

化合物半導体 —その結晶構造と基礎物性—

SATO Katsuaki

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る。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する。

1 はじめに：Si から GaAs, CuInSe₂ まで¹⁾

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カバー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 1(a) に示すように、化合物半導体は IV 族 (14 族) の Si, Ge を、周期表で IV 族をはさむ III 族 (13 族) と V 族 (15 族)、または II 族 (12 族) と VI 族 (16 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)) に由来する閃亜鉛鉱型 (図 2(b)) を持ち、どの原子も他の原子に正四面体の頂点の位置で囲まれている。

構成する元素の数をさらに増やして図 1(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 1 (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パイライト (黄銅鉱) 型の結晶構造をとる。この結晶構造は基本的には、閃亜鉛鉱構造を 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に正四面体の頂点の位置で囲まれている。

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²⁾

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、原子と原子は、それぞれの原子の持っている電子を共有するこ

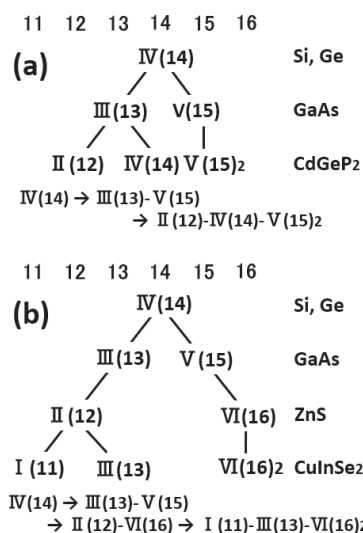


図 1 化合物半導体の多元化の流れ¹⁾(図は新規改訂)

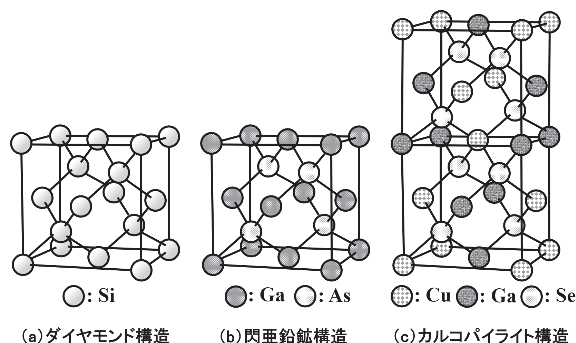
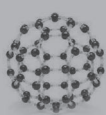


図 2 多元化と結晶構造¹⁾(図は新規改訂)

とによって結びついている。各原子は結合の手を 4 個持っている。このような結合の仕方を共有性結合と呼んでいる。

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作ると互いに他の原子と結合しやすいのである。

化合物半導体は、IV 族 (14 族) の Si, Ge を周期表で



IV族をはさむIII族(13族)とV族(15族), またはII族(12族)とVI族(16族)で置き換えて作ることができる。これによってカチオンとアニオンが電子を分けあってIV族と同様の共有結合を作ることができる。一例としてIII-V族化合物半導体GaAsを取り上げる。Gaは[Ar]の閉殻の外に $4s^2 4p^1$ の3個の電子を持ち, Asは[Ar]の閉殻の外に $4s^2 4p^3$ の5個の電子を持っていて, 両原子が外殻電子を出し合い, 4個ずつに分けあって sp^3 混成軌道を作るので, シリコンと同様の共有結合性を示す。このことを指して「III-V族(13-15族)はIV族(14族)と等電子的(isoelectronic)である」という。IV族と等電子的な結晶は, ダイヤモンド構造に由来する結晶構造をとりやすい。III-V族としてはGaAsをはじめGaN, GaP, GaSb, InAs, InP, InSbなどがよく知られている。

IV族と等電子的な結晶には, III-V族だけでなく, IV族をII族とVI族で置き換えたII-VI族(12-16族)化合物半導体もある。蛍光体として知られる硫化亜鉛ZnSもIII-V族と同じ閃亜鉛鉱構造を持っている。閃亜鉛鉱(zincblende)というのは, 天然に産出する無色透明な鉱物で, これが実はZnSなのである。この物質においてもII族とVI族が電子を出し合って共有結合を作るが, V族元素に比べてVI族元素は電子を自分のそばに引き寄せておく性質(電気陰性度, electronegativity)が強いので, II-VI族半導体は純粋な共有結合性ではなくイオン結合性の混じった結合となっている。II-VI族としてはZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgSe, HgTeがよく知られている。これらの中には, CdSのように, 閃亜鉛鉱構造ではなく図3のようなウルツ鉱(wurtzite)構造をとるものも多い。ウルツ鉱構造は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層の仕方をちょっと変えることによって得られる。

閃亜鉛鉱構造の $\langle 111 \rangle$ 方向*の原子面の積層構造を見るとABCの3層が周期的に積み重なっているが, ウルツ鉱構造ではABの2層が周期的に積み重なっている。III-V族のうち, LED等の材料として知られるV族が窒素のGaN, AlNの安定相もウルツ鉱構造である。

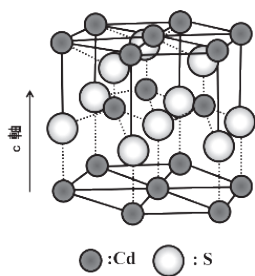


図3 ウルツ鉱構造

3 半導体中の電子のバンド構造²⁾

半導体を特徴付ける物理量がバンドギャップである。原

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っていなくていくつかの原子の位置にまたがって広がる。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。ところが, パウリの排他律(Pauli's exclusion law)によって同じ軌道には異なるスピンを持つ2つの電子しか入ることができないので, 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4に示す。図4の(a)のように原子が孤立しているときは, 電子のエネルギー準位は飛び飛びの線であるが, 原子どうしが近づいてくると, 図4の(b)のように電子が持つエネルギーは幅を持ったものになってくる。このエネルギーの広がりをエネルギー帯またはバンドと呼ぶ。バンドの幅は, 電子が原子間を動き回る運動エネルギーに対応している。

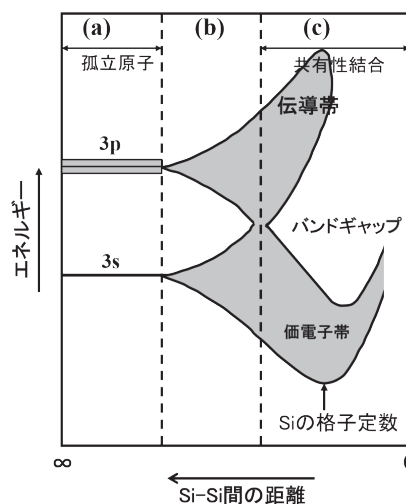
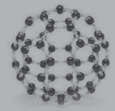


図4 シリコンにおいてSi-Si距離を短くしていった場合のSiの3s, 3p電子軌道のエネルギー準位の変化²⁾(図は新規改訂)

原子がさらに接近すると, 図4(c)に示すように, 共有結合ができて, sp^3 軌道(スピンを含めて8個の軌道がある)が固有状態となり, sp^3 の反結合性軌道の集まりのバンドと sp^3 の結合性軌道の集まりのバンドとにエネルギーの分裂が起きる。その結果2つのバンドの中間に電子が占めることので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プ(energy gap), または, バンドギャップ(band gap)と呼ぶ。

シリコンは3s軌道に2個, 3p軌道に2個, 合計4個の電子を持つ。4個の電子が図4(c)の4つの結合性軌道を占有し, その結果反結合性軌道には電子が存在しない。下のバンドの電子に電界をかけて加速しようとするとき, 加速されて高い運動エネルギーを持った電子はバンドギャップ内に押し出されなければならないが, ここには電子の占めるべき状態がないので, 結局電子は加速できないことになる。このため純粋なシリコンは絶対温度が0Kのとき絶縁体となる。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、上のバンドに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取りうるので電気伝導が起きる。上のバンドを伝導帯 (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、電子の取り得る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。

GaAs の場合、Ga の $4s^2 4p^1$ 軌道と As の $4s^2 4p^3$ 軌道が共有結合で sp^3 混成軌道を形成するが、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 軌道の性質を持つと考えられる。図5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。

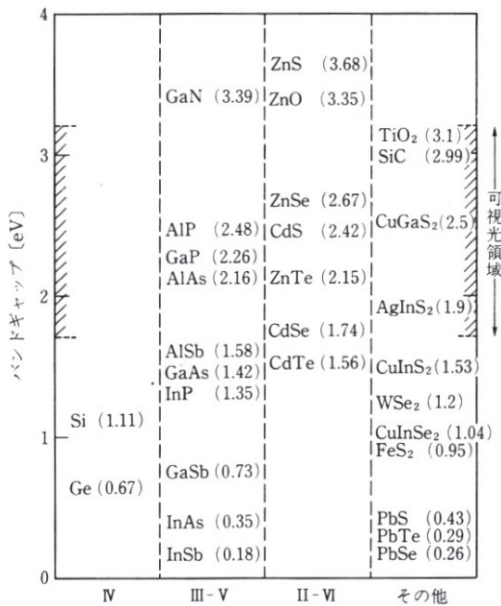


図5 主な半導体のバンドギャップ (0K)²⁾(図は新規改訂)

4 バンドによる金属・半導体・絶縁体の分類²⁾

物質を電氣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 $10^{-1} \Omega\text{m}$ 以下、絶縁体では $10^8\text{-}10^{10} \Omega\text{m}$ 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。

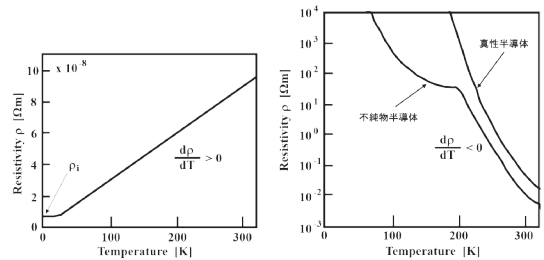


図6 金属と半導体の電気抵抗率の温度変化²⁾(図は新規改訂)

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。

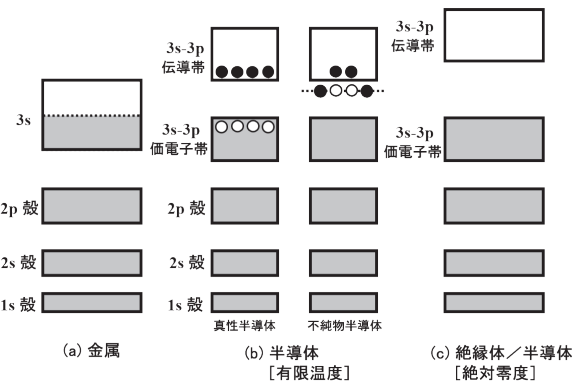
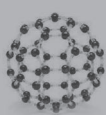


図7 バンド構造による金属・半導体・絶縁体の分類²⁾(図は新規改訂)

5 半導体の光学的性質^{3,4)}

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なることを光学遷移 (optical transition) と呼ぶが、光のエネ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、光を当てても電子がとるべき席 (行き先) がないため



光学遷移は生じず、光は半導体に吸収されず透過する。光のエネ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である。ここに、光のエネルギー E [eV] と真空中での波長 λ [nm] との間には、 $E = 1239.8/\lambda$ の関係が成り立つ。

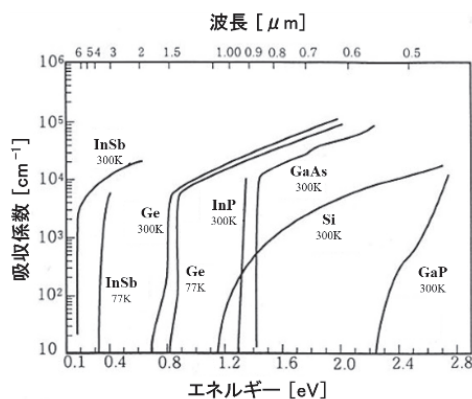


図8 半導体の吸収端付近の吸収スペクトル⁴⁾(図は新規改訂)

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

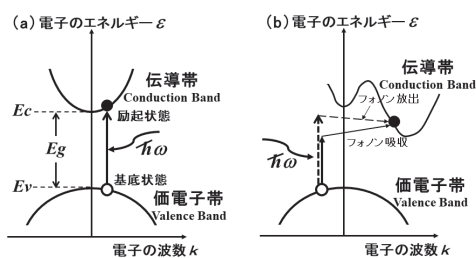


図9 (a) 直接遷移型半導体と (b) 間接遷移型半導体⁴⁾(図は新規改訂)

図9は、バンドの電子エネルギーを電子波の波長の逆数である波数 k に対して描いた図である。波数 k の電子波の運動量は $\hbar k$ で表される^{**}。(a)は直接吸収端、(b)は間接吸収端である。(a)において価電子帯の頂、伝導帯の底がいずれも $k=0$ にあり、光学遷移の前後では k の差がないので、価電子帯の頂から伝導帯の底への遷移は許される。これを直接遷移 (direct transition) といい強い吸収を示す。一方、(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⁴⁾

図10は半導体のバンドギャップを格子定数に対してプ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、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バンドギャップは広がる。原子番号の大きな元素は、一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低下する。同時に、原子番号の大きな元素は原子半径が大きいため、結晶の格子定数が大きくなる。点と点の間をつなぐ線は混晶のバンドギャップを表している。直線からず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めとされている。

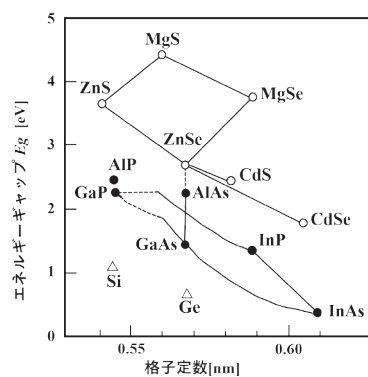


図10 バンドギャップと格子定数⁴⁾(図は新規改訂)

7 おわりに

この講座では、化合物半導体の電子構造を中心に解説した。直接バンドギャップ、間接バンドギャップなど光物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とをお勧めする。

参考文献

- 1) 佐藤勝昭, 電気化学および工業物理化学 1988, 56, 228.
- 2) 佐藤勝昭, 越田信義, 応用電子物性工学, コロナ社, 1989.
- 3) 佐藤勝昭編著, 応用物性, オーム社, 1991.
- 4) 山田興治, 八木駿郎, 澤木宣彦, 佐藤勝昭, 伊藤彰義, 佐宗哲郎, 機能材料のための量子工学, 講談社サイエンティフィク, 1995.

注 釈

- * 立方晶における体対角線方向。
** \hbar はプランク定数を 2π で割ったもの。



さとう・かつあき

筆者紹介 [経歴] 1966年京都大学大学院修士課程修了。NHK基礎研, 東京農工大学教授, 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 神奈川県川崎市麻生区王禅寺西6-21-2 (自宅)