

■9群（電子材料・デバイス）-3編（半導体）

1章 基礎・物性編

■9 群 - 3 編 - 1 章

1-1 結晶構造

(執筆者：柳沢淳一) [2010 年 6 月受領]

原子（または原子の集団や分子）が空間において規則的、かつ、周期的に配列したものを結晶という¹⁾。一般に、原子が互いに結合して固体になるのは、バラバラで存在するよりもエネルギー（自由エネルギー）が小さくなるため、原子の核外電子配置により特徴的な結合様式をもち、それに応じて原子の空間的な配列（結晶構造）も特徴をもつようになる。本節では、半導体に関する代表的な結合様式と結晶構造について述べる。

1-1-1 結合様式（イオン結合、共有結合）

原子の核外電子配置は、安定な不活性ガスの電子配置である閉殻構造をとろうとする傾向をもつ。例えば NaCl では、最外殻電子を 1 個もつアルカリ金属の Na が電子を 1 個放出して閉殻構造をもつ Na⁺ に、また、ハロゲン元素の Cl は電子を 1 個受け取って Cl⁻ となって閉殻構造となり、これらのイオンが静電的なクーロン引力で結合する様式をイオン結合という。閉殻となるため、電子の分布は等方的となり、結合に方向性は生じない。

一方、H₂、O₂、Cl₂ などの分子では 2 個の原子がそれぞれ閉殻構造になるのに必要な電子を互いに共有し合うことで結合し、これを共有結合という。IV 族（14 族）元素、例えば Si では核外電子配置は 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p² となり、最外殻の 3s と 3p 状態にそれぞれ 2 個の電子をもつ。Si 原子が互いに近づくと、s 状態と p 状態が混成して新たに sp³ 混成軌道（C ではほかに sp² 混成軌道なども知られている）を形成し、対称的な四つの軌道に電子が 1 個ずつ入る。この軌道は正四面体の中心から各頂点方向に伸びており、各頂点に存在する四つの Si 原子それぞれと電子を 2 個ずつ共有し合うことで共有結合を形成する。混成軌道が正四面体の対称性をもつため、この結合は強い方向性をもつ。Ge、C（ダイヤモンド）もこの結合様式をもつ。

同様の結合は、III 族（13 族）と V 族（15 族）の元素間でも起こる。例えば、Ga の最外殻電子配置は 4s² 4p¹、As では 4s² 4p³ となるが、As から電子が 1 個 Ga へ移動すればともに 4s² 4p² となり、sp³ 混成軌道を形成して正四面体構造（中心と頂点に異なる元素が配置）を形成することが可能となる。IV 族の場合は同じ元素間での結合のため、各原子は電気的に中性であるが、III-V 族間の結合では電子の移動にともない電荷分布に偏りを生じ（共有結合の電子対は V 属元素の方により強く引き寄せられる）、本質的には共有結合だが部分的にイオン結合性をもつようになる。GaAs、AlAs、InAs、GaP、GaN、InP、InSb などの化合物が知られている。

II 族（12 族）と VI 族（16 族）の原子間でも同様の結合が見られるが、この場合、イオン結合性は更に大きくなる。ZnSe、CdS、CdSe、CdTe などの化合物が知られている。

1-1-2 結晶構造

仮に実際の結晶から原子を消し去り、原子が存在した点だけを考えると、幾何学的な点の周期的な空間配列が残る。これを空間格子と呼び、各点を格子点と呼ぶ。結晶に対し、必要に応じて原子の集まりを一つの単位として扱って一つの格子点で代表させて表すなどし、このような空間格子を対称性により分類すると、3 次元空間では Bravais（ブラベ）格子と呼ば

れる 14 種類の空間格子に分類できることが知られている²⁾。半導体結晶では、これらのうち面心立方格子と単純立方格子が重要である。

sp^3 混成軌道をもつ IV 族元素, III-V 族化合物, II-VI 族化合物の多くは半導体になり, ダイヤモンド構造, 閃亜鉛鉱構造, ウルツ鉱構造が主な結晶構造となる。

(1) ダイヤモンド構造 (Diamond Structure)

面心立方格子を一つの単位とみなし (これを単位胞と呼ぶ), 立方体の相隣る三つの辺を x, y, z 軸に取り, 1 辺の長さを格子定数 a として, 単位胞内の原子の位置座標を a を単位として (x_i, y_i, z_i) (ただし, $0 \leq x_i, y_i, z_i \leq 1$) で表すことにする。面心立方格子の一つの格子点を原点 $(0, 0, 0)$ に考え, この点に対して同種の原子を $(0, 0, 0)$ と $(1/4, 1/4, 1/4)$ に置く操作をすべての格子点に対して行くと, 図 1・1 に示すようなダイヤモンド構造が

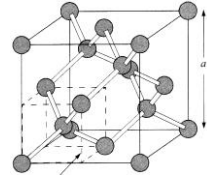


図 1・1 ダイヤモンド構造³⁾

形成される。この構造は, 二つの同等な面心立方格子を重ね, そのうちの一つを体対角線の方向 ($\langle 111 \rangle$ 方向) に $(a/4, a/4, a/4)$ だけずらして重ねたものとみることでもできる。図中の矢印先の破線で囲まれた正四面体の中央に位置する原子の周りには, 正四面体の頂点位置に隣の原子が存在することが分かる。

(2) 閃亜鉛鉱構造 (Zincblende Structure)

立方硫化亜鉛構造 (Cubic Zinc Sulfide Structure) ともいう。上述の面心立方格子からダイヤモンド構造を作るときの操作において, $(0, 0, 0)$ と $(1/4, 1/4, 1/4)$ に置く原子の種類を変えると閃亜鉛鉱構造ができる。図 1・2 に GaAs を例とした構造図を示す。この構造はまた, 格子定数 a の等しい Ga 及び As から成る二つの面心立方格子を重ねておき, 体対角線の方向に $(a/4, a/4, a/4)$ だけずらして重ねたものと見ることでもできる。このとき, それぞれの面心立方格子を副格子と呼ぶ。図 1・1 と同様に, 図中に示された正四面体の中央の原子の周りには,

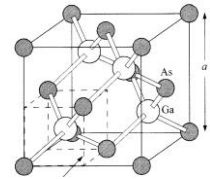


図 1・2 閃亜鉛鉱構造³⁾

は, 正四面体の頂点位置に別種の原子が隣の原子として存在することが分かる。

(3) ウルツ鉱構造 (Wurtzite Structure)

六方硫化亜鉛構造 (Hexagonal Zinc Sulfide Structure) ともいう。図 1・3 (三つの単位胞が示されている) に示すように面に x, y 軸を, 面に垂直に z 軸をとる。同種元素から成る二つの単純立方格子を重ね, 一方を $(2a/3, a/3, c/2)$ だけずらして重ねると六方最密構造 (軸比 c/a が理想値 (1.633) からずれる場合もある) ができる。更に, 異なる種類の元素で形成される二つの六方最密構造を副格子として重ねて, 一方を $(0, 0, -3c/8)$ だけずらして重ねた構造がウルツ鉱構造である。この場合も一つの原子を中心としてほぼ正四面体の頂点位置に別種の原子が存在することが分かる。

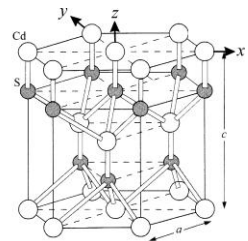


図 1・3 ウルツ鉱構造³⁾
例として CdS を示す。
 a 及び c は格子定数。

■参考文献

- 1) 本節は、勝木 渥，“物性論 I 講義ノート”（信州大学理学部，未刊）によるところが大きい。分かりやすい教科書として、例えば、入江泰三，遠藤三郎，“半導体基礎工学 I，”工学図書出版社，1988. がある。
- 2) 例えば，C. Kittel，“Introduction to Solid State Physics (8th ed.),” John Wiley & Sons, Chap. 1, 2005.
- 3) S. M. Sze and Kwok K. Ng，“Physics of semiconductor devices (3rd ed.),” John Wiley & Sons, Chap. 1, 2007.

■9群 - 3編 - 1章

1-2 逆格子空間とブリルアンゾーン

(執筆者：中山隆史) [2010年6月受領]

1-2-1 逆格子空間

結晶中を伝わる電子や光（電磁場）、格子振動などの波は、周期的に並んだ原子からポテンシャル $V(\mathbf{r})$ を受ける。結晶の基本格子ベクトルを \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$)、実格子ベクトルを $\mathbf{R}_i = \sum_{j=1\sim 3} l_j \mathbf{a}_j$ (l_j は整数) とすると、 $V(\mathbf{r})$ は $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) = V(\mathbf{r})$ を満たす周期関数となり、次式のようにフーリエ級数で展開される

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}_m} V(\mathbf{G}_m) \exp(i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r})$$

このときの \mathbf{G}_m を逆格子ベクトル(逆格子点, Reciprocal Lattice) と呼び、 \mathbf{G}_m がつくる波数の次元をもった空間を逆格子空間という¹⁾。最小で独立な三つの \mathbf{G}_m を基本逆格子ベクトル \mathbf{b}_i と呼び、 \mathbf{G}_m は $\mathbf{G}_m = \sum_i m_i \mathbf{b}_i$ (m_i は整数) と書くことができる。実(逆)格子空間の三つのベクトル \mathbf{a}_i (\mathbf{b}_i) はそれぞれ互いに直交する必要はないが、両者の間には $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ の関係がある。特に3次元空間では、 $\mathbf{b}_1 = 2\pi \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 / \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ などとなる。図1・4には、2次元3角格子の実格子空間と逆格子空間を例示する。

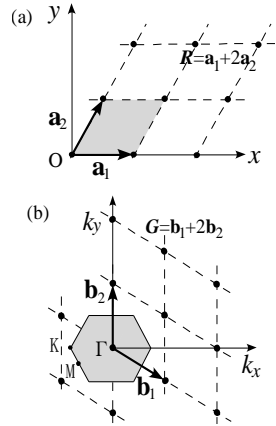


図1・4 2次元3角格子の(a)実格子空間と(b)逆格子空間。格子定数を a とすると、 $\mathbf{a}_1 = a(1, 0)$ 、 $\mathbf{a}_2 = a(1/2, \sqrt{3}/2)$ 、 $\mathbf{b}_1 = 2\pi/a(1, -1/\sqrt{2})$ 、 $\mathbf{b}_2 = 2\pi/a(0, 2/\sqrt{3})$ 。灰色は(a)実格子単胞、(b)ブリルアンゾーン。

1-2-2 ブロッチ波、ブリルアンゾーンと分散関係

$V(\mathbf{r})=0$ の空間を伝わる位置 \mathbf{r} 、時刻 t の波は、 $\phi(\mathbf{r}, t) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega_{\mathbf{k}}t)$ と、振動数 $\omega_{\mathbf{k}}$ 、波数ベクトル \mathbf{k} で特徴づけられた平面波として表すことができる。このとき、例えば電子波なら m_e を質量とすると、エネルギーは $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar\omega_{\mathbf{k}} = \hbar^2\mathbf{k}^2/2m_e$ 、運動量は $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ となる。一方、周期的なポテンシャル $V(\mathbf{r})$ 中での波は、 $\phi(\mathbf{r}, t) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega_{\mathbf{n},\mathbf{k}}t) u_{\mathbf{n},\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ となる。ここで $u_{\mathbf{n},\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は周期関数で逆格子ベクトルにより $u_{\mathbf{n},\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum \mathbf{G}_m u_{\mathbf{n},\mathbf{k}}(\mathbf{G}_m) \exp(i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r})$ と展開される。つまり、結晶中では平面波はブラッグ反射を頻繁に起こし、ポテンシャルをつくる原子と運動量 $\hbar\mathbf{G}_m$ をたえず交換するために、結晶中の波は様々な \mathbf{G}_m をもつ波数 $\mathbf{k} + \mathbf{G}_m$ の平面波が重なり合っつけられる。このとき、波のエネルギーは $\varepsilon_{\mathbf{n},\mathbf{k}} = \hbar\omega_{\mathbf{n},\mathbf{k}}$ であるが、 $\hbar\mathbf{k}$ は擬似的な運動量となる。これをブロッチ(Bloch)の定理、 \mathbf{k} をブロッチ波数(Bloch Wavenumber) という¹⁾。

十分大きな結晶では周期的境界条件 $\phi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \phi(\mathbf{r})$ (N_i は十分大きな整数) が成り立つため、 $\mathbf{k} = \sum k_i \mathbf{b}_i$ と書くと \mathbf{k} は $|k_i| \leq 1/2$ の領域に限られるが、これと等価で結晶の対称性が分かりやすい領域として、原点からすべての逆格子点 \mathbf{G}_m に引いた線の垂直二等分面より内側の領域を採用することができる。これを(第一)ブリルアンゾーン (Brillouin Zone) という¹⁾。この領域より外側の波数 $\mathbf{k} + \mathbf{G}_m$ の自由度は、エネルギー $\varepsilon_{\mathbf{n},\mathbf{k}}$ が整数のバンド指数 n をもつ \mathbf{k} の多価関数になることに費やされる。こうして、結晶中の波は、ブリルアンゾーン内のブロッチ波数 \mathbf{k} とバンド指数 (Band Index) n をもつ \mathbf{k} の関数であるエネルギー $\varepsilon_{\mathbf{n},\mathbf{k}}$ によって

特徴づけられる. 図 1・4(b)には 2 次元 3 角格子のブリルアンゾーンを, 図 1・5(a),(b)には Si

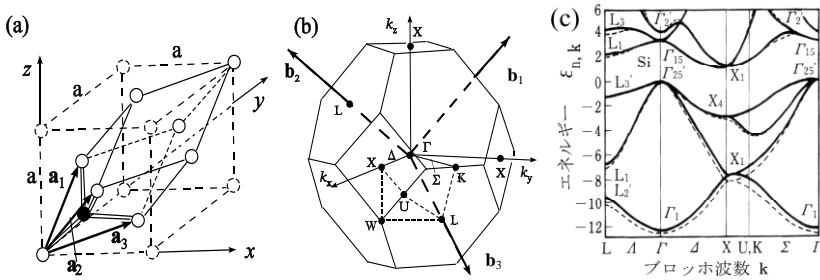


図 1・5 ジンクブレンド結晶構造の, (a)基本単位胞と(b)ブリルアンゾーン

格子定数を a とすると, $a_1 = a(0, 1/2, 1/2)$, $a_2 = a(1/2, 0, 1/2)$, $a_3 = a(1/2, 1/2, 0)$, $b_1 = 2\pi/a(-1, 1, 1)$, $b_2 = 2\pi/a(1, -1, 1)$, $b_3 = 2\pi/a(1, 1, -1)$ となる. (c)Si のバンド構造²⁾. 0 eV の Γ_{25} (群論の規約表現名) が価電子帯上端である.

や GaAs 半導体の基本実格子中の単位胞とブリルアンゾーンを, (c)には Si のバンド構造を示す²⁾.

ブリルアンゾーン内の対称性の良い点や線分は, 図 1・5(b)のように Γ 点, L 点, X 点や Δ ($\Gamma-X$)線のように群論に従い命名されている. 結晶内を伝搬する波のエネルギー $\varepsilon_{n,\mathbf{k}}$ は, 波数 \mathbf{k} の関数としてこれら対称点や対称線上で極大・極小値をもつ. エネルギーと波数 (疑似運動量) の関数関係: $\varepsilon_{n,\mathbf{k}}$ は分散関係 (Dispersion Relation) と呼ばれ, 結晶中での波束の伝搬形態を表す. 例えば, $\varepsilon_{n,\mathbf{k}} \propto \mathbf{k}$ では波は波動方程式の解となり形を変えずに伝搬するが, $\varepsilon_{n,\mathbf{k}} \propto \mathbf{k}^2$ では拡散方程式に従い波形を崩しながら伝搬する.

1-2-3 結晶からの散乱波

外から結晶に入り, エネルギーを変化させずに散乱される波 (弾性散乱波, Elastic Scattering Wave) は, 逆格子ベクトルだけその波数を変化させる. 入射波 (散乱波) の波数を $\mathbf{q}(\mathbf{q}')$ とすると, その確率は $\langle \mathbf{q}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{q} \rangle = \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) = V(\mathbf{q}'-\mathbf{q})$ の 2 乗に比例し, $\mathbf{q}'-\mathbf{q} = \mathbf{G}_m$ という運動量保存則 (Momentum Conservation) を満たす. つまり

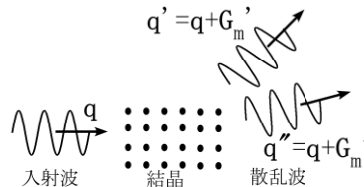


図 1・6 結晶による散乱

図 1・6 のように, 逆格子ベクトル \mathbf{G}_m だけずれた方向に強く散乱される. X 線回折はその一例である. $V(\mathbf{r})$ の周期性以外の対称性 (例えば回転や鏡映などの点群の対称性) があると, 特定の $V(\mathbf{G}_m)$ 成分はゼロとなるが, これを選択則 (Selection Rule) という.

外から結晶中に入り散乱される波は, 結晶中にブロッホ波などを発生・吸収して, そのエネルギーと運動量を変化させる. これを非弾性散乱 (Inelastic Scattering) という. 入射波 (散乱波) のエネルギーと運動量を $\varepsilon_{\mathbf{q}}$ と $\hbar\mathbf{q}$ ($\varepsilon_{\mathbf{q}'}$ と $\hbar\mathbf{q}'$) とすると, $\varepsilon_{\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{q}} = \varepsilon_{n,\mathbf{k}}$ 及び $\hbar\mathbf{q}' - \hbar\mathbf{q} =$

$\hbar(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m)$ となる。特に $\mathbf{G}_m \neq \mathbf{0}$ のときをウムクラップ (Umklapp) 散乱という。

■参考文献

- 1) G. グロツ, G. P. パラピチニ, “固体物理学 <上, 中, 下>”, 2章, 吉岡書店, 2004-2005.
- 2) J. R. Chelikowski and M. L. Cohen, “Nonlocal pseudopotential calculations for electronic structures of eleven diamond and zinc-blende semiconductors,” Phys. Rev. vol.B14, pp.556-582, 1976.

■9群 - 3編 - 1章

1-3 フォノン

(執筆者：中山正昭) [2010年6月受領]

結晶を構成している原子の集団振動である格子振動は、その量子化描像がフォノン (Phonon) と呼ばれ、原子の規則的配列状態と対称性、原子間結合力、格子歪みなどの結晶構造の諸要素によって状態が決定される。フォノンは、半導体の電気伝導においては、キャリア (電子と正孔) との散乱過程を介して大きな寄与をする。本節では、フォノンの基礎について述べる。

1-3-1 フォノンの概念

図 1-7 は、最も典型的な化合物半導体である GaAs (閃亜鉛鉱型) の [100] 方向のフォノン分散関係を示している¹⁾。フォノン分散は、中性子散乱法により測定されたものである。図の横軸は、波数ベクトルであり、ここでは、ブリルアンゾーン (Brillouin Zone) 端の波数 ($|\mathbf{k}|=2\pi/a$: a は格子定数で GaAs の場合 $a=0.5653$ nm) を 1 として表示している。また、 $|\mathbf{k}|=0$ を Γ 点、 $|\mathbf{k}|=(100)$ を X 点と呼ぶ。立方晶の場合、[100] 方向以外に、[110] 方向、[111] 方向の分散関係があるが、ここでは単純化のために省略している。結晶は、単位胞 (Unit Cell) が周期的に繰り返して構成されているものであり、フォノンは、このような結晶を構成する原子 (格子) の格子波を意味し、結晶を伝播する波動でありエネルギー分散関係を有している。

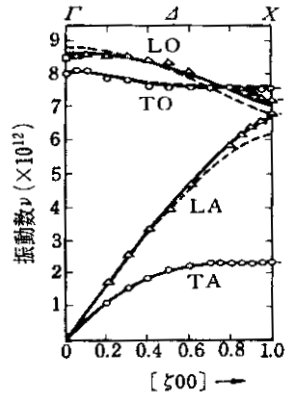


図 1-7 GaAs 結晶の [100] 方向のフォノン分散関係¹⁾

図 1-7 から明らかのように、フォノンには 4 種類のモードがある。振動数がゼロから始まるフォノン分散が音響フォノン (Acoustic Phonon) に、有限の振動数から始まるフォノン分散が光学フォノン (Optical Phonon) に相当する。波数ベクトルが小さい領域では、音響フォノンの分散は、 $\omega=ck$ という波数に対する線形関係が成立し、比例係数の c が結晶中の弾性波の音速に対応する。光学フォノンは、 $k=0$ 近傍で電磁波 (光) と相互作用する。また、各フォノンには、フォノンの伝播方向と同じ方向に格子振動する縦モード [縦型音響 (Longitudinal Acoustic : LA) フォノンと縦型光学 (Longitudinal Optical : LO) フォノン] 及び、直交方向に格子振動する横モード

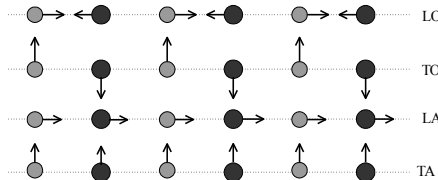


図 1-8 Γ 点における 4 種類のフォノンモード (LO, TO, LA, TA) の概略図

[横型音響 (Transverse Acoustic : TA) フォノンと横型光学 (Transverse Optical : TO) フォノン] があるために、すべてで4種類のモードとなる。図 1・8 は、これら4種類のフォノンモードの Γ 点における振動状態の概略図を示している。GaAs のような閃亜鉛鉱構造の場合、ブリルアンゾーンを形成する基本ユニットは一对の構成原子 (GaAs の場合は Ga と As) で構成される。したがって、フォノンモードの数としては、3次元の自由度を考慮して $3 \times 2 = 6$ であり、その内の3モードが音響フォノンに、残りの3モードが光学フォノンとなる。各モード数に関しては、LA フォノンが1, TA フォノンが2, LO フォノンが1, TO フォノンが2である。なお、GaAs のような化合物半導体の場合は、極性があるために Γ 点において TO と LO フォンは分極相互作用により分裂しているが、Si や Ge のような元素半導体の場合は、無極性であるために Γ 点において TO と LO フォンは縮退している。

1-3-2 フォノンの量子論

フォノンは、量子力学的にはボーズ粒子 (ボゾン : Boson) である。振動モードを単純調和振動子と仮定すると、温度 T で熱平衡にある振動子 (振動数 ω) の数の期待値と平均エネルギーは、次式で与えられる。

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}, \quad E = \hbar\omega \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \quad (3.1)$$

ここで、式(3.1)の $\langle n \rangle$ は、ボーズ分布関数に相当する。フォノンの生成と消滅に関しては、生成演算子 (a^+) と消滅演算子 (a) を用いて、以下のように取り扱うことができる。

$$a^+ |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle, \quad a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (3.2)$$

式(3.2)は、フォノンの生成・消滅をとまなう間接遷移型半導体の光学遷移確率において重要な役割をする。

フォノンは、結晶の格子比熱を決定する。単純ではあるが有効な理論モデルとして、アインシュタインモデル (Einstein Model) とデバイモデル (Debye Model) がある。アインシュタインモデルは、フォノンの振動数を一定として取り扱い (通常は光学フォノン振動数に相当)、デバイモデルは、音響フォノンの特性である $\omega = ck$ という分散を考慮する。これらの詳細については文献2)を参照していただきたい。ここでは、デバイモデルの結果についてのみ述べる。デバイモデルに基づく、低温近似での1モル当たりの比熱は次式で与えられる。

$$c_v = 2.3R(T/\theta_D)^3 \quad (3.3)$$

ここで、 R が気体定数、 θ_D がデバイ温度 (Debye Temperature) と呼ばれる物質固有の特性温度である。式(3.3)は、低温での比熱が T^3 に依存するという固体物理学において重要な法則を示している。また、デバイ温度は、各物質のフォノンの特性を表すパラメータである。

■参考文献

- 1) J. L. T. Waugh and G. Dolling, "Crystal dynamics of Gallium Arsenide," Phys. Rev., vol.132, pp.2410-2412, 1963.
- 2) N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, "Solid State Physics," Saunders College, West Washington Square, Chap.23, 1976.

■9群 - 3編 - 1章

1-4 エネルギー帯構造

(執筆者：白方 祥) [2010年6月受領]

1-4-1 孤立原子からの近似

Si 結晶を例に説明する。Si 原子は最外殻 (M 殻) の 3s 軌道に 2 個 3p 軌道に 2 個の価電子をもつ。Si 結晶はおよそ 10^{22} 個の多数の原子 (N 個) からなる。 N 個の原子が接近し、全エネルギーが最小となる原子距離において結晶が形成される。図 1・9 に示すように N 個の Si 原子を近づければ波動関数の重なりが大きくなり、パウリの排他律により Si 原子の離散的な 3s 及び 3p 軌道のエネルギー準位はそれぞれ $2N$ 及び $6N$ 個の準位に分裂し、幅をもった準連続的エネルギーを示す。これをエネルギーバンドと呼ぶ。原子間距離の減少にともない二つのエネルギー帯は混じり合うが、更に原子間距離が小さくなればバンドは $4N$ 個のエネルギー状態を含む結合バンドと反結合バンドに分裂する。

図に Si 結晶の結合距離 (格子定数 0.543 nm) でのバンドを示す。エネルギーの低い結合バンドは価電子帯と呼ばれ、 sp^3 混成軌道からなる共有結合による価電子結合の電子状態を表す。高いエネルギーをもつ反結合バンドは伝導帯と呼ばれ、自由な伝導電子の状態を表す。価電子帯頂上と伝導帯の底の間のエネルギーは、電子状態が存在しない禁制帯と呼び、その大きさを禁制帯幅 (バンドギャップエネルギー) と呼ぶ。絶対ゼロ度では価電子帯は電子で満たされる一方で伝導帯には電子は存在しない。しかし、室温のような有限の温度では、結晶格子の熱振動により価電子結合が壊れ、結合に関与していた電子が自由になることが可能である。この結果、価電子結合に電子の欠損した孔が生じ、これは正に帯電する。この状態を価電子帯に正孔が生じたといい、正孔は価電子帯に状態をもつ。

正孔には電子が移動し隣接した価電子結合に正孔をつくることにより正孔は結晶格子中を移動する。電界下で正孔は電界と同方向に加速され、正孔電流が流れる。価電子結合から飛び出した自由な電子は伝導帯に状態をもつ。

電子は電界と反対方向に加速され、電子電流が生じる。このような半導体の電気伝導を担

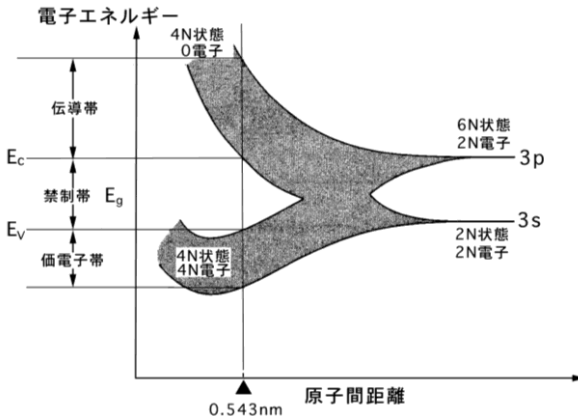


図 1・9 Si 結晶における原子間距離と電子エネルギー

う電子と正孔を総称してキャリアと呼ぶ。禁制帯幅以上の光子エネルギーをもつ光の照射によっても、価電子帯の電子が伝導帯に励起され電子・正孔対が半導体中に生成される。孤立原子からエネルギー帯が生じるモデルは直感的に半導体におけるバンドの生成を理解する有用な概念であり、強結合近似法として半導体のバンド計算に用いられる。

1-4-2 周期ポテンシャル中の電子

エネルギー E と電子波の波数 k の関係でエネルギー帯構造が記述される。エネルギー帯構造を決めるものは本質的に結晶中で原子のつくる周期的ポテンシャルである。1個の電子が比較的弱い周期的ポテンシャルを感じ、自由電子の放物線のな $E-k$ の関係($E = \hbar^2 k^2 / 2m$)から状態が変化すると考える。

周期的ポテンシャル中の電子の波動関数はブロッホ関数 $\phi = u(x) \exp(ikx)$ で与えられる。ブロッホ関数は自由電子の性質をもつ平面波 $\exp(ikx)$ が格子の周期関数 $u(x)$ で変調された形をしている。また、結晶中の電子はボルン-フォン・カルマンの周期的境界条件を満たす進行波である。 a を格子の周期とした場合、電子波の波数が $k = n\pi/a$ (n は整数)のとき、波長 λ の電子波は周期配列をした原子によってブラッグ反射を受けるが($2a = n\lambda$)、反射波との干渉による定在波は結晶中では禁止されているため、この波数をもつ電子波は存在し得ない。したがって、 $k = n\pi/a$ を満たす波数の近傍で $E-k$ の関係は自由電子から異なり $E-k$ の曲線が不連続になる。これに対応するエネルギーの跳びが禁制帯に対応する。 $E-k$ の関係は、1電子シュレーディンガーの方程式、 $[-\hbar^2/2m + V(r)] \phi = E(k) \phi$ を結晶の周期的ポテンシャル $V(r)$ について解くことにより得られる。

簡単なモデルとしては矩形波ポテンシャルを用いたクローニツヒ・ペニーモデルがあり、これにより半導体の $E-k$ の関係の特徴が説明できる。解の求まる E が許容帯であり、解のない E 禁制帯を表す。また、 $E-k$ の関係は $k = 2\pi/a$ の周期をもつ関数となる。バンド構造は通常、第一ブリルアン帯($k < \pi/a$)内において(波数が還元されて)記述されることが多い。

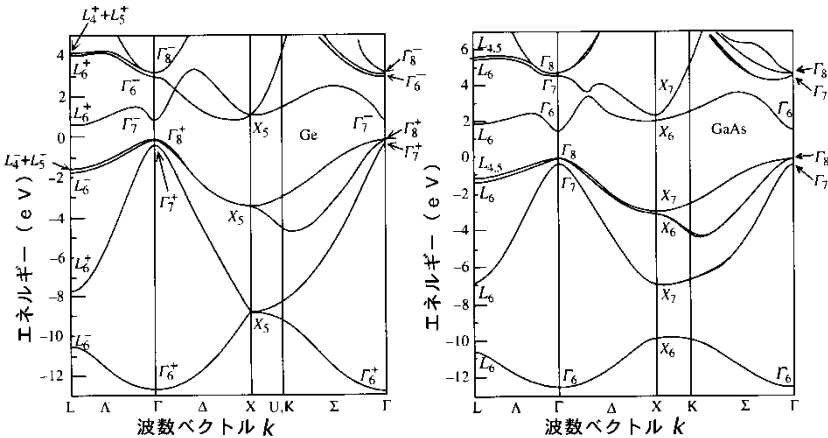


図 1・10 Ge と GaAs のバンド構造¹⁾

半導体の多くで、擬ポテンシャル法によりバンド構造の計算が行われ、実験値との比較により実用的なバンド構造が求められている¹⁾。このバンド計算法では原子の内殻の電子を仮想電荷に置き換え、これをつくるポテンシャルのもとで平面波基底を用いてバンドを計算する。図 1・10 に擬ポテンシャル法により求められた Ge と GaAs のバンド構造を示す。バンドは、第一ブリルアン帯内の対称性の良い点、及びそれらを結ぶ線上で描かれている。価電子帯の頂上は $k=0$ (Γ 点) にある。伝導帯の底は Ge では L 点 $k=\pi/a(1,1,1)$ にあり、価電子帯の頂上と伝導帯の底が異なる波数 k にある (間接遷移型半導体)。GaAs では伝導帯の底が価電子帯の頂上と同じ Γ 点にある (直接遷移型半導体)。

また、 Γ 点での価電子帯の頂上付近には三つの価電子バンドが存在するが、これらは二重に縮退した重い正孔バンドとスピン軌道相互作用により分裂した軽い正孔バンドから構成されている。

■参考文献

- 1) M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky, "Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors," Springer, Berlin, 1988.

■9群 - 3編 - 1章

1-5 有効質量

(執筆者: 中田博保) [2010年6月受領]

結晶中の電子の状態を扱うときに、結晶の周期ポテンシャルの効果を質量の変化として考える。真空中の電子の質量に対して、このように変化した質量を有効質量という。有効質量を考慮することによって、結晶中の電子を真空中と同様に取り扱うことが可能になる。ただこのようなことができるのは、電子の波動関数の広がり結晶の格子定数と比較して十分大きいときに限られる。多くの場合有効質量は真空中と比較して小さくなり、特に **InSb** などでは100分の1程度の質量しかなく、磁場を印加したときにはその効果が甚だしく、強磁場の状況を容易につくることができる。

結晶中の電子に対するシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+V\psi=E\psi \quad (5.1)$$

ここで、 V は結晶の周期ポテンシャルである。有効質量近似では V を0にする代わりに電子の質量を m から有効質量 m^* に変化させる。シュレーディンガー方程式は、このとき

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\psi=E\psi \quad (5.2)$$

となり、複雑な周期ポテンシャルの影響を消し去ることができる。

このとき、エネルギーは $E=\frac{\hbar^2k^2}{2m^*}$ と電子の波数 k を用いて表すことができる。この分散関

係から有効質量 m^* は $m^*=\frac{\hbar^2}{\frac{d^2E}{dk^2}}$ によって求めることができる。

有効質量は、波動関数 ψ としてブロッホ関数 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ を用いて摂動計算することにより、エネルギーギャップと運動量行列要素を使って表現することができる。 $\mathbf{k}=0$ におけるブロッホ関数 $u_0(\mathbf{r})$ に対するシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2u_0(\mathbf{r})+Vu_0(\mathbf{r})=E_0u_0(\mathbf{r}) \quad (5.3)$$

であるとする。非常に小さい波数 \mathbf{k} に対するエネルギーを求める。式(5.1)のシュレーディンガー方程式に波数 \mathbf{k} のブロッホ関数を代入すると

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla^2u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})+2i\mathbf{k}\cdot\nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})-\mathbf{k}^2u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}))+Vu_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=Eu_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (5.4)$$

$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を $u_0(\mathbf{r})$ で置き換える近似をして式(5.3)を用いると

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(2i\mathbf{k}\cdot\nabla u_0(\mathbf{r})-\mathbf{k}^2u_0(\mathbf{r}))+E_0u_0(\mathbf{r})=Eu_0(\mathbf{r}) \quad (5.5)$$

ここで、 $-\frac{i\hbar^2}{m}\mathbf{k}\cdot\nabla$ を摂動と考える。運動量演算子 $\mathbf{p}=-i\hbar\nabla$ を用いると $\frac{\hbar^2}{m}\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ となるため、この方法は $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 摂動と呼ばれる。 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 摂動は $\mathbf{k}=0$ でないブリルアンゾーン内の点、例えばL点などでも行うことができる。そのときは有効質量に異方性が生じる。等エネルギー面が回

転楕円体になるため 2 種類の有効質量が使われる。

有効質量を使った方法は有効質量近似と呼ばれる。半導体中の浅い不純物に適用するとシュレーディンガー方程式は水素原子中の電子と同じ形になり、電子の真空中の質量を有効質量に、真空の誘電率を半導体の誘電率に変えることにより、波動関数やイオン化エネルギーを求めることができる。

有効質量はサイクロトロン共鳴により精度よく測定できる。試料を低温にしかつキャリアの存在する条件の下で、磁束密度 B の強磁場を印加する。荷電粒子は回転運動を行い、その回転の振動数に等しい振動数 ω_c をもつ電磁波で偏光の選択則を満たすものを入射すると、共鳴的に吸収が起こる。その磁場の値から $m^* = \frac{eB}{\omega_c}$ により有効質量を求める。

多くの半導体で、正孔に対しては価電子帯の頂上がスピンを除いて 3 重縮退している。スピ軌道相互作用により、2 重と 1 重に分離し、2 重縮退は $k \neq 0$ では縮退が解けて、2 種類の有効質量をもつ。それぞれ軽い正孔、重い正孔と呼ばれる。代表的な半導体の有効質量は表 1・1 のとおりである。

表 1・1 主な半導体の有効質量¹⁾

	電子		重いホール	軽いホール
InP	0.073		0.4	0.078
GaAs	0.066		0.25	0.082
Si	0.92	0.19	0.52	0.16
InSb	0.015		0.39	0.021
Ge	1.59	0.082	0.34	0.043

$k \cdot p$ 摂動は 2 次の摂動になるため、エネルギーのずれを計算するときには非摂動の固有エネルギーの差が分母に現れる。伝導帯の底と価電子帯の頂上を非摂動の固有状態に選ぶと、エネルギーのずれはバンドギャップに反比例することになり、有効質量はバンドギャップの増加にともない減少する。バンドギャップの小さい InSb の有効質量が小さいことは、このことから結論できる。

有効質量は、結晶の周期ポテンシャル以外に相互作用が存在するときにはその値が変化する。例えば、イオン性のある結晶においては電子フォノン相互作用が強くなるので、電子はフォノンをいくつか回りに引き連れて運動するポーラロンといわれる状態になる。このとき、電子の有効質量は変化し増大する。また、電子が数多く存在するときには、電子間の相互作用により電子の有効質量が変化する。

伝導帯と価電子帯の間の相互作用によって有効質量が変化するが、波数が大きいたときにはエネルギーギャップが広がるので有効質量は大きくなる。このように、エネルギーの波数に対する依存性が 2 乗からずれる現象を非放物線性といわれる。

■参考文献

- 1) “キッテル 固体物理学入門,” 丸善, p.210.

■9群 - 3編 - 1章

1-6 状態密度

(執筆者：柳沢淳一) [2010年6月受領]

固体内における電子の振る舞いはシュレーディンガー方程式を満たす波動関数で記述され、その状態は量子数で指定される。電子はフェルミ粒子としてパウリの排他律に従うため、固体内の電子の量子数は（スピンまで含めて）すべて異ならなければならない。固体中の電子を一電子近似（自分以外の電子の効果などはすべてポテンシャルに繰り込み、一つの電子に対する問題として記述したモデル）で記述すると、電子の量子数は波数で与えられ、波数空間における1点により電子のエネルギーは指定される。あるエネルギーにどれだけ許される状態が存在するかを示す量として、エネルギーが E と $E+dE$ との間にある状態の数が $D(E)dE$ で与えられるとき、 $D(E)$ を状態密度と呼ぶ（単位体積当たりで考えることもある）。エネルギーにより状態密度がどのように変わるかは、対象にしている系の次元性により大きく異なる。以下に各次元における状態密度のエネルギー依存性を示す。

1-6-1 3次元系（バルク結晶）の状態密度¹⁾

電子が一辺の長さ L の立方体の中に閉じ込められているとし、この立方体の中では自由に動ける（ポテンシャルが一定値）とする3次元自由電子モデルで考える。立方体内部の電子に対するシュレーディンガー方程式は、電子の(有効)質量を m 、エネルギーを E 、 \hbar を 2π で除したプランク定数、波動関数を $\psi(\mathbf{r})$ とし、ポテンシャルの値を0とおくと

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (6.1)$$

となるが、ここで周期的境界条件を適用すると、解は平面波

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (6.2)$$

で与えられ、

$$\psi_{\mathbf{k}}(x+L, y, z) = \psi_{\mathbf{k}}(x, y+L, z) = \psi_{\mathbf{k}}(x, y, z+L) = \psi_{\mathbf{k}}(x, y, z) \quad (6.3)$$

の条件から、波数ベクトル $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ に次のような制限がつく。

$$k_x, k_y, k_z = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots \quad (6.4)$$

つまり、電子の状態を指定する波数の値は、 \mathbf{k} 空間の各方向において $2\pi/L$ の間隔で離散的に並ぶことが分かる。波動関数が式(6.2)のように与えられるとき、波数 \mathbf{k} をもつ電子のエネルギー固有値は式(6.1)より

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (6.5)$$

と求められる。系が N_0 個の自由電子から成る場合、系の基底状態はエネルギーの低い順に \mathbf{k} の値が指定され、 N_0 個の電子の状態がすべて指定されたとき、 \mathbf{k} 空間において \mathbf{k} の値は球状に分布する。この球の表面におけるエネルギーをフェルミエネルギー E_F 、そのときの波数(球

の半径)をフェルミ波数 k_F と呼ぶ。このとき、 \mathbf{k} 空間の体積 $(2\pi/L)^3$ 当たりには 1 個の波数 (すなわち、電子の状態) が存在し、各状態にはスピンの異なる二つの状態が許されることを考慮すると、系の全電子数は

$$2 \cdot \frac{4}{3} \frac{\pi k_F^3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = N_0 \quad (6.6)$$

と求まる。ただし、 $V (=L^3)$ は系の体積を表す。更に、式(6.5)の関係式を用いると、

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N_0}{V} \right)^{2/3} \quad (6.7)$$

となる。この式より、着目するエネルギー E よりも低い状態にある電子の総数 $N(E)$ は

$$N(E) = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (6.8)$$

で与えられ、このエネルギーにおけるエネルギーの微小変化分 dE に対する状態数 $N(E)$ の変化率としての状態密度 $D(E)$ は

$$D(E) \equiv \frac{dN(E)}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \sqrt{E} \quad (6.9)$$

となり、 $E^{1/2}$ に比例する。この状態密度のエネルギー依存性を図 1・11(a) に $D_3(E)$ として示す。

1-6-2 低次元系の状態密度

バルク結晶の場合には 3 次元の各方向に電子は自由に動くことができるが、結晶成長技術や超微細加工技術の進歩により、電子の運動を電子のド・ブロイ波長程度の領域に制限することで量子閉じ込め系(低次元系)が実現する。各次元における状態密度を以下で議論する。

(1) 2 次元系 (量子井戸, 2 次元電子系)

量子井戸のように、ある方向 (z 軸とする) に対して電子の閉じ込めが起こる場合、その方向のエネルギーは閉じ込めポテンシャルの形で決まる離散的な量子準位 ε_n ($n = 1, 2, 3, \dots$) の値に量子化されるが、閉じ込めに対して垂直な面内では電子は 2 次元的に自由に運動できる。したがって、ある量子状態における電子のエネルギーは、 xy 面内の波数 k_x, k_y を用いて

$$E_{zn}(k_x, k_y) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) + \varepsilon_{zn} \equiv E_{xy} + \varepsilon_{zn} \quad (6.10)$$

のように、量子準位 ε_n と面内運動のエネルギー E_{xy} の和で与えられる。系の大きさを一辺の長さ L の正方形 (面積を $S (=L \times L)$ とする) とすると、自由に動ける電子の状態は各量子準位に対し \mathbf{k} 空間の k_x, k_y 平面内で原点を中心とした円状に分布するが、 \mathbf{k} 空間の面積 $(2\pi/L)^2$ 当たりには 1 個の状態が存在するので、あるエネルギー E_{xy} より低い状態にある電子の総数 N は、

$$N = 2 \frac{\pi (k_x^2 + k_y^2)}{(2\pi/L)^2} = \frac{m S}{\pi \hbar^2} E_{xy} \quad (6 \cdot 11)$$

で与えられる (2 はスピンによる). ある量子準位 ε_{zn} に対する 2 次元の状態密度 $D_{2zn}(E)$ は

$$D_{2zn}(E) = \frac{dN}{dE_{xy}} = \frac{m S}{\pi \hbar^2} \quad (6 \cdot 12)$$

となり, エネルギーに依存しない定数となる. 系全体のエネルギーが大きくなると許される量子準位ごとに式 (6・12) で与えられる状態密度をもつので, 系全体の状態密度 $D_2(E)$ は図 1・11 (a) に示すように階段状となる.

(2) 1 次元系 (量子細線)

2 次元電子面 (xy 面) 内で更に 1 方向 (y 方向とする) に電子の閉じ込めを行うと y 方向のエネルギーも ε_n ($n=1, 2, 3, \dots$) と量子化され, 系のエネルギーは x 方向の波数 k_x を用いて

$$E_{yn,zn}(k_x) = -\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \varepsilon_{yn} + \varepsilon_{zn} \equiv E_x + \varepsilon_{yzn} \quad (6 \cdot 13)$$

と表される ($\varepsilon_{yzn} = \varepsilon_{yn} + \varepsilon_{zn}$). 系の長さを L とすると, 量子準位当たり, あるエネルギー E_x より低い状態にある電子の総数 N は,

$$N = 2 \frac{2k_x}{(2\pi/L)} = \frac{2L\sqrt{2m}}{\pi \hbar} \sqrt{E_x} \quad (6 \cdot 14)$$

で与えられ, ある量子準位 ε_{yzn} に対する 1 次元の状態密度 $D_{1yzn}(E)$ は

$$D_{1yzn}(E) = \frac{dN}{dE_x} = \frac{L\sqrt{2m}}{\pi \hbar} \frac{1}{\sqrt{E - \varepsilon_{yzn}}} \quad (6 \cdot 15)$$

となる. 量子準位ごとに式 (6・15) で与えられる状態密度をもつので, 系全体の状態密度 $D_1(E)$ は図 1・11 (b) に示すようになる.

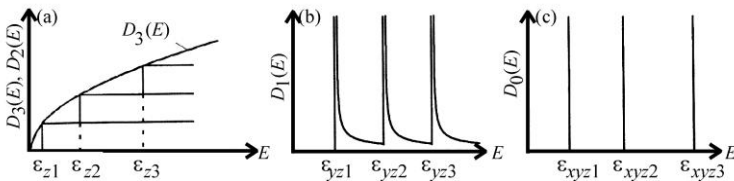


図 1・11 (a) 2 次元及び 3 次元系, (b) 1 次元系, (c) 0 次元系の状態密度²⁾

(3) 0 次元系 (量子ドット, 量子箱)

すべての方向のエネルギーが量子化されるため, 0 次元の状態密度 $D_0(E)$ は各方向の量子準位で決まる量子準位 ε_{xyz} ($n=1, 2, 3, \dots$) においてのみ ∞ の値をもつ. この様子を図 1・11 (c) に示す.

■参考文献

- 1) 本節は主に, C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics (8th ed.),” John Wiley & Sons, Chap. 6, 2005. による.
- 2) 斉藤 博, 今井和明, 大石正和, 澤田孝幸, 鈴木和彦, “入門 固体物性,” 共立出版, 1997.

■9群 - 3編 - 1章

1-7 キャリア統計

(執筆者：藤井研一) [2010年6月受領]

1-7-1 パウリの排他律

半導体中には通常、多数の電子が存在し伝導に寄与している。電子は互いに区別できず、パウリの排他律に従うフェルミ粒子（フェルミオン）として取り扱うことができる。非常に多数の同種の粒子が存在しているとき、粒子同士は平衡状態にあるとして統計的に取り扱うこととなる。電子間の相互作用を無視すれば、それぞれの電子は一粒子状態の量子化エネルギー準位を占有し、電子系全体のエネルギーは一粒子のエネルギー（一粒子状態）の総和として与えられる。これらのエネルギー準位は電子の運動状態を示す量子数のほかにスピンの由来する量子数をもつが、パウリの排他律により同一の運動状態にはスピン自由度（スピニアップとスピンドアウン状態）を除き一つの電子のみの占有しか認められない。

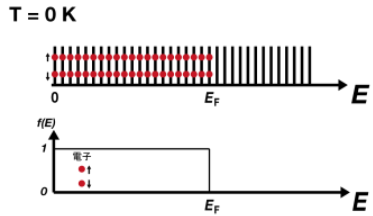


図 1.12

今、N 個の電子から成る系を考える。絶対零度の場合 (T = 0 K)、離散化した高いエネルギー状態への遷移は起こりえないため、パウリの排他律の制限の下で電子はスピン自由度も含めた一電子状態を最低エネルギーから順々に一つずつ占めていき、最大エネルギーまでを占有することとなる。この最大エネルギーをフェルミエネルギー EF と呼ぶ（統計力学の用語では化学ポテンシャルと呼ぶ^{*1}。この占有電子数のエネルギー依存性は分布関数 f(E) により表され、0 と 1 の間の値を取る。T = 0 K で図 1.12 のようなステップ関数となる。

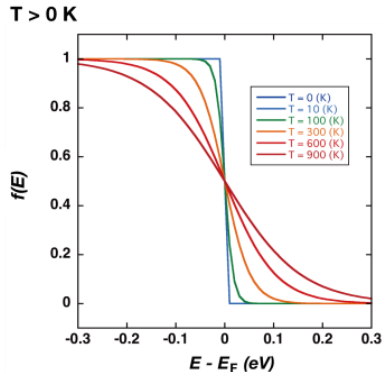


図 1.13

1-7-2 フェルミ分布関数

有限温度 T では、熱的な励起により EF より高いエネルギー状態へ遷移する電子が出現し、EF 以下には空の状態（正孔）が生じる。統計学的には、電子系の分布は大きな分配関数に基づいて求めることができ、電子の分布関数は個々のエネルギー状態の占有確率を与え、次のように求められる。

*1 統計力学の多くの教科書ではフェルミエネルギー（フェルミ準位）は絶対零度で電子が占める最も高いエネルギーとして定義されており、有限温度では化学ポテンシャルと表記されている。ここでは、半導体の教科書の多くに従って有限温度でもフェルミエネルギーとして記述した。

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-E_F)} + 1} \quad (7.1)$$

ただし、 $\beta = 1/kT$ であり、 k はボルツマン定数である。この関数で表される分布をフェルミ-ディラック分布（あるいは単にフェルミ分布）と呼ぶ。

この分布関数は、式から明らかなように有限温度ではフェルミエネルギー E_F で 1/2 となる。 E_F 以下のエネルギー状態には正孔を生じるが、その分布関数は $1 - f(E)$ で与えられる。図 1・13 にフェルミエネルギー近傍の分布関数の温度依存性を示したが、値が 1 から 0 へ変化する遷移領域の幅は温度に依存している。また、エネルギー $E_F + kT$ で分布関数の値は $f(E) = 1/(e+1) < e^{-1}$ と十分小さな値となる。更に、エネルギー $E_F + kT$ での分布関数 $f(E_F + kT)$ とエネルギー $E_F - kT$ での状態の正孔の分布関数 $1 - f(E_F - kT)$ は等しく、 E_F を中心として対称となる。したがって、遷移領域の広がりには E_F の前後 kT 程度と考えられる。遷移領域より十分高いエネルギー E では、 $E - E_F \gg kT$ となり、

$$e^{\beta(E-E_F)} \gg 1 \quad (7.2)$$

と考えられるため、式(7.1)は次のように近似できる。

$$f(E) = e^{-\beta(E-E_F)} = Ae^{-\frac{E}{kT}} \quad (\text{ただし、} A = e^{\frac{E_F}{kT}}) \quad (7.3)$$

これは、電子が希薄な領域で分布がボルツマン分布となることを示している。

1-7-3 真性半導体でのキャリア統計

半導体中の有効質量 m^* の放物線形のバンドを考えると単位体積当たりの状態数は状態密度 $D(E)$ により次の式で与えられる。

$$D(E)dE = 4\pi \left(\frac{2m^*}{h^2} \right)^{3/2} (E - E_0)^{1/2} dE \quad (7.4)$$

ただし、 E_0 は、バンド端エネルギーである。この状態密度と分布関数 $f(E)$ の積をバンド全体に対して積分することで電子密度 $n(E)$ が求まる。正孔の場合は、正孔分布関数 $1 - f(E)$ を用いることと積分の方向が電子と逆方向になることに注意する。

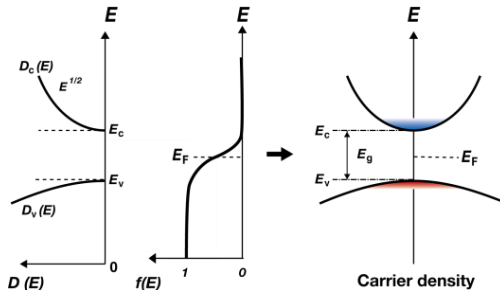


図 1・14

真性半導体では状態密度は伝導帯と価電子帯においてのみ有限の値をもち、バンドギャップ中ではゼロとなる。絶対零度ではすべての電子は価電子帯

から伝導帯に電子は励起される。したがって、フェルミエネルギーはほぼバンドギャップの中間に位置する。真性半導体の状態密度と分布関数を模式的に表したものを図 1・14 に示す。

ここで、伝導帯、価電子帯として電子の有効質量が m_c^* と m_h^* の二つの放物線形バンドを考え、それぞれのバンド端のエネルギーを E_c , E_v とする。温度 T における伝導帯の電子密度 n は電子の分布関数 $f(E)$ と伝導帯の状態密度 $D_c(E)$ の積を伝導帯端 E_c から伝導帯全体で積分することで求まるが、室温と比較すると伝導帯のバンド端 E_c はフェルミエネルギー E_F より十分離れており式(7・2)の条件を満たすため、ボルツマン分布関数の近似が有効で次のようになる、

$$n = \int_{E_c}^{\infty} D(E)f(E)dE = 4\pi \left(\frac{2\pi m_c^*}{h^2} \right)^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} e^{-\beta(E - E_F)} dE = N_c e^{\beta(E_F - E_c)} \quad (7\cdot5)$$

ただし、 N_c は伝導帯の有効状態密度で、バンド端にすべての状態密度が集中したとした値である。

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_c^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (7\cdot6)$$

同様に、価電子帯の正孔密度 p は正孔の分布関数 $[1 - f(E)]$ と価電子帯の状態密度 $D_v(E)$ の積を価電子帯端 E_v から (電子と逆方向に) 積分することで次のようになる。

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} D_v(E)[1 - f(E)]dE = 4\pi \left(\frac{2\pi m_h^*}{h^2} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{E_v} (E_v - E)^{1/2} e^{-\beta(E - E_F)} dE = N_v e^{\beta(E_v - E_F)} \quad (7\cdot7)$$

伝導帯と同様に N_v は価電子帯の有効状態密度である。

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (7\cdot8)$$

伝導帯に励起された電子密度は価電子帯の正孔密度に等しいため、改めて n_i と書くと $np = n_i^2$ となり、 n_i はエネルギーギャップ $E_g = E_c - E_v$ と温度 T にのみ依存することが分かる。

$$n_i = \sqrt{np} = \sqrt{N_c N_v} e^{\frac{E_c - E_v}{2kT}} = \sqrt{N_c N_v} e^{\frac{E_g}{2kT}} \quad (7\cdot9)$$

式(7・5)と式(7・7)で $n = p$ とすれば、フェルミエネルギー E_F は次式のようにほぼバンドギャップ中央に位置するが、電子と正孔の有効質量比と温度 T に依存してバンドギャップ中央値 $(E_c + E_v)/2$ からわずかにずれることが分かる。

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_c^*} \right) \quad (7\cdot10)$$

■9群 - 3編 - 1章

1-8 ドナーとアクセプタ

(執筆者：藤井研一) [2010年6月受領]

1-8-1 半導体中の不純物

真性半導体は、通常およそ 1 eV 程度のバンドギャップを挟んで伝導帯と価電子帯が存在する。絶対零度では、価電子帯のすべての状態は電子により占有され、伝導帯にキャリアは存在しないため絶縁体として振る舞う。有限温度では価電子帯から伝導帯への熱的な電子励起により伝導性を示す。しかし、金属（例えば銅）と比較するならば、キャリア密度は非常に小さなものになる。例としてバンドギャップが 1.43 eV の GaAs の場合、室温 (300 K) で価電子帯から伝導帯に励起される電子密度は $4 \times 10^{11} \text{ m}^{-3}$ 程度となり、典型的な金属 (Cu など) の伝導電子密度 $8.5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ と比べるならば、遥かに小さな密度で、伝導度も小さくなる。

このような半導体が十分な伝導をもつために、不純物添加（ドーピング）によるキャリア供給が行われる。不純物のエネルギー準位はバンドギャップ中に位置するが、バンドの近傍にエネルギー準位をもつものは浅い不純物と呼ばれる。バンドの電子状態に対して不純物原子のクーロンポテンシャルを摂動項として扱えるため、有効質量で記述できるキャリアに対して不純物状態を求めることができる（有効質量近似）。このことにより、浅い不純物添加はキャリア濃度を含め半導体の伝導特性制御に非常に有効となる。

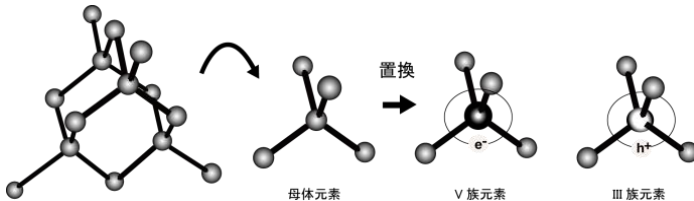


図 1・15

代表的な半導体である IV 族元素 Si と Ge の単結晶では、共有結合によりダイヤモンド構造をとる (図 1・15)。四つのボンドそれぞれで 2 個の電子を共有しているが、結晶中の母体原子 1 個が V 族元素、または III 族元素に置き換わった場合、図 1・15 のように、V 族原子では 1 個の余剰電子が生じ、III 族原子では、共有結合を担うべき 1 電子の欠如 (正孔) が生じ、一般に浅い不純物となる。この余剰電子 (あるいは正孔) は不純物原子に弱く束縛されるが、温度が十分高い場合は、熱励起により容易に束縛状態から連続状態であるバンドに遷移し伝導に寄与することになる。余剰電子を供給する不純物をドナー不純物、正孔を供給する不純物をアクセプタ不純物と呼ぶ。浅いドナーを添加した半導体を n 型、アクセプタを添加したものを p 型半導体と呼ぶ。平均 IV 族化合物 (III-V 族, II-VI 族など) でも、同様に浅い不純物添加は有効である。

1-8-2 浅い不純物の束縛エネルギー

浅い不純物状態は有効質量近似の下で水素原子と同様に $1/r$ の距離依存性をもつクーロンポテンシャルにより 1 電子 (あるいは正孔) が束縛されていると考えられる。水素原子との

違いは母体結晶の比誘電率 ϵ_r^* と電子の有効質量 m^* の2点である。不純物中心によるクーロン力は母体結晶の分極により比誘電率 $1/\epsilon_r^*$ だけ弱められる。不純物のエネルギー状態は伝導帯のバンド端を基準として $-\epsilon_D(n)$ となる ($\epsilon_D(n) > 0$)。 $-\epsilon_D(n)$ は水素原子の基底エネルギー $-\epsilon_H = -13.6 \text{ eV}$ に対して次のようになる。

$$-\epsilon_D(n) = -\frac{m^* e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{m^*}{m_0} \left(\frac{1}{\epsilon_r^*}\right)^2 \epsilon_H \frac{1}{n^2} = -13.6 \frac{m^*}{m_0} \left(\frac{1}{\epsilon_r^*}\right)^2 \frac{1}{n^2} \quad (8.1)$$

$n=1$ の最低エネルギーを不純物の束縛エネルギー (あるいはイオン化エネルギー) と呼び $-\epsilon_D$ と書くと

$$-\epsilon_D = -\epsilon_D(1) = -\frac{m^* e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = -13.6 \frac{m^*}{m_0} \left(\frac{1}{\epsilon_r^*}\right)^2 \quad (8.2)$$

となる。ただし、 $m_0 = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ は自由電子質量である。熱的な励起のため、基底状態以外の重要性は低い。不純物の有効ボーア半径 a_B^* は水素原子のボーア半径 $a_B = 0.053 \text{ nm}$ を用いて次のようになる。

$$a_B^* = \frac{m_0}{m^*} \epsilon_r^* a_B = 0.053 \frac{m_0}{m^*} \epsilon_r^* \quad (8.3)$$

GaAs 化合物半導体では電子の有効質量と比誘電率は $m^* = 0.067m_0$ 、 $\epsilon_r^* = 12.9$ であるため、束縛エネルギーの大きさは 5.5 meV と求まる。有効ボーア半径は 10.2 nm となり格子定数より十分大きくなる。図 1.15 では不純物原子のごく近傍に電子軌道を描いているが、実際はこれよりはるかに広がった軌道になる。

1-8-3 キャリア濃度の温度変化

n 型の半導体中のドナー不純物を考え、その基底エネルギーを E_D とする (図 1.16)。この不純物の電子状態にはスピン自由度があり、アップあるいはダウンの電子が占有可能である。したがってドナー準位は電子 0 個、スピニアップ電子 1 個、スピンドウン電子 1 個の三つの状態のいずれかを取り得ることになる。これを考慮してドナーに対する電子分布関数を考えるならば次のようになる。

$$f_D(E_D) = \frac{1}{\frac{1}{2} e^{\beta(E_D - E_F)} + 1} \quad (8.4)$$

ここで、指数関数の前の因子 $1/2$ を縮退因子と呼ぶ。温度 T では、十分大きなドナー濃度 N_D をもつ半導体中でドナー状態を占有する電子密度 n_D は、上の分布関数を用いて、

$$n_D = N_D f_D(E_D) = \frac{N_D}{\frac{1}{2} e^{\beta(E_D - E_F)} + 1} \quad (8.5)$$

となる。ただし、 $\beta = 1/kT$ 、 E_F はフェルミエネルギーである。

電氣的中性条件から伝導帯の電子密度 $n = N_D - n_D$ なので、

$$n = N_D - n_D = N_D \left(1 - \frac{1}{1 + 2e^{-\beta(E_D - E_F)}} \right) = \frac{N_D}{1 + 2e^{-\beta(E_D - E_F)}} \quad (8.6)$$

となる。伝導電子密度 n はキャリア統計で扱ったように

$$n = N_c e^{-\beta(E_c - E_F)} \quad (8.7)$$

であるが、これを式(8.6)に代入するとフェルミエネルギーが求まる。

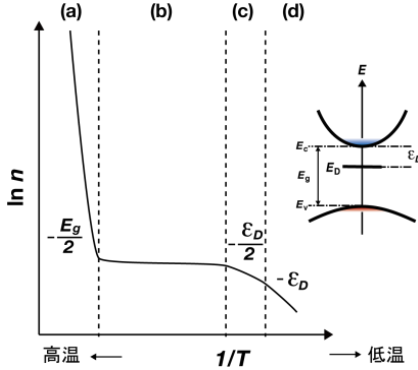


図 1.16

$$E_F = \frac{E_D + E_c}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{N_D}{2N_c} \right) \quad (8.8)$$

式(8.8)を式(8.7)に代入して、伝導電子密度は

$$n = \sqrt{\frac{N_c N_D}{2}} e^{-\frac{E_c - E_D}{2kT}} = \sqrt{\frac{N_c N_D}{2}} e^{-\frac{\epsilon_D}{2kT}} \quad (8.9)$$

となる。ここで、 ϵ_D はドナーの束縛エネルギーの大きさである。アクセプタ添加のp型半導体における正孔密度 p も束縛エネルギー $-\epsilon_A$ 、濃度 N_A のアクセプタに対し同様の計算により求めることができる。

n型半導体の伝導電子密度 n の対数値を $1/T$ に対してプロットしたものが図 1.16である。低温領域(c)では式(8.9)に従い、 n は温度とともに $-\epsilon_D/2$ の傾きで増加する。温度 T が ϵ_D に比べて十分大きな領域(b)では、不純物のすべての電子が伝導帯に励起され、温度に対し n が一定となる。この領域を出払い域と呼ぶ。更に、高温領域(a)では価電子帯からの電子励起が主となり、電子密度増加の傾きは $-E_g/2$ となる。ところで、実際には、n形半導体においても結晶成

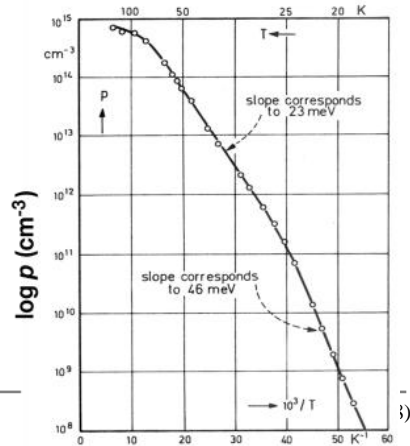


図 1.17

長時などに少量のアクセプタ不純物の混入が起こり得る。これは残留不純物と呼ばれる。極低温では残留アクセプタ濃度 N_A ($\ll N_D$) が伝導電子濃度 n を上回る可能性がある。このような領域(d)では、キャリアの温度依存性の傾きが $-\varepsilon_D$ となる。このことは実験的にも確認されている。図 1・17 に p 型 Si で残留ドナーの存在による領域(c)から領域(d)への変化を示した¹⁾。

■参考文献

- 1) F. J. Morin in, “Semiconductors” (ed. N.B. Hannay), Reinhold, New York, p.31, 1959.

■9群 - 3編 - 1章

1-9 移動度と伝導率

(執筆者：相馬聡文) [2010年6月受領]

半導体のバンド構造の特徴の一つに、電気伝導に寄与する担い手（キャリア）として伝導帯の電子と価電子帯の正孔（ホール）の二種類が存在することがあげられる。本節では、これらのキャリアの電気伝導を定量的に理解する上で重要な物理量である移動度と伝導率について解説する。

1-9-1 ドリフト速度と移動度

具体的な現象のイメージをもちやすくするため、図1・18に示すような断面積 S m^2 、長さ L m の半導体試料を考え、この試料中における伝導帯の電子密度が n 、価電子帯の正孔密度が p （それぞれ単位は m^{-3} ）であるとす。

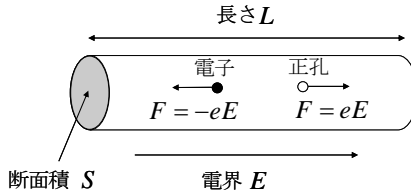


図1・18 半導体試料の概念図

電子と正孔にそれぞれ逆向きの力が働く様子を矢印で示している。

この試料を流れる電流がどのように書き表されるかを考える。まず、簡単のために n 形の半導体結晶（すなわち $n \gg p$ ）を考え、正孔の存在は無視する。この n 形半導体試料を、試料の長さ方向に平行な向きをもった電界 E V/m の中に置く。このとき、試料内の電子は電界と逆方向に加速されるが、ランダムな散乱によって速度を失い、最終的には時間に依存しないある平均速度（ドリフト速度） v_{de} をもって運動すると考えられる。ここで、ドリフト速度 v_{de} は電界 E に比例して増加し、

$$v_{de} = -\mu_e E \tag{9・1}$$

と書くことができる。ここで、負号は電子のドリフト速度の向きと電界の向きが逆であることを表している。比例係数 μ_e は電子の移動度（Mobility）と呼ばれ、定義から $m^2/V \cdot s$ という次元をもつことが分かる（移動度に関しては、通常 $cm^2/V \cdot s$ という単位が用いられる）。

1-9-2 緩和時間

上で述べた現象を、運動方程式を用いて定性的に理解することを試みる。半導体のバンド理論によれば、伝導帯における電子は有効質量 m_e^* をもった自由電子であるかのように扱えることが分かっており、したがって、もし試料内に電界も散乱体もなければ、有効質量 m_e^* をもった電子が試料内で等速直線運動することになる。一方、電界が印加され散乱体がある場合、この有効質量 m_e^* をもった電子にはそれらに起因する外力がかかる。今、後者を速度に比例する摩擦力として扱くと、有効質量 m_e^* をもった電子に対するニュートンの運動方程式

式を次のように書くことができる。

$$m_e^* \frac{dv}{dt} = -eE - \frac{m_e^* v}{\tau_e} \quad (9.2)$$

ここで、電子の電荷は $-e$ で与えられ、ここで $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ は電荷素量である。また、 τ_e は摩擦力（散乱）の影響を定量的に扱うための現象論的なパラメータであり、時間の次元をもつ。まず、電界 E がゼロの場合を考えると、時刻 $t=0$ での速度を v_0 として、時刻 t での速度は

$$v(t) = v_0 e^{-t/\tau_e} \quad (9.3)$$

という解をもつことが分かる。よって、パラメータ τ_e は電子の速度が十分減速（緩和）されるのに必要な時間と解釈され、よって緩和時間と呼ばれる。

次に、電界が印加され、十分時間が経過した状態を考える。そのとき、電子の運動は定常状態に落ち着き、したがって平均速度 v は時間に依存しない一定値（これをドリフト速度と呼ぶ）になっていると考えられる。このとき式(9.2)の左辺はゼロであり、またそのときの速度が電子のドリフト速度 v_{de} であるから、

$$v_{de} = -\frac{e\tau_{de}}{m_e^*} E \quad (9.4)$$

を得る。式(9.4)と式(9.1)を比較することで、電子の移動度 μ_e が緩和時間 τ を用いて

$$\mu_e = \frac{e\tau}{m_e^*} \quad (9.5)$$

と書き表されることが分かる。

1-9-3 電流密度と電気伝導率

次に、上で得られた緩和時間、移動度と電流密度との関係を考える。考えている半導体を流れる電流密度を $j \text{ A/m}^2$ と書くと、これは電子密度 n と電子のドリフト速度 v_{de} を用いて

$$j = -en v_{de} = \frac{ne^2 \tau_e}{m_e^*} E = \sigma E \quad (9.6)$$

と書ける。ここで電流密度と電界を関係付ける比例係数 σ は電気伝導率と呼ばれ、

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau_e}{m_n^*} \quad (9.7)$$

と書き表されることが分かる。電気伝導率の単位は $1/\Omega\text{m}$ と書ける。

ここまでは正孔の存在を無視してきたが、これまでの考え方はそのまま正孔に対しても成り立つ。正孔のドリフト速度を

$$v_{dh} = \mu_h E \quad (9.8)$$

と書いたとき、正孔の移動度 μ_h は、正孔の電荷が正であることから、

$$\mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h^*} \quad (9\cdot10)$$

となる。ここで τ_h は正孔の緩和時間である。ここで電子の密度を n 、正孔の密度を p とすると、電子、正孔両方のキャリアが電気伝度に関与する場合の電流密度 j A/m²は、

$$j = -env_{de} + epv_{dh} = \left(\frac{ne^2\tau_e}{m_e^*} + \frac{pe^2\tau_h}{m_h^*} \right) E = \sigma E \quad (9\cdot11)$$

となる。よって、電子と正孔の両方が存在する場合の電気伝導率は一般に

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_e}{m_e^*} + \frac{pe^2\tau_h}{m_h^*} = en\mu_e + e p\mu_h$$

と書き表される。また、この電気伝導率の逆数

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

を抵抗率（単位は $\Omega\cdot\text{m}$ ）と呼ぶ。

ここまでは電流密度、電気伝導率などの局所的な物理量で議論してきたが、ここで図1・18に戻り、この試料の断面全体を流れている電流 I を考える。これは $I = jS$ と計算され、また試料の長さ L にわたって生じる電圧降下は $V = EL$ であるから、式(9・11)を用いて、

$$I = jS = \sigma ES = \frac{\sigma S}{L} V = \frac{V}{R} \quad (9\cdot12)$$

と書ける。したがって、電気抵抗 R （単位 Ω ）は電気伝導率 σ あるいは電気抵抗率 ρ を用いて

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{S} = \rho \frac{L}{S} \quad (9\cdot13)$$

と書けることが分かる。

■参考文献

- 1) Supriyo Datta, "Quantum Phenomena," Addison-Wesley, 1989.
- 2) Karl Hess, "Advanced Theory of Semiconductor Devices," John Wiley & Sons, 1999.
- 3) 小長井誠, "半導体物性," 培風館, 1992.
- 4) 大田英二, 坂田 亮, "半導体の電子物性工学," 裳華房, 2005.
- 5) 高橋 清, "半導体工学(第二版)," 森北出版, 1993.
- 6) 松本 智, "半導体デバイスの基礎," 培風館, 2003.

■9群 - 3編 - 1章

1-10 キャリア散乱機構

(執筆者：相馬聡文) [2010年6月受領]

前節では、電界によって加速されたキャリア（電子，正孔）が散乱体にぶつかって減速されて最終的に一定のドリフト速度に落ち着く様子を、緩和時間 τ というパラメータを用いて議論してきた。本節では、この緩和時間 τ を決める具体的な散乱機構について述べ、更にこの緩和時間 τ がどのようにして計算されるかについてのあらましと結果の概略を述べる。以下では主にキャリアとして電子のみを考える。

1-10-1 キャリア散乱機構

Si などの半導体中の伝導キャリアが受ける散乱のうち最も重要な物は次の二つである。

- (1) イオン化した不純物による散乱（不純物散乱） — n 型半導体における伝導帯の電子は、主にドーブしたドナー不純物がイオン化されたことにより提供された電子であるから、イオン化された不純物原子自身は電子にとっては散乱体となる。
- (2) 格子振動による散乱（フォノン散乱） — 完全に周期的な結晶格子中では有効質量をもった電子が自由電子のように動き回れると解釈できるが、結晶格子は平衡位置の周りに振動（熱振動）しており、その振動の影響を受けて電子は散乱される。これは、格子振動の量子（フォノン）によって電子が散乱されると解釈される。このフォノン散乱には、格子振動モードの種類によって音響フォノン散乱、非極性光学フォノン散乱、有極性光学フォノン散乱などがある。Si や Ge では非極性音響フォノン散乱、非極性光学フォノン散乱が支配的であるが、GaAs などのイオン性結合を含む半導体では極性光学フォノン散乱が重要となる。

1-10-2 緩和時間の合成

ここでは、Si の低電界での電気伝導において重要となるイオン化不純物散乱と非極性音響フォノン散乱のみを考える。イオン化不純物散乱だけが起こる場合の緩和時間を τ_{imp} 、非極性音響フォノン散乱だけが起こる場合の緩和時間を τ_{ac} としておく。一般にはこれら二つの散乱機構を両方考慮する必要があるが、この散乱機構はお互いに影響し合わないと仮定すると、合成された（両方の散乱機構が存在する場合の）緩和時間の逆数は、

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{imp}} + \frac{1}{\tau_{ac}} \quad (10 \cdot 1)$$

のように、個々の散乱機構による緩和時間の逆数の和によって与えられる。なぜなら、緩和時間の逆数は単位時間当たりの散乱回数を与えるが、全散乱機構による散乱回数は個々の散乱機構による散乱回数の和であると考えるのが合理的だからである。上記二つ以外の散乱機構を考慮する場合でも、その散乱機構によって決まる緩和時間の逆数を更に加えればよい。このようにして個々の散乱機構による緩和時間を別々に計算し、式によって最終的な緩和時間を求めることができる。

1-10-3 個々の散乱機構による緩和時間の計算

では、それぞれの散乱機構による緩和時間 τ はどのように計算されるのであろうか。今述べたように、緩和時間の逆数 $1/\tau$ は単位時間当たりの散乱回数（確率）を与える。したがって、考えている散乱体の作るポテンシャルによって、電子が単位時間当たりどの位の確率で散乱されるかを計算すればよいことになる。今、波数ベクトル \mathbf{k} をもって散乱体に入射してきた電子が波数ベクトル \mathbf{k}' に遷移するような単位時間当たりの確率が関数 $S(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ によって与えられているとすると、この $S(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ をすべての \mathbf{k}' に対して足し合わせることで、波数ベクトル \mathbf{k} で入射してきた電子に対する単位時間当たりの全散乱確率が得られる。しかし、ここで注意すべきことは、そのような $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$ の散乱すべてが同等に電子を減速させるわけではないということである。実際には、散乱の前後での波数ベクトルの向きと成す角度 $\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ が 0 に近ければ電子を減速する効果は少なく、 π に近いほど電子を減速させる効果大きい。よって、移動度を計算する際に必要となる緩和時間の逆数は、散乱機構に種類にかかわらず、

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{\mathbf{k}'} \left(1 - \frac{k'c}{k} \cos \theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \right) S(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \quad (10 \cdot 2)$$

と計算されるべきである（これは運動量緩和時間と呼ばれる）。ここでは式(10・2)を直感的に導いたが、実際には Boltzmann 方程式から出発することで曖昧さなしに導出することが可能である。ここで、弾性散乱の場合には $k (= |\mathbf{k}|) = k' (= |\mathbf{k}'|)$ である。また、散乱によって電子がエネルギーを失う場合、 $k' < k$ であるから、 $\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = 0$ であっても式(10・2)により有限の運動量緩和時間を与えることが分かる。散乱確率 $S(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ は、散乱体の作るポテンシャルが与えられれば、フェルミの黄金率を用いて具体的に計算することができる。以下では、Si の低電界領域における電気伝導で特に重要となるイオン化不純物散乱と音響フォノン散乱を例に緩和時間の計算結果を述べる。

(1) イオン化不純物による散乱の場合

イオン化不純物の作るクーロンポテンシャルは、周りの電子によって遮蔽された形となり、

$$V_{imp}(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\kappa r} \exp(-r/\lambda) \quad (10 \cdot 3)$$

で与えられる。ここで、 Ze はイオンの電荷、 λ はデバイ長（遮蔽長）、 κ は誘電率である。このポテンシャルを次のフェルミの黄金率に代入することで、散乱確率

$$S(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathbf{k}' | V_i | \mathbf{k} \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \quad (10 \cdot 4)$$

が計算される、その結果を式(10・2)に代入すると、緩和時間はエネルギー ε の関数として

$$\frac{1}{\tau_{imp}(\varepsilon)} = \frac{\pi N Z^2 e^4}{(2m^*)^{1/2} \varepsilon^{3/2} (4\pi\kappa)^2} \left[\log(1+a) - \frac{a}{1+a} \right] \quad (10 \cdot 5)$$

となる。ここで $a = 8m^* \lambda^2 \varepsilon / \hbar^2$ と定義した。式(10・5)は Brooks-Herring の式と呼ばれる。ここで、伝導帯における電子の分布関数がボルツマン分布で近似できる場合（すなわち縮退していない半導体）を考え、エネルギー ε を熱エネルギー $3k_B T / 2$ で置き換えると、イオン化

不純物散乱による緩和時間の温度及び有効質量依存性

$$\frac{1}{\tau_{imp}} \propto m_e^{*1/2} T^{-3/2} \quad (10\cdot6)$$

が得られる。

(2) 非極性音響フォノン散乱の場合

格子振動のうち、音響フォノンモードの分散関係（格子振動の角振動数 ω と波数 q の関係）は $\omega(q) = c_s q$ で与えられる。ここで c_s は音響フォノンの速度である。結晶格子が熱振動によって歪んだことに起因して、結晶格子中を運動する電子は付加的なポテンシャルを感じる。この付加的なポテンシャルによる散乱確率 $S(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ をフェルミの黄金率を用いて計算し、その結果を式(10・2)に代入することにより、音響フォノン散乱による緩和時間の逆数

$$\frac{1}{\tau_{ac}(\varepsilon)} = \frac{(2m^* k_B T)^{3/2} D_{ac}^2 \sqrt{\varepsilon}}{2\pi \hbar^4 \rho c_s^2 \sqrt{k_B T}} \quad (10\cdot7)$$

が得られる。ここで D_{ac} は音響フォノンモードでの格子の歪みによる付加的なポテンシャルの大きさを特徴づける定数で、変形ポテンシャル定数と呼ばれる。また ρ は質量密度を表す。イオン化不純物散乱のときと同様に縮退していない半導体を考え、エネルギー ε を熱エネルギー $3k_B T/2$ で置き換えると、非極性音響フォノン散乱に特徴的な温度依存性

$$\frac{1}{\tau_{ac}} \propto m_e^{*3/2} T^{3/2} \quad (10\cdot8)$$

が得られる。

これらの緩和時間(10・6)、(10・8)の係数をそれぞれ a_{imp} 、 a_{ac} と置き、式(10・1)によって合成すると、合成された緩和時間 τ の逆数は

$$\frac{1}{\tau} = a_{imp} m_e^{*1/2} T^{-3/2} + a_{ac} m_e^{*3/2} T^{3/2} \quad (10\cdot9)$$

と書ける。したがって最終的な電子の移動度 μ_e は、

$$\mu_e = \frac{e\tau}{m_e^*} = \left[a_{ac} m_e^{*5/2} T^{3/2} + a_{imp} m_e^{*1/2} T^{-3/2} \right]^{-1} \quad (10\cdot11)$$

となる。この式の対数 $\log \mu_e$ を取ってみると分かるように、低温では不純物散乱が支配的であり、それによって移動度が低く抑えられている。温度の上昇とともに移動度は増加するが、高温ではフォノン散乱が支配的となり、再び減少することが分かる。

■参考文献

- 1) Supriyo Datta, "Quantum Phenomena," Addison-Wesley, 1989.
- 2) Karl Hess, "Advanced Theory of Semiconductor Devices," John Wiley & Sons, 1999.
- 3) 小長井誠, "半導体物性," 培風館, 1992.
- 4) 大田英二, 坂田 亮, "半導体の電子物性工学," 裳華房, 2005.
- 5) 高橋 清, "半導体工学(第二版)," 森北出版, 1993.
- 6) 松本 智, "半導体デバイスの基礎," 培風館, 2003.

■9群 - 3編 - 1章

1-11 高電界効果

(執筆者：相馬聡文) [2010年6月受領]

1-10節において、電子のエネルギー熱エネルギーで近似することで不純物散乱、フォノン散乱それぞれの緩和時間の簡単な表式(10・6)、(10・8)を得たが、これらの緩和時間は電子のエネルギーに依存せず、したがって電界にも依存しない。したがって、1-9節の式(9・1)、(9・8)によれば、電子、正孔それぞれのドリフト速度 v_{de} 、 v_{dh} の大きさは電界 E に比例して増加することになる。果たしてこのような予測は常に正しいであろうか。実際には、電界がある程度大きくなると緩和時間が短くなり、ドリフト速度が電界に対して線形に増加しなくなる。また、更に電界を増加させると、ドリフト速度が一定値になる。このような一連の現象を速度飽和といい、表題の高電界効果の代表例である。本節ではこの速度飽和についてやや詳細に解説する。

1-11-1 電子温度と格子温度

冒頭で述べた近似、つまり電子のエネルギー ε を熱エネルギー $3k_B T/2$ で置き換えるという近似が正当化される条件を改めて考えてみる。

条件 1: 非縮退半導体であること。まず電子の立場だけで考えると、前節で述べたように、非縮退半導体であることが必要であった。これはつまり、不純物ドーブ濃度が極端に大きくなく、また、温度が室温程度には高いことに相当する。その場合、電子あるいは正孔のエネルギー分布関数(フェルミ・ディラック分布関数)の伝導帯あるいは価電子帯での振る舞いはマクスウェル・ボルツマン分布で近似することができ、それはつまり古典統計力学の当分配則が成立すること、すなわち一自由度当たり $k_B T/2$ だけのエネルギーが分配されることと等価であるからである。電子の3次元的な運動を反映して、1電子当たり $\varepsilon = 3k_B T/2$ の熱エネルギーが分配されるという近似が導かれる。

条件 2: 一電子系と格子系が熱平衡状態にあること。フォノンによる電子の散乱を考える場合には、電子のエネルギー分布を決める温度(電子温度 T_e)と、フォノンのエネルギー分布を決める温度(格子温度 T_l)を区別して考える必要がある。電子系と格子振動が熱平衡状態にある場合にはこれらの温度は同じであり、両者を区別する必要はない。しかし、これらの熱平衡状態が崩れ、例えば $T_e > T_l$ となった場合、例え電子系が非縮退であると見なせたとしても、熱エネルギー $\varepsilon = 3k_B T/2$ における温度 T として格子温度 T_l を用いることはできない。

1-11-2 音響フォノン散乱の電界依存性とホットエレクトロン効果

電子の速度 v が電界によって加速されると、運動エネルギー $\varepsilon = m_e^* v^2/2$ はそれにもなって増加する。そして、格子振動(フォノン)によって散乱を受けると速度の絶対値は減少し、運動エネルギーも減少する。ここで、電界が小さい場合には、電界によって加速されたことによる電子のエネルギーは格子振動の熱エネルギーに比べて十分小さいために電子と格子振動の間で十分にエネルギーのやり取りが行われ、したがって両者は熱平衡に保たれる。

しかし、電界が大きくなると、電子のエネルギーは散乱を受ける前に熱エネルギーを超え

て上昇し、そのエネルギーをフォノンとの散乱によって掃き出しきることができなくなる。結果として、電子系の温度は周囲の（格子振動の）温度よりも上昇することになる。このような現象をホットエレクトロン効果と呼ぶ。ホットエレクトロン効果によって緩和時間が影響を受ける様子を、低電界で支配的である音響フォノン散乱による緩和時間の式(10・7)

$$\frac{1}{\tau_{ac}(\varepsilon)} = \frac{(2m^* k_B T)^{3/2} D_{ac}^2}{2\pi \hbar^4 \rho c_s^2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{k_B T}} \quad (11 \cdot 1)$$

を用いて考える。低電界では電子のエネルギー ε を熱エネルギーで置き換えることができたが、高電界では、この ε が電界に比例して増加すると考えられるので、これを簡単に $\varepsilon \approx eEl_{ac}$ と見積もる。ここで、 l_{ac} は音響フォノン散乱の平均自由行程であり、電子が散乱されずに走行する距離である。すると、緩和時間 τ_{ac} が電界 E に対して

$$\tau_{ac}(E) \propto E^{-1/2} \quad (11 \cdot 2)$$

という形に依存することが分かる。このときドリフト速度は

$$v_{de} = -\frac{e\tau_{ac}(E)}{m_e^*} E \propto \sqrt{E} \quad (11 \cdot 3)$$

であるから、これは \sqrt{E} に比例することが分かる。よって、低電界で電界 E に比例して増加していたドリフト速度が、ある電界以上では線形からずれ、飽和し始めることが分かる。

1-11-3 光学フォノン散乱による速度飽和

更に電界を増加させると、電子の運動エネルギー $\varepsilon = m_e^* v^2 / 2$ が次に詳しく述べる光学フォノンモードのエネルギー $\hbar\omega_0$ と同程度になる。Si における光学フォノンのエネルギーは $\omega_0 = 0.05 \text{ eV}$ 程度であり、これは室温における熱エネルギー $k_B T = 0.025 \text{ eV}$ よりも倍程度大きい。その程度まで電子を加速させると、電子はこの加速されたことによる余分なエネルギーを光学フォノンとして格子振動に放出することができ、その際電子は一気にそのエネルギーを失う。よって、それ以上に電界を加えて速度を増やそうとしても余分なエネルギーは光学フォノンの放出によって消えるため、 $m_e^* v_{\max}^2 / 2 = \hbar\omega_0$ を満たすような速度 v_{\max} が、電界によって加速され得る最大の速度ということになる。

ここで、光学フォノン（非極性光学フォノン）による緩和時間について詳しく見ておく。格子振動のうち、光学フォノンモードの分散関係は $\omega(q) = \omega_0$ （定数）で与えられる。非極性光学フォノン散乱による緩和時間の逆数は、前節で述べた音響フォノン散乱の場合と同じ手続きによって計算され、

$$\frac{1}{\tau_{op}(\varepsilon)} = \frac{(m^*)^{3/2} D_{op}^2}{\sqrt{2\pi} \hbar^3 \rho \omega_0} \left[N_0 \sqrt{\varepsilon + \hbar\omega_0} + (N_0 + 1) \sqrt{\varepsilon - \hbar\omega_0} \right] \quad (11 \cdot 4)$$

となる。ここで、 D_{op} は音響フォノン散乱の場合の変形ポテンシャル定数である。また、 $N_0 = 1 / (\exp(\hbar\omega_0 / k_B T) - 1)$ は振動数 ω_0 をもったフォノンの数である。

先に述べたように Si における光学フォノンのエネルギーは $\omega_0 = 0.05 \text{ eV}$ 程度であり、これは室温における $k_B T = 0.025 \text{ eV}$ よりも倍程度大きい。したがって、 $N_0 \ll 1$ となる。そのと

き，式(11・4)の右辺において第二項（フォノンの放出過程）の方が第一項（フォノンの吸収過程）よりも重要となる．この第二項は電子のエネルギーが光学フォノンのエネルギーよりも大きい（ $\varepsilon > \hbar\omega_0$ ）場合にのみ考える項であり，したがって電界によって電子が $m_e^* v^2 / 2 = \hbar\omega_0$ を満たす速度まで加速されたときに，光学フォノン散乱が有効になることが式からも理解できる．

以上のことから，低電界で電界 E に比例して線形に増していたドリフト速度は，電界の増加によってホットエレクトロン効果が見え始めると線形からずれ始め，最終的に， $m_e^* v_{\max}^2 / 2 = \hbar\omega_0$ を満たすような速度 v_{\max} で飽和することになることが理解された．

■参考文献

- 1) Supriyo Datta, “Quantum Phenomena,” Addison-Wesley, 1989.
- 2) Karl Hess, “Advanced Theory of Semiconductor Devices,” John Wiley & Sons, 1999.
- 3) 小長井誠, “半導体物性,” 培風館, 1992.
- 4) 大田英二, 坂田 亮, “半導体の電子物性工学,” 裳華房, 2005.
- 5) 高橋 清, “半導体工学(第二版),” 森北出版, 1993.
- 6) 松本 智, “半導体デバイスの基礎,” 培風館, 2003.

■9群 - 3編 - 1章

1-12 バンド間光学遷移確率

(執筆者：石原 一) [2010年6月受領]

1-12-1 バンド間光学遷移

価電子帯にある電子は光子のエネルギーを得て伝導帯の空き準位へ遷移することができる。このような遷移をバンド間光学遷移と呼ぶ。バンド間光学遷移は光吸収や発光などが関与する半導体の光機能を支配する重要な現象である。また、吸収係数などの観測量から光学遷移を詳細に解析することにより半導体のバンド構造についての情報を得ることができる。バンド間光学遷移の確率はフェルミの黄金律から計算され、そこから遷移確率とともに選択則も読み取ることができる。また、次節で説明するようにバンド間光学遷移には、同じ波数をもつ状態間で遷移が起こる直接遷移と、始状態と終状態の波数が異なる間接遷移がある。

1-12-2 電磁場と電子の相互作用ハミルトニアン

バンド間光学遷移の確率は摂動論に基づいて与えられる。ここではまず摂動計算に用いられる光と電子の相互作用ハミルトニアンを与える。電磁場が存在する場合の一電子のハミルトニアンは

$$H = (1/2m)\{\mathbf{p} + (e/c)\mathbf{A}\}^2 + V(\mathbf{r}) \quad (12\cdot1)$$

と表される。ただし、 \mathbf{p} は電子の運動量演算子、 \mathbf{A} は電磁場のベクトルポテンシャル、 $V(\mathbf{r})$ は結晶のポテンシャルである。Coulomb ゲージを採用すれば $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ であるため、 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ が成立する。この場合、電磁場と電子の相互作用ハミルトニアンは

$$H_{em} = (e/mc)\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - (i\hbar e/mc)\mathbf{A} \cdot \nabla \quad (12\cdot2)$$

となる。電磁場を $\mathbf{A} = (1/2)\{A_0 \cdot \mathbf{e} \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t) + c.c.\}$ のように平面波とすると、

$$H_{em} = -(ie\hbar/2mc)A_0\{\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t) + \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + i\omega t)\}\mathbf{e} \cdot \nabla \quad (12\cdot3)$$

と書くことができる。ただし、 A_0 はベクトルポテンシャルの振幅、 \mathbf{e} は電界の方向をもつ単位ベクトル、 \mathbf{k} は電磁場の波数ベクトルである。

1-12-3 遷移の行列要素と選択則

式(12・3)を摂動とすると波数 \mathbf{k}' の価電子から波数 \mathbf{k} の伝導電子への遷移の行列要素は次のように書ける。

$$\int \varphi_c^* H_{em} \varphi_v d\tau = -(ie\hbar A_0/2mc) \int u_c^*(\mathbf{k}', \mathbf{r}) \{\mathbf{e} \cdot \nabla u_v(\mathbf{k}', \mathbf{r}) + i\mathbf{e} \cdot \mathbf{k}' u_v(\mathbf{k}', \mathbf{r})\} \exp(i\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{k}'') \cdot \mathbf{r} d\tau \quad (12\cdot4)$$

ただし、価電子帯、伝導帯のバンド状態の波動関数 $\varphi_v(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 、 $\varphi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ をそれぞれ、

$$\left. \begin{aligned} \varphi_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= u_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ \varphi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= u_c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \end{aligned} \right\} \quad (12\cdot5)$$

なるブロッホ関数とした。式(12・5)に含まれる関数 $u_v(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 、 $u_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ が結晶格子の周期性をも

ち、また光の波長が格子間隔に比べて十分長いことに注意すれば、式(12.4)の積分から遷移が起こるための条件が

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k}'' = \mathbf{k} \quad (12.6)$$

であることが分かる。これは価電子帯の電子が光を吸収することによって光の波数分だけ結晶運動量が増した状態へ遷移することを意味している。しかし通常、光の波数 \mathbf{k} は電子の波数に比べて数桁小さく、式(12.6)の関係はほとんど

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k}'' = 0 \quad (12.7)$$

であると考える。すなわち、光吸収により価電子帯の電子は同じ結晶運動量をもつ伝導帯の状態に遷移する。このような遷移を直接遷移と呼ぶ。この条件を(12.4)に当てはめると積分の第二項目は $\mathbf{k} = 0$ の条件では $u_v(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, $u_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ の直交性より 0 となることが分かる。通常、積分の第一項目は $u_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ と

$u_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ が異なる偶奇性をもつときに有意な値をもち、この場合の遷移を許容遷移と呼ぶ。一方、これらの関数が同じ偶奇性をもつ場合には値をもたない。その場合、有限の波数状態におけるわずかな偶奇性のずれから生じる寄与や第二項目の寄与が問題になり、これらを直接禁制遷移と呼ぶ。

1-12-4 遷移確率

一般に状態間の単位時間当たりの遷移確率は時間に依存した摂動理論によりフェルミの黄金律として与えられる。式(12.3)を摂動項とすると、入射電磁波によりバンド間の特定の準位の間で遷移が起こる単位時間当たりの確率はフェルミの黄金律により次のように与えられる。

$$W_{cv} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left(\frac{eA_0}{2mc} \right)^2 \left| \int \varphi_c^*(\mathbf{k}', \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} \varphi_v(\mathbf{k}'', \mathbf{r}) d\tau \right|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}') - E_v(\mathbf{k}'') - \hbar\omega) \quad (12.8)$$

これに上で説明した選択則を当てはめると、

$$W_{cv} = (\pi e^2 A_0^2 / 2m^2 \hbar^2 c^2) |\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega) \quad (12.9)$$

と書ける。ただし、

$$\mathbf{p}_{cv} = -i\hbar \int_{cell} u_c^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \cdot \nabla u_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\tau \quad (12.10)$$

であり、積分は単位胞内で行うことを意味している。この式は特定の二つの状態間の遷移確率を表しているが、観測量が反映する量は、同じエネルギー保存則を満たす、許されるあらゆる波数での遷移を加え合わせたものになる。このような全遷移割合は \mathbf{k} 空間での単位体積当たりの状態密度を考慮して

$$W_{cv}^{all} = (\pi e^2 A_0^2 / 2m^2 \hbar^2 c^2) \int \frac{d^3\mathbf{k}}{4\pi^3} |\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega) \quad (12.11)$$

と表される。この量から観測量である吸収係数 α を導くことができる。 W_{cv}^{all} は単位体積当たりの遷移の割合を表すので、結晶面に垂直に光が入射した場合、距離 d の間に単位時間、単位面積当たり吸収される光子のエネルギーは $\hbar\omega_{cv} W_{cv}^{all} d$ となる。ただし、 $\hbar\omega_{cv}$ は遷移に対応する光のエネルギーである。この量がエネルギー密度 $\epsilon E^2 / 4\pi$ に αd をかけたものに等しくな

ることから,

$$\alpha = 4\pi\hbar\omega_{cv}W_{cv}^{all} / \varepsilon E^2 \quad (12 \cdot 12)$$

の関係を得ることができる. ただし, E は電場の振幅であり, A_0 と関係づけられている.

■参考文献

- 1) 工藤恵栄, “光物性の基礎(改訂2版),” オーム社, 1990.
- 2) Peter Y. Yu and Manuel Cardona, “Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties,” Springer-Verlag, 1996.

■9群 - 3編 - 1章

1-13 直接光学遷移と間接光学遷移

(執筆者：石原 一) [2010年6月受領]

1-13-1 バンド間光学遷移のタイプ

前節では価電子帯の電子が光を吸収して同じ波数をもつ伝導帯の準位へ遷移する直接光学遷移について説明した。その中でも式(12・10)に現れる行列要素 \mathbf{p}_{cv} を通した遷移は双極子許容遷移と呼ばれる。許容遷移における吸収係数への寄与は通常、価電子帯と伝導帯の結合状態密度から評価される。遷移にかかわる状態の対称性が同等のものであるときにはこの行列要素が0に近い値をとり、この場合、式(12・4)の積分における第二項の寄与が問題になる。これは光の波数を0としたときには関数の直交性により0となるが、実際には光子は小さな波数をもつので厳密に0になるわけではない。この遷移は直接禁制遷移と呼ばれている。

一方、直接遷移の低エネルギー側に弱い吸収が現れることがある。このような吸収はフォノンが介在することにより波数 \mathbf{k} の異なる状態への遷移が起こっていると考えると説明がつく。このような遷移は間接遷移と呼ばれ、通常電子と光の相互作用だけでなく、電子とフォノンの相互作用も加えた2次摂動により説明される(図1・19(b))。本節では、結合状態密度を基礎にした直接遷移の解析と、2次摂動による間接遷移の理論を概説する。

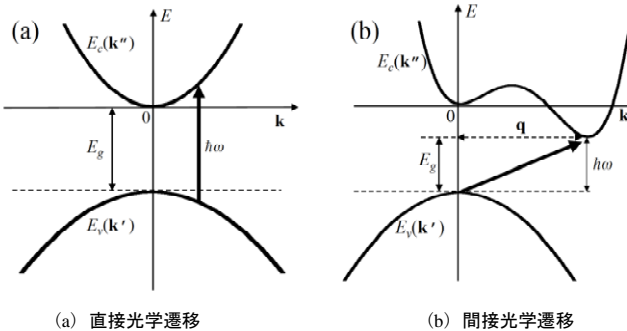


図1・19 バンド間光学遷移の概念図

1-13-2 直接光学遷移と結合状態密度

式(12・12)に式(12・11)を代入し、 \mathbf{k} 空間での体積積分を面積分書きかえることにより直接遷移による吸収係数を次のように書き表すことができる。

$$\alpha = (4\pi^2 e^2 / \epsilon m^3 \hbar \omega) |\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}|^2 J_{cv} \tag{13・1}$$

ただし、

$$J_{cv} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{S(E)} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} \{E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})\}|} \tag{13・2}$$

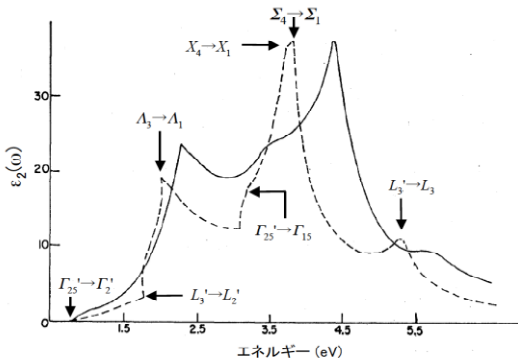
である。式(13・2)は価電子帯と伝導帯の状態密度を同時に考えた量で、結合状態密度と呼ばれ、吸収係数をこの関数の特異点により解析することでバンドの情報を得ることができる。

1-13-3 結合状態密度による特異点解析

式(13・2)の関数の分母が0となる点は van Hove の特異点と呼ばれる。エネルギーバンドを特異点近傍において Taylor 展開し、結合状態密度を解析的に計算することによって特異点の型が分類できる。3次元結晶では特異点の振る舞いは極小点、二つの鞍点、極大点の四つの方に分類され、それぞれ M_0, M_1, M_2, M_3 と表されている。更に次元が下がると特異性が強くなり、特異点における発散などの振る舞いが見られる。3次元の場合の特異点のタイプを表 1・2 にまとめた。図 1・20 は Ge の特異点解析の例である。吸収係数に対応する誘電率の虚部とバンド間遷移の理論結果を対比している。図に現れる遷移の $\Gamma_{25}' \rightarrow \Gamma_2'$ から $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$ までの型は低エネルギー側からそれぞれ、 $M_0, M_0, M_1, M_0, M_1, M_2$ となっている。

表 1・2 特異点のタイプと結合状態密度

特異点	タイプ	J_{ev}	
		$E < E_0$	$E > E_0$
M_0	最小点	0	$C_0(E - E_0)^{1/2}$
M_1	サドル点	$C_1 - C_1'(E_0 - E)^{1/2}$	C_1
M_2	サドル点	C_2	$C_2 - C_2'(E - E_0)^{1/2}$
M_3	最大点	$C_3(E_0 - E)^{1/2}$	0



実線は反射解析によるもの、破線は理論値

図 1・20 Ge の特異点解析 (参考文献 4) 参照

1-13-4 間接光学遷移

半導体の中には価電子帯の極値と伝導帯の極値がブリルアンゾーンの異なる点に現れるものがある (図 1・19(b))。このような半導体を間接ギャップ半導体と呼ぶ。フォノンなどが介在することによって全運動量が保存するような運動量のやり取りがあれば、このような極値の間で直接でない遷移が可能となる。以下、これをフォノンが介在する間接遷移を例に見てみる。価電子帯、伝導帯がそれぞれ極値を取る付近で等方的な有効質量をもつ放物線型のバンドである簡単なモデルを考える。図 1・19 のようにバンドギャップ E_G は間接的で、最初の許容な直接ギャップより小さい。したがって、光のエネルギーが E_G 近辺であるとき、光学遷移は間接的にのみ起こり得る。間接遷移を考える際には電子-光相互作用に加えて、電子-フォ

ノン相互作用を導入し、2次摂動を行う。

電子と光の相互作用式(12・3)に加え、フォノン場による摂動

$$H_{cp} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}}^{B.Z} V_p(\mathbf{q}, \mathbf{r}) \exp(-i\omega_q t) a_q + \text{h.c.} \quad (13 \cdot 3)$$

を考える。ただし、 N は単位胞の数、 $V_p(\mathbf{q}, \mathbf{r})$ は波数ベクトル \mathbf{q} のフォノンと電子の相互作用を表し、 ω_q は波数ベクトル \mathbf{q} の基準モードの振動数である。和はブリルアンゾーンで取ることを表す。また、 a_q はフォノンの消滅演算子である。フォノンの分枝は簡単のため一つだけ考えることにする。摂動項式(12・3)と式(13・3)を用いて2次の摂動を適用する。このとき、光子とフォノンが両方とも吸収される過程、両方とも放出される過程、及び片方が吸収され片方が放出される過程が現れる。ここでは、光子とフォノンが両方とも吸収される過程を考える。価電子状態 $\varphi_v(\mathbf{k}_1, \mathbf{r})$ が一つの光子と一つのフォノンを吸収して伝導状態 $\varphi_c(\mathbf{k}_2, \mathbf{r})$ に遷移するという2次の遷移確率は

$$X_{c_k, v_k} = \frac{eA_0}{mc} \frac{\sqrt{n_q}}{\sqrt{N}} \left\{ \sum_{\alpha} \frac{\langle c\mathbf{k}_2 | V_p(\mathbf{q}, \mathbf{r}) | \alpha\mathbf{k}_1 \rangle \langle \alpha\mathbf{k}_1 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | v\mathbf{k}_1 \rangle}{E_v(\mathbf{k}_1) - E_{\alpha}(\mathbf{k}_1) + \hbar\omega_q} + \sum_{\beta} \frac{\langle c\mathbf{k}_2 | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \beta\mathbf{k}_2 \rangle \langle \beta\mathbf{k}_2 | V_p(\mathbf{q}, \mathbf{r}) | v\mathbf{k}_1 \rangle}{E_v(\mathbf{k}_1) - E_{\beta}(\mathbf{k}_2) + \hbar\omega_q} \right\} \quad (13 \cdot 4)$$

となる。ただし、 n_q はフォノンの占有因子で $n_q = 1 / \{\exp(\hbar\omega_q / k_B T) - 1\}$ である。式(13・4)の $\{ \}$ 内第一項が意味するところは、状態 $|v\mathbf{k}_1\rangle$ が光との相互作用によって仮想状態 $|\alpha\mathbf{k}_1\rangle$ に遷移し、更にフォノンの摂動によって波数 \mathbf{q} だけの運動量を受け、状態 $|c\mathbf{k}_2\rangle$ に遷移するという過程である。同様に第2項目は、フォノンの摂動により $|v\mathbf{k}_1\rangle$ が仮想状態 $|\beta\mathbf{k}_2\rangle$ に移り、更に光との相互作用によって $|c\mathbf{k}_2\rangle$ に遷移する過程を表す。和はすべての仮想的なバンド状態への遷移のチャンネルを含んでいることを表す。これらの過程における運動量とエネルギーの保存則は

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{k}_2 &= \mathbf{k}_1 \pm \mathbf{q} \\ E_c(\mathbf{k}_2) - E_v(\mathbf{k}_1) &= \hbar\omega \pm \hbar\omega_q \end{aligned} \right\} \quad (13 \cdot 5)$$

となる。式(3・14)より、状態 $|v\mathbf{k}_1\rangle$ から状態 $|c\mathbf{k}_2\rangle$ への単位時間当たりの2次の遷移確率は

$$W_{cv} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 n_q |C|^2 \frac{1}{\sqrt{N}} \delta(E_c(\mathbf{k}_2) - E_v(\mathbf{k}_1) - \hbar\omega - \hbar\omega_q) \quad (13 \cdot 6)$$

となる。ただし、式(3・14)における $\{ \}$ 中の量は $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ がバンド端の波数である限り、これらにほとんどよらないので C とおいた。 $\hbar\omega$ のエネルギーをもつ光子が関与する単位時間当たりの遷移の総数は、価電子帯と伝導帯のすべての状態を足し合わせることににより得られ、

$$W_{cv}^{\text{all}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 n_q |C|^2 2\Omega \iint \frac{d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2}{(2\pi)^3 (2\pi)^3} \delta(E_c(\mathbf{k}_2) - E_v(\mathbf{k}_1) - \hbar\omega - k_B \Theta) \quad (13 \cdot 7)$$

と表される。ただし、 Ω は単位胞体積、また $\hbar\omega_q$ を $k_B \Theta$ で表し、スピン縮重度を考慮している。この式より式(12・12)で求めたのと同様に吸収係数が得られる。またそのスペクトルのエネルギー依存性は間接遷移に関する状態密度

$$J_{cv}^{\text{indirect}} = \iint \frac{d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2}{(2\pi)^3 (2\pi)^3} \delta(E_c(\mathbf{k}_2) - E_v(\mathbf{k}_1) - \hbar\omega - k_B \Theta) \quad (13 \cdot 8)$$

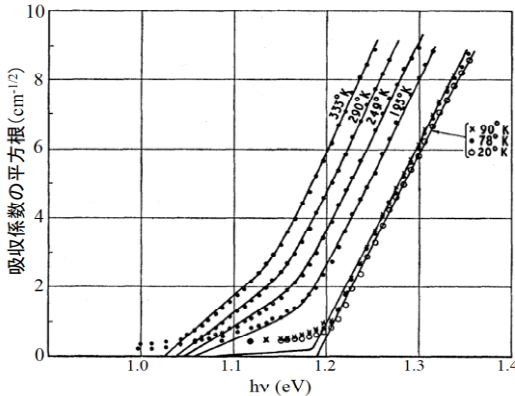
で決定される。球対称なエネルギーバンドを仮定すると、式(3・18)の積分を解析的に実行でき、以下の具体的表式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} n_q &= \frac{1}{\exp(\Theta/T) - 1} \\ n_q + 1 &= \frac{1}{1 - \exp(-\Theta/T)} \end{aligned} \right\} \quad (13\cdot9)$$

この結果を考慮すると、間接遷移の吸収係数に関して以下の温度依存性の法則が得られる。すなわち、

$$\alpha(\omega) \propto \left\{ \frac{(\hbar\omega - E_G + k_B\Theta)^2}{\exp(\Theta/T) - 1} + \frac{(\hbar\omega - E_G - k_B\Theta)^2}{1 - \exp(-\Theta/T)} \right\} \quad (13\cdot10)$$

ただし、{ } 内の第一項は $\hbar\omega > E_G - k_B\Theta$ のときのみ存在し、エネルギー $k_B\Theta$ のフォノン一つ消滅させる光吸収を表している。第二項は $\hbar\omega > E_G + k_B\Theta$ のときのみ存在し、エネルギー $k_B\Theta$ のフォノン一つの生成をとまう光吸収を表している。図 13・3 は吸収係数の平方根を光子エネルギーの関数としてプロットした典型的なグラフで、式(13・10)で表される温度依存性を反映している。



点は実験結果。実線は式(3・20)による

図 1・21 Siの間接遷移 (参考文献5 参照)

■参考文献

- 1) 工藤恵栄, “光物性の基礎(改訂2版),” オーム社, 1990.
- 2) Peter Y. Yu and Manuel Cardona, “Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties,” Springer-Verlag, 1996.
- 3) G. Grosso and G. P. Parravicini, “Solid State Physics,” Academic Press, New York, 2000.
- 4) D. Brust, “Electric Spectra of Crystalline Germanium and Silicon,” Physical Review, vol.134, A1337, 1964.
- 5) G. G. Macfarlane and V. Roberts, “Infrared Absorption of Silicon Near the Lattice Edge,” Physical Review, vol.98, 1865, 1955.

■9群 - 3編 - 1章

1-14 励起子

(執筆者：中山正昭) [2010年6月受領]

1-14-1 自由励起子

励起子 (Exciton) とは、伝導帯の電子と価電子帯の正孔がクーロン引力によって束縛された準粒子であり、半導体の様々な光機能性に寄与する。励起子は、ワニエ (Wannier) 型とフレンケル (Frenkel) 型の2種類に分類される。ワニエ型励起子 (Wannier-type Exciton) は、図 1・22 に示しているように、電子・正孔対が結晶空間の中で、ある程度の広がりをもっている状態であり (その広がりを有効ボーア半径 (Effective Bohr Radius) と呼ぶ)、水素原子型エネルギー系列のエネルギー状態を有している。半導体の励起子は、一般的にワニエ型である。フレンケル型励起子 (Frenkel-type Exciton) は、結晶の単位胞の中に励起子が閉じ込められた状態であり、分子性結晶 (有機半導体) の励起子はその典型例である。以下では、ワニエ型励起子を対象に解説を進める。

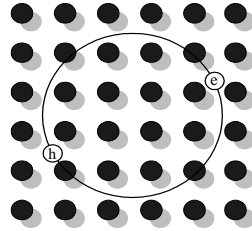


図 1・22 ワニエ型励起子の概略図

励起子の固有状態を記述するシュレーディンガー方程式は、基本的には、陽子 (+e) と電子 (-e) がクーロン相互作用している水素原子の場合と類似であり (学部の量子力学で学ぶ)、以下の式で与えられる。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \right) \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}), \quad \varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (14.1)$$

ここで、 $\mu = 1/(1/m_e + 1/m_h)$ が電子・正孔換算有効質量、 ϵ が物質の比誘電率、 $R_{nl}(r)$ が動径波動関数、 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ が球面調和関数を意味している。励起子の固有状態は、水素原子と同様に、主量子数 n を基準として、1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, …, ∞ (連続状態) に記述できる。ここで、光 (厳密には 1 光子) と相互作用できるのは、波動関数の対称性から 1s, 2s, 3s という s 状態のみであることを知っておく必要がある。したがって、以下では、s 状態に限って議論を展開する。励起子束縛エネルギー (E_b : 有効リードベルグエネルギー (Effective Rydberg Energy) とも呼ぶ) と有効ボーア半径 (a_B^*) は、式 (14.1) から以下のように導出できる (水素原子と類似した形式)。

$$E_b(n) = 13.6 \frac{1}{\epsilon^2} \frac{\mu}{m_0} \frac{1}{n^2} \text{ (eV)}, \quad a_B^* = 0.053\epsilon \frac{m_0}{\mu} \text{ (nm)} \quad (14.2)$$

ここで、式 (14.2) の 13.6 eV は水素原子リードベルグエネルギー、0.053 nm は水素原子ボー

表 1・3 いくつかの半導体の励起子束縛エネルギーと有効ボーア半径

半導体	E_b (meV)	a_B^* (nm)	半導体	E_b (meV)	a_B^* (nm)
GaSb	1.9	23	CdS	28	2.7
GaAs	4.5	14	ZnS	38	2.2
GaN	24	2.8	ZnO	59	1.4

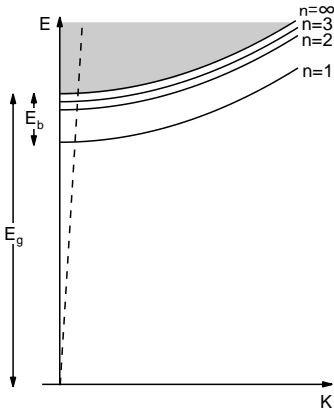


図 1-23 励起子分散関係の概略図。波線は光の分散を概略的に示している。

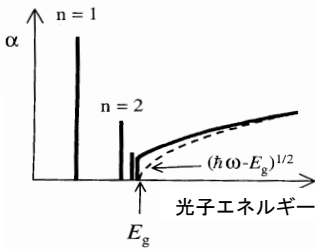


図 1-24 励起子吸収スペクトルの概略図

ア半径である。式(14-2)から、半導体の誘電率、電子・正孔換算質量が E_b と a_B^* を決定する主要因であることが分かる。表 1-3 に、いくつかの半導体の励起子束縛エネルギーと有効ボーア半径を示す。なお、 E_b の値は文献 1) から引用し、 a_B^* の値は式(14-2)に基づいて計算した。

上で述べたことは、励起子の内部エネルギーについてであるが、これに加えて、励起子が結晶空間を自由に動き回ることができること、すなわち、並進運動を考慮しなければならない。励起子の並進運動エネルギー(励起子波数ベクトル \mathbf{K} に関する励起子エネルギー分散: 励起子バンド)を考慮した励起子のエネルギーは、以下の式で与えられる。

$$E_n(\mathbf{K}) = E_g - \frac{1}{n^2} E_b + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} \quad (14.3)$$

ここで、 M は励起子並進質量 ($M = m_e + m_h$) である。式(14-3)を概略的に表したのが、図 1-23 である。図中の破線は、光の分散を概略的に示している。図 1-23 は以下のことを示している。なお、しばしば励起子準位(レベル)という言葉が使われるが、上記のように励起子状態はあくまでもバンド分散を有しているの、そのような表現は厳密には正しくない。

(1) 励起子エネルギーは、バンドギャップエネルギー (E_g) よりも励起子束縛エネルギーだけ低い

エネルギー状態である。すなわち、励起子は、光学スペクトルにおいて、最も顕著なもととして観測される。

(2) $n = \infty$ の連続状態(水素原子ではイオン化状態)が電子・正孔の非束縛状態(自由キャリア状態)に対応し、その下端エネルギーが E_g に相当する。

(3) 波線で示した光の分散関係と励起子エネルギー分散の交わるところで(エネルギーと運動量が保存する条件で)、光と励起子の相互作用(反射, 吸収, 発光)が生じる。これを吸収係数の観点から概略的に示したのが、図 1-24 である。励起子状態は、図 1-23 から明らかのように、準位ではなくバンドであるが、上で述べたことから分かるように、吸収スペクトルは、光との相互作用の原理からピーク構造となる。なお、反射, 発光スペクトルでも同様である。励起子吸収スペクトルにおいて、 E_g 以上の連続状態では、光と励起子バンドは連続的に交わるために、通常バンド間遷移の吸収スペクトルと類似した連続スペクトルとなる。ただし、 E_g 近傍では、吸収が状態密度の関数よりも増強する。これは、連続状態においても電子・正孔間のクーロン相関が残っているためであり、ゾンマーフェルト因子、もしくは、エリオットステップと呼ばれる²⁾。

1-14-2 束縛励起子

結晶には完全なものではなく、格子欠陥や不純物が必ず存在する。自由励起子は、そのような格子欠陥や不純物と相互作用し、自由励起子よりもエネルギーが低い束縛励起子 (Bound Exciton) が形成される。最も典型的な束縛状態の対象は、中性アクセプタ (A^0)、中性ドナー (D^0)、イオン化ドナー (D^+) であり、それらによる束縛励起子を、 A^0X 、 D^0X 、 D^+X と一般的に表現する (X は励起子を意味する)。また、 A^0X 、 D^0X 、 D^+X をそれぞれ I_1 、 I_2 、 I_3 束縛励起子と呼ぶこともある。なお、イオン化アクセプタに対する束縛励起子は、一般的に存在しない³⁾。これは、正孔の有効質量が電子・正孔換算有効質量よりも通常は非常に重いために、中性アクセプタと自由電子の状態が、束縛励起子よりもエネルギー的に安定であるためである³⁾。束縛励起子の束縛エネルギーは、数 meV ~ 数 10 meV 程度となる。

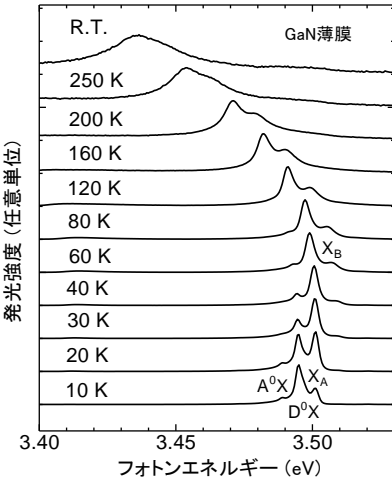


図 1-25 MOVPE 成長 GaN 薄膜の発光スペクトルの温度依存性

束縛励起子は、状態密度が小さいために吸収や反射スペクトルで観測されることはほとんどなく、発光スペクトルにおいて明確に観測される。束縛励起子発光は、自由励起子発光よりも束縛エネルギーだけ低いエネルギー位置に観測される。結晶性がよくない場合は、束縛励起子発光の強度が、自由励起子発光の強度よりも圧倒的に大きくなる。なお、束縛励起子発光は、極低温で顕著に観測され、温度上昇にともなって束縛状態の解離が生じて発光が消光する。図 1-25 に、MOVPE 成長 GaN 薄膜の発光スペクトルの温度依存性を示している。ここで、 X_A が A 自由励起子発光、 X_B が B 自由励起子発光であり (温度上昇にともない、熱分布により出現する)、 X_A の低エネルギー側に観測される D^0X と A^0X が束縛励起子発光である。図から、束縛励起子発光は、60 K 近傍で熱的解離のために消失していることが分かる。

■参考文献

- 1) O. Madelung, "Semiconductors: Data Handbook," Springer, Berlin, 2004.
- 2) R. J. Elliott, "Intensity of optical absorption by excitons," Phys. Rev. vol.108, pp.1384-1389, 1957.
- 3) C. F. Kligshirn, "Semiconductor optics 3rd edition," Springer, Berlin, p.243 and p.351, 2007.

■9群 - 3編 - 1章

1-15 不純物光学遷移

(執筆者: 藤原康文) [2010年6月受領]

半導体において、輻射再結合として観測される様々な光学遷移は、(a)バンド間光学遷移、(b)バンド-不純物準位間光学遷移、(c)不純物準位間光学遷移に分けられる。本節では不純物の関与した(b)バンド-不純物準位間光学遷移と(c)不純物準位間光学遷移について述べる。また、3d遷移金属イオンや希土類元素イオンにおいて生じる内殻遷移についてもふれる。

1-15-1 バンド-不純物準位間光学遷移

バンド-不純物準位間光学遷移は、伝導帯あるいは価電子帯と、禁制帯中に形成される不純物に起因する準位間の電子遷移である。例えば、伝導帯の電子がアクセプタ準位にある正孔と再結合することにより生じる発光や、ドナーにある電子が価電子帯の正孔と再結合することにより生じる発光がそれに相当する。この場合、発光スペクトルは

$$I(h\nu) \propto (h\nu - E_g + E_i)^{1/2} \exp\left(-\frac{h\nu - E_g + E_i}{kT}\right) \quad (15\cdot 1)$$

で表される。ここで、 E_i はアクセプタ準位あるいはドナー準位のイオン化エネルギーである。したがって、発光スペクトル形状を解析することにより、不純物準位の伝導帯あるいは価電子帯に対するエネルギー深さを求めることができる。

半導体では結晶欠陥に起因する深い準位を積極的に利用する場合がある。例えば、GaAsでは禁制帯の真ん中付近に形成されるEL2と呼ばれる準位を用いて半絶縁性基板が作製されている。このような深い準位もPL法により調べることができる¹⁾。

1-15-2 不純物準位間光学遷移

不純物準位間光学遷移の例として、ドナーに束縛された電子とアクセプタに束縛された正孔の再結合により生じる発光(ドナー-アクセプタ対発光)がある。再結合により形成されたイオン化したドナーとイオン化したアクセプタの間にはクーロン相互作用が働き、その結果として系のポテンシャルが $1/(4\pi\epsilon r)$ だけ減少する。その効果を取り入れると、発光エネルギーは次式で与えられる。

$$h\nu = E_g - (E_a + E_d) + \frac{1}{4\pi\epsilon r} \quad (15\cdot 2)$$

ここで、 E_a 、 E_d はアクセプタあるいはドナーのイオン化エネルギー、 r はイオン化したドナーとアクセプタの実空間での距離を表す。

イオン化したドナーとアクセプタの距離は励起光強度に依存し、励起光強度の増加とともに減少する。このことは発光エネルギーの高エネルギー側へのシフトとして観測される。一方、発光の時間分解測定(励起終了後の発光特性の時間変化を調べる測定法)においては、距離の近いドナー-アクセプタ対が優先的に発光に寄与するため、時間の経過とともに発光エネルギーが低エネルギー側にシフトする。このような発光の特徴は、観測した発光がドナー-アクセプタ対発光によるものか否かを判断する指標として用いられる。図1-25に、GaPで観

測される Si(アクセプタ)-S(ドナー)対,あるいは Si(アクセプタ)-Te(ドナー)対に起因するドナー-アクセプタ対発光を示す²⁾. Si, S 及び Te がともに GaP 結晶の P 格子点を置換するため,ドナーとアクセプタの距離は離散的な値を取ることを反映して複数の鋭い発光線が観測される.

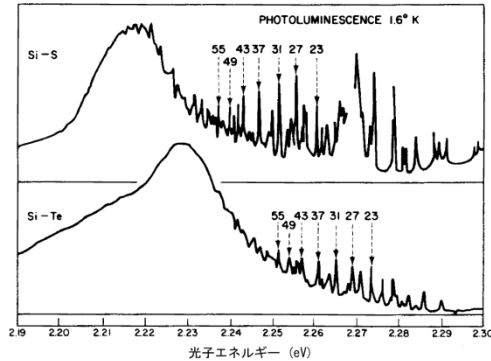


図 1・25 GaP で観測される Si-S, Si-Te に起因するドナー-アクセプタ対発光
Si, S, Te が P 格子点を置換することを反映して, 離散的な発光線が観測される.

1-15-3 内殻遷移

ドナー-アクセプタ対発光とは異なる機構による不純物光学遷移として原子準位間の発光(原子内の内殻遷移による発光)がある.

3d 遷移金属の一部を半導体,特に III-V 族半導体に添加すると,禁制帯中に深い準位を形成し,残留不純物から供給される伝導帯の電子あるいは価電子帯の正孔に対する捕獲中心として働く.この補償不純物としての性質は半絶縁性基板を作る方法の一つとしてすでに実用化されており, GaAs 中の Cr や InP 中の Fe がその捕獲中心として広く用いられている.

GaAs において 3d 遷移金属は比較的良く調べられており, Ga 格子点を占有し,深いアクセプタ準位を形成することが知られている. Ga 格子点を置換した遷移金属は 3 価のイオンのときが電氣的に中性な状態であるが,浅いアクセプタ不純物とは異なり,捕獲したキャリアを直接 3d 殻に束縛するために,その価電子状態は捕獲されるキャリアの数や種類に応じて変化し,ときには多くの価電子状態が同時に存在する.更には,遷移金属は結晶中のほかの不純物や欠陥と容易に複合体を形成する.

低温において一連の 3d 遷移金属を含む GaAs の PL 測定を行うと,近赤外領域に特有の発光が観測される.それらを発光機構に基づいて分類すると,遷移金属イオン内の内殻遷移による発光と遷移金属を浅いアクセプタとするドナー-アクセプタ対発光に大別される.内殻遷移による発光は不完全 d 殻をもつ遷移金属イオン特有のもので,結晶場を受けて分裂したエネルギー準位間の光学遷移に起因しており,その線幅は非常に鋭く(約 0.1 meV 程度),観測されるエネルギー位置は関与する遷移金属イオンにより異なる.また,それは注目している遷移金属イオンがどのような結晶場に置かれているかにより,更に細分化される.一般に, Ga 格子点を置換した遷移金属は T_d 対称場を受けているが,その近傍にほかの不純物や欠陥

が存在する場合（この場合、複合体を形成すると呼ぶ）受ける結晶場の対称性が低くなり、エネルギー準位に更に分裂が生じる。したがって、後者の場合、観測される鋭い発光線の数は多く、そのピークエネルギー位置は遷移金属イオンの近傍に存在する不純物や欠陥により異なる³⁾。

遷移金属による発光を調べることにより、どのような情報が得られるか。まず、観測される発光のピークエネルギー位置より、試料中にどのような遷移金属が含まれているかを知ることが容易である。また、発光強度より、その濃度についてもある程度情報を得ることができる。一方、発光中心が複合体であることを利用することにより、遷移金属と複合体を形成する不純物や欠陥の評価が可能となる。また、内殻遷移による発光は、寄与している

イオンのエネルギー準位の縮重度が高いため、周りの結晶場の変化に対して非常に敏感である。したがって、発光スペクトル形状の解析より、高感度な残留ひずみ評価が可能である。

固体中に不純物として希土類元素を添加すると、3 価のイオンとして結晶に取り込まれ、4f 殻内遷移に起因する特有の発光を示す。4f 軌道はキセノン閉殻を形成する $5s^2$, $5p^6$ の内側にあるため、3d 遷移金属の場合と異なり結晶場の影響を受けにくく、結晶中での 4f 電子状態は自由イオンの状態に極めて近い。したがって、その発光は母体の種類に大きく左右されず、各元素に特有の波長で、鋭くかつ温度依存性が極めて小さいという特徴を有する。今日、そのような希土類元素特有の発光特性を、半導体を母体として実現し、新規光デバイスに応用しようとする試みが精力的に行われている^{4),5)}。

図 1・26 に Er 添加 GaAs における Er 発光スペクトルを示す。この Er 発光は Er^{3+} イオン内の 11 個の 4f 電子が関係する内殻遷移に起因しており、低温でのスペクトル形状は Er イオンが置かれる結晶場に依存する基底準位のエネルギー分裂を反映している。Er 添加時に成長雰囲気酸素を共添加することにより、Er 発光スペクトルが単純化し、その発光強度が 2 桁程度増大することが分かる。このことは、Er, O 共添加により Er 原子周辺局所構造が Er-2O 配置に単一化された結果であり、不純物ドーピング時の不純物原子周辺局所構造制御の重要性を示唆している。また、最近では GaN に添加された Eu^{3+} イオンの内殻遷移を有効に活用した赤色発光ダイオードが報告されている⁶⁾。

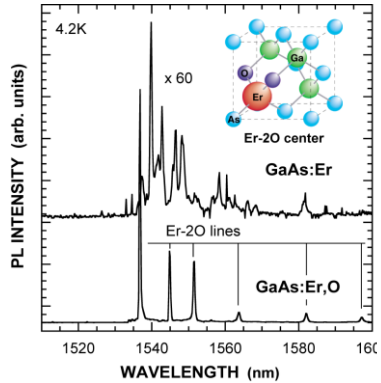


図 1・26 GaAs における Er 発光スペクトルへの O 添加効果

■参考文献

- 1) 田島道夫, 応用物理, vol.57, p.2, 1988.
- 2) D. G. Thomas, M. Gershenson and F. A. Trumbore, Phys. Rev., vol.133, p.A269, 1964.
- 3) 藤原康文, 西野種夫, 濱川圭弘, 応用物理, vol.54, p.1202, 1985.
- 4) 藤原康文, 小泉 淳, 竹田慶和, 応用物理, vol.73, p.224, 2004.
- 5) 藤原康文, 西川 敦, 寺井慶和, 応用物理, vol.79, p.25, 2010.
- 6) A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, and Y. Fujiwara, Appl. Phys. Exp., vol.2, 071004, 2009.

■9群 - 3編 - 1章

1-16 等電子トラップ

(執筆者：喜多 隆) [2010年6月受領]

結晶を構成する原子と同じ価電子配置の不純物原子を母体となる結晶に添加すると、不純物に束縛された励起子に起因するエネルギー準位が母体結晶のバンドギャップ内に現れる。実空間で不純物の周りに強く局在した電子状態は波数空間で広がり、その結果、間接遷移型半導体でも直遷移型半導体のように輻射再結合確率を増大させることができる。本節では、等電子トラップができる物理的メカニズムとその特徴を述べる。

1-16-1 等電子トラップの形成

結晶に添加する不純物原子の価電子配置が同じであれば余剰のキャリアを生成せず、電気的には中性である。この不純物として電気陰性度が大きく、最外殻電子エネルギーの小さな原子を選択すれば、注入された電子はたちまちにして不純物に捕らえられ、束縛される。このような母体結晶と不純物原子の組合せは、表 1・4 にまとめた元素の電気陰性度と最外殻電子エネルギーを参照すれば予想できる¹⁾。例えば、よく知られているのは GaP 結晶中の N 原子である²⁾。P 原子と価電子配置が同じ N 原子を希薄に添加することによって等電子トラップを形成する。表を見てみよう。N 原子の電気陰性度は P 原子に比べておおよそ 2 倍程度ある。また、結合に寄与する最外殻電子エネルギーも低いので大きな電気陰性度で引きつけられた電子は N 原子周辺に強く拘束されることになる。ここで重要なことは電子を取らえるポテンシャルがドナー不純物の場合のようなクーロンポテンシャルではなく、不純物原子の極近傍だけに働く短距離ポテンシャルであるということである。このような価電子配置の等し

表 1・4 元素の電気陰性度と最外殻電子エネルギー¹⁾

		Li	Be	B	C	N	O	F
電気陰性度		1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	3.50	4.00
最外殻電子 エネルギー	2s	-5.48	-8.18	-12.54	-17.52	-23.04	-29.14	-35.80
	2p		-4.14	-6.64	-8.97	-11.47	-14.13	-16.99
		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
電気陰性度		0.72	0.95	1.18	1.41	1.64	1.87	2.10
最外殻電子 エネルギー	3s	-5.13	-6.86	-10.11	-13.55	-17.10	-20.80	-24.63
	3p		-2.99	-4.86	-6.52	-8.33	-10.27	-12.31
		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
電気陰性度		0.79	0.91	1.13	1.35	1.57	1.79	2.01
最外殻電子 エネルギー	3d	-10.08	-17.06	-27.66	-39.19	-51.84	-65.55	-80.34
	4s	-6.92	-8.40	-11.37	-14.38	-17.33	-20.32	-23.35
	4p	-1.83	-3.38	-4.90	-6.36	-7.91	-9.53	-11.20

い不純物原子に束縛された電子捕獲準位を等電子トラップと呼ぶ。同じ考え方で、表を眺めると、周期律表の2行目に現れる原子が同じように大きな電気陰性度と低い最外殻電子エネルギーを有している。すなわち、これら原子を不純物として半導体結晶に添加すれば等電子トラップを容易に形成できる。

1-16-2 等電子トラップを利用した発光ダイオード

先に例としてあげたGaPは伝導バンドのX点が底となる間接遷移型半導体であるが、N原子に束縛された電子はクーロン相互作用により正孔を捕らえ、束縛励起子を形成することができる。電子の波動関数はN原子に強く束縛されることによって波数空間では不確定原理によって $k = 0$ の Γ 点近傍まで広がっているため、直接遷移型半導体のように輻射再結合確率を増大させることができる(図1・27)。GaP結晶中N等電子トラップに束縛された励起子の再結合発光は565nmにピークをもち、これを利用した緑色の発光ダイオードが作製されている。

GaAs_{1-x}P_xにN原子を添加した系ではGaPモル分率 x を制御することによって、緑色から赤色にかけて発光波長を制御できる。また、N添加GaAs_{1-x}P_xではレーザー発振も確認されている。これ以外にも、GaP中のZn-O対、Cd-O対、Mg-O対、S-Ge対などの等電子トラップや、GaP系以外では、GaAs、AlGaAs、AlAs、Ga_{0.5}In_{0.5}P結晶中のN等電子トラップなどが報告されている。

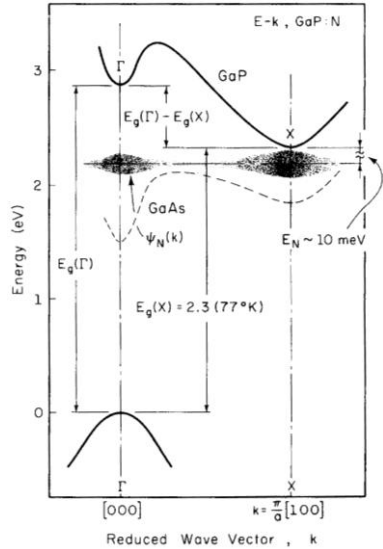


図1・27 GaP結晶中のN等電子トラップのエネルギー準位³⁾

1-16-3 最近の等電子トラップの応用

等電子トラップは分散のない準位を形成するので、エネルギー的に近い母体結晶のバンドと相互作用することによって母体バンド構造そのものに影響し、バンドギャップが変化する。具体的にはGaAs中のN等電子トラップによるバンド端の変化が知られている⁴⁾。一方、不純物原子周辺に強く束縛した励起子を量子ドットとして扱えば、エネルギー状態のそろった量子ドットを実現することができ、量子情報デバイスの担い手となる光子源としての応用も可能となる⁵⁾。

■参考文献

- 1) J. C. Phillips (小松原毅一訳)，“半導体結晶論，”吉岡書店。
- 2) D. G. Thomas and J. J. Hopfield, Phys. Rev. no.150, p.680, 1966.
- 3) N. Holonyak, Jr., J. C. Campbell, and M. H. Lee, J. T. Verdeyen and W. L. Johnson, M. G. Craford and D. Finn, J. Appl. Phys. vol.44, p.5517, 1973.
- 4) J. Endicott, A. Patané, J. Ibáñez, L. Eaves, M. Bissiri, M. Hopkinson, R. Airey, and G. Hill, Phys. Rev. Lett., vol.91, p.126802, 2003.
- 5) M. Ikezawa, Y. Sakuma, and Y. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. vol.46, p.L871, 2007.

■9群 - 3編 - 1章

1-17 非輻射遷移

(執筆: 白方 祥) [2010年6月受領]

半導体からの発光は励起されたキャリアの輻射再結合によるが、一方で光の放出をとまなわない非輻射再結合がある。非輻射遷移の過程は不明瞭であり、光子の放出を行わないすべての過程を総称している。輻射遷移と非輻射遷移は競合過程であるため、発光効率ηは輻射遷移の寿命τRと非輻射遷移の寿命τNRを用いてη=(1/τR)/(1/τR+1/τNR)と表される。発光効率ηは輻射遷移の速度1/τRに比べて非輻射遷移の速度1/τNRが大きくなれば低下する。

半導体の発光は主に、(i)電子・正孔の再結合、(ii)局在発光中心における電子遷移、で生じるものに分類される。これらの輻射遷移と競合する非輻射遷移は両者と異なるとらえ方がされる。

非輻射遷移には、エネルギーを結晶の格子振動に与える再結合過程(格子への熱的緩和)、再結合の際にエネルギーをほかの電子を励起することにより失うオージェ効果や表面再結合があげられる。不純物・格子欠陥や、これらの複合体が非発光再結合中心を形成することがある。これらがつくる深い準位は波動関数の局在のために格子との相互作用が強い。キャリアの捕獲・放出過程は、エネルギーがフォノンの放出で消費されるため、非発光過程である。

また、半導体中の遷移金属や希土類不純物の発光では、バンド間励起で生成されたキャリアは、エネルギー伝達過程を経て発光中心の励起準位に輸送され、光学遷移により発光が生じる。母体の電子準位は1電子描像であるが、発光中心は原子の多電子系の多重項に由来する準位である。エネルギー伝達及び緩和過程には非輻射遷移が関与している。

1-17-1 オージェ再結合¹⁾

キャリアの再結合によって放出されたエネルギーがフォトンを出さず直接ほかのキャリアの励起により消費される非輻射過程はオージェ再結合と呼ばれている。オージェ再結合には遷移の種類とキャリア濃度により多くの再結合過程が存在する。代表的な過程であるバンド間オージェ過程を図1・28に示す。同図(i)に示すように伝導帯の電子Aが価電子帯の正孔A'と再結合するときに放出されるエネルギーが光子の放出をとまわずに直接に伝導帯のほかの電子Bと与えられ、電子Bが伝導帯の高い準位B'に励起される。このため、電子と正孔の再結合に際してフォトンの放出はない。また、同図(ii)に示すように価電子帯の正孔が高い準位に励起されることもある。不純物を含む半導体では、不純物準位のキャリアの再結合により、ほかの不純物準位のキャリアやバンド中のキャリアの励起が生じるオージェ過程が多数存在する。

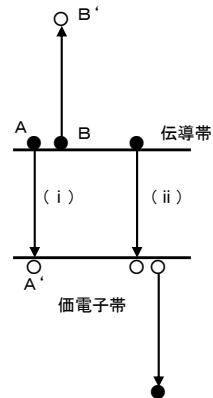


図 1・28 バンド間オージェ再結合過程

キャリア間の相互作用に強く依存した過程は、キャリア密度に強く依存する。ここで、オージェ再結合の寿命は、キャリア濃度の関数として求められており¹⁾、キャリア濃度の大きい半導体や高注入のデバイスでオージェ過程の影響が大きい。真性キャリア濃度の大きいInAsなどのナローギャップ半導体ではオージェ再結合が顕著である。また、温度上昇にとまなないキャリア濃度が増

加するため InSb のようなナローギャップ半導体ではオージェ過程に強い温度依存性が認められる。これに対しワイドギャップ半導体では、オージェ過程は不純物添加によるキャリア濃度に依存し、特に縮退半導体では重要な過程である。半導体レーザーでは、オージェ効果はしきい値電流密度上昇の原因となる。集光型太陽電池のように過剰キャリア濃度が大きいデバイスでは、オージェ過程による再結合寿命が過剰キャリア濃度の逆数の2乗に比例して小さくなるため、オージェ効果が動作に影響を与える。

1-17-2 多重フォノン過程

非輻射遷移で余るエネルギーをフォノン放出により補償する過程を多重フォノン過程と呼ばれている。この過程には多くの種類がある。ルミネッセンスの強度が温度上昇にともない減少する現象が発光の温度消光として知られているが、原因が温度上昇にともなう励起電子の格子への緩和(フォノン放出)による非輻射過程の増大によると考えられている。深い局在準位をつくる非輻射再結合中心への電子捕獲過程や、複数の近接した準位間のエネルギー緩和過程においても多重フォノンの放出により非輻射遷移が生じる。

フォノン放出による発光の温度消光を説明するために、局在した発光中心を考える。この場合、非輻射過程では多数のフォノンを放出してエネルギーが消費される。この説明には配位座標モデル(Configurational Coordinate Model)が用いられる²⁾。結晶中の電子と発光中心の原子核の運動を比べると電子の運動は非常に早い。原子核のそれぞれの位置に電子の定常軌道が存在し、原子核はその電子状態のエネルギーによるポテンシャルの中で振動している。配位座標は、電子状態についてこのポテンシャル(断熱ポテンシャル)を発光中心の原子位置に対して示したものである。図1-29にその一例を示す。発光中心の基底状態は配位座標 r_A で極小値を、励起状態は r_B で極小値をもち、断熱ポテンシャルは点Cで交差するものと仮定する。A点からA'の上向きの矢印は発光中心の光励起を示す。励起状態のA'の電子はフォノンを放出して励起状態の最もエネルギーの低いB'点に状態を変える。輻射遷移はB点からB'点への遷移で生じる(下向き矢印)。ここで遷移確率はEinsteinの自然放出確率A(EinsteinのA係数)である。ここでB'点と断熱ポテンシャルの交点Cのエネルギー差を ΔE とする。温度Tが上昇すれば、発光中心の熱振動により、B'点の電子がC点へ状態を変える頻度が確率 $s \cdot \exp(-\Delta E/kT)$ で増加する。ここでsは頻度係数(Frequency Factor)と呼ばれ、温度に依存しない。C点の状態まで達した電子は基底状態の断熱ポテンシャルに沿って、フォノンを放出しながら(非輻射)A点に到達する。したがって発光効率 η は、発光強度は輻射遷移確率Aと非輻射遷移確率 $s \cdot \exp(-\Delta E/kT)$ を用いて、

$$\eta = 1 / (1 + s/A \cdot \exp(-\Delta E/kT))$$

と表される。高温では分母の1が無視できるため

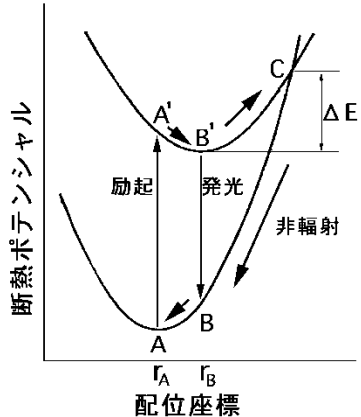


図1-29 発光中心の配位座標モデル

温度上昇にともない発光強度は急激に減少する。

この配位座標モデルでは、 $A' \rightarrow B'$ 、 $C \rightarrow B$ 、及び $B \rightarrow A$ はフォノンの放出過程に $B' \rightarrow C$ はフォノンの吸収過程に対応する。

■参考文献

- 1) J. S. Barkemore, "Semiconductor Statistics," Dover Publications, inc, New York, Chap.6, 1962 and 1987.
- 2) 前田敬二, "ルミネッセンス," 槇書店, p.6, 1963.

■9群 - 3編 - 1章

1-18 金属／半導体接合

(執筆者：外山利彦) [2010年6月受領]

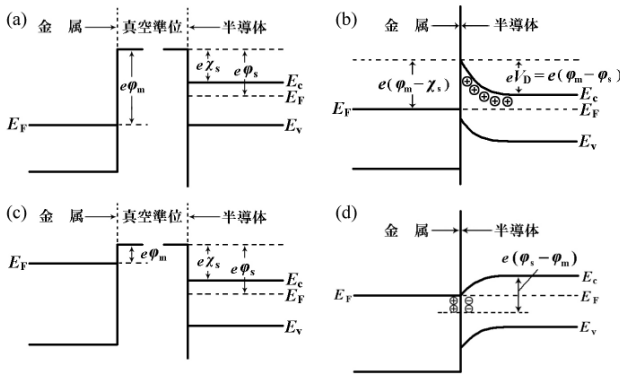
金属と半導体を接触させると、整流性があり、電流が電界に対し非線形的に流れるショットキー接合が現れる場合と、整流性がなく、電流が電界に比例して流れるオーミック接触が現れる場合がある。本節では、ショットキー接合を中心に金属／半導体接合について述べる。

1-18-1 ショットキー接合とオーミック接触

図1・30にn形半導体と金属の接触前後におけるエネルギーバンド図を示す。半導体の電子親和力 χ_s は、伝導帯の底から真空中に電子を真空中に電子を取り出すために必要なエネルギーであり、半導体及び金属の仕事関数 ϕ_s 及び ϕ_m は、フェルミ準位から真空準位へ電子を取り出すために必要なエネルギーである。このとき、金属のフェルミ準位と半導体の伝導帯の底には、電位差 $\phi_m - (\phi_s + \chi_s)$ が存在する。ここで、 $\phi_m > \phi_s > \chi_s$ の場合、半導体中の自由電子は、金属側に流入するため、電子が不足し、正に帯電したイオン化ドナーの空間電荷が現れ、その領域の伝導帯は持ち上がる。半導体と金属のフェルミ準位が一致したとき、熱平衡状態となり、電位障壁（ショットキー障壁）が生じる。この金属／半導体接合をショットキー接合と呼ぶ。障壁高さ（拡散電位） V_D は、金属側から見て、

$$eV_D = e(\phi_m - \chi_s) \tag{18.1}$$

となる。一方、 $\phi_m < \chi_s < \phi_s$ の場合、電位障壁は形成されず、オーミック接触となる。実際の金属／半導体界面でオーミック接触を得るためには、高濃度に不純物を添加した n^+ 領域を挟み、障壁高さを更に低減した金属 / n^+ / n 接合をよく用いる。



(a) (c) 接合形成前, (b) (d) 接合形成後, (a) (b) ショットキー接合, (c) (d) オーミック接触。

図 1・30 金属／半導体接合のエネルギーバンド図

1-18-2 ショットキー接合の空乏層

図1-30(b)に示すように、ショットキー接合において、n形半導体には、イオン化ドナーによる空間電荷層が形成され、電子がほとんど存在しないので、この領域を空乏層と呼ぶ。空乏層幅 W_D は、ドナー濃度 N_D に対して、次のように求められる。ポアソン方程式

$$-\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{eN_D}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (18.2)$$

を $x=0$ で $\phi=0$ 、 $x=W_D$ で $d\phi/dx=0$ の境界条件の下で解くと

$$\phi(x) = \frac{eN_D}{2\epsilon_r \epsilon_0} \left(W_D x - \frac{x^2}{2} \right) \quad (18.3)$$

となる。金属側に正となるバイアス電圧 V を印加すると、 $x=W_D$ で $\phi = V_D - V$ より、

$$W_D = \sqrt{\frac{2\epsilon_r \epsilon_0 (V_D - V)}{eN_D}} \quad (18.4)$$

が得られる。更に、空乏層の単位面積当たりの静電容量 C_T は、

$$C_T = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{W_D} = \sqrt{\frac{e\epsilon_r \epsilon_0 N_D}{2(V_D - V)}} \quad (18.5)$$

となる。したがって、 $1/C_T^2 - V$ 特性は直線となり、傾き $-2/e\epsilon_r \epsilon_0 N_D$ 及び $1/C_T^2 = 0$ における切片から N_D 及び V_D が得られる。

1-18-3 ショットキー接合の整流特性

ショットキー接合の整流特性は、金属からの熱電子放出理論から求められる。半導体から金属へ流れる x 方向の電流密度 $J_{s \rightarrow m}$ は、電子の熱運動の直角座標成分 v_x, v_y, v_z を用いて、

$$J_{s \rightarrow m} = e \iiint v_x f(\mathbf{v}) n v_x dv_y dv_z \quad (18.6)$$

と表される。ここで、分布関数 $f(\mathbf{v})$ として、マックスウェル分布を仮定する。

$$f(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m^*}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m^* v^2}{2\pi k_B T} \right) \quad (18.7)$$

ただし、 n は電子濃度、 m^* は半導体中の電子の有効質量。これを式(18.6)に代入すると

$$J_{s \rightarrow m} = \frac{en(m^*)^{2/3}}{(2\pi k_B T)^{2/3}} \int_{v_{0x}}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{m^* v_x^2}{2\pi k_B T} \right) dv_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^* v_y^2}{2\pi k_B T} \right) dv_y \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^* v_z^2}{2\pi k_B T} \right) dv_z \quad (18.8)$$

となる。 v_x の積分の下限 v_{0x} は、障壁を乗り越え得る最小の速度で

$$\frac{1}{2} m^* v_{0x}^2 = e(V_D - V) \quad (18\cdot9)$$

で決定される。積分の結果、

$$J_{s \rightarrow m} = en \left(\frac{k_B T}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{e(V_D - V)}{k_B T} \right) \quad (18\cdot10)$$

が得られる。電子濃度 n を伝導帯の有効密度 N_C を用いて書き表すと

$$n = N_C \exp \left(- \frac{e(V_D - V)}{k_B T} \right), \quad N_C = 2 \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (18\cdot11)$$

となる。 n と金属側から見た障壁 ϕ_B

$$e\phi_B = eV_D + (E_C - E_F) \quad (18\cdot12)$$

を式(18・10)に代入すると以下ようになる。

$$J_{s \rightarrow m} = A^* T^2 \exp \left(- \frac{e(\phi_B - V)}{k_B T} \right) \quad (18\cdot13)$$

$$A^* = 4\pi e m^* k_B^2 / h^3 \quad (18\cdot14)$$

A^* は、リチャードソン定数と呼ばれ、自由電子 ($m^* = m$) の場合、 $1.2 \times 10^6 \text{ Am}^{-2}\text{K}^{-2}$ となる。

金属から半導体へ流れる電流密度 $J_{m \rightarrow s}$ は、式(18・13)において、 $V=0$ の場合と等しい。

$$J_{s \rightarrow m} = A^* T^2 \exp \left(- \frac{e\phi_B}{k_B T} \right) \quad (18\cdot15)$$

したがって、ショットキー接合における全電流密度 J は、

$$\begin{aligned} J &= J_{s \rightarrow m} - J_{m \rightarrow s} \\ &= A^* T^2 \exp \left(- \frac{e\phi_B}{k_B T} \right) \left[\exp \left(- \frac{eV}{k_B T} \right) - 1 \right] \\ &= J_s \left[\exp \left(- \frac{eV}{k_B T} \right) - 1 \right] \end{aligned} \quad (18\cdot16)$$

となる。p-n 接合でも電流密度は、類似した式で表されるが、p-n 接合では、少数キャリアによる電流が支配的であるのに対し、ショットキー接合では、多数キャリアによる電流が支配的である。その結果、ショットキー障壁ダイオードでは、原理的には、半導体の誘電緩和時間によって決まるような高周波数領域 (約 10^{12} Hz) まで動作が可能となる。

■参考文献

- 1) S. M. Sze and K. K. Ng, "Physics of Semiconductor Devices, 3rd ed.," Wiley, New York, Chap.3, 2007.
- 2) 御子柴宣夫, "半導体の物理(改訂版)," 培風館, 東京, 8章, 1991.

■9 群 - 3 編 - 1 章

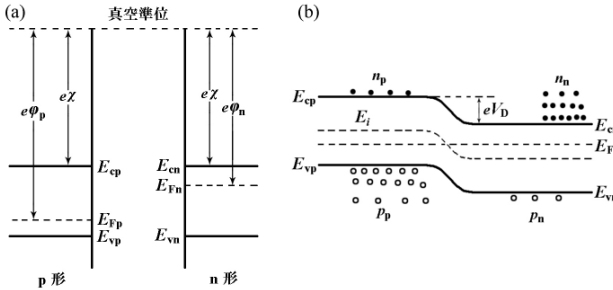
1-19 p-n 接合

(執筆者：外山利彦) [2010 年 6 月受領]

半導体中に p 形と n 形領域が接しているとき、p-n 接合が形成される。p-n 接合は、半導体デバイスの要素概念であり、本節では、ショックレーにより確立された p-n 接合における拡散電流の理論を述べる。

1-19-1 拡散電位

図 1-31(a) に接合形成前の p 形半導体、n 形半導体のエネルギーバンド図を示す。半導体では、仕事関数 ϕ_p 及び ϕ_n は、キャリア密度や伝導タイプで異なる。p 形領域のアクセプタ濃度 N_A と n 形領域のドナー濃度 N_D が、 N_A, N_D ともに空間的に一様に分布し、 $N_A \gg N_D$ となる接合（片側階段型接合）について考える。なお、アクセプタ、ドナーともにすべてイオン化し、正孔を価電子帯に電子を伝導帯に供給し、電気的中性が保たれているとする。



(a) 接合形成前、(b) 接合形成後

図 1-31 p-n 接合のエネルギーバンド図

図 1-31(b) に p-n 接合形成後のエネルギーバンド図を示す。接合部では、電子と正孔の濃度差が生じるので、p 形領域からは、正孔が n 形領域へ拡散する。したがって、接合部付近の n 形領域では、電子が不足し、正に帯電したイオン化ドナーの空間電荷が現れる。逆に p 形領域では、正孔が不足し、負に帯電したイオン化アクセプタの空間電荷が現れる。正負の空間電荷により、遷移領域では、キャリアがほとんど存在しない電気二重層（空乏層）が生じ、その電界により、電子や正孔の拡散を妨げる。熱平衡状態の場合、拡散電流と電界によるドリフト電流が平衡を保つ。このとき、p 形領域のフェルミ準位と n 形領域のフェルミ準位が一致し、遷移領域に空乏層の電界による電位差（拡散電位） V_D が現れる。 V_D は、仕事関数 ϕ_n 及び ϕ_p とバンドギャップ E_g で下記のように表される。

$$eV_D = E_g - e(\phi_n + \phi_p) \tag{19.1}$$

1-19-2 p-n 接合の空乏層幅と空乏層容量

空乏層に外部電圧 V が印加された場合、ポアソン方程式は、

$$\begin{cases} \frac{d^2\varphi_1}{dx^2} = \frac{eN_A}{\varepsilon_r\varepsilon_0} & (x_p \leq x \leq 0) \\ -\frac{d^2\varphi_2}{dx^2} = \frac{eN_D}{\varepsilon_r\varepsilon_0} & (0 \leq x \leq x_n) \end{cases} \quad (19.2)$$

となる。境界条件 $\varphi_1 = 0, d\varphi_1/dx = 0$ ($x = x_p$), $\varphi_1 = V_D - V, d\varphi_2/dx = 0$ ($x = x_n$) を用いて、式(19.2)を積分すると、

$$\begin{cases} \varphi_1(x) = \frac{eN_A(x-x_p)^2}{2\varepsilon_r\varepsilon_0} \\ \varphi_2(x) = (V_D - V) - \frac{eN_D(x_n-x)^2}{2\varepsilon_r\varepsilon_0} \end{cases} \quad (19.3)$$

となる。遷移領域の中央 $x = 0$ で、電位及び電束密度は連続となるので、 $\varphi_1(0) = \varphi_2(0)$, $d\varphi_1(0)/dx = d\varphi_2(0)/dx$ となり、次式が得られる。

$$\begin{cases} \frac{qN_A(-x_p)^2}{2\varepsilon_r\varepsilon_0} = (V_D - V) - \frac{eN_D(x_n)^2}{2\varepsilon_r\varepsilon_0} \\ N_A(-x_p) = N_Dx_n \end{cases} \quad (19.4)$$

これを解くと、 x_p と x_n が求められ、空乏層幅 $W_D = x_n - x_p$ が得られる。 $N_A \gg N_D$ の場合には、

$$W_D = \sqrt{2\varepsilon_r\varepsilon_0(V_D - V)/eN_D} \quad (19.5)$$

で近似され、主に不純物濃度の低い n 形領域に空乏層が広がるのが分かる。

空乏層の単位面積当たりの静電容量は、以下のように表される。

$$C_T = \varepsilon_r\varepsilon_0/W_D = \sqrt{e\varepsilon_r\varepsilon_0N_D/2(V_D - V)} \quad (19.6)$$

1-19-3 電流-電圧特性：ショックレーの式

p 側に正の電圧 V を印加すると、n 側のバンドが eV だけ持ち上がり、n 側の電子が p 側へ、p 側の正孔が n 側へ拡散する。これを少数キャリアの注入と呼ぶ。このときに流れる拡散電流について考察する。まず、図 1-31(b) に示すように、p 側の正孔濃度を p_p 、n 側の正孔濃度を p_n とすると、熱平衡状態では、ボルツマン統計より、

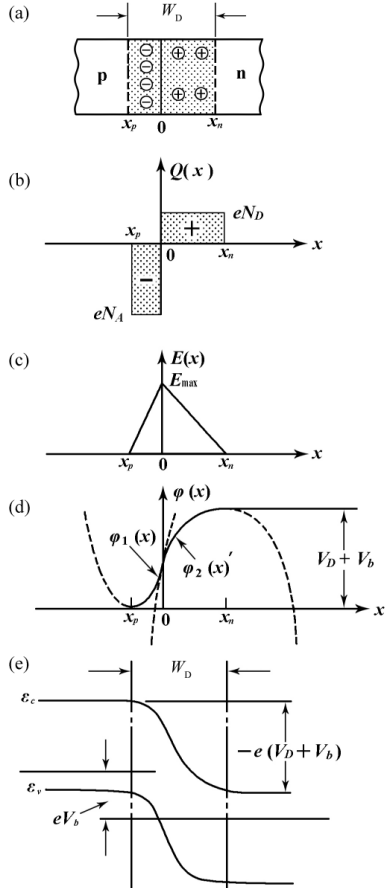


図 1-32 (a) 熱平衡状態における階段型接合、(b) 空間電荷分布、(c) 電界分布、(d) 電位分布、(e) エネルギーバンド図

$$p(x_n) = p_p \exp\left(-\frac{e(V_D - V)}{k_B T}\right) = p_n \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) \quad (19\cdot7)$$

が得られる. $p(x_n) - p_n$ が $x = x_n$ において注入された正孔濃度を表す. 印加電圧は, 空乏層にだけかかり, $x > x_n$ では, 電界は 0 で, 注入された正孔は, 再結合しながら拡散し, $x \gg x_n$ で p_n に近づく.

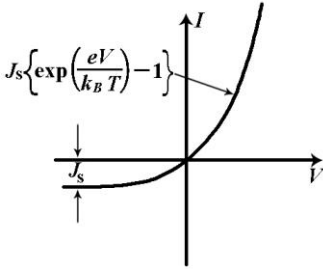


図 1.33 p-n 接合における理想的な電流-電圧特性

定常状態の正孔濃度を定める式は, 正孔の拡散係数 D_e , 平均寿命 τ_h を用いて,

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{p - p_n}{D_h \tau_h} = 0 \quad (19\cdot8)$$

と与えられる. これを境界条件 $p = p_n (x = \infty)$,

$$p = p_n \exp(eV/k_B T) (x = x_n) \text{ で解くと}$$

$$p = p_n \left[\exp(eV/k_B T) - 1 \right] \exp\left[-(x - x_n)/L_h\right] + p_n$$

となる. $x \geq x_n$ における正孔による拡散電流密度 J_h

は, 正孔の拡散距離 L_h を用いて表すと,

$$J_h(x) = -eD_h \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{eD_h p_n}{L_h} \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \exp\left[-\frac{(x - x_n)}{L_h}\right] \quad (19\cdot9)$$

となる. 同様に p 側領域における電子による拡散電流密度 J_e は, p 側領域における電子密度 n_p , 電子の拡散係数 D_e , 拡散距離 L_e より

$$J_e(x) = \frac{eD_e n_p}{L_e} \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \exp\left[-\frac{(x - x_p)}{L_e}\right] \quad (19\cdot10)$$

となる. $L_h, L_e \gg W_D$ であれば, 空乏層中での電子と正孔の再結合は無視できる. このとき, 電流-電圧特性は, 下記のショックレーの式で表される.

$$J = J_h + J_e = J_s \left[\exp(eV/k_B T) - 1 \right] \quad (19\cdot11)$$

$$J_s \equiv eD_p p_{n0}/L_p + eD_n p_{p0}/L_n \quad (19\cdot12)$$

$V \rightarrow -\infty$ で $J \rightarrow -J_s$ であるから, J_s は逆方向飽和電流密度を表す. この結果, 図 1.33 に示すように p-n 接合の電流-電圧特性は整流性を示す. ただし, 現実の p-n 接合における電流-電圧特性では, 再結合も考慮した $J = J_s \left[\exp(eV/nk_B T) - 1 \right] (1 \leq n \leq 2)$ で近似される.

■参考文献

- 1) S. M. Sze and K. K. Ng, "Physics of Semiconductor Devices, 3rd ed.," Wiley, New York, Chap.2, 2007.
- 2) 犬石嘉雄, 浜川圭弘, 白藤純嗣, "半導体物性 II - 素子と物性," 朝倉書店, 東京, 7 章, 1977.

■9群 - 3編 - 1章

1-20 MIS (金属/絶縁体/半導体) 構造

(執筆者: 藤村紀文) [2010年6月受領]

半導体材料は、その表面の電荷を電界で制御することによってデバイスへと進化し、そして半導体表面を利用した(プレーナー型) MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) トランジスタとして集積化が可能になった。本項では、MOSFETs (Field Effect Transistors: 電界効果型トランジスタ) 動作のキーとなる MOS 界面におけるポテンシャル変化とそれともなう電荷移動の基礎を概説する。MIS 構造の絶縁体部分は通常 SiO₂ が用いられるために MOS 構造と呼ばれるが、窒化物を用いる場合があるために、本節ではより一般的に MIS 構造として取り扱う。

1-20-1 理想 MIS ダイオード

p 型半導体を用いたときの理想 MOS ダイオードのエネルギー状態を図 1・34 に示す。ここで理想の定義を、1. 金属と半導体の仕事関数が等しく、仕事関数差 (Φ_{MS}) がゼロ、2. バイアス印加時に取り扱う電荷は、半導体内の電荷と、金属電極に表れる逆符号の電荷のみ、3. 絶縁物の抵抗は無限大、であるとする。この条件の下で MIS ダイオードは図 1・34 に示すように、ゼロバイアスでフラットバンドとなる。このことは半導体側に関しては電子親和力 (Electron Affinity) χ を用いて表せば、p 型基板のとき式(20・1)で表される。

$$\Phi_{MS} \equiv \Phi_M - \left(\chi + \frac{E_g}{2q} + \phi_{FB} \right) = 0 \tag{20・1}$$

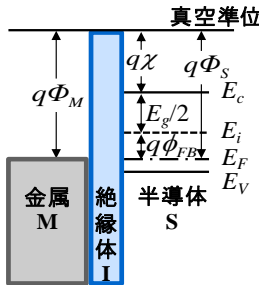


図 1・34 理想 MIS ダイオードのエネルギー図

1-20-2 空乏近似とキャリア反転

バイアス印加時は、図 1・35 ようにバンドの状態が変化する。p 型基板で金属側に負電圧を加えた場合は、図 1・35 (a) に示すように価電子帯はフェルミ準位に近づくように上向きに曲がる。したがって、式(20・2)の $E_i - E_F$ が増加し、半導体表面に正孔が集まる。

$$p_p = n_i \exp(E_i - E_F) / kT \tag{20・2}$$

この場合のように、半導体表面に多数キャリアの密度が半導体内部よりも大きくなった状態を蓄積 (Accumulation) と呼ぶ。半導体表面部分のキャリア密度は、式(20・2)で表される

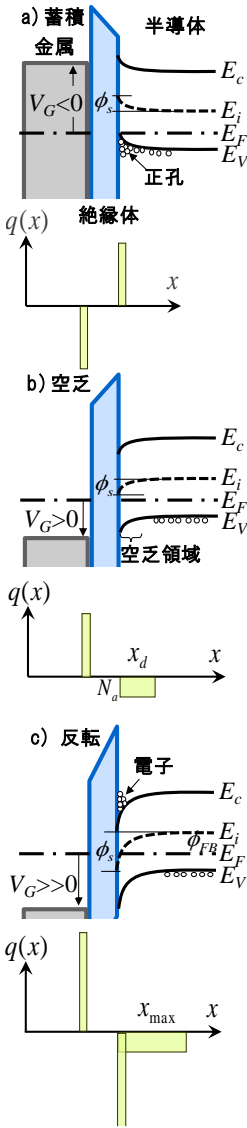


図 1-35 理想 MIS ダイオードのエネルギー状態

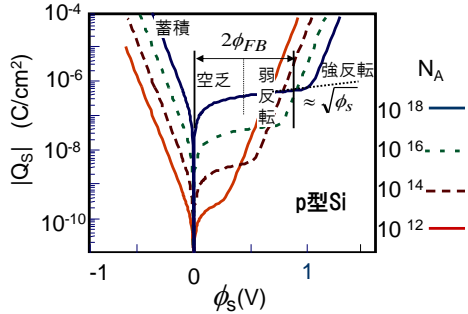


図 1-36 p 形 Si の $|Q_S|$ と ϕ_s との関係のキャリア濃度依存性

ように指数関数的に変化する．一方、これらの電荷と電位はポアソン方程式によって表現できるので、半導体の表面電位と過剰表面電荷量の関係を算出し、図 1-36 を描くことができる．

図 1-35 (a) の状態は、図 1-36 では ϕ_s が負の領域で $|Q_S|$ が指数関数的に増加していることから理解できる．正電圧が印可された場合は図 1-35 (b) に示すように、表面近くに正孔が追払われた空乏層領域が生じる．この空乏層領域の形が階段状であると仮定すると、半導体表面の電荷 Q_S は不純物密度 N_A に空乏層幅 x_d をかけて式 (20-3) で与えられる．

$$Q_s = -qN_A x_d \quad (20-3)$$

また、この領域における空乏層幅と電圧の関係は下記のようにになる．

$$\phi_s = \frac{qN_A x_d^2}{2\epsilon_s} \quad (20-4)$$

pn 接合と異なるところは、少数キャリア密度が多数キャリア密度よりも高くなり得る点である．すなわち、図 1-35 (c) に示すように、 ϕ_s が大きくなると表面の伝導帯がフェルミ準位近傍まで曲がり、平衡状態において少数キャリアである電子が界面に蓄積する．このように、半導体表面が基板内部と逆の伝導を呈する層を反転層 (Inversion Layer) と呼ぶ．

図 1-36 に示したように、正電界の印加によって空乏層が広がりほぼ ϕ_{FB} において反転が始まる (弱反転)．更に大きな電界を印可すると $2\phi_{FB}$ において強い反転が生じる．表面の電子密度は ϕ_s とともに指数関数的に増加するので、表面電子密度がドナー密度 N_A と等しくなった後の電荷の増加はほとんど表面の電子密度の増加に寄っていることになる． Q_n の急激な増加とともに x_d は一定値となる．この最大値 $x_{d,max}$ は

$$x_{d,max} = \sqrt{\frac{2\epsilon_s \phi_{S(inv)}}{qN_A}} \doteq \sqrt{\frac{4\epsilon_s kT \ln(N_A/n_i)}{q^2 N_A}} \quad (20\cdot5)$$

となる．ここで、 $\phi_{S(inv)}$ は弱反転開始時の ϕ_s である． $x_{d,max}$ のときの空乏層内の不純物による電荷 Q_B は、p 形基板のとき

$$Q_B = -qN_A x_{d,max} = -\sqrt{2q\epsilon_s N_A |2\phi_{FB}|} \quad (20\cdot6)$$

であるため、反転以後の Si 内の電荷は、式(20・7)となる．

$$Q_S = Q_n + Q_B = Q_n - qN_A x_{d,max} \quad (20\cdot7)$$

ここでは、空乏層の端においてイオン化した不純物と中和された部分の境界が、階段状に変化していると仮定する空乏近似を用いた．詳細は参考文献を参照されたい．

1-20-3 容量-電圧 (C-V) 特性

MIS ダイオードを用いて測定される有用な物理量は容量であるので、空乏近似による MIS 容量を導出する．酸化膜に印可される電圧 V_o は Si 内の電荷 Q_S と酸化膜容量 C_{OX} によって

$$V_o = x_o E_o = -x_o \frac{Q_S}{\epsilon_{OX}} = -\frac{Q_S}{C_{OX}} \quad (20\cdot8)$$

で与えられる．したがって、ゲート電圧 V_G は

$$V_G = V_o + \phi_s = -\frac{Q_S}{C_{OX}} + \phi_s \quad (20\cdot9)$$

となる．ここで空乏近似として Si 内の空乏層の単位面積当たりの容量 C_s を

$$C_s \equiv -\frac{dQ_S}{d\phi_s} = \frac{\epsilon_s}{x_d} \quad (20\cdot10)$$

と定義すると、規格化した MIS 容量は

$$\frac{C}{C_{OX}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2\epsilon_{OX}^2}{qN_A \epsilon_s x_o^2} V_G}} \quad (20\cdot11)$$

となる．**図 1・37** に式(20・11)の近似を用いて計算した C-V 曲線を破線で示す．近似を用いずに計算したものを実線で示す．空乏近似では $V_G = 0$ において $1/C_s \rightarrow 0$ 、すなわち $C_s \rightarrow \infty$ となって、それ以下 $V_G < 0$ においても $C = C_{OX}$ と一定となる．しかし、正確には $V_G = 0$ において C_s は有限値を有する．

一方、 V_G が大きくなったとき、空乏近似では ϕ_s と空乏層幅 x_d は増加し続ける．しかし、少数キャリアが発生するに十分な時間が経過した後では、容量は一定となる．この容量が一定になり始めるゲート電圧をしきい値電圧 V_T と呼び式(20・12)で表される．

$$V_T \equiv -\frac{Q_B}{C_{OX}} + \phi_{S(inv)} \doteq -\frac{Q_B}{C_{OX}} + 2\phi_{FB} \quad (20\cdot12)$$

この V_T は MOS トランジスタで電流が流れ始めるゲート電圧でもあり、重要な特性量である．実際の MOSFET に対しては、フラットバンド電圧を考慮する必要がある．

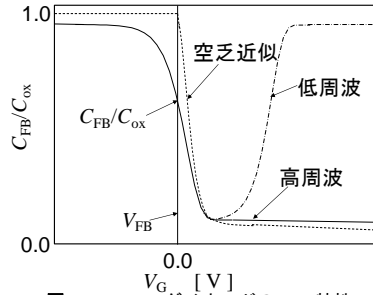


図 1・37 MIS ダイオードの C-V 特性

図 1-37 に実線で示した特性は、Si 側で充放電する電荷が図 1-35 (c) の $x_{d, \max}$ の右端において充放電されるということであり、 $x_{d, \max}$ の左側に蓄積された小数キャリアの発生が直流バイアスには追従できるものの、信号周波数には追従できない場合である。一方、10 Hz 程度と十分に信号周波数が低い場合は、信号に従って平衡状態に近い形で充放電が行われるから、この場合は、図 1-37 に鎖線で示すようにキャパシタンスは大きくなり C_{ox} に近づく。

1-20-4 界面トラップと絶縁膜中の電荷

本項では、理想 MIS 界面の物性を議論してきたが、実際には半導体と金属との仕事関数の差を考慮しなければならない。更に、MIS ダイオードは絶縁膜中に存在する電荷（可動イオン、捕獲電荷、固定電荷）や界面にトラップされた電荷の影響を受ける。これらは、 $C-V$ 測定で信号周波数を変化させインピーダンス分光を行うこととそのバイアス電界（パルス幅と電圧）や測定温度、光照射の影響を測定することによって評価することが可能となる。

■参考文献

- 1) S. M. Sze and K. Ng, "Physics of Semiconductor Devices," A John & Sons, Inc., New Jersey, 2007.
- 2) E. H. Nicollian and J. R. Brews, "MOS Physics and Technology"

■9群 - 3編 - 1章

1-21 エピタキシャル成長技術

(執筆者：藤原康文，近藤正彦) [2010年6月受領]

エピタキシー (Epitaxy) とは、ギリシア語の“epi (英語の on, upon, to の意)”と“taxis (arrangement, order の意)”に由来し、「ある下地の結晶 (基板) の表面に、ほかの (同じ物質でも異なる物質でも) 結晶を成長させる際に、基板の結晶構造に揃って成長すること」をいう。半導体エピタキシャル成長薄膜の作製は、高周波デバイスや光デバイスへの応用を常に念頭に置いている。そのために、(1) キャリア (電子や正孔) を効率良く運ぶ、(2) キャリアの再結合によって効率良く光を発生する、(3) 光によって効率良くキャリアを発生する、(4) 光やキャリアを閉じ込める、などが可能な膜と構造を作ることが求められる。したがって、(1) エピタキシャル層に構造欠陥が少ないこと、(2) 薄い層が均一に形成できること、(3) オートドーピングが小さいこと、(4) ヘテロ界面が急峻であること、(5) 低温での成長ができること、が重要となる。本節では、原子 (層) レベルでの結晶成長制御が可能な、有機金属気相エピタキシャル法と分子線エピタキシャル法について述べる。

1-21-1 有機金属気相エピタキシャル法

有機金属気相成長法 (Metalorganic Chemical Vapor Deposition: MOCVD) は出発原料の一部、あるいはすべてに有機金属化合物を用い、それらの熱分解反応及び表面反応により、薄膜を基板上に堆積させる気相成長法の一つである。形成される薄膜として「エピタキシャル膜」を意識する場合、有機金属気相エピタキシャル法 (Organometallic Vapor Phase Epitaxy: OMVPE, あるいは Metalorganic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE) と呼ばれる。

OMVPE 法の歴史は古く、1959 年の Reuherwein による提案に端を発する。1968 年に Manasevit は各種基板上に GaAs 単結晶のエピタキシャル成長が可能であることを示した。しかしながら、当時は原料の純度が悪く、実用に適する結晶は得られなかった。その後、Dupuis らによる OMVPE 法を用いた AlGaAs/GaAs 半導体レーザーの作製 (1977 年) を契機として、研究が一気に加速された。現在では、AlGaAs/GaAs 系の成長技術はほぼ確立され、HEMT やレーザーなどの工業生産において実用化されている。

OMVPE 法の特徴をまとめると、以下のようになる。

- (1) すべての原料を気相状態で成長系に供給できるため、混晶、伝導型、多層膜の制御性に優れる。
- (2) 原料が非腐食性的のために気相エッチングが無視できる。
- (3) 原料の供給律速の成長ゆえ、成長速度の制御が容易である。したがって、急峻なヘテロ界面の形成が可能である。
- (4) 単一の温度領域のみでよく、装置も比較的単純で済み、メンテナンスが容易である。
- (5) 気相成長であるため、高均一、大面積、多数枚成長が原理的に可能である。

欠点としては、AsH₃ や PH₃ などの毒性の強いガスを原料として用いることである。この点については、現在、TBAs (Tertiarybutylarsine) や TBP (Tertiarybutylphosphine) といった代替原料の使用が一部、実用化されており、GaAs や InP において 77 K での電子移動度が 100000 cm²/V sec を越える高純度結晶が得られている。

OMVPE 装置は一般に原料ガス系, 反応管, 減圧系, 原料ガス除害処理系から構成される. 原料ガス系では, 原料供給の開始, 停止, 切り替え時に生じる原料ラインの圧力変動を極力押さえることが良質なヘテロ界面を作製するために重要である. そのために, 反応管と同じ圧力に保たれた VENT ラインを設け, 加速系 (RUN) 側と VENT 側のそれぞれにバルブを配置する RUN-VENT 機構が採用される. また, より厳密な圧力変動対策として, 各原料ラインに, キャリアガスのみが流れるダミーラインが併設される. 反応管は大別して, 縦型と横型がある. 縦型反応管では, 水平に設置された基板の上部から原料ガスが供給される. この方式の欠点は, 反応管容積が大きいこと, 熱対流によるガスの攪拌により, ガスの滞留時間が長くなることである. 一方, 横型反応管では原料ガス流と基板が平行であるため, 熱対流の影響を小さくすることができる. 基板加熱には抵抗加熱と高周波誘導加熱が一般的に用いられる. また, 急峻な界面を形成するために, 通常, 反応管は減圧にされる.

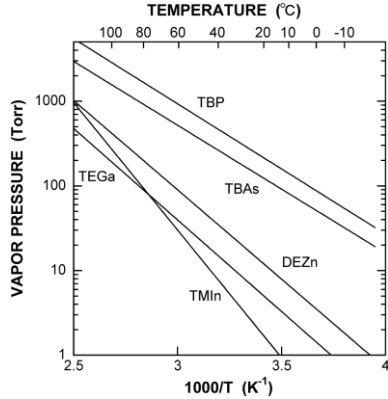


図 1-38 代表的な有機原料の飽和蒸気圧-温度特性

OMVPE 法では多種多様な原料を選択することにより, 様々な種類の結晶材料を成長させることが可能である. しかしながら, 高品質な結晶を成長させるためには, 成長条件や装置構成に対する制限, 原料の取り扱いの容易さを考慮し, OMVPE 法に適した有機原料の選択が必要となる. そのため, 次のような特性をもつことが望まれる.

- (1) 100 °C ~ 20 °C の温度域で数 10 Torr 程度の飽和蒸気圧を有する.
- (2) 100 °C 以下の温度で化学的に安定であり, 成長温度にて十分に熱分解する.
- (3) 結晶成長に関わらない副生成物が少ない.
- (4) 高純度である.
- (5) 常温で液体もしくは固体であり, 取り扱いが容易である.
- (6) 毒性が低い.

代表的な有機金属原料の飽和蒸気圧-温度特性を図 1-38 に示す. 成長速度や組成の制御には原料供給量の厳密な制御が必要である. そのために, 恒温槽を用いた原料シリンダの温度管理やマスフローコントローラによる流量制御が不可欠である.

1-21-2 分子線エピタキシャル法

分子線エピタキシーは, Molecular Beam Epitaxy (MBE) の直訳語である. エピタキシャル結晶成長の原材料を分子状にして直線状のビームとして供給するのが特徴であり, 名前のいわれでもある. 分子の平均自由行程 (Mean Free Path) l は, 分子の速度がマクスウェル分布に従う場合, 次式で表せられる.

$$l = (\sqrt{2}n\sigma)^{-1} \quad (21 \cdot 1)$$

ここで、 n 、 σ は、それぞれ分子の密度と断面積である。

分子の断面積は、分子の種類にあまり依存しない。したがって、平均自由行程は、主に分子の密度に依存する。その値を大きくするためには、密度を下げる、つまり圧力を下げて真空状態にする必要がある。窒素分子の場合、1 m の平均自由行程は、約 1×10^{-2} Pa (1000 万分の 1 気圧) で実現できる。

分子線エビタキシーでは、一般に、結晶成長時においても 1×10^{-2} Pa 以下の高真空下で行われる。原料容器 (分子線セル) から結晶成長表面までの距離は、標準的な MBE 装置では、1 m 以下の 10 cm 程度であるので、原材料の分子はほかの分子と衝突、散乱することなく、ビームとして結晶成長表面まで到達できる。

結晶成長時において 1×10^{-2} Pa 以下の高真空を実現するためには、一般に、結晶成長室 (Growth Chamber) の到達真空度が 1×10^{-8} Pa 程度の超高真空が必要である。そのため、高性能な排気用真空ポンプが必要である。そのようなポンプとしては、クライオポンプ、イオンポンプ、ターボ分子ポンプ (Turbo Molecular Pump: TMP) などがあり、使用する原材料などにより使い分けられる。

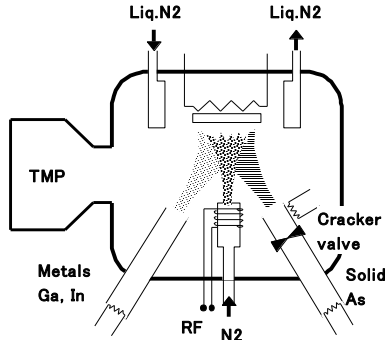


図 1・39 MBE 装置の概念図

装置の構成例として、図 1・39 に III-V 族半導体の一つである GaInNAs (ゲイナス) を成長するための MBE 装置の概念図を示す。Growth Chamber はステンレス製であり、排気ポンプは TMP である。結晶成長する基板ウェハは成長面が下向きに配置され、背面からヒータで加熱される。

III 族原料の金族の Ga (ガリウム) と In (インジウム) は、それぞれ分子線セルに納められ、それらをヒータで加熱することで各元素を気化させ、ビームとして結晶成長面に供給する。ビーム照射の有無は、分子線セルの上方に配置された金属製のシャッタの開閉により行う。

V 族原料の As (砒素) は、固体の金属 As をヒータで加熱して As_4 分子のガスを得る。そのガス流量は、セルの上部に設けたバルブの開度により調節される。また、その部分にはクラックと呼ばれる別のヒータが配置されていて、 As_4 分子から高品質な結晶を得やすい As_2 分子に分解されて、As ビームが結晶成長面に供給される。

V族原料のN(窒素)は、常温で気体なので、異なった方法で活性化されて供給される。具体的には、RF(ラジオ周波数)の高周波でプラズマ化し、微小径のアパーチャを通して中性の窒素ラジカルビームとする。MBE装置内には、基板加熱用ヒータや分子線セルなどの高温体が存在する。それらが発する熱により装置内に付着した分子が脱ガスしやすく、超高真空を実現するのが困難である。この問題を解決するために、一般には、高温体の周囲にシュラウドと呼ばれる液体窒素による冷却パネル配置することで対策する。

原料が固体のみの場合は固体ソースMBE、ガス原料を用いる場合はガスソースMBEあるいはChemical Beam Epitaxy(CBE)と呼ぶことがある。また、有機金属(Metal Organic)の気化ガスを用いる場合は、MO-MBEと呼ぶこともある。それらの名称は統一されたものではなく、場合場合により適宜用いられている。

MBE法の利点としては、

- (1) エピタキシャル層の厚みや化学組成を、高度に制御できる。
- (2) シャッタの開閉により、急峻な界面を有するヘテロ接合の形成が可能である。同様に、ドーピングプロファイルも急峻である。
- (3) 高真空中の結晶成長のため、四重極質量分析器(Quadrupole Mass Spectroanalyzer: Q Mass)や反射電子線回折装置(Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED)などにより「その場観察」が可能であり、高品質な結晶の作製が比較的容易である。

などである。一方、欠点としては、

- (1) 複雑な構成の高真空装置なので、部品の故障が発生しやすく、装置の稼働率が良くない。
- (2) シュラウドで多量の液体窒素を消費するので、運転費が高額になる。

などである。

現在、MBE装置は、成長の原理が単純であり、装置改造に小回りがきくので、様々な物質をエピタキシャル成長するために、主に研究用として広く利用されている。

■参考文献

- 1) 赤崎 勇, “III-V族化合物半導体,” 培風館, 1994.
- 2) G. B. Stringfellow, “Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice,” Academic Press, San Diego, 1999.

■9群 - 3編 - 1章

1-22 ヘテロ接合

(執筆者：中山隆史) [2010年6月受領]

異なる半導体が界面で接し結合した系をヘテロ接合 (Hetero Junction) という。ヘテロ接合は、半導体の電気伝導や光学的性質などの有用な機能が発現する舞台となる。本節では、ヘテロ接合の電子構造を特徴づける重要な物理量であるバンドオフセットについて説明する^{1,2)}。

1-22-1 バンドオフセット、接合のタイプ

半導体 A, B が接合した場合、一般に両者のエネルギーバンドの位置は異なる。特に半導体物性に重要なバンドギャップ周りのバンドに注目し、そのバンド端のエネルギー差 ΔE , ΔE_c (図 1-40 (a) 参照) を価電子帯, 伝導帯のバンドオフセット (Band Offset) という。このオフセットは、第一近似的には、真空から見た半導体のエネルギーバンドの位置の差で与えられ、半導体を構成する原子軌道のエネルギーを反映している。しかし後で説明するように、その正確な値は界面 (Interface) の性質が決めることになる。オフセットは、以下に見るように、半導体中のキャリアである電子や正孔を一方の半導体中に閉じ込めたり、キャリアが移動するときの障壁ポテンシャルとなる。

不純物をドーパした半導体のヘテロ接合では、図 1-40 (b) に示すように、両者の化学ポテンシャル μ_A と μ_B が一致するように電荷が移動し、100~1000 Å のスケールでバンドは空間的に曲がる (これを Band Bending という)。しかし、オフセットは不純物のない真性半導体の界面 A/B で定義される量である。つまり、界面から数原子層ではバンドの曲がり効果は小さく、ドーパ量やその分布に依存せずに、界面には二つの真性半導体間のオフセットが残る。以下、ドーパしていない半導体界面を考える。

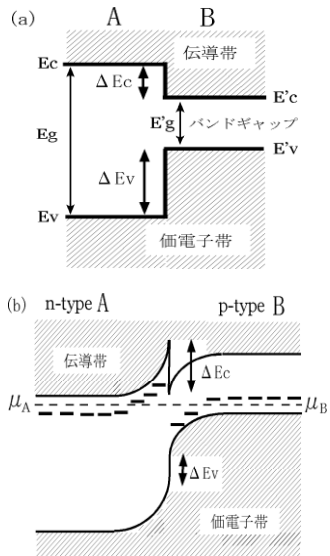


図 1-40 (a) 半導体ヘテロ接合におけるバンドオフセット. (b) ドープした半導体界面のバンド配置の例. A, B は各々 n-type, p-type になっている。

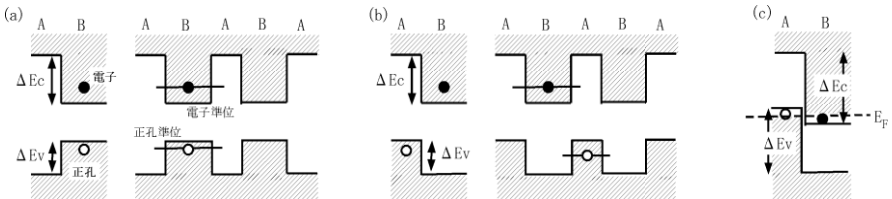


図 1-41 バンドオフセットのタイプ. (a) タイプ I, (b) タイプ II, (c) タイプ III. (b), (c) には、キャリアの閉じ込めが分かるように、A と B を周期的に並べた系を示す。

バンドオフセットの大小に依存し、**図 1・41** に示すように、半導体界面 A/B でのバンド配列 (Band Alignment) には典型的に三つのタイプがある。タイプ I は、接合した全系の価電子帯上端及び伝導帯下端がいずれも半導体 B にある場合である。AlAs/GaAlAs や InP/InAs 界面がその典型である。この系に注入された電子や正孔は同じ B の中に閉じ込められることになる。一方、タイプ II は、価電子帯上端が A、伝導帯下端が B にある場合で、電子と正孔は異なる半導体中に閉じ込められることになる。GaAs/AlAs や ZnTe/ZnSe 界面がその例である。タイプ III では、半導体 A の価電子帯が B の伝導帯と重なり、半金属的な系として振る舞う。GaSb/InAs 界面はタイプ III と考えられている。様々な半導体に対するバンド配置の例を**図 1・42** に示す³⁾。

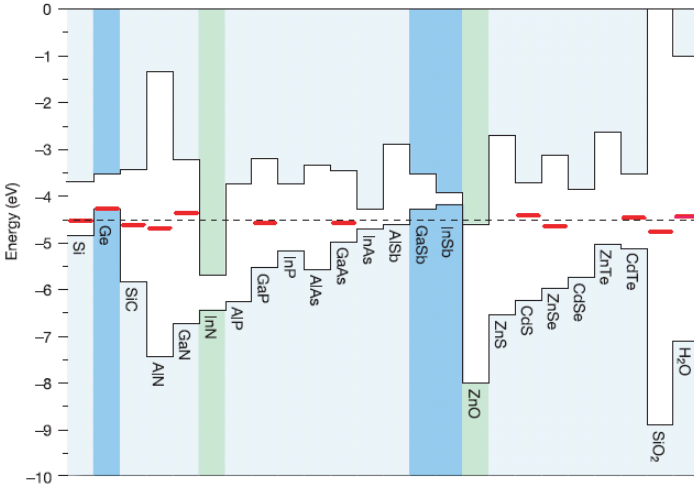


図 1・42 様々な半導体のバンド配列 (参考文献 3) より引用。
点線は半導体中の不純物水素を利用して求めた電荷中性準位の位置。

1-22-2 バンドオフセットの起源

一般に真性半導体のバンド構造は、電子の占有された価電子帯と非占有な伝導帯、及びその間の電子状態の存在が許されないバンドギャップからなる。これは、原子軌道が隣の原子軌道と結合性軌道 (結合手という) と反結合性軌道をつくり、結合性軌道がつくる価電子帯状態を電子が過不足なく占有するためである。ゆえに、不純物を加えたりキャリアを外部から注入しない限りは、半導体は電流を流さない絶縁体である。しかし、ヘテロ界面をつくるために、**図 1・43(a)** に示すように半導体を仮想的に切断すると、界面には結合する相手がいない原子軌道が現れる。これら軌道がつくる電子準位を界面準位 (Interface State) と呼ぶ。界面準位はバンドギャップ内のエネルギーをもち、下から結合できない電子数に相当する準位が占有され、切断面近傍はあたかも金属になったような状況が現れる。このときの界面の仮想的なフェルミエネルギー ϕ_A 、 ϕ_B を電荷中性準位 (Charge Neutrality Level) と呼ぶ¹⁾。

金属/金属界面では電子が動いてフェルミエネルギーを一致させる。半導体/半導体界面でも、図1・43(b)のように接合すると、界面単位間で電子をやりとりし電荷中性準位を一致させる。こうして図1・43(c)に示すようなヘテロ接合のバンドの配置(オフセット)が決定される。ヘテロ接合をつ造ると、相手のいない原子軌道はもう一方の半導体の原子軌道と手をつなぎ結合するために、図1・43(c)の最終的な界面には、バンドギャップ内には界面電子準位が残されることは少ない。また、界面を介しての電子のやり取りは、多くの場合、界面の数原子層厚内での単純な原子軌道間での0.1 e オーダーの微小電子の移動で表せるために、このやり取りを界面で双極子分極(Dipole)が発生したということもある。

欠陥のない清浄な界面では、上記したように、界面が形成されると界面準位はほとんど存在しなくなる。しかし、オフセットを決めることに働いた界面準位は、界面の存在に付随して本来的に現れるもの(界面の電子状態の自由度)である。特に金属と接した場合には、この界面準位は金属誘起ギャップ状態(MIGS: Metal Induced Gap State)と呼ばれ、金属の電子状態が半導体中にしみ込んだ状態と捉えることができる。一方、欠陥などの多い乱れた界面では、結合手をもたない原子軌道が界面に現れる。このときの界面準位を乱れ誘起ギャップ状態(DIGS: Disorder Induced Gap State)と呼ぶ。MIGSとDIGSのどちらが電荷中性準位を決めるかは、実際の界面がどのような構造をもつかに依存する²⁾。図1・42に示した配置は、半導体中の水素不純物の準位を電荷中性準位に選んだ場合のものである³⁾。

電荷中性準位の位置、つまり二つの半導体間のオフセットは、界面準位の性質を変えることで動かすことができる。その方法の一つは半導体自身の電子構造を変えることである。例えば、図1・42に示した配置はこのまま実現されるわけではない。それぞれの半導体は格子定数が異なるために、接合すると互いに歪(Strain)を受け電子構造を変化させ、それにともない界面準位が変化して電荷中性準位の位置は動く。同様に、同じ半導体同士であっても結晶構造や界面方位が異なるとオフセットは変化する。別の方法は、界面での原子間結合の組合せを変えることである。格子定数がほぼ同じだが異族の半導体のZnSe/GaAs(001)界面(Heterovalent Interface)においては、界面の原子結合手をZn-Asとする場合とSe-Gaとする場合でオフセットは約1 eVも変化する。また、A/B界面に意図的に別の原子Cを成長時に挿入したり偏析させると、オフセットを1 eVのオーダーで変化させることができる²⁾。

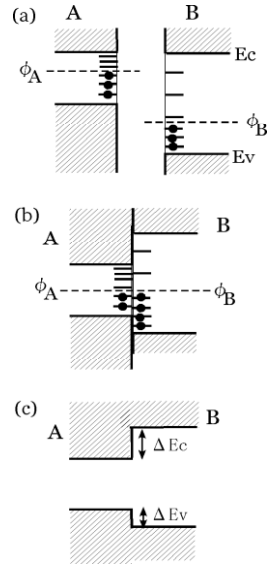


図1・43 バンドオフセットが決定されるメカニズム。(a)接合前、(b)接合時、(c)接合後

■参考文献

- 1) 小間篤(編)，“表面・界面の電子状態，”丸善，3章，1997.
- 2) 日本表面科学会(編)，“新改訂・表面科学の基礎と応用”，第1編4章，エヌ・ティイー・エス，2004.
- 3) C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, “Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions,” Nature vol.423, pp.626-628, 2003.

■9 群 - 3 編 - 1 章

1-23 量子井戸・超格子

(執筆者：中山正昭) [2010 年 6 月受領]

量子井戸構造 (Quantum Well Structure) とは、ナノメータ・オーダーの超薄膜からなる半導体ヘテロ接合の一種であり、例えばバンドギャップエネルギーが小さい A 半導体と、バンドギャップエネルギーが大きい B 半導体を B/A/B のように接合すると、A 半導体は量子井戸層となり、B 半導体はポテンシャル障壁層となる。その結果、ナノメータ・オーダーの空間 (A 層) に電子・正孔波動関数が閉じ込められ、量子効果が発現する。これを、量子閉じ込め効果 (Quantum Confinement Effect)、または、量子サイズ効果 (Quantum size Effect) と呼ぶ。超格子 (Superlattice) は、A/B を一つのユニットとした周期積層構造 (人工格子) と定義とされる。歴史的に見れば、1970 年に IBM の Esaki と Tsu が半導体超格子の概念を提案し¹⁾、その後、量子井戸構造の研究が進展していったという経緯である。量子井戸構造は、今や、半導体レーザーや発光ダイオードに欠かすことのできないものとなっている。本節では、量子井戸構造・超格子の基礎物性について概説する。

1-23-1 量子井戸構造の電子状態と状態密度

図 1-44 は、単一量子井戸構造のポテンシャル構造と量子化準位を模式的に示している。ここで、 n が量子数、 ΔE_c が伝導帯オフセットエネルギー、 ΔE_v が価電子帯オフセットエネルギーであり、これらの値は、ヘテロ接合系の種類によって異なる。多重量子井戸や超格子を含めて、このような量子井戸構造の電子状態は、次式の有効質量近似 (包絡関数近似とも呼ぶ) に基づく 1 次元シュレーディンガー (Schrödinger) 方程式によって解くことができる。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_j^*} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right) \phi_n(z) = E_n \phi_n(z) \quad (23 \cdot 1)$$

ここで、 m_j^* が j 層の電子 (正孔) 有効質量 (Effective Mass)、 $V(z)$ が量子井戸ポテンシャル、 $\phi_n(z)$ が包絡関数 (Envelope Function)、 E_n が量子化準位である。包絡関数とは、量子井戸構造を構成する結晶の原子ポテンシャルによる波動関数の微細な空間的変化の包絡線に相当する波動関数である。式 (23・1) はポテンシャルの高さが無限の場合、解析的に解くことができる。

$$\phi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi z}{L}\right), \quad E_n = -\frac{(\hbar\pi n)^2}{2m^*L^2} \quad (23 \cdot 2)$$

式 (23・2) から、量子井戸層の厚層 (L) の 2 乗の逆数で量子準位エネルギーが増大することが分かる。これが、量子サイズ効果の意味であり、厚層によるバンドギャップエネルギーの制御が可能である。また、価電子帯について考えてみると、立方晶系の半導体 (GaAs などの閃亜鉛構造、Si などのダイヤモンド構造) では、バルク結晶において、重い正孔 (Heavy

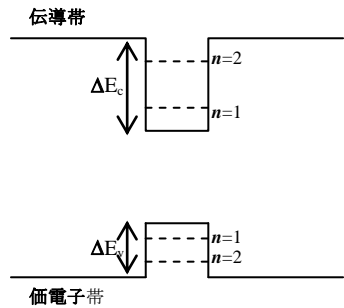


図 1-44 単一量子井戸構造のポテンシャル構造と量子化準位の模式図

Hole : HH) バンドと軽い正孔 (Light Hole : LH) バンドが Γ 点で縮退している。量子井戸構造の場合、 $m_{HH}^* > m_{LH}^*$ という有効質量の条件のために、重い正孔バンドと軽い正孔バンドの縮退が解ける。これによって、電子機能性や光機能性が大きく変化する。

上で示した式(23・1)は、量子井戸構造の積層方向(量子閉じ込め方向)の有効質量近似シュレーディンガー方程式である。次に、量子井戸面内での有効質量近似シュレーディンガー方程式について述べる。量子井戸面内では、電子・正孔はポテンシャル束縛のない自由粒子(波動関数的には平面波)として振る舞う。したがって、シュレーディンガー方程式と固有値(面内の電子・正孔の運動エネルギー)は、次式で与えられる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_j^*} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right) \exp[i(k_x x + k_y y)] = E_{//} \exp[i(k_x x + k_y y)], \quad E_{//} = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m_j^*} \quad (23 \cdot 3)$$

以上のことから、量子井戸構造におけるサブバンド(Subband) エネルギーは、量子準位エネルギー E_n と面内の電子・正孔の運動エネルギー $E_{//}$ の和として与えられる。

$$E_n(k_x, k_y) = E_n + \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m^*} \quad (23 \cdot 4)$$

ここで理解していただきたいのは、量子井戸構造のエネルギー状態は、量子準位だけでなく、面内の波数分散を有するサブバンドであるということである。

次に、量子井戸構造の状態密度(Density of States)について述べる。積層方向は波動関数が閉じ込められているので、電子・正孔が自由粒子として振る舞うことができる2次元面内の状態密度を考慮する。ここで、一辺の長さが L の2次元空間を考える。そうすると、波数空間での最小波数は $2\pi/L$ 、最小面積は $(2\pi/L)^2$ となる。波数ベクトルの大きさが $0 \sim k$ までの2次元状態数 $N(k)$ は、スピン縮退を考慮すると、次式で与えられる。

$$N(k) = 2 \int_0^k 2\pi k dk / (2\pi/L)^2 = L^2 k^2 / 2\pi \quad (23 \cdot 5)$$

電子の面内のエネルギーは、上で述べたように $E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ なので、これを用いて $N(k)$ をエネルギー単位での状態数 $N(E)$ に変換し、 $L \rightarrow 1$ として、以下のように状態密度が求まる。

$$D(E) = \frac{dN(E)}{dE} = \frac{d}{dE} \left(\frac{m^*}{\pi \hbar^2} E \right) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2} \quad (23 \cdot 6)$$

上式から明らかなように、量子井戸構造の2次元状態密度は、エネルギーに依存しない一定値となる。図1・45に、量子準位エネルギー、面内運動エネルギー(面内分散)、及び、状

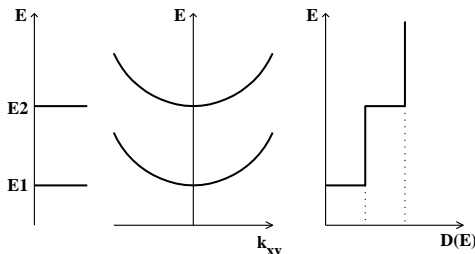


図1・45 量子化準位、面内波数分散(運動エネルギー)、状態密度の概略図

態密度を示した概略図を示している。バルク結晶（3 次元）の状態密度は、 $D(E) \propto \sqrt{E}$ のので、バンド端近傍の状態密度は極めて小さい。一方、量子井戸構造の場合、状態密度が一定であるためにバンド端の状態密度が大きく、それによってキャリア密度が高くなり、高効率発光デバイスが実現できている。

本節の最後に、量子井戸構造におけるバンド間遷移選択則について述べる。量子井戸構造の場合、包絡関数の対称性がバンド間遷移に影響を与える。具体的には、電子と正孔の包絡関数の重なり積分によって決定される。量子数 n の電子の包絡関数を $\phi_{e,n}(z)$ 、量子数 m の正孔の包絡関数を $\phi_{h,m}(z)$ とすると、重なり積分は次式によって与えられる。

$$I_{\text{overlap}} = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{e,n}(z) \phi_{h,m}(z) dz \right|^2 \quad (23 \cdot 7)$$

これを式(23・2)に示した無限障壁の場合の包絡関数で計算すると、 $n = m$ の場合、 $I_{\text{overlap}} = 1$ （許容）、 $n \neq m$ の場合、 $I_{\text{overlap}} = 0$ （禁制）となる。有限ポテンシャルでは、この選択則は緩和されるが、基本的には、同じ量子数 ($n = m$) の電子・正孔間で強いバンド間遷移が観測される、

1-23-2 超格子のミニバンド構造

超格子とは、上で述べたように、異なる半導体のナノメータ・オーダーの超薄膜の周期積

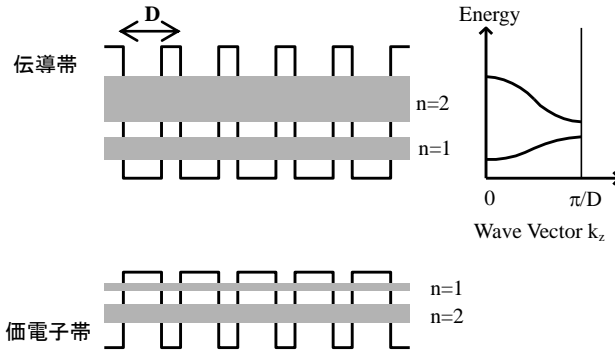


図 1・46 超格子のミニバンドの概略図

層構造である。超格子の電子状態の最大の特徴は、超格子を構成する各量子井戸の包絡関数が共鳴トンネル効果によって重なり合い、その相互作用により積層方向にミニバンド (Miniband) が形成されることである。その模式図を図 1・46 に示す。量子井戸構造では、積層方向のエネルギー状態は、量子準位であったが、超格子の場合には大きく異なる。ミニバンドの波数領域は、 $0 \leq k_z \leq \pi/D$ であり (D は超格子周期: A/B ペアの層厚、これをミニブリルアンゾーン (Mini-Brillouin Zone) と呼ぶ。バルク結晶のブリルアンゾーンの波数領域は、格子定数によって決定されるが、超格子では格子定数よりも長い超格子周期 D によって決定されるために、そのブリルアンゾーンは波数空間において小さくなる。

A/B 超格子 (A が量子井戸層, B が障壁層) におけるミニバンド分散関係は、有効質量近似に基づけば、よく知られている次式の単純なクロニッヒ・ペニイ (Kronig-Penney) 型方

程式から求められる²⁾。

$$\cos(k_z D) = \cos(k_A d_A) \cosh(k_B d_B) + 1/2 \left(\frac{m_A^* k_B}{m_B^* k_A} - \frac{m_B^* k_A}{m_A^* k_B} \right) \sin(k_A d_A) \sinh(k_B d_B), \quad (23 \cdot 8)$$

$$k_A = \sqrt{2m_A^* E} / \hbar, \quad k_B = \sqrt{2m_B^* (V - E)} / \hbar$$

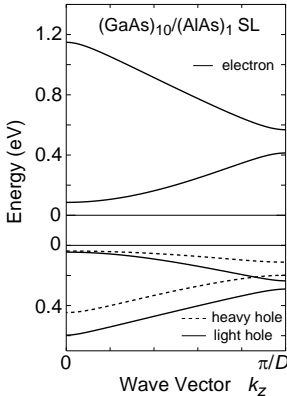


図 1-47 (GaAs)₁₀/(AlAs)₁ 超格子のミニバンド分散関係の計算結果

式(23・8)において、量子力学の教科書に記述されている一般的なクローニッヒ・ペニイ型方程式と異なるところは、A 層と B 層の有効質量の違いを、有効質量補正として取り込んでいることである。図 1・47 は、上記の有効質量近似に基づいて計算した (GaAs)₁₀/(AlAs)₁ 超格子のミニバンド構造である。超格子構造を示す添字は、モノレイヤー (Monolayer: ML) 単位 (GaAs の場合は Ga-As 原子層対の長さ, 1 ML = 0.283 nm) の層厚を示している。超格子のミニバンド構造における状態密度特異点は、 $k_z = 0$ の Γ 点と、 $k_z = \pi/D$ の π 点 (ミニブリルアンゾーン端) である。したがって、光学遷移は、 Γ 点と π 点で生じるが、 π 点での光学遷移の観測は、変調分光法などの特殊な手法が要求され³⁾、誌面の都合上、詳細は省略する。

超格子の積層方向に高電場 F を印加すると、量子井戸間で eFD のポテンシャル差が生じるために、ミニバンド形成の原因である共鳴トンネル条件が破綻する。その結果、各量子井戸層の波動関数は、近接したいくつかの量子井戸層に、ある程度の振幅 (存在確率) をもちながら局在化し、3 次元のミニバンド構造は、 eFD のエネルギー間隔を有する準 2 次元局在準位 (シュタルク階段準位 (Stark-ladder State)) に分裂する。この現象をワニエ・シュタルク (Wannier-Stark: WS) 局在と呼ぶ⁴⁾。WS 局在状態において、超格子に超短パルスレーザーを照射すると、 eFD のエネルギー間隔で量子化されているシュタルク階段状態間で量子ビートが生じる。その量子ビート (Quantum Beat) の周波数は、 $\nu = eFD/\hbar$ となる。この現象をブロッホ振動 (Bloch Oscillation) と呼び、超格子の電子状態のダイナミクスとして、最も特徴的な現象である⁵⁾。また、電場強度を変えればブロッホ振動数は変化するので、波長可変テラヘルツ電磁波発生源として注目されている。

■参考文献

- 1) L. Esaki and R. Tsu, "Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors," IBM J. Res. Dev., vol.14, pp.61-65, 1970.
- 2) G. Bastard, "Superlattice band structure in the envelope-function approximation," Phys. Rev. B, vol.24, pp.5693-5697, 1981.
- 3) M. Nakayama, T. Nakanishi, K. Okajima, M. Ando, and H. Nishimura, "Miniband structures and effective masses of GaAs/AlAs superlattices with ultra-thin AlAs layers," Solid State Commun. vol.102, pp.803-807, 1997.
- 4) M. Nakayama, "Wannier-Stark localization in semiconductor superlattices," in "Optical properties of low-dimensional materials," World Scientific, Singapore, pp. 147-201, 1995.

■9群 - 3編 - 1章

1-24 量子細線・量子ドット

(執筆者：喜多 隆，原田幸弘) [2010年6月受領]

半導体のサイズをナノメートルのスケールまで小さくすると、半導体中の自由キャリア(電子，正孔)は量子力学的波動的側面を強め、有限サイズの半導体端部で波が反射され、閉じ込められる。このとき、電子の波動関数の包絡線部分は定在波を形成し、その固有エネルギーは離散的になる。これを量子サイズ効果という。量子サイズ効果は電子を閉じ込める次元によって顕著に変化し、その特徴を生かして高機能な新規デバイスに利用できる。量子細線は高性能なトランジスタ，レーザーとして期待されており，量子ドットは，離散的な電子状態を利用して，量子情報通信・演算デバイス，レーザーダイオード，太陽電池，単電子トランジスタなどへの応用が期待されている。また，蛍光色素としてバイオ研究にも使用されている。本節では，量子細線と量子ドットのエネルギー構造の特徴とナノ構造の作製技術を述べる。

1-24-1 電子状態と状態密度

周期的に原子が配列した半導体結晶内の電子の固有状態は結晶格子の影響を受け，原子に局在する波動関数(ブロッホ関数)と包絡関数の積で表すことができる。十分大きなバルク結晶では電子は3次元的に自由に運動することができ，その固有状態の包絡関数は平面波 $\exp(i(k_x x + k_y y + k_z z))$

で表され，運動エネルギーは $\hbar^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)/2m^*$

となる。ここで， m^* は有効質量であり，電子と正孔で異なる値をとる。一方，ナノメートルの寸法の板状(1次元閉じ込め)，線状(2次元閉じ込め)，点状(3次元閉じ込め)半導体ナノ結晶内では電子の波動関数はナノ構造の端部で反射され，固有状態の包絡関数は閉じ込め方向に定在波を形成し，エネルギー状態は閉じ込め方向に離散的になる。

ここで注意しなければいけないのは，非閉じ込め方向には電子は自由に運動できることである。板状，線状，点状ナノ構造がそれぞれ量子井戸

(Quantum Well: QW)，量子細線(Quantum Wire: QWR)，量子ドット(Quantum Dot: QD)と呼ばれ，電子の固有エネルギーは量子準位エネルギーと運動エネルギーの和として以下のように与えられる。

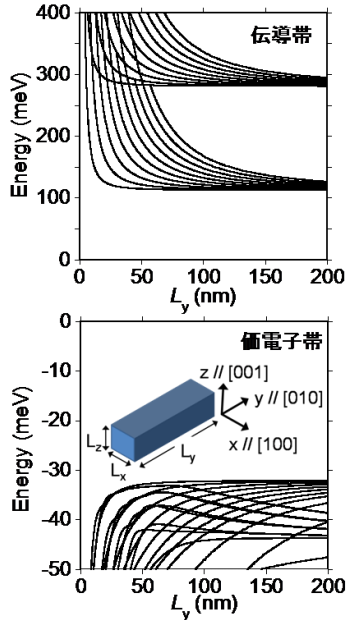


図1-48 量子細線の固有エネルギーの細線長さ依存性。ここで示した計算では，伝導帯に有効質量近似による1電子ハミルトニアン，価電子帯に4バンドLuttinger-Kohnハミルトニアンを用い，GaAsの物性値を使った。

$$\begin{aligned}
 E_{QW} &= E_z(n_z) + (\hbar^2 / 2m^*) (k_x^2 + k_y^2) \\
 E_{QWR} &= E_{yz}(n_y, n_z) + (\hbar^2 / 2m^*) k_x^2 \\
 E_{QD} &= E_{xyz}(n_x, n_y, n_z)
 \end{aligned}
 \tag{24-1}$$

ここで、 n_x, n_y, n_z は固有の定在波を規定する量子数である。量子細線と量子ドットとで決定的に異なる点は、自由運動できる次元があるかないかであって、その意味で、量子井戸と量子細線よりもその違いは物理的に大きい。この点は半導体ナノ構造をデバイスに応用する場合留意しなければいけない。電子の閉じ込めによる量子準位エネルギーの変化の様子を明らかにするために、量子細線が量子ドット的な特徴を示すに至る様子を具体的に計算した結果が、**図 1-48** である。自由運動できる量子細線の y 方向のサイズ L_y が小さくなるに従って固有エネルギーが大きくなるとともに、離散的な量子ドットの特徴が顕在化ようになる。

一方、状態密度には電子の自由運動の有無が顕著に現れる。式(24-1)にも現れているように、自由運動エネルギーは波数 k に対して連続的に変化する。量子ドットでは自由運動する次元が残されていないので、状態密度は完全に離散的な固有エネルギーの位置で δ 関数状に分布する。量子細線では x 方向に自由運動できるので、 x 方向の単位エネルギー、単位長さ当たりの状態数を計算することによって、 $\sqrt{2m^* / \pi^2 \hbar^2 \varepsilon}$ で与えられる。**図 1-49** はバルク結晶、量子井戸、量子細線、量子ドットの状態密度の違いを示している。低次元化にともなって電子状態の離散化が進んでいることが分かる。

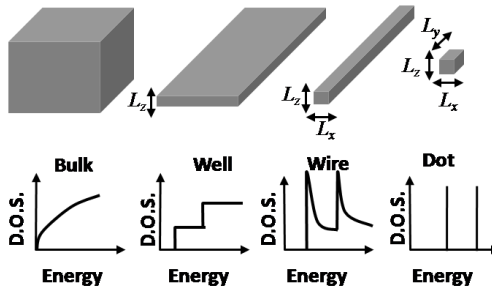


図 1-49 バルク結晶，量子井戸，量子細線，量子ドットの状態密度

1-24-2 作製技術

量子井戸構造は結晶成長を精密に原子レベルで制御すれば実現できるのに対して、量子細線、量子ドットの作製は立体的な構造を作り付けないといけない点で大きく異なる。量子細線、量子ドット構造の作製方法には、微細加工技術を駆使したトップダウンによる作製方法と、結晶成長機構を巧みに利用したボトムアップによる方法がある。トップダウンによる方法では任意の形状を任意の位置に作製できるが、加工によるダメージが無視できず、またそのサイズも原子レベルに迫ることはできない。一方、ボトムアップでは自己形成など自然のメカニズムを利用するので結晶品質を落とすことなくナノ構造を作製できる。しかし、形状、サイズ、位置を任意に制御するのは一般的に簡単ではない。最近の結晶成長技術では原子の

スケールで成長制御が可能になってきており、自己形成過程を精密に制御することによって高品質な半導体ナノ構造をボトムアップで作製する例が多い。結晶成長には分子線エピタキシーや有機金属気相エピタキシーなどのエピタキシャル成長技術が駆使されている。以下にボトムアップによる量子細線と量子ドットの作製技術を紹介する。

量子細線を作製するには、(1)パターンを描いた基板の上に作製する技術(図 1・50¹⁾、(図 1・51²⁾)、(2)基板結晶表面の原子面を利用する技術(図 1・52³⁾、(図 1・53⁴⁾)、(3)金属を介した液層成長(図 1・54^{5),6)})、(4)量子井戸再成長技術(図 1・55⁷⁾)がある。

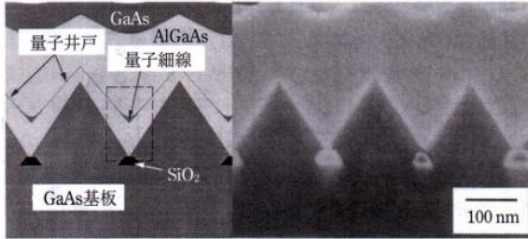


図 1・50¹⁾

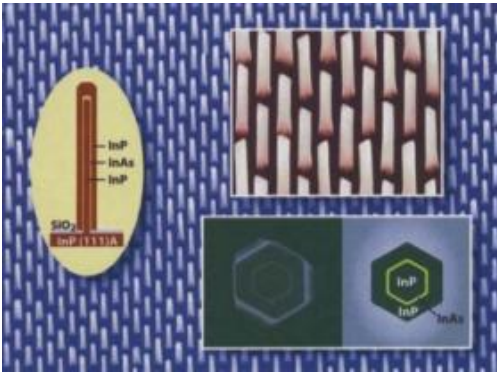


図 1・51²⁾

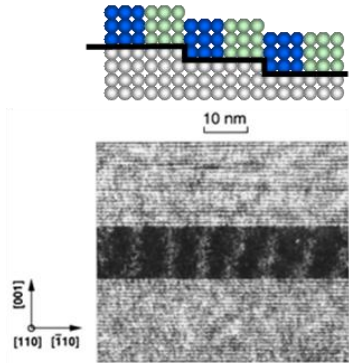


図 1・52³⁾

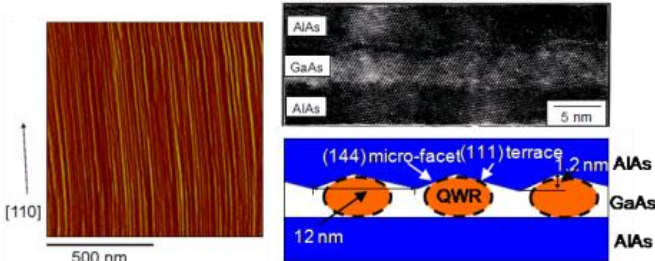


図 1・53⁴⁾

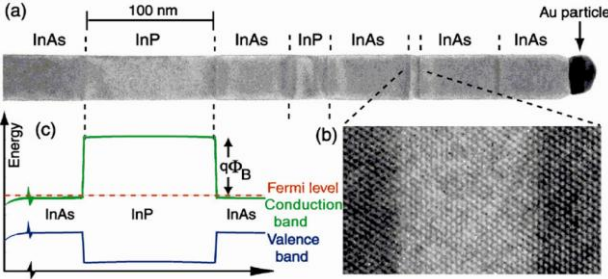


図 1・54⁶⁾

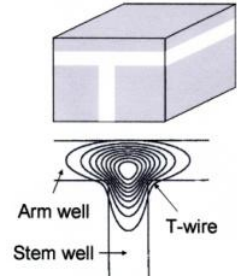


図 1・55⁷⁾

一方、量子ドットでは電子デバイス、光デバイスに利用される場合は半導体エピタキシャル成長技術が主として利用されるが、蛍光色素として利用されている量子ドットは化学的なプロセスによる大量合成が実現している。本節では半導体エピタキシャル成長による量子ドット作製技術を紹介する。

エピタキシャル成長で量子ドットを成長するには、まず2次元の平面上に島状結晶を成長する条件を見つけなければならない。結晶成長には2次元膜構造が3次元の島状構造に変化する Stranski-Krastanov (S-K) 成長モードと呼ばれる成長モードがある。基板結晶と異なる格子定数の結晶を成長させるとき、それらの格子定数の不整合によって成長層は歪み、系全体のエネルギーが大きくなる。図 1・56 に示すように、成長膜厚が増すにつれ系のエネルギーは増大し、ある臨界膜厚を超えたところで島状構造に変化して表面エネルギーとして歪エネ

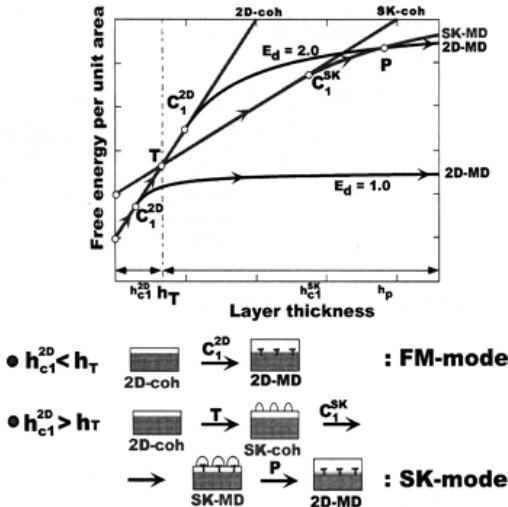


図 1・56 歪層成長による自由エネルギーの変化と結晶モードの転位⁸⁾

ルギーを解放した方が、系のエネルギーが得をする。この形成された島状結晶のサイズは数 nm ～ 数十 nm 程度であり、キャップ層を成長して埋め込むことでヘテロ構造を作製して量子ドットとして利用できる。

図 1・57 は埋め込んだ InAs 量子ドットの電子線トモグラフィによる 3 次元イメージである。キャップ成長中の In 原子の拡散によって量子ドットとキャップ層の界面はぼやけているが、S-K 成長において形成される結晶ファセットの異方性をとどめていることが分かる。このような量子ドット形状が等方的な球状からずれることによって電子状態に微細構造が出現することが知られている。また、量子ドットを空間的に配列させる技術や、成長方向に規則正しく積層させる技術も近年飛躍的に進んでおり、レーザーをはじめとしてこれまでにない高機能なデバイスが実現しつつある。

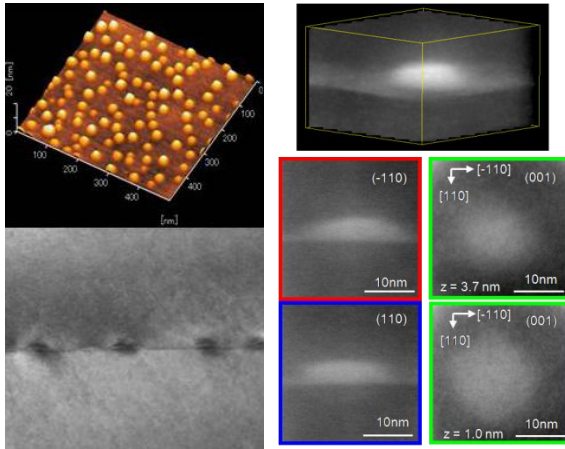


図 1・57 S-K 成長による GaAs(001) 基板上への InAs 量子ドット成長⁹⁾

■参考文献

- 1) S. Tsukamoto, Y. Nagamune, M. Nishioka, and Y. Arakawa, J. Appl. Phys. vol.71, p.533, 1992.
- 2) P. Mohan, J. Motohisa, and T. Fukui, Appl. Phys. Lett. vol.88, p.013110, 2006.
- 3) M. Higashiwaki, M. Yamamoto, T. Higuchi1, S. Shimomura, A. Adachi, Y. Okamoto, N. Sano and S. Hiyamizu, Jpn. J. Appl. Phys. vol.35, L606, 1996.
- 4) H. Ando, H. Saito, A. Chavez-Pirson, H. Gotoh, and N. Kobayashi Phys. Rev. B55, 2429, 1997.
- 5) K. Haraguchi, T. Katsuyama, K. Hiruma, and K. Ogawa, Appl. Phys. Lett. vol.60, 745, 1992.
- 6) M. T. Björk, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson, Nano Letters 2, 87, 2002.
- 7) T. Someya, H. Akiyama, and H. Sakaki, Phys. Rev. Lett. 74, 3664, 1995.
- 8) K. Okajima, K. Takeda, N. Oyama1, E. Ohta, K. Shiraishi and T. Ohno, Jpn. J. Appl. Phys. 39, L917, 2000.
- 9) T. Inoue, T. Kita, O. Wada, M. Kamino, T. Yaguchi, and T. Kamino, Appl. Phys. Lett. 92, 031902, 2008.