

耐熱性半導体

大阪大学工学部

電子工学科教授

川辺和夫

1. はしがき

半導体素子は現在の技術にとってなくてはならないものになっているため、その性能の改善は日々にめざましいものがあるが、改善の方向の一つに使用条件の拡大を目指すものがある。たとえば現在の素子よりも、もっと高温まで使えるものとか、あるいは汚染された環境でも安定に使える素子などを開発しようという方向である。

半導体素子の基本要素の一つは pn 接合であるが、半導体が高温になって真性領域に入ると pn 接合はその機能を果さなくなる。したがって高温まで使用できる素子を開発するためには、真性になる温度の高い半導体、すなわちバンド・ギャップの広い半導体の研究を進めなくてはならない。このような半導体は、たとえば周期律表のⅢ族の元素と V 族の元素の化合物 A^{III}B^V の中に求めることができる。Ⅲ-V 族化合物半導体は IV 族半導体 (Si, Ge, あるいは SiC) にくらべて研究がおくれていて、まだ 10 年そこそこの歴史しか持っていないが、Ⅲ-V 族のうちでもバンド・ギャップの比較的狭い GaAs, GaP, InSb などは、すでに固体発振素子やレーザダイオードとして盛んに使用されており、多くの解説があるので本稿ではとり扱わない。

一方Ⅲ-V 族のうちバンド・ギャップの広いものは、Al や B と、P, N, As などの化合物に求められる。これらは融点が非常に高いためにその製作方法も確立していないものが多くしたがって物理的化学的性質の研究もまだ不完全なものが多いが、さきに述べたように耐熱性が優秀である点、および発光ダイオードあるいはレーザダイオードとして見たとき、バンド・ギャップが広いため発光周波数が高くなり、

オプトエレクトロニクス素子としても有望な可能性を秘めている点に着目され、最近次第に研究が進められてきた。

本稿ではこのようなバンド・ギャップの広いⅢ-V 族半導体のうちの二三についてその基礎的な特性について述べる。なお IV 族の SiC やダイアモンドも同様な特性をもつことが考えられるが、これらは文献¹⁾ にゆずる。

2. アルミニウムをベースにした化合物

Al をベースにした A^{III}B^V 化合物のうち最も融点の低い AlSb でも融点は 1060°C であり、他のものはこれよりはるかに高いため、単結晶の作製が現在のところ容易ではなく、そのためそれ程多くの研究はまだなされていない。Al は化学的活性が強いため、高温で化合物を作るさいに容器が問題になる。石英はその中の Si が高温で Al と反応するし、グラファイトを用いても Al が炭化する。したがってつぼにはアルミナ、ベリリア、あるいは AlN などが使われることが多い。

2・1 AlN²⁾

(1) 単結晶の作製法

AlN は約 1800°C になると昇華をはじめる。融点は 4 気圧で 2200°C と言われているが、たとえば TiN のるつぼに AlN を入れ、数気圧の窒素圏で加熱してみるとるつぼが先にとけだし、融点を事実上明確に定義できない。したがって単結晶作製には通常気相反応が利用される。

従来文献に記載されている作製法を大別すると、(i) 金属 Al を窒素気圏中で蒸発、反応させる方法、(ii) AlN 粉末（これは窒素気圏で Al 電極間に放電させて作る）を蒸発再結晶さ

せる方法、(iii) AlCH_3NH_3 (気体) を加熱したW板上で分解再結合させる方法などがある。

筆者はこれらの方針を試みた結果次のような結論を得た。すなわち(i)の方法は、Alの沸点が約2300°Cであるため、1800~2000°Cの窒素気圧でAl蒸気を大量に作るのが容易でなく、針状結晶しか得られない。(iii)の方法は薄膜を作るのに魅力的であるが、いったん分解した AlCH_3NH_3 が再び結合して炉中を通過し、残留するAlNが微量でやはり針状結晶しか得られなかつた。(ii)の方法を適用するためには、まずAlNの粉末を丸棒状に焼結した試料を作る。高周波炉内のグラファイト支持円筒に直接試料を入れると、約2000°CではAlNとグラファイトが反応するので、試料丸棒をAlN焼結体で作ったポートにのせ、それを支持円筒内に入れる。炉内を窒素気圧にし、棒の一端を約2000°Cにし他端が約1700°Cになるようにしておくと、高温部が昇華し低温部に附着して単結晶が成長する。このようにして得られた結晶は無色かごく薄く黄色に着色している。結晶構造は六方晶系に属するウルツ鉱型で $a=3.114 \text{ \AA}$, $c=4.980 \text{ \AA}$ である。グラファイト円筒内壁にも結晶が成長するが、多くは濃青色に着色し、炭素が(たとえば Al_2OC あるいは Al_4C_3 の形で)不純物として混入していると考えられる。

(2) 光学的性質

上記の方法によって得られた厚さ数μないし数十μの無色の単結晶の吸収スペクトルを図1の曲線Iに示す。この曲線から吸収係数 α を求

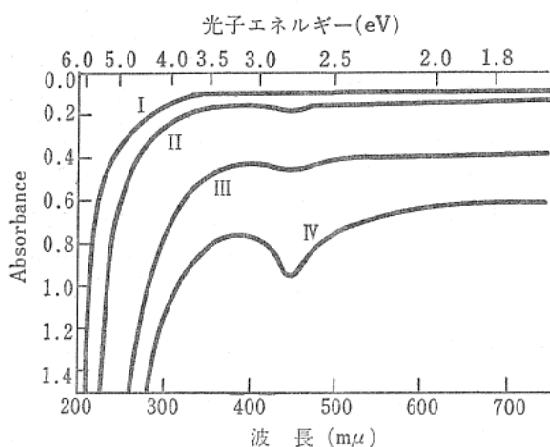


図1. AlN 単結晶の吸収スペクトル

め、 $\sqrt{\alpha}$ および α^2 を光子エネルギー $h\nu$ に対してプロットすると、短波長域では α^2 が $h\nu$ に対して直線的となり、これから求めた直接遷移に対するバンド・ギャップは 5.2 eV となる。それ以下 3.8 eV 附近まで弱い吸収がある。

結晶成長時にすでに微黄色に着色していた結晶のスペクトルには、同図の曲線IIに示すように約2.8 eV に弱い吸収がみとめられ、これが着色の原因と考えられる。一方無色の結晶の表面に Al を蒸着し、アルゴン気圧で 1200°C で数時間熱処理すると黄褐色になる。この結晶のスペクトルは図の曲線IVのように2.8eVの吸収が顕著になると共にみかけの吸収端が長波長側に移動する。Al を蒸着せずただアルゴン中で熱処理をすると曲線IIIのようにみかけの吸収端の移動のみが見られる。これらの結果から、みかけの吸収端の移動は窒素の欠陥により、2.8 eV の吸収は結晶中の過剰の Al によるものであろうと考えられる。

これに関連して AlN の蛍光については Pasternak の研究³⁾ がある。純粋の AlN は約 2.8 eV にピークをもつ蛍光を発する。この結晶を MnCl_2 の蒸気中で 1200°C で 10~20 時間加熱すると Mn が 0.01~1% 程度 AlN 中に拡散し、Mn イオンによる赤色(約 2 eV)の蛍光を発する。低温にするとこの蛍光は等間隔の三本のピークに分かれる。これを光学遷移の際同時にフォノンが放出されるためと考えればそのエネルギーは 23 m eV となる。蛍光は指數関数的減衰を示し寿命は m sec に達する。AlN の格子振動の問題については赤外吸収によりしらべられている⁴⁾。

(3) 電気的性質

単結晶の電流電圧特性を図2に示す。この特性は電極や熱処理により変化する。図の金電極の場合、室温において電圧を印加するとまずIのようにオーミック電流が流れるが、ある電圧で電流が急増した後、電圧の2乗に比例した電流が流れる。この試料を 160°C に加熱し室温まで徐冷したものがII、再び 160°C に加熱し室温まで急冷したものがIIIである。

この現象はトラップのある固体中の空間電荷制限電流に対する理論⁵⁾によってほぼ解釈でき

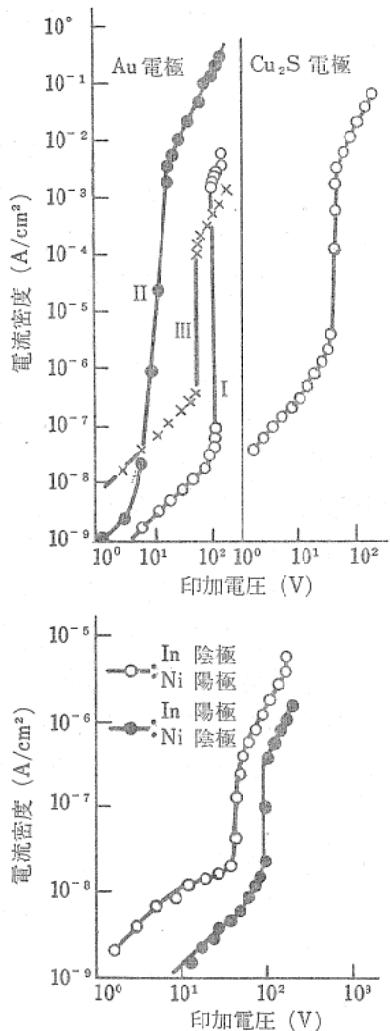


図2. AlN 単結晶の電流電圧特性

る。印加電圧が十分低ければ電流はオーム則に従うが、電圧がある値以上になると電流は電圧の2乗に比例するというチャイルド則に従うようになる。トラップがなければ電流電圧特性はこの臨界電圧でただ折れ曲りを示すだけであるが、結晶中に密度 N_t のトラップがあれば、注入されたキャリアはまずここに捕えられ、トラップのない場合より少ない電流が流れる。すべてのトラップが満たされているとすると、このために生じた空間電荷は

$$V_{TFL} \approx ed^2 N_t / 2\epsilon$$

なる電位を形成する。ここで e は電子電荷、 d は結晶の厚さ、 ϵ は比誘電率である。電極から更にキャリアを注入するためにはこの電位に打ち勝つ電圧を加えなくてはならない。したがって電圧が V_{TFL} をこせばキャリアが急激に注入され電流が急増してチャイルド則に近づく。図

2で電流の急増する電圧を V_{TFL} と仮定してトラップ密度を求める $10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ となり非常に少ないが、この値は CdS, ZnS, GaAs などで報告されている値とほぼ同程度である。実際にはすべてのトラップが満ちているわけではなく、チャイルド則は現実に流れる電流の上限を与えており過ぎない。したがって上記の簡単な理論には補正が行なわれなくてはならず多くの人によって論ぜられている⁵⁾。これを考慮すれば現実に存在するトラップ密度はもっと大きくなる。ただ図2の実験結果は温度変化に対し再現性が必ずしもよくないので、結晶の表面状態の変化も考慮しなければならないのかもしれない。

オーミック領域における電気伝導度 σ の温度特性を図3に示す。この結果から、伝導度は $\sigma = \sigma_0 \exp(-W/kT)$ の形に表わされ、330°K以上で $W = 1.4 \text{ eV}$ となる。このような比較的低い温度領域では伝導

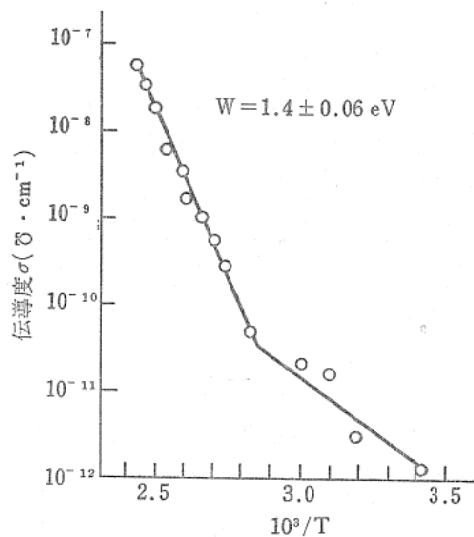


図3. オーミック領域における伝導度の温度特性

度の活性化エネルギーは、不純物準位 ΔE の $1/2$ で与えられ、したがって $\Delta E = 2.8 \text{ eV}$ となり、これは光吸収にあらわれる 2.8 eV の吸収と一致し、伝導にあずかる不純物は過剰の Al に原因すると考えられる。

(4) 光電的性質

直流光電導を測定するとやはり $2.8 \sim 3.0 \text{ eV}$ にピークがあらわれる。直流光では直接遷移の

吸収端附近で光電導は観測できなかった。一方この結晶にルビーレーザー（光子エネルギー1.78 eV）を照射すると多光子吸収による光電導が観測される。入射レーザの光子束と光电流の関係は図4のようになり、光強度の弱い間は光电流はほぼ光強度に比例するが、光強度が強くなるとその1.5乗に比例するようになる。

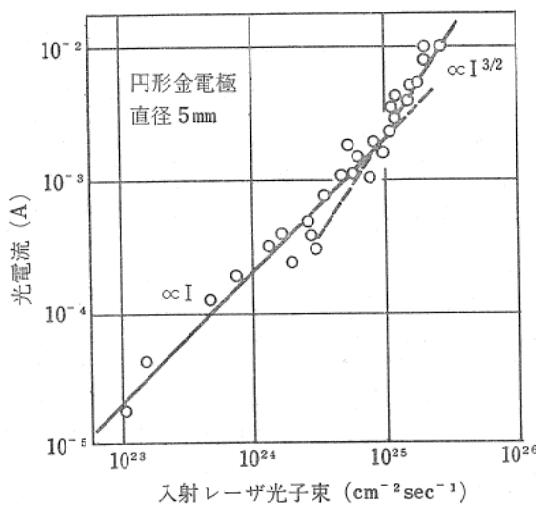


図4. 光電流とレーザ光強度との関係

強度 I の光を照射したとき m 光子吸収によって单位時間に生ずるキャリア密度は、比例定数を a とすれば aI^m であり、一方再結合によってキャリアの減少する割合は、再結合係数を r とすれば rN^l である。 N はキャリア密度、 l は直接再結合（二分子反応）に対し 2 である。したがって、

$$\frac{dN}{dt} = aI^m - rN^l$$

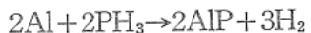
となる。さきに述べたように 2.8 eV にある不純物により光吸収、光電導が観測されているから、光強度の弱いうちはこの不純物による 2 光子吸収がまず起き、できた電子正孔対が直接再結合するとすれば $l=2$ であり、定常状態では $dN/dt=0$ であるから、結局 N 、したがって光电流は I に比例する。一方 5.2 eV の直接遷移吸収端では 3 光子吸収が起り得るが、この過程は光強度が十分強くならなければ起こらない。3 光子吸収に対しては $m=3$ であり、直接再結合がおこるから、結局光电流は光強度の 3/2 乗に比例する。

この結果は、直接遷移の吸収端に対し我々の

求めた値 5.2 eV の正しさの一つの傍証と考えられる。

2.2 AlP

この物質の作製に関しては次のような方法が知られている⁶⁾。コランダムのポートに Al を入れ水素を流しながら 1200°C にし、この温度で水素を PH₃ にかえて温度を 1500°C に上昇させ数時間保つと、



という反応により AlP が得られる。この構造以外のもの、たとえば Al₂P₃, Al₃P, Al₅P₃ なども不純物として含まれていると言われ、その割合により結晶は淡緑色あるいは淡黄色をしている。一般に AlP は水に弱く、水と反応して PH₃ と Al(OH)₃ に分解するが、非常に純粋なもの（過剰の Al や P をなくしたもの）は水、酸に對してかなり強いとも言われる⁷⁾。融点は正確にはわかっていないが約 1800°C と考えられている。

バンド・ギャップは 2.42 eV であり⁸⁾、AlP 合成の過程で銅、亜鉛、Cd などの不純物を入れると P 形になり、H₂S や H₂Se などを入れると n 形になる。

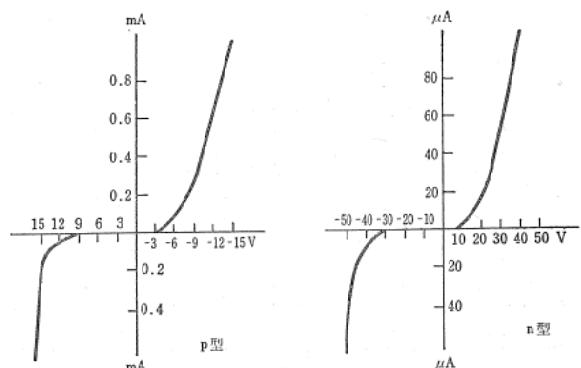


図5. 点接触形電極を用いた AlP の電流電圧特性

図5に点接触形電極を用いた AlP の電流電圧特性を示す⁹⁾。Grimeiss ら¹⁰⁾は AlP で発光ダイオードを作り、図6に示すように 6150 Å, 5500 Å の発光を得ている。

この物質の最大の欠点は水蒸気に弱い点であるが、さきに述べたように原材料の純度をあげることにより化学的安定性を増大しうることが知られており、また他の化合物 GaP や InP と

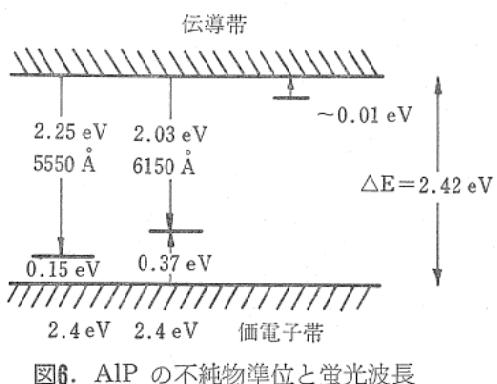


図6. AlP の不純物準位と蛍光波長

の混晶をつくることにより、一層安定な素子を作る可能性もある。このような欠点が克服できれば高温で使用できる整流素子、あるいは可視部での発光素子に向いているであろう。

2・3 AlAs

この物質も水に弱く AsH_3 と Al(OH)_3 に分解しやすい。純度をあげることによる安定化の可能性はあるが、この不安定性の故に大した研究は行なわれていない。

Presnov ら⁸⁾ は Al と As をグラファイトるっぽに入れ、それを石英のアンプルに真空封入し、高温部を 1200°C 、低温部を 600°C にし 60 時間放置して AlAs をインゴットの形で得ることができたが、純度が悪く、過剰の Al が多いため特に水蒸気に弱いと述べている。

この物質のバンド・ギャップは Herman⁹⁾によれば 2.16 eV である。その後 Mead ら¹⁰⁾ は AlAs の表面堰層の光起電力効果の測定を行ない、それが $(h\nu - 2.1)^2$ に比例することを見出し、間接遷移のギャップが 2.1 eV 、さらに直接遷移のギャップは約 2.9 eV になると報告している。電子移動度については Suchet¹¹⁾ の理論的推定値として $70,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ があるが、この値は大きすぎて信用できないと考えられ、同じ単位で数百と考えた方がよさそうである。

Presnov らは整流性も報告しているが、いずれにしてもこの物質が近い将来応用される可能性が大きいとは考えられない。

3. 硼素をベースにした化合物

BをベースにしたIII-V族化合物についての研究もそれ程進んではいないが、これらの化合物はバンド・ギャップが広く、Al 化合物に比

して化学的安定性が高い点で注目されるべきものであろう。Al, Ga, In などが融点が低く硬さも低く、典型的な金属であるのに対し、B はそれ自身耐熱性があり（融点 約 2300°C ）、硬度が高く、半導体であるという違いがあり、この観点からも B をベースにした III-V 族化合物は興味ある対象と考えられる。

3.1 BN

BN という化合物は 100 年も前から知られており、六方晶系の BN の結晶構造はグラファイトに似た層状構造をなしている。このことから BN にもまたダイアモンド型の構造があるのではないかと想像されるが、これが実証されたのは 1957 年のことである¹²⁾。C の場合と同じく BN も比較的低い圧力のもとでの安定な形は六方晶系であり、高温高圧のもとではじめて立方晶系のものができる。したがって人工ダイアモンド作製への努力が生んだ高温高圧技術によってはじめて立方晶系の BN (ボラゾン) をつくることができたのである。

Wentrof の方法¹²⁾ は次のようなものである。すなわち六方晶系の BN を触媒と共に高温高圧に保つことにより $\text{BN}(\text{hex}) \rightarrow \text{BN}(\text{cub})$ の allotropic な変化を起こさせる。触媒としてはアルカリ金属、アルカリ土類、Sb, Sn, Pb などが使われる（炭素のグラファイト→ダイアモンド変化に使われる触媒遷移金属は BN には有効ではない）。触媒として K や Ba を使うと $\text{BN}(\text{hex}) \rightarrow \text{BN}(\text{cub})$ の変化を起こさせるには 70,000 気圧以上で約 2000°C にしなくてはならず、これ以下の圧力では K や Ba は BN(hex) の中に拡散しそれと反応してしまう。一方もっと軽い金属 Mg, Ca, Li などを使えば 44,000~74,000 気圧、1200~2000°C で BN(cub) ができ収量も多い。

フランクス法も知られている。溶融した $\text{Li}_3\text{N} \cdot 3\text{BN}$ の組成の化合物に BN(hex) がとけ込むので、それを BN(cub) が安定な圧力状態にすると、過飽和液から BN(cub) が析出する。最適状態は 50,000 気圧 1700°C と言われ、圧力が 70,000 気圧にも達すると結晶核の成長の割合が

増えすぎ、かえって小さい結晶しかできなくなる。

Vickery¹³⁾ は 1 気圧、800°Cで BP を窒化する方法を報告している。次節で述べる方法で BP を作り、アンモニア 5 %、窒素 95 % の混合気体を流しながら加熱すると、



の反応により BN が成長し、結晶解析の結果立方晶系になっていることを確かめたと報告しているが、まだこの方法の信頼性は高いとは考えられない。

ボラゾン BN(cub) は真空中では 2000°C にしても変化せず、空気中で加熱しても 2000°C でやっと酸化がはじまる。結晶構造は閃亜鉛鉱型で格子定数は 3.615 Å (25°C) である。混入不純物により着色し、過剰の B により褐色に、Be により青に、S により黄色になる。

反射スペクトルの測定¹²⁾ によると 7 ~ 9 eV に強い吸収があり、吸収スペクトルの概形はほぼダイアモンドに似ている。ボラゾンのバンド構造に関する理論的研究¹⁴⁾によれば、価電子帯の頂上は $k=0$ にあるが伝導帯の底は [100] 方向にずれており、そのエネルギー差は約 10 eV となるが、これらの点は実験的にはまだ確認されていない。

Be を不純物として含むものは P 形となり $10^3 \Omega \text{cm}$ 程度のものも得られている。過剰の B, S, Si, KCN 等を不純物として含むボラゾンは n 形となる。S を 0.3 ~ 3 % 仕込んだものは抵抗率が室温で $10^4 \sim 10^5 \Omega \text{cm}$ といわれる。不純物準位は約 0.05 eV で、S は N を置換した位置に入る¹²⁾。また C あるいは N を最初に入れておいたものは n 形となり、抵抗率は室温で、 $10^5 \sim 10^7 \Omega \text{cm}$ 、不純物準位は 0.28 ~ 0.41 eV といわれている。

以上のようにボラゾンはギャップが広く不純物準位が比較的浅いため、広い温度範囲で使用できる素子の材料となり得る可能性は持っているが、現在その特性は殆んどわかっていない。

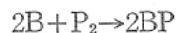
3.2 BP

(1) 製法

BP の合成が最初に報告されたのは 1891 年の

事であるが、その後 65 年を経て再びこの物質が半導体として注目されることになった。この物質の作り方は色々報告されているがその一つに直接法がある。

直接法は BP が 1957 年に半導体として注目された時発表された方法で、B と P を



の過程で直接反応させるものであるが、この反応は相当高温でないと進まない。

硼素と赤磷（ごく僅か P を過剰にして）石英のアンプルに真空封入し、高温部を 1000 ~ 1100°C、低温部を 420 ~ 450°C に保つと、アンプル内の磷の蒸気圧は 1 ~ 2 気圧におさえられる。しかしこの条件では反応がおそく、50 時間かけても完全には反応が進行しない。

反応速度をあげるには当然全体をもっと高温にすればよいが、そのためアンプル内の圧力が上って爆発の危険があるし、また石英中の Si と B が反応する。P₄ 分子は約 800°C で P₂ 分子に分解し圧力が上る。したがって高温で反応を行なわせるには高圧反応炉を使わなくてはならない。筆者の研究室では現在 150 気圧 1500°C の炉を試作し、直接法による合成を試みている。

熱分解法とよばれる方法もある。たとえば BBr₃PH₃ は約 300°C で BP と HBr に分解する。BCl₃PCl₅ や BCl₃PH₃ の熱分解によっても BP が得られるし¹⁵⁾、あるいはまた BPI₂ を水素気流中で 160°C に熱すると BPI になり、さらに 450 ~ 500°C で BP になることも知られている。しかしこの方法で得られるものは非晶質の BP であり、化学的には結晶 BP に比べはるかに不安定で、この方法はあまり推奨できない。

B や P の化合物同志の化学反応を利用する間接法もある。たとえば磷を加熱して蒸気をつくり、それと BCl₃、水素の混合気体を約 1000°C の石英管中に流すと



の反応で BP ができる¹⁶⁾。BCl₃ の代りに BBr₃ でもよいし、磷と水素の代りに PH₃ を使っても同じであるが、PH₃ は有毒ガスだから使いたくない。また Zn₃P₂ の上に、アルゴンにまぜた BCl₃ または BBr₃ を流し約 1000°C で反応

させても BP が得られる¹⁷⁾。

フラックス法も報告されている。グラファイトのポート中で、Ni(93wt%), B(7wt%) の混合物に磷をまぜて真空中で融解し、固化点(1170°C)まで徐冷した後室温まで冷却し、固化物を硝酸で洗えば 2~3 mm の大きさの BP 単結晶が得られる¹⁸⁾。この Ni-B-P 系についてはその後さらにくわしい相図も求められている¹⁹⁾。同様に Fe-B-P 系から BP を析出させる方法も報告されている²⁰⁾。これらの方法を筆者の研究室でも色々と検討しているが、結局気相法とフラックス法が一番よさそうである。

(2) 特性

化学的性質はアモルファスと結晶とでは非常に異なることが報告されているのに注意する必要がある。非晶質 BP は褐色の粉末で 200°C で酸化し、400°C では水蒸気に侵され、室温で塩素と反応して BCl_3 と PCl_5 になる。高温では硝酸や硫酸に侵されるが塩酸には強いという。

一方 BP 結晶は赤味をおびた黄色をしており非晶質にくらべ化学的に極めて安定である。沸騰する酸の中でもとけず、またアルカリや、多くの半導体腐蝕液にもとけない。ただ溶融 NaOH にわずかに侵される。800~1000°Cまで酸化せず、真空中で 1100°C 以上に加熱してはじめて磷が少しこんで B_5P_3 などになる。結晶型は閃亜鉛鉱型で格子定数は 4.537 Å である。

Stone ら²¹⁾ は色々の厚さの BP 多結晶薄膜を用い図 7 に示すような吸収スペクトルを得た。0.2 μ 附近で急激に透過率が落ちることか

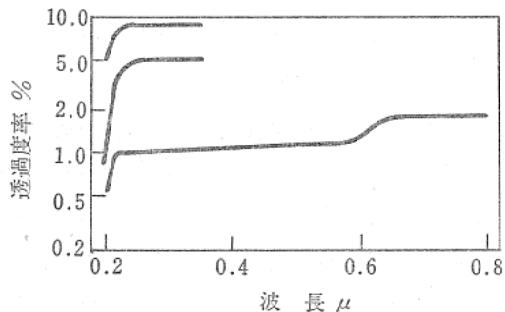


図7. BP の吸収スペクトル (Stone)

ら、彼らはバンド・ギャップを約 6 eV とした。0.6 μ 附近にも吸収があり、彼らはこれを中性不純物による吸収とし着色の原因とみた。その

後 Archer ら²²⁾ はフラックス法で作った単結晶について吸収スペクトルやエレクトロルミネッセンス (図 8), さらに金電極をつけた結晶の光電効果の研究を行ない、ギャップは約 2 eV

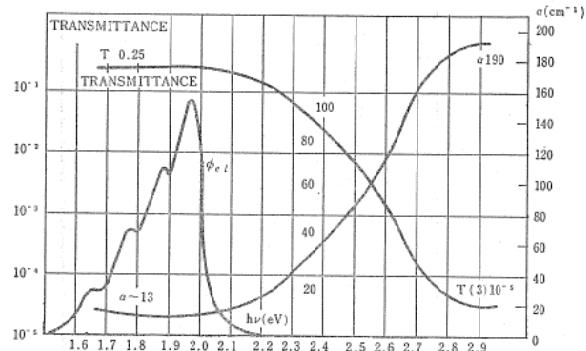


図8. BP の透過率、吸収係数、EL 発光 (ϕ_{el} 相対値) (Archer ら)

であると述べている。Wang ら¹⁷⁾ も似たような結果を得ている。図 9 に吸収係数の平方根を光子エネルギー $h\nu$ に対してプロットしてあるがほぼ比例関係が得られることからこの吸収は間

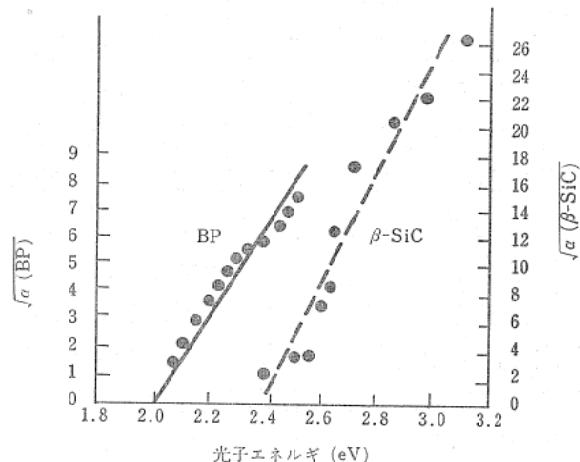


図9. BP の吸収係数の平方根の波長依存性 (比較のために β -SiC のものも入れてある)。

接遷移であると考えられ、バンド構造は立方晶系の β -SiC に似ているのではないかと考えられている。そう仮定すれば BP の伝導帯の底はブリルアン帯の X 点に向う方向にあるであろう。ただ 6 eV 附近の急激な吸収は無視することができず、この点に関しては更に研究する必要がある。

電気的特性としてはフラックス法で作った単結晶のホール効果の研究がある²¹⁾。この結晶は P 形でキャリア密度は $1 \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であ

る。ホール移動度を図10に示す。このグラフの極大は室温以上にあり、したがって室温ではまだ不純物散乱がきいていることがわかる。これ

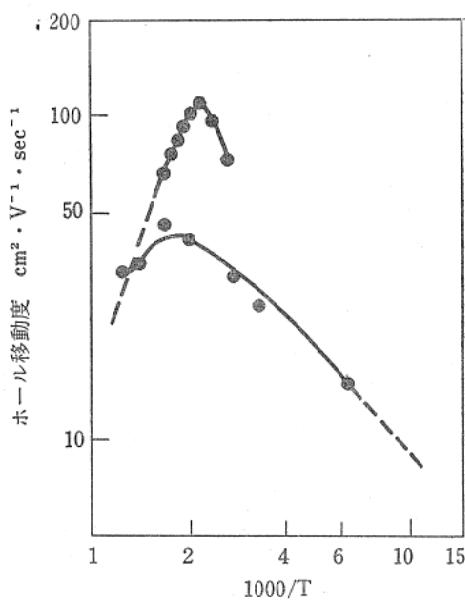


図10. BP のホール移動度の温度特性

を考慮して室温における格子散乱による移動度を見積ると $300 \sim 500 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ の程度になる。一方気相法で得られた結晶は n 形となり不純物密度は 10^{17} cm^{-3} の程度と報告されている。

今までに得られている BP 単結晶は「半導体」の見地からみればまだまだ不純であり、上記のデータもまだ初期段階のものであって、更により結晶を作つて研究する必要がある。ギャップ値は確定はしていないがいずれにしてもかなり広く、移動度も比較的大きいし、融点も高いから、整流器、增幅器素子、光電素子として可能性の高いものの一つである。さらにホール係数が広い温度範囲 (160~900°K) で割合一定であること²¹⁾は不純物のイオン化エネルギーの低いことを示しており、これも BP の半導体としての利用価値に一つのプラスを加えるものであろう。

3.3 BAs

この物質に関する研究は殆んどなされていない。BP にくらべ、大きい結晶を作ることが一層困難であるためであろう。合成法は



という直接法が報告されている¹⁶⁾。硼素と砒素を入れた石英アンプルを真空封入し、それを

700~800°C に加熱する。ただしアンプルの一端は管内の砒素の圧力を 1 気圧以下におさえるような温度にしておく。

この結晶は閃亜鉛鉱型で格子定数は 4.777 \AA である。電気的特性もほとんど調べられておらず、多結晶体をかためたものについてのデータはあるが、あまり信用はおけない。

4. むすび

III-V 族半導体のうちでは、比較的バンド・ギャップの狭い物質、GaAs, GaP, InSb などは化合物半導体の花形として脚光を浴びているが、広い方の物質は、良質の単結晶を作る技術の開発がおくれているために、まだその研究は緒についたばかりである。筆者の研究室ではギャップの極めて狭い半導体の研究も行なっているが、一方ギャップの極めて広い半導体を研究する必要性を応用面からも、物性的興味からも感じ、さきに AlN に関するいくつかの研究を発表し、現在は BP に関する研究を行なっている。本稿ではふれなかったが、同じような意味で SiC の研究も各地で行なわれている。これら耐熱性半導体は、まだ今日明日役に立つというものではないが、多くの夢を秘めており、今後益々研究が盛んになることと考えられる。

III-V 族化合物半導体全般に関しては Academic Press から出ている四冊の本²⁴⁾にくわしくまとめられている。

なお本稿に引用した筆者の研究の一部は、国産技術振興会倉田奨励金によって行なったものであることを附記して謝意を表したい。

(昭和46年1月)

引用文献

- たとえば、Y. V. Shmartsev *et al.* "Refractory Semiconductor Materials" Consultant Bureau, N. Y., (1966)
- J. Edwards, K. Kawabe, R. H. Tredgold, Solid State Communication **3** 99 (1965)
K. Kawabe, K. Yoshino, Y. Inuishi, J. Phys. Soc. Japan **21** 1604 (1966)
G. A. Cox, K. Kawabe, R. H. Tredgold, J. Phys. Chem. Solids **28** 543 (1967)
川辺, 電気学会雑誌 **87** 164 (1967)
- F. Karel, J. Pastrnak, Phys. Stat. Sol. **15** 693 (1966).

- 4) J. Pastrnak, B. Heyda, Phys. Stat. Sol. **35** 941 (1969), *ibid.* **35** 953 (1969)
- 5) M. A. Lampert, Phys. Rev. **103** 1648 (1956)
J. appl. Phys. **35** 2971 (1964)
M. A. Lampert, P. Mark, "Current Injection in Solids" Academic Press, N. Y. (1970)
R. H. Tredgold, "Space Charge Conduction in Solids" Elsevier Pub. Co., Amsterdam (1966)
- 6) M. G. Grimeiss, W. Kischio, J. Phys. Chem. Solids **16** 302 (1960)
- 7) A. Adamiano, J. Am. Chem. Soc. **82** 1537 (1960)
- 8) 文献 1) P. 60
- 9) F. Herman, J. Electron. **1** 103 (1955)
- 10) C. A. Mead, W. G. Spitzer, Phys. Rev. Lett. **11** 358 (1963)
- 11) J. P. Suchet, "Chimie Physique des Semiconducteurs" Dunod, Paris (1962)
- 12) R. H. Wentrof, J. Chem. Phys. **26** 956 (1957), **34** 809 (1961), **36** 1990 (1962)
- 13) R. G. Vickery, Nature **184** 268 (1959)
- 14) L. Kleinman, J. C. Phillips, Phys. Rev. **117** 460 (1960)
- 15) P. Popper, T. A. Ingles, Nature **179** 1075 (1957)
- 16) F. V. Williams, R. A. Ruehrwein, J. Am. Chem. Soc. **82** 1330 (1960)
- 17) C. C. Wang, M. Cardona, A. Fischer, RCA Rev. **25** 159 (1964)
- 18) B. D. Stone, US Patent No 3009780 (Nov. 1961), Chem. Abstr. **56** 4194 (1962)
- 19) R. I. Stearns, P. E. Greene, J. Electrochem. Soc. **112** 1239 (1965)
- 20) E. P. Stambaugh *et al.* "Metallurgy of Elemental and Compound Semiconductors" Intersci. Pub., N. Y. (1961) P. 317
- 21) B. Stone, D. Hill, Phys. Rev. Lett. **4** 282 (1960)
- 22) R. J. Archer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **12** 538 (1964)
- 23) J. Perry *et al.* Acta Cryst. **11** 310 (1958)
- 24) "Semiconductors and Semimetals" ed. by R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic Press, N. Y.
vol. 1 (1966) バンド構造, 磁界の効果など。
vol. 2 (1966) 熱的性質, 結晶構造, 磁気共鳴, 光電効果, 非線形光学, レーザなど。
vol. 3 (1967) 光学的性質(格子による吸収, 紫外吸収, 励起子, 自由キャリアによる吸収など)
vol. 4 (1968) 硬さ, 熱力学的特性, 電界, 圧力, 放射線などの効果, 混晶など。

