

半導体物理学 第 8 回

勝本信吾

東京大学物性研究所

2011 年 6 月 3 日

本講義は、物性研究所秋山英文先生による 7 回の講義を引き継ぐものである。従って、このノートは第 8 回から始まることになる。前半の講義が半導体の基礎物性・光物性を中心としていたことを受け、後半では、半導体中に空間的構造を持ち込むことで生じる新しい物理現象、そして電気伝導を中心とする物性を中心に述べることにする。

Ch. 7 半導体電子デバイス

1 半導体キャリアの統計

すでに前半の講義で散々出てきたことではあるが、金属や絶縁体に比して半導体中では、キャリア濃度が様々な条件によって大きく変化し、これが光応答・電気伝導など半導体の極めて劇的で幅広い物理現象を引き起こす源であるので、ここでちょっとだけ復習してから先へ進むことにする。

1.1 熱平衡分布

電子はフェルミオンであるから 1 つの状態を 1 個の電子が占有する。クーロン相互作用を考慮しない近似では、一電子状態を、電子がフェルミ分布関数

$$f(E) = (\exp((E - E_F)/k_B T) + 1)^{-1} \quad (7.1)$$

に従って占める。 E_F はフェルミエネルギー、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。

有限温度で (7.1) に従い、電子・正孔がどのように分布するかを見る。 $E \sim E + dE$ 間に存在する電子・正孔の数は、それぞれ

$$g_e(E)dE = \rho_e(E)f(E)dE, \quad (7.2)$$

$$g_h(E)dE = \rho_h(E)[1 - f(E)]dE \equiv \rho_h(E)f_h(E)dE \quad (7.3)$$

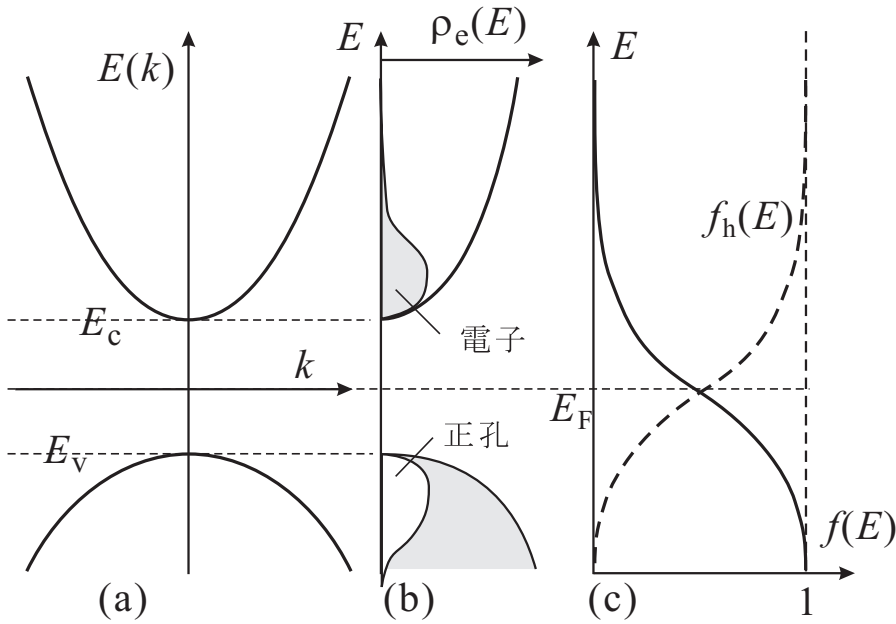


図1 (a)1次元の伝導帯，価電子帯の模式図．(b)(a)に対応するエネルギー状態密度．電子・正孔の分布 $n(E)$ (グレー)， $p(E)$ (白抜き)を同時に示している．(c) 電子の分布関数 $f(E)$ (実線)と正孔の分布関数 $f_h(E)$ (破線)を模式的に示した．

である．ここで，正孔の分布関数

$$f_h(E) = 1 - f(E) = \frac{1}{1 + \exp(E_F - E)/k_B T)} \quad (7.4)$$

を導入した(図1(c))．状態密度については，伝導帯の底と価電子帯の頂上について分散関係を有効質量を持つ自由電子で近似すると，

$$\rho_e(E) = \frac{\sqrt{2m_e^*{}^3}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_c} \quad (\text{伝導帯}), \quad (7.5)$$

$$\rho_h(E) = \frac{\sqrt{2m_h^*{}^3}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E_v - E} \quad (\text{価電子帯}) \quad (7.6)$$

と書くことができる．ここで， E_c ， E_v は図1(a)に示したように，それぞれ伝導帯の底，価電子帯の頂上の位置である*1．

以上から，有限温度での電子と正孔の分布は図1(b)のようになり，伝導帯中の電子の総数 n ，価電子帯中の正孔の総数 p は，

$$n = \int_{E_c}^{\infty} g_e(E) dE = \frac{\sqrt{2m_e^*{}^3}}{\pi^2 \hbar^3} \int_{E_c}^{\infty} \frac{\sqrt{E - E_c} dE}{1 + \exp(E - E_F)/k_B T}, \quad (7.7)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} g_h(E) dE = \frac{\sqrt{2m_h^*{}^3}}{\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{E_v} \frac{\sqrt{E_v - E} dE}{1 + \exp(E_F - E)/k_B T} \quad (7.8)$$

と表される．温度が低く， $f(E) \ll 1 (E \geq E_c)$ ， $f_h(E) \ll 1 (E \leq E_v)$ の場合，

$$f(E) \sim \exp(E_F - E)/k_B T, \quad f_h(E) \sim \exp(E - E_F)/k_B T$$

*1 現実の半導体のバンド構造はもう少し面倒であり(バンド端では「極めて複雑」という程ではない)，例えば，いくつかの縮退したピークやディップがあり，これらの「谷」(valley)に対して有効質量の重みをつけて足し上げる必要がある．

と近似して

$$n = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{E_F - E_c}{k_B T} \right) \equiv N_c \exp \left(\frac{E_F - E_c}{k_B T} \right), \quad (7.9)$$

$$p = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{E_v - E_F}{k_B T} \right) \equiv N_v \exp \left(\frac{E_v - E_F}{k_B T} \right) \quad (7.10)$$

が得られる*2 . N_c, N_v は E_c, E_v にこの数の状態があるとした時に n, p を与える数であり, 有効状態密度と呼ばれる .

(7.7), (7.8) より

$$np = N_c N_v \exp \left(\frac{E_v - E_c}{k_B T} \right) = N_c N_v \exp \left(-\frac{E_g}{k_B T} \right) \equiv n_i^2 \quad (7.11)$$

である . これは , 化学平衡の質量作用の法則に相当するもので , 半導体方程式とも呼ばれる . $E_g \equiv E_c - E_v$ はエネルギーギャップである . 真性半導体においては電荷を持っているのは電子・正孔だけであるから , 電気的中性条件より $n = p$, 従って

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{N_v}{N_c} = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3k_B T}{4} \ln \frac{m_h}{m_e} \quad (7.12)$$

によって E_F の位置が与えられ , 低温では第 2 項は小さく , E_F はバンドギャップ中央付近に位置することがわかる . 以降 , この不純物等がない純粋な半導体のフェルミ準位を E_i と記すことにする .

1.2 不純物半導体のキャリア分布

不純物を意図的に半導体中に分散させることを , ドーピング (ドーブする) と言う . ドナーを一樣濃度 N_D でドーブした場合を考える . 絶対零度では基底状態でドナーからの放出電子はすべてドナー自身に束縛されているが*3 , 有限温度では一部伝導帯へ励起されている . その濃度を n , ドナーに束縛された電子濃度を n_D , とすると , 電気的中性条件より $n + n_D = N_D$ である . ヘルムホルツ自由エネルギー $F = U - TS$ は , n_D 個の電子を N_D の状態に割り振る場合の数 W を考え , $S = k_B \ln W$ より

$$F = E_D n_D - k_B T \ln \left[2^{n_D} \frac{N_D!}{n_D! (N_D - n_D)!} \right].$$

E_D は伝導帯から測定したドナーの束縛準位位置 , 2^{n_D} はスピン自由度の縮退によるものである . 局在電子間のクーロン反発により , 2 個の電子が縮退状態を占めることはないとした*4 . ス

*2 $(E - E_F)/k_B T$ を x と変数変換して積分区間を $[0, \infty]$ とし ,

$$\int_0^\infty \sqrt{x} e^{-x} dx = \sqrt{\pi}/2 \text{ を用いる .}$$

*3 ただし , ドナーが浅くて濃度が極めて高い場合 , フェルミ準位が伝導帯内部まで上昇し , 絶対零度でもドナーに束縛されない電子が生じる . このような半導体を縮退半導体と呼ぶ . 縮退半導体では以下の統計的議論は成立しない .

*4 ドナー準位が深くなったり , 格子変形を伴ったり (ヤーン-テラー (Jahn-Teller) 効果) すると , 事情が変化し , 2 個の電子が入る場合 (通称「負の U」効果) もある .

ターリングの近似 $\ln N! \sim N \ln N - N$ を用いると化学ポテンシャル (フェルミ準位) は

$$E_F = \frac{\partial F}{\partial n_D} = E_D - k_B T \ln \left[\frac{2(N_D - n_D)}{n_D} \right] \quad (7.13)$$

で与えられるから,

$$n_D = N_D \left[1 + \frac{1}{2} \exp \left(\frac{E_D - E_F}{k_B T} \right) \right]^{-1} \quad (7.14)$$

が得られる. 指数関数前の係数 $1/2$ はスピン縮退のためについて. 同様に, 一様なアクセプター濃度 N_A が存在する場合のアクセプターに束縛されている電子濃度 n_A は

$$n_A = N_A \left[1 + 2 \exp \left(\frac{E_A - E_F}{k_B T} \right) \right]^{-1} \quad (7.15)$$

となって係数は $1/2$ の代わりに 2 となるが, アクセプターを正孔が占有する濃度 $p_A = N_A - n_A$ は n_D と対称形で係数も $1/2$ である. この, 通常フェルミ分布関数と比べて指数関数の前の $1/2$ が違う理由は, 導出からわかるとおり, スピン状態自身は縮退しているにも関わらず, クーロン反発のために 2 個同時に準位を占めることがない, という統計のためである.

ドナー, アクセプターが存在する場合でも式 (7.7), (7.8) は成立するので, これらを連立させることで n, p と E_F とを求めることができる. また, n, p が求められた後で, E_F を得るための便利な近似式として

$$E_F \approx E_C + k_B T \left[\ln \left(\frac{n}{N_C} \right) + 2^{-3/2} \left(\frac{n}{N_C} \right) \right], \quad (7.16)$$

$$E_F \approx E_V - k_B T \left[\ln \left(\frac{p}{N_V} \right) + 2^{-3/2} \left(\frac{p}{N_V} \right) \right] \quad (7.17)$$

が与えられている. (7.9), (7.10) と同じ近似が成立する領域では, もちろん, 最後の項が落ちた形となる.

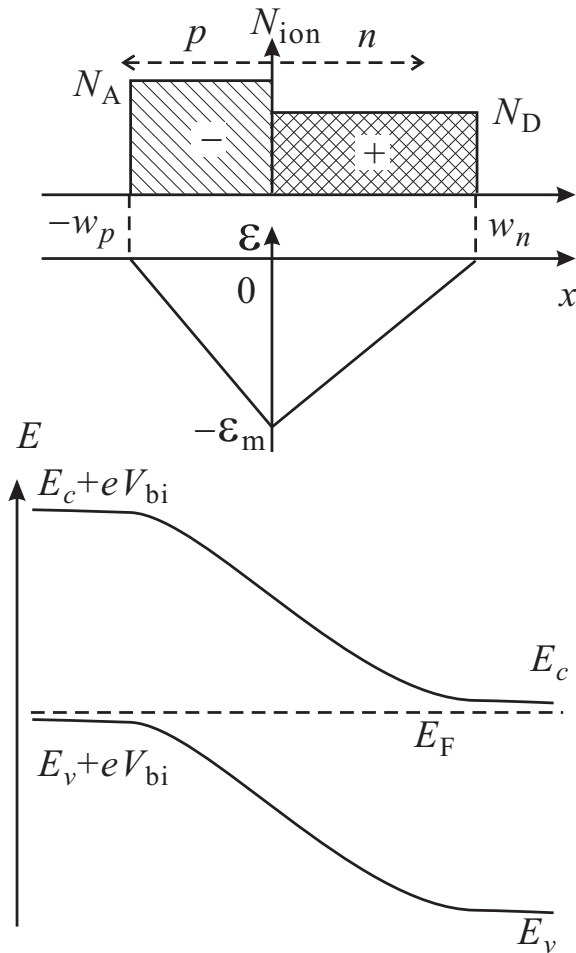
(7.13) より, ドナーだけをドーピングした場合, $T \rightarrow 0$ で E_F は E_D の位置に来る. 前節の有効質量近似が成立する浅いドナーの場合, E_D はバンドギャップ E_g に比べてずっと小さい. 従って (7.14) より, 有限温度では真性半導体の場合に比べて電子濃度 n が遙かに大きくなる. このような半導体を n 型半導体と呼ぶ. 同様に, アクセプターをドーピングした場合, 正孔濃度 p が上昇する. これを p 型半導体と呼ぶ.

2 pn 接合

pn 接合は, 光と半導体の関わりにおいて見てきたはずであるが, 接合トランジスタの基本でもあるので復習しておく.

2.1 pn 接合 (平衡状態)

pn 接合とは, 次頁の図のように, p 型半導体と n 型半導体を貼り合わせた構造である. 以下, ホモ接合を考えることにする. エピタキシャル成長を使って急峻な接合を形成したとする.



n 型からはキャリア電子が接合面を通して p 型側へ，p 型からはキャリア正孔が n 型側へ漏れ出た方が，系のとり得る場合の数が増え，エントロピー S が増大する．しかし，これにより，n 型側にはドナーの正電荷，p 型側にはアクセプターの負電荷が蓄積し，界面の静電エネルギーが増大する (ΔE)．このような領域を空乏領域あるいは空乏層 (depletion layer) と呼ぶ．これらは自由エネルギー $\Delta E - T\Delta S$ が最小になる点でバランスする．静電エネルギーはキャリアには電場による加速度として働き，ドリフト電流を生じる．一方，より場合の数の多い方向に向かう (エントロピーの増大) 傾向は拡散電流を生じる．今，pn 接合面に平行な面方向では系は一様であるとする，電流その他の空間変化はすべて面に対して垂直な方向に生じているはずであるから，これを x 方向として x 方向の 1 次元問題と考えることにする．

電流などの yz 面の示量変数はすべて電流密度，すなわち yz 平面の単位面積で規格化した量であるとする． $x > 0$ を n 領域， $x < 0$ を p 領域とする． $x \rightarrow \pm\infty$ では，それぞれ n, p のバルク状態になっているとすると，例えば n の $x \rightarrow \infty$ 領域では式 (7.13) で決まる E_F (これを E_{nF0} と置こう) でキャリア統計を考えることができるはずである．同様に $x \rightarrow -\infty$ で E_{pF0} を定義できる．今，仮に E_{nF0} と E_{pF0} とが異なっていたとすると，pn 接合面を通してキャリアのやり取りが生じ，それは，pn 両領域間に発生する「造り付けのポテンシャル」*5 に反映して，最終的には $E_{nF0} = E_{pF0}$ となり平衡に達する．この時，式 (7.16)，(7.17) より， E_c, E_v は接合付近でこの平衡条件を満たすだけの空間変化をしているはずである．

式 (7.9)，(7.10) の近似内で考える．造り付けポテンシャルを eV_{bi} と置こう．電子キャリアに関する (7.16) の最後の項を落とした式について， $x \rightarrow \infty$ で， $E_c + k_B T \ln(n_{n0}/N_c)$ ， $x \rightarrow -\infty$ で， $E_c + eV_{bi} + k_B T \ln(n_{p0}/N_c)$ となる筈であるから，

$$eV_{bi} = k_B T \ln\left(\frac{n_{n0}}{n_{p0}}\right) = k_B T \ln\left(\frac{p_{p0}}{p_{n0}}\right) = k_B T \left[\ln\left(\frac{n_{n0}}{n_i}\right) + \ln\left(\frac{p_{p0}}{n_i}\right) \right]. \quad (7.18)$$

ドリフト，拡散の 2 種の電流を，例えば電子キャリア (3 次元濃度 $n(x)$) について書いてみると

$$J_n = -e\mu_n n \mathcal{E} + eD \frac{dn}{dx} \quad (7.19)$$

*5 キャリアの拡散傾向によって生じるポテンシャルであることから拡散ポテンシャルとも呼ばれる．

である．第1項がドリフト，第2項が拡散であり， \mathcal{E} は x 方向の電場， D は拡散係数， μ_n は電子の易動度 (mobility) である． \mathcal{E} が存在すると硬いバンドのモデルでは，バンドがそれだけ傾く．すなわち

$$-e\mathcal{E} = -\frac{dE_c}{dx} = -\frac{dE_v}{dx} = e\frac{dV}{dx}. \quad (7.20)$$

また，電場がかかっている場合，上記のような意味で熱平衡状態にあるとすると，これによってキャリア濃度 $n(x)$ は式 (7.9) より

$$n(x) = n_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_c(x)}{k_B T}\right) \quad (\Delta E_c(x) \equiv E_c(x) - E_c(\infty)) \quad (7.21)$$

のように変化するはずである．ここで， n_0 は式 (7.9) で E_c を $E_c(\infty)$ としたもので，接合より十分離れたバルク領域での n である．平衡状態では $J_n = 0$ であるから，式 (7.19) より，

$$e\mu_n n \mathcal{E} = eDn \frac{d}{dx} \left[n_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_c(x)}{k_B T}\right) \right] = eD \frac{n^2}{k_B T} \left(-\frac{dE_c}{dx}\right) = e^2 \mathcal{E} D \frac{n}{k_B T} \quad (7.22)$$

となり，アインシュタインの関係式

$$\mu_n k_B T = eD \quad (7.23)$$

が得られる．これは無論，一般的に成立する関係である．

2.2 pn 接合の電流電圧特性

改めて拡散ポテンシャル eV_{bi} がある時，n 領域，p 領域での電子濃度は

$$n_n = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{k_B T}\right), \quad n_p = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c - eV_{bi}}{k_B T}\right) = n_n \exp\left(-\frac{eV_{bi}}{k_B T}\right) \quad (7.24)$$

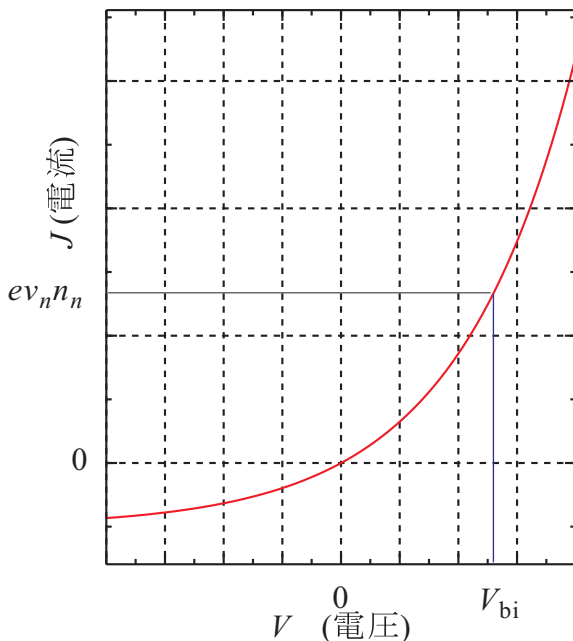


図2 式 (7.27) で表される電流電圧特性を模式的に示した．ただし， V が V_{bi} を超えた場合，ここで使用してる単純な近似は悪くなるため，実際の電流電圧特性はダイオードにより様々に変化する．

である．もちろん，これは平衡時であるから，p 領域から n 領域に流れる電子による電流は

$$J_{pn} = ev_n n_p = ev_n n_n \exp\left(-\frac{eV_{bi}}{k_B T}\right) \quad (7.25)$$

で， J_{np} に大きさが等しい．ここにバイアス電圧 V が加わったとする．今，正味の電流値はそれほど大きくなく，p，n 両領域内では多数キャリア分布はほとんど平衡時と同じ（少数キャリア分布は，注入により，絶対数は小さいが変化する）で，バイアス電圧もすべて空乏領域にかかっているとしよう． V_{bi} を $V_{bi} - V$ に取り替えることになるので， J_{pn} が変化しないのに対して

$$J_{np} = ev_n n_n \exp\left(-\frac{e(V_{bi} - V)}{k_B T}\right) = ev_n n_p \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) \quad (7.26)$$

と J_{np} はバリアの変化分だけ変化する．この変化分が電子による正味の電流である．正孔に対しても同様に電流が流れるため，全体として

$$J = e(v_n n_p + v_p p_n) \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (7.27)$$

という電流電圧 (I-V) 特性が得られる．これは，図 2 のような整流特性である．

参考文献

- [1] W. Shockley and H. J. Queisser, Journal of Applied Physics **32**, 510–519 (1961).
- [2] S. M. Sze, K. K. Ng, “Physics of semiconductor devices”, (Wiley-Blackwell, 2007).
- [3] 丸善 実験物理学講座 3 「基礎技術 III」測定技術 (1999) 第 2 章 (著者は勝本なので，実は我田引水である).
- [4] 国府田隆夫, 柊元宏 「光物性測定技術」(東大出版会, 1983)