

1. 電子デバイスにはどんな材料が必要か？

普通に使われる材料

| | | | | |
|-----|------------------|------|----|--|
| 半導体 | Si | GaAs | | |
| 金属 | Si | Al | Au | |
| 絶縁体 | SiO ₂ | | | |

材料に対する要請

用途による要請

- 処理、転送速度の向上
 - キャリアの移動度(あるいは gm)を向上
 - エネルギー(色、波長)を揃える
- 処理、蓄積容量の上昇
 - 集積度をあげる、多層化する
- 周波数帯域の広帯域化

環境条件等の要請

たくさんある、害毒をもたらさない、変質しない

物性的な要請

- 各物質の安定性 なぜ固いシリコンが...
- 物質の組み合わせの性質 Si 上の酸化物
- 実は界面の寄与も大きい

なぜ半導体を使うのか?(場合によっては絶縁体でも。)

_____を制御できる。

バンドギャップはどうしてできるか?

結晶 周期的ポテンシャル
 電子の進行波 e^{ikr}
 ブリルアンゾーン境界でのブラッグ反射

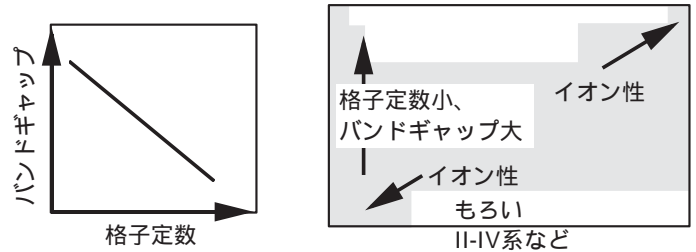
原子 1 個周期で分布する電子
 ポテンシャル大のものと小のものがありえる。

何で Si なのか?

固い 共有結合ボンド(単体だから) イオン結合
 金属、ガス、層状物質はとりあえず、問題外
 結晶の大きさ(ボンドの長さ、小さいほど固い)
 結晶構造のよさ(ダイヤモンド構造)
 C でもグラファイトは不可

ダイヤモンド構造

固い
 共有結合ボンド 4 個
 対称性、どこの面で切るか?



例外 (Al の効果)

Al は Ga より上の周期なのにボンドが小さくなく、
 バンドギャップ大きい。 Ga, In の d 電子がない。
 (GaAs/AlGaAs 系。反応性: O₂, Ga, Au。)

ではなぜ GaAs とか使うのか?

direct gap 原子が変わり、ブリルアンゾーン折り返し
 semi-insulating SOS なしに back gate, side gate ない
 high electron mobility (正孔でない)電子デバイス
 band engineering lattice matched, hetero junction

制御性の悪さ もろい(イオン性)

入ってしまう欠陥

Si $V_{Si}, X_{Si}, X_{int}, S_{int}$
 GaAs $V_{Ga}, V_{As}, AS_{Ga}, Ga_{As}, \dots$ (たくさんある。)

エントロピー的な力 欠陥は避けられない。
 原子 N 個、空孔 n 個、活性化エネルギー E と kT で、
 $n = N \exp(-E/kT)$

今日のまとめと展望

論理素子、CPU など

微細化で速度と集積度をあげる。
 回路設計の勝負。
 発熱が大きいものでは使えない。
 基本的に Si の CMOS

光素子

実績のある化合物系が使われる。

それ以外

SiC(高温用)、強誘電体(例、メモリー用)

2. エネルギーバンド構造の寄与

バンドギャップの意味

効用 電子正孔の分離 光学遷移
キャリア密度の制御 電子デバイス
Fermi-Dirac distribution
指数関数 (kT/E の E で制御)

光学遷移 k を保存する必要がある。
フォノン 電子系の Δk を格子が吸収
比較的小さいエネルギー (数十 meV)

直接遷移 光学デバイスに有効
(光学遷移によるバンド構造の解析)
吸収は間接遷移型でも使える。

キャリアの統計

キャリア密度は温度を変えると大きく変化する。

実際のデバイスでは、
ドーピング、ヘテロ構造、電圧、
注入電流、光注入などで制御

不純物(準位)の寄与

浅い準位を作る不純物
(構成原子より1個大きい小さいもの多く)
Si 中の B, P, As など Si のサイトに入って、
イオン化すると、電子が正孔をつくる。

水素原子モデル

周期的ポテンシャル中に静電荷1個
電子は有効質量をもつ水素の価電子で、

$$E_d = \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_s} \right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_0} \right) E_H \approx 0.001 \text{ eV}$$

$< kT$

室温でイオン化している。
アクセプタはやや高めではばつきがある。

両性不純物

(例) GaAs 中の Si
双方の格子位置に入りうる。(Si_{Ga} 及び Si_{As})
 n 形にも p 形にもなる。(成長条件 = 後述)

Compensation (補償) 効果

Si_{Ga} と Si_{As} がお互いの効果を相殺する。

飽和 n 形で 10^{18} cm^{-3} 、 p 形で 10^{19} cm^{-3} 位
以上入りにくい。

イオン化不純物散乱

電子の伝導を不純物のポテンシャルで妨げる効果。
補償していても効く。

深い準位の寄与

発光中心 (radiative center)
光学遷移に関与
CdS のバンド間より低エネルギーの吸収

非発光中心

キャリア密度のコントロール
例 GaAs:Si 中の CrO

Dislocation

キャリアの散乱中心となる。
拡散の中心 (例 GaAs 中の Zn)
格子歪を解く。
growth front となる。
エントロピー的に多少は必ずある。

(特に II-VI 族と) 自己補償効果

格子欠陥による深い準位
浅い準位によるキャリアを消す。

空孔などの欠陥

ボンドが弱いと形成されやすい。
フェルミレベルの変化による効果あり。
(ドナー入れると深いアクセプタ)

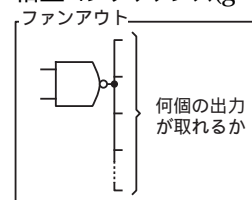
特に II-VI 族で不純物添加しても、
伝導形が限られる場合がある。

デバイスに必要なキャリア密度

$10^{17} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア密度が必要

電子デバイスの場合

電流駆動能力、
ロジックの場合のファンアウト
相互コンダクタンス (gm)



MOS などの場合の (寄生) 容量の充電時間
時として metal base transistor, HBT

半導体レーザーの場合 (非常に重要)

キャリア密度がないと
Optical gain が取れない。
誘導放出のために必要。
室温発振させる条件。

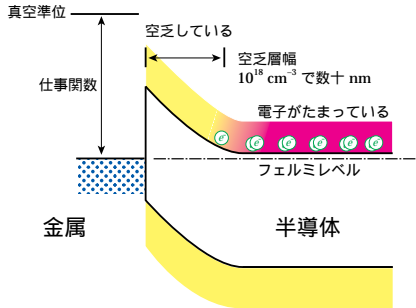
ピニング位置に関する経験則

- 金属依存性
- 半導体のアニオン依存性
- 界面準位の生成

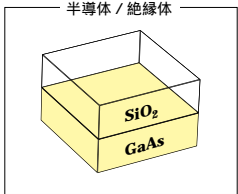
では、オーミックってどんなものだろう？

- 半導体層 / 合金層 / 金属層となる。
- 合金層で、バンド端のエネルギーのずれを吸収。

ショットキー障壁 (n形の場合)

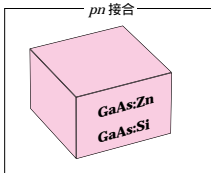


3.3 半導体と絶縁体の界面



SiO₂/Si 界面は良好 酸化プロセス
 実は MOS デバイスでも界面準位密度が重要な役割を果たす。
 SiO₂/GaAs だと界面にダメージ
 製膜プロセス(プラズマ CVD?)

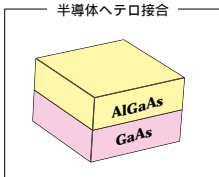
3.4 pn 接合



ドーピングにより、バンドが曲がっている。
 バンドギャップ一定だから、価電子帯と伝導帯は平行。
 電子に対する効果と正孔に対する効果は逆である。
 両方ためることはできない。

太陽電池(電子と正孔を分ける)はできる。
 半導体レーザ(電子と正孔を集める)はできない。

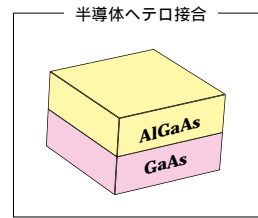
3.5 半導体ヘテロ接合



(例) バンドギャップの異なる半導体を2 つくっつける。

界面には(必ずしも)たくさんの欠陥準位があるわけではない。(ピニングされない。)
 フェルミレベルによらず、バンド端のエネルギーの相互関係が決まる。 バンド端のエネルギーに不連続が生じる。
 前述のバンド端のエネルギーの操作が可能である。

4. ヘテロ接合とバンド不連続



4.1 アンダーソンの電子親和力モデル

ヘテロ 接合

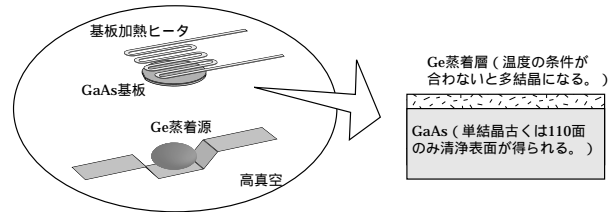
異なる(半導体) くっつけたもの

アンダーソンの実験

[R. L. Anderson, Solid-State Electronics, 5, 341 (1962).]

GaAs 基板に Ge を 0.3 mm (多分) 蒸着してつける。

GaAs/Ge: 格子の大きさがほとんど同じ。
 Ge (もちろん Si も) 単体だったので作製が楽だった。
 Ge は蒸着のみで多結晶だったと思われる。



GaAs と Ge をくっけるとどうなるか?

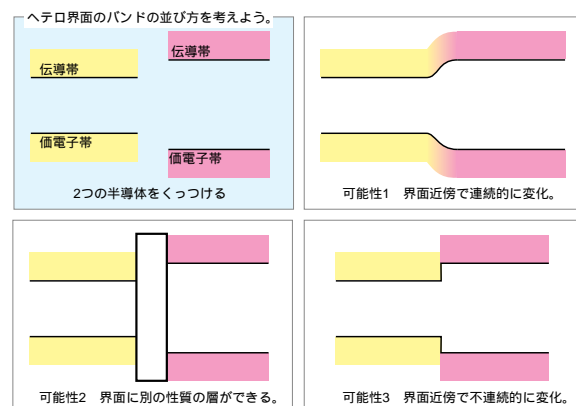
バンドギャップが異なる。 pn 接合のようにはいかない。

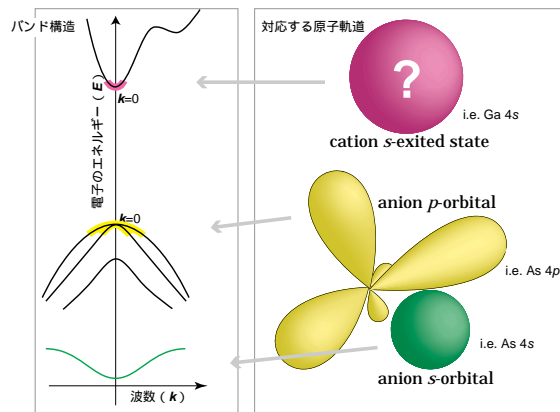
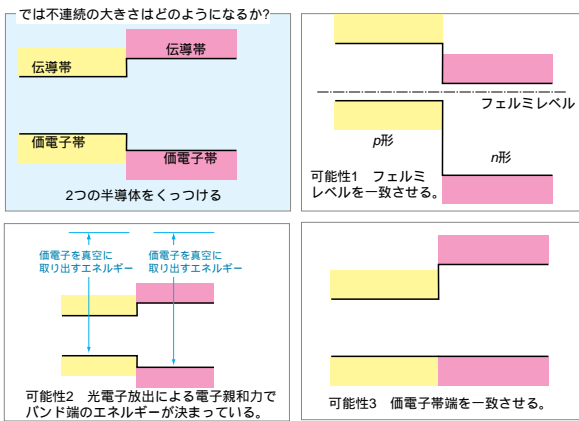
界面ではどんな状態になるか?

バンド端のエネルギーは界面で急峻に変化する。
 1~2 原子層位でバンド端のエネルギーが変わっているとみなしてよい。

バンドのずれはどう決まるか?

バルクのフェルミレベルによらない。
 各半導体の電子親和力の差で近似できる。
 (本来は各界面に固有の値)
 遠方でバルクのフェルミレベルになるよう、pn 接合同様のバンドの曲がりがある。





各バンドとそれを主に構成する原子軌道

バンド図の書き方(ヘテロ界面版)

同じ半導体ではバンドギャップ一定。

ヘテロ界面では界面ごとに決まるバンド不連続が価電子帯、伝導帯にできる。
(通常、フェルミレベルやドーピングによらない。)

(界面準位が異常に多くないと)界面で電束密度一定。
誘電率が同じなら、不連続の前後でバンドの傾き一定。

(熱平衡なら)界面から遠くでは、フェルミレベルはドーピング密度で普通にきまる。

4.2 バンド不連続の予測

仕事関数は表面の電子の作るポテンシャルによってきまる。

実は原子種だけではなく、表面の状態(理想的でも、結晶面方位の影響を受ける。特に極性のある化合物の場合。)

仕事関数、ひいては電子親和力は必ずしも物質によって決まる定数ではない。
(バンド図中の真空準位は、厳密には、ある面から光電子放出の仕事関数による仮想準位 = 価電子帯、伝導帯、内殻準位に対するレファレンス)

2つの物質の光電子放出の実験により、を求めては十分に正確な予測はできない。

Common Anion Rule

どの原子の価電子が価電子帯端に寄与しているか。

内殻電子 (Ga 1s, 2s, ... 3p) は原子の軌道に電子が束縛される。エネルギーは1つの値になる。
(k 空間ではすべての k に分配される。)

価電子 (Ga 4s, 4p hybrid) は多くの原子間で電子を共有する。バンドモデルが用いられる。

一般には、どの原子の電子とははっきり言えないが、価電子帯端 ($k=0$) には、anion p 軌道の寄与が大きい。

II-VI, III-V 族の化合物で、II 族、III 族(金属)元素を cation、VI 族、V 族を anion と呼ぶ。

したがって、

価電子帯のならば、

- (1) anion が同じなら、不連続は小さい。
- (2) anion が違うときは、その電気陰性度の差で不連続の大きさを推測。

例外

GaAs/AlAs の系で、Al (cation) が特種のため、As を共有していても、価電子帯の不連続がある。

もう少しましな考え方

Γ 点のエネルギーを sp^3 混成軌道とちゃんと考え、各軌道のエネルギーから計算する。

ヘテロ構造の利用(、一部デメリット)

pn 接合などにはない、作り付けのポテンシャルバリアを設けられる。

とくに

キャリアの閉じ込め、(急激な)加速
レーザ、量子効果デバイスに用いる。

などに有効

急峻な変化が不都合なとき、後述の混晶層を用いる。

5. 半導体混晶

5.1 複数の半導体の中間的な性質

コントロールすべき物理量

電子物性

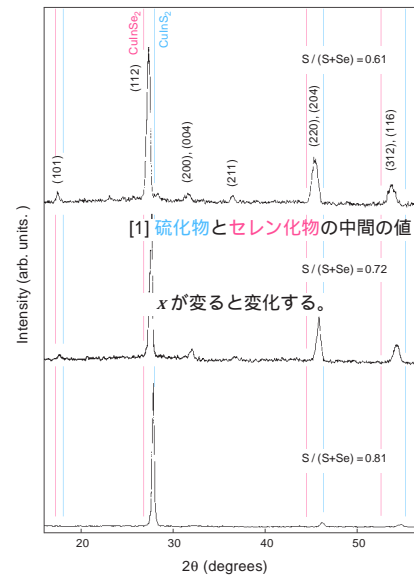
キャリア密度
バンドギャップ
バンド不連続
不純物密度
移動度

光学特性

吸収率
屈折率

機械的特性

大きさ 格子定数
(マクロな)熱的なもの
格子振動に関するもの



CuIn(S_xSe_{1-x})₂ の X 線回折スペクトル

混合する半導体の比率によって制御できる。

中間の性質が欲しいとき 単に混ぜたらどうか?

例 ダイヤモンド構造

Si E_g 1.1 eV

Ge E_g 0.7 eV

Si_xGe_{1-x} E_g 0.7 ~ 1.1 eV

x が変わる。

ダイヤモンド構造

間接遷移

Si_{0.9}Ge_{0.1}

Si が 9 割 Ge が 1 割 ごちゃごちゃに混ざっている。
規則性(特定の化合物の結晶)が有ってはだめ
(例)SiC はイオン性の有る結晶で混晶ではない。

混晶

複数の半導体が規則性なく混じりあったもの。

ただし、例えば GaAs と AlAs の混晶 Al_xGa_{1-x}As は III 族格子位置を Ga と Al がランダムに占めるが、V 族格子位置はすべて As が占めてジंकブレンド構造を維持している。

alloy (金属では合金を意味し、いろいろな化合物を形成しているものを総称する。ここでは少し意味が異なる。)

mixed crystal solid solution

(結晶構造を維持していることをより正確に表現)

混晶の例

Al_xGa_{1-x}As

GaAs と AlAs を混ぜる。

格子定数が GaAs と同じで、バンドギャップが大きい。

x が小さいと直接遷移

レーザ(CDピックアップ)に利用される。

CuIn(S_xSe_{1-x})₂

(特殊な例ですが、)バンドギャップを CuInS₂ と CuInSe₂ の中間の値にできます。格子定数については図を参照。

4 元系の例

半導体レーザ

適当な基板の上に作れる。(エピタキシャル成長)

格子定数が基板 (GaAs, InP など) と一致する。

バンドギャップが欲しい波長と一致する。

例えば 1.5 μm (= 0.8 eV) が欲しければ、GaAs (1.4eV) と InAs (0.4 eV) の間で良いが、InGaAs の基板が無いので、InP 基板上に InGaAsP を成長する。

5.2 実は元の半導体の性質を...

実は混晶内部の原子の結び付きは元の半導体のものを引きずっている。

歪の有る系と miscibility gap

格子歪が有る場合に混ぜて成長しても混晶になるとは限らない。

Miscibility gap

$x \sim 0.5$ 付近では先の In—As ボンドと Ga—As ボンドのようなものが分かれて、結晶が混ざらないことがある。

自然超格子

InGaAs 混晶で In と Ga が規則的にならんでしまうことがある。

吸収・発光波長に変化。

5.3 混晶のデメリット

1. 制御性の困難さ

x 各元素の供給量を制御する必要が有る
(普通は比例する。)

2. 合金散乱による移動度の低下

(参考)ステンレス(合金)は

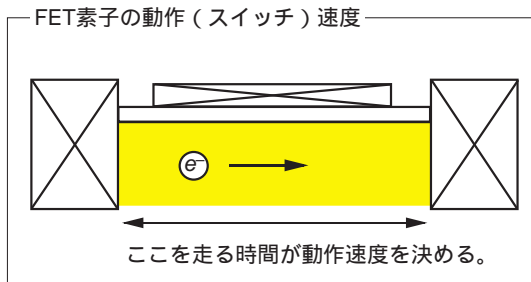
鉄よりも合金散乱のため、熱が伝わりにくい。

熱 (= 格子振動) の伝わりやすさと電気伝導とは大抵密な関係。
全然一致しない系はダイヤモンド (= バンドギャップがあまりにも大きい)。

6. 変調ドーブ構造と高電子移動度トランジスタ

6.1 キャリアの散乱と移動度

キャリアの移動度 $\sigma = en\mu$
導電率に効く。実は n とはちがって速度に寄与。



前提 電子が有効質量 m^* を持ったほぼ自由キャリア
(周期的ポテンシャル中の電子、有効質量近似)

電子は完全には自由でない。

格子振動などで散乱される。

ライフタイム τ とすると、その間だけ加速されるから、
電子の速度は $v = eE\tau/m^*$ となる。

移動度 $\mu = e\tau/m^*$ [cm^2/Vs] はどれだけ散乱されずに電子が進めるかを示す量。大ざっぱに言って τ に比例。

複数の散乱原因が有るとき、それぞれの散乱確率が $1/\tau$ だから、

$$1/\tau_{\text{total}} = 1/\tau_1 + 1/\tau_2 + 1/\tau_3 \dots$$

$$1/\mu_{\text{total}} = 1/\mu_1 + 1/\mu_2 + 1/\mu_3 \dots$$

とかける。

散乱の原因

イオン化不純物散乱(低温で効く。電子のエネルギーが小さければ効果が大きい。)

例えば、 Si^+ イオンの作る電界により散乱。
中性不純物よりも遠くを通る電子を散乱する。

極性光学フォノン散乱(化合物で最も重要)

例えば、GaとAsが反対方向に変位する。

分極電界と電子のクーロン相互作用により電子を散乱。

変形ポテンシャル散乱(Si, Geで重要)

格子振動により格子が変形するとポテンシャルが変化することによる。

ピエゾ電気散乱

6.2 変調ドーブ(modulation doped)構造

(特に低温で)イオン化不純物による散乱が大きい。
かといって、不純物密度を下げても、キャリア密度はもちろん、移動度も上がらない。

キャリアが存在する領域と不純物がドーブされている領域を分離する。ヘテロ構造を利用して、バンドのならびで電子をためる。

変調ドーブ構造

(例) GaAs/AlGaAs:Si

GaAs 電子の有効質量が小さいので電子を用いる。

AlGaAs は GaAs と格子定数が一致する。

AlGaAs/GaAs のヘテロ構造を使う。

伝導体のバンド不連続があるため、AlGaAs に Si をドーブしても、GaAs 側に電子を動かせる。

2次元電子ガス

電子は GaAs 中の界面付近にほぼ平面状にたまる。電子の進行をじゃまするものがほとんどない。

ガスという表現はここによる。

電子は界面から数 nm のところ。

磁場中のシブニコフ・ドハース振動の方位依存性による。

極低温の振る舞い(77 K 以下)

散乱原因はほとんどない。

理想的には数百万 cm^2/Vs の移動度がある。

散乱原因は界面近傍のドーパント、
意図せず入ってしまう不純物密度。

室温での振る舞い

イオン化不純物が問題にならない。

光学フォノンによる散乱のみ。

(低温ほどではないが、高速なデバイスとして使用できる。)

7. 半導体量子井戸とレーザ

7.1 ヘテロ構造とキャリアの閉じ込め

ダブルヘテロ構造

(例、バンドギャップ小の GaAs をバンドギャップ大の AlGaAs で
はさむ場合)

中央の活性層に電子、正孔ともにたまる。

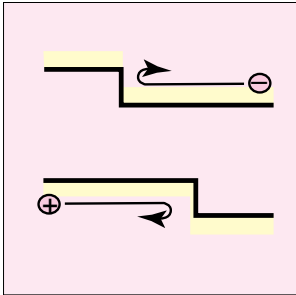
バンド図の書き方(再掲)

同じ半導体で E_g は同じ。
バンド不連続は半導体の組み合わせでできる。
(ドーピング、フェルミレベルによらない。)
界面の前後で(ほぼ)電界が一定。

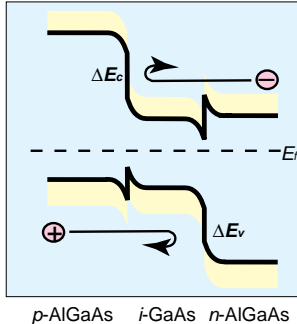
屈折率は AlGaAs 側で小さく、界面で反射されて、光子は
GaAs 側に集まる。

半導体レーザ等で用いるダブルヘテロ構造の電子状態

電子と正孔を閉じ込める構造



バンド不連続を考えたモデル



半導体レーザ

バンド構造によって電子と正孔をためる。(反転分布)

誘導放出

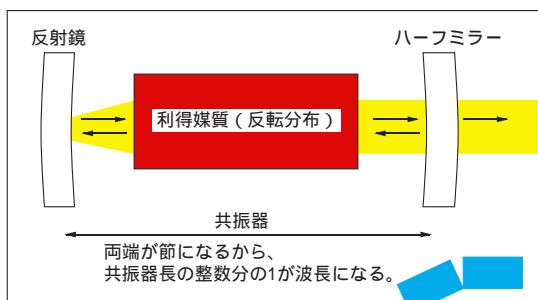
電磁波との相互作用で、光子数が増幅される。

自然放出

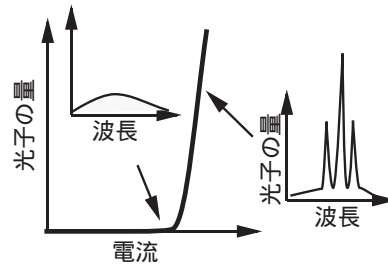
単に電子正孔が再結合する。
波長は(バンドには依るが)任意。

低注入で支配的にみられ、高注入で無視できる。

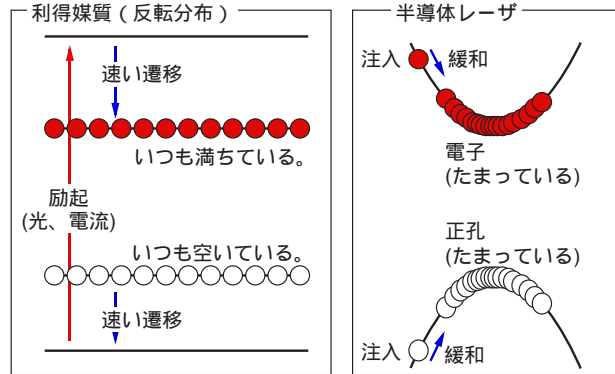
レーザ発信に必要なもの



半導体レーザでは、べきっと割った面
(へき開面)を使うことが多い。
(反射率はたったの3割。)



4準位レーザモデルと半導体レーザ



GaAs/AlGaAs ダブルヘテロ構造

電子正孔を同時に閉じ込められる。
伝導帯、価電子帯ともにバンド不連続が存在。

実は伝導帯の不連続の方が価電子帯のそれの倍くらい大きい。
($x < 0.4$, 直接遷移)

電子デバイスには有利であるが、正孔デバイスや(両方使う)
レーザには問題がある。
(正孔を使う場合に x を少し大きめにする場合がある。)

界面での急峻な変化
場合によっては混晶層を利用できる。
変化を和らげる。
ノッチを作らない。

7.2 電子の量子化と量子準位

電子を非常に狭い領域に閉じ込める。
電子を(有効質量近似の)粒子モデルで扱えない。

量子力学(例のシュレディンガー方程式)の与えるところ

電子の波束(定在波, \sin, \cos)
すそを引いて広がる(\exp)

ともに $x'' = \pm x$ の解の形。

存在位置は広がるがエネルギーは量子化する。
エネルギーは n の自乗に比例するのに注意。(高次は無視できる。
普通、1~3 次位を見ておけばよい。)
不確定性原理にも、エネルギーを決めたら、場所が広がるので
矛盾しない。