

物理システム工学科3年次

物性工学概論

火曜1限0031教室

第4回半導体の色

佐藤勝昭

第3回で学んだこと

- 金属の色と反射スペクトル
- 自由電子のプラズマ運動
- Drudeの式と誘電率
- 負の誘電率の意味するところ

第3回の問題

問1: Naは原子1個につき1個のs電子を結晶に供給する。
Naの結晶構造は体心立方(bcc)で、格子定数は
 $a=4.3 \times 10^{-10} \text{m}$ である。Naの電子密度 n を求めよ。

問2: Naの電気抵抗率は $4.75 \times 10^{-8} \Omega \text{m}$ である。

$\rho = 1/\sigma = m/ne^2\tau$ の式を利用して、平均自由時間(散乱の緩和時間) τ を計算せよ。

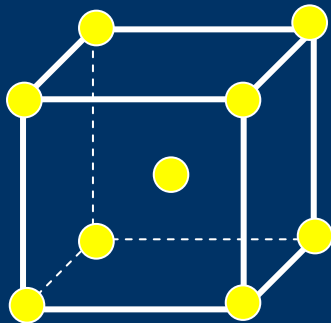
問3: Naのプラズマ角振動数 ω_p を求めよ。(単位rad/s)
また、波長はいくらか。

$$\omega_p = \sqrt{nq^2 / m\epsilon_0}$$

$$\lambda = c/v = 2\pi c / \omega$$

前回の問題1

- 1つの単位胞(unit cell)に原子はいくつあるか。
- 8つのコーナーに1/8個ずつ、体心に1個。N=2。
- 単位胞の体積 $V=(0.43\times 10^{-9})^3=7.95\times 10^{-29}[\text{m}^3]$
- NをVで割れば、電子密度nが得られる。
 $n=2/7.95\times 10^{-29}=2.52\times 10^{28}[\text{m}^{-3}]=2.52\times 10^{22}[\text{cm}^{-3}]$



前回の問題2

平均自由時間(散乱の緩和時間) τ を計算せよ。

- $\rho = [\Omega m] = m/ne^2 \tau = 4.75 \times 10^{-8}$
- $m = 9.1 \times 10^{-31} [\text{kg}]$,
 $n = 2.52 \times 10^{28} [\text{m}^{-3}]$,
 $e = 1.6 \times 10^{-19} [\text{C}]$
- $\tau = 9.1 \times 10^{-31} / (2.52 \times 10^{28})(1.6 \times 10^{-19})^2 (4.75 \times 10^{-8})$
 $= 2.97 \times 10^{-14} [\text{s}]$
- ちなみに移動度は
 $\mu = e\tau/m = 1/ne\rho = 1/(2.52 \times 10^{28})(1.6 \times 10^{-19})(4.75 \times 10^{-8}) = 5.1 \times 10^{-3} [\text{m}^2/\text{Vs}] = 51 [\text{cm}^2/\text{Vs}]$

前回の問題3

- 問3: Naのプラズマ角振動数 ω_p を求めよ。(単位 rad/s) また、波長はいくらか。
- $\omega_p = (ne^2/m\varepsilon_0)^{1/2} = (1/\rho\tau\varepsilon_0)^{1/2}$
 $= (1/4.75 \times 10^{-8} \times 2.97 \times 10^{-14} \times 8.85 \times 10^{-14})^{1/2}$
 $= 8.95 \times 10^{15} [\text{rad/s}]$
- ちなみに[eV]単位では、 $\hbar\omega_p/e = 5.88 [\text{eV}]$
- $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p = 2\pi \times 3.0 \times 10^8 / 8.95 \times 10^{15}$
 $= 2.11 \times 10^{-7} [\text{m}] = 211 [\text{nm}]$ (紫外)

第4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

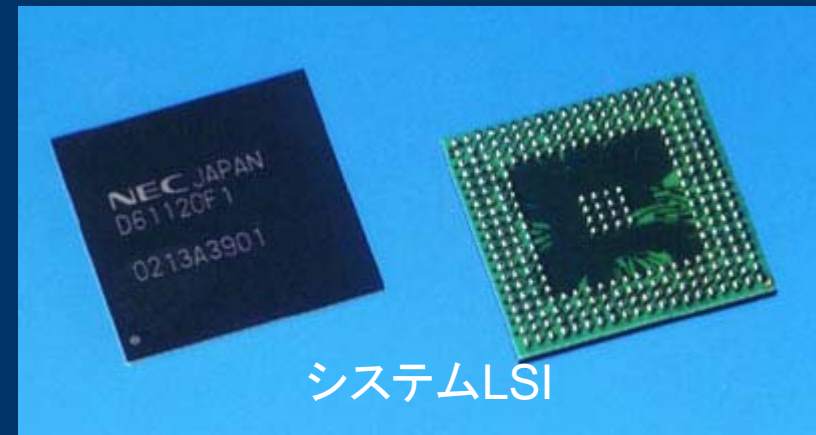
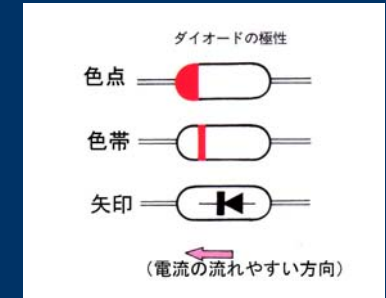
1. 半導体はどこに使われているか

- 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

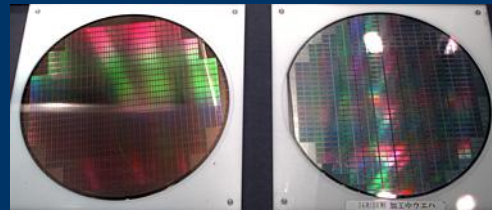
- トランジスタ、ダイオード(半導体
能動素子)
- IC(集積回路): 1つの基板上に
複数個の電子部品(トランジスタ、
抵抗器、キャパシタ、金属配線)
などを作り込んだもの
- LSI(大規模集積回路): コン
ピュータのCPU、DRAMなどの
ように数百万個におよぶ電子部
品から構成される素子



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。



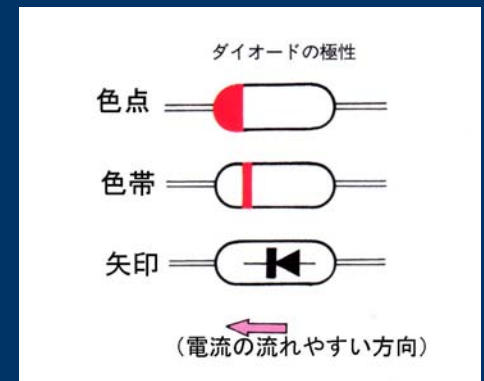
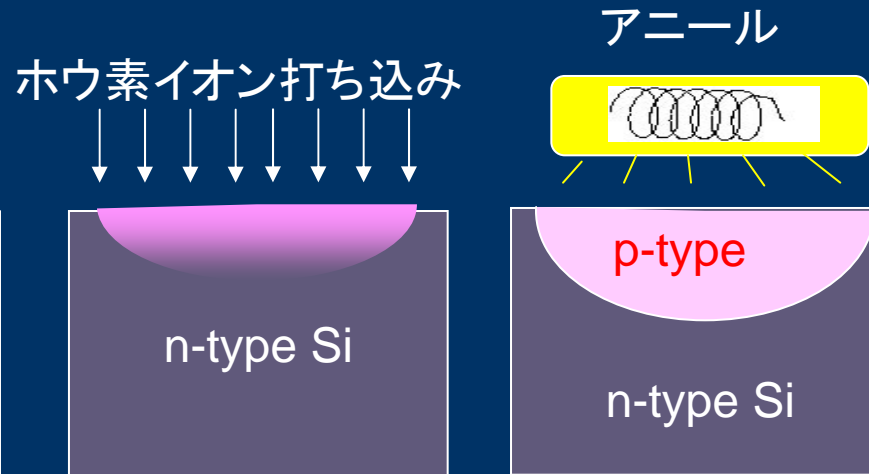
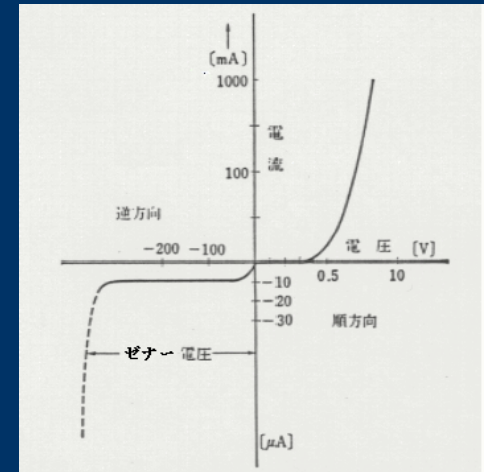
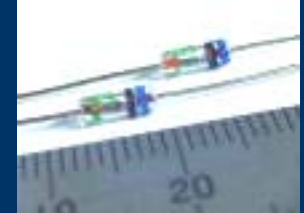
リソグラフィによって
素子を構成

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



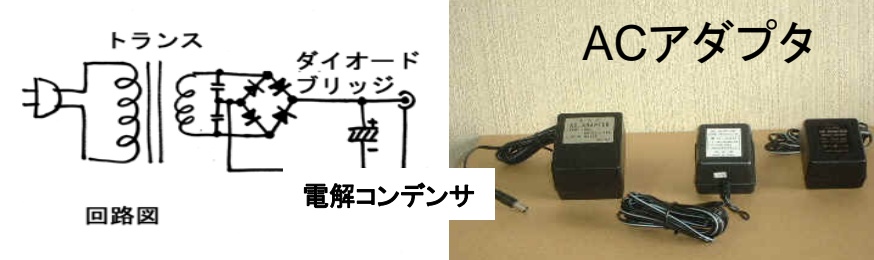
整流性の利用

• 交流を直流に変換する

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



回路図

トランス

ダイオードブリッジ

電解コンデンサ

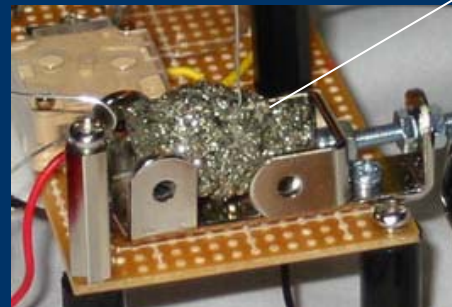
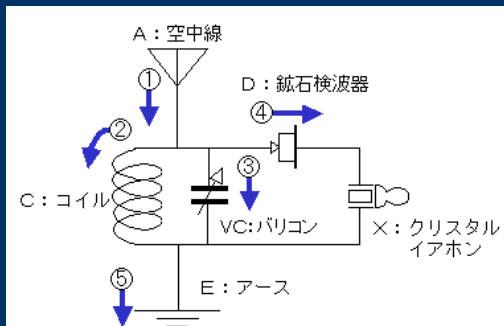
ACアダプタ



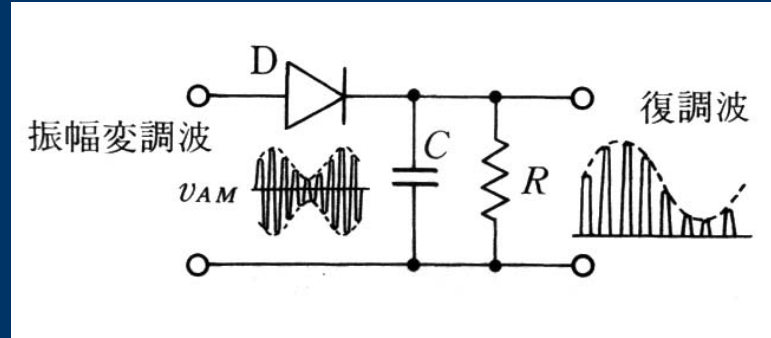
交流20,000V

黄鉄鉱を用いた点接触ダイオード

• ラジオの検波



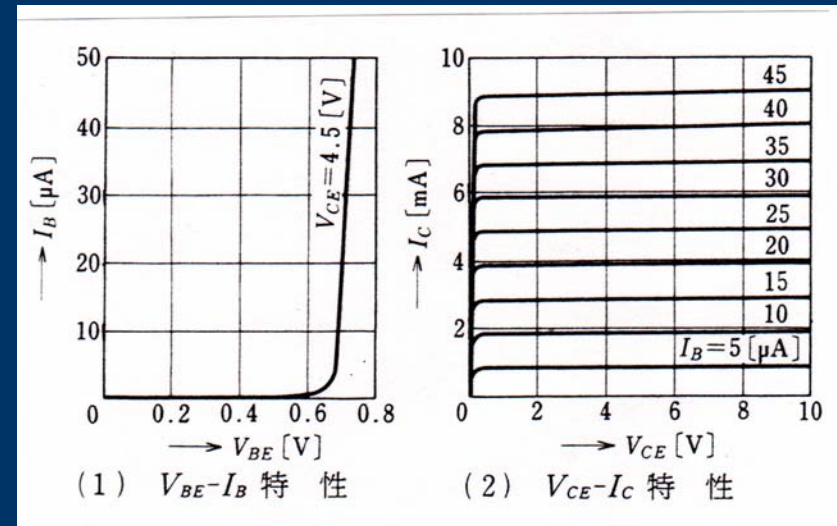
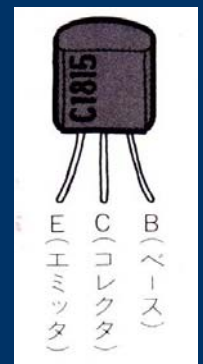
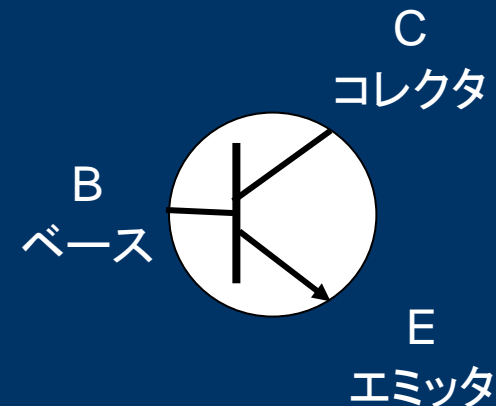
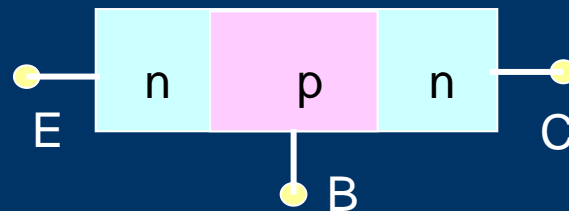
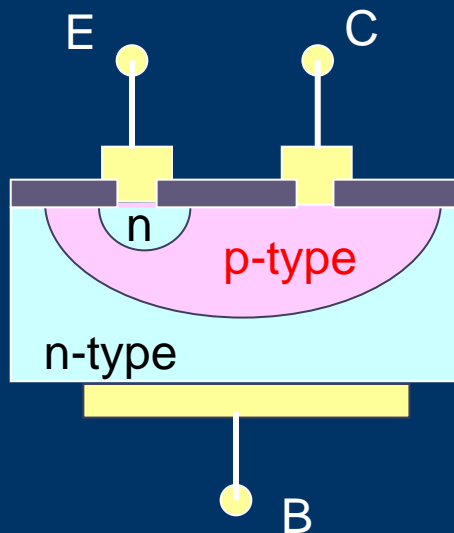
鉱石ラジオ



基本になる半導体デバイス(2)

トランジスタ

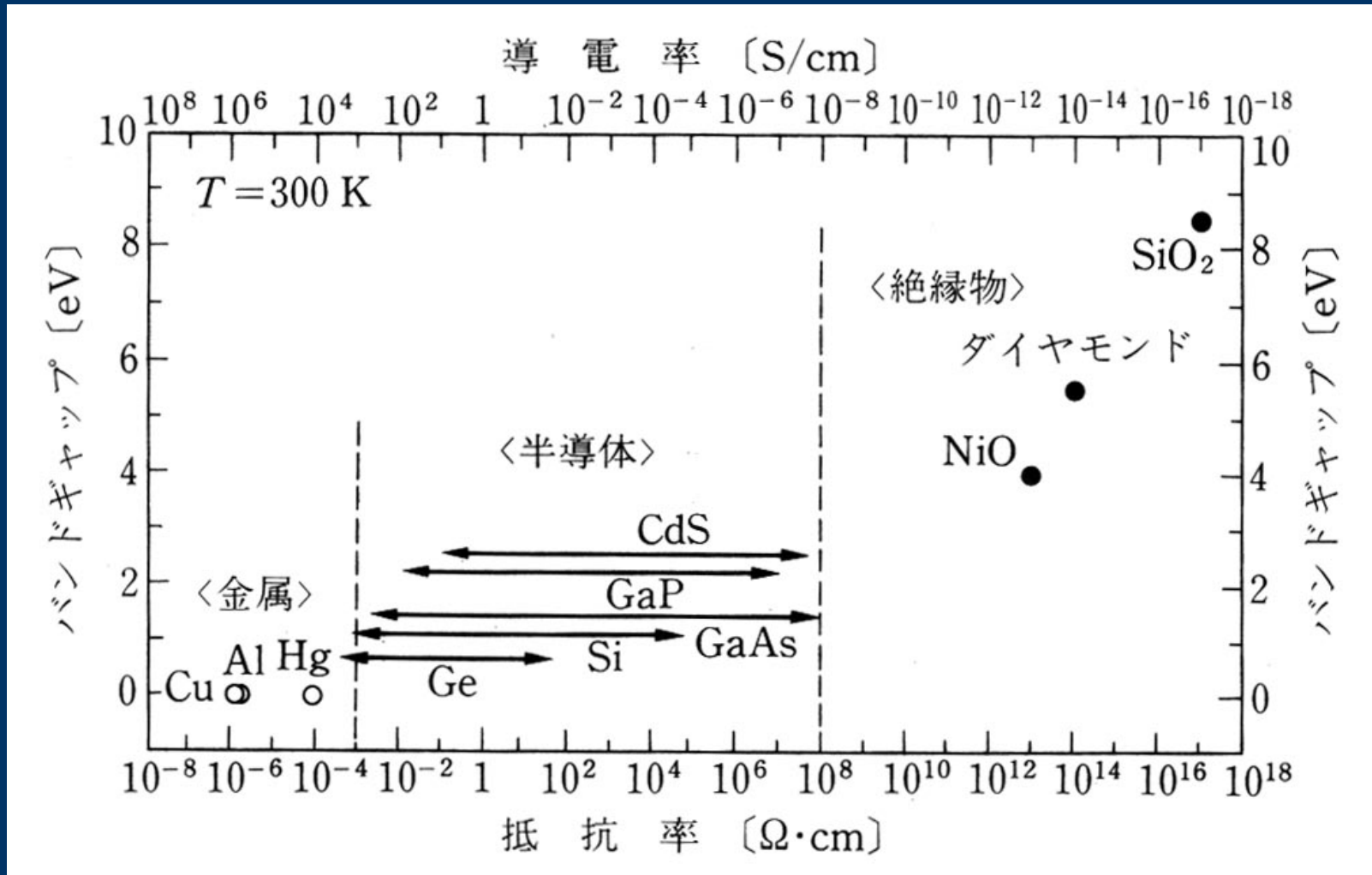
- ベース電流 I_B の制御によるコレクタ電流 I_C の制御が可能



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)

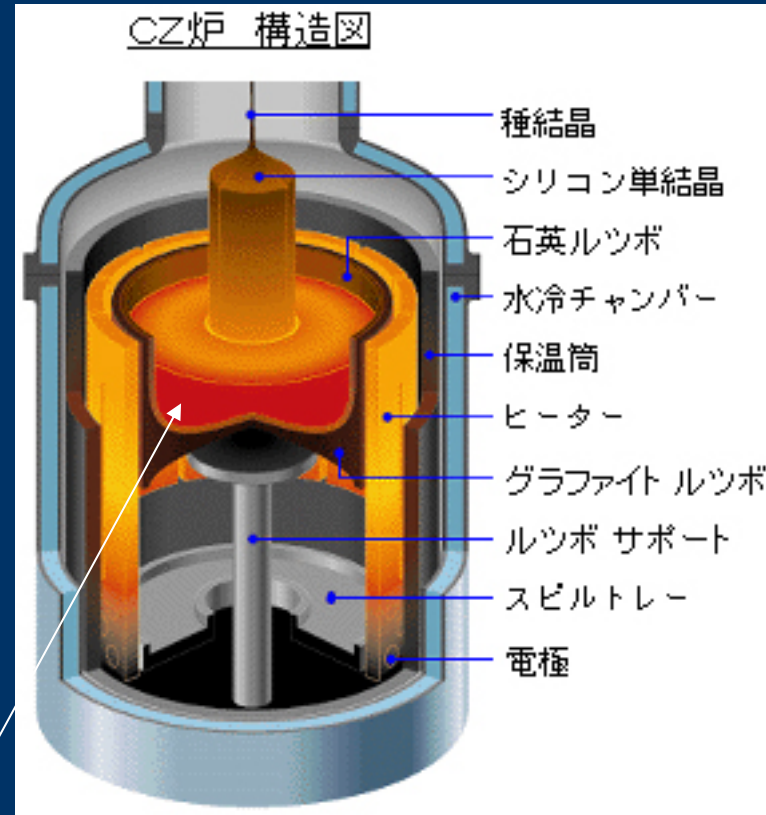
(2)原料は不純物が多く金属的であるが、不純物を 10^{-10} 程度まで減少すると絶縁性をもつ。

- 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

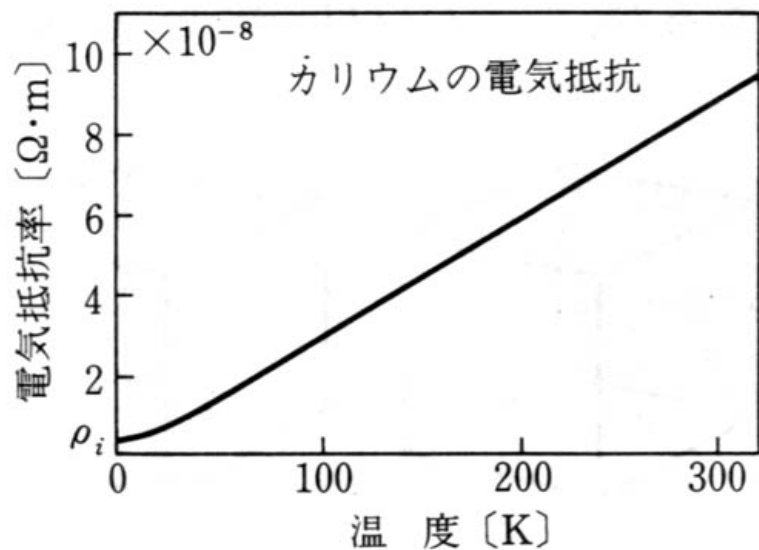
- CZ法では、金属不純物が濃度数ppb以下(1ppb=10億分の1)に高純度化された多結晶シリコンを、高純度石英るつぼ内に抵抗率調整用のホウ素(B)やりん(P)とともに入れて約1420°Cで熔融します。ついで、種結晶シリコン棒をシリコン溶液の液面につけ、回転させながら引き上げると、種結晶と同じ原子配列をした単結晶インゴットが造られます



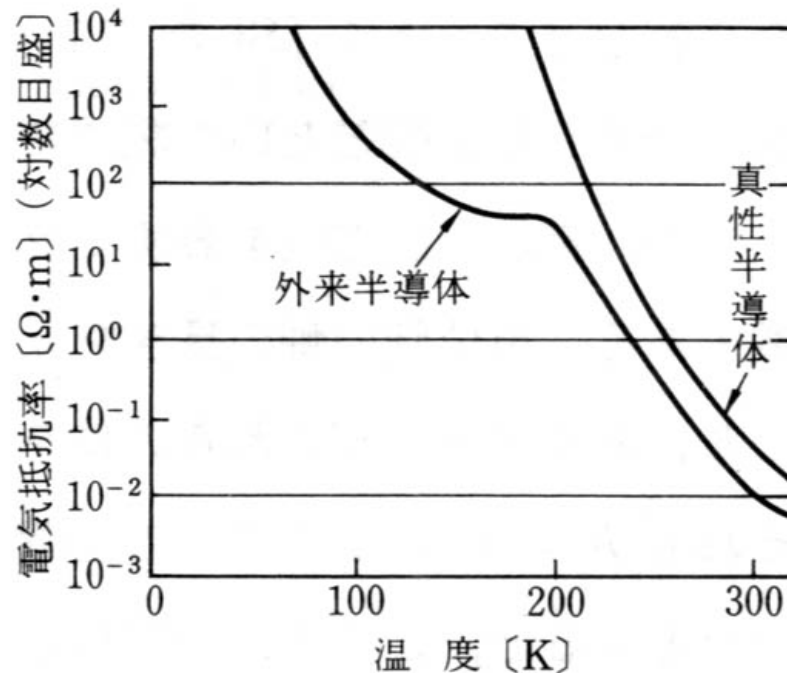
<http://www.sumcosi.com/laboratory/laboratory1.html>



(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

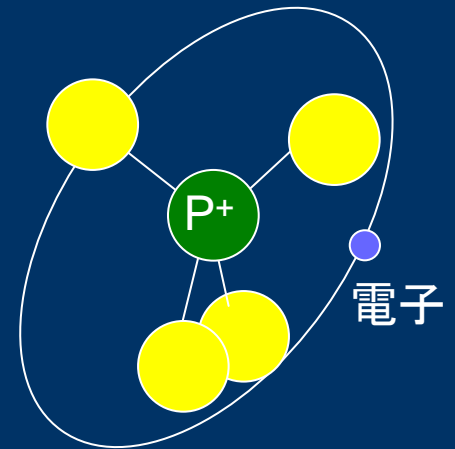
- 導電率 σ 、キャリア密度 n 、移動度 μ の間には $\sigma = ne\mu$ の関係式が成り立つ。
- 抵抗率 ρ と導電率 σ の関係は $\rho = 1/\sigma$ である。
- 移動度とは、単位電界 E [V/cm]によって得られる平均速度 v [cm/s]を表し、 $v = \mu E$ である。
- 平均自由時間 τ [s]、有効質量 m^* [kg]とすると $\mu = e\tau/m^*$

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

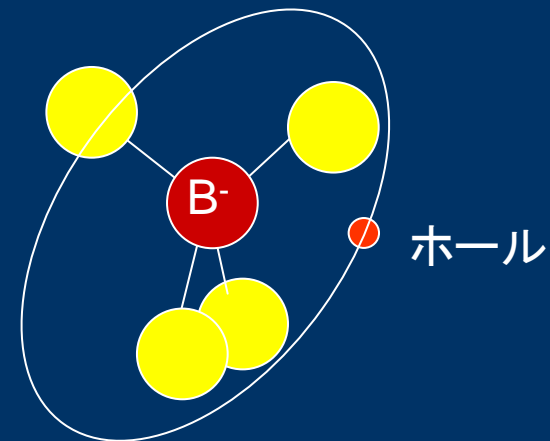
- Si(IV価)にV価のP(外殻電子5個)を添加
- PはSi原子の位置を置換する。Pの原子核は周りのSiに比べ正電荷が多いので正に帯電。
- シリコン結晶の結合には4個の電子が必要なので、電子が1個余る。この電子がP原子核付近の正の電荷にクーロン力で束縛され、水素原子型の軌道をとる。これが中性ドナーである。
- 熱的に束縛が解離すると電子は結晶全体に広がる。電子を解離したPはイオン化ドナーとなる。



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。

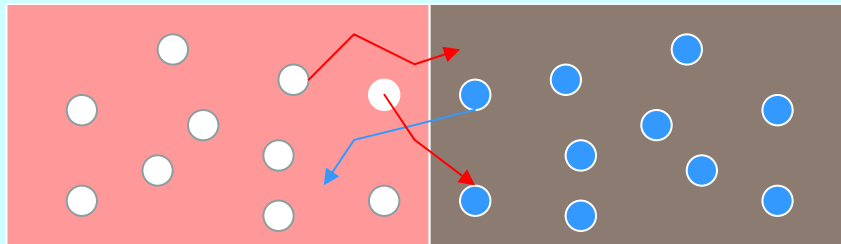
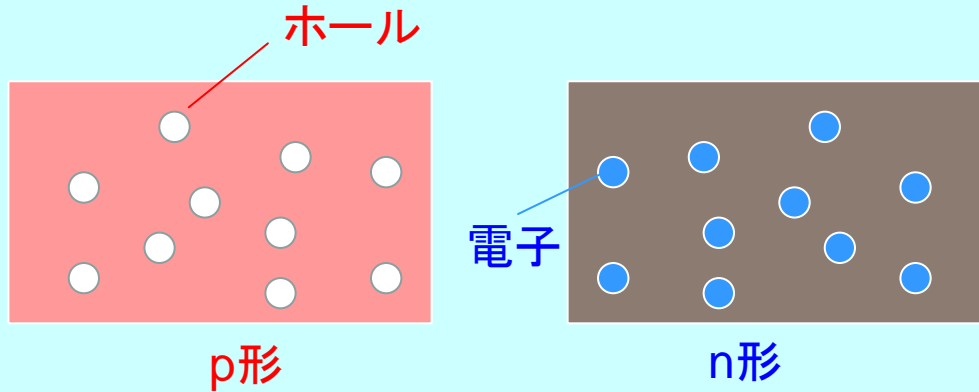


IIIB	IV	V
B	C	N
Al	Si	P
Ga	Ge	As

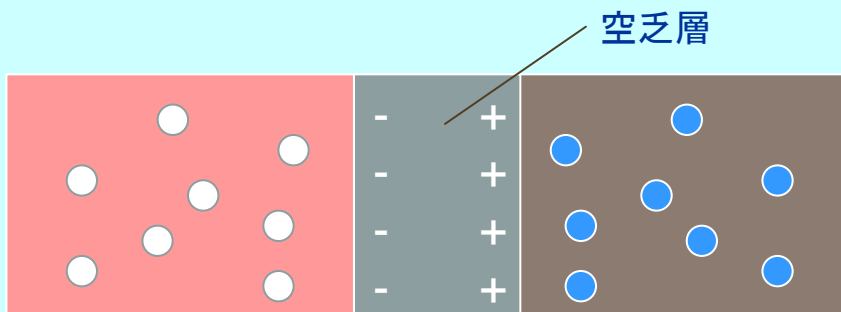
pn接合ダイオード

- 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

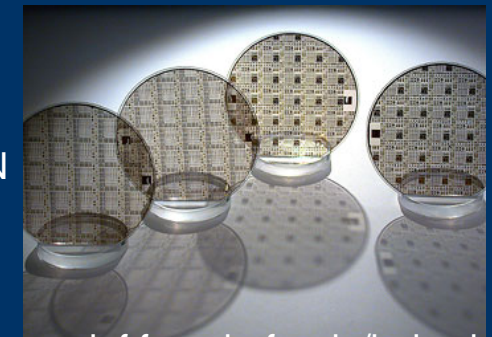
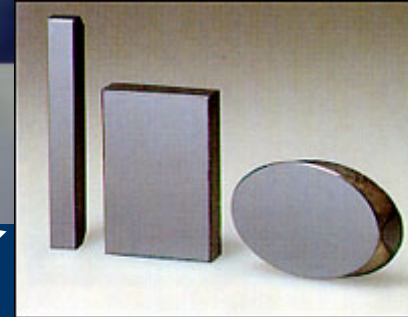


←
拡散電位差

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

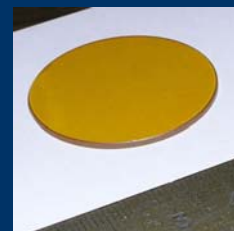
3. 半導体にはどんな物質があるか

- 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



GaN

<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)

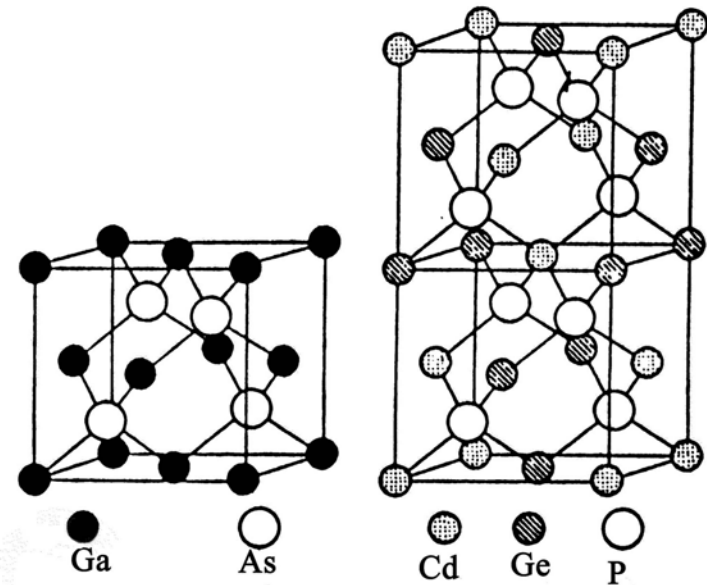
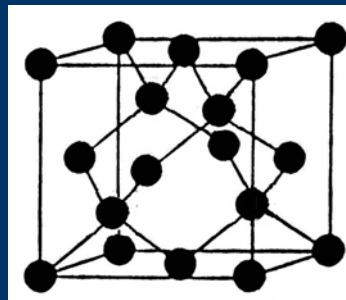
I-VII族(CuCl, CuI)

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

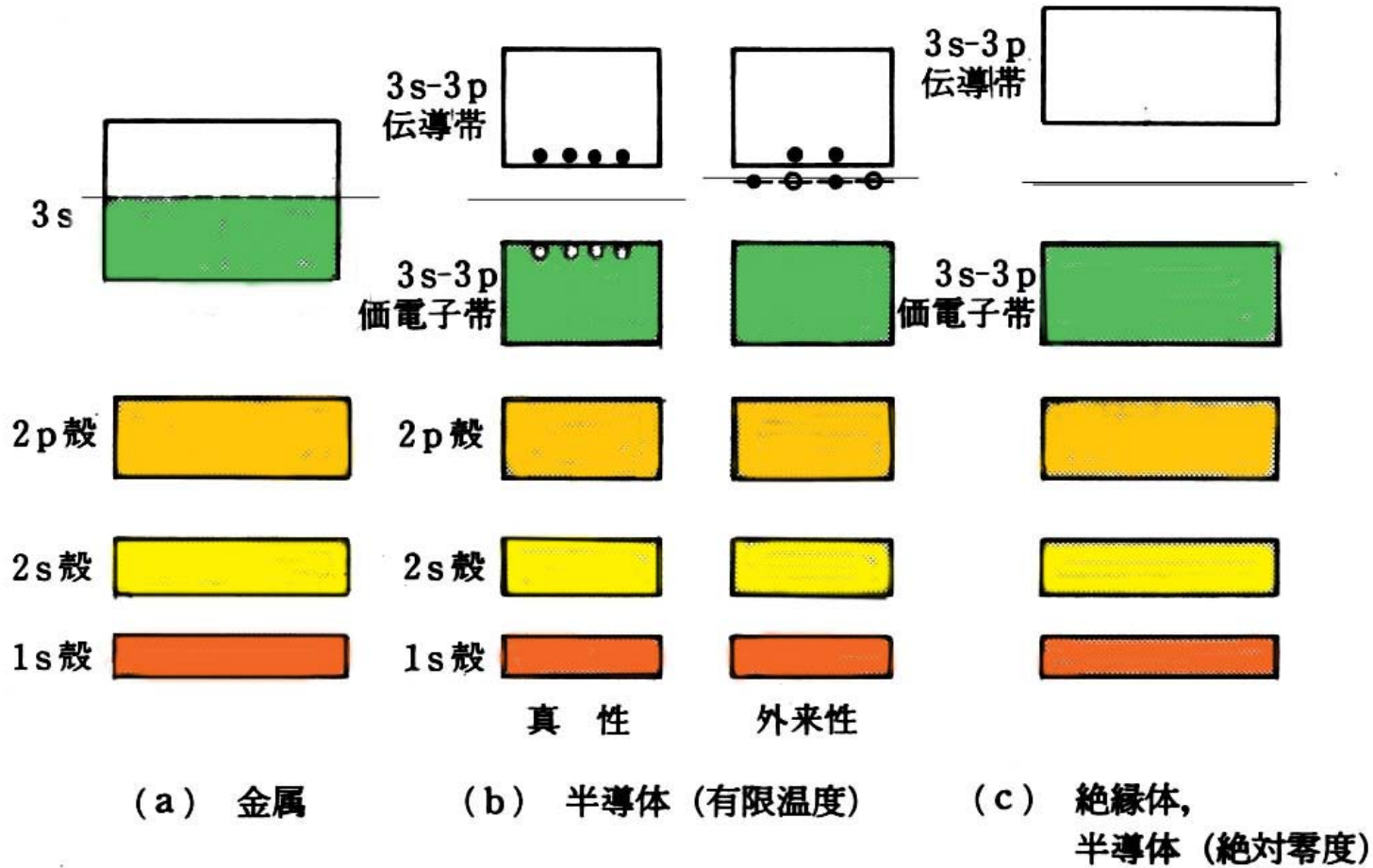
(b) Chalcopyrite

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

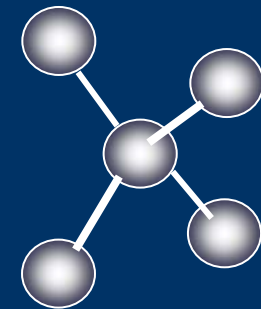
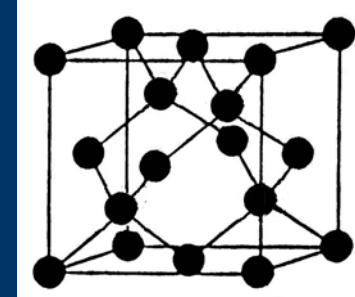
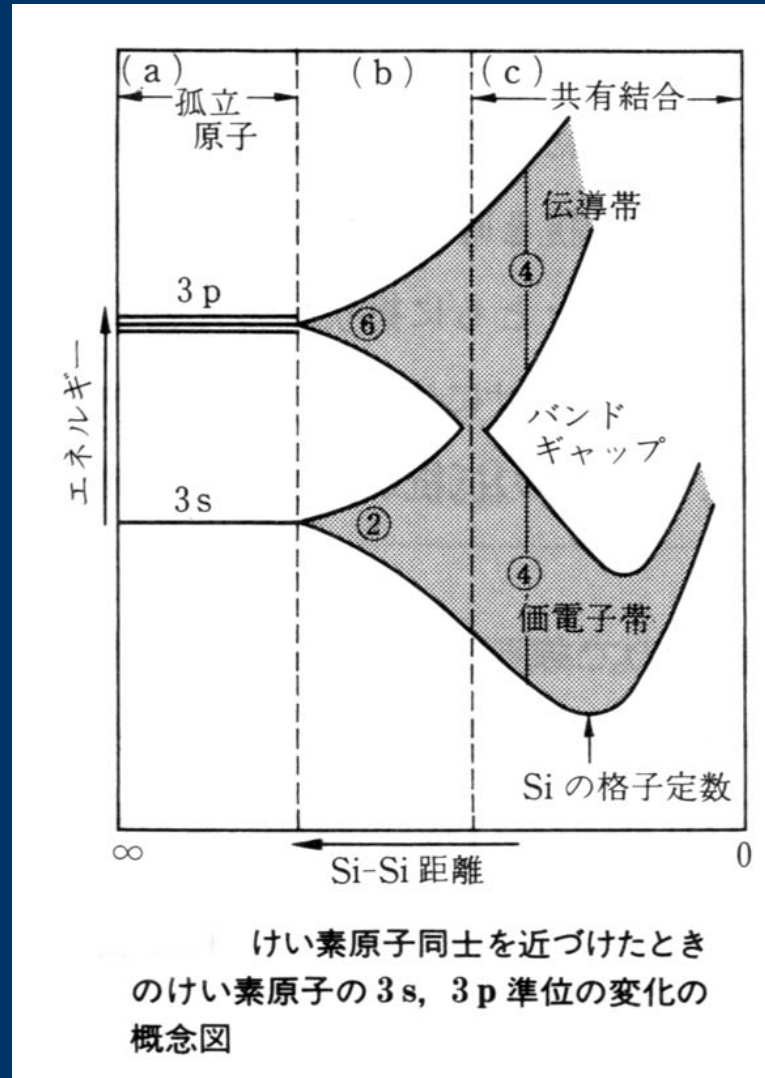


バンド構造による金属, 半導体, 絶縁体の区別

エネルギー帯の考え方

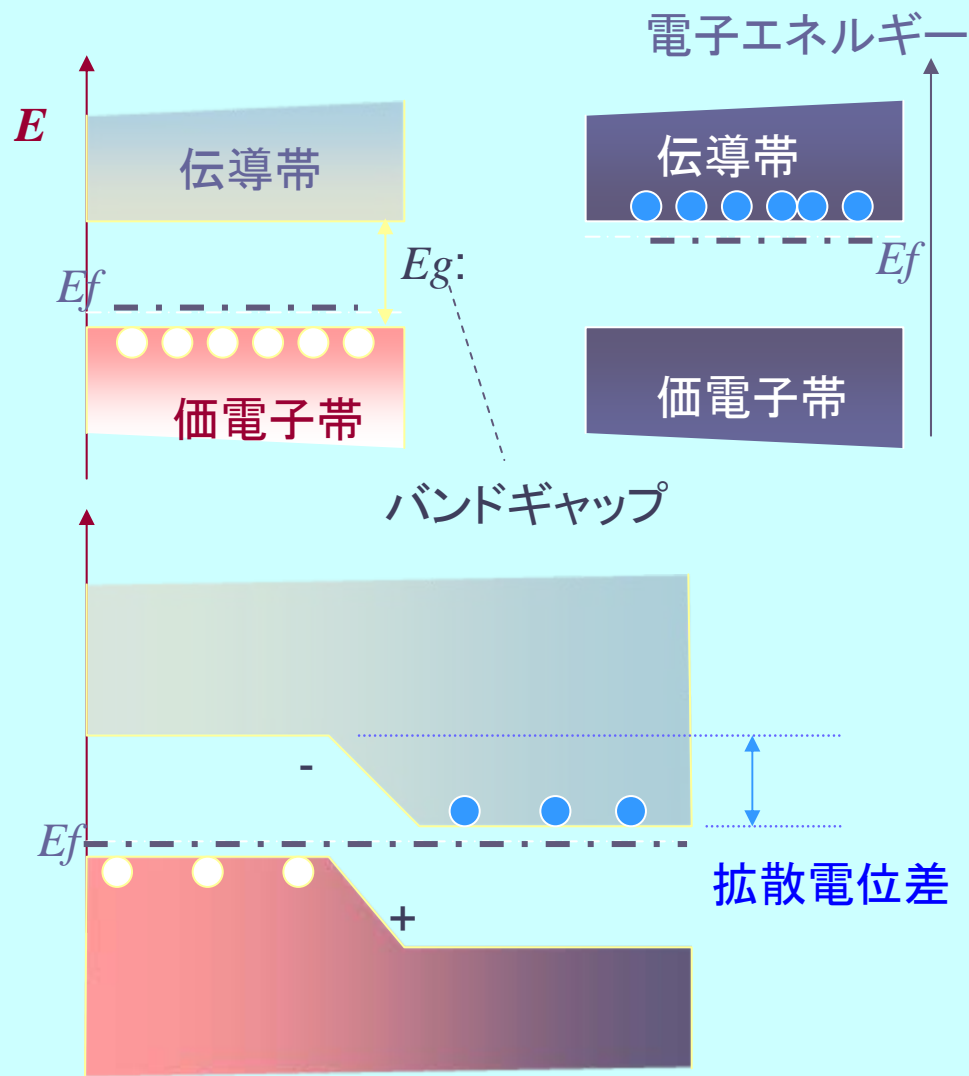
- 自由電子からの近似
 - Hartree-Fockの近似
 - 電子を波数 k の平面波として扱う
 - $E=(\hbar k)^2/2m$ 放物線バンド
- 孤立原子に束縛された電子からの近似
 - Heitler-Londonの近似
 - 原子の電子波動関数(s, p, dなど)の1次結合
 - 電子間相互作用を考慮しやすい

シリコンのバンドとバンドギャップ



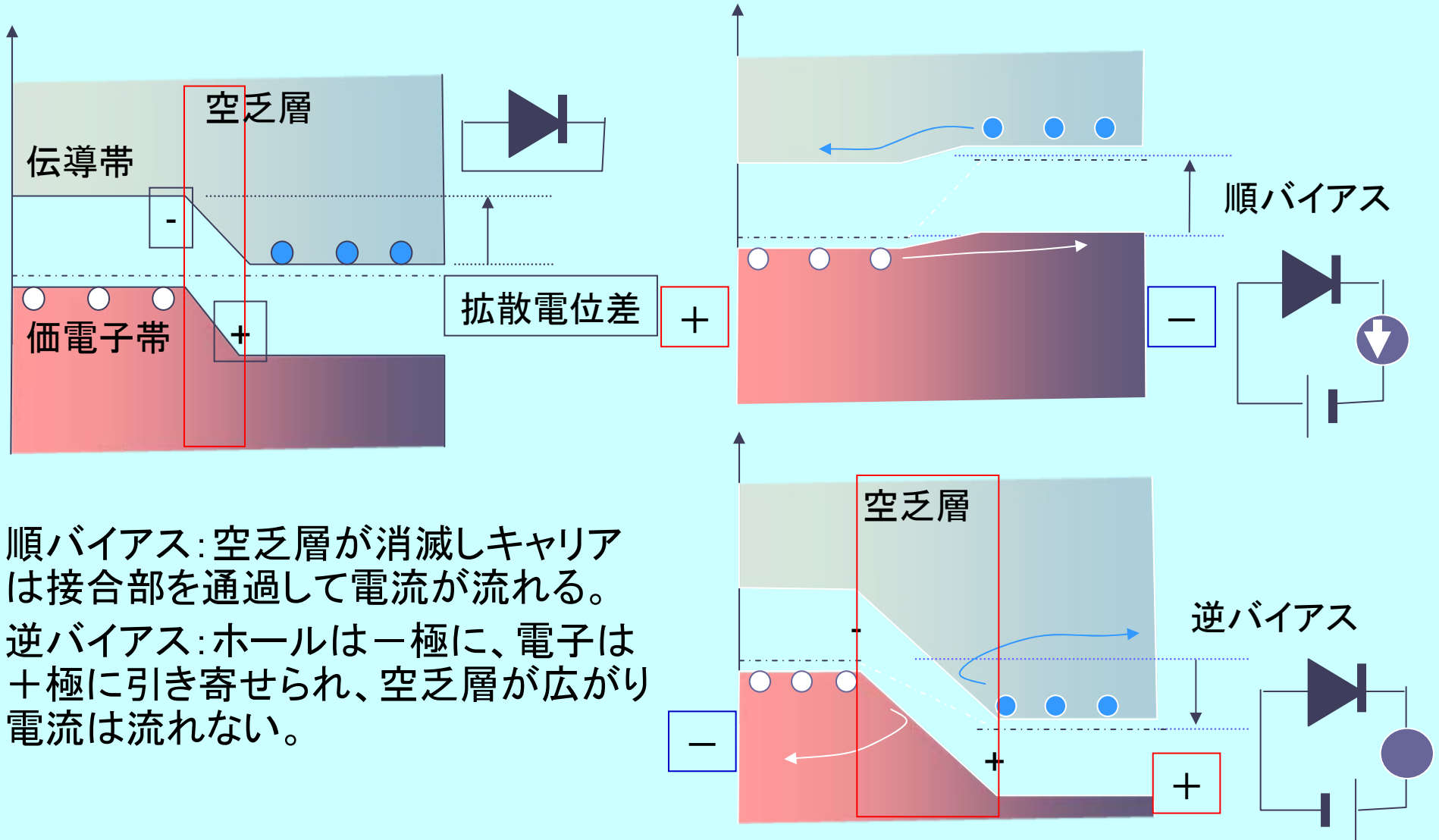
バンドで理解する半導体pn接合

- 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

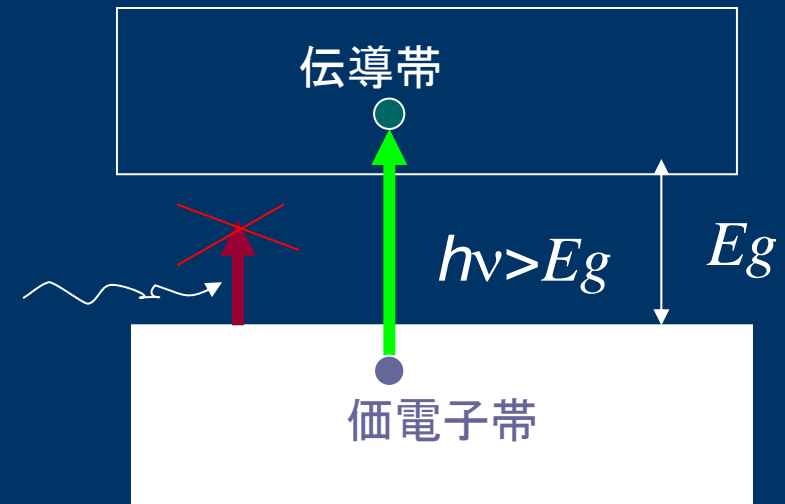
順バイアスと逆バイアス



- 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。

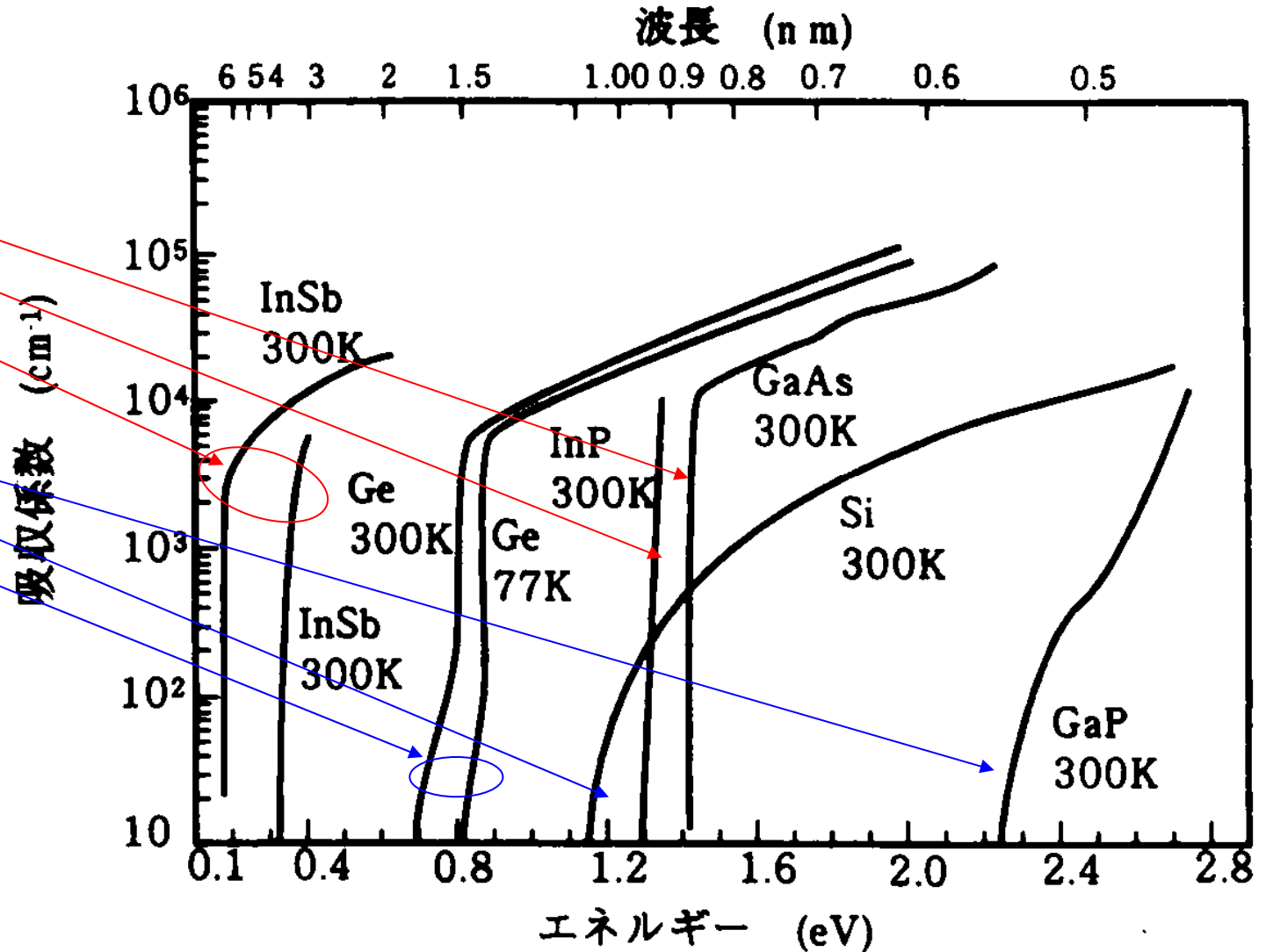


$$\lambda = 1240 / h\nu$$

半導体の光吸収スペクトル

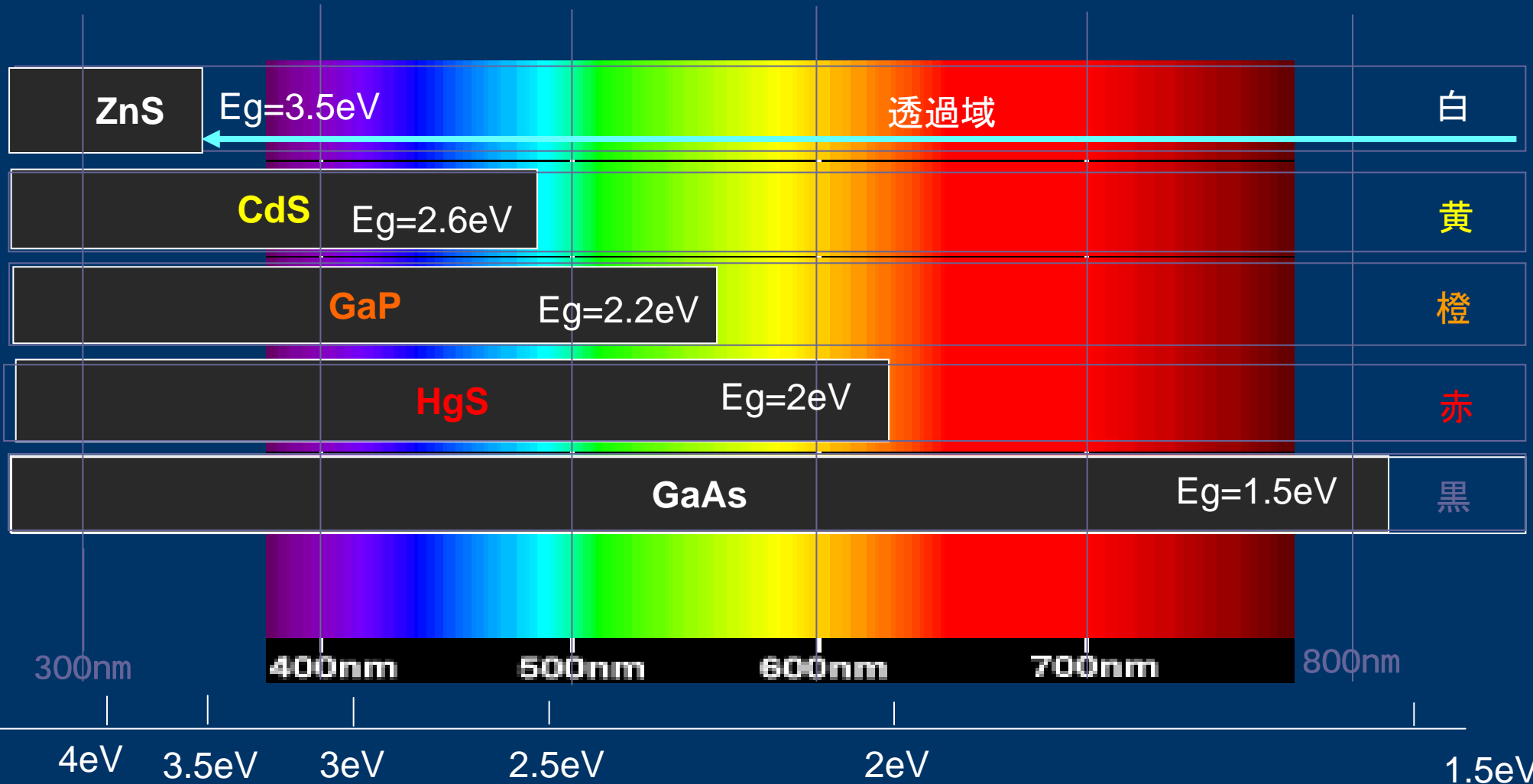
直接吸収端
InSb, InP, GaAs

間接吸収端
Ge, Si, GaP



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

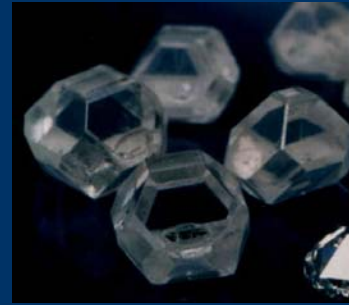


半導体の色

- 透過光の色

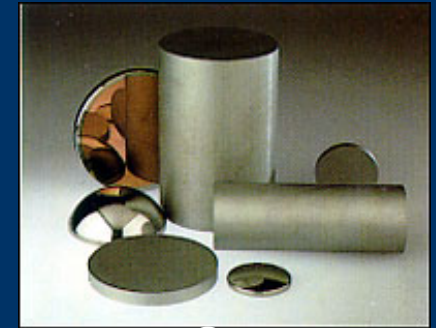
- バンドギャップより低いエネルギーの光を全部通す
- $E_g > 3.3\text{eV}$: 無色透明
- $E_g = 2.6\text{eV}$: 黄色
- $E_g = 2.3\text{eV}$: 橙色
- $E_g = 2.0\text{eV}$: 赤色
- $E_g < 1.7\text{eV}$: 不透明

- 反射光の色



diamond

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



Ge

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



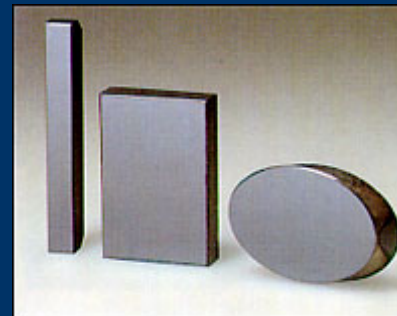
Si

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



ZnSe, ZnS

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



GaAs

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



HgS

www.lotzorox.com/
cinn3b.JPG

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

第4回の問題

- さまざまな半導体のバンドギャップ(室温)

• 半導体	E_g [eV]	λ_g [nm]
• Ge	0.67	1851
• Si	1.11	1117
• GaAs	1.42	873
• CdSe	1.74	712
• GaP	2.26	549
• CdS	2.42	512
• ZnSe	2.67	463
• GaN	3.39	366
• ZnS	3.68	337

- 左に示す半導体を透過した光は、それぞれ何色に見えるか、またそう見える理由を述べよ。