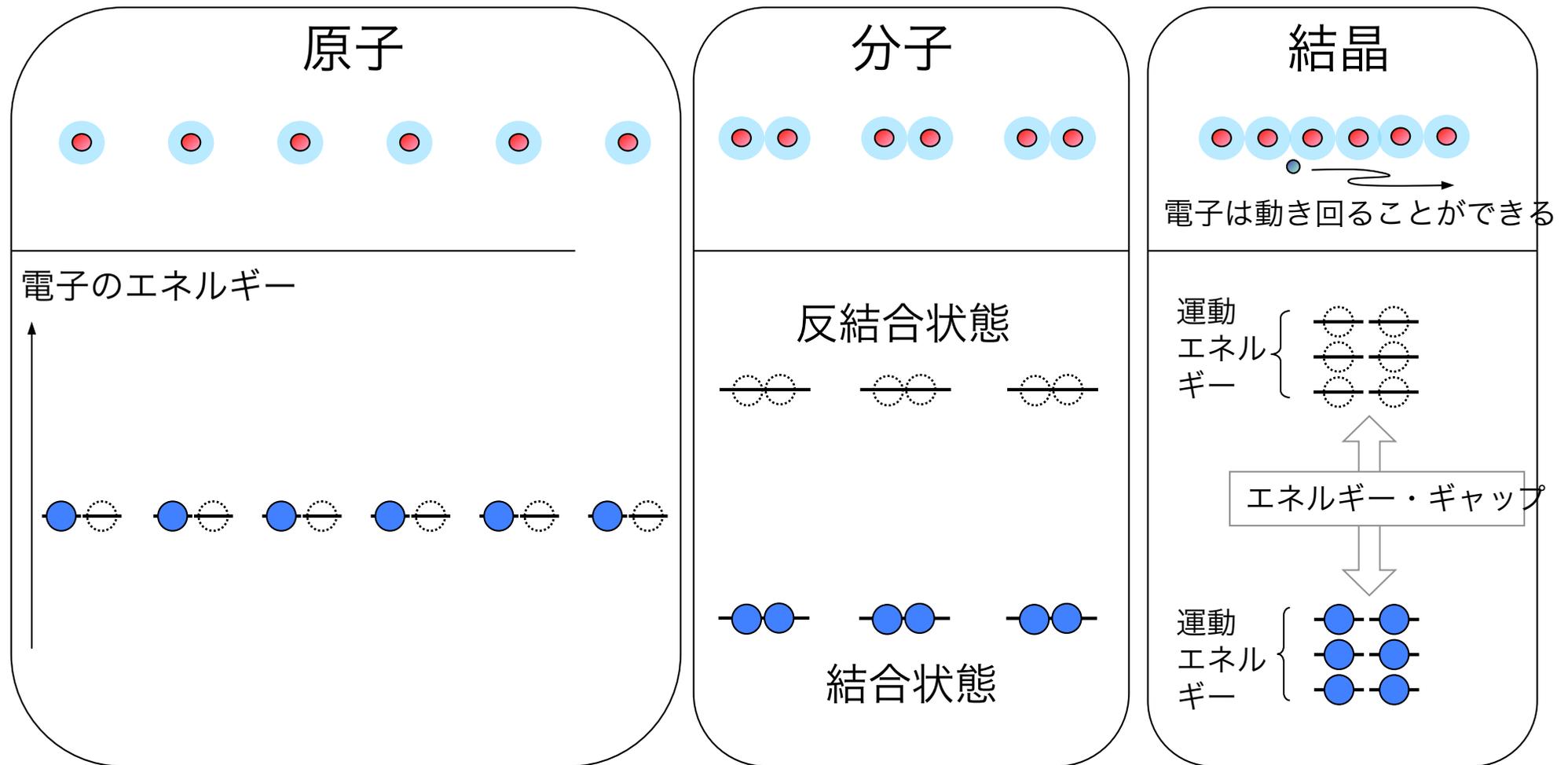
$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-6} \text{ mm}$$

分子の形成

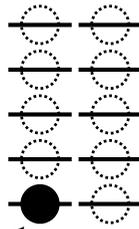
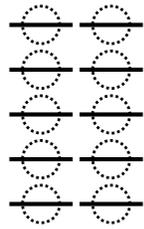


結晶における電子のエネルギー

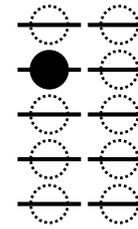
原子間距離 大 \longrightarrow 小



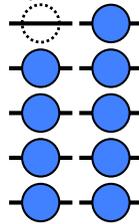
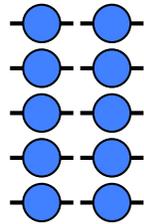
結晶における電子のエネルギー



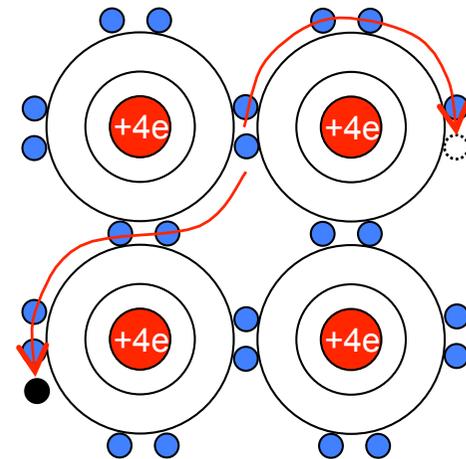
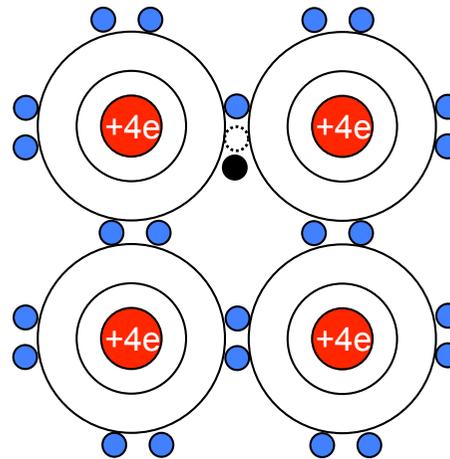
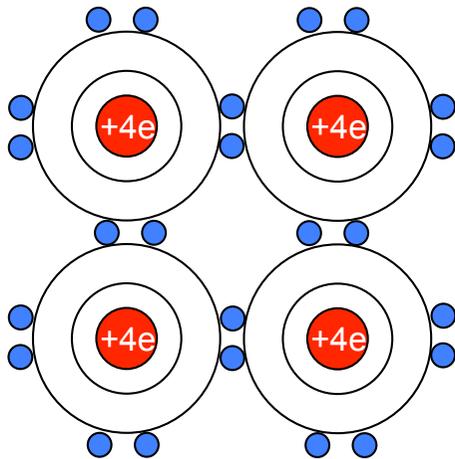
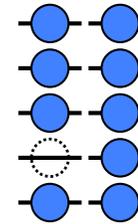
電子



運動
エネルギー

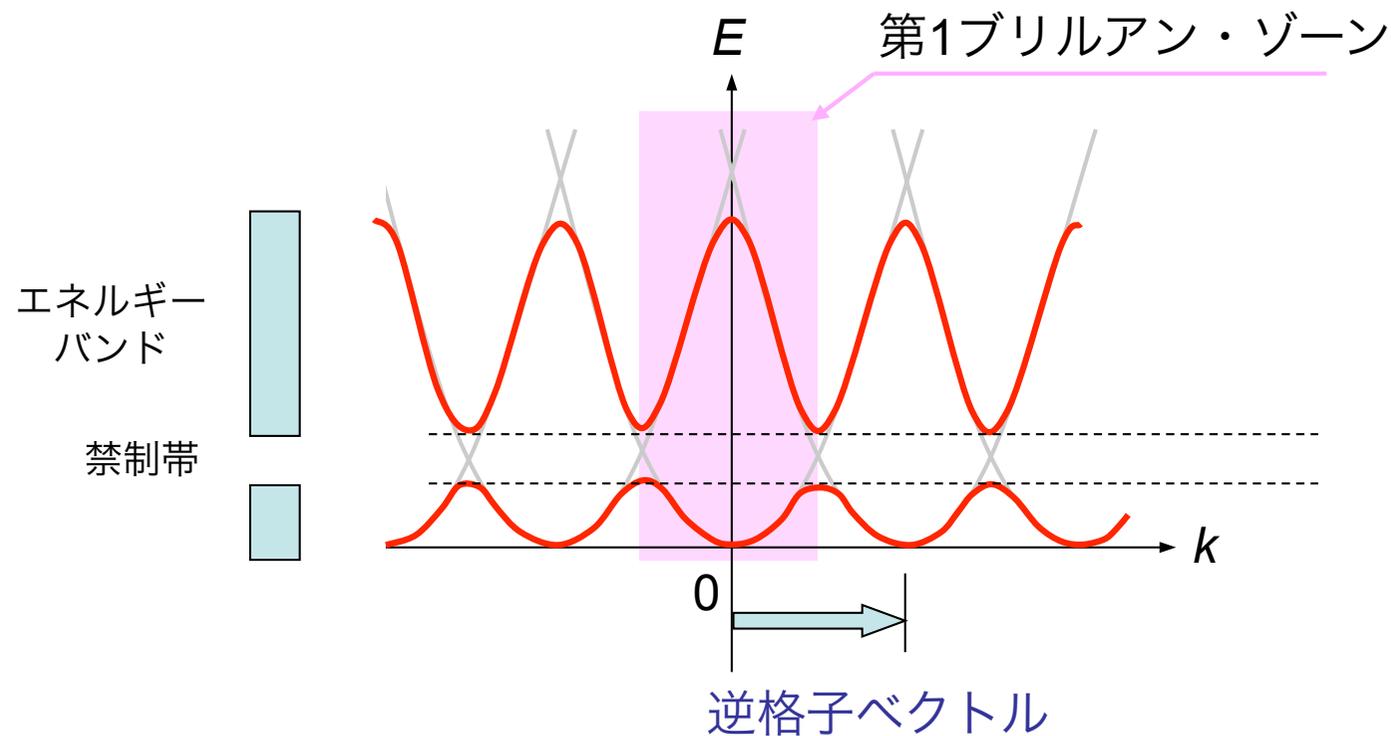


ホール



自由電子近似からみた固体の中の電子

- k 空間で逆格子ベクトルの周期性を持つ
 - ブリルアン・ゾーンの境界でエネルギーの縮退がとける
- エネルギー・バンド、禁制帯（エネルギー・ギャップ）の形成

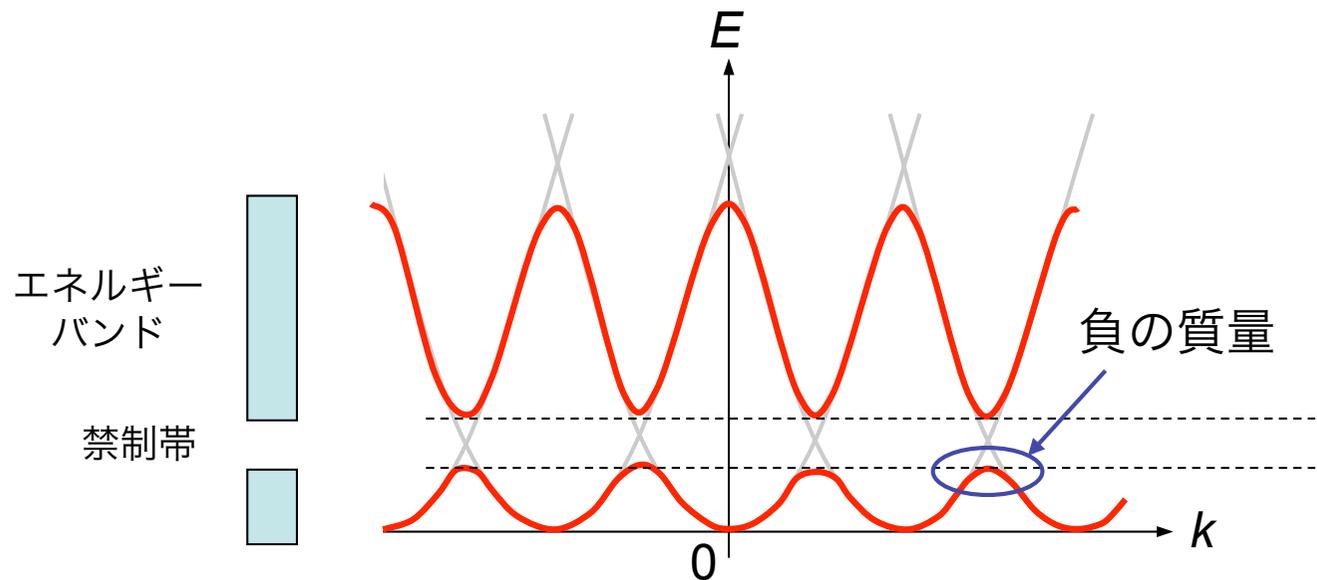


電子の速度と有効質量

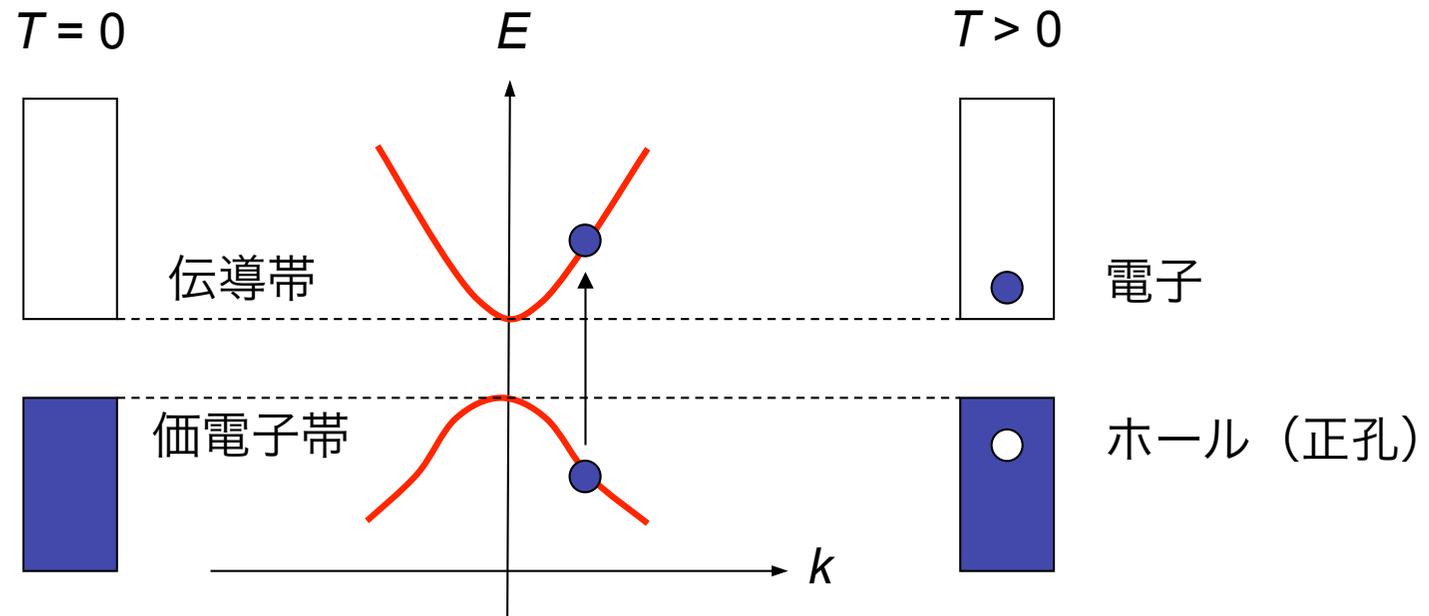
$$E = \varepsilon(\vec{k}) \quad \text{電子の速度} \quad \vec{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$$

$$\text{運動方程式} \quad \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F}$$

$$\Rightarrow \quad \sum_j m_{ij}^* \frac{dv_j}{dt} = F_i \quad (m^{*-1})_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j}$$



半導体中の電子とホール（正孔）



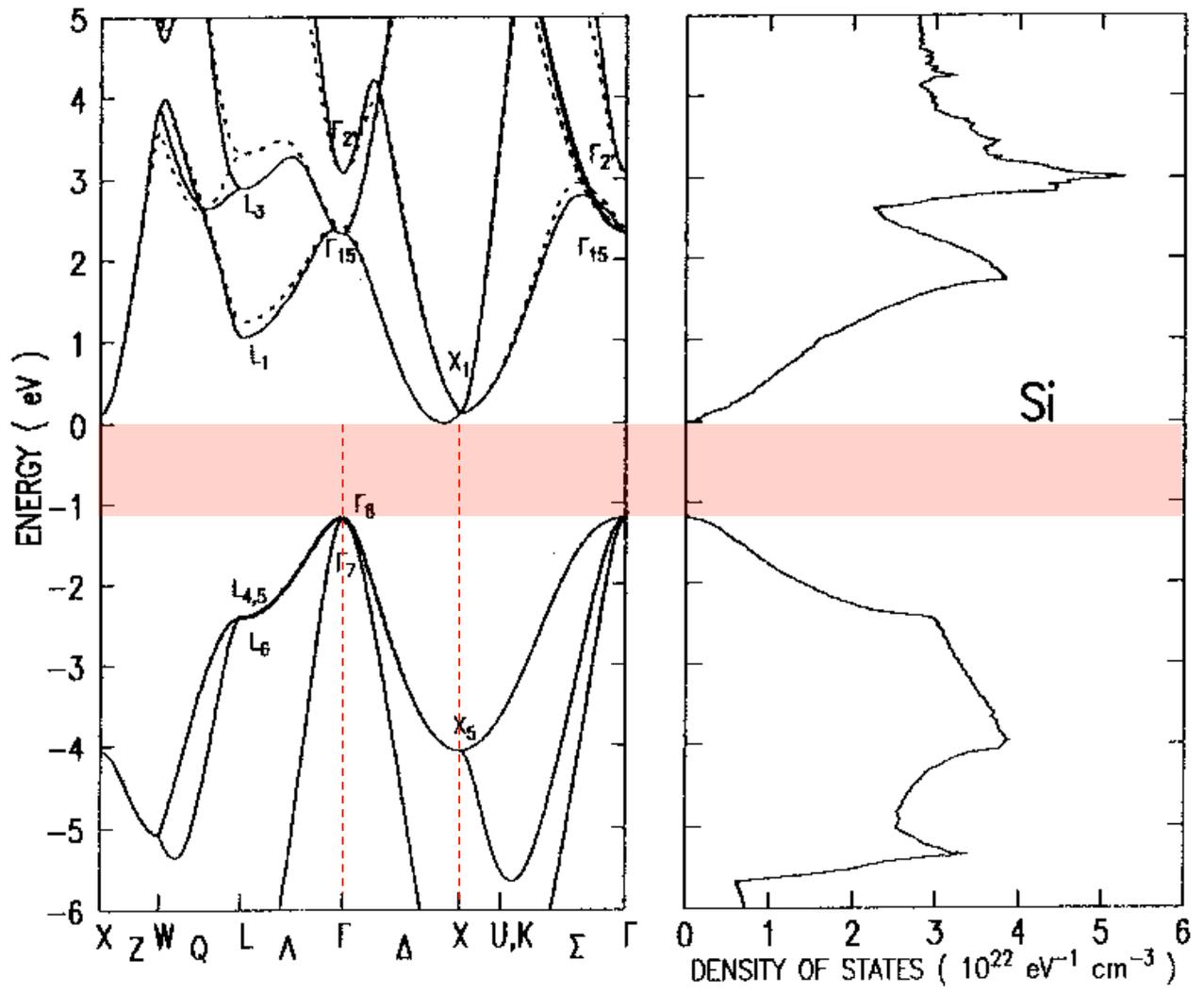
エネルギーの低いバンド
(価電子帯) を電子が
完全に満たしている

価電子帯の電子が
エネルギーの高いバ
ンド (伝導帯) に遷
移

ホール = 電子の抜け殻

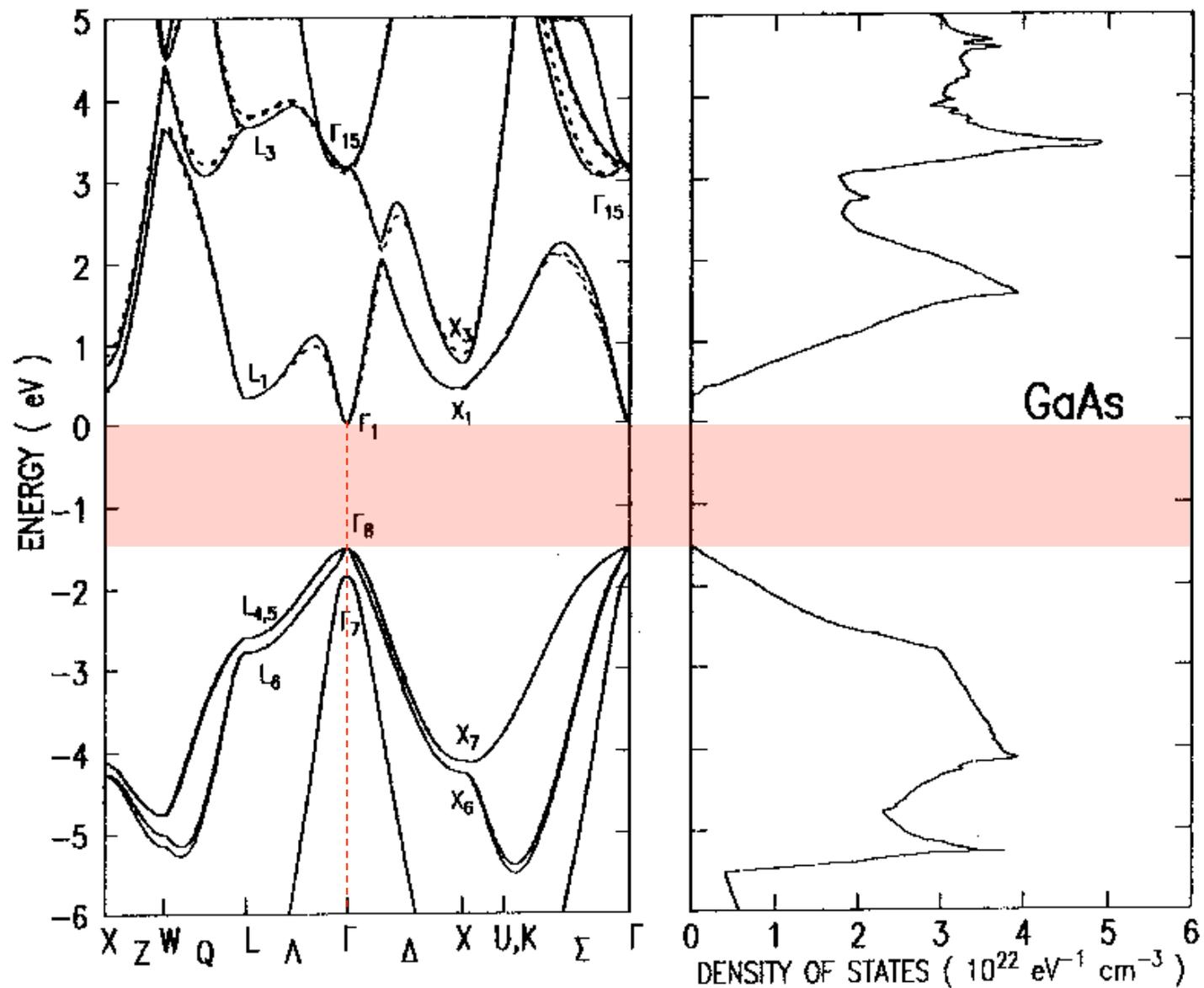
運動量、エネルギー、
有効質量、電荷
・・・元の電子に対し、抜
け殻で考えると符号が変わ
る

Si のバンド構造



間接遷移型

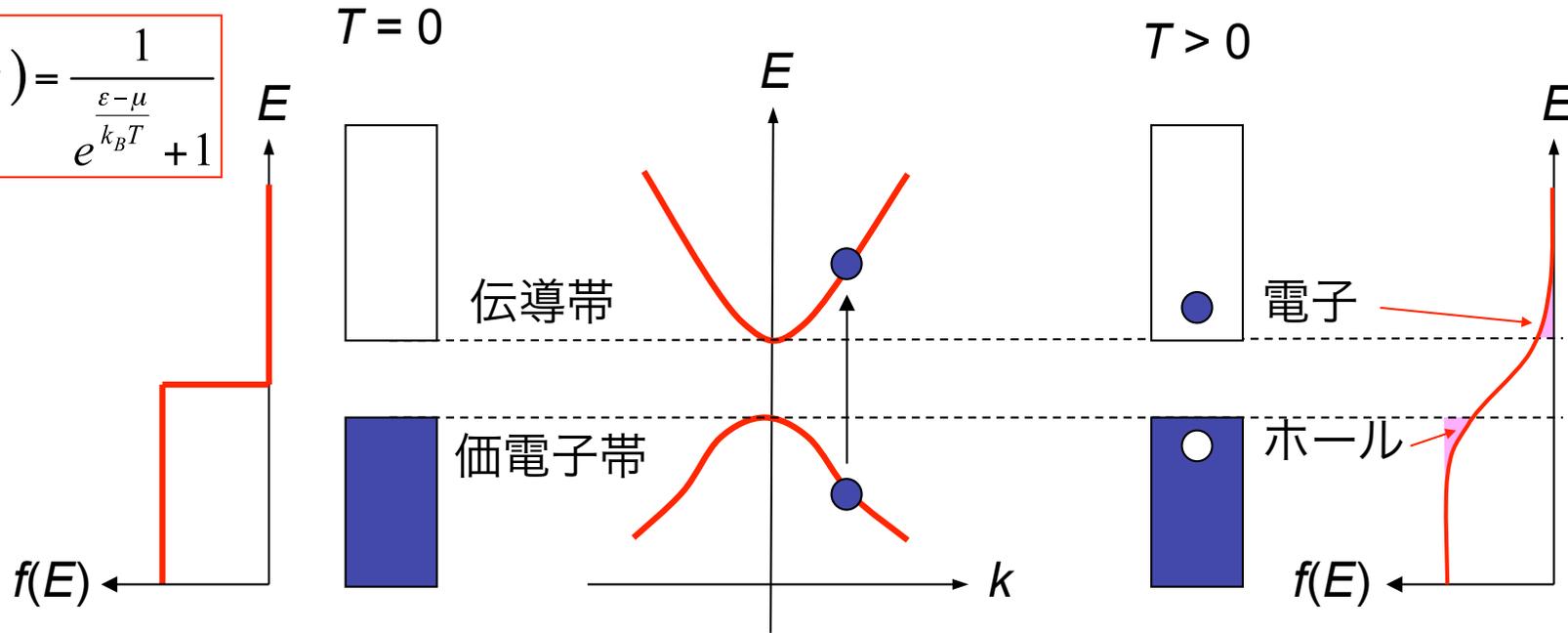
GaAs のバンド構造



直接遷移型

電子とホールの熱的な形成

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1}$$



価電子帯を電子が完全に満たしている

価電子帯の電子が伝導帯に熱的に遷移

状態密度

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} D_e(E) f(E) dE$$

$$D_e(E) = \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_C}$$

$$p = \int_{-\infty}^{\infty} D_h(E) [1 - f(E)] dE$$

$$D_h(E) = \frac{(2m_h^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E_V - E}$$

真性キャリア密度

$$n = \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{E}}{e^{\frac{E+E_C-\mu}{k_B T}} + 1} dE \cong 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_C - \mu}{k_B T}\right)$$

$$E_C - \mu \gg k_B T$$

$$p = \frac{(2m_h^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{E}}{e^{\frac{E-E_V+\mu}{k_B T}} + 1} dE \cong 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_V - \mu}{k_B T}\right)$$

$$\mu - E_V \gg k_B T$$

$$\int_0^\infty e^{-ax} \sqrt{x} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$



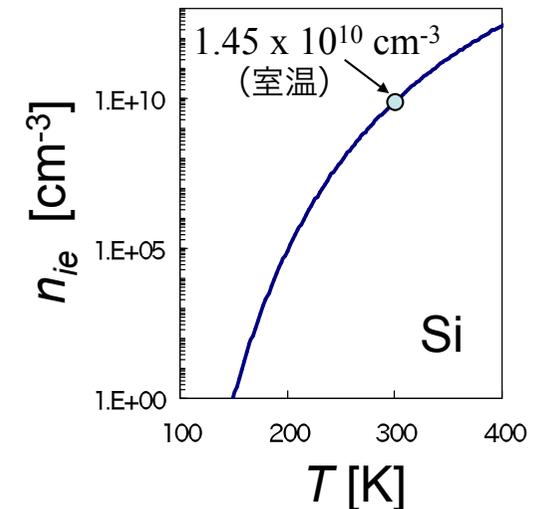
$$np = n_{ie}^2$$

$$n_{ie} = 2 \left(\frac{\sqrt{m_e^* m_h^*} k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$

電子・ホールが熱的に励起される場合には

$$n = p = n_{ie}$$

真性フェルミ準位 $\mu = \mu_i = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3k_B T}{4} \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right)$



半導体の性質

■ 電子が比較的 励起され易い

エネルギー・ギャップ ~ 数 eV

Si 1.12eV

室温の熱エネルギー $k_B T \sim 0.026\text{eV}$

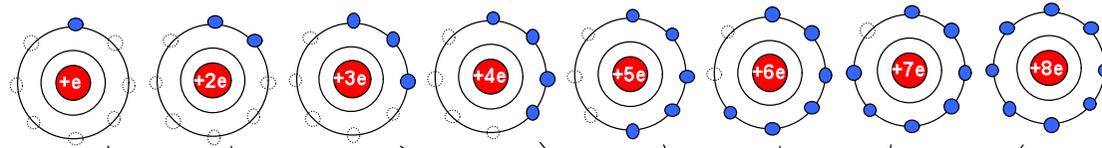
■ 不純物を添加することにより電気抵抗が大きく変化

■ 内部に電界が存在

静電ポテンシャル・エネルギーが空間的に変化

不純物の添加により
キャリアを作りだすことができる

キャリア：結晶の中を自由に動き回れる電子とホール



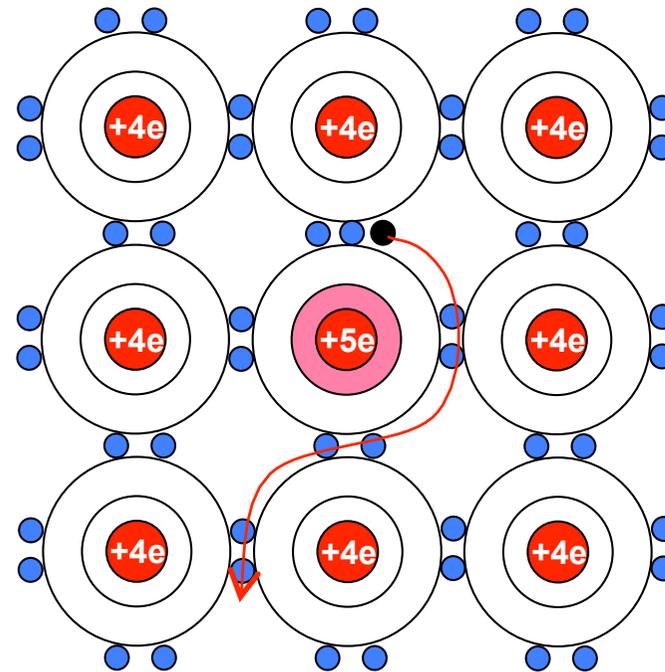
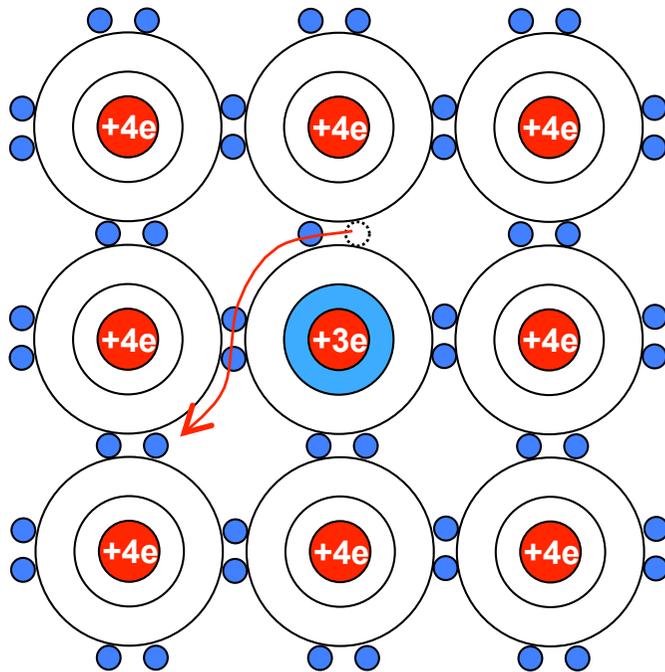
I	II		III	IV	V	VI	VII	VIII
H	He							
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	遷移金属	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	希土類	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

III族の原子を入れる

P型半導体

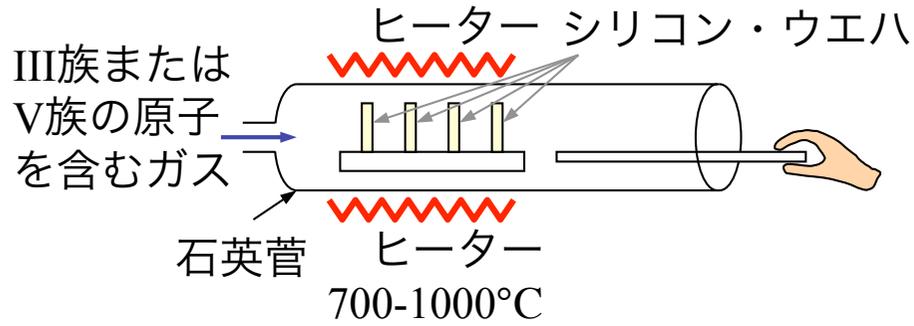
V族の原子を入れる

N型半導体

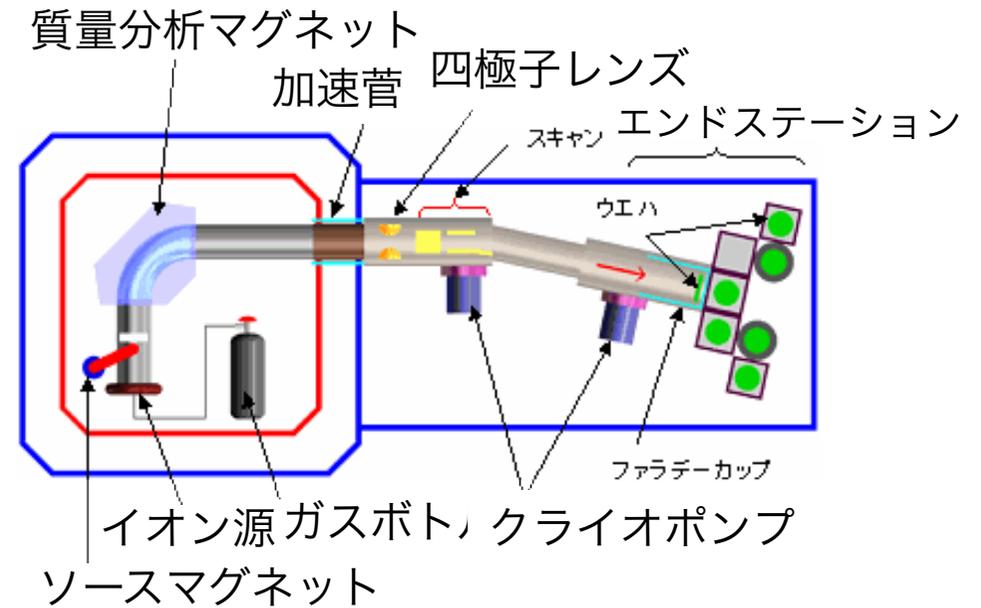


不純物の添加法

ガス拡散

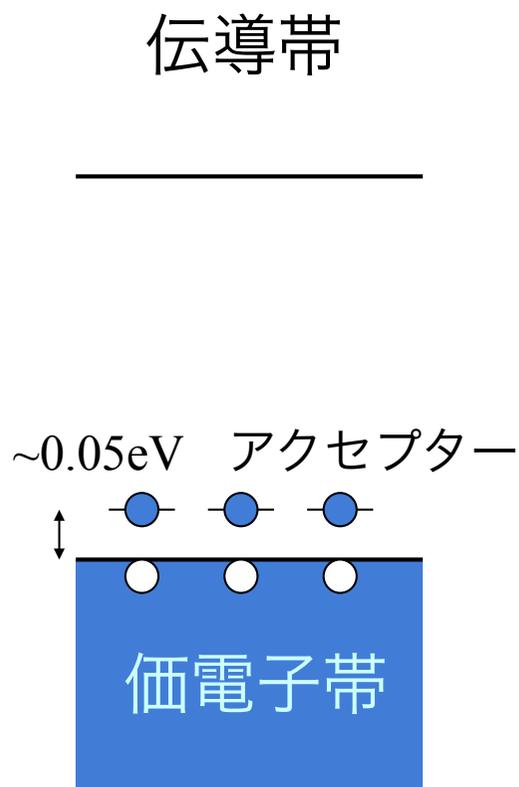
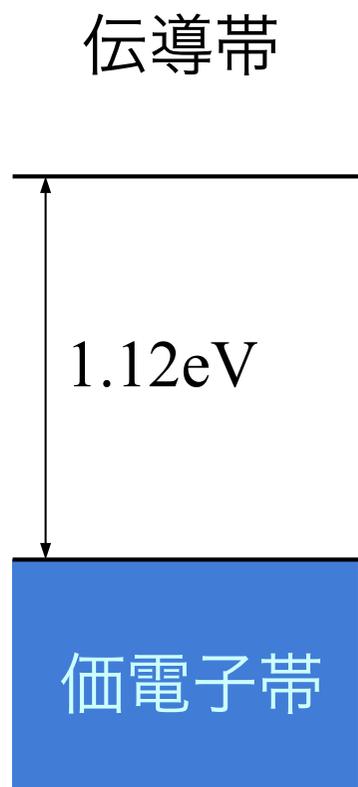


イオン打ち込み

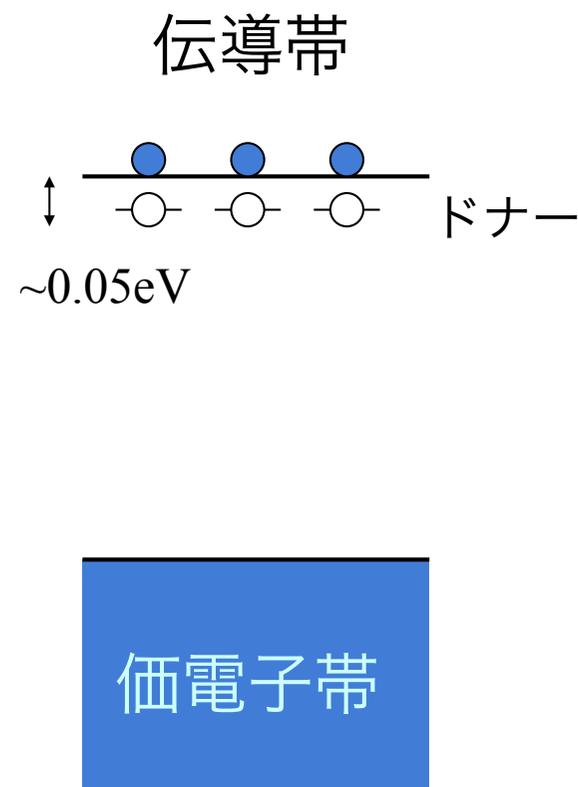


シリコン (Si) バンド

エネルギー



p 型半導体



n 型半導体

不純物を添加した半導体のフェルミ準位

$$n = n_{ie} \exp\left(-\frac{\mu_i - \mu}{k_B T}\right)$$

$$p = n_{ie} \exp\left(\frac{\mu_i - \mu}{k_B T}\right)$$

$$n + N_A = p + N_D$$

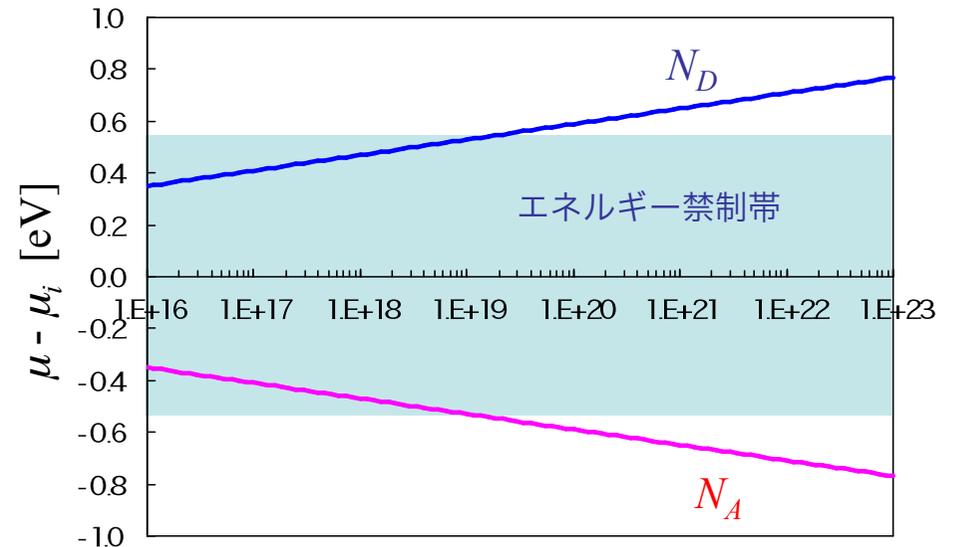
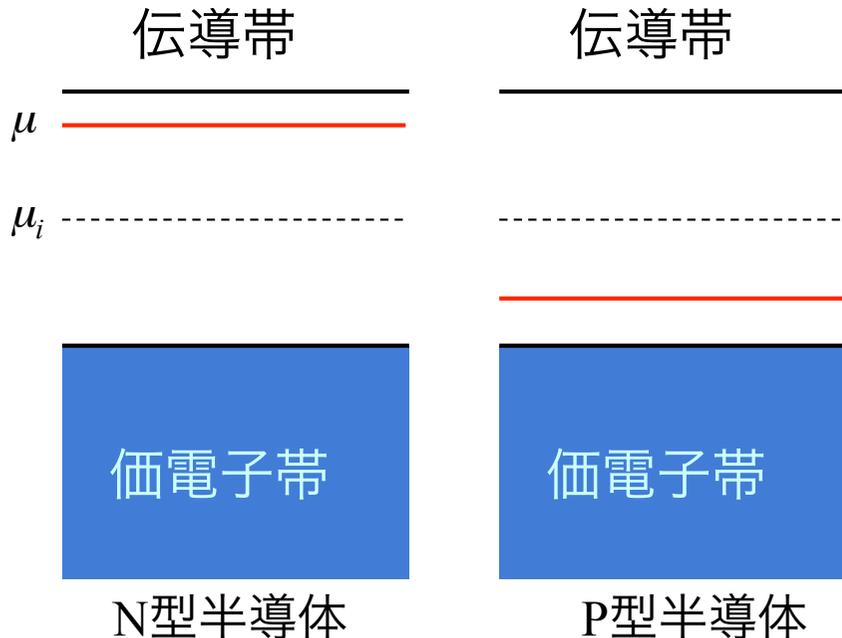
$$\mu = \mu_i + kT \sinh^{-1}\left(\frac{N_D - N_A}{2n_i}\right)$$



$$\mu \cong \mu_i + kT \ln\left(\frac{N_D}{2n_i}\right), \quad N_D \gg N_A$$

$$\mu \cong \mu_i - kT \ln\left(\frac{N_A}{2n_i}\right), \quad N_A \gg N_D$$

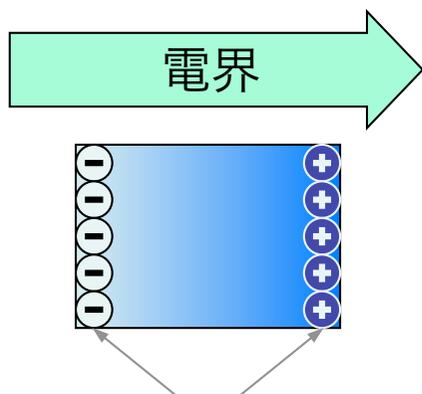
$$\begin{aligned} \sinh^{-1}(x) &= \ln\left(x + \sqrt{x^2 + 1}\right) \\ &\cong \ln(x), \quad x \gg 1 \\ &\cong -\ln(x), \quad x \ll -1 \end{aligned}$$



内部に電界が存在

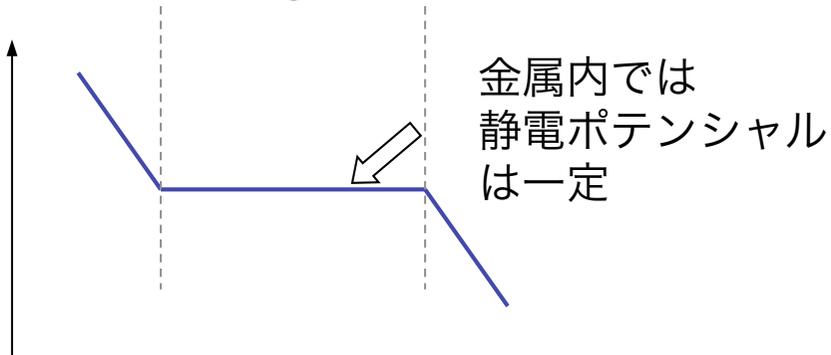
静電ポテンシャル・エネルギーが空間的に変化

金属

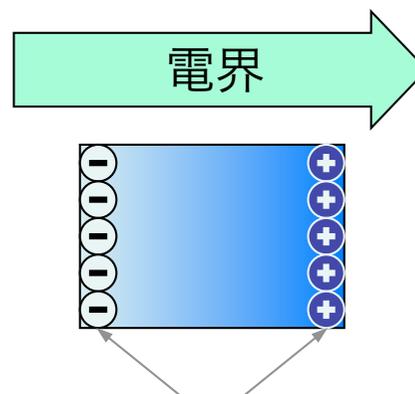


電子が再編成して
金属内の電界が0となる

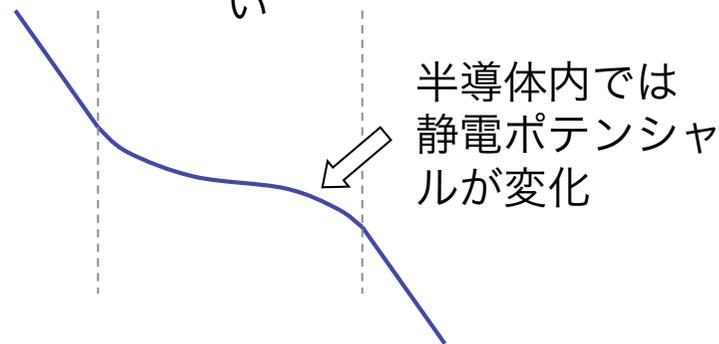
静電ポテンシャル・エネルギー



半導体

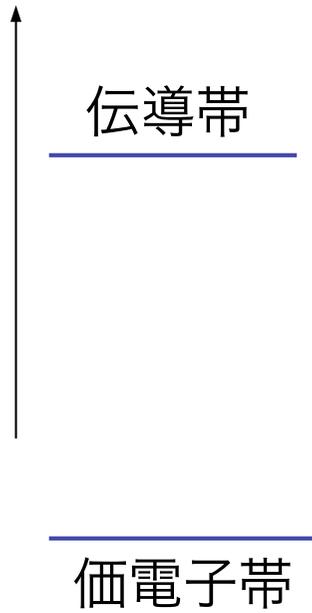


電子の再編成が弱く
金属内の電界が0とならな
い



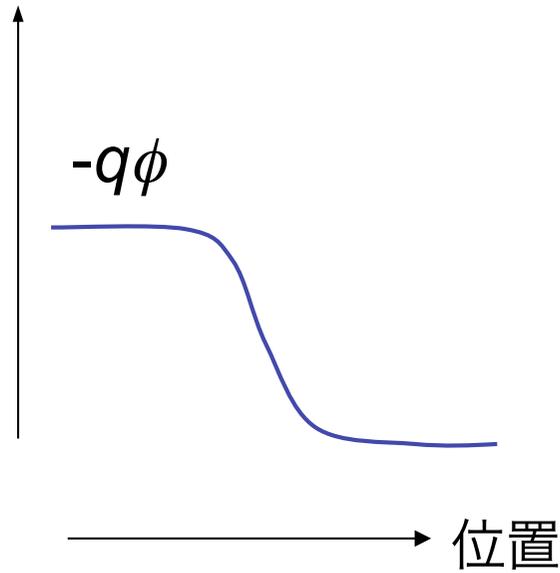
バンド図

結晶内電子状態
のエネルギー



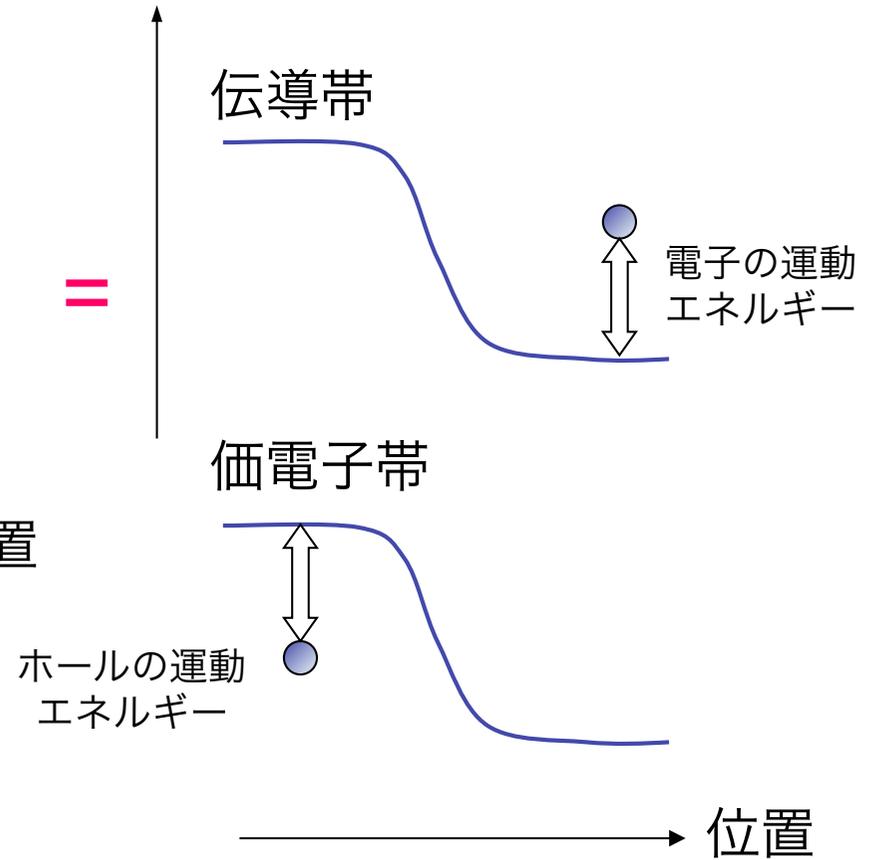
+

静電エネルギー



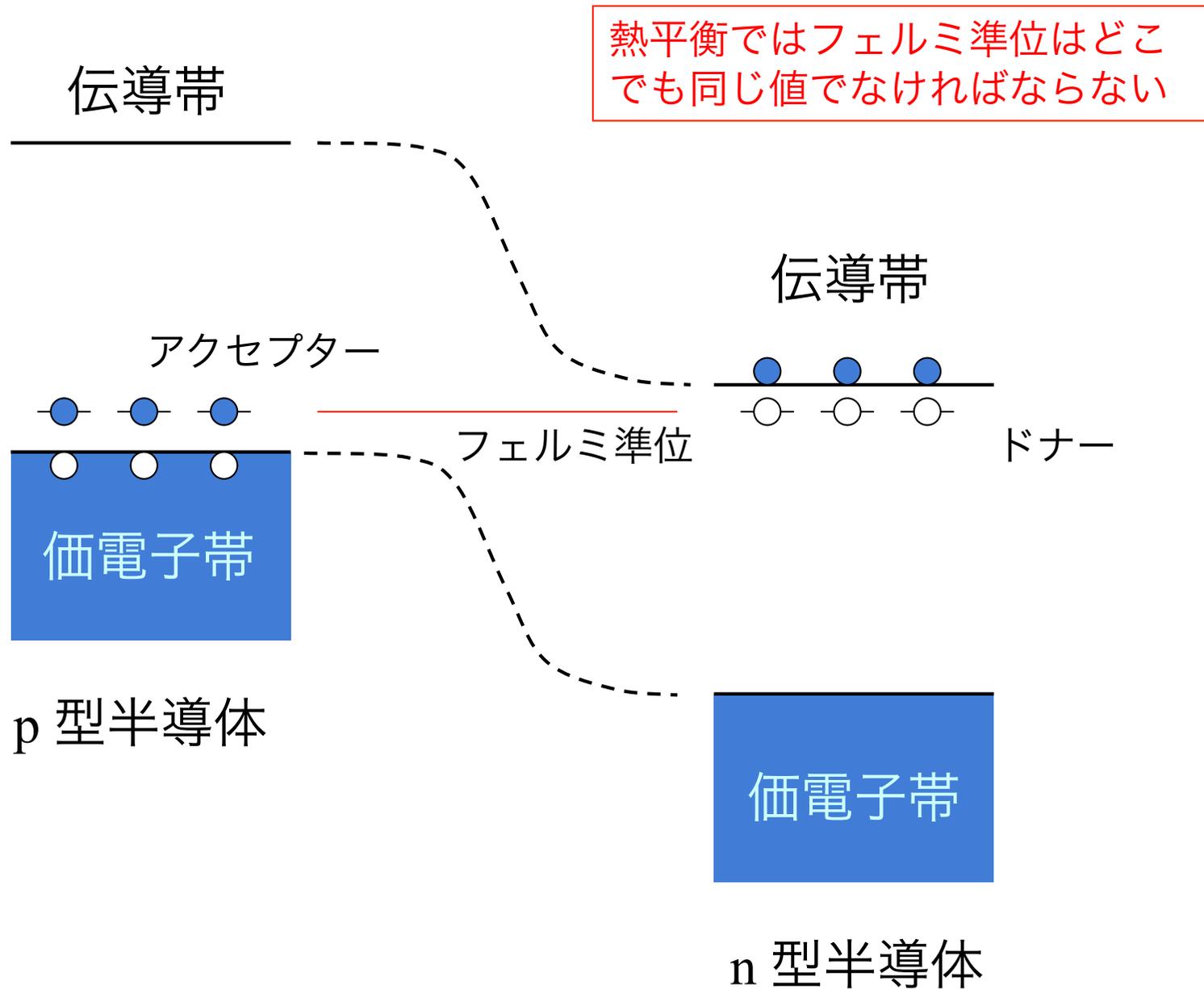
=

トータル・エネルギー

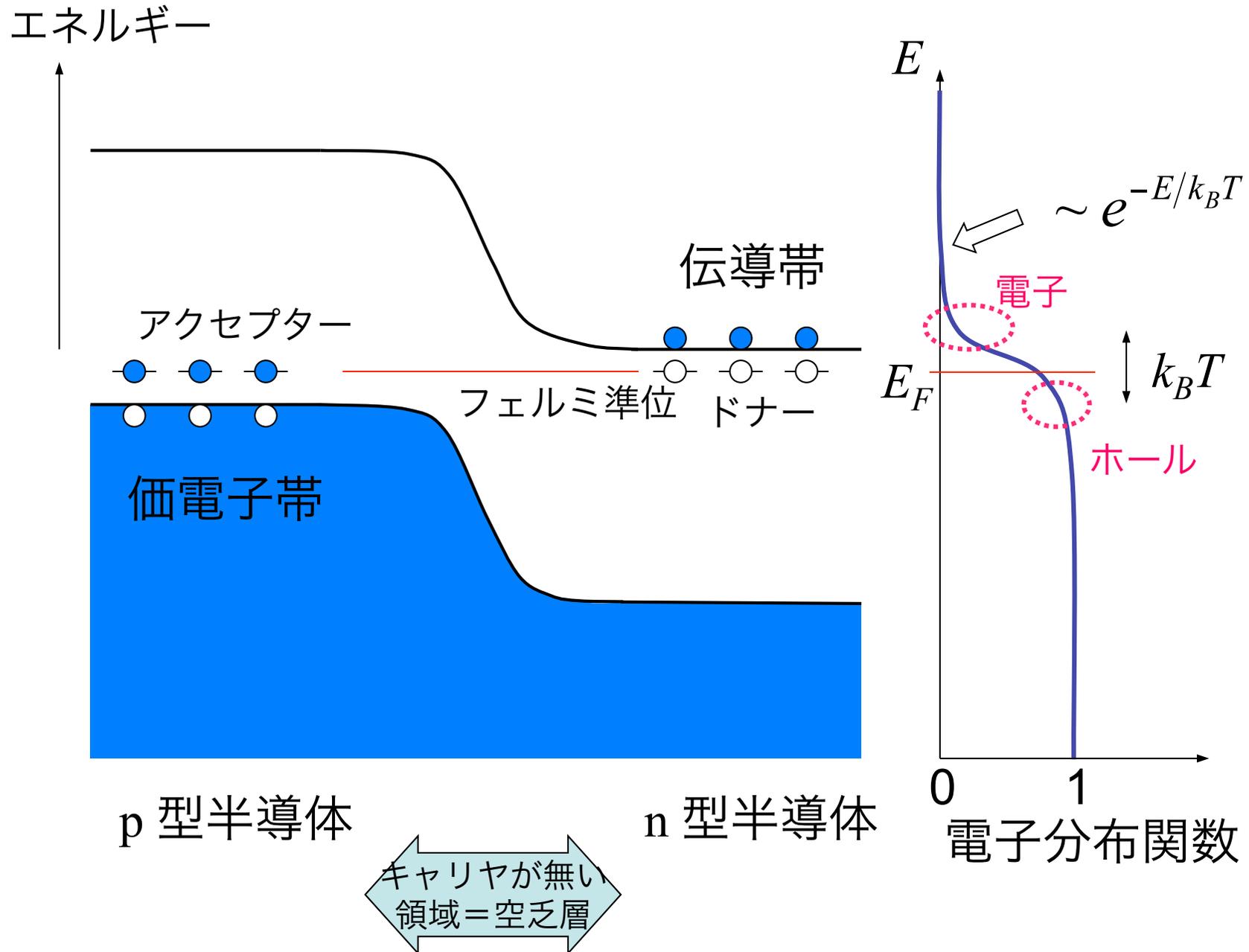


p 型半導体と n 型半導体をつなげると

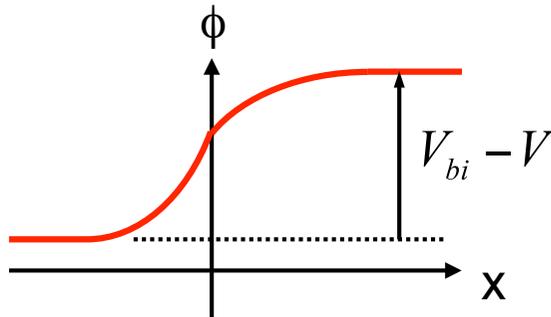
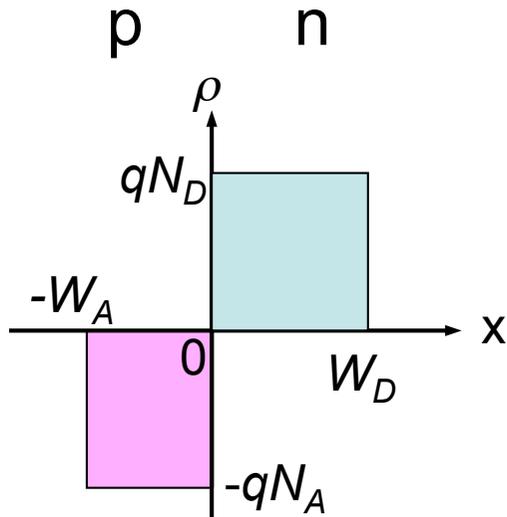
エネルギー



p型半導体とn型半導体をつなげると



空乏層



ビルトイン・ポテンシャル

$$V_{bi} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{N_D N_A}{n_{ie}^2} \right)$$

ポアソン方程式 $\frac{d^2}{dx^2} \phi = -\frac{\rho}{\epsilon}$

境界条件 $\left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{x=-W_A} = \left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{x=W_D} = 0$

$\phi, d\phi/dx$ は連続

$$\Rightarrow \phi = \frac{qN_A}{2\epsilon} (x + W_A)^2 + \phi_A \quad (-W_A < x < 0)$$

$$= -\frac{qN_D}{2\epsilon} (x - W_D)^2 + \phi_D \quad (0 < x < W_D)$$

\Rightarrow

$$W_D = \sqrt{\frac{2\epsilon N_A}{q(N_D + N_A)N_D} (V_{bi} - V)}$$

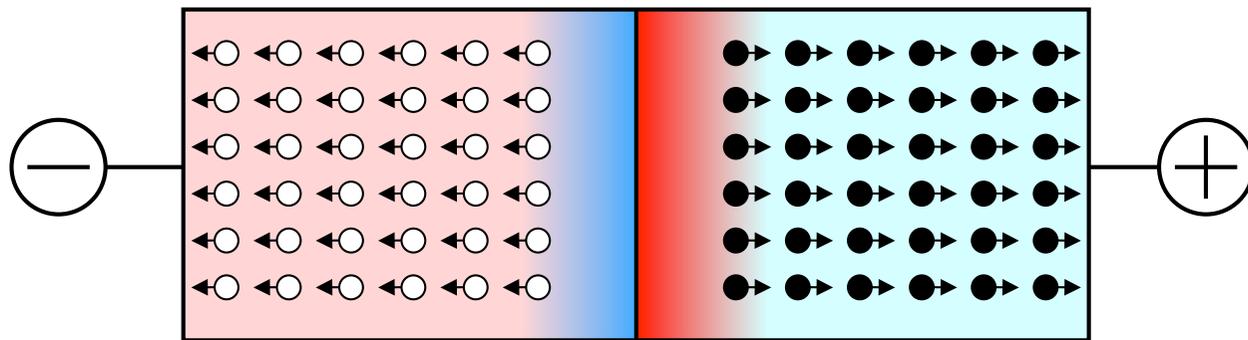
$$W_A = \sqrt{\frac{2\epsilon N_D}{q(N_D + N_A)N_A} (V_{bi} - V)}$$

PN接合

P型半導体

N型半導体

空乏層領域

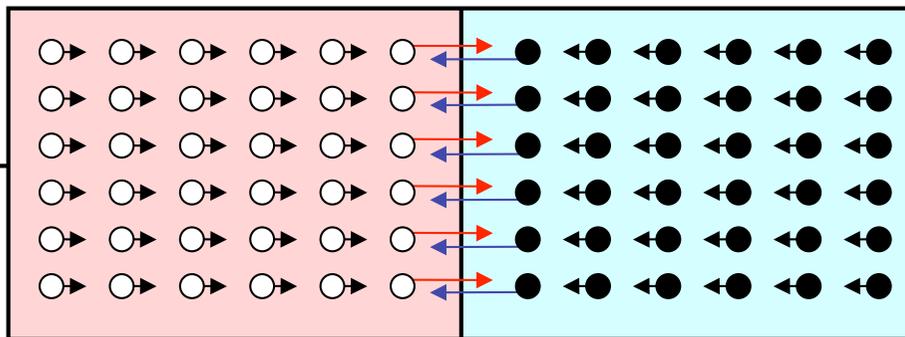
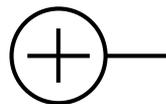


逆方向接続

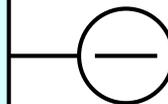
電流が流れない

III族原子による負電荷
V族原子による正電荷

ホールが供給



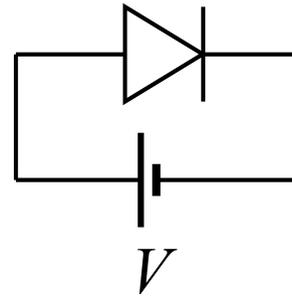
電子が供給



順方向接続

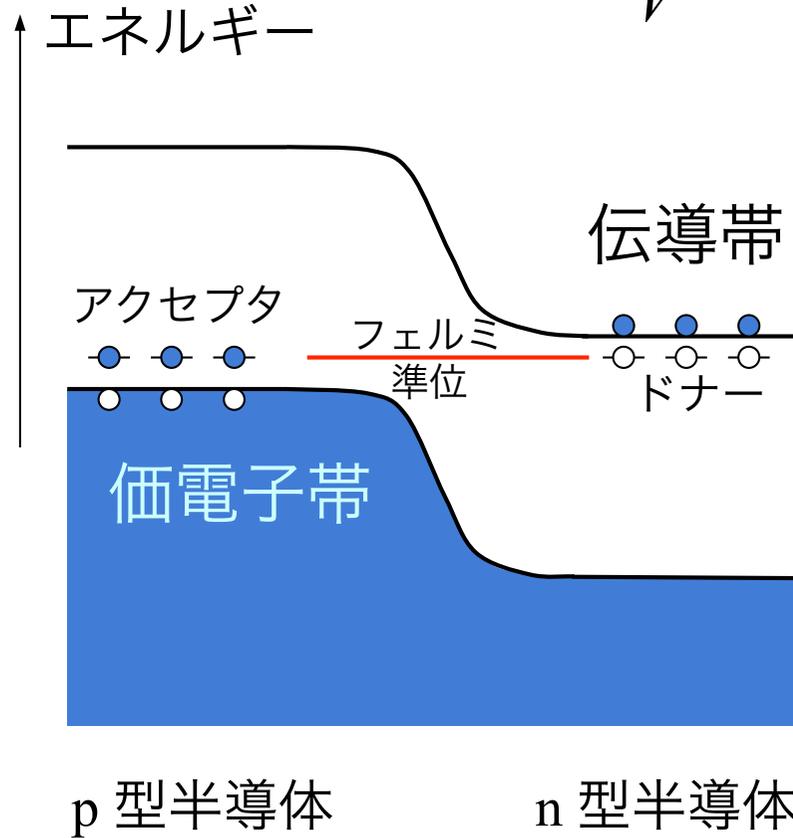
電流が流れる

p n 接合に電圧をかけると

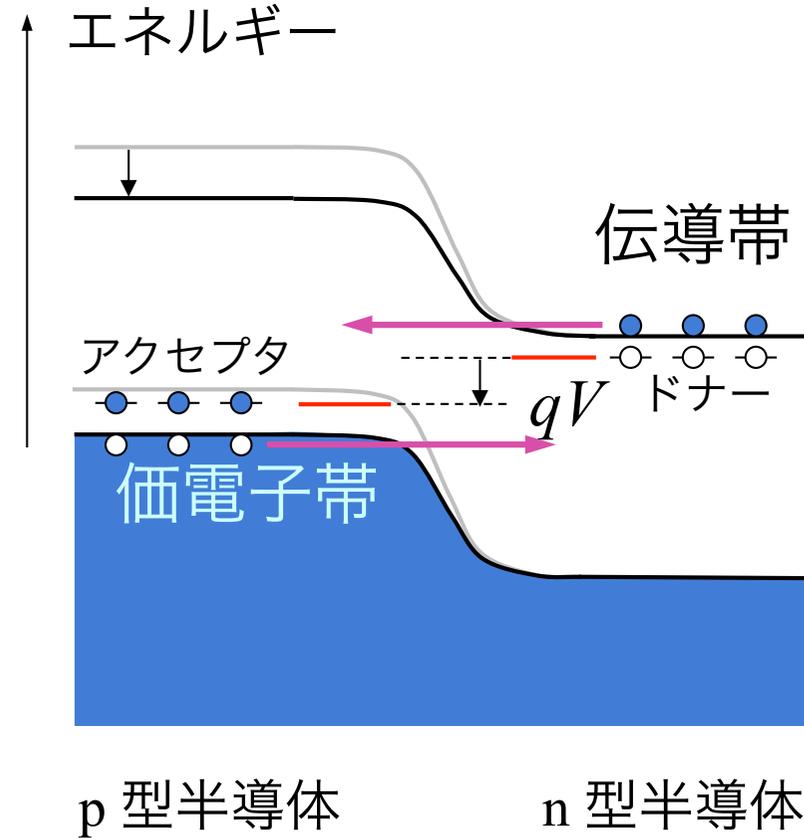


外部バイアス → フェルミ準位を変える

電子はフェルミ準位の高いほうから低い方に流れる

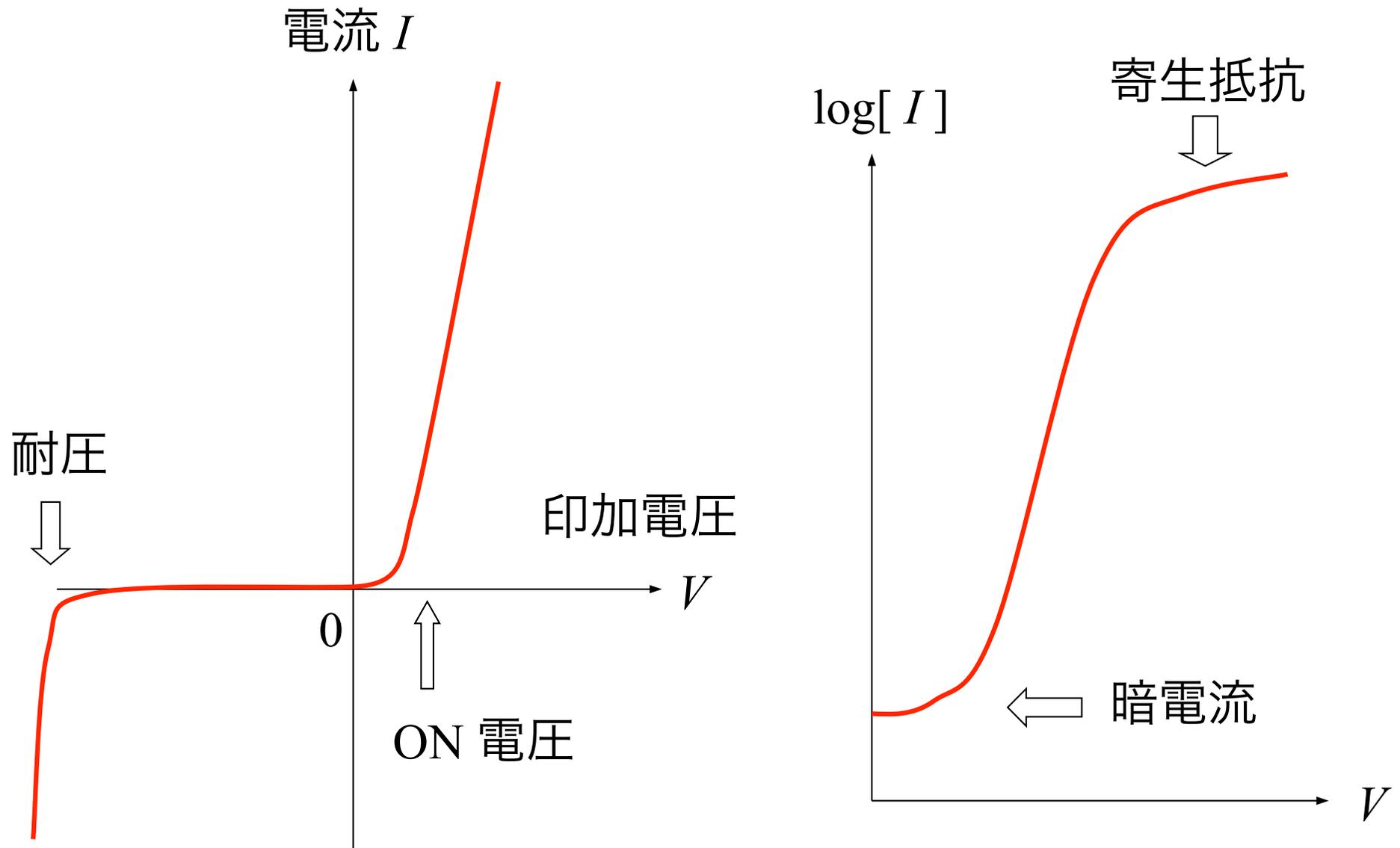


$V = 0$



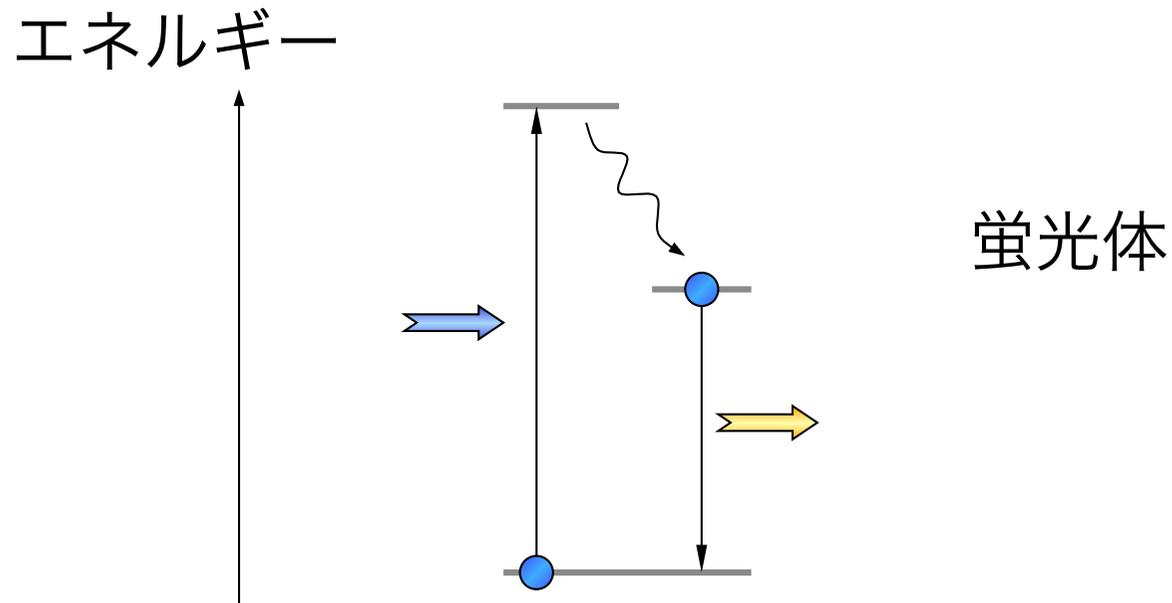
$V > 0$

PN 接合の電気的特性



PL (Photo Luminescence)

光により励起電子を発生



エネルギーの高い光を入れる

⇒ 電子が励起

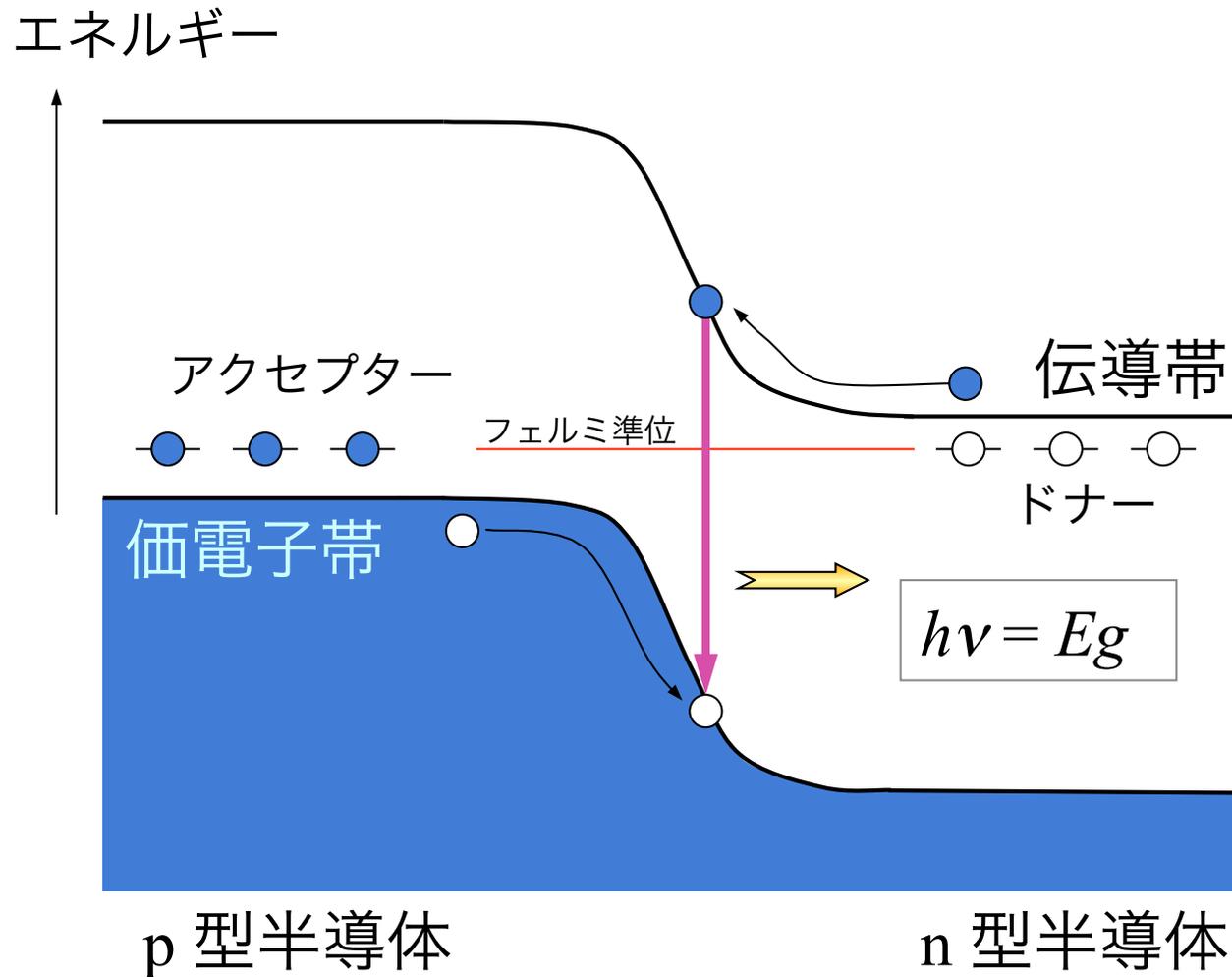
⇒ 空いた準位に電子が落ちる

エネルギーの低い光が出る

EL (Electro Luminescence)

電氣的に電子を注入

p n 接合 \longrightarrow EL (EL Diode)



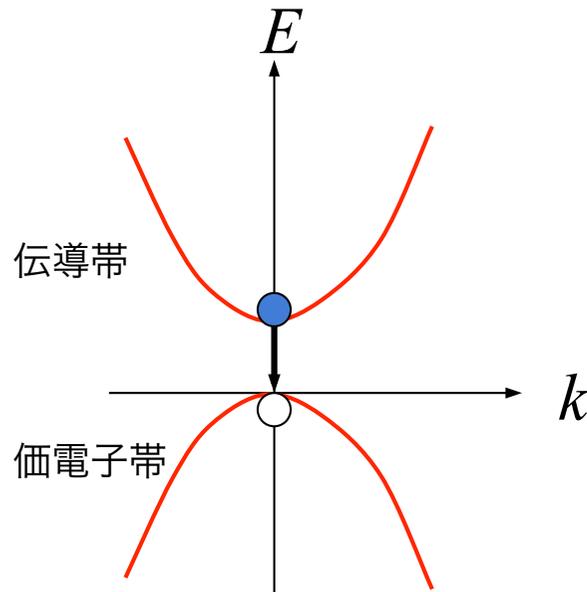
運動量の保存

$$\Delta \vec{k} = \vec{k}_p \quad \leftarrow \text{光の波数}$$

エネルギーの保存

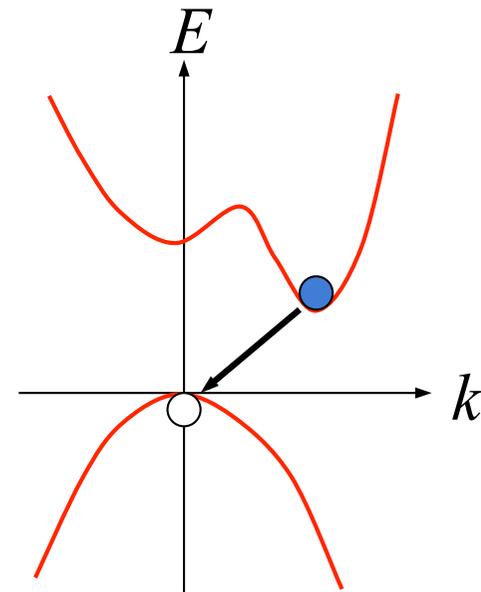
$$\Delta E = \hbar c k_p \quad \Rightarrow \quad k_p \cong \frac{E_g}{\hbar c} \sim 10^7 \text{ [m}^{-1}\text{]}$$

k_p は電子のブリルアンゾーン境界の値 (10^{10} m^{-1})
よりもはるかに小さいの $\Delta \vec{k} \approx \vec{0}$ と考えて良い。



直接遷移型

GaAs 等 化合物半導体

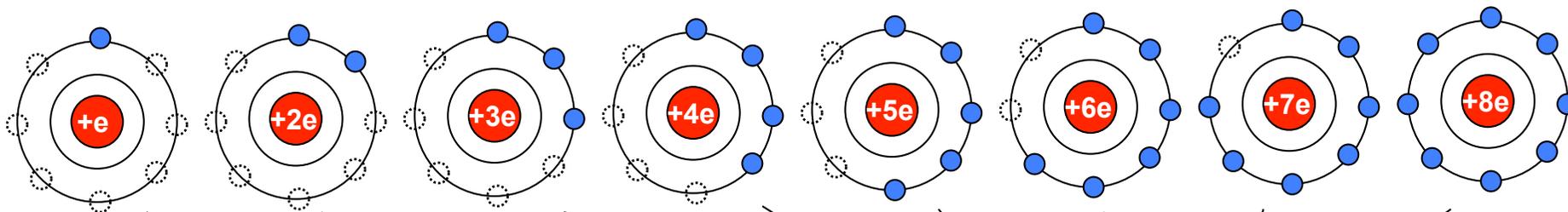


間接遷移型

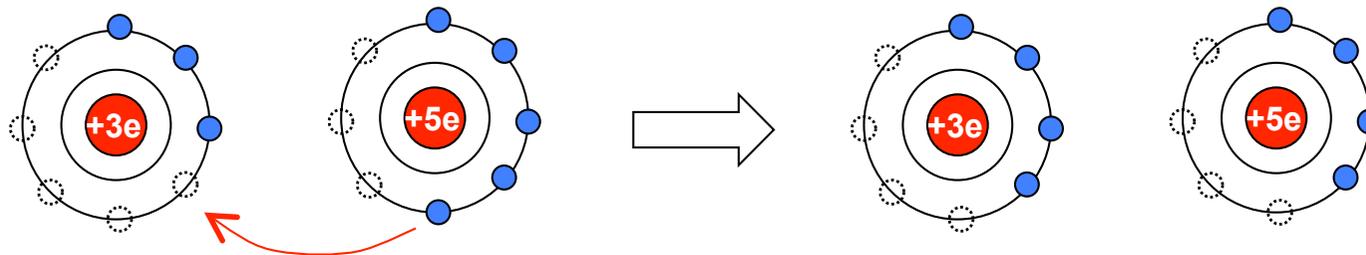
Si

運動量・エネルギー保存則を満足できないので
光らない

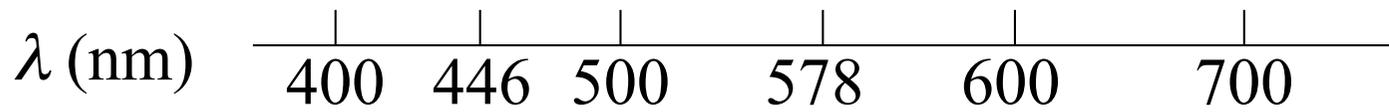
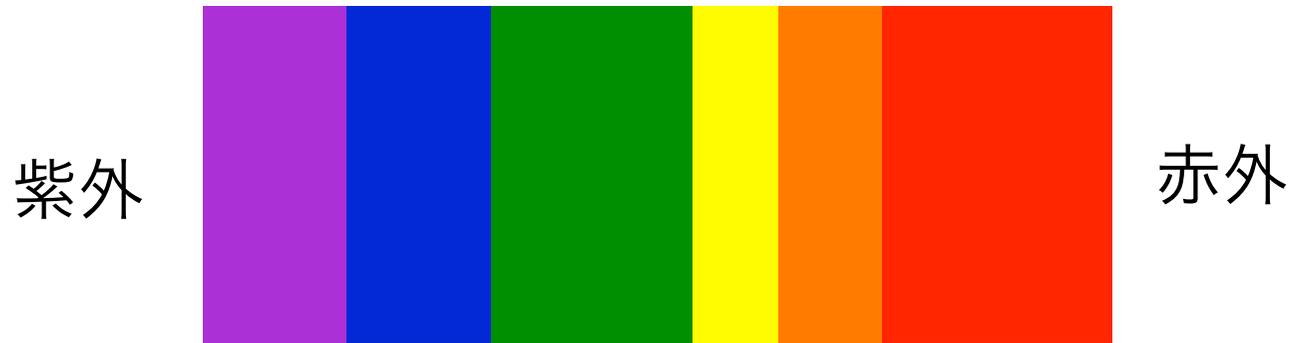
化合物半導体



I	II		III	IV	V	VI	VII	VIII
H	He							
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	遷移金属	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	希土類	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn



III族とV族の化合物はIV族のように振舞う

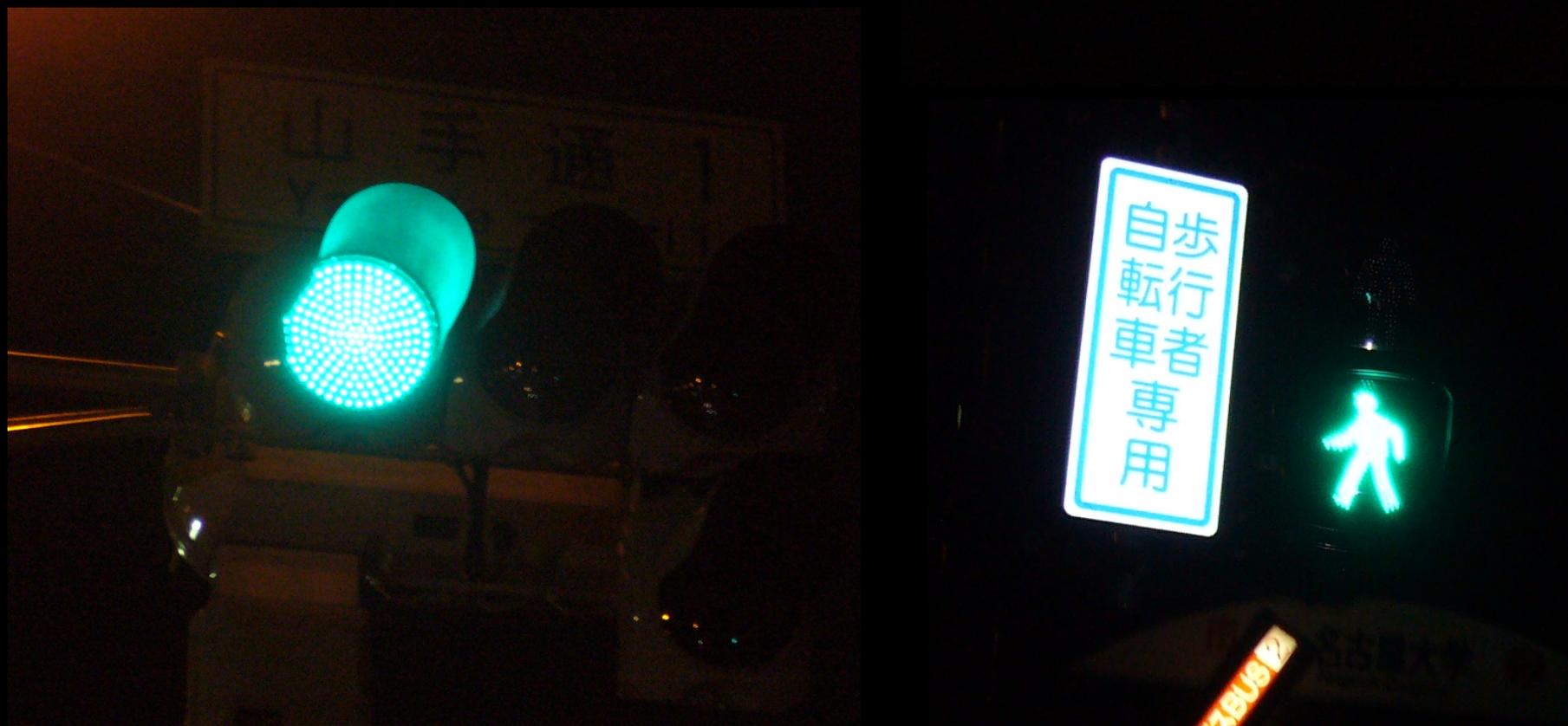


$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

バンドギャップ・エネルギー

半導体	Eg [eV]	波長 [nm]
GaAs	1.42	873
GaP	2.26	548
GaN	3.36	369

青色発光ダイオード





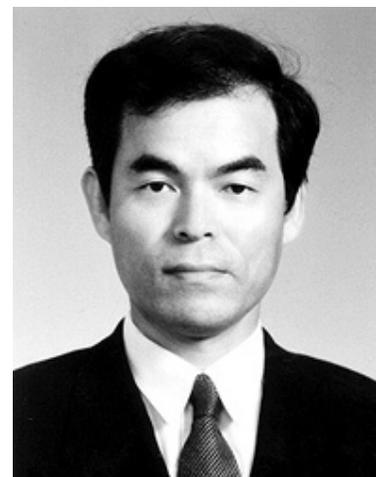
赤崎 勇
名古屋大学教授

永年にわたって化合物半導体のプロセス研究を推進して、結晶成長の基本的技術を確認した。1970年代の初めに、青色発光素子としてGaNの研究に着手した。研究当初、GaN発光素子の作製にとって最も大きな問題点は、GaNの高品質結晶育成が難しいことであったが、1986年に、「低温堆積緩衝層技術」を開発してこれを解決した。

従来、GaNは通常の結晶育成ではn型伝導性を示し、p型結晶を得るのは困難であるとされていたが、1989年に、電子線照射法を導入してp型GaNの結晶化に世界で初めて成功し、pn接合を形成して、青色発光ダイオードを実現した。

「国立大学の特許料収入は約4億1600万円だが、うち約3億6000万円*は赤崎勇名古屋大学名誉教授の青色発光ダイオード関連による収入である。」 文芸春秋「日本の論点2006」より

* 2004年度



中村修二
日亜化学工業

1989年から、GaNの研究を開始し、1992年には、p型GaNを一度に容易に大量に形成することの出来る熱処理法を開発した。同1992年に、Two Flow法と呼ばれる新しい結晶育成法を開発して、GaN膜の結晶性を飛躍的に向上させた。

1993年には、InGaN系の高品質単結晶の成長を行って、世界最初のInGaN系青色発光ダイオードを製品化した。

1995年には、世界最初のInGaN系青紫色半導体レーザーを開発し、翌1996年にはその室温連続発振に成功し、その後連続発振数千時間を達成した。

1998年NEC C&C賞

<http://www.nec.co.jp/press/ja/9809/1801.html>

2005年1月、東京高裁の控訴審で、中村教授と日亜化学との和解が成立。同社が中村教授に8億4391万円を支払うことに。