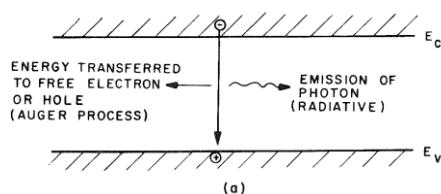


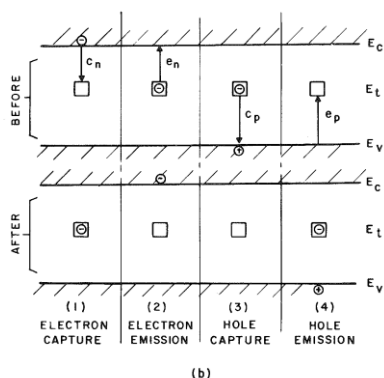
【半導体中のキャリア再結合と捕獲】



物理的・化学的に平衡状態からずれたときに、平衡状態へ戻ろうとする方向に反応が動きます。半導体中のキャリアについては、光照射等何らかの原因で $pn \neq n_i^2$ となったときに、 $pn = n_i^2$ になろうとします。図に

基本的なキャリアの再結合プロセスを示しました。

伝導帯の電子と荷電子帯のホールが再結合する場合(直接再結合)は、次のような過程を取ると考えられます。電子



子が再結合する確率は、再結合する相手のホール濃度が多ければ高いと考えられます。また、再結合する回数(再結合速度)は、とうの電子濃度が多いほど高いと考えられます。ですから、再結合速度 R は、

$$R = Cpn \quad \text{ここで } C \text{ は定数です。}$$

また、熱励起によって電子・正孔対が発生する割合(速度)を G_{TH} とすると、熱平衡状態では $G_{TH} = R$ です。ここで、熱平衡状態の電子とホール濃度を改めて p_0, n_0 とおくと、 $G_{TH} = R(\text{熱平衡時}) = C p_0 n_0$ ということになります。熱励起によって余分に発生するキャリアの数(濃度)の増加速度(マイナス U 、 U は再結合速度)は、

(熱励起で発生するキャリアの発生速度) - (再結合で減少するキャリアの発生速度) ですから、

$$U = G_{TH} - R = -(R - G_{TH}) = -C(pn - p_0 n_0) \quad \text{と表されます。}$$

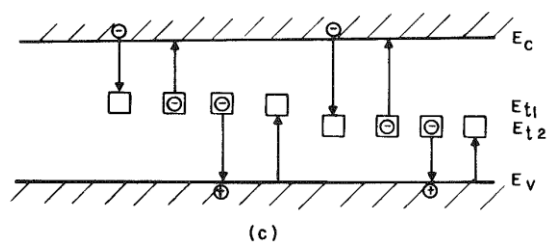
例えばp型半導体で、熱励起で発生して増加するホール濃度(多数キャリア)は、元々のホール濃度よりも大幅に増加することはありません。その場合は、 $p \sim p_0$ として良いので、再結合速度 U は $U = -(n - n_0)/\tau_n$ ここで、 $\tau_n = (Cp_0)^{-1}$ は電子の寿命(電子がホールと再結合して消滅して光等のエネルギーになるまでの平均時間)であり、**少数キャリア寿命**と呼ばれています。

図の(a)は、バンド間再結合を示す再結合プロセスで、電子とホールが再結合します。ここでは、伝導帯の電子が荷電子帯のホールと再結合し、このときに、そのエネルギーに相当する光を発生します。これを「**放射再結合**」と言っています。あるいは、そのエネルギーを、他の自由電子に与えて、高いエネルギーの電子にします。これを、「**オージェ効果**」といいます。オージェ効果は衝撃イオン化の逆過程です。放射再結合は、直接光再結合で、直接遷移型のバンド構造を持つ III-V 化合物半導体で重要な過程です。図の(b)は、禁制帯の中にあるひとつの中間準位を介した再結合プロセスを示しています。そして図の(c)は、ひとつ以上の複数の中間準位を介した再結合プロセスです。

ひとつの中間準位を介した再結合プロセスは、次の4つの個々のプロセスからなっています。それは、①電子捕獲

②電子放出 ③ホールの捕獲 そして④ホールの放出 です。

再結合速度 U は、一秒間に何個電子が再結合するかという単位 [$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$] を持っています。そして次の式で表されます、



$$U = \frac{\sigma_p \sigma_n v_{th} (pn - n_i^2) N_T}{\sigma_n \left[n + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \right] + \sigma_p \left[p + n_i \exp\left(-\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \right]}$$

ここで、 σ_p, σ_n は、ホールと電子の**捕獲断面積**といいます。捕獲中心でのある準位にどれくらい近くに来たら電子やホールが捉えられるかという距離に関係します。もしこの捕獲中心が、原子が一個足りない(原子空孔)などでしたら、

その大きさは大体1Å くらい(10^{-8}cm)なので、捕獲断面積としては、大体その二乗の 10^{-16}cm^2 程度の値を持ちます。しかし、捕獲中心がイオンなどの不純物であれば、クーロン力なので、もっと広い範囲で、遠くにある電子も捕獲しますから、捕獲断面積はもっと大きくなります。

v_{th} は電子の熱速度ですから、 $\sqrt{\frac{3kT}{m^*}}$ になります。 N_T は捕獲中心の濃度です。 E_t は捕獲中心のエネルギー準位です。 E_i と n_i は真性フェルミ準位と真性キャリア濃度です。

この式から分かるように、熱平衡状態では $pn = n_i^2$ ですから、再結合速度 U はゼロになります。さらにホールと電子の捕獲断面積が同じ $\sigma_n = \sigma_p = \sigma$ であるとする、この再結合速度 U の式は簡単になって、

$$U = \sigma v_{th} N_T \frac{pn - n_i^2}{n + p + 2n_i \cosh\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right)}$$

となります。ここから分かることは、再結合速度 U が $E_t \approx E_i$ となったとき、

つまり、**捕獲中心の準位が禁制帯の中央になったときに、最大になる**ことです。ですから、最も効果的な再結合中心とするためには、禁制帯の中央に準位を作ることです。

低水準注入の条件では、これは、多数キャリア濃度よりも、キャリアの増加量がとても小さい場合、再結合プロセスは、次のように示されます。

$$U = \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} \quad \text{数式 1}$$

ここで、 p_{n0} は熱平衡少数キャリア濃度で、 $p_n = \Delta p + p_{n0}$ で、 τ_p は少数キャリア寿命といえます。N 型半導体の場合は、 $n \approx n_{n0}$ で熱平衡電子濃度ですし、 $n \gg n_i$ です。そして少数キャリア濃度 p_n は、

$$p_n n = n_i^2 \quad \text{ですから、}$$

$$U = \sigma_p v_{th} N_T (p_n - p_{n0}) \quad \text{数式 2}$$

となります。数式1と2から、少数キャリア寿命が求まります。

$$\tau_p = \frac{1}{\sigma_p N_T v_{th}}$$

と求まります。

同様に、p型半導体については、

$$\tau_n = \frac{1}{\sigma_n N_T v_{th}}$$

と求まります。

代表的なシリコン中の再結合中心として金が挙げられます。少数キャリア寿命は、金の濃度に比例して減少していきます。金の濃度が 10^{14} から 10^{17}cm^{-3} に

変化すると、少数キャリア寿命は $2 \times 10^{-7}\text{s}$ から $2 \times 10^{-10}\text{s}$ に変化していきます。この効果は、電力スイッチングデバイスに重要です。少数キャリア寿命が短くなると、電流が切れる時間が短くなりますので、早くスイッチングすることが出来ます。

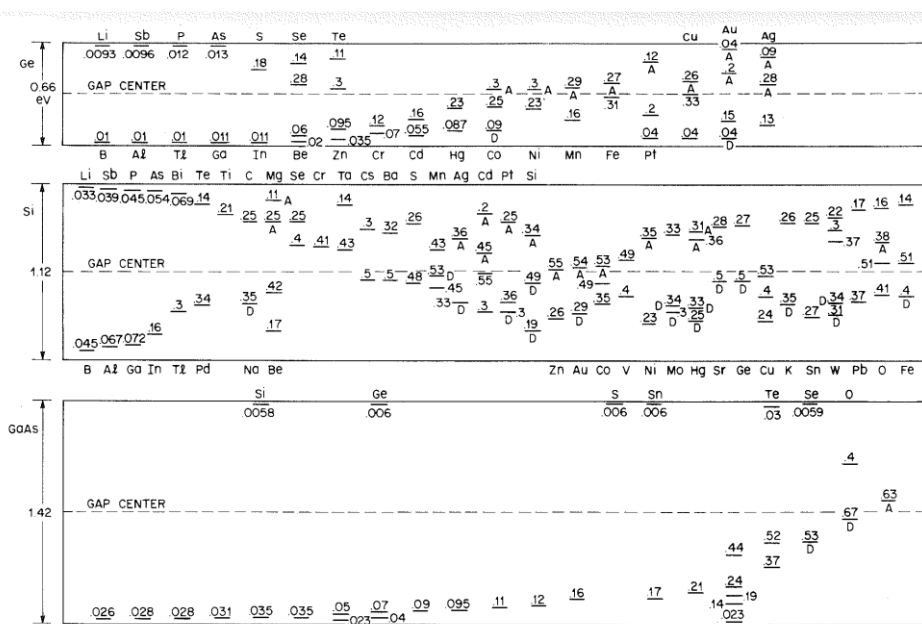


Fig. 13 Measured ionization energies for various impurities in Ge, Si, and GaAs. The levels below the gap centers are measured from the top of the valence band and are acceptor levels unless indicated by D for donor level. The levels above the gap centers are measured from the bottom of the conduction-band level and are donor levels unless indicated by A for acceptor level. The bandgaps at 300 K are 0.66, 1.12, and 1.42 eV for Ge, Si, and GaAs, respectively. (After Conwell, Ref. 27; Sze and Irvin, Ref. 28; Milnes, Ref. 24.)

他の捕獲中心の導入方法は、高エネルギー粒子を照射することです。高エネルギー粒子を照射すると、半導体結晶のホスト原子、シリコンならシリコン原子の結晶中の原子の位置をずらしします。例えば、電子線をシリコンに照射すると、荷電子帯の上 0.4eV にアクセプター準位と、伝導帯の下 0.36eV にドナー準位を作ります。また、シリコンに中性子を照射すると、荷電子帯の上 0.56eV にアクセプター準位を作ります。そして重水素 D をシリコンに照射すると、荷電子帯の上 0.25eV にシリコンの格子間原子によるアクセプター準位を作ります。これらは効果的な捕獲中心となって、電力用パワーデバイスを作成するときに使われます。

金などの不純物は、結晶中の特定の場所に存在させることが難しいですが、高エネルギー粒子線は、エネルギーを変えることで、結晶のどの深さに準位を作るという操作が出来ます。これがとても有効です。

少数キャリア寿命を測定する方法はいくつかありますが、光を当てて流れる電流を測定することがひとつの有効な方法です。光伝導電流の基本的な式は次のようになります。

$$J_{PC} = q(\mu_n + \mu_p) \Delta n E$$

Δn は光を当てたことによって増加した電子・ホールペア(対)の濃度です。E は加えた電界強度です。 Δn は、電子・ホールペアの生成速度 G とキャリア寿命の積で与えられるので、 $\Delta n = G\tau$ 、キャリア寿命は

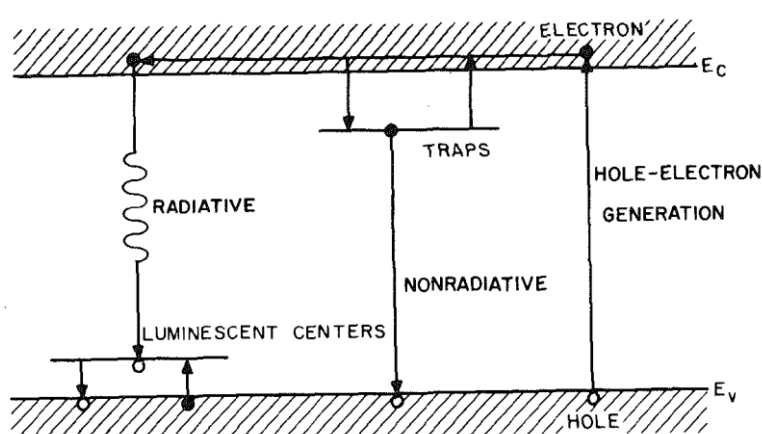
$$\tau = \frac{\Delta n}{G} = \frac{J_{PC}}{GEq(\mu_n + \mu_p)} \approx \frac{J_{PC}}{GEq(\mu_n + \mu_p)}$$

これに磁場を加えて「光電気磁気効果 photoelectromagnetic effect (PEM)」を使うと、PEM 電流を測定することが出来て、詳しい説明はしませんが、

$$J_{PEM} = q(\mu_p + \mu_n) B_z \frac{D}{L} (\tau G) \quad \text{ここで、} L = \sqrt{\tau D} \text{ で、キャリア(電子かホール)の平均自由行程です。}$$

という電流が流れます。これは、一定の磁場 B_z を光を照射する方向と垂直に印加しながら、短絡電流を測定するものです。

この PEM 電流測定結果から



Representation of radiative and nonradiative recombinations. (After Ivey, I)

$$\tau = \left[\frac{J_{PEM}}{B_z \sqrt{DG} q (\mu_p + \mu_n)} \right]^2 \approx \left(\frac{J_{PEM}}{B_z} \right)^2 \text{ が求まります。}$$

【光吸収と発光】

半導体の中の光学遷移について簡単にお話します。

光吸収について、半導体が光を吸収する過程は主に6種類があります。

それは、①バンド間吸収 ②バンドー不純物準位間吸収 ③励起子吸収 ④不純物準位間吸収

⑤バンド内吸収 ⑥自由キャリア吸収 です。

これらの吸収過程によって、エネルギー保存則が満たされるように、入射光が吸収されます。これらの内、①から③の光吸収過程ではキャリアが生成されるので、光検出デバイスに利用されています。

「励起子」とは、電子とホールがクーロン力によって互いに束縛する状態になったものです。その束縛エネルギーの分だけ、少しだけ禁制帯幅より小さなエネルギーをもっているため、非常にバンドギャップに近いエネルギーで吸収します。励起子の束縛エネルギーは、水素原子モデルで計算されます。

発光は、高いエネルギー状態の電子が低いエネルギー状態のホールと再結合するとき、エネルギー保存則を満たすように、エネルギー遷移によって失った光を外部に放出し、発光が起きます。**発光のプロセス**は主に次の四種類です。つまり、**①バンド間発光 ②バンド不純物準位間発光 ③励起子発光 ④不純物準位間発光**です。

半導体の外部から光や電子線などを照射したり、電流を注入を行なうと、それらのエネルギーを吸収して(受け取って)荷電子帯から電子が伝導帯へ励起され、伝導電子となり、荷電子帯には電子の抜け殻であるホールができます。この伝導電子とホールが再結合するときには発光(バンド間発光)が起きますが、これを利用したのが**発光ダイオード**や**半導体レーザー**です。これについては、1月の講義で詳しくお話をします。

【復習・例題】

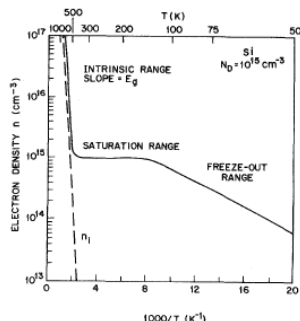
ドナー不純物のみを添加したシリコン結晶について、次の問いに答えなさい。但し縮退*していないものとする。

- ① キャリアの種類を明記した上で、キャリア密度の温度依存性を図示しなさい。
- ② 各温度領域のキャリア生成過程を説明しなさい。
- ③ キャリア移動度の温度依存性を図示しなさい。
- ④ 各温度領域での主要なキャリア散乱機構を説明しなさい。

* 縮退: 添加不純物濃度が高い時(実効状態密度よりずっと高い場合)、半導体中の不純物準位が連続的なバンドになり、あたかも禁制帯 E_g が小さくなったように見えます。そしてフェルミ準位が伝導帯や荷電子帯中に入り込み、金属的な伝導を示すようになります。これを**縮退(degenerate)半導体**と言います。

解答例

① キャリアは電子。数値は記入する必要はありません。



② 低温側から順に、**凍結領域**(ドナー不純物が形成する浅い電子準位が、熱エネルギーによって徐々にイオン化され伝導電子が励起される領域で、その傾きからドナー不純物準位 E_D が求められる)、**飽和領域**(ドナー不純物準位が完全に熱励起され、伝導電子密度が飽和する領域であるから温度依存性が現れない)、**真性領域**(荷電子帯から伝導帯へ直接熱励起で電子が励起される温度領域で、この傾きから禁制帯幅 E_g が求められる)

③④

低温領域・・・イオン化不純物散乱

高温領域・・・フォノン散乱

