

化合物半導体—その結晶構造と基礎物性

Katsuaki Sato

佐藤勝昭

東京農工大学名誉教授

この講座では、化合物半導体の基礎からデバイス応用までを初学者にわかりやすく提供することを目的としています。ここでは、シリコンをはじめとして化合物半導体の基礎的な物性について、結晶構造との関係、金属や絶縁体との違い、電気的・光学的な特徴についてやさしく紹介します。

1 はじめに：Si から GaAs, CuInSe₂ まで

数多くの半導体のなかでシリコン (Si) はエレクトロニクス材料のトップランナーとしてゆるぎない地位を築き上げている。しかしそのシリコンをもってしても力配できないオプトエレクトロニクス材料の分野では化合物半導体が力を発揮する。図 I(a) に示すように、化合物半導体は、IV 族の Si, Ge を、周期律表で IV 族をはさむ III 族と V 族、または I 族と VI 族で置き換えて作ることができる。結晶構造は、ダイヤモンド構造 (図 2(a)) に由来する閃亜鉛型 (図 2(b)) を持ち、どの原子も他の原子の正四面体で囲まれている。

構成する元素の数をさらに増やして図 I(a) の下段に示すように、III-V 族において、III 族を交互に II 族と IV 族で置換すると II-IV-V₂ 型 (例えば、CdGeP₂)、あるいは、図 I(b) 最下段のように II-VI 族において II 族を I 族と III 族とに置き換えると I-III-VI₂ 型 (CuInSe₂ など) の三元化合物ができる。

こうして得られた三元化合物は図 2(c) に掲げるようなカルコピライト (黄銅鉱) 型の結晶構造をとる。この結晶構造は基本的には、閃亜鉛構造を c 軸方向に 2 つ積みかさねた単位胞を有するが、c 軸の長さは a 軸の長さの 2 倍となっていて正方晶系となる。ここでも、どの原子も他の原子の四面体で囲まれている。

このように、シリコンから始まって、四面体配位を保ちながら多元化していく化合物半導体の一群をアダマンティン系列と呼ぶ。

2 化合物半導体の結晶構造と電子状態

シリコンの単位胞は、一辺の長さが 0.357 nm の立方体で、この中に 8 個の Si 原子が含まれている。この構造では原子は互いに他の原子の四面体によって取り囲まれ、原子

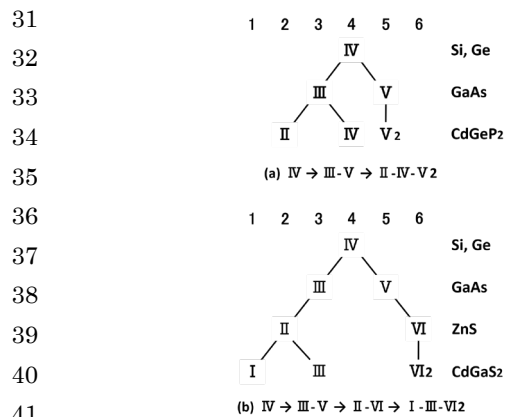


図1 化合物半導体の多元化の流れ

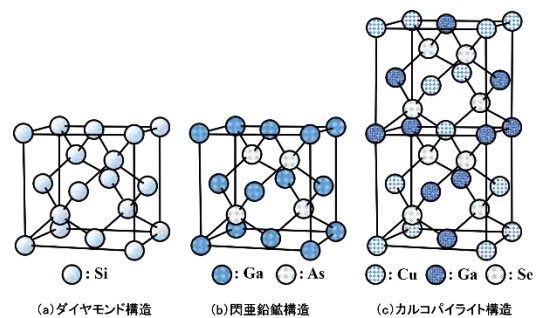


図2 多元化と結晶構造

と原子は、それぞれの原子のもっている電子を共有することによって結びついている。各原子は結合の手を4個もっている。このような結合の仕方を共有結合と呼んでいる。結晶シリコンでは、4個の手が同じ長さで、同じ角度で規則正しく並んでいる。4つの結合の手は、化学的には sp³ 混成軌道 (hybridized orbitals) と呼ばれる電子軌道である。この4個の混成軌道は、四面体の中心からその各頂点の方向に伸びているので、シリコン結晶の原子配置をつくと互いに他の原子と結合しやすいのである。

1 周期律表でIV族を両側から等距離にはさむ2原子から化
 2 合物を構成すると、電子を分けあってシリコンと同様の共
 3 有結合を作ることができる。一例として III-V 族化合物半
 4 導体 GaAs を取り上げる。Ga は [Ne] の閉殻の外に $3s^23p^1$
 5 の3個の電子を持ち、As は [Ar] の殻の外に $4s^24p^3$ の5
 6 個の電子をもって、両原子が外殻電子を出し合い、4
 7 個ずつにわけあって sp^3 混成軌道を作るので、シリコンと
 8 同様の共有結合性を示す。このことを指して「III-V 族はIV
 9 族と等電子的 (isoelectronic) である」という。IV族と等電
 10 子的な結晶は、ダイヤモンド構造から由来する結晶構造を
 11 とりやすい。III-V族としては GaAs をはじめ GaN, GaP,
 12 GaSb, InAs, InP, InSb などがよく知られている。

13 IV族と等電子的な結晶には、III-V族だけでなく、IV族
 14 をII族とVI族で置き換えたII-VI族化合物半導体もある。
 15 蛍光体として知られる硫化亜鉛 ZnS もIII-V族と同じ閃亜
 16 鉛鉱構造をもっている。閃亜鉛鉱 (zincblende) というの
 17 は、天然に産出する無色透明な鉱物で、これが実は ZnS な
 18 のである。この物質においてもII族とVI族が電子を出し合
 19 って共有結合をつくるが、V族元素に比べてVI族元素は電
 20 子を自分のそばに引き寄せておく性質 (電気陰性度
 21 electronegativity) が強いので、II-VI族半導体は純粋な共
 22 有性ではなくイオン性の混じった結合となっている。

23 II-VI族としては ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe,
 24 CdTe, HgSe, HgTe がよく知られている。これらの中
 25 は、CdSのように、閃亜鉛鉱構造ではなく図3のようなウ
 26 ルツ鉱 (wurzite) 構造をとるものも多い。ウルツ鉱構造は
 27 六角柱の単位胞を持つが、閃亜鉛鉱構造において原子の積
 28 層の仕方をちょっと変えることによって得られる。

29 閃亜鉛鉱構造の<111>方向の原子面の積層構造を見ると
 30 ABCの3層が周期的に積み重なっているが、ウルツ鉱構造
 31 ABの2層を周期的に積み重なっている。III-V族のうち、
 32 LED等の材料として知られるV族が窒素の GaN、AlN の
 33 安定相もウルツ鉱構造である。

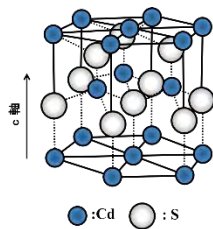


図3 ウルツ鉱構造

4 半導体中の電子のバンド構造

43 半導体の特徴付ける物理量がバンドギャップである。原
 44 子が集まって固体を作ると、電子は1つの原子内にとどま
 45 っていないでいくつかの原子の位置にまたがって広がる。
 46 このため原子の数の分だけ電子軌道が重なることになる。

47 ところが、パウリの排他律(Pauli's exclusion law)によつて
 48 同じ軌道にはスピンのちがう異なる2つの電子しか入るこ
 49 とができないので、重なり合った電子軌道は僅かずつ形を
 50 変えて同じ軌道に入らないように調整が起きる。シリコン
 51 を例にとって、原子間距離と電子のエネルギーの変化を図
 52 4に示す。原子間距離が短くなるとともに、電子がとり得
 53 るエネルギーは図4の(b)のように幅をもったものになっ
 54 てくる。このエネルギーの広がりエネルギー帯またはバ
 55 ンドと呼ぶ。バンドの幅は、電子が原子内を動き回る運動
 56 エネルギーの程度を表している。

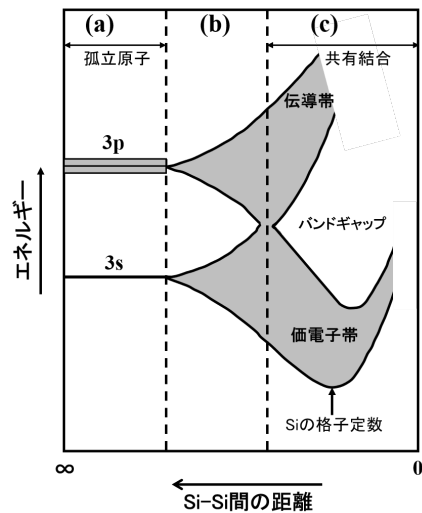


図4 シリコンにおいて Si-Si 距離を短くしていった場合の Si の 3s,3p 電子軌道のエネルギー準位の変化

67 原子がさらに接近すると、図4(c)に示すように、共有結合
 68 ができて、 sp^3 軌道 (スピンを含めて8個の軌道がある) が
 69 固有状態となり、 sp^3 の反結合軌道の集まりのバンドと sp^3
 70 の結合軌道の集まりのバンドとにエネルギーの分裂が起き
 71 る。その結果2つのバンドの間に電子が占めることので
 72 きないエネルギー範囲が生じる。これをエネルギーギャッ
 73 プ(energy gap), または、バンドギャップ(band gap)と呼
 74 ぶ。

75 シリコンは3s軌道に2個、3p軌道に2個、合計4個の
 76 電子をもつ。この電子が図4(c)の4つの結合軌道を占有し、
 77 反結合軌道には電子が存在しない。下のバンドの電子に電
 78 界をかけて加速しようとする、加速されて高い運動エネ
 79 ルギーをもった電子はバンドギャップ内に押し出されなけ
 80 ればならないが、ここには電子の占めるべき状態がないの
 81 で、結局電子は加速できないことになる。このため純粋な
 82 シリコンは本質的に絶縁物となる。実はこれは絶対温度が

1 0 Kのときの話で、物質の温度が上がると熱運動のエネルギーのために、ギャップを飛び越えて上のバンドに電子が励起される確率が増える。すると上のバンドには電子が少し存在するようになる。この電子は電界で加速すると高いエネルギーの状態をとり取りうるので電気伝導が起きる。それ故、このバンドを伝導帯(conduction band)という。一方、下のバンド、これを価電子帯 (valence band) というが、ここには電子の抜け穴ができる。電子の抜け穴はあたかも正の電荷をもった粒子のようにふるまい、電界によって移動することができる。これを正孔、あるいはホール(hole) とよぶ。図4ではシリコンを例にとったが、化合物半導体でも同様に、電子のエネルギーはバンドとなり、バンドとバンドの間にバンドギャップが生じる。

14 GaAsの場合、Gaの $4s^2 4p$ とAsの $4s^2 4p^3$ が共有結合で sp^3 混成軌道が形成されるが、伝導帯は主としてGaの4s軌道、価電子帯は主としてAsの4p軌道の性質をもつと考えられる。図6には、さまざまな半導体のバンドギャップをまとめて示す。

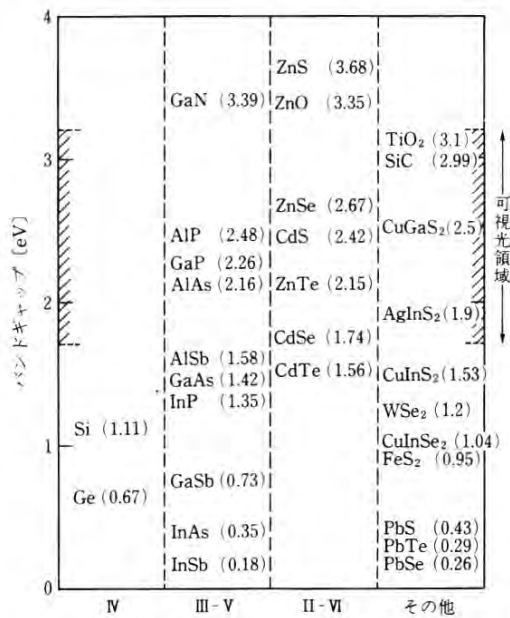


図5 主な半導体のバンドギャップ(0K)

4 バンドによる金属・半導体・絶縁体の分類

物質を電気的な性質によって絶縁体(insulator), 半導体(semiconductor), 金属(metal)に分けることができる。室温における電気抵抗率は、金属では $10^{-1} \Omega m$ 以下、絶縁体では $10^8-10^{10} \Omega m$ 以上である。これに対して、半導体では不純物の添加で抵抗値が制御できるので、ほとんど金属に近いものから、絶縁体に近いものまで広範囲に変化させるこ

とができる。しかし、金属と半導体・絶縁体の違いは、電気抵抗率の値そのものではなく、むしろ、電気抵抗率の温度変化にはっきりと現れてくる。図6に示すように、金属の電気抵抗は絶対零度に近づくにつれてどんどん小さくなり、残留抵抗と呼ばれる僅かな値に収束するのに対して、半導体や絶縁体は温度の低下とともに抵抗がどんどん大きくなり絶対零度では電気抵抗率が無限に大きくなる。

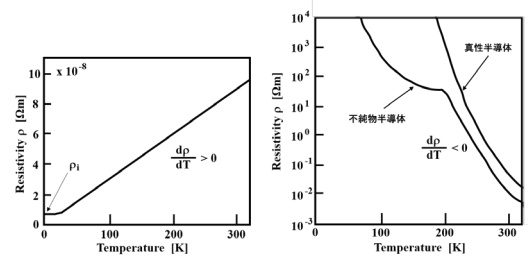


図6 金属と半導体の電気抵抗率の温度変化

図7はバンドモデルによる絶縁体-半導体-金属の区別を示している。金属では、絶対零度でも伝導帯の一部しか電子で満たされていないので、導電体になる。金属の電気抵抗率は図6(a)に示すように温度上昇とともに増大するが、これは電子が格子振動によって散乱されることによる。半導体や絶縁体では、絶対零度で価電子帯が電子で満たされ正孔は存在せず、伝導帯には電子が存在しないので電気抵抗率は無限大になる。温度が上昇すると、フェルミディラック分布によって伝導帯に電子、価電子帯に正孔が分布するため、図6(b)のように温度とともに電気抵抗率が低下する。

絶縁体と半導体は導電率の温度変化という観点からは区別がなく、単に室温での伝導率の大きさの程度の違いの問題にすぎない。この違いにはキャリアの電界による加速のされやすさ(移動度, mobility)の大小が関係している。

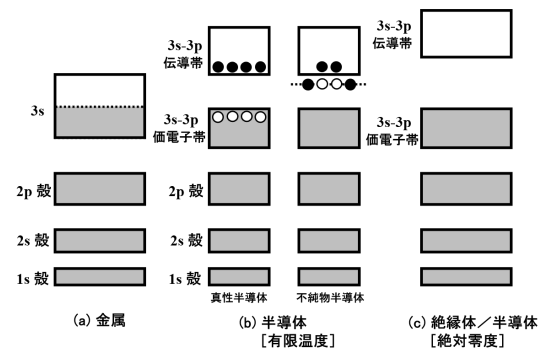


図7 バンド構造による金属・半導体・絶縁体の分類

5 半導体の光学的性質

1 電子が光のエネルギーを受けて高いエネルギーの状態に
2 なることを光学遷移(optical transition)と呼ぶが、光のエネ
3 ルギーがバンドギャップのエネルギーよりも小さければ、
4 光を吸っても電子がとるべき席(行き先)がなくて光学遷
5 移は生じず、光は半導体に吸収されず透過する。光のエネ
6 ルギーがバンドギャップを超えると光吸収が始まる。これ
7 を吸収端という。いくつかの半導体の吸収端付近の吸収係
8 数の対数を光エネルギーに対してグラフに表したのが図 8
9 である。ここに、光のエネルギーE[eV]と真空中での波長
10 λ[nm]との間には、E=1239.8/λ の関係が成り立つ。

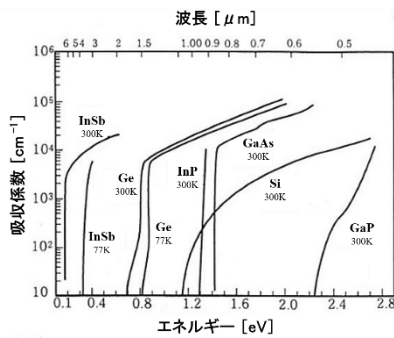


図 8 半導体の吸収端付近の吸収スペクトル

22 吸収端には 2 種類のものがある。1 つは直接吸収端と呼
23 ばれるものであり、もう 1 つは間接吸収端と呼ばれるもの
24 である。図 8 において、直接吸収端をもつ GaAs では、光
25 吸収係数がバンドギャップ 1.42eV から急峻に立ち上がっ
26 ているのに対し、間接吸収端を示す Si では、バンドギャッ
27 プ 1.1eV から高エネルギー側にゆっくりと立ち上がってい
28 ることがわかる。

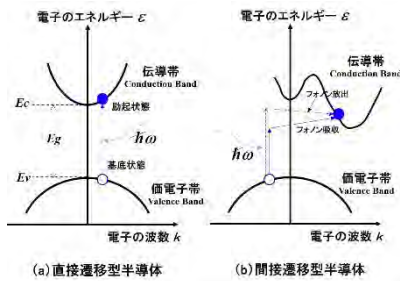


図 9 (a)直接遷移型半導体と(b)間接遷移型半導体

38 図 9 は、バンドの電子エネルギーを電子波の波長の逆数
39 である波数 k に対して描いた図である。波数 k の電子波の
40 運動量はhk で表される。(a)は直接吸収端、(b)は間接吸収
41 端である。(a)において価電子帯の頂、伝導帯の底がいずれ
42 も k=0 にあり、光学遷移の前後では k の差がないので、
43 価電子帯の頂から伝導帯の底への遷移は許される。これを
44 直接遷移(direct transition)といい強い吸収を示す。一方、
45 (b)では価電子帯の頂と伝導帯の底の波数が異なるため、光
46 学遷移のみでは遷移できず、運動量の差を格子振動から借
47 りて遷移する。これを間接遷移と呼び、光吸収は弱い。

6 半導体のエネルギーギャップと格子定数

49 図 10 は半導体のバンドギャップを格子定数に対してブ
50 ロットしたものである。結晶のバンドギャップの大きさは、
51 結晶のポテンシャルで決まる。ポテンシャルが大きいほど
52 バンドギャップは広がる。原子番号の大きな元素は、一
53 般的には原子ポテンシャルが小さくなりバンドギャップが
54 低下する。同時に、原子番号の大きな元素は原子半径が大
55 きいので、結晶の格子定数が大きくなる。点と点の間をつ
56 なが線は混晶のバンドギャップを表している。直線からず
57 れて下に凸になるのは、混晶では 2 つの原子位置がランダ
58 ムに並ぶことによって、ポテンシャルの周期性が乱れるた
59 めとされている。

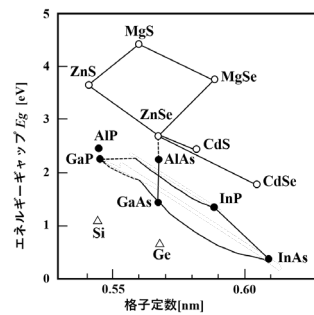


図 10 バンドギャップと格子定数

7 おわりに

71 この講座では、化合物半導体の電子構造を中心に解説しま
72 した。直接バンドギャップ、間接バンドギャップなど光物
73 性の理解に必要な波数空間(k 空間)でのバンド構造につい
74 てのさらなる理解には、別の専門図書等を参考にされるこ
75 とをお薦めします。

参考文献

- 77 1) 佐藤勝昭, 越田信義, 「応用電子物性工学」コロナ社, 1989.
78 2) 佐藤勝昭編著, 「応用物性」オーム社, 1991.
79 3) 山田興治, 佐藤勝昭, 八木駿郎, 伊藤彰義, 澤木彦宣, 佐
80 宗哲郎, 「機能材料のための量子工学」講談社サイエンティ
81 フィク, 1995.
82 4) 佐藤勝昭, 「半導体物性なんでも Q&A」講談社, 2010.



さとう・かつあき

[経歴] 1966 年京都大学大学院修士課程修了。NHK 基礎研, 農工大教授, JST さき
がけ研究総括を経て CRDS 特任フェロー[専門]結晶工学, 磁気光物性, スピン
トロニクス[趣味]絵画制作(日府展理事)。[連絡先]215-0017 川崎市麻生区王禅寺
西 6-21-2(自宅)