

## ■9群（電子材料・デバイス） - 3編（半導体）

---

### 2章 応用編

■9群 - 3編 - 2章

2-1 Si

(執筆者：深津 晋) [2010年6月受領]

半導体を代表する Si (硅素) は 14 族 (短周期表ではIV族) 元素の単体であり, エレクトロニクス産業にとって欠くべからざる物質である. 既存の半導体では最も高純度 (15 N : 99.999999999999) な単結晶が精製できる. 最大 30 cm 径の半導体グレード (SEG : 11 N) から主に太陽電池をターゲットとするソーラーグレード (SOG : 7N) まで多様な単結晶基板が比較容易に入手できることから, 弱電, 強電用途にとどまらず, 汎用基板, 赤外光学窓, マイクロマシンなどに利用される. pn 接合ダイオードなどディスクリット部品から Si あるいは SOI (Silicon-On-Insulator) 基板上に形成した大規模集積回路 (LSI) らが実用に供している.

一方, Si の酸化物 (SiO<sub>2</sub>) は, 金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ (MOSFET) のゲート絶縁層として卓越した性質を示すが, これが Si をエレクトロニクスの中心的存在に押し上げた要因のひとつでもある. 近年は, Si と SiO<sub>2</sub> ないしは Si と空気との高い屈折率コントラストを利用した SOI 導波路が光技術と電子技術の融合の観点から注目されている (シリコンフォトリソグラフィ). 一方, 超高真空環境で得られる Si (111) 清浄表面は, 再配列した原子が特徴的な幾何学パターン (7×7 構造) を示すことから表面科学のベンチマークとして頻繁に利用される.

2-1-1 Si の結晶構造と物理定数

Si は常温, 常圧下でダイヤモンド構造 (面心立方格子を  $\left\langle \frac{111}{444} \right\rangle$  だけ並進させた  $O_h^3 (Fd\bar{3}m)$  対称性の構造) をとる. 高压下では  $\beta$ -スズ (金属) 相に転移することが知られている. 以下に主な物性値をのせる ( $T$  は絶対温度) <sup>1), 2)</sup>.

格子定数 [mm]  $a = 0.3571 \times 10^{-10} (T - 273) + 1.542 \times 10^{-9} (T - 273)^2$  (300 K <  $T$  < 1100 K)

線膨張係数  $\alpha = 2.56 \times 10^{-6} \text{ [K}^{-1}]$  ( $T = 22.50 \text{ }^\circ\text{C}$ )

密度  $\rho = 2.329 \text{ [g cm}^{-3}]$  @ 298 K

融点  $T_m = 1687 \text{ [K]}$

熱伝導率  $\kappa = (0.1598 + 1.532 \times 10^{-3} T + 1.65 \times 10^{-6} T^2)^{-1} \text{ [W/cm}^{-1}\text{K}^{-1}]$

デバイ温度  $\Theta_D = 636 \text{ [K]}$  @ 0 K

弾性定数 (GPa)  $c_{11} = 160.1$   $c_{12} = 57.8$   $c_{44} = 80.0$

フォノンのエネルギー [ $\text{cm}^{-1}$ ] (光学遷移には  $\Delta$  点フォノンが関与)

$\nu_{\text{TL}(\text{O})}(\Gamma) = 520$   $\nu_{\text{TO}(\text{X})} = 449.6$   $\nu_{\text{LO-LA}(\text{X})} = 405.6$   $\nu_{\text{TA}(\text{X})} = 148.4$

$\nu_{\text{TO}(\Delta)} = 464.5$   $\nu_{\text{LO}(\Delta)} = 448.2$   $\nu_{\text{LA}(\Delta)} = 375.7$   $\nu_{\text{TA}(\Delta)} = 147.0$

$\nu_{\text{TO}(\text{L})} = 469.0$   $\nu_{\text{LO}(\text{L})} = 419.6$   $\nu_{\text{LA}(\text{L})} = 360.6$

$\nu_{\text{TA}(\text{L})} = 111.7$

音速 [ $\times 10^3 \text{ m/s}$ ] @ 298K

縦波//[001] 8.43 横波//[110] 5.84

縦波//[110] 9.13 横波//[001] 5.84 横波//[110] 4.67

縦波//[111] 9.36      横波⊥[111] 5.10  
 劈開面 {111} (実際はエネルギーの近い {110} でも劈開が容易)  
 移動度 [cm<sup>2</sup>/Vs] @300 K (キャリア濃度 <10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>)  
 電子 μ = 1350      正孔(ホール) μ = 370

### 2-1-2 Si のバンド構造と電子状態

Si は間接遷移型半導体の典型であり、図 2・1 のようなバンド構造をもつ<sup>3)</sup>。価電子帯頂上は Brillouin ゾーンの中心 (Γ点(0,0,0)) にあるが、伝導帯底はΔ点 [(0.853,0,0)  $\frac{2\pi}{a}$ ] で 6 重に縮退したバレー (挿入図) を形成する。間接バンド端 (Γ<sub>25'<sub>v</sub></sub> - Δ<sub>1</sub>) の電気双極子による光学遷移 (1 次摂動) は禁制であり、フォノン散乱やポテンシャル散乱 (非フォノン遷移) を介した 2 次摂動が働くととはじめて双極子許容となる。直接ギャップ (Γ<sub>25'<sub>v</sub></sub> - Γ<sub>2c</sub>) は紫外域 (≈4 eV) にある。Si は無極性であるため電子格子相互作用は変形ポテンシャルで記述される。

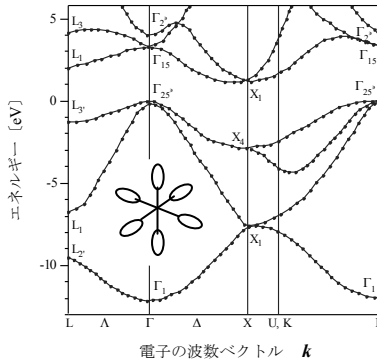


図 2・1 Si のバンド構造 (擬ポテンシャル法)

バンド構造に関する主な物性値を以下に記す ( $m_0$  は電子の静止質量)<sup>1), 2)</sup>。

$$E_g^{ind}(T) = 1.17 - 4.73 \times 10^{-4} T^2 / (T + 636) \text{ [eV]}$$

$$E_g^{dir}(T) = 4.34 - 3.91 \times 10^{-4} T^2 / (T + 125) \text{ [eV]}$$

スピン軌道(SO)分裂  $\Delta_0 = 0.04$  [eV]

有効質量      電子       $m_r = 0.191 m_0$ ,     $m_l = 0.916 m_0$   
                   重い正孔     $m_{hh} = 0.537 m_0$     軽い正孔     $m_{lh} = 0.153 m_0$   
                   SO 結合に分裂バンド(正孔)     $m_{SO} = 0.234 m_0$

変形ポテンシャル (代表値のみ) [eV]

伝導帯       $\Xi_u = 9.2$      $\Xi_d = 5$      $a(\Gamma_{15c}) = -10.0$

価電子帯       $b = -2.2$      $d = -5.1$      $a(\Gamma_{25'v}) = -10.2$

輻射再結合(B)係数  $1.1 \times 10^{14}$  [cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>]

Auger 係数 ( $C_n + C_p$ )       $1.4 \times 10^{30}$  [cm<sup>6</sup>s<sup>-1</sup>]

### 2-1-3 Si の光学定数

Si の屈折率と消衰係数のスペクトルを図 2・2 に示す。 $\Gamma_1(\Gamma_{25'v} - \Gamma_{15c})$  遷移 (3.4 eV) 以下で屈折率は正常分散を示す。二光子吸収は  $0.5E_g < E < E_g$  で重要となる。二光子吸収係数やラマン利得などは、三次非線形光学定数 ( $O(10^{-12})$  esu) の虚部  $\text{Im}\{\chi^{(3)}\}$  に、一方、光カー効果 (光強度依存屈折率)、位相変調効果などは  $\text{Re}\{\chi^{(3)}\}$  に含まれる。

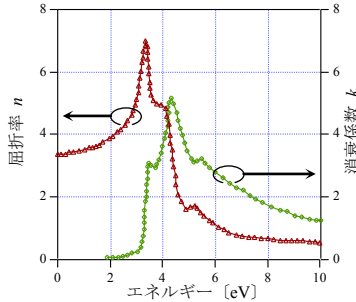


図 2・2 Si の屈折率  $n$  と消衰係数  $k$

以下、主な光学定数を記す<sup>1),2)</sup>。

屈折率 @300 K  $n = 3.419 + 0.159906/(\lambda - 0.028) - 0.01231/(\lambda - 0.028)^2 + 1.2688 \lambda^2 - 1.9510 \lambda^4$   
誘電定数 11.7

二光子吸収 (TPA) 係数  $1.5 \text{ [GW}^{-1}\text{cm}^{-1}]$  @1.06  $\mu\text{m}$ , 100 K

自由キャリア吸収 (FCA) 係数 ( $\lambda > 5 \mu\text{m}$ )  $\alpha = (1.0 \times 10^{18} n + 2.7 \times 10^{18} p) \times \lambda (\mu\text{m})^2 \text{ [cm}^{-1}]$

#### ■参考文献

- 1) The Landolt-Börnstein Database – Group III Condensed Matter, **III/41a1a, b** “Semiconductors- Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds” Part a, b (本編未掲載の物性データが参照可)  
URL: [www.springermaterials.com/navigation/bookshelf.html](http://www.springermaterials.com/navigation/bookshelf.html)
- 2) URL: [www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/](http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/) (物性データが図表、文献とともに公開されている)
- 3) J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B, vol.14, p.556, 1976.

## ■9群 - 3編 - 2章

### 2-2 Ge, SiGe

(執筆者: 深津 晋) [2010年6月受領]

Geは14族の元素半導体であり, エレクトロニクス黎明期にはおおいに活躍した. 小信号ダイオードなど一部の用途を除けば, 現在ではほとんどがSiに置き換わっているが, 最近になってGeあるいは歪を印加したGeの高い移動度が見直されつつある. 更に, GeはSiよりもバンドギャップが小さいことから光通信帯や汎用の近赤外検出デバイスに, また大きな屈折率( $n=4$ )を活かして赤外領域の光学材料やファイバコアの添加剤としても利用される.

一方,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) (または  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ) はGeが同族のSiの(あるいはその逆の)格子位置原子を一部置換した混晶(または合金)であり, 任意の混晶比で置換可能である(全率固溶).  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶のバルク結晶や基板は一般には入手できないが, SiあるいはGe基板上のエピタキシャル薄膜として得ることができる. この際, 基板との格子不整合(GeとSiで約4%)の影響で, 例えばSi上の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜には面内の圧縮応力が加わる. Si(Ge)基板からGe組成を漸増(漸減)させることで歪が緩和した $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶の厚膜は, 最上層の混晶比( $y$ )をもつ仮想基板として利用できる. 再成長層の混晶比を $z$ として,  $\{z>y\} \rightarrow \{z<y\}$ に応じて成長層面内の歪が「圧縮→伸張」へと切り替わり, バンド端のシフト・分裂が制御可能となる(バンド工学).  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶をベース層に用いたヘテロ(接合)バイポーラトランジスタ(HBT)が実用化されている.

#### 2-2-1 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ の結晶構造と物理定数

バルク $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )は常温, 常圧下でC, Siと同じダイヤモンド構造( $O_h^7(Fd3m)$ 対称性)をとる. 固液曲線の特徴から「引き上げ法」によって大きな混晶比( $x$ )の均一結晶を得ることは難しい. 以下に $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶の物性値を示すが, 概ね $x$ を用いた線形補間ないしは放物線によく近似できる<sup>1), 2)</sup>.  $x=0.85$ 前後の変化は, バンド端の遷移( $\Delta \rightarrow L$ )にともなう効果(次節参照).

格子定数	$a = 0.5431 + 0.020x + 0.0027x^2$ [nm]	@ 300 K
線膨張係数	$\alpha = (2.56 + 2.55x) \times 10^{-6}$ [ $\text{K}^{-1}$ ] ( $0 \leq x \leq 0.85$ )	@ 300 K
	$\alpha = (-0.89 + 7.53x) \times 10^{-6}$ [ $\text{K}^{-1}$ ] ( $x \geq 0.85$ )	@ 300 K
密度	$\rho = 2.329 + 3.493x - 0.499x^2$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	@ 300 K
融点	$T(\text{固相}) = 1139 - 738x + 263x^2$ ; $T(\text{液相}) = 1139 - 80x - 395x^2$	@ 300 K
熱伝導率	$\kappa \approx 0.046 + 0.084x$ [ $\text{W/cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ] ( $0.2 \leq x \leq 0.85$ )	@ 300 K
	$\kappa(\text{Ge}) = 0.36$ [ $\text{W/cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ]	
デバイ温度	$\Theta_D = 640 - 266x$ [K]	
弾性定数 (GPa)	$c_{11} = 165.8 - 37.3x$ $c_{12} = 63.9 - 15.6x$ $c_{44} = 79.6 - 12.8x$	@ 300 K
ラマン散乱に關与する $\Gamma$ 点フォノンのエネルギー [ $\text{cm}^{-1}$ ]		
	$\nu_{\text{LD}}(\Gamma) : 520 - 71.8x$ (Si-Si); $\approx 410$ (Si-Ge); $288 + 16.5x$ (Ge-Ge)	
光学遷移 ( $x \geq 0.85$ ) に關与するGe類似のL点フォノンのエネルギー [ $\text{cm}^{-1}$ ]		
	$\nu_{\text{TO}}(L) = 297.1$ $\nu_{\text{LO}}(L) = 250.0$ $\nu_{\text{LA}}(L) = 229.4$ $\nu_{\text{TA}}(L) = 64.4$	
移動度	電子 $\mu = 3900$ 正孔 $\mu = 1900$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	@ 300 K

二次元電子 (Si チャネル, Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 混晶障壁)  $\mu > 10^5$  @1.5 K

### 2-2-2 Ge のバンド構造と SiGe のバンドギャップ

Ge のバンド構造は間接遷移型で L 点 ( $k=(1,1,1)2\pi/a$ ) に 8 重に縮退した伝導帯バレーをもつ。無歪の Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 混晶は  $0 \leq x \leq 0.85$  で Si,  $x \geq 0.85$  では Ge に類似したバンド構造をとる。その結果, バンドギャップ  $E_g^{ind}$  は Ge 混晶比  $x$  の関数として図 2・3 の●のように変化する。一方, 圧縮歪を受ける Si(001) 基板上の Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 混晶は,  $0 \leq x \leq 1$  全域で Si 類似のバンド構造をとる。伝導帯端は図 2・4 に示すように 4 重縮退の  $\Delta_4$  バレーと 2 重縮退の  $\Delta_2$  バレーに分裂し, 前者がエネルギー極小を形成する (図 2・3 の▲)。

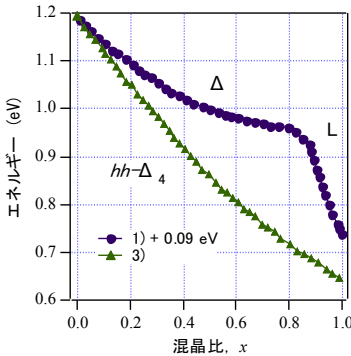


図 2・3 無歪 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 混晶のバンドギャップの混晶比依存性<sup>1), 3)</sup>. (Si との整合性から 1) を +90 meV シフト)

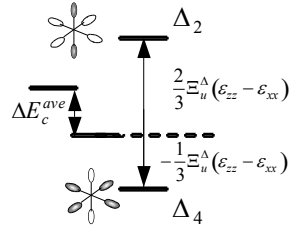


図 2・4 圧縮歪 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 混晶の伝導帯バレーの応カシフト・分裂

以下, 主要な物性値をあげる<sup>1), 2), 3)</sup>.

バンドギャップ [eV] [Ge]

$$E_g^{ind}(T) = 0.7412 - 4.561 \times 10^{-4} T^2 / (T + 210)$$

$$E_g^{dir}(T) = 0.8893 - 6.842 \times 10^{-5} T^2 / (T + 398)$$

[無歪 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>] @300 K

$$E_g^{ind}(x) = 1.12 - 0.41x + 0.0008x^2 \quad (0 \leq x \leq 0.85)$$

$$E_g^{ind}(x) = 1.86 - 1.2x \quad (x \geq 0.85)$$

[Si(001) 基板上の圧縮歪 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>]

$$E_g^{ind}(x) = 1.171 - 0.73x + 0.2x^2 \quad (\blacktriangle^3) \text{ のフィッティング}$$

有効質量 電子(L<sub>6c</sub>)  $m_t = 0.082 m_0, m_l = 1.59 m_0 \quad (x \geq 0.85)$

電子( $\Delta_{1c}$ )  $m_t = 0.19 m_0, m_l = 0.916 m_0 \quad (0 \leq x \leq 0.85)$

重い正孔 [Ge]  $m_{hh} = 0.33 m_0$  軽い正孔 [Ge]  $m_{lh} = 0.043 m_0$

SO 分裂正孔バンド  $m_{SO} = (0.23 - 0.135x) m_0$

スピン軌道分裂  $\Delta_0(\Gamma_{7v} - \Gamma_{6v}) = 0.282$  [eV]

輻射再結合(B)係数 [Ge]  $6.4 \times 10^{14}$  [cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>]

### 2-2-3 Ge, SiGe の光学定数

Ge は Si 透明波長域での光検出器として利用されている。伸張歪によって  $E_g$  が低エネルギー側シフトすると吸収係数が増大する。Ge がギャップ L 点の間接遷移バンド端の直上 ( $0.8 \text{ eV @} 300 \text{ K}$ ) に直接ギャップ  $E_g^{\text{dir}} (\Gamma_1)$  もつことも有利に働く。

以下は主だった光学定数<sup>1,2)</sup>。

$$\text{屈折率} \quad n = 3.42 + 0.37x + 0.22x^2 \quad @ 300 \text{ K}$$

$$\text{誘電率} \quad \varepsilon = 11.7 + 4.5x \quad @ 300 \text{ K}$$

$$\text{二光子吸収係数} \quad 1.5 \text{ [1/GWcm]} \quad @ 1.06 \mu\text{m}, 100 \text{ K}$$

#### ■参考文献

- 1) URL: [www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiGe/](http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiGe/) {/Ge/, /Si/} (物性データの図表・文献を公開)
- 2) The Landolt-Börnstein Database – Group III Condensed Matter, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology **III/34C3**, Optical properties. Part 3; **III/41a1a, b** “Semiconductors- Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds” Part a, b;  
URL: [www.springermaterials.com/navigation/bookshelf.html](http://www.springermaterials.com/navigation/bookshelf.html) (本編未掲載の物性データが参照可)
- 3) C. G. Van de Walle and R. M. Martin, Phys. Rev., vol.B34, p.5621, 1986.

■9群 - 3編 - 2章

2-3 C(ダイヤモンド)

(執筆者：小出康夫) [2010年6月受領]

2-3-1 ドーパントの基礎

ダイヤモンド半導体は、室温でバンドギャップ 5.5 eV をもち、Si と同様の多谷構造から成る間接遷移型のエネルギーバンド構造をもつ。また、ダイヤモンドはイオン結合性をもたない共有結合性のワイドギャップ半導体であるため、誘電率がほかの半導体に比べ小さく、比誘電率は Si や GaAs に比べて半分以下の 5.7 である。有効質量モデルは小さな誘電率が n 型及び p 型ドーパントのイオン化エネルギー（不純物準位）を大きくすることを予測する。実験的にもダイヤモンド内のドーパントは大きなイオン化エネルギーのために、室温において半導体デバイスとして駆動させるための十分な電子及び正孔濃度を確保することが容易ではない。ほかの半導体と比べると欠点も見られるが、既存の半導体の中では最もロバストな材料であり、高温・極限環境、高パワーデバイスとしての応用が期待されている。本節では、ダイヤモンド半導体のドーパントであるボロン(B)アクセプタ及びリン(P)ドナーやその pn 接合の特徴を理論的に概観する。

半導体内のドーパントのイオン化は、 $D^+ + e^- \rightarrow D^0 + E_D$  のように記述することができる。ここで、 $D^+$  はイオン化ドナー、 $e^-$  は電子、 $D^0$  は中性ドナー、及び  $E_D$  はイオン化エネルギーを示している。補償不純物を考慮して質量作用の法則を上式に適用すると、電子濃度  $n$ 、ドナー濃度  $N_D$ 、補償アクセプタ濃度  $N_A$  の間に以下の関係が成り立つ。

$$\frac{n(n + N_A)}{N_D - N_A - n} = \frac{N_C}{2} e^{-E_D/k_B T} \quad (3.1)$$

$$N_C = 2M_C (2\pi m_{de}^* k_B T / h^2)^{3/2} \quad (3.2)$$

ここで、 $k_B$  及び  $T$  は、ボルツマン定数及び絶対温度、 $N_C$  は有効状態密度である。ここで、 $h$  はプランク定数であり、 $m_{de}^*$  は状態密度有効質量、 $M_C$  は等価な谷構造数を示しており、ダイヤモンドの場合、 $m_{de}^* = (m_l^* m_t^* m_t^*)^{1/3}$ 、 $M_C = 6$  であり、有効質量は、 $m_l^* = 1.4 m_0$ 、 $m_t^* = 0.36 m_0$  である。ダイヤモンド内の B 及び P のイオン化エネルギーは、ホール効果より測定されたキャリア濃度の温度特性から式(3.1)及び式(3.2)を用いてそれぞれ 0.37 及び 0.6 eV と求められている。図 2.5 に、計算された種々補償比  $c = N_A/N_D$  におけるダイヤモンド内伝導電子の温度特性を示す。ここで、 $E_D = 0.6$  eV、 $N_D = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  としている。電子濃度は温度の増加に対して式(3.1)のイオン化エネルギーを反映して指数関数的に増加している。 $c > 1 \times 10^{-4}$  では、電子濃度は補償比に

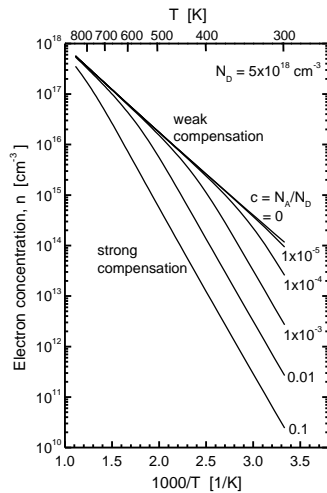


図 2.5 P ドープダイヤモンドにおける種々補償比 ( $c$ ) に対する電子濃度の温度特性の計算値



非常に敏感に依存し、強補償域と呼べる。室温における電子濃度は  $c = 0.1$  から  $1 \times 10^{-5}$  の増加に対して  $10^{10}$  から  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  まで変化する。また  $c < 1 \times 10^{-4}$  は、ほぼ  $c = 0$  の補償がない弱補償域に対応している。ダイヤモンド内の P ドナー及び B アクセプタは、イオン化エネルギーが大きいので、キャリア濃度は温度に敏感であり、更に補償効果の影響を強く受け易いことが特徴である。室温において高キャリア濃度を得るためには補償不純物（あるいは欠陥）を極力減らすことが重要になる。

### 2-3-2 pn 接合

次に、これらの特徴をもつ n 形及び p 形ダイヤモンドを用いた pn 接合の特徴を理論的に解析する。n 側のドナー密度  $N_{Dn}$  及び p 側のアクセプタ密度  $N_{Ap}$  が、それぞれ  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  及び  $12 \cdot 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $c = 1\%$  である 1 次元の pn 接合を考える。ポアソン方程式をキャリア電荷も考慮して数値的に解くことによってポテンシャル分布及び電子濃度分布を求めた。図 2・6(a) に n 側及び p 側の空間電荷密度プロファイル、図 2・6(b) にそれら空間電荷密度分布の 1 次微分プロファイルを示す。図から空間電荷層内では、ドナー及びアクセプタはほぼイオン化していることが分かる。一方、空間電荷層端は急峻な電荷分布を示さず、わずかなダレが見られ、空間電荷層幅  $x_{Sn}$  及び  $x_{Sp}$  を図 2・6(b) に示す 1 次微分のピーク位置として定義する。図 2・6(c) に、室温における n 側及び p 側のキャリア濃度プロファイルを示す。X = ± 200 nm での電子及び正孔濃度は、それぞれ  $n_0 = 2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  及び  $p_0 = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  であり、これら少ないキャリア濃度は前節で述べた大きな活性化エネルギーと 1% の補償比に起因している。ここで注目すべき点は、キャリア濃度分布が空乏層端近傍においてなだらかなことである。この遷移領域の長さはほぼデバイ長程度であり、原因は小さな  $n_0$  及び  $p_0$  の値、及び大きな補償ドナー及び補償アクセプタ濃度 ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) にある。ここで空乏層端を図 2・6(c) に示すように  $n_0/2$  及び  $p_0/2$  の位置で定義すると、図から空乏層幅は空間電荷層幅に比べて  $\lambda_n$  及び  $\lambda_p$  だけ長いことが分かる。これは、各ドーパントの大きな活性化エネルギーによって、室温でのキャリア濃度が低いこと及び補償電荷濃度が比較的高いために起こるデバイテールに起因しており、ここでは“ディープドーパント効果”と呼ぶことにし、このディープドーパント効果がダイヤモンドの大きな特徴となっている。

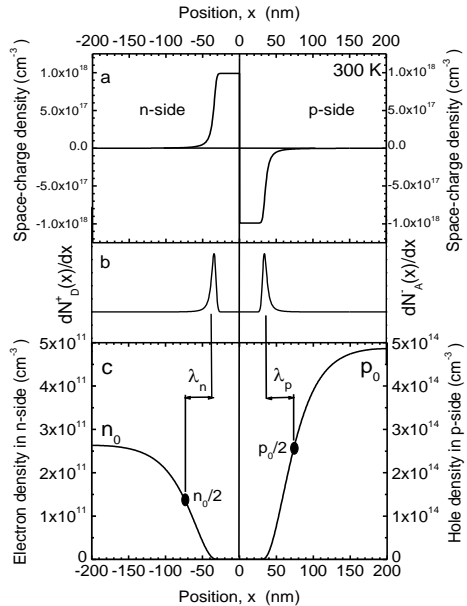


図 2・6 (a)空間電荷密度、(b)空間電荷密度の 1 次微分値、及び(c)キャリア濃度プロファイル

## ■9群 - 3編 - 2章

### 2-4 GaAs

(執筆者：下村 哲) [2010年6月受領]

GaAs は、13 族元素のガリウムと 15 族元素のヒ素が 1 : 1 の比で化合した化合物半導体である。GaAs は、電子の質量が軽く、飽和電子移動度が高い。このため、電界効果トランジスタ (FET : Field Effect Transistor) などの高電子移動度トランジスタ (HEMT : High Electron Mobility Transistor)、ショットキーダイオード、ヘテロバイポーラトランジスタ (HBT : Heterobipolar Transistor)、それらを集積して作製するモノリシックマイクロ波集積回路 (MMIC : Monolithic Microwave Integrated Circuits) などの高速電子デバイスの活性層に InGaAs とともに用いられている。直接遷移型半導体で、半導体レーザー、発光ダイオードなどの光デバイスの活性層として有用である。これらのデバイスは GaAs 基板結晶上に作製される。GaAs 基板の大口径化、転位密度の低減化技術の開発がデバイスの性能と生産性の向上に大きく寄与している。

#### 2-4-1 GaAs の結晶構造、格子定数、線膨張係数、融点、密度<sup>1)</sup>

常温・常圧下の GaAs の結晶構造は、閃亜鉛鉱型構造 (Zinc Blende Structure) である。格子定数は、300 K で  $a = 5.65325 \text{ \AA}$  である。187 k bar 以上の高圧下では、斜方晶 ( $a = 4.946$ ,  $b = 4.628$ ,  $c = 5.493 \text{ \AA}$ , at 209 k bar, 28 °C) に歪んだ NaCl 型構造となる。

以下に主な物性値を載せる。絶対温度  $T$  の関数となっているものはその温度依存性である。

$$\begin{aligned} \text{線膨張係数} \quad \alpha &= (-1.12 + 4.1 \times 10^{-2} T - 5.9 \times 10^{-5} T^2) (\times 10^{-6} / \text{K}) \quad 120 \text{ K} < T < 350 \text{ K} \\ &= (4.24 + 5.82 \times 10^{-3} T - 2.82 \times 10^{-6} T^2) (\times 10^{-6} / \text{K}) \quad 200 \text{ K} < T < 1000 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\text{密度} \quad \rho = 5.3176 \text{ [g/cm}^3\text{] at } 298.15 \text{ K}$$

$$\text{融点} \quad T_m = 1513 \text{ [K]}$$

$$\text{熱抵抗率} \quad \kappa^{-1} = 2.27 \text{ [K cm / W]}$$

$$\text{デバイ温度} \quad \Theta_D = 360 \text{ [K]} > 140 \text{ K}$$

$$\Theta_D = 340 \text{ [K] at } 0 \text{ K}$$

$$\text{弾性定数} \quad c_{11} = 11.9 \text{ [} 10^{11} \text{ dyne / cm}^2\text{]}$$

$$c_{12} = 5.38 \text{ [} 10^{11} \text{ dyne / cm}^2\text{]}$$

$$c_{44} = 5.95 \text{ [} 10^{11} \text{ dyne / cm}^2\text{]}$$

光学フォノン, 音響フォノンの波数 [ $\text{cm}^{-1}$ ]

$$\nu_{\text{LO}}(\Gamma) = 285.0, \quad \nu_{\text{LO}}(\text{X}) = 240.7, \quad \nu_{\text{LO}}(\text{L}) = 238.3,$$

$$\nu_{\text{TO}}(\Gamma) = 267.3, \quad \nu_{\text{TO}}(\text{X}) = 252.0, \quad \nu_{\text{TO}}(\text{L}) = 261.3,$$

$$\nu_{\text{LA}}(\text{X}) = 226.7, \quad \nu_{\text{LA}}(\text{L}) = 208.7,$$

$$\nu_{\text{TA}}(\text{X}) = 78.7, \quad \nu_{\text{TA}}(\text{L}) = 62.0$$

音速 [m/s] at 300 K

$$[100] \text{ 方向} \quad \text{縦波 } 4.731 \times 10^3, \quad \text{横波} \quad 3.345 \times 10^3$$

$$[110] \text{ 方向} \quad \text{縦波 } 5.235 \times 10^3, \quad \text{横波 } [001] \text{ 方向変位} \quad 3.345 \times 10^3$$

$$\text{横波 } [1\bar{1}0] \text{ 方向変位} \quad 2.476 \times 10^3$$

$$[111] \text{ 方向} \quad \text{縦波 } 5.397 \times 10^3, \quad \text{横波} \quad 2.796 \times 10^3$$

### 2-4-2 GaAs のバンド構造とバンド端質量<sup>1)</sup>

GaAs のバンド構造を図 2・7 に示す。エネルギーの原点は価電子帯の頂上にある。価電子帯の頂上、伝導帯の底は、 $\Gamma$  点  $\vec{k}=(0,0,0)$  にあり、直接遷移型である。伝導帯の 2 番目の極小値は、L 点  $[\vec{k}=(\pi/a, \pi/a, \pi/a)]$ 、3 番目の極小値は、X 点  $[\vec{k}=(2\pi/a, 0, 0)]$  にある。

$E_g$  及び伝導帯最低エネルギーバンドの  $\Gamma$  点と L 点、X 点とのエネルギー差の  $E_{\Gamma L}(T)$ 、 $E_{\Gamma X}(T)$  の温度依存性など、バンド構造に関する物性値を以下に与える。

$$E_g(300\text{K})=1.424[\text{eV}], E_g(77\text{K})=1.508[\text{eV}],$$

$$E_g(4.2\text{K})=1.519[\text{eV}]$$

$$E_g(T)=1.519-5.408 \times 10^{-4} T^2 / (T+204) [\text{eV}]$$

$$E_{\Gamma L}(T)=0.296-6.45 \times 10^{-5} T^2 / (T+204) [\text{eV}]$$

$$E_{\Gamma X}(T)=0.462-8.05 \times 10^{-5} T^2 / (T+204) [\text{eV}]$$

電子の質量  $0.067m_0$

重い正孔の質量  $0.51m_0$  (状態密度質量)

軽い正孔の質量  $0.082m_0$  (状態密度質量)

デフォメーションポテンシャル

$$a(\Gamma_{1c})-a(\Gamma_{15v})=-13.5,$$

$$b=-2.0, d=-5.4 [\text{eV}]$$

### 2-4-3 GaAs の屈折率, 反射率, 吸収係数<sup>2)</sup>

GaAs の複素屈折率の実部  $n$  と虚部  $k$ 、反射率  $R$ 、吸収係数  $\alpha$  のスペクトルを図 2・8 に示す。複素屈折率の虚部及び吸収係数のスペクトルの 3.0 eV 付近にあるピークは、図 2・7 の  $\Gamma$  点から L 点 ( $\Lambda$ -line) で、伝導帯と価電子帯の分散がほぼ 3.0 eV と等間隔を保って変化するためである。5.0 eV 付近のピークについても同様で、 $\Gamma$  点から X 点 ( $\Delta$ -line)、 $\Gamma$  点から K 点 ( $\Sigma$ -line) 上の伝導帯と価電子帯の分散が 5.0 eV の間隔を保っている。

#### ■参考文献

- 1) O. Madelung, W. von der Osten, U. Rössler, "Landolt-Börnstein, Numerical data and functional relationships in science and technology, new series group 3 volume 22 a, Intrinsic properties of group IV elements and III-V, II-VI and I-VII compounds semiconductors crystal and solid state physics," Springer, p. 136-139 and p. 346-349, 1989. (本参考文献では、本節に載せられなかった多くの物性値を見ることができる)
- 2) 応用物理学会(編), "応用物理データブック," 丸善, p. 327, 406. 1994.

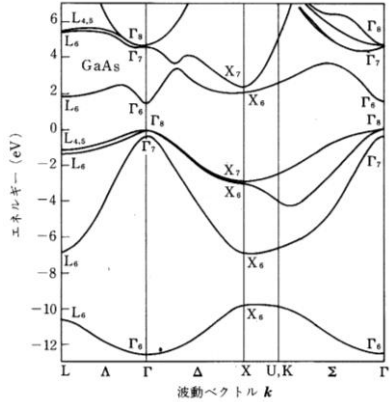


図 2・7 GaAs のバンド構造

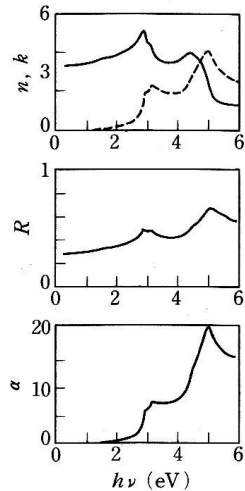


図 2・8 GaAs の複素屈折率実部  $n$  (実線), 虚部  $k$  (破線), 反射率  $R$ , 吸収係数  $\alpha (\times 10^5 \text{ cm}^{-1})$

## ■9群 - 3編 - 2章

### 2-5 AlGaAs

(執筆者：下村 哲) [2010年6月受領]

AlGaAs は、13 族と 15 族の化合物半導体 GaAs と AlAs を混ぜて結晶とした混晶半導体である。Al 組成が高いほどエネルギーギャップは広く、屈折率は低くなる。GaAs 基板に格子整合し、あらゆる Al 組成の AlGaAs が GaAs 基板上に成長可能である。AlGaAs は GaAs や InGaAs などバンドギャップの狭い化合物半導体ともに用いられ、障壁として電子や正孔をバンドギャップの狭い化合物半導体に閉じ込める。1968 年に初めて室温発振した半導体レーザーでは、n 型の AlGaAs 層と p 型の AlGaAs 層で GaAs 発光層を挟んだ構造（ダブルヘテロ構造）が用いられた。GaAs 基板上に作製される半導体レーザー、高電子移動度トランジスタ、ヘテロバイポーラトランジスタなど多くのヘテロ構造デバイスに AlGaAs が使われている。一般の混晶と同様に、AlGaAs の基礎的な物性値は、GaAs と AlAs の物性値の線形補完で表されるものと、組成の二次関数で表されるものがある。AlGaAs の取り扱いの注意点としては、Al 組成が高くなるほど、大気中で酸化されやすいことである。酸化を防ぐために、数 nm の厚さの GaAs 層を成長して AlGaAs 層が直接大気に触れないようにする必要がある。

#### 2-5-1 AlGaAs の結晶構造と主な物性値

AlGaAs は、Ga 原子と Al 原子の区別をしなければ、GaAs, AlAs と同じ閃亜鉛型構造である。AlGaAs には非混和ギャップ (Misibility Gap) はない。すなわち、 $x = 0$  から 1 までのあらゆる組成の  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  混晶が作製できる。低温における AlGaAs のバンド間発光の半値幅が 5 meV 程度であることから Ga 原子と Al 原子がほぼランダムに 13 族サイトを占め、半値幅は混晶組成の統計的揺らぎによることが明らかになっている。

以下に主な物性値の Al 組成  $x$  に対する依存性を示す<sup>1)</sup>。

格子定数  $a = 5.6533 + 0.0078x$  [ $\text{\AA}$ ] at 300 K

熱膨張係数  $\alpha = 6.4 - 1.2x$  [ $\times 10^{-6}/\text{K}$ ]

密度  $\rho = 5.36 - 1.6x$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

融点 (液相線)  $T_m = 1511 - 58x + 560x^2$  [K]

(固相線)  $T_m = 1511 + 1082x - 580x^2$  [K]

熱容量  $c = 0.08 + 0.03x$  [ $\text{cal}/\text{g K}$ ]

熱抵抗率  $\kappa^{-1} = 2.27 + 20.83x - 30x^2$  [ $\text{K cm}/\text{W}$ ]

デバイ温度  $\Theta_D = 370 + 54x + 22x^2$  [K] at 300 K

弾性定数  $c_{11} = 11.88 + 0.14x$  [ $10^{11} \text{ dyne}/\text{cm}^2$ ]

$$c_{12} = 5.38 + 0.32x$$
 [ $10^{11} \text{ dyne}/\text{cm}^2$ ]

$$c_{44} = 5.94 - 0.05$$
 [ $10^{11} \text{ dyne}/\text{cm}^2$ ]

光学フォノンでは、GaAs-type と AlAs-type のフォノンが観測される。Γ点における光学フォノンの波数の Al 組成依存性は、以下のとおりである。

GaAs - type  $\nu_{LO} = 292.2 - 52.8x + 14.4x^2$ ,  $\nu_{TO} = 268.3 - 5.2x - 9.3x^2$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]

AlAs - type  $\nu_{LO} = 359.7 + 70.8x - 26.8x^2$ ,  $\nu_{TO} = 359.7 + 4.4x - 2.4x^2$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]

### 2-5-2 AlGaAs の電子構造

図 2・9 に室温の AlGaAs のΓ点, X 点, L 点のエネルギーギャップの Al 組成依存性を示す. このエネルギーギャップは伝導帯最低エネルギーバンドのΓ点, X 点, L 点のエネルギーと価電子帯上端(Γ点)との差で定義されている. これらのエネルギーギャップの Al 組成依存性は, 以下の式で表される.

$$E_g(\Gamma) = 1.420 + 1.087x + 0.438x^2$$

$$E_g(X) = 1.905 + 0.10x + 0.16x^2$$

$$E_g(L) = 1.705 + 0.695x + 0.438x^2$$

AlGaAs は  $x = 0.43$  以下で直接遷移型半導体,  $x = 0.43$  以上で間接遷移型半導体である. 電子の有効質量をΓ-, X-, L-バンドについて記す.

電子の状態密度質量

$$m_e(\Gamma) = (0.067 + 0.083x)m_0,$$

$$m_e(X) = (0.85 - 0.14x)m_0,$$

$$m_e(L) = (0.56 + 0.1x)m_0,$$

重い正孔及び軽い正孔の状態密度有効質量  $m_{hh}$ ,  $m_{lh}$  は,

$$m_{hh} = (0.62 + 0.14x)m_0,$$

電子の伝導度質量

$$m_e(\Gamma) = (0.067 + 0.083x)m_0$$

$$m_e(X) = (0.32 - 0.06x)m_0$$

$$m_e(L) = (0.62 + 0.14x)m_0$$

$$m_{lh} = (0.087 + 0.063x)m_0$$

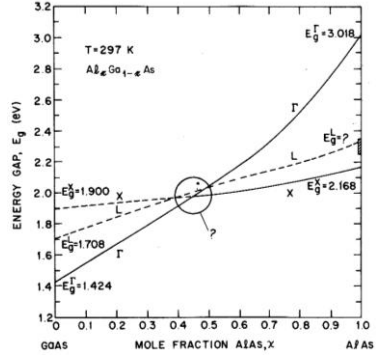


図 2・9 AlGaAs のΓ点, X 点, L 点のエネルギーギャップ<sup>2)</sup>

### 2-5-3 AlGaAs の屈折率

AlGaAs の屈折率は, Al 組成が高いほど小さくなり, 光子エネルギーが高いほど大きくなる. その変化を図 2・10 に示す. 屈折率のスペクトルに見られるピークは, 励起子によるものである.

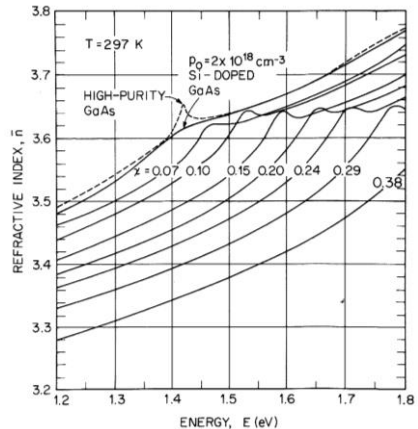


図 2・10 AlGaAs の屈折率の Al 組成依存性<sup>2)</sup>

#### ■参考文献

- 1) O. Madelung, W. von der Osten, U. Rössler, "Landolt-Börnstein, Numerical data and functional relationships in science and technology, new series group 3 volume 22 a, Intrinsic properties of group IV elements and III-V, II-VI and I-VII compounds semiconductors crystal and solid state physics" p. 136-139 and p. 346-349. Springer, 1989. (本参考文献では, 本節に載せられなかった多くの物性値を見ることができる)
- 2) H. C. Casey, Jr., M. B. Panish, "Heterostructure lasers," Part B p.17 and Part A p.44.

■9群 - 3編 - 2章

2-6 InAs, InGaAs

(執筆者：山下兼一) [2010年6月受領]

InAs は閃亜鉛鉱型の結晶構造を有する III-V 族化合物半導体の一つであり, GaAs との混晶である InGaAs の電子的・光学的特性は, その混晶比に応じて連続的に変化する. 室温でのバンドギャップエネルギー ( $E_g$ ) は 0.354~1.424 eV であり, すべての混晶比において直接遷移型の半導体である. 近赤外~中赤外領域の光デバイスとして, あるいは優れたキャリア輸送特性を活かした電子デバイス用材料として応用されている.

2-6-1 InAs

バルクの InAs は金属光沢をもった密度 5.667 g/cm<sup>3</sup> の立方晶系結晶であり, Czochralski 法などにより成長される. 一般的な酸には不溶, 王水には可溶である. バルクでの主な物性定数を表 2・1 に示す. Sb 系を除いた III-V 族化合物半導体の中では最も大きな格子定数を有しており, 典型的なナローギャップ半導体として位置づけられる. 室温での  $E_g$  (0.354 eV) は波長 3.48  $\mu$ m の光子エネルギーに相当し, p-i-n 型接合による光起電力型の中赤外線検出素子として応用されている. 熱雑音を抑えるためにペルチェ素子などで冷却して使用されることが多い. また, 伝導帯有効質量が小さく, 室温で大きな電子移動度を示すことも特長であり, ホール素子や磁気抵抗素子として応用されている. なお, 誘電率や光学定数については, 分光エリプソメトリーの手法により測定された詳細なデータベースがある<sup>3)</sup>.

InAs 単結晶薄膜の堆積技術としては有機金属気相成長法 (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy : MOVPE) や分子線エピタキシー法 (Molecular Beam Epitaxy : MBE) などがある. GaSb とは格子定数が比較的近く, InAs あるいは GaSb 基板を用いたヘテロエピタキシャル成長も可能である. その場合は Sb 系半導体との混晶あるいは超格子として用いられることが

表 2・1 InAs と In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As の主な物性定数<sup>1)</sup>  
(指定のないものは室温での値)

物性名		InAs	In <sub>0.53</sub> Ga <sub>0.47</sub> As
格子定数 [Å]		6.058	5.869
フォノン振動数 [cm <sup>-1</sup> ]	TO( $\Gamma$ )	217.3	(**)
	LO( $\Gamma$ )	238.6	(**)
バンドギャップ エネルギー [eV]	4.2 K	0.418	0.822 (2 K)
	300 K	0.354	0.728
有効質量 ( $m_0$ )	$m_e$	0.023	0.041 (0 K)
	$m_{hh}$	0.57	0.46 (4.2 K)
	$m_{lh}$	0.025	0.064
キャリア移動度 [cm <sup>2</sup> /V·s] *	電子	20,000 ~ 33,000	11,200 ~ 13,800
	ホール	100 ~ 450	—

(\*) おおよそ 10<sup>15</sup> ~ 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> のキャリア濃度における値を示している.

(\*\*) In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As のフォノンモードは複数の混晶モードから成る. 詳しくは文献 2) などを参照されたい.

多く、波長  $4\mu\text{m}$  程度までの中赤外領域で動作する発光・受光素子が作製される。

GaAs や InP 基板上へのエピタキシャル成長による格子不整合を積極的に利用した研究例も多い。圧縮歪をとまなう Stranski-Krastanov 成長モードを利用して作製される自己形成型の In(Ga)As 量子ドットはその代表例であり<sup>4)</sup>、光通信波長帯でのレーザーや光増幅器、更には量子情報通信用単一光子光源へと研究展開されている。また、InP 基板上への InAs/InGaAsP 高歪量子井戸構造も作製されており、波長  $2\mu\text{m}$  以上でのレーザー発振も報告がある<sup>5)</sup>。

## 2-6-2 InGaAs

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  は多様な実用化デバイスで取り入れられている代表的な混晶半導体である。組成不均一領域 (Immiscibility Gap) は存在しない。格子定数は Vegard の法則に従って  $5.653 \sim 6.058 \text{ \AA}$  の範囲で変化し、InAs の組成比  $x = 0.53$  で InP 基板と格子整合させることが可能である。この  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  は、同じく InP 基板に格子整合する InGaAsP 四元混晶の中で最も小さな  $E_g$  をもつ混晶でもある (2-10 項参照)。 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  の主な物性定数は表 2・1 に示している。

図 2・11 に、バルク  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の室温における  $E_g$  の混晶比依存性を示す。これを  $E_g(x) = a + bx + cx^2$  と近似したときの二次係数である Bowing Parameter  $c$  は、文献によってばらつきはあるが、おおよそ  $0.5 \sim 0.6 \text{ eV}$  とされている。InP 基板との格子整合条件下 ( $x = 0.53$ ) では  $E_g = 0.728 \text{ eV}$  となり、波長  $\sim 1.7 \mu\text{m}$  の光子エネルギーに相当する。このため、近赤外領域の光デバイス用材料、特に p-i-n フォトダイオードあるいはアバランシェフォトダイオードといった光ファイバ通信用受光素子の光吸収層として  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  が用いられる。この受光素子の感度波長範囲は、吸収係数と光侵入長の波長分散の兼ね合いなどにより決定され、一般的には  $0.8 \sim 1.7 \mu\text{m}$  程度となる。

図 2・12 に、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の伝導帯有効質量と電子移動度の混晶比依存性を示す。伝導帯有効質量は、 $E_g$  の場合と同様に、InAs 組成の増大に従って単調減少する。一方、電子移動度にはそれともなうような単調増加の傾向が見られず、一旦極小値を取った後 (どの程度の混晶比で極小値を取るかはキャリア濃度などに依存する)、急激な増加を示す。この混晶領域での移動度の低下は合金散乱によるものである。しかしながら、 $x = 0.53$  程度になれば  $10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上という GaAs を凌ぐ高い電子移動度が実現され

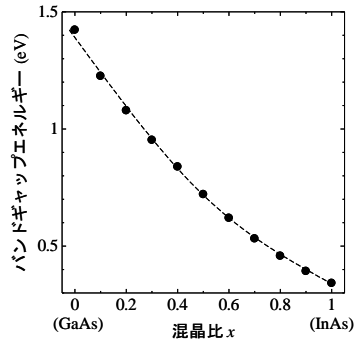


図 2・11  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  のバンドギャップエネルギー<sup>6)</sup>

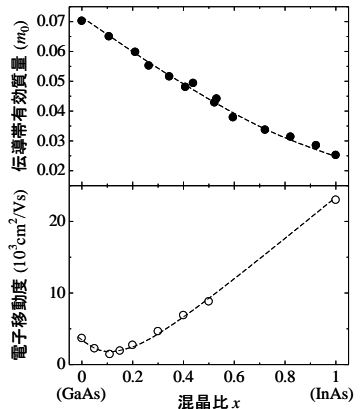


図 2・12  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の伝導帯有効質量と電子移動度<sup>6)</sup>

る。このため、GaAs/AlGaAs系デバイスに替わるものとして、 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  エピタキシャル薄膜をベース層あるいはチャネル層とした InP 基板系のヘテロバイポーラトランジスタや高電子移動度トランジスタなどが開発されている<sup>7)</sup>。これらは遮断周波数 ~300 GHz を優に超える超高速の電子デバイスであり、高 In 組成の歪 InGaAs 層の導入などにより更なるデバイス高速化の研究が進められている。

InGaAs の薄膜堆積には、InAs の場合と同様に MOVPE 法や MBE 法を用いることができる。デバイス生産の際には量産性に優れた MOVPE 法が用いられる場合が多い。また、この混晶ではバルク結晶成長の技術開発も進んでおり、In 組成が 0.3 程度でも高品質な単結晶基板が作製されている<sup>8)</sup>。これにより、InGaAsP や InGaAlAs、あるいは GaInNAs といった単結晶薄膜を、幅広い混晶比で基板と格子整合させてエピタキシャル成長することが可能となり、デバイス設計の際の自由度を高くすることができる。

#### ■参考文献

- 1) 主として、O. Madelung, “Semiconductors: Data Handbook,” 3rd ed., Springer, Berlin, 2003.
- 2) 例えば、S. Emura, S. Gonda, Y. Matsui, and H. Hayashi, Phys. Rev. B, vol.38, p.3280, 1988. J. P. Estrera, P. D. Stevens, R. Glosser, W. M. Duncan, Y. C. Kao, H. Y. Liu, and E. A. Beam; Appl. Phys. Lett., vol.61, p.1927, 1992.
- 3) D. E. Aspnes and A. A. Studna, Phys. Rev. B, vol.27, p.985, 1983.
- 4) L. Goldstein, F. Glas, J. M. Marzin, M. N. Charasse, and G. Le Roux; Appl. Phys. Lett., vol.47, p.1099, 1985.
- 5) 佐藤具就, 満原 学, 近藤康洋, 応用物理, vol.77, p.1324, 2008.
- 6) O. Madelung, “Physics of Group IV Elements and III-V Compounds,” Landolt Börnstein, New Series, Group III, vol.17a, Springer, Berlin, 1982.
- 7) 例えば、末光哲也, 応用物理, vol.69, p.141, 2000. 宮本恭幸, 古屋一仁, 応用物理, vol.71, p.285, 2002.
- 8) K. Nakajima, T. Kusunoki, and K. Otsubo, J. Cryst. Growth, vol.173, p.42, 1997.



## ■9群 - 3編 - 2章

### 2-7 GaP

(執筆者：赤羽浩一) [2010年6月受領]

GaP (ガリウムリン) は, GaAs, InP とならび広く用いられている III-V 族化合物半導体であり, 主に LED などの光デバイス用に利用されている. 本節では GaP の基本的性質及び応用について述べる.

#### 2-7-1 構造的性質

GaP の結晶構造は立方晶系閃亜鉛鉱構造 (Zinc Blende) で, 密度は  $4.14 \text{ g/cm}^3$  である. ただし, 高圧下 ( $21 \sim 30 \text{ GPa}$ ) では  $\beta$  スズ構造に相転移する. 融点は  $1457 \text{ }^\circ\text{C}$  であるが, 真空中の加熱においては P の蒸気圧が高いため, P が先に脱離する. 格子定数は  $5.4505 \text{ \AA}$  であり, Si の格子定数 ( $5.431 \text{ \AA}$ ) に近い値をもつため, Si 基板上における GaP 結晶成長が研究レベルでは多数行われている. GaP ウェーハは最大 3 インチまでのサイズが市販されている. またその供給は日本の 3 社 (住友金属鉱山, 昭和電工, 信越半導体) で世界シェアをほぼ独占している. GaP 基板の需要は LED 用途などで比較的高く, 化合物半導体基板全体の 2 割程度を占めるが, 近年は減少傾向にある.

#### 2-7-2 バンド構造と基本的特性

GaP は間接遷移型のバンド構造をもち, バンドギャップ (X 点の底と  $\Gamma$  点の頂上) は  $300 \text{ K}$  で  $2.26 \text{ eV}$  である. バンドギャップの温度依存性は下記の式で表される.

$$E_g = 2.34 - 6.2 \times 10^{-4} \times \frac{T^2}{T + 46} \text{ (eV)}$$

$T$  は絶対温度 [K] で,  $0 \text{ K} < T < 1200 \text{ K}$  の範囲である. なお,  $\Gamma$  点の底と  $\Gamma$  点の頂上のエネルギー差は  $300 \text{ K}$  において  $2.78 \text{ eV}$  になる. 電子の有効質量は縦有効質量 ( $m_h$ ) が  $1.12 m_0$  ( $m_0$  は真空中の電子の質量), 横有効質量 ( $m_c$ ) が  $0.22 m_0$  へビーホール, ライトホールの有効質量はそれぞれ  $0.79 m_0$ ,  $0.14 m_0$  である.

#### 2-7-3 電気的特性

InP 中においてドナー, アクセプタとなる代表的な原子とその活性化エネルギーは表 2・2 のとおりである.

表 2・2 InP 中における代表的なドナー, アクセプタ原子

ドナー原子	活性化エネルギー	アクセプタ原子	活性化エネルギー
Li	0.061 eV	C	0.0543 eV
Sn	0.072 eV	Be	0.0566 eV
Si	0.085 eV	Mg	0.0599 eV
Te	0.093 eV	Zn	0.0697 eV

低キャリア濃度における電子, 及びホールの移動度は  $300 \text{ K}$  においてそれぞれ  $250, 150$

cm<sup>2</sup>/Vs であり, GaAs, InP などと比べると小さな値を示す. これらの値はキャリア濃度に強く依存する.

#### 2-7-4 光学的特性

GaP の吸収のない波長領域 (バンドギャップより十分エネルギーの小さい波長) における屈折率は 300 K において  $n = 3.02$  である. また, 屈折率の温度依存性は下記の式で表される ( $80 < 300$  K).

$$n = 2.932 \times (1 + 1 \times 10^{-4} T)$$

バンドギャップエネルギー以上の吸収のある波長領域では屈折率の値は大きくなり, 表 2・3 のように変化する.

表 2・3 各波長における GaP の屈折率

波長 [nm]	413	496	620	827	1000	2000
屈折率	4.081	3.605	3.334	3.178	3.17	3.02

#### 2-7-5 その他 (応用など)

GaP は光デバイス用の基板として幅広く用いられている. 波長 500~700 nm の可視光 LED として, 各種の表示素子 (赤, 緑) や携帯電話の着信ランプ, テンキーボタン照明用, 液晶バックライトに使用されている. 冒頭に述べたとおり, GaP 基板の需要は化合物半導体全体の 2 割程度であるが, 近年ウェーハ枚数, ウェーハ出荷額ともに減少傾向が見られる. これはウェーハの低価格化が進んだことや, 可視光波長域をカバーする AlGaInP 系材料が GaAs 基板上で形成できる技術が進んだこと, 窒化物系の LED の台頭などにより, LED に利用するための GaP 基板の需要が減少したためであると考えられる.

GaP は Si に近い格子定数をもつことから Si 基板上への GaP エピタキシャル成長の研究が長年行われている. Si 基板上への成長では大口径の Si 基板が利用できるなど有利な点があり, 産業応用上重要である. 更に, 近年ではタンデム型太陽電池への応用なども盛んに行われている. しかしながら, 単原子半導体である Si 上に化合物半導体結晶を成長する際のアンチフェーズドメインの形成や, 熱膨張係数差に起因するクラックの発生など, 解決すべき課題が残っている.

#### ■参考文献

- 1) M. Levinshtein, S. Rumyantsev, and M. Shur, "Handbook series on Semiconductor Parameters Vol.1," World Scientific, Singapore, Chap.8, 1996.
- 2) Otfried Madelung, "Semiconductors: Data Handbook," Springer, Berlin, Chap.2, 2003.
- 3) Sadao Adachi, "Properties of Group-IV, III-V, II-VI semiconductors," Wiley, England, 2005.
- 4) [http://www.meti.go.jp/policy/nonferrous\\_metal/strategy/semiconductor04.pdf](http://www.meti.go.jp/policy/nonferrous_metal/strategy/semiconductor04.pdf)
- 5) W. Martienssen and H. Warlimont, "Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data," Part 4.1.2.3, Springer, Berlin, 2005.

## ■9群 - 3編 - 2章

### 2-8 InP

(執筆者：赤羽浩一) [2010年6月受領]

InP (インジウムリン) は GaAs と並び電子材料, 光材料として広く用いられている III-V 族化合物半導体である. 本節では InP の基本的性質及び応用について述べる.

#### 2-8-1 構造的性質

InP の結晶構造は立方晶系閃亜鉛鉱構造 (Zinc Blende) で, 密度は  $4.81 \text{ g/cm}^3$  である. ただし, 高压下 (34 GPa 以上) においては塩化ナトリウム型構造に相転移する. 融点は  $1062 \text{ }^\circ\text{C}$  であるが, 真空中の加熱においては P の蒸気圧が高いため, P が先に脱離する. 格子定数は  $5.8687 \text{ \AA}$  であり, GaAs ( $5.6533 \text{ \AA}$ ), AlAs ( $5.661 \text{ \AA}$ ) と InAs ( $6.0583 \text{ \AA}$ ) の中間の値をもつため, InP 基板上では InGaAlAsP 系の様々な混晶を格子整合の条件を満たしつつ結晶成長が可能である. InP ウェーハは最大 4 インチまでのサイズが市販されている. また, その供給は日本の 3 社 (住友電工, 日鉱マテリアルズ, 昭和電工) で世界シェアの 70% 以上を占めている.

#### 2-8-2 バンド構造と基本的特性

InP は直接遷移型のバンド構造をもち, バンドギャップは 300 K で  $1.344 \text{ eV}$  である. バンドギャップの温度依存性は下記の式で表される.

$$E_g = 1.421 - 4.9 \times 10^{-4} \times \frac{T^2}{T + 327}$$

$T$  は絶対温度 [K] で,  $0 \text{ K} < T < 800 \text{ K}$  の範囲である. 電子の有効質量は  $0.08 m_0$  ( $m_0$  は真空中の電子の質量), ヘビーホール, ライトホールの有効質量はそれぞれ  $0.6 m_0$ ,  $0.089 m_0$  である. また, ホールのスピン軌道スプリッティングのエネルギーは 300 K で  $0.11 \text{ eV}$  であり, スプリットオフバンドにおけるホールの有効質量は  $0.17 m_0$  である.

#### 2-8-3 電気的特性

InP 中において, ドナー, アクセプタとなる代表的な原子とその活性化エネルギーは表 2・4 のとおりである.

表 2・4 InP 中における代表的なドナー, アクセプタ原子

ドナー原子	活性化エネルギー	アクセプタ原子	活性化エネルギー
S	~0.0057 eV	C	0.04 eV
Si		Zn	0.035 eV
Sn		Be	0.03 eV
Ge		Mg	0.03 eV

低キャリア濃度における電子, 及びホールの移動度は, 300 K においてそれぞれ  $5400, 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  である.  $77 \text{ K}$  における移動度は電子で  $130000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , ホールで  $14800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  との報

告があり非常に大きな値を示すが、これらの値はキャリア濃度に強く依存する。

## 2-8-4 光学的特性

InP の吸収のない波長領域（バンドギャップより十分エネルギーの小さい波長）における屈折率は 300 K において  $n=3.1$  である。また、屈折率の温度依存性は下記の式で表される。

$$n = 3.075 \times (1 + 2.7 \times 10^{-5} T)$$

バンドギャップエネルギー以上の吸収のある波長領域では屈折率の値は大きくなり、表 2・5 のように変化する。

表 2・5 各波長における InP の屈折率

波長 [nm]	399	652	1000	2000
屈折率	4.100	3.410	3.327	3.134

## 2-8-5 その他（応用など）

InP は光デバイス、電子デバイス用の基板として幅広く用いられている。InGaAsP 系の混晶半導体は組成をコントロールすることにより、InP 基板上で格子整合ができ、かつバンドギャップ、屈折率が連続的に変化できることから、通信波長帯（1.3  $\mu\text{m}$  及び 1.55  $\mu\text{m}$  帯）の半導体レーザー材料として広く用いられている。この際、Al を含まない材料系であることからデバイスの長寿命化が達成でき、長期間にわたって安定動作することが望まれる通信波長帯デバイスの用途に適しているとされている。

また、InP 基板上に格子整合する InGaAs 系材料は高電子移動度トランジスタ (High Electron Mobility Transistor : HEMT) のチャンネル層としても用いられており、500 GHz を超える遮断周波数をもつ HEMT が実現されている。

### ■参考文献

- 1) M. Levenshtein, S. Rumyantsev, and M. Shur: "Handbook series on Semiconductor Parameters Vol.1," World Scientific, Singapore, Chap.8, 1996.
- 2) Otfried Madelung, "Semiconductors: Data Handbook," Springer, Berlin, Chap.2, 2003.
- 3) Sadao Adachi, "Properties of Group-IV, III-V, II-VI semiconductors," Wiley, England, 2005.
- 4) [http://www.meti.go.jp/policy/nonferrous\\_metal/strategy/semiconductor04.pdf](http://www.meti.go.jp/policy/nonferrous_metal/strategy/semiconductor04.pdf)
- 5) W. Martienssen and H. Warlimont, "Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data," Springer, Berlin, Part 4.1.2.4, 2005.

■9群 - 3編 - 2章

2-9 GaInP

(執筆者：喜多 隆) [2010年6月受領]

GaAsの格子整合するGaInPやAlを添加したAlGaInPは、赤色発光ダイオード(LED)、レーザーダイオード(LD)、ヘテロ接合バイポーラトランジスタ(HBT)、多接合太陽電池など高性能なデバイスに用いられている。本節では、GaInP、AlGaInPの特徴を述べる。

2-9-1 GaInP

$Ga_xIn_{1-x}P$ の格子定数はVegard則に従ってGaPとInPの格子定数の間を線形に変化し、室温の格子定数(単位はnm)はGaPのモル分率 $x$ の関数として下記の式(33・1)で表される。

$$a(x) = 0.5868 - 0.0418x \quad (33 \cdot 1)$$

GaAsの格子定数が0.356532 nmなので、約 $x = 0.515$ のときGaAsに格子整合する。このGaAs単結晶基板とのすぐれた整合性により、GaInPは様々な光デバイスや電子デバイスに利用されている。

デバイス設計で重要になるのがバンド構造である。一般に合金半導体のバンド構造は、局所的な格子歪み、チャージの交換などによって組成に比例したVegard則に乗ることなく、非線形に変化する。図2・13に極低温実験値と計算による結果を比較している。この図に示したこれまでに報告されている実験や計算結果によれば、 $\Gamma$ -Xレベルの交差は約 $x = 0.7$ で生じ、これ以下のGaPモル分率をとる場合は $\Gamma$ 点が最下点となる直接遷移型になる。GaAsと格子整合する $Ga_{0.515}In_{0.485}P$ では室温のバンドギャップが約1.91 eV (10 Kで約1.97 eV)の直接遷移型半導体である。GaInPはGaAsと整合させてヘテロ構造を作製できるので、赤色のLEDやLDに用いられているほか、多接合太陽電池の最上層に応用して30%を超えるエネルギー変換効率が得られている。

同じ格子整合系であるAlGaAs/GaAsのバンドオフセットが伝導バンドの方がバンドギャップの約60%と大きいものに対して、

GaInP/GaAsでは約30%と小さくなる。これがGaInPがHBTで利用される理由の一つである。

また、GaInPはAl元素を含まないため、AlGaAsに見られるDXセンターのような深い不純

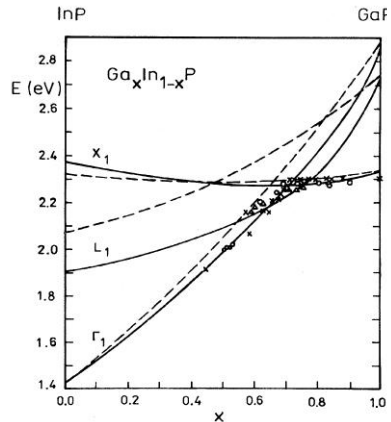


図2・13  $Ga_xIn_{1-x}P$ バンド端のGaPモル分率 $x$ 依存性<sup>1)</sup>

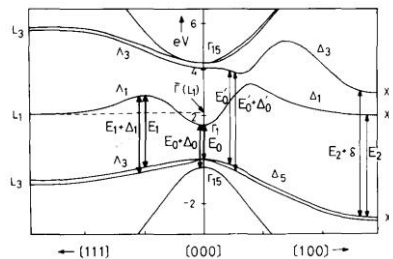


図2・14  $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ のバンド構造<sup>2)</sup>

物準位がなく、また表面再結合電流も少ない。更に、GaInPの衝突イオン化係数はAlGaAsに比べて1桁程度小さく、これらの特徴により、AlGaAsを利用する場合に比べて、電界効果トランジスタ動作における動作の安定性向上、ドレイン電流-電圧特性の周波数分散の抑制、パワー特性の向上など、素子本来の性能を引き出し、安定に動作させることができる<sup>3)</sup>。

2-9-2 AlGaInP

GaAsに格子整合する(AlyGa1-x)0.5In0.5Pはモル分率xを変えることによって、図2-15のようにエネルギーギャップが変化する。モル分率xの増加とともにバンドギャップは大きくなり、室温では1.91eV(650nm, 赤色)から2.23eV(556nm, 黄緑色)までの可視光領域で直接遷移型の発光を示す。x~0.4以上では、X谷が最下点となる間接遷移型半導体となる。この領域では、再結合発光効率は著しく低下する。このような特徴を利用してAlGaInP(x=0~0.4)をAlInPクラッド層でサンドイッチされたダブルヘテロ構造で、赤色から黄緑色まで発光色を制御したLEDが実用化している。

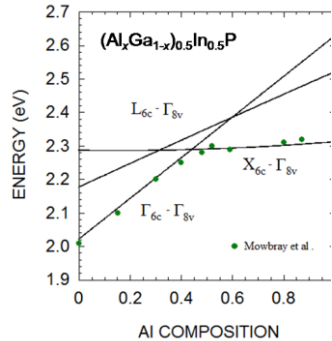


図2-15 (AlxGa1-x)0.5In0.5Pバンド端のAlInPモル分率x依存性

2-9-3 原子オーダーリング<sup>4)</sup>

エピタキシャル成長した合金半導体は、局所的な構造歪みやチャージの交換によってエピタキシャル結晶表面で最安定な原子位置が存在して規則構造が発生することがある。原子レベルの短距離秩序構造はバンドギャップの組成変化におけるボーイングを発生する原因になり、一方、長距離の規則構造は結晶格子の繰り返しに影響してブリュアン端波数を減少させる。長距離秩序構造によってブリュアンゾーンが縮小すればエネルギーバンド構造が端で折り返して、波数空間におけるバンド構造は一変する。言い換えれば、オーダーパラメータを制御することによって同じ合金組成のまま物性の制御が可能になる。このような合金半導体に現れる自己組織化構造は自然にできる超格子という意味で自然超格子と呼ばれており、1984年にInGaAsとAlGaAsにおいてほぼ同時期に発見され、その後SiGe, InGaAs, AlGaAs, GaInP, AlGaInP, GaAsSbなど多くの合金半導体で相次いで発見されている。特にGaInPやAlGaInPでは[-111]と[1-11]の二つの方向にIII族の副格子の位置にGa, Inが選択的に収まることによって、CuPt型の単原子層の自然超格子構造が現れる。物性上最も重要な点は、自然超格子の発生によりバンドギャップが小さくなり、価電子バンド頂上の縮退が解けることなどがあげられる。

■参考文献

- 1) M. Bugajski, A. M. Kontkiewicz, and H. Mariette, Phys. Rev. B, vol.28, p.7105, 1983.
2) T. Nishino, J. Cryst. Growth, vol.98, p.44, 1989.
3) 常信和清, 田中 均, 応用物理, vol.69, p.152, 2000.
4) A. Zunger and S. Mahajan, in "Handbook of Semiconductors, 2nd edition," edited by S. Mahajan, Elsevier, Amsterdam, vol.3, pp.1399-1514, 1994.

■9群 - 3編 - 2章

2-10 InGaAsP

(執筆者：白方 祥) [2010年6月受領]

2-10-1 物性

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  は光ファイバ通信に適した波長 (1.3~1.6  $\mu\text{m}$ ) の発光及び受光素子のために開発された4元混晶半導体である. 4元系混晶は  $x, y$  の二つの混晶組成の自由度により, 禁制帯幅と格子定数などの二つの物性定数を独立に変化させることが可能である. 格子定数は,  $a(x,y) = 0.58687 - 0.04176x + 0.01896y + 0.00125xy$  [nm] と表される<sup>1)</sup>. 図 2・16 に  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  の等禁制帯線, 等格子定数線, 及び格子定数と禁制帯幅の関係を示す. 混晶を構成する化合物において GaAs, InP, 及び InAs は直接遷移型であるが, 最もワイドギャップの GaP は間接遷移型である. したがって,  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  は, 組成が GaP の近傍では間接遷移型を示すが, それ以外では直接遷移型を示す.

InP 基板への格子整合条件  $x = 0.1896y / (0.4176 - 0.0125y)$  におけるバンドギャップは  $E_g = 1.35 - 0.72y + 0.12y^2$  [eV] と示され, 禁制帯幅は 0.72 eV ( $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ ) から 1.35 eV (InP) まで変化する. 一方, GaAs を基板とした格子整合系の場合, 禁制帯幅は 1.43 eV (GaAs) から 1.9 eV ( $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ ) である.

電子の有効質量は, InP 格子整合系混晶に対して,  $m^* = 0.080 - 0.039y$  と組成  $y$  に対して図 2・17 に示すように直線的に変化することがサイクロトロン共鳴とマグネトフォノン測定より求められている<sup>2)</sup>.

フォノンに関しては InP に格子整合した混晶に対してラマン散乱測定により, 擬 2 モード

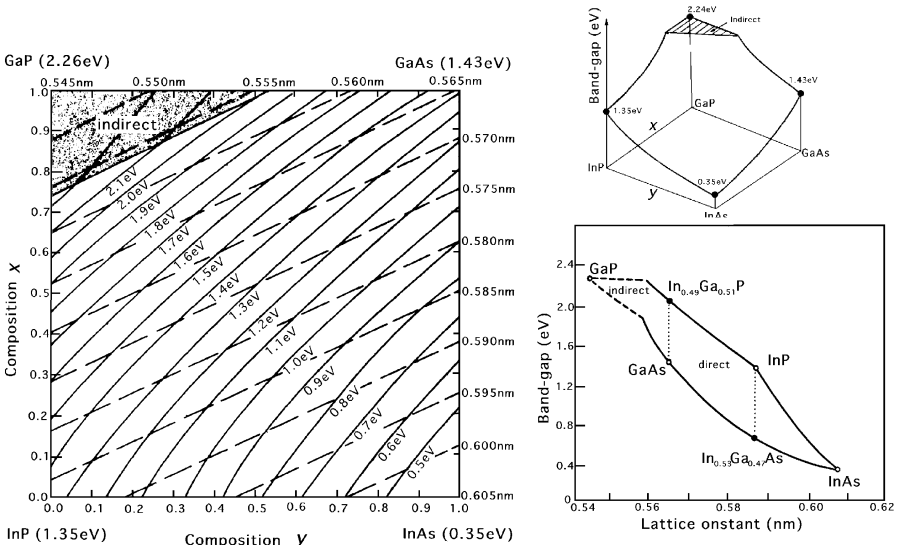


図 2・16  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  混晶半導体の等バンドギャップ線 (実線) 及び等格子定数線 (波線)<sup>1)</sup>, 及び格子定数とバンドギャップの関係 (右下)

特性を示し, InP 及び InGaAs ライクなモードが現れることが示されている. フォノン周波数の組成  $y$  に対する依存性を図 2・18 に示す<sup>3)</sup>. また, GaAs に格子整合した混晶の場合, Ga ライクなモードと GaAs ライクなモードを示す<sup>4)</sup>.  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$  は 2 モード特性との解釈があるが, フォノン周波数が混晶組成に対して直線的に変化することなどから 1 モードの可能性がある<sup>4)</sup>.

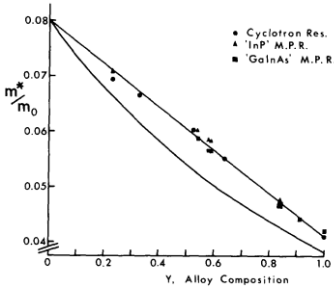


図 2・17 InGaAsP/InP の電子有効質量<sup>2)</sup>

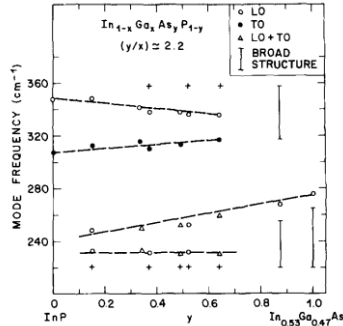


図 2・18 InGaAsP/InP のフォノン周波数<sup>3)</sup>

## 2-10-2 デバイス応用

InP を基板とした格子整合系のナローギャップ半導体は, 主に光ファイバ通信用の半導体レーザーや受光器, 光変調器などで使われている. GaAs を基板とした格子整合系のワイドギャップの  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  半導体は, 可視系半導体レーザーへの応用がなされた経緯がある. この系で最も禁制帯幅が大きい  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$  をバリア層として用いた実用的な半導体レーザーでの発振波長は 700 nm 程度であることから,  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$  を活性層として, 更にワイドギャップの Al を含む  $\text{In}_{0.49}(\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y})_{0.51}\text{P}$  をバリア層として 630 nm の赤色半導体レーザーが実用化された. また,  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ge}$  系の超効率タンデム型太陽電池用材料としても用いられている.

## 2-10-3 エピタキシャル成長

初期の研究では InP 基板上に液相エピタキシャル (LPE) 法により結晶成長及びヘテロ構造作製が行われ, 半導体レーザーや受光素子の研究が飛躍的に進展した. また, 可視の発光素子の目的から GaAs 基板上への LPE 成長も行われた. 混晶特有の現象として InP 基板 GaAs 基板の格子整合系では, 混晶組成の中央付近で非混和性の影響を受け, 結晶性の低下や成長速度の低下が生じる. 現在では, 有機金属気相成長法 (OMVPE) 法により全組成での高品質な結晶成長が可能となり, 光デバイスのほとんどが OMVPE 法により作製されている. また, OMVPE 法で成長した  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$  において, 基板温度に依存してバンドギャップが低下する. これは混晶が disorder 相から CuPt 規則構造をとることによる.

### ■参考文献

- 1) R. L. Moon, G.A. Antypas, and L. W. James, J. Electronic Materials, vol.3, p.635, 1974.
- 2) R. J. Nicholas, S. J. Sessions, and J. C. Paul, Appl. Phys. Lett. vol.37, p.178, 1980.
- 3) A. Pinczuk, J. M. Wordlock, R. E. Nahory, and M. A. Pollack, Appl. Phys. Lett., vol.35, p.461, 1980.
- 4) T. Inoshita and A. Usui, Jpn. J. Appl. Phys., vol.23, p.L135, 1984.



## ■9群 - 3編 - 2章

### 2-11 GaN

(執筆者：船戸 充) [2010年6月受領]

GaNは、ガリウム(Ga)と窒素(N)から成る化合物半導体であり、近年、紫外から可視域での発光デバイスやパワーデバイス用の材料としてますます大きな注目を集めている。バルク結晶の作製は発展途上であるため、多くの場合、異種基板上へのヘテロエピタキシーにより製膜される。そのため、無歪の結晶を得ることが困難であり、未解明な物性定数も数多く存在する。本節では、GaNの基礎物性に関して現時点で分かっていることをまとめる。

#### 2-11-1 構造物性

GaNは図2・19に示すような六方晶系のウルツァイト構造をとる。格子定数は、室温において $c = 0.5185 \text{ nm}$ 、 $a = 0.3189 \text{ nm}$ である。理想的なウルツァイト構造において、 $c/a$ は、幾何学的考察から1.633となるべきであるが、GaNの場合は、構成元素であるGaとNのイオン性により、両者の間に引力が働いて結晶がc軸に沿って圧縮され、その結果、 $c/a = 1.623$ となっている。同じ原因により、c軸長で規格化されたボンド長 $u$ は、理想的には0.375であるが、GaNでは $u = 0.377$ となっている。

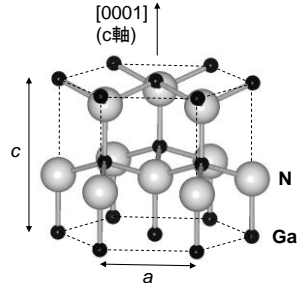


図2・19 GaNの結晶構造(六方晶ウルツァイト構造)

GaN結合は、そのイオン結合性のため、NマイナスイオンからGaプラスイオンに向かう方向に分極している。理想的なウルツァイト構造( $c/a = 1.633$ 、 $u = 0.375$ )であれば、各々の結合に属する分極が結晶全体では打ち消しあい、巨視的には分極効果は表れない。しかし実際には、上記の理想からのずれにより分極が完全には打ち消されず、 $-0.034 \text{ C/m}^2$ 程度の自発分極が観察される。更に、結晶が歪んだ場合には、格子変形にもなって piezo分極が加わる。これら自発及び piezo分極は、発光デバイスにおいては、電子正孔の重なりを減じて輻射再結合確率を低減する負の要因となり得る。一方、電子デバイスにおいては、ヘテロ界面に分極誘起キャリアを発生させ、高移動度トランジスタとして機能させる要因となることが知られており、デバイス設計における重要なパラメータである。歪と応力を関連付ける弾性スティフネス定数は比較的精度よく求められているが( $C_{11} = 390 \text{ GPa}$ 、 $C_{12} = 145 \text{ GPa}$ 、 $C_{13} = 106 \text{ GPa}$ 、 $C_{33} = 398 \text{ GPa}$ 、 $C_{44} = 105 \text{ GPa}$ )、歪あるいは応力と piezo分極を関連付ける圧電定数テンソルについては、今後、更に信頼性を高める必要がある。

#### 2-11-2 電子物性

GaNの $\Gamma$ 点近傍のバンド構造の概略を図2・20に示す。直接遷移型であり、室温で $3.437 \text{ eV}$ (波長約 $361 \text{ nm}$ に相当)、 $0 \text{ K}$ で $3.510 \text{ eV}$ ( $353 \text{ nm}$ )の禁制幅をもつ。価電子バンドは、二重に縮退した三つのバンド、すなわち、重い正孔(HH)バンド、軽い正孔(LH)バンド、結晶場分裂正孔(CH)バンドに分裂している。この原因は、 $\Gamma$ 点頂上で六重に縮退した価電子帯が、六方晶系に特有の結晶場の影響により、四重に縮退した $\Gamma_3$ と二重に縮退した $\Gamma_1$ に分裂し、

更に、スピン軌道相互作用により  $\Gamma_5$  が二重に縮退した  $\Gamma_9$  (HH) と  $\Gamma_7$  (LH) に分裂し、 $\Gamma_1$  が  $\Gamma_7$  (CH) になるためである<sup>1)</sup>。起源から明らかなように、HH-LH 間、及び (HH, LH)-CH 間の分裂を記述する重要なパラメータは、それぞれ、スピン軌道相互作用エネルギー ( $\Delta_{SO} = 17$  meV) と結晶場分裂エネルギー ( $\Delta_{CR} = 10$  meV) である (ただし、これらエネルギーは、バンド間エネルギーの差そのものではない)。伝導帯、HH、LH、及び CH バンドにおける電子あるいは正孔の有効質量は、c 軸に平行方向と垂直方向によって異なっている。表 2・6 に  $\Gamma$  点近傍での値をまとめた。これら有効質量は、c 軸に平行な HH を除いて、強い波数あるいは歪依存性をもっていることから、状況により適当な値を選択する必要がある。

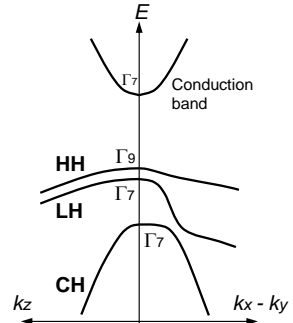


図 2・20 GaN のバンド構造の概略

光学遷移は、伝導帯-HH バンド間では c 軸垂直偏光のみ許容、LH バンドについては c 軸垂直・平行偏光とも許容、CH バンドについては c 軸平行偏光のみ許容である。発光の場合は最もエネルギーの低い伝導帯-HH バンド間遷移が支配的となるため、GaN からの発光は、ほぼ c 軸垂直方向に偏光している。光学遷移には、伝導帯電子と価電子帯正孔がクーロン力により結合して形成された励起子が主要な役割を果たす。HH 励起子の束縛エネルギーは、実験的には 18~28 meV 程度であると見積もられている。理論的には、例えば、変分法において六方晶系の結晶異方性を考慮すると<sup>3)</sup>、27 meV と計算でき、実験結果をよく再現する。

表 2・6 GaN 中の電子及び正孔の  $\Gamma$  点近傍での有効質量(単位: 電子の静止質量)

	電子	HH	LH	CH
// c	0.21	1.89	0.33	0.21
⊥ c	0.20	0.26	0.38	0.58

結晶の歪みもたらすバンド構造の変化は、歪と変形ポテンシャルによって記述され、実験的には、励起子反射スペクトルと X 線回折による歪評価から変形ポテンシャルが同定されることが多い。しかしながら、従来、ヘテロエピタキシャル膜で評価がなされていたため、貫通転位や残留歪により本来の特性が見えにくくなっており、報告値にばらつきも大きい。信頼性の高いデータを得るために、無歪で欠陥の少ないバルク結晶を用いた研究が待たれる。

伝導度は、n 型は Si、p 型は Mg の添加により制御可能である。ドナー準位は実験的に約 30 meV であることが報告されており、有効質量近似による計算結果もそれを支持する。一方、アクセプタ準位は正孔濃度依存性を示すことが知られている。これは、図 2・20 に示した価電子構造に起因しており、正孔濃度が増したときフェルミ準位が電子のエネルギー的に下がるため、HH だけではなく LH の寄与も考慮しなければならないためである。

#### ■参考文献

- 1) J. L. Birman, "Polarization of fluorescence in CdS and ZnS single crystals," Phys. Rev. Lett., vol.2, pp.157-159, 1959.
- 2) 物性値は、I. Vurgaftman and J. R. Meyer, "Nitride semiconductor devices," Wiley-VCH, Weinheim, 2007. Chap.2.からとった。ただし、一部の物性値については、この参考文献の物性値を用いて計算した。
- 3) R. W. Keyes, "Hydrogen-like impurity states in axially symmetric crystals," IBM J. Res. Dev., vol.5, pp.65-66, 1961.

## ■9群 - 3編 - 2章

### 2-12 InGa<sub>N</sub>, AlGa<sub>N</sub>

(執筆者: 船戸 充) [2010年6月受領]

窒化物化合物半導体 InGa<sub>N</sub> 及び AlGa<sub>N</sub> は、前節の GaN とともに、紫外から可視域にかけての発光素子において重要な材料である。また、AlGa<sub>N</sub> については、パワーエレクトロニクスへの展開も注目されている。図 2-21 に、InN, GaN 及び AlN によって構成される混晶系材料の格子定数と禁制帯幅の関係を示す。

#### 2-12-1 InGa<sub>N</sub>

InGa<sub>N</sub> は可視全域をカバーする材料で、発光ダイオード (LED) は近紫外から緑色領域で、レーザーダイオード (LD) は近紫外から青色領域ですでに実用化されている。青色 LED の発光の外部量子効率<sup>1)</sup>は 75% にも達している<sup>2)</sup>。更に、青色 LED と黄色発光する蛍光体を組み合わせた白色 LED の効率<sup>3)</sup>は 169 lm/W と蛍光灯のそれをはるかに凌駕していることから<sup>4)</sup>、次世代照明用光源として重要なデバイスであると考えられている。このように産業応用は円熟期を迎えつつあるが、物性の理解はまだ十分とはいえない。InGa<sub>N</sub> を構成する二元化合物、InN と GaN (2-11 節参照) のうち、InN の結晶成長が、バルクはもとより薄膜もまだ発展途上にあるため、その物性に未知なものが多いことが原因である。

InN は、GaN と同じ六方晶系のウルツァイト構造をとり、格子定数は、室温において  $c = 0.5703 \text{ nm}$ ,  $a = 0.3545 \text{ nm}$  である。Γ 点近傍のバンド構造は、GaN と同様である。禁制帯幅は、従来 LCAO 法によって 1.8 eV 程度であると予測され、それを支持する実験データも報告されていた。しかし、結晶成長技術の進展により、最近、室温で 0.61 eV (波長 2.0 μm に相当)、0 K で 0.69 eV (1.8 μm) であることが分かってきた。従来の半導体の常識では、物性は第一近接の結合 (InN の場合は In-N 結合) により支配されているが、InN の場合は、第二近接の In-In 間の強い相互作用が第一原理計算により指摘されており、それが物性予測を困難にしている。

InN と GaN の禁制帯幅から予想されるように、InGa<sub>N</sub> は可視全域をカバーする。混晶の禁制帯幅のボーイングについては、禁制帯幅の見直しにともない再検討が進んでいるが、報告値にはばらつきが大きい (1.3~2.7 eV)。また、InGa<sub>N</sub> を用いた発光素子は、通常、InGa<sub>N</sub> を GaN でサンドイッチした量子井戸構造を基本とする。したがって、重要なパラメータの一つは、バンドオフセットであろう。InN と GaN のヘテロ構造はいわゆるタイプ I 型であり、その価電子帯オフセットは 0.5 eV であるとされている。もう一つ重要なパラメータは歪である。格子定数から分かるように GaN と InN の格子不整合度は約 11% であるから、GaN にコヒーレント成長した InGa<sub>N</sub> 量子井戸は、大きな二軸性圧縮歪を内包している。その影響は、(1) 発光波長を長波長化するために In を増やすと結晶品質が劣化する、(2) 特に (0001) 面上に作

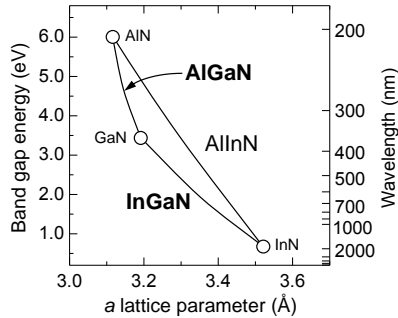


図 2-21 InN, GaN 及び AlN によって構成される混晶の格子定数と禁制帯幅の関係

製した量子井戸では、歪によって誘起されたピエゾ分極が電子と正孔を空間的に分離するため、両者の再結合確率、すなわち発光の内部量子効率が低下する、(2)' 関連して、歪とピエゾ分極を関係付ける圧電定数テンソルが不明であるためピエゾ分極の定量が難しい、(3) InNの変形ポテンシャルが不明であるため、歪みのバンド構造への影響を定量できない、など多岐に及ぶ。(2)や(3)に関しては、最近、(0001)面に加えて、半極性・無極性面上のInGaN/GaN量子井戸の研究が進展しており、これら様々な面方位上での物性評価が進展すれば、歪とその結果として現れる物性を結び付ける圧電定数テンソルや変形ポテンシャルなどのパラメータの同定にも寄与すると期待される。

## 2-12-2 AlGaIn

AlNの禁制帯幅は、室温で6.00 eV(波長207 nm)、0 Kで6.10 eV(203 nm)である。したがって、AlNとGaInによる混晶であるAlGaInは、200~350 nmの波長域を担うことができ、殺菌・消毒、フォトリソグラフィなど、現在のところガス系光源が用いられている応用分野への展開が期待されている。研究室レベルでは、330~340 nmでのLDや、227 nmで発光するLEDが開発されている。一部市販品もあるものの、それらの特性はInGaIn系に比べて不十分であり、LED、LDとも現在も精力的に研究が進められている。またGaInとのヘテロ構造では、ピエゾ分極誘起の二次元電子ガスがヘテロ界面に形成されることが知られており、電子デバイス応用も進んでいる。

結晶構造は六方晶系のウルツァイト構造である。構成要素であるAlNの格子定数は、室温において $c=0.4982$  nm,  $a=0.3112$  nmである。イオン性が大きい格子の理想からのずれが大きく、 $\Delta_{CR}$ は大きな負の値(-227 meV)となる。その結果、価電子バンドが、上から順にCH, HH, LHと、GaInやInNとは全く異なる並びになることが特徴である。前節で述べたように、伝導帯-CHバンド間の光学遷移は、c軸平行な偏光に対して許容であるから、結晶成長上有利な(0001)面を使う限り、AlNやAl組成の大きなAlGaInからの表面発光は困難であることを意味する。この問題を回避するために、(0001)面以外の面方位(半極性・無極性面)の利用や、歪及び量子閉じ込めを利用した偏光制御が提案されている。後者について具体的には、二軸性圧縮歪を印加し、極薄い量子井戸を採用することによりc軸垂直偏光が促進されることが理論的・実験的に示されている。この条件は、発光素子の基本構造が、AlGaIn/AlNなど圧縮歪系の量子井戸であることから比較的容易に実現可能であり、実際に上記の227 nm発光するLEDでも利用されている。今後、特に200 nm台前半の波長域でデバイスを開発するに当たり、最大のネックとなるのは正孔密度であろう。Al組成を増して短波長化していくに従い、アクセプタ準位が原理的に深くなるため、例えばGaInとAlNで同程度のMgアクセプタが追加できたとしても、AlNにおける正孔密度はGaInのそれと比べて6桁小さくなることが予測されている。不純物種、素子構造などでブレークスルーが必要であろう。

### ■参考文献

- 1) Y. Narukawa et al., "Improvement of luminous efficiency in white light emitting diodes by reducing a forward-bias voltage," Jpn. J. Appl. Phys., vol.46, pp.L963-L965, 2007.
- 2) 物性値は, I. Vurgaftman and J. R. Meyer, "Nitride semiconductor devices," Wiley-VCH, Weinheim, 2007. Chap.2 からとった。

■9 群 - 3 編 - 2 章

2-13 ZnO

(執筆者：藤村紀文) [2010年6月受領]

ZnO は、安価で毒性がない白色粉末であるため白色顔料のほか、ゴムの加硫促進剤や医療・化粧品・歯科材料としても用いられている。エレクトロニクス用途としては、電子感光体、紫外線防止ガラス、バリスタ、圧電性を利用した表面弾性波フィルタなど多くのアプリケーションに利用されてきた。透明導電膜としても古くから研究例があるものの、導電率で ITO (In-Sn-O) に比して優れた材料開発が難しく実用化は見送られていた。しかしながら、太陽電池や薄型ディスプレイの市場が 10 兆円に届く時代となり、元素戦略も相まってドナーをドーピングした ZnO の研究が急激に進められている。また、ZnO は 59 meV と大きな励起子結合エネルギーを有するため、励起子発光や p 形化に関する研究が 1970 年代に進められた。この分野においても GaN 系物質の代替として 1990 年後半から研究が再加熱している<sup>1)</sup>。

本節では、このようにまさにリバイバルである“半導体としての ZnO”に関して概論する。

2-13-1 ZnO の基礎物性とその結晶成長

ZnO はΓ点にバンド端を有する直接遷移型半導体である。sp<sup>3</sup>混成軌道を有する共有結合性結晶であるものの、酸素の起分極力によって強いイオン性を有する。その点群 6mm は、中心対称性をもたず極性を有するため、ZnO は圧電効果や電歪効果を示す。また、凝集エネルギーが大きく、その異方性は大きい。その結晶構造、結晶パラメータと電気・光学・熱的物性を表 2・7 に示す。

表 2・7 ZnO の諸物性

結晶構造	ウルツ鉱型
点群 (空間群)	6mm ( <i>P6<sub>3</sub>mc</i> )
格子定数	a = 3.2495 Å c = 5.2069 Å
結合長	d <sub>c</sub> = 1.987 Å d <sub>ab</sub> = 1.974 Å
一結合あたりの凝集エネルギー	1.89 eV
電子の有効質量	m <sub>e//</sub> = 0.23 m <sub>e⊥</sub> = 0.21
ホールの有効質量	m <sub>h//</sub> = 0.23 m <sub>h⊥</sub> = 0.21
バンドギャップエネルギー	3.37 eV @ r.t.
電子移動度	440 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> @ r.t.
誘電率	ε <sub>0//</sub> = 8.49, ε <sub>∞</sub> = 3.72 ε <sub>0⊥</sub> = 7.40, ε <sub>∞⊥</sub> = 3.68
圧電定数	e <sub>31</sub> = -0.51 C/m <sup>2</sup> e <sub>33</sub> = 1.21 C/m <sup>2</sup>
励起子結合エネルギー	59 meV
比熱	0.14 cal/g°C
熱伝導度(W/cm/K)	1.16 (Zn face) 1.10 (O face)

ZnO の単結晶育成に関しては、発光材料用ホモエピタキシャル基板として、また InGaN 用格子整合基板として開発されている。常圧においては高温で分解するため、融液からの成長が困難であり、大型単結晶の育成としては、Skull Melting 法、化学気相輸送法 (CVT)、水熱合成が用いられている。不純物の混入が少なく良質の結晶育成が可能である CVT 法では、直径 2 インチ、厚さ 1 cm 程度のもので 150 時間かけて育成されており、電子濃度は ~10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> 程度である。電子移動度は、室温において 205 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> であり 50 K 近傍まで増加し、最大値およそ 2000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> を示した後にイオン化不純物散乱によって低温では大きく減少する<sup>2)</sup>。大型化及び量産に適した水熱合成においては、世界中で開発競争が進んでいる。水熱合成法では、鉱化剤である LiOH や KOH の使用による Li や K 残留不純物の問題が危惧されている。Li の濃度はおよそ ~10<sup>17</sup> aoms/cc である。また、基板の熱処理によって Li 濃度は ~10<sup>15</sup> aoms/cc、

またエッチピットも  $80 \text{ cm}^{-1}$  まで減少させることができる。c 面では、Li と同程度の濃度の Al や Fe が確認されている<sup>3)</sup>。

これらの単結晶の開発は高品質エピタキシャル薄膜成長を可能にし、ZnO 半導体のデバイス化にとって重要な技術である。しかしながら、高品質ホモエピタキシャル ZnO 薄膜の研究例は、基板価格と基板表面処理の問題に起因してそれほど多くない<sup>2)</sup>。一方、ヘテロエピタキシャル成長に関しては極めて多くの研究例がある。サファイア基板上への成長に関しては、18%にも及ぶ格子ミスマッチと強い結合エネルギーによって生じる成長の異方性によって様々な問題が生じる。これらは、気相中の飛来粒子の結合状態の制御や A 面基板やバッファ層の利用によって大きく改善され<sup>4)</sup>、また極性の制御も可能<sup>5)</sup>になっている。また、ミスフィットが極めて小さい(0.09%) ScAlMgO<sub>4</sub> 基板の利用によって超高品質ヘテロエピタキシャル成長膜が得られ<sup>6)</sup>、ZnO 単結晶薄膜の物性に関する理解は大きく進んだ。

ZnO 薄膜は、200 °C 以下の低温で比較的高品質の c 軸配向膜を得ることができる。したがって、太陽電池などの安価な低温プロセスが求められる分野への用途にも大きな期待が寄せられる。大気圧 CVD<sup>7)</sup>、ゾルゲル法<sup>8)</sup>、電気化学成長<sup>9)</sup>を用いた低温成長に関して精力的に研究が推進されている。

### 2-13-2 ZnO の電気特性：不純物とキャリア制御

ZnO は通常 n 形を示し、ホールドーピングが非常に困難である。したがって、単結晶やエピタキシャル膜を用いて、伝導特性に及ぼす不純物やドーピングの影響が調べられるとともに、導電性の制御が試みられてきた。そのイントリンシックなドナーの起源は、長い間、酸素欠損や過剰 Zn といわれてきたが、高品質単結晶を用いた電子スピン共鳴実験と密度汎関数計算の最近の結果から、酸素欠損は実際にはディープドナーであり n 形伝導には寄与しないこと(過剰 Zn やアンチサイト Zn も同様)が明らかになっており<sup>10)</sup>、格子間水素や酸素と置換した水素の影響が議論されている<sup>11)</sup>。これらの不純物の議論は、透明導電膜や p 形ドーピングに対して非常に重要である。

p 形ドーピングも極めて多くの研究が遂行されているものの、(1) n 形の起源がようやく分かり始めた、(2) 現状で知られている点欠陥が n 形伝導に寄与するわけではなく p 形ドーピングを補償する、(3) 浅いアクセプタの候補がほとんどないこと、などによってデバイス化への道のりは厳しい。膜厚方向のキャリア濃度分布がキャリアタイプの決定に間違っ了解釈を引き起こしている場合も多い。Li, Na, K は Zn と置換して深いアクセプタとなるか格子間ドナーとなる。Cu, Ag, Au (Zn 置換)、P, As, Sb (O 置換) は深いドナーとなり p 形伝導には寄与しない。酸素が電気陰性度の高い元素であるので、窒素との置換が唯一浅いドナーになり得る。再現性、安定性のある実験として、窒素の低温ドーピングと高温アニールと ZnO 成長を繰り返す反復温度成長法をあげておく<sup>12)</sup>。

### 2-13-3 ZnO の光学特性：励起子発光とバンドエンジニアリング

ZnO はキャリアの有効質量が大きく誘電率が小さいために励起子束縛エネルギーが 59 meV と極めて大きい。A 励起子と C 励起子の束縛エネルギーはそれぞれ 59, 49 meV 程度であることが実験的に確かめられている。量子井戸構造などによって励起子束縛エネルギーは 115 meV まで増加する<sup>13)</sup>。この大きな励起子束縛エネルギーは電子とホールのポーラロン質

量を取り入れても説明できず、励起子のボーア半径がポーラロン半径と同程度まで小さくなり、実効的な誘電率が小さくなる効果と励起子とポーラロンが格子変位を打ち消す効果を取り入れなければならない<sup>14)</sup>。光励起によって、室温での励起子機構による誘導放出とレーザ発振<sup>15)</sup>、高温での励起子分子の形成<sup>16)</sup>などが示されている。

量子井戸構造を作成するために ZnO のバンドエンジニアリングは極めて重要な技術である。バンドギャップのワイド化に対しては、Mg や Be との置換が利用できる。Mg の場合 50 at % 近傍まで岩塩型構造に変化することなく置換できることが明らかになっている<sup>18)</sup>。このときのバンドギャップは 4.5 eV である。一方、ナローギャップ化には Zn サイトの Cd 置換が用いられ Cd 組成 7 at % ( $E_g = 3.0$  eV) のものが得られている<sup>17)</sup>。また、酸素の S, Se, Te との置換はネガティブポーピングすることが報告されている<sup>19)</sup>。

ZnO を用いた LED では、p 型層に SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を用い 382 nm の発光を確認した報告がある<sup>20)</sup>。また、ZnO ホモ接合を用いた例では、前述の反復温度成長法を用いて、紫-青の発光を確認している<sup>21)</sup>。量子井戸構造の実験結果は、紙面の都合上、文献 17) を参照されたい。

#### 2-13-4 ZnO を用いた電子デバイス

ZnO を用いた電子デバイスは GaN 系や SiC 系材料と同様、高温動作のパワーエレクトロニクスに向けて期待できるものの、p 型化が困難であることと残留不純物濃度が大いことによってその開発は大きく遅れている。しかしながら、透明トランジスタや移動度 14000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> を超える HEMT、量子ホール効果が確認されており<sup>22)</sup>、酸化物エレクトロニクスの新たな展開に向けて ZnO 半導体が先頭を走っている。

##### ■参考文献

- 1) C. Jagadish et al. (ed), "Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures," Elsevier, New York, 2006.
- 2) D. C. Look et al., Solid State Commu., vol.105, p.399, 1998.
- 3) H. Kato et al., Jpn. J. Appl. Phys., vol.42, p.L1002, 2003; S. Heinze et al., J. Cryst. Growth, vol.308, p. 170, 2007.
- 4) N. Fujimura et al., J. Cryst. Growth, vol.130, p. 269, 1993; K. Nakahara et al., Jpn. J. Appl. Phys., vol.40, p. 250, 2001.
- 5) S. Fong et al., Appl. Phys. Lett., vol.77, p. 3571, 2000; H. Kato et al., Appl. Phys. Lett., vol.84, p. 4562, 2004.
- 6) Tsukazaki et al., Appl. Phys. Lett., vol.83, p. 2784, 2003; A.Ohtomo, Semicond. Sci. Technol., vol.20, p. S1, 2005.
- 7) H. Nishinaka et al., Jpn. J. Appl. Phys., vol.46, p. 6811, 2007.
- 8) T. Nagase et al., Jpn. J. Appl. Phys., vol.40, p. 6296, 2001.
- 9) M. Izaki et al., Appl. Phys. Lett., vol.68, p.166, 1996; A. Ashida et al., Thin Solid Films, vol.517, p.1461, 2008.
- 10) A. Janotti et al., Appl. Phys. Lett., vol.87, p.122102, 2005; Phys. Rev. B, vol.75, p.165202, 2007; L. Vlasenko et al., Phys. Rev. B, vol.71, p.125210, 2005.
- 11) G. Walle, Phys. Rev. Lett., vol.85, p.1012, 2000; A. Janotti et al., Phys. Rev. B, vol.79, p.165210, 2009.
- 12) A. Tsukazaki et al., J. Appl. Phys., vol.81, p.235, 2002.
- 13) H. Sun et al., J. Appl. Phys., vol.91, p.1993, 2002.
- 14) J. Pollmann et al., Phys. Rev. B, vol.16, p.4480, 1977.
- 15) P. Zu et al., Solid State Commu., vol.103, p.459, 1997; D. Bagnall et al., Appl. Phys. Lett., vol.70, p.2230, 1997; Z. Tang et al., Appl. Phys. Lett., vol.72, p.3270, 1998.
- 16) H. Ko et al., Appl. Phys. Lett., vol.77, p.537, 2000.
- 17) T. Makino et al., Semicond. Sci. Technol., vol.20, p.S78, 2005.

- 18) T. Takagi et al. Jpn. J. Appl. Phys., vol.42, p.L401, 2003.
  - 19) Appl. Phys. Lett., vol.85, p.4929, 2004; Phys. Stat. Sol. (b), vol.229, p.887, 2002; Phys. Stat. Sol. (c), vol.3, p.960, 2006.
  - 20) H. Ohta et al., Appl. Phys. Lett., vol.77, p.475, 2000.
  - 21) A. Tsukazaki et al., Nature Material, vol.4, p.42, 2005; Jpn. J. Appl. Phys., vol.44, p.L643, 2005.
  - 22) Appl. Phys. Lett., vol.82, p.733, 2003; Science, vol.315, p. 388, 2007; APEX, vol.1, p.55004, 2008.
- そのほか一般的な解説として, Ü. Özgür et al., J. Appl. Phys., vol.98, p.041301, 2005. があげられる.



## ■9群 - 3編 - 2章

### 2-14 ZnSe

(執筆者：中田博保) [2010年6月受領]

#### 2-14-1 結晶構造

ZnSe は黄色で比較的柔らかい材料であり、II-VI 族半導体の一種で結晶構造は閃亜鉛鉱構造である。格子定数は  $5.6681 \text{ \AA}$  でありイオン性が 0.34、屈折率は 2.8 である。結晶方位が異なる領域が共存する双晶を形成することがある。

#### 2-14-2 バンド構造

直接遷移型半導体で伝導帯の底と価電子帯の頂上はともに  $\Gamma$  点に存在する。バンドギャップは室温で  $2.67 \text{ eV}$ 、 $4.2 \text{ K}$  では  $2.82 \text{ eV}$  である。理論的には経験的擬ポテンシャル法によって計算が行われている<sup>1)</sup>。スピン軌道相互作用は  $0.43 \text{ eV}$  である。GaAs 基板上に成長された ZnSe では格子不整合のため応力によって価電子帯の頂上の縮退が解ける。

#### 2-14-3 基礎物性

電子の有効質量は 0.145、重い正孔の有効質量は 1.04 で、マイクロ波と遠赤外光のサイクロトロン共鳴によって観測されている<sup>2), 3)</sup>。また、ポーラリトンの実験から求められた軽い正孔の有効質量は 0.60 である<sup>4)</sup>。価電子帯のバンドパラメータはいくつかのグループにより観測されているが、その一例は  $\gamma_1=4.3$ 、 $\gamma_2=0.59$ 、 $\gamma_3=1.34$  である<sup>5)</sup>。イオン性があるためポーラロン効果によって有効質量は大きくなっている。結合定数  $\alpha$  は 0.42、LO フォノンのエネルギーは  $31.8 \text{ meV}$  である。フォトルミネッセンスの測定では低温で励起子、束縛励起子などの発光線が観測され、試料中の不純物の評価に利用される。束縛励起子が輻射再結合するとき残された不純物に束縛された電子または正孔が励起される 2 電子遷移が起こる。このとき発光線は励起エネルギーだけ低エネルギー側に観測されるため、 $1s$  から  $2s$  への遷移などに相当する励起エネルギーを求めることができ、不純物のイオン化エネルギーを計算できる。アクセプタとドナーのイオン化エネルギーは表 2・8、表 2・9 のとおりである。

表 2・8 アクセプタのイオン化エネルギー [meV]<sup>6), 7)</sup>

Li	Na	Cu	Ag	Au	N	P	As
104	126	650	430	~550	100	~85	~110

表 2・9 ドナーのイオン化エネルギー [meV]<sup>8)</sup>

B	Al	GA	In	F	Cl	Li
25.6	25.6	27.2	28.2	28.2	26.2	~21

励起子の結合エネルギーは  $17 \text{ meV}$  であり、室温では存在しない。強励起のフォトルミネッセンスでは励起子分子、励起子・励起子散乱や電子正孔プラズマによる発光線が観測されている。励起子分子の結合エネルギーは  $3.5 \text{ meV}$  と小さく、束縛励起子と同様かなり低温で観測される。赤外吸収により不純物の準位間の遷移が観測され、塩素やヨウ素のようなド

ナーとリチウムアクセプタのイオン化エネルギーが正確に求められている<sup>9),10)</sup>。

#### 2-14-4 作製方法

薄膜試料は、GaAs または ZnSe の基板の上に MBE または MOCVD によって作ることができる。n 形試料は塩素のドーピング、p 形試料は窒素のドーピングによって作られるが、p 形を作るのが困難であった。初期の頃はリチウムやナトリウムなどのアルカリ金属がドーパントとして利用されたが、最終的には窒素が使われるようになった。窒素はプラズマを用いてドーピングされた。アルカリ金属を用いたときに p 形が作製しにくい原因として同時にドナーができる自己補償効果が提案された。

#### 2-14-5 応用

バンドギャップが青色の波長に相当するため青色発光素子として注目された。GaAs 基板との格子不整合が 0.26 % と小さいが、格子整合を正確にとるため ZnSSe, 更にバンドギャップを大きくするため ZnMgSSe が用いられた。1991 年、アメリカの 3M 社で ZnSe を用いた青緑色の電流注入型半導体レーザーが開発された。その後、安定な発光が得られずに GaN にその役割が代わった。レーザーのしきい値電流は低かったが、イオン性が大きく材料が脆弱なため安定な発振が得られなかったと考えられる。

青色発光素子の有力候補としての立場が GaN に奪われた後、白色 LED の開発が ZnSe を用いて行われた。ヨウ素をドーブした ZnSe 基板の上に ZnSe のエピ膜を成長させるホモエピの構造であった。エピ膜で青色発光が起こり、青色の光によって基板で黄色の発光が生じ、あわせて白色が生じる。寿命の問題も改善され、GaN の白色 LED と比較して駆動電圧が低く、電球の白色に近い白色を出すことができる<sup>11)</sup>。最近ではイオン性が低くより強固な材料である BeTe との混晶半導体である BeZnSeTe を活性層とした緑色 LED が開発され 5000 時間以上の寿命が実現している。基板として InP, n 形クラッド層に MgZnCdSe, 活性層に BeZnSeTe, p 形クラッド層に MgSe/BeZnTe 超格子が用いられている<sup>12)</sup>。

波長 0.6 から 10 $\mu\text{m}$  付近まで透明でありかつ潮解性がないことから、赤外の窓材などの光学部品として使われている。耳に入れて体温を測定する赤外線体温計や、黄色い窓ガラスにも ZnSe は使われている。また、Te をドーブした ZnSe はガンマ線や X 線のシンチレータとして用いられている。

#### ■参考文献

- 1) J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B, vol.14, p.556, 1976.
- 2) T. Ohyama et al., Jpn. J. Appl. Phys. vol.23, p.L382, 1984.
- 3) T. Ohyama et al., Jpn. J. Appl. Phys., vol.26, p.L136, 1987.
- 4) S. Lanks et al., J. Appl. Phys., vol.80, p.4049, 1996.
- 5) H. Venghaus, Phys. Rev. B, vol.19, p.3071, 1979.
- 6) T. Yao et al., Jpn. J. Appl. Phys., vol.22, p.L144, 1983.
- 7) K. Yoneda et al., Appl. Phys. Lett. vol.45, p.1300, 1984.
- 8) H. Okuyama et al., Jpn. J. Appl. Phys., vol.30, p.L1620, 1991.
- 9) H. Nakata et al., Appl. Phys. Lett., vol.74, p.3480, 1999.
- 10) H. Nakata et al., Phys. Rev. B, vol.60, p.13269, 1999.
- 11) 高橋 清(監修), “ワイドギャップ半導体光電子デバイス,” 森北出版, p140, 2006.
- 12) 岸野克巳, 応用物理, vol.78, p1029, 2009.

■9群 - 3編 - 2章

2-15 CdS, CdSe

(執筆者：金 大貴) [2010年6月受領]

II-VI 族半導体である CdS, CdSe は可視光用の光導電セルとして広く利用されており，通称 CdS セルと呼ばれている．また，CdS は CdS/CdTe 薄膜太陽電池や CIS 薄膜太陽電池のバッファ層として用いられている．本節では，CdS, CdSe の結晶構造，バンド構造と光学遷移選択則などについて述べる．

2-15-1 結晶構造

CdS, CdSe はウルツ鉱型の結晶構造をもつ直接遷移型半導体である (図 2・22)． $a$  及び  $c$  はそれぞれ，[1000] 方向及び [0001] 方向の格子定数を示す．CdS においては  $a = 0.4135 \text{ nm}$ ， $c = 0.6749 \text{ nm}$ ，CdSe においては  $a = 0.4300 \text{ nm}$ ， $c = 0.7011 \text{ nm}$  である<sup>1)</sup>．

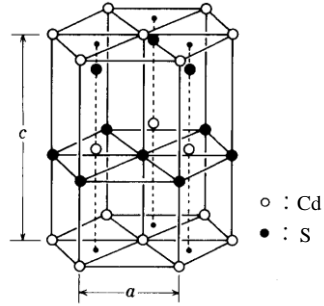


図 2・22 ウルツ鉱構造 (CdS)

2-15-2 バンド構造と光学遷移選択則

CdS (CdSe) の伝導帯は Cd の  $s$  軌道，価電子帯は S (Se) の  $p$  軌道から構成されている．図 2・23 は  $\Gamma$  点近傍のバンド構造の模式図を示している． $\Delta_1$  はスピン-軌道相互作用による分裂エネルギーを表し， $\Delta_2$  は結晶場分裂エネルギーを表す．結晶場の異方性のために価電子帯は  $\Gamma_5$  価電子帯と  $\Gamma_1$  価電子帯に分裂する (図 2・23 (a))．更に，スピン-軌道相互作用を考慮すると ( $\Delta_1$ )，価電子帯は  $\Gamma_9$ ， $\Gamma_7$ ， $\Gamma_7$  価電子帯に分裂する (図 2・24 (b))．分裂した三つの価電子帯は A, B, C バンドと呼ばれている．伝導帯は  $\Gamma_7$  である．

$\Gamma_9$  価電子帯と  $\Gamma_7$  伝導帯間の光学遷移選択側は  $E \perp c$  偏光のみ許容 ( $E // c$  偏光は禁制) である．また， $\Gamma_7$  価電子帯と  $\Gamma_7$  伝導帯間の光学遷移選択側は  $E \perp c$ ， $E // c$  のいずれも許容である．CdS, CdSe の室温におけるバンドギャップエネルギー ( $E_g^A(\Gamma_{7c}-\Gamma_{9v})$ ) はそれぞれ 2.48 eV, 1.73

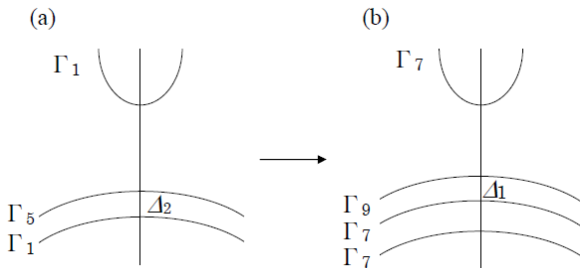


図 2・23  $\Gamma$  点近傍のバンド構造の概略図

eVである<sup>1)</sup>。

次に、 $\Gamma$ 点近傍の励起子状態について述べる。価電子帯の正孔は、クーロン相互作用により伝導帯の電子と結合して励起子状態を形成する。A, B, 及びC 価電子帯の正孔と $\Gamma_7$ 伝導帯の電子からなる励起子は、それぞれA 励起子, B 励起子, 及びC 励起子と呼ばれている。A, B, 及びC 励起子はワニ型励起子であり、そのエネルギーは近似的に水素原子型系列を有する<sup>2)</sup>。

### 2-15-3 混晶半導体

半導体混晶系では、混晶比の大きさによってバンドギャップエネルギーを広い範囲にわたって変化させることができる。図 2・24(a)は、いくつかの混晶のバンドギャップエネルギー ( $E_g$ ) と格子定数 ( $a$ ) の関係をまとめたものである。一例として、図 2・24(b)に ZnS と CdS の混晶である  $Zn_{1-x}Cd_xS$  のバンドギャップエネルギーの混晶比 ( $x$ ) 依存性を示す。 $Zn_{1-x}Cd_xS$  におけるバンドギャップエネルギーの  $x$  依存性 ( $E_g(x)$ ) は、

$$E_g(x) = (1-x)E_g(\text{ZnS}) + xE_g(\text{CdS}) - bx(1-x) \quad (15 \cdot 1)$$

で与えられる。ここで、 $b$  はボーイングパラメータと呼ばれ、 $Zn_{1-x}Cd_xS$  における値は  $b = 0.61$  である。

### 2-15-4 CdS, CdSe ナノ粒子

近年、10 nm 以下の微小サイズを有する半導体ナノ粒子（量子ドットとも呼ばれる）が大きな注目を集め、様々な分野で研究が行われている。ナノメートルというサイズの有限性のために量子効果が発現し、バルク結晶とは異なる物性・機能を示す可能性があることから、新しい機能性材料として大きく期待されている。特に、溶液中での化学反応を利用した化学的方法により、粒子サイズが均一で、高い発光効率を有する高品位な CdS, CdSe ナノ粒子が作製されている<sup>3)</sup>。これら半導体ナノ粒子を対象として、新しい発光材料や太陽電池への応用研究が活発に展開されている。

#### ■参考文献

- 1) O. Madelung, "Semiconductors: Data Handbook," Springer, 2003.
- 2) C. F. Klingshirn, "Semiconductor Optics," Springer, 2006.
- 3) V. I. Klimov, "Semiconductor and Metal Nanocrystals," Marcel Dekker Inc., 2004.

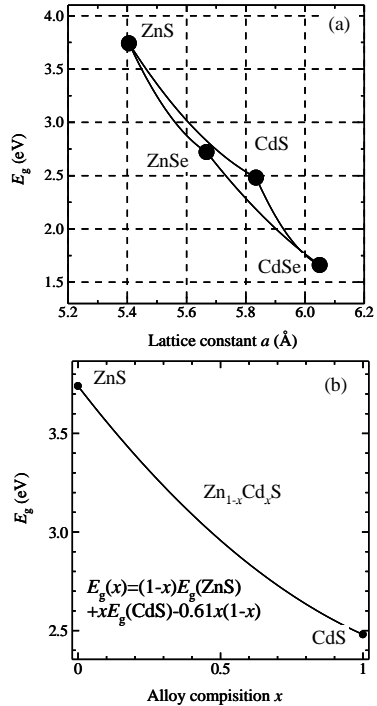


図 2・24 (a) いくつかの混の晶バンドギャップエネルギー ( $E_g$ ) と格子定数 ( $a$ ) の関係。(b)  $Zn_{1-x}Cd_xS$  のバンドギャップエネルギーの混晶比 ( $x$ ) 依存性。