

物理学科3・4年次
応用物理学第1
第1回半導体の色

佐藤勝昭

佐藤勝昭担当分(4/15,4/22)

- 光ディスク、ディスプレイ、デジタルカメラ、太陽電池など身の回りのオプトエレクトロニクスを実例として取り上げながら、半導体の光物性と光デバイスについて学ぶ。
- 4/15
 - 4限:半導体の色
 - 5限:光る半導体
- 4/22
 - 4限:光を電気に変える
 - 5限:光で伝える・記録する

第1回の学習：半導体の色

1. 半導体はどこに使われているか
2. 半導体とは何か
3. 半導体にはどんな物質があるか
4. バンド構造とバンドギャップ
5. バンド間遷移と半導体の透過色

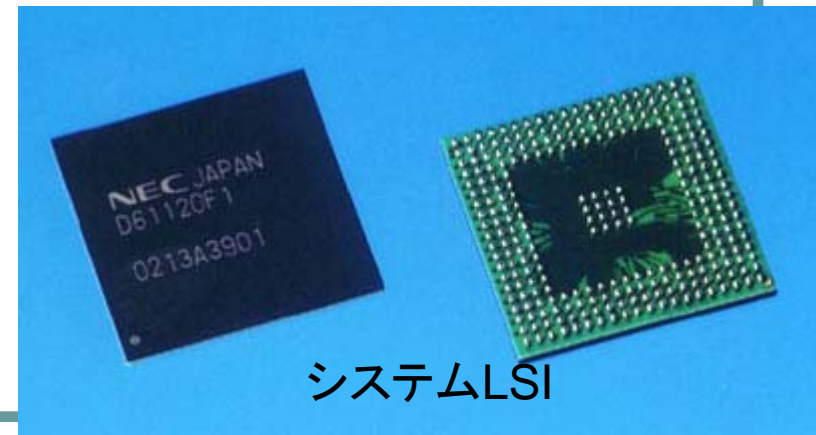
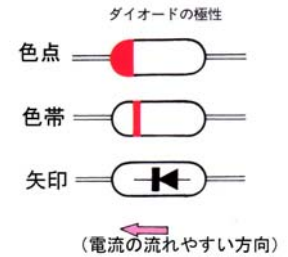
1. 半導体はどこに使われているか

- 携帯電話・パソコン・デジカメ・テレビ・ラジオ・ステレオ・スイカ・i-Pod・冷蔵庫・電子レンジ・洗濯機・ガスメータ・自動車・ロボット・電車・航空機・太陽電池・光通信・・・これらすべての機器に半導体デバイスが用いられている。



半導体デバイス

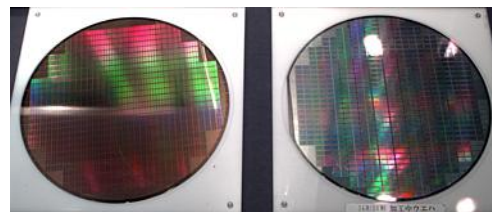
- トランジスタ、ダイオード(半導体能動素子)
- IC(集積回路): 1つの基板の上に複数個の電子部品(トランジスタ、抵抗器、キャパシタ、金属配線)などを作り込んだもの
- LSI(大規模集積回路): コンピュータのCPU、DRAMなどのように数百万個におよぶ電子部品から構成される素子



システムLSI

応用される半導体の機能

- シリコン(Si)、ガリウムヒ素(GaAs)など半導体そのものが機能をもつ訳ではない。n型半導体とp型半導体を組み合わせたダイオードやトランジスタがもつ機能が、信号の増幅、信号の制御、光電変換、光センシングなど利用されている。



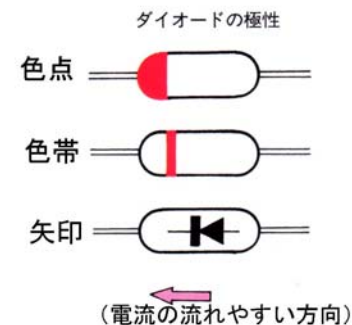
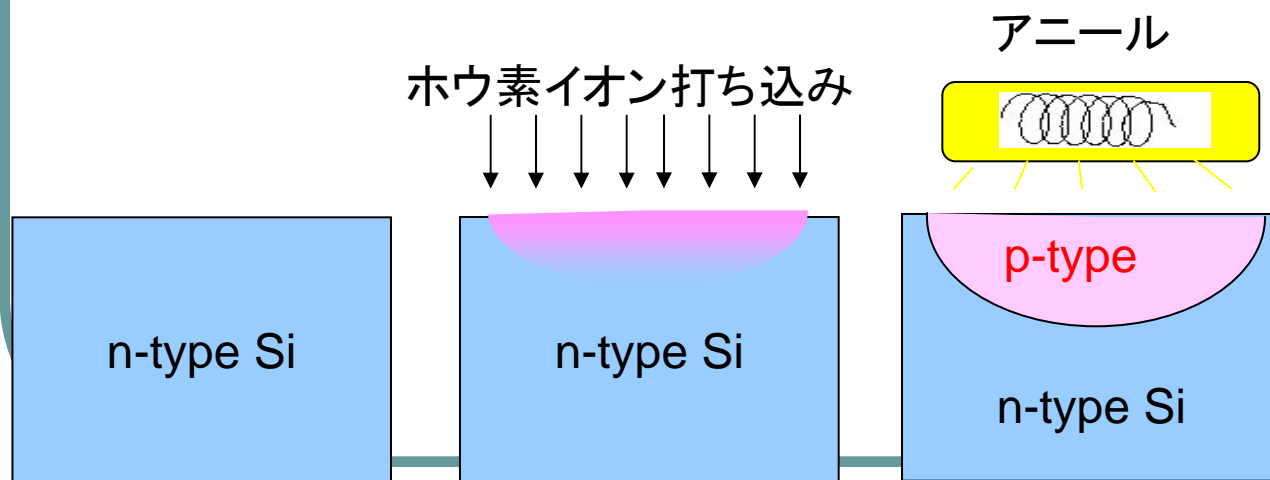
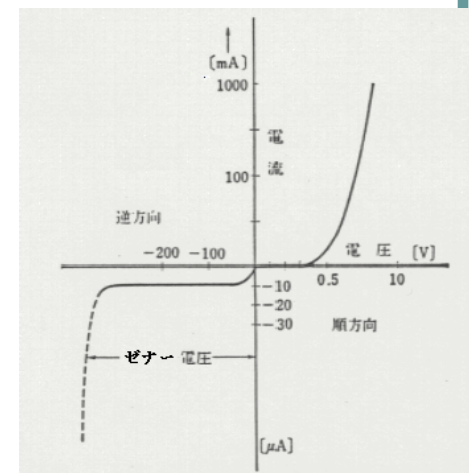
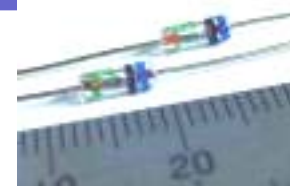
リソグラフィによって
素子を構成

シリコン単結晶: 超高純度・超低欠陥
これ自身では増幅などの機能を持たない

基本になる半導体デバイス(1)

ダイオード

- 整流性をもつ: 順方向と逆方向で電流の流れやすさが異なる



整流性の利用

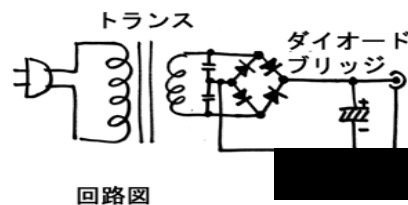
● 交流を直流に変換する

る

FG1000BV-90DA
GTOサイリスタ

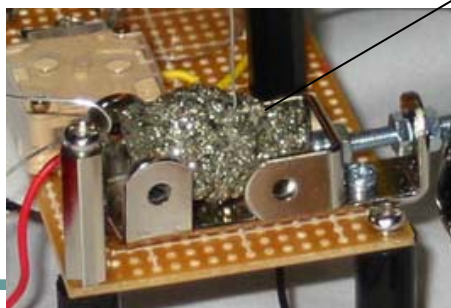
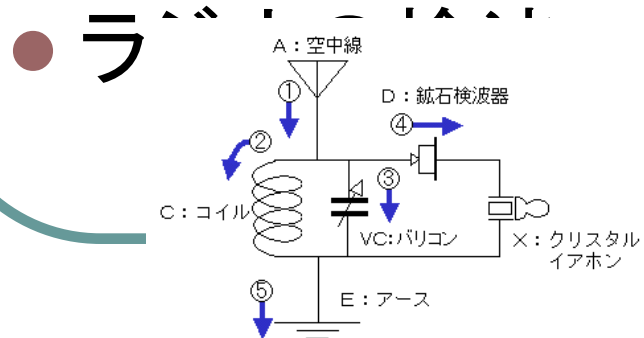


- ITQRM 線返し可制御オン電流 1000A
- IT(AV) 平均オン電流 400A
- VDRM ピーク線返しオフ電圧 4500V
- 逆導電形

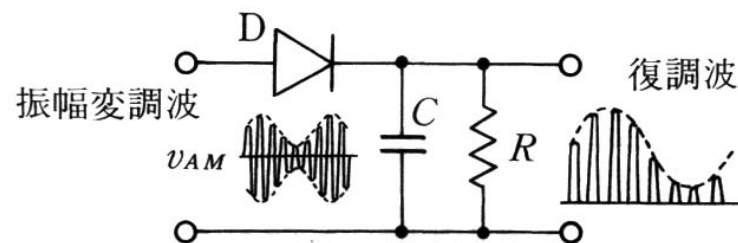


交流20,000V

黄鉄鉱を用いた点接触ダイオード



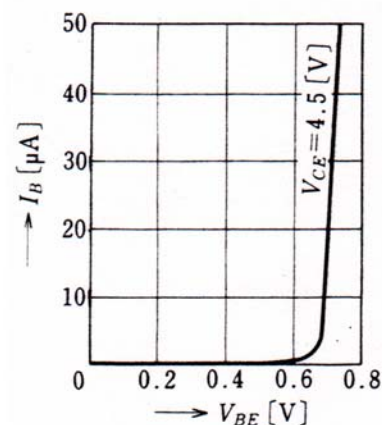
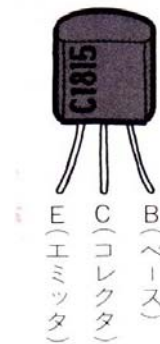
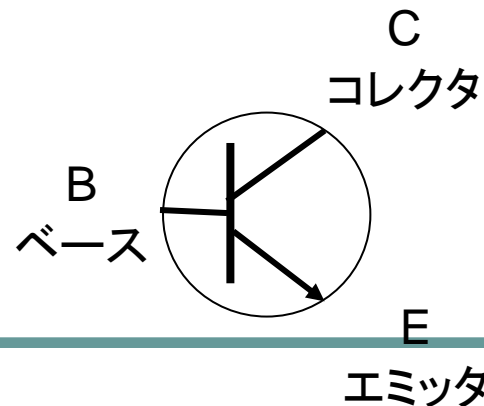
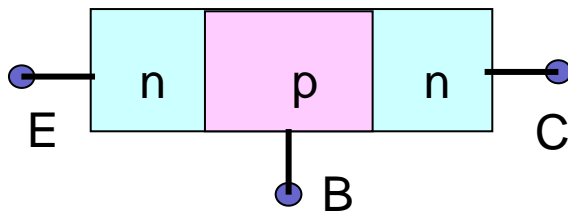
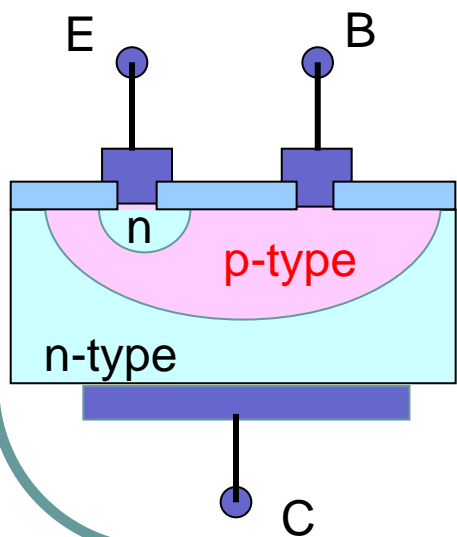
鉱石ラジオ



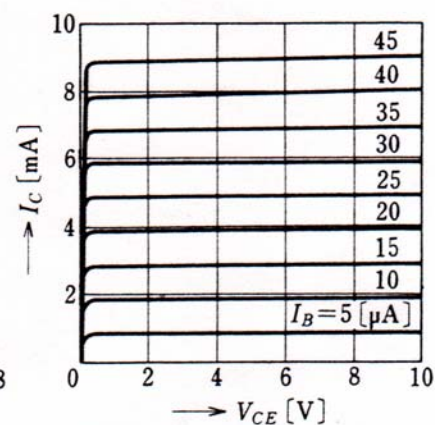
基本になる半導体デバイス(2)

トランジスタ

- ベース電流 I_B の制御によるコレクタ電流 I_C の制御が可能



(1) $V_{BE}-I_B$ 特性

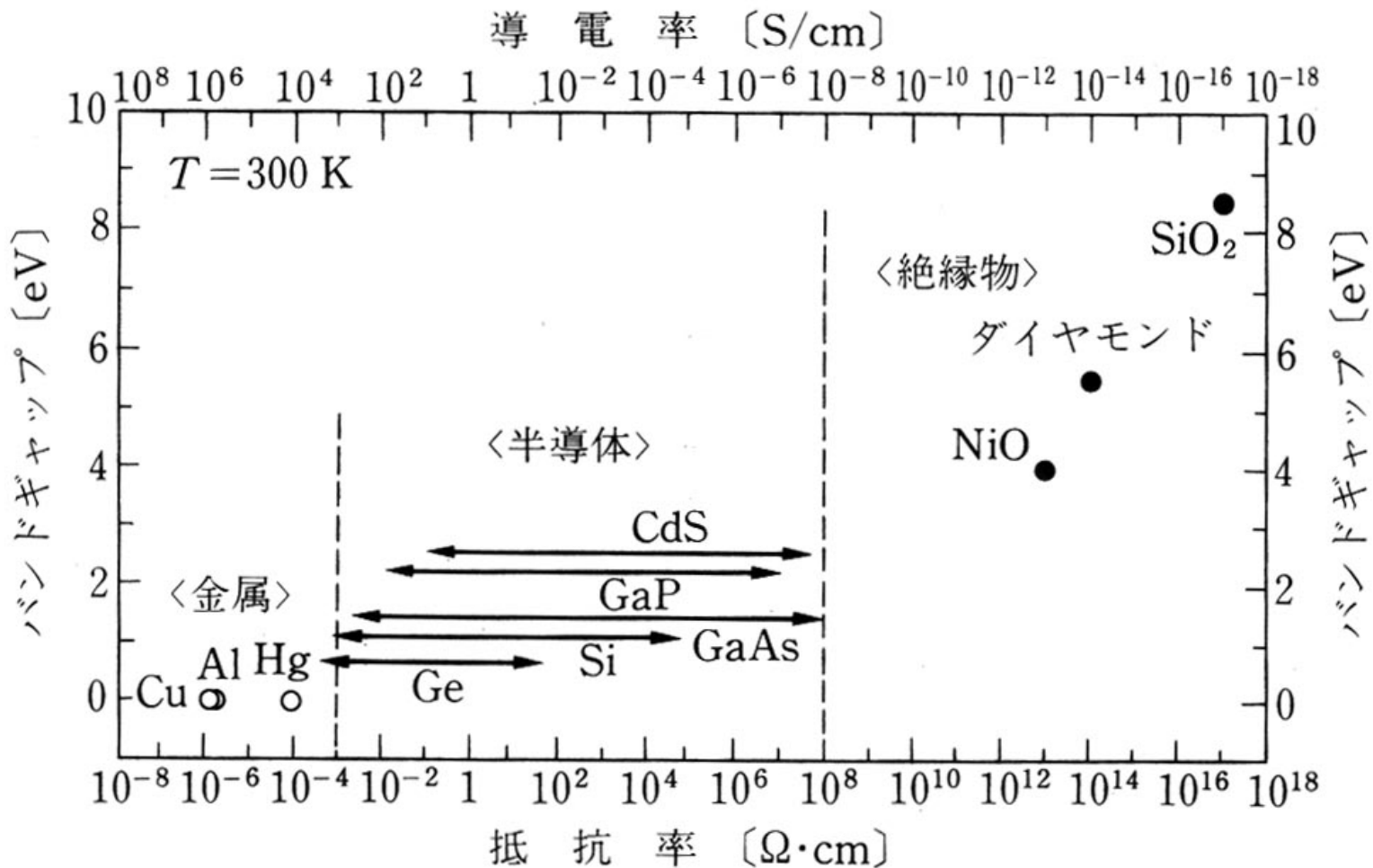


(2) $V_{CE}-I_C$ 特性

2. 半導体とはなにか

1. 半導体の導電率は、金属と絶縁体の中間にある。
2. 原料は不純物が多く金属的であるが、不純物を 10^{-10} 程度まで減少すると絶縁性をもつ。
3. 金属は温度上昇とともに導電率が低下するが、半導体では温度上昇とともに導電率が增大する。
4. 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が、半導体ではドナーやアクセプタとなる不純物の添加量を調整することで伝導型をnあるいはpに変えたり、導電率を金属に近いところから絶縁物まで幅広く制御できる。
5. 金属にはバンドギャップがないので光吸収が強いが、半導体にはバンドギャップがあるため、可視または赤外光が透過する。

(1)半導体の導電率は、金属と絶縁体の中間にある。



- 半導体の抵抗率の範囲とバンドギャップ
- (佐藤・越田:応用電子物性工学 図4.2)

(2)原料は不純物が多く金属的であるが、不純物を 10^{-10} 程度まで減少すると絶縁性をもつ。

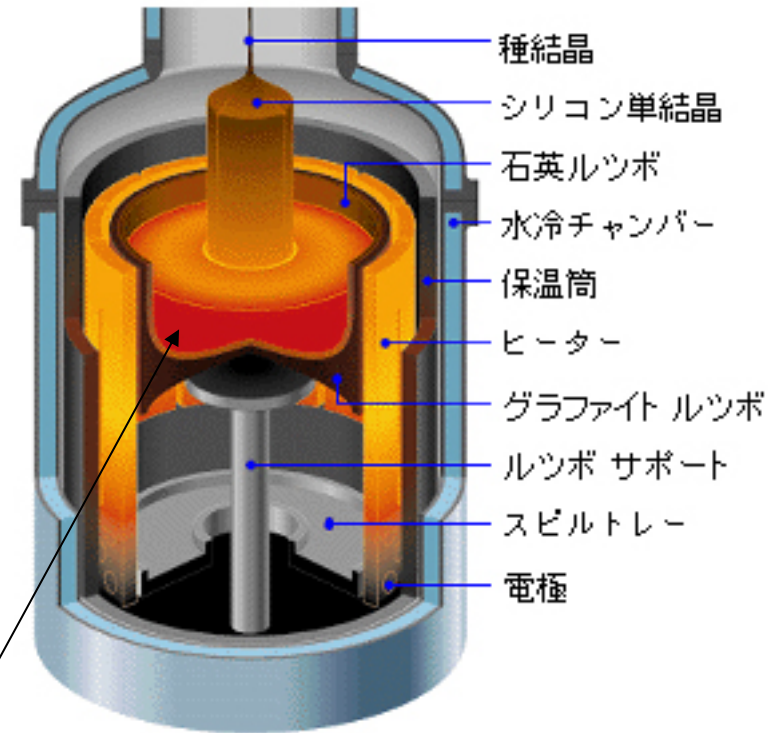
- ケイ石から**金属シリコン**を得る
- 金属シリコンを高純度多結晶シリコンにする (eleven nine)
- 高純度多結晶シリコンの結晶を整え単結晶にする (インゴット)
- 単結晶 (インゴット) をスライスし、表面を磨くなどの処理をしウェハが完成する



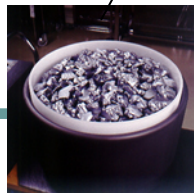
シリコン単結晶をつくる

● CZ法では、金属不純物が濃度数ppb以下(1ppb=10億分の1)に高純度化された多結晶シリコンを、高純度石英るつぼ内に抵抗率調整用のホウ素(B)やりん(P)とともに入れて約1420°Cで熔融します。ついで、種結晶シリコン棒をシリコン溶液の液面につけ、回転させながら引き上げると、種結晶と同じ原子配列をした単結晶インゴットが造られます

CZ炉 構造図

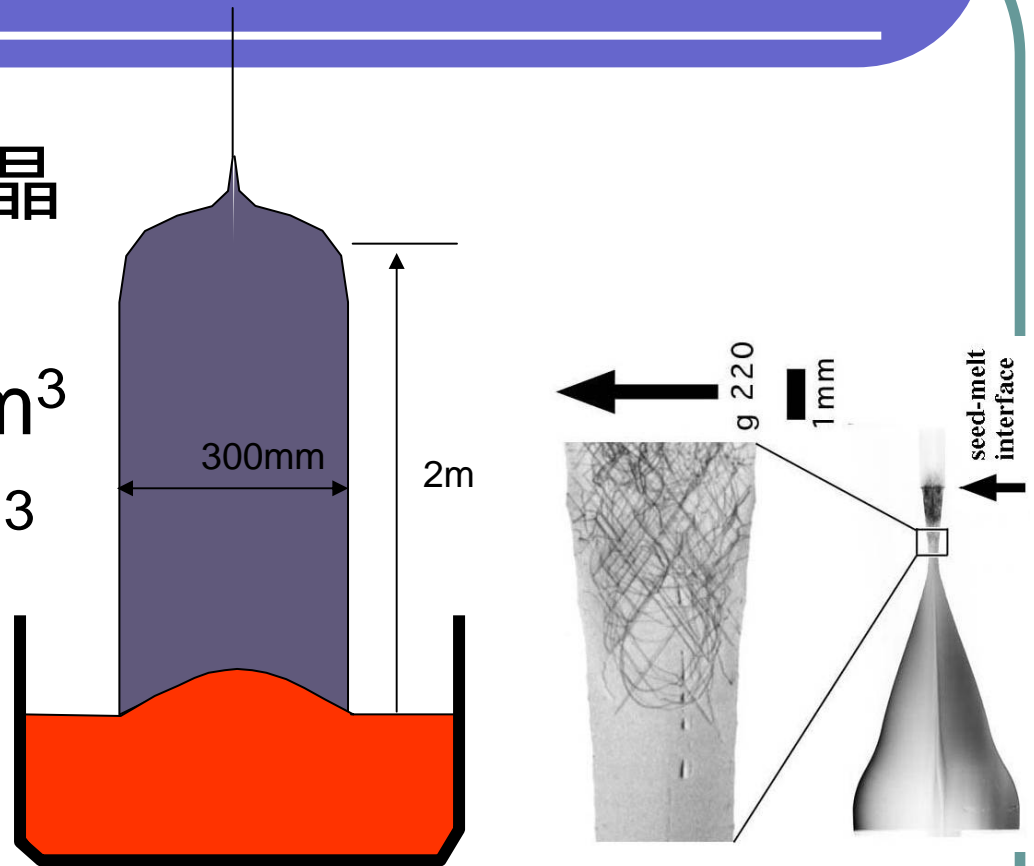


<http://www.sumcosi.com/laboratory/laboratory1.html>



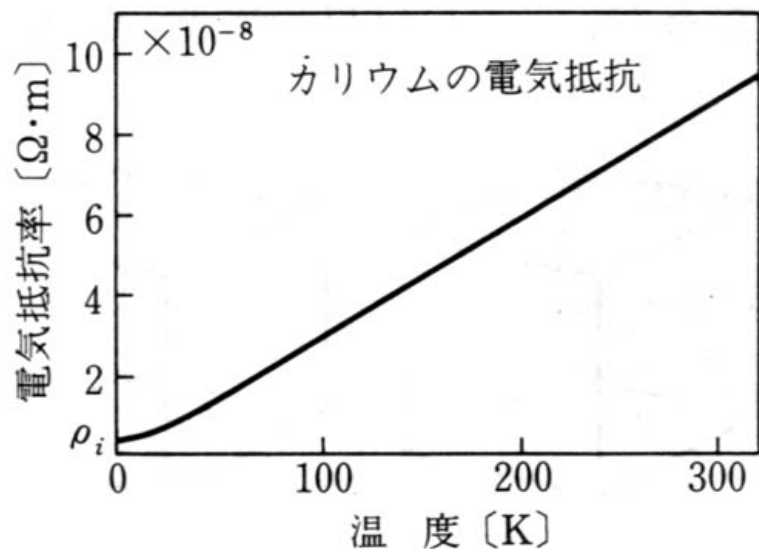
引き上げ

- 細いネックで重い結晶をぶら下げている
- $\pi \times 0.3\phi \times 2 = 1.884\text{m}^3$
- Siの密度 2330 kg/m^3
- $4380\text{kg} = 4.38\text{t}$

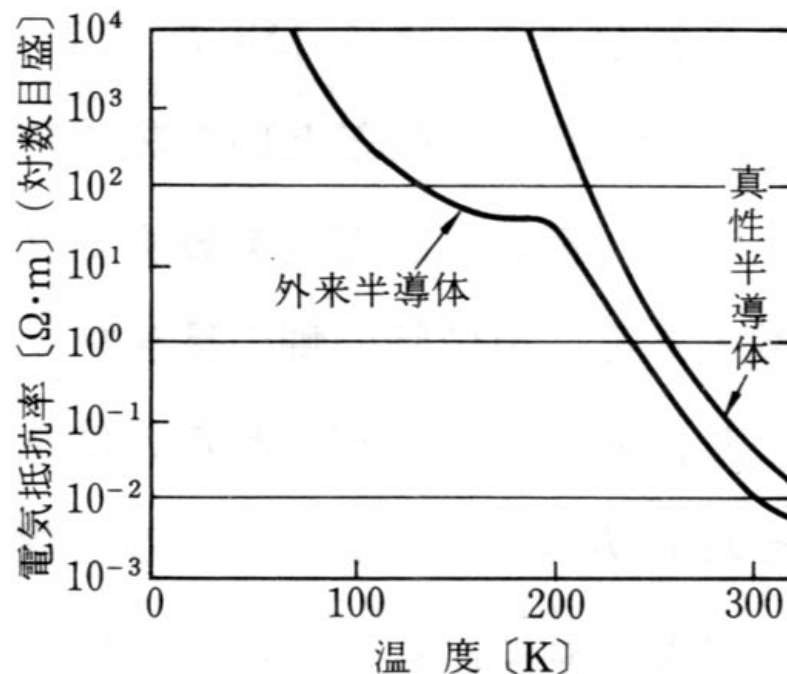


[Y. Shikaura, S. Iida, S. Kawado, K. Mizuno, S. Kimura, J. Matsui, M. Umoto, T. Ozaki, T. Shimura, Y. Suzuki, K. Izumi, K. Kawasaki, K. Kajiwara and T. Ishikawa, Journal of Physics D **34**, A158-A162 (2001), Fig. 6, ©2001 Institute of Physics and IOP Publishing, Ltd.]

(3) 金属は温度上昇とともに導電率が低下するが、半導体では温度上昇とともに導電率が增大する。



- (a) 典型的な金属の電気抵抗率の温度依存性
($\rho = \rho_i + aT$ というマチーセンの法則に従う。ここに、 ρ_i を残留抵抗率と呼ぶ)



- (b) 典型的な半導体の電気抵抗率
(抵抗率の変化範囲が広いので対数目盛になっていることに注意)

● 金属と半導体の電気抵抗の温度変化の比較

導電率、キャリア密度、移動度

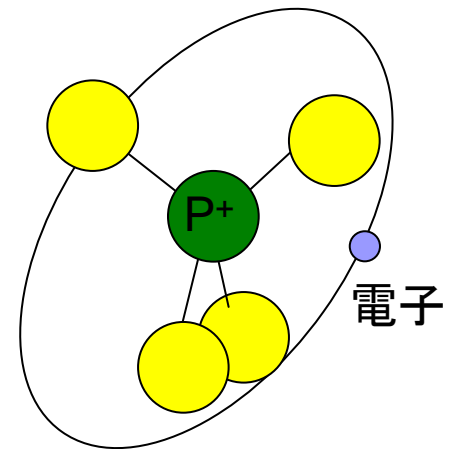
- 導電率 σ 、キャリア密度 n 、移動度 μ の間には $\sigma = ne\mu$ の関係式が成り立つ。
- 抵抗率 ρ と導電率 σ の関係は $\rho = 1/\sigma$ である。
- 移動度とは、単位電界 E [V/cm]によって得られる平均速度 v [cm/s]を表し、 $v = \mu E$ である。
- 平均自由時間 τ [s]、有効質量 m^* [kg]とすると $\mu = e\tau/m^*$

QUIZ: キャリア密度はいくら

- $\rho=0.00625[\Omega\text{m}]=0.625[\Omega\text{cm}]$ のn形シリコンがある。移動度が $\mu=0.1[\text{m}^2/\text{Vs}]=1000[\text{cm}^2/\text{Vs}]$ であるとして、伝導電子密度 n を求めよ。
- $\sigma = ne\mu = 1/\rho = 1.6 \times 10^3 [\text{S/m}]$
- $n = \sigma / e\mu = 160 / (1.6 \times 10^{-19} \times 0.1)$
 $= 10^{22} [\text{m}^{-3}] = 10^{16} [\text{cm}^{-3}]$

シリコンにn形不純物を添加

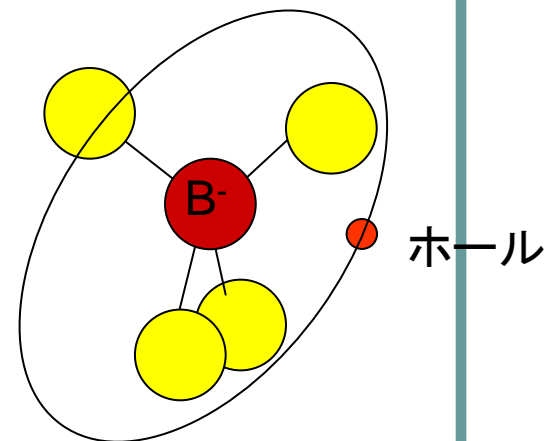
- Si(IV価)にV価のP(外殻電子5個)を添加
- PはSi原子の位置を置換する。Pの原子核は周りのSiに比べ正電荷が多いので正に帯電。
- シリコン結晶の結合には4個の電子が必要な
ので、電子が1個余る。この電子がP原子核付
近の正の電荷にクーロン力で束縛され、水素
原子型の軌道をとる。これが中性ドナーである。
- 熱的に束縛が解離すると電子は結晶全体に広
がる。電子を解離したPはイオン化ドナーとなる。



IIIB	IV	V
B	C	N
Al	Si	P
Ga	Ge	As

シリコンにp形不純物を添加

- Si(IV価)にⅢ価のB(外殻電子3個)を添加
- BはSi原子の位置を置換する。Bの原子核は周りのSiに比べ正電荷が少ないので負に帯電。
- シリコン結晶の結合には4個の電子が必要なので、周りから電子を1個借りて結合に使う。電子の抜け穴(ホール)がB原子核付近の負の電荷にクーロン力で束縛され、水素原子型の軌道をとる。
- 熱的に束縛が解けると、結晶全体にホールが広がる。イオン化アクセプタとなる。

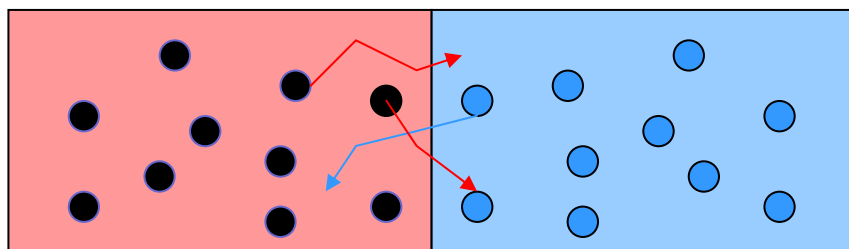
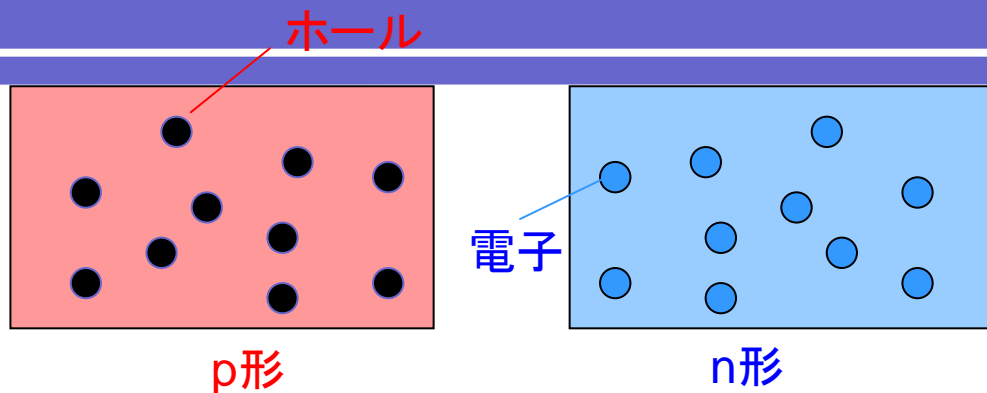


ⅢB	Ⅳ	Ⅴ
B	C	N
Al	Si	P
Ga	Ge	As

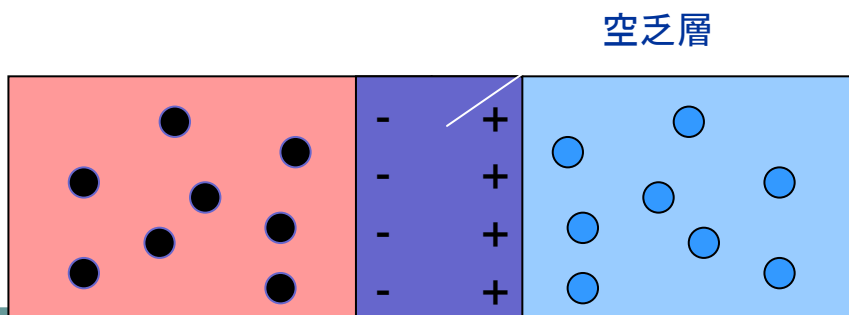
pn接合ダイオード

- 半導体にはn型半導体とp型半導体がある。
 - n型: 電子が電気伝導の主役になる半導体
 - p型: ホールが電気伝導の主役になる半導体
- p型半導体とn型半導体を接合した構造は、電流を一方向にのみ流す「ダイオード」となる。
- pn接合ダイオードのp/n界面付近には、電子もホールもない空乏層という領域が生じ、そこに「内蔵電位差」による強い電界が生じる。
- pn接合ダイオードにおいて、内蔵電位差を超える電圧を順方向に加えると、障壁がなくなって電流が流れやすくなる。逆バイアスすると空乏層が広がって電流が流れなくなる。

半導体pn接合



p形とn形を接合するとキャリア拡散が起きる

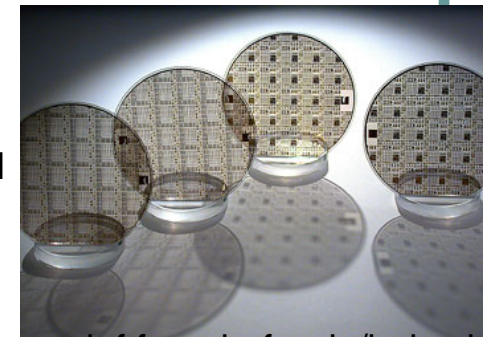
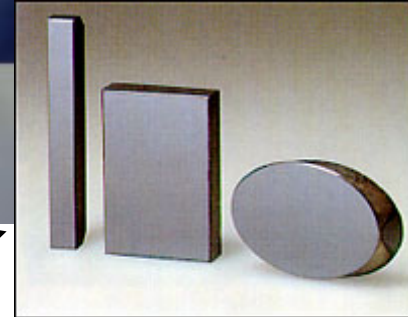


← 拡散電位差

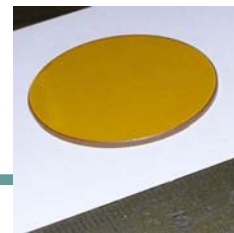
拡散によって電子とホールが再結合して空乏層が生じる
p形側に負電荷、n形側に正電荷が蓄積し、拡散電位差が生じる

3. 半導体にはどんな物質があるか

- シリコン(Si) (化学名: 珪素)
電子デバイス材料、太陽電池材料
- ガリウムヒ素(GaAs) (化学名: 砒化ガリウム)
LED材料、光通信用レーザ材料、高周波デバイス材料
- 窒化インジウムガリウム (InGaN)
青色LED材料、青紫色レーザ材料
- カドミウムテルル(CdTe)
太陽電池材料
- シーディーエス(CdS)
光センサ材料



<http://www.iaf.fraunhofer.de/index.htm>



周期表と半導体

IIB	IIIB	IV	V	VI
	B	C	N	O
	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te
Hg	Tl	Pb	Bi	Po

IV族(Si, Ge)

III-V族(GaAs, GaN, InP, InSb)

II-VI族(CdS, CdTe, ZnS, ZnSe)

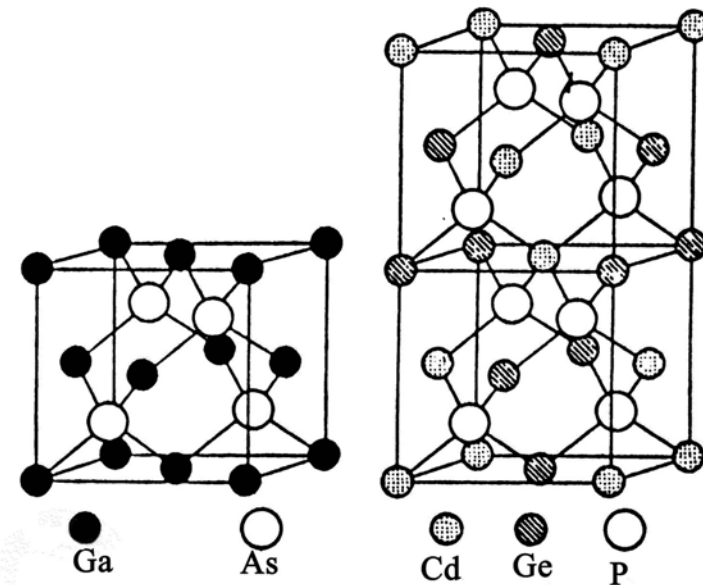
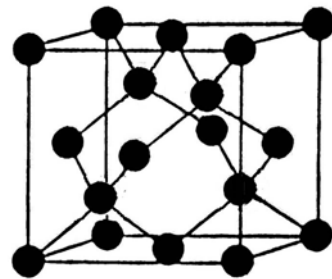
I-VII族(CuCl, CuI)

I-III-VI₂族(CuAlS₂, CuInSe₂)

II-IV-V₂族(CdGeAs₂, ZnSiP₂)

半導体の構造

- ダイヤモンド構造
- 閃亜鉛鉱(ジンクブレンド)構造
- 黄銅鉱(カルコパイライト)構造
- 非晶質(アモルファス)



(a) Zincblende

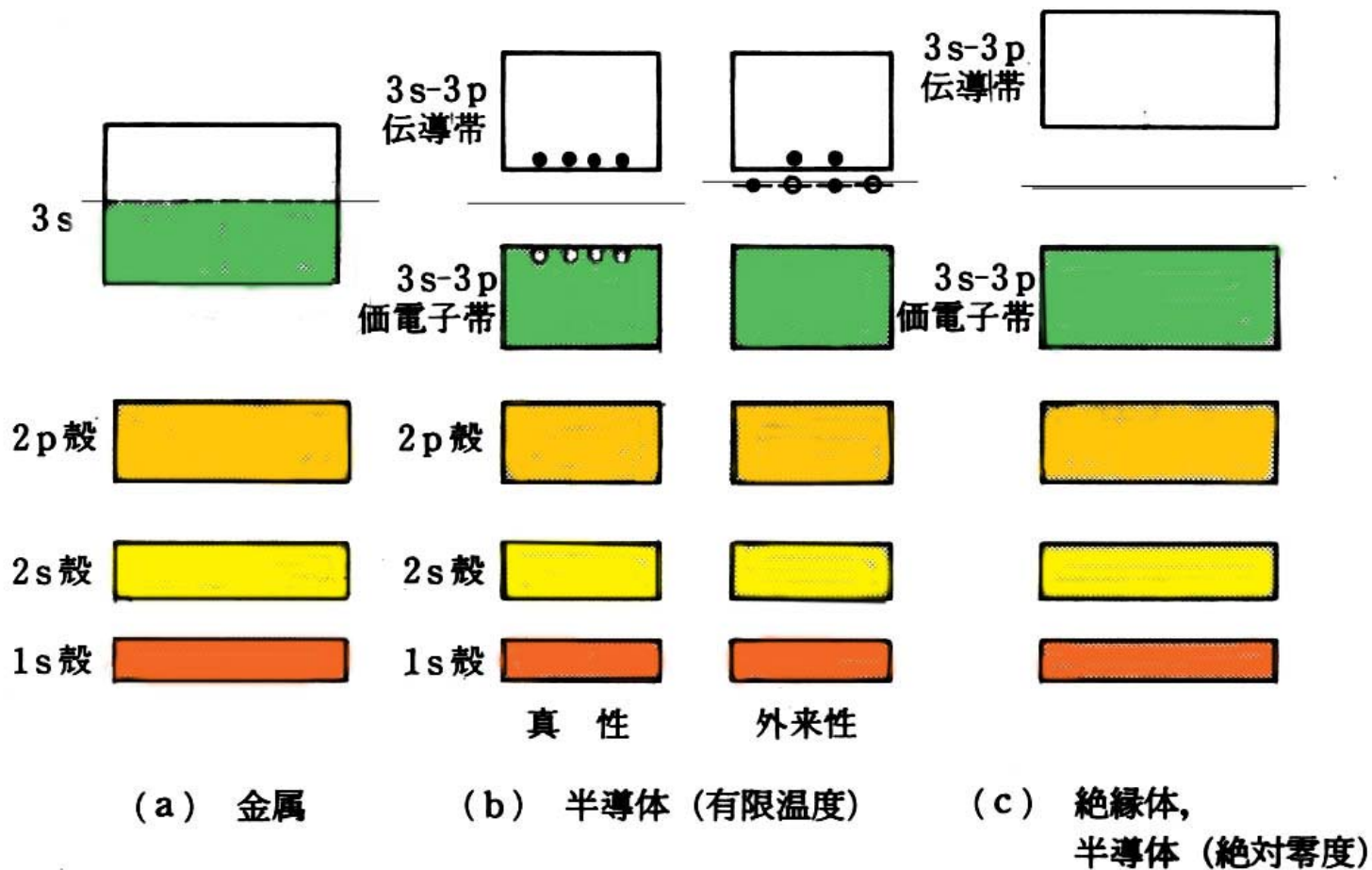
(b) Chalcopyrite

Relation between Zincblende
and Chalcopyrite structures

4. バンド構造とバンドギャップ

- 3年次後期「固体物理学」で学ぶことを先取り。
- 半導体の電子状態は、孤立した原子やイオンの電子状態と異なって、**結晶全体に広がった波動関数**で記述できる。このとき、電子が取り得るエネルギーは幅をもち、**エネルギーバンド**と呼ばれる帯になる。
- 固体を構成する原子に由来する電子をエネルギーの低い帯から順に詰めていって、占有された最もエネルギーの高い帯を**価電子帯**と呼び、空の帯のうち最も低いものを**伝導帯**と呼ぶ。
- 価電子帯と伝導帯の間の隙間を**バンドギャップ**という。

バンド構造による金属・半導体の区別



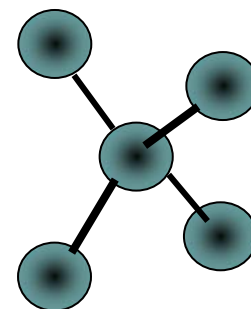
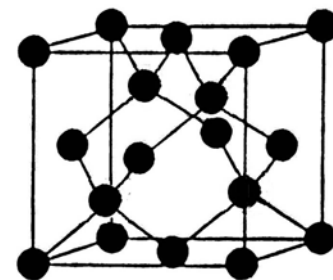
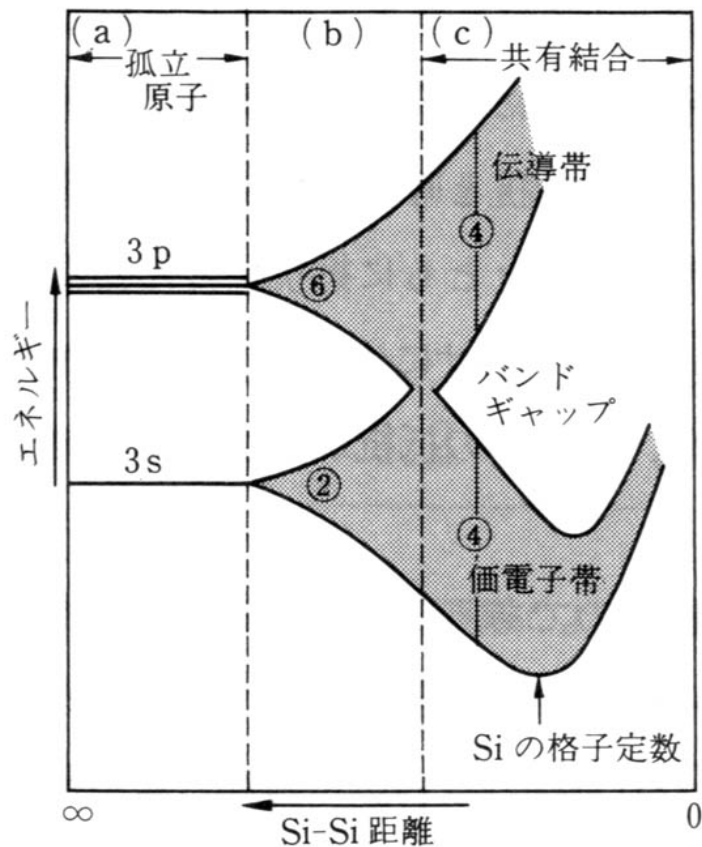
バンド構造による金属, 半導体, 絶縁体の区別

エネルギー帯の考え方

- 自由電子からの近似
 - Hartree-Fockの近似
 - 電子を波数 k の平面波として扱う

$E=(\hbar k)^2/2m$ 放物線バンド
- 孤立原子に束縛された電子からの近似
 - Heitler-Londonの近似
 - 原子の電子波動関数(s, p, dなど)の1次結合
 - 電子間相互作用を考慮しやすい

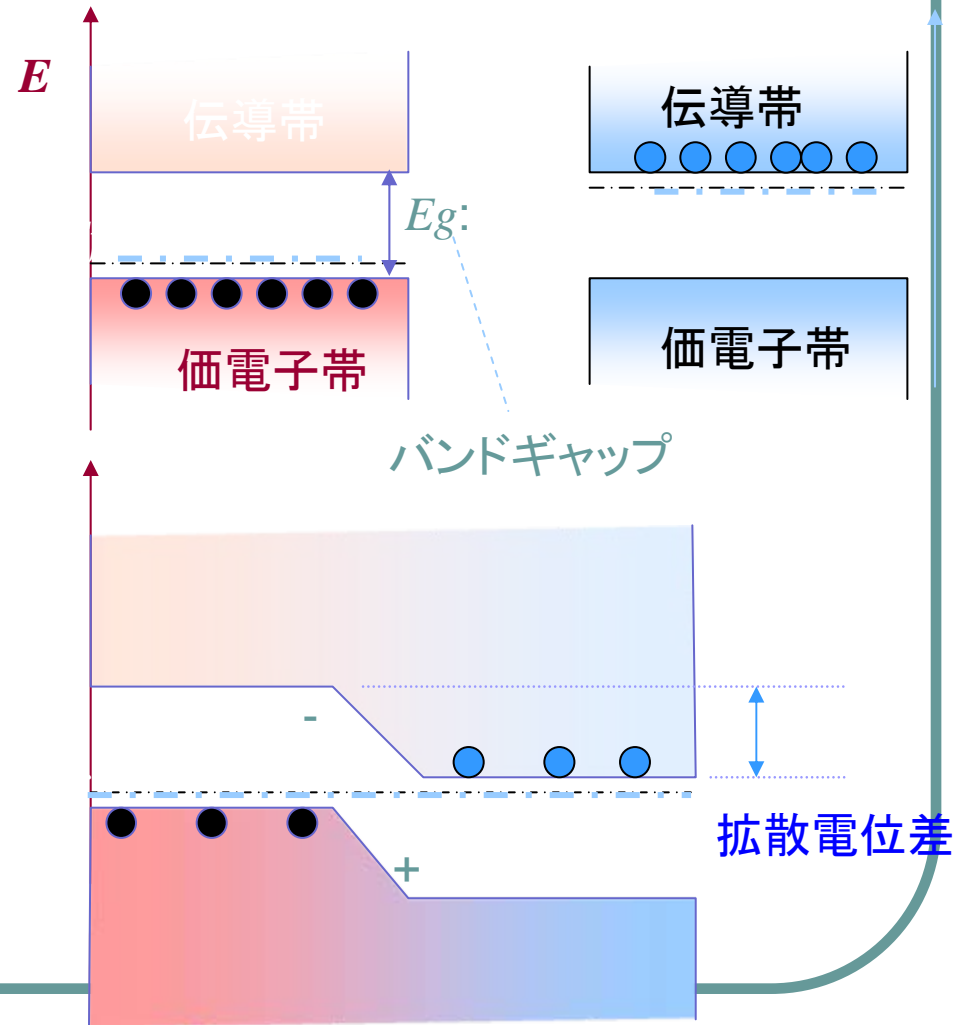
シリコンのバンドとバンドギャップ



けい素原子同士を近づけたときのけい素原子の3s, 3p準位の変化の概念図

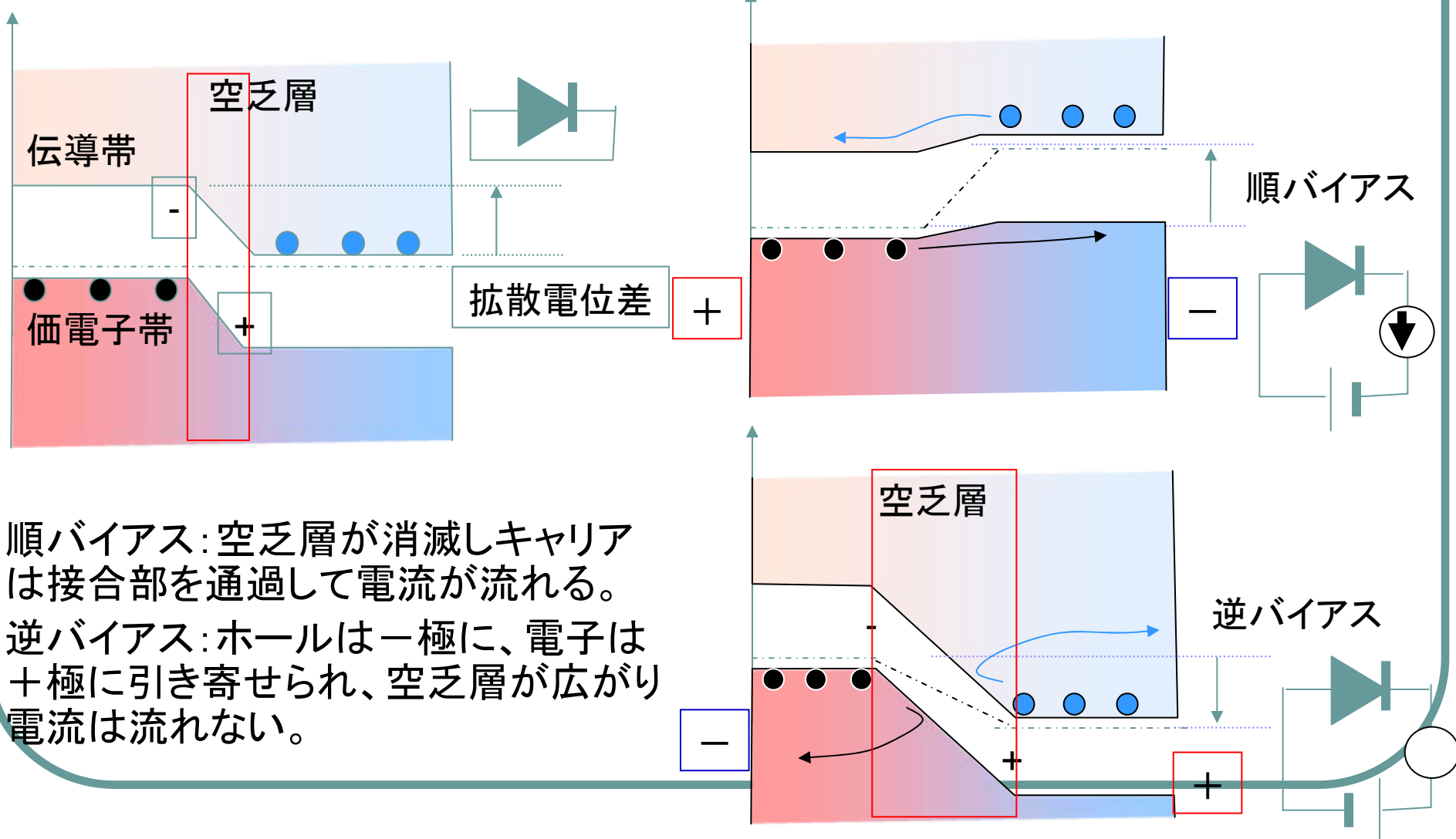
バンドで理解する半導体pn接合

- 半導体pn接合をバンド構造に基づいて理解すると図のようになる。
- フェルミ準位は、p形半導体では価電子帯の直上に、n形半導体では伝導帯の直下にある。
- 接合するとフェルミ準位が揃い、その結果拡散電位差が生じる。



バンドで理解する半導体pn接合

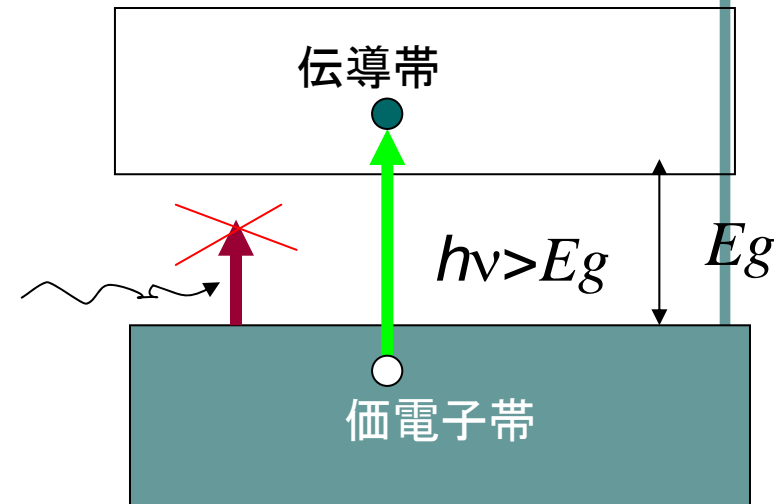
順バイアスと逆バイアス



- 順バイアス: 空乏層が消滅しキャリアは接合部を通過して電流が流れる。
- 逆バイアス: ホールは一極に、電子は+極に引き寄せられ、空乏層が広がり電流は流れない。

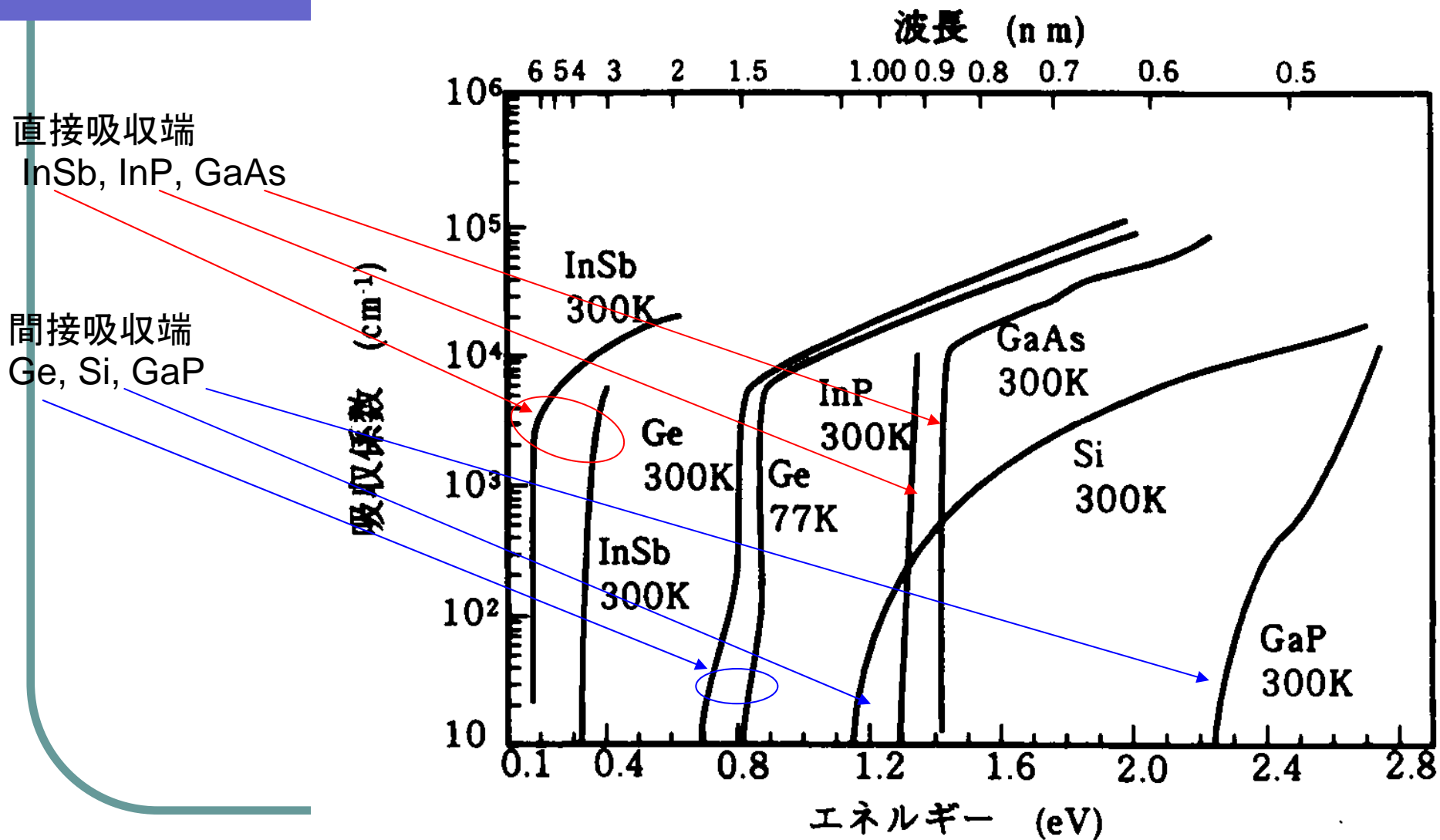
5. バンド間遷移と半導体の透過色

- フォトン・エネルギー $E=h\nu$ がエネルギー・ギャップ E_g より小さいとき、価電子帯の電子が $E=h\nu$ を得ても、伝導帯に遷移できないので、光は吸収されず透過する。
- フォトン・エネルギーがエネルギー・ギャップよりも大きいと、価電子帯の電子が伝導帯に遷移することができるので、光吸収が起きる。吸収が始まる端っこということで、エネルギー・ギャップを吸収端のエネルギー、それに相当する波長を吸収端の波長という。吸収端の波長より長い波長の光は透過する。



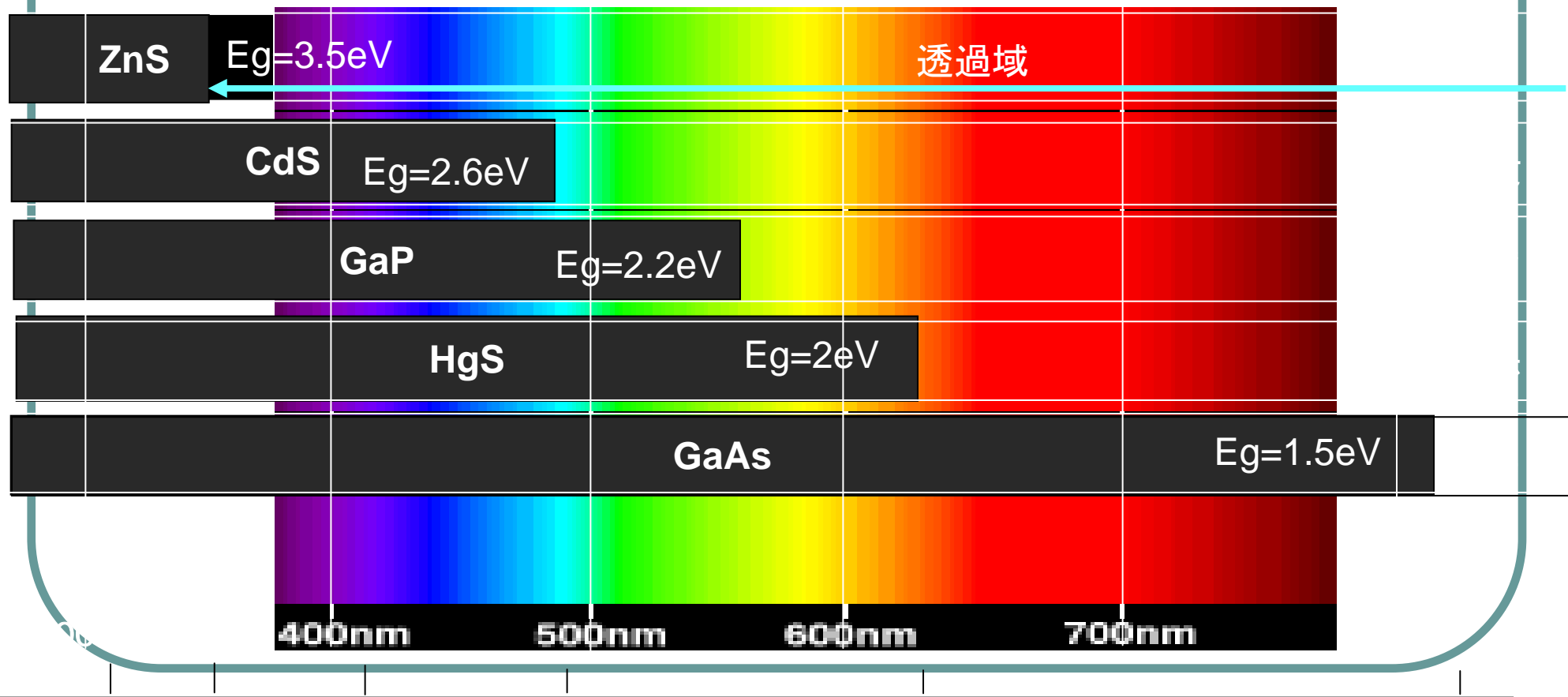
$$\lambda = 1240 / h\nu$$

半導体の光吸収スペクトル



半導体のバンドギャップと透過光の色

- 吸収される色の補色が見える



半導体の色

● 透過光の色

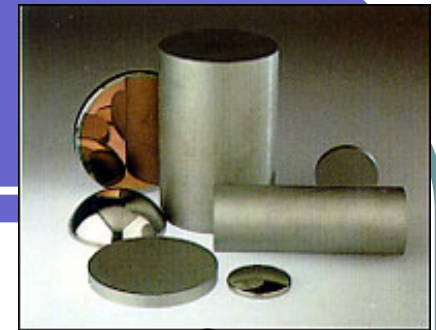
- バンドギャップより低いエネルギーの光を全部通す
- $E_g > 3.3\text{eV}$: 無色透明
- $E_g = 2.6\text{eV}$: 黄色
- $E_g = 2.3\text{eV}$: 橙色
- $E_g = 2.0\text{eV}$: 赤色
- $E_g < 1.7\text{eV}$: 不透明

● 反射光の色



diamond

<http://www.sei.co.jp/>



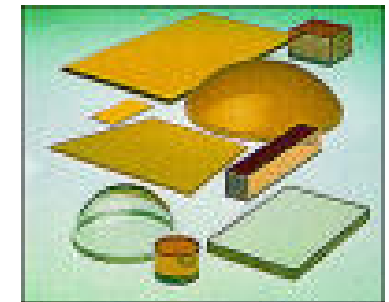
Ge

<http://www.ii-vi.com/>



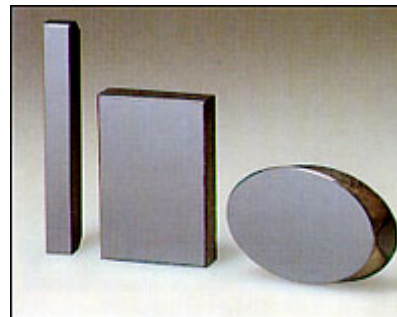
Si

<http://www.anstro.gov.au/>



ZnSe, ZnS

<http://www.ii-vi.com/>



GaAs

<http://www.ii-vi.com/>

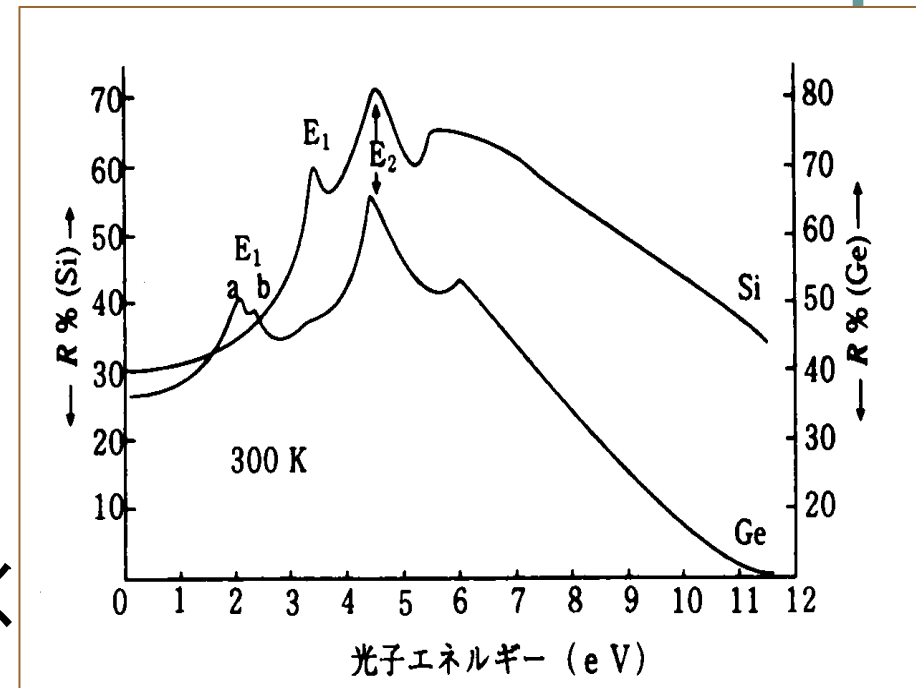


HgS

[www.lotzorox.com/
cinn3b.JPG](http://www.lotzorox.com/cinn3b.JPG)

半導体の反射スペクトル

- 研磨したSi、Ge単結晶の反射スペクトルを測定すると、図に示すように E_1 とか E_2 とかラベルをつけた反射のピークがあることがわかる。
- このような構造が現れるのは、このエネルギー位置でバンド間光学遷移の強度が大きくなっているからである。
- これは振動子強度が高くなっていることによるのではなく、この遷移に関与する状態の数が多くなっているためである。



半導体のバンドギャップと絵の具の色



Color of some band-gap semiconductors				
Substance	Mineral	Pigment	Band	Color
	name	name	gap (eV)	
C	Diamond	-	5.4	Colorless
ZnO	Zincite	Zinc white	3	Colorless
CdS	Greenockite	Cadmium yellow	2.6	Yellow
CdS _{1-x} Se _x	-	Cadmium orange	2.3	Orange
HgS	Cinnabar	Vermillion	2	Red
HgS	Metacinnabar	-	1.6	Black
Si	-	-	1.1	Black
PbS	Galena	-	0.4	Black

Mixed crystals of yellow cadmium sulfide CdS and black cadmium selenide CdSe, showing the intermediate-band-gap colors

格子欠陥による光吸収

- 図はエピタキシー用の基板として用いられる半絶縁性砒化ガリウム (semi-insulating GaAs) の吸収スペクトルである。これを見ると基礎吸収端の下に吸収の山が存在することがわかる。これはEL2と名付けられた欠陥に由来する深い準位による光吸収であることがわかっている。実用面では、吸収係数から欠陥の密度を見積ることが行われている。EL2欠陥は不純物によるキャリアを補償し、GaAsを半絶縁性にする働きを持つ。EL2欠陥には、GaとAsの交換による置換欠陥(アンチサイト)と格子間Asの複合欠陥であるとされている。

GaAsのEL2欠陥による光吸収

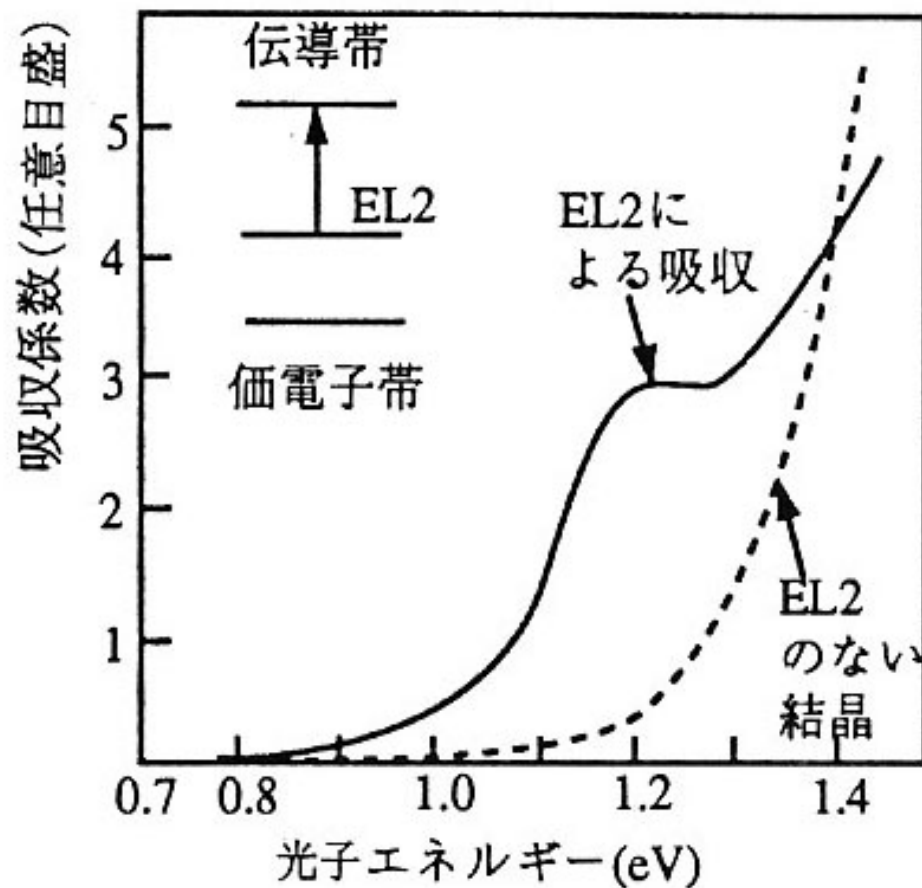


図4.24 半絶縁性 GaAs に見られる EL2 欠陥による吸収帯

アモルファス半導体の光学吸収端

- アモルファス固体においては、長距離の周期構造が失われているため、バンド特異点のようなバンドのk空間における分散に起因した性質は消滅する。光学選択則は緩和され、吸収強度はほとんど結合状態密度のみによって表される。
- アモルファス固体では、周期ポテンシャルに乱れがあり、図のように伝導帯の底および価電子帯の頂がでこぼこになっている。このとき、乱れがある大きさを越えると、ポテンシャルの谷に捕らえられた電子は強く束縛され、電気伝導に寄与しなくなる。(これをアンダーソン局在という。)局在状態と非局在状態をわけているエネルギーを移動度端という。アモルファス半導体のエネルギーギャップは、伝導帯、価電子帯それぞれの移動度端の間のエネルギー差である。
- このような系の吸収端付近の吸収スペクトルは、放物線的な状態密度を仮定して、
$$\alpha(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^2 / \hbar\omega \quad (3.14)$$
で表されるので、 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ 対 $\hbar\omega$ プロットで直線になる。直線が横軸をよぎる位置より E_g が求められる。

アモルファス半導体の電子状態

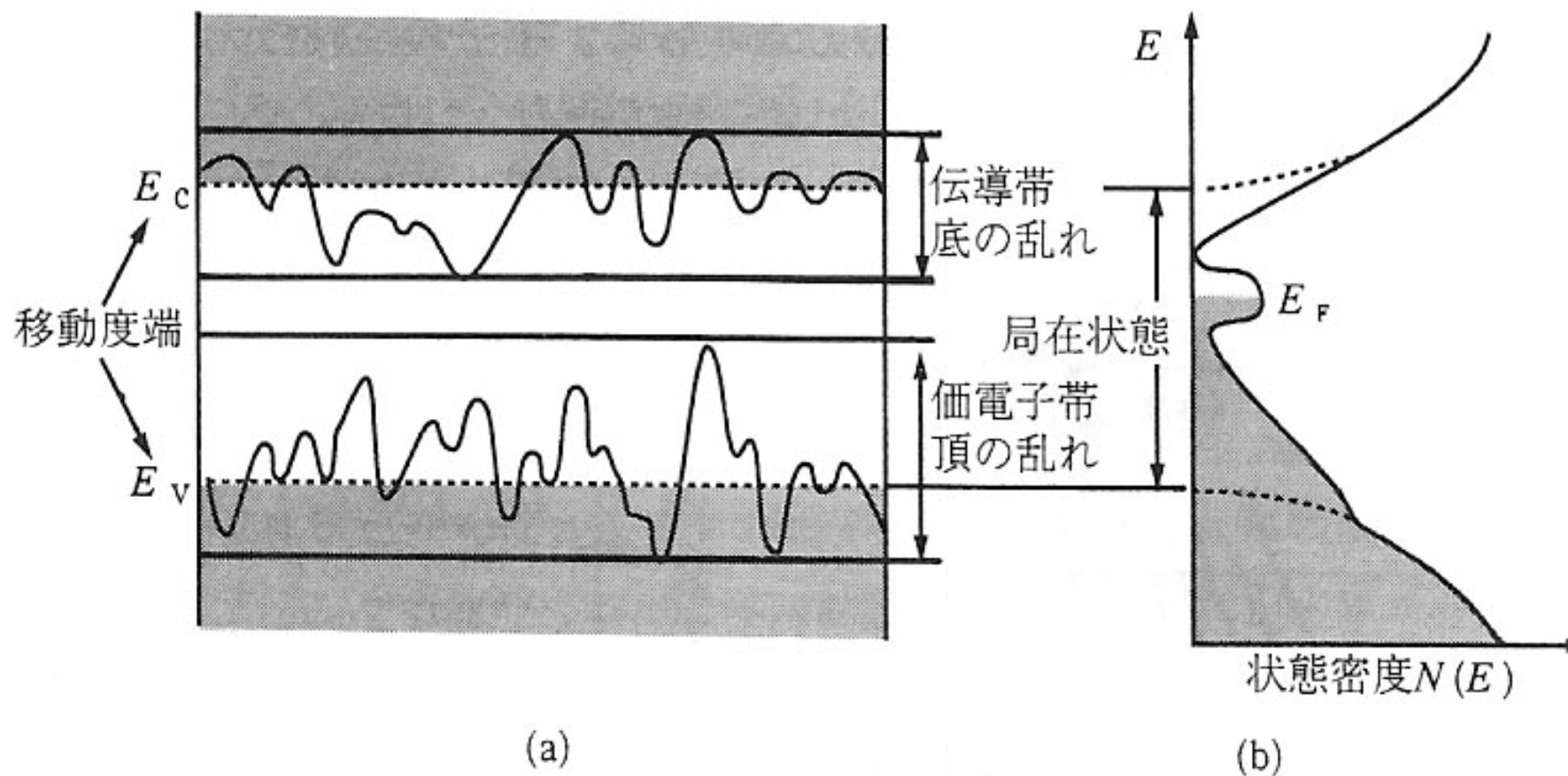


図4.25 アモルファス半導体の電子状態と状態密度曲線