

半導体と材料設計



研究ノート

権田 俊一*

はじめに

自分の欲しい性質をもった材料をつくりたいというのは、人間の欲望の中でもかなり基本的なもののように思われる。錬金術の歴史はこのことを雄弁に物語っている。

最近では、“材料設計”という言葉がよく使われるようになった。ここで用いられている“設計”という言葉は、通常の設計という場合と多少ちがうニュアンスがあるようだ。通常の設計は、比較的良好にわかっている要素を組み合わせて、性能を出すことを目的とし、その性能も予測し易い場合が多い。これに対し材料設計の場合は、原子や分子あるいはこれらの集合体をこのように組み合わせたら、こういう特性になるということがわかりにくい。

設計の目標としては、今までに得られている性質の数値の範囲で、特定の数値をもつものを得たい場合（数値制御型）と、今までに得られていない極値を求める場合（極値追求型）がある。材料設計の場合は、極値追求型が求められることが多い。

材料開発の手法としては、じゅうたん爆撃的に、あるいはある程度のデータをもとに、いろいろな材料をつくってみて必要な性質をもつものを探すということになる。この点で、手法としてはプリミティブであるが、また材料開発はやってみなければわからない面の多い、発見の要素の強い仕事といえよう。

バルク半導体

半導体は材料設計の立場からみれば、他の材

料よりやり易い面とやりにくい面の両面を持っている。

化合物半導体は、2つ以上の元素を組み合わせるでつくられる化合物のうち、半導体特有の性質をもつもので、図1に示すように、周期律表のⅢb族とⅤb族からなるⅢⅤ族(GaAsなど)や、Ⅱb族とⅥb族からなるⅡⅥ族(ZnSなど)、Ⅳb族からなるⅣⅣ族(SiC)などが主なものである。

Ⅱb	Ⅲb	Ⅳb	Ⅴb	Ⅵb
	B	C	N	
	Al	Si	P	S
30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te
80 Hg				

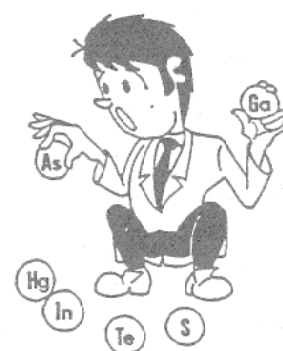


図1 半導体の構成元素

化合物半導体のうち、ⅢⅤ族の多くは閃亜鉛鉱形の結晶構造をもち、他はウルツ鉱形などの結晶構造をとる。二元半導体では二種類の原子が交互に格子点を占め、ひとつの原子は異なる種類の四つの原子と結合している。化合物半導体では、原子の種類はいろいろな組み合わせがとれるので、とり得る格子間隔なども広い範囲にわたっている。

化合物半導体の性質は、元素を変えるとシステムティックに変化する。たとえばⅢⅤ族の中で分子量を増す($AlP \rightarrow AlAs \rightarrow AlSb$ のように周期律表の列をさがる)と、構成原子が大きくなるため、格子定数が増加し、総合エネルギーが増加する。このため隔点はさがり、禁制帯幅が増加する。

二元化合物の数は限られているので、得られ

*権田俊一 (Shun-ichi GONDA), 大阪大学産業科学研究所, 電子科学研究部, 電子材料部門, 教授, 工学博士, 電子材料

る性質の数値も、限られたトピトピの値となる。三つ以上の元素を含む多元半導体をつくり、その組成を連続的に変えれば、連続的な数値を得ることができる。二つ以上の化合物を混ぜて混晶にしたら、必ずもとの化合物の性質が組成に比例してでるかという、一般にはそうはいかない。混ぜたために生ずる混晶効果があるからである。しかしその効果はそれほど大きいとはいえず、粗い平均的表現では格子定数のように組成の1次の展開でよい場合もあり、禁制帯幅のように2次までとればよい場合も多い。

多元混晶で考えれば、元の数が多い方が独立に制御できる性質の数が多くなり、設計という観点からは自由度が増える。この立場から、われわれの研究室では $(Al_xGa_{1-x})_zIn_{1-z}P_yAs_{1-y}$ などの五元混晶の性質を調べてきた。図2は $(Al_xGa_{1-x})_{1-z}In_zAs_ySb_{1-y}$ 系のうち、GaSbを基板として、これに格子定数が一致する系（格子定数を定めたので、 y と z とは独立ではなくなり、独立変数は x と z になる）の禁制帯幅を計算したものである。ここで五元系の禁制帯幅で興味深いのは、最小禁制帯幅を一定にとっても、組成 x 、 z を変化することによりX点あるいはL点のエネルギーを変化できることである。

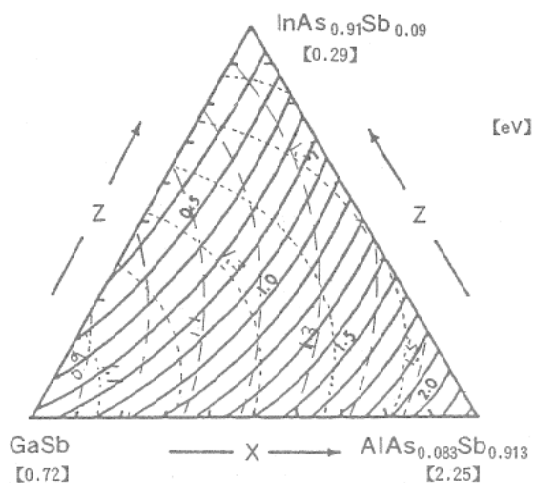


図2 GaSbと格子整合する $(Al_xGa_{1-x})_{1-z}In_zAs_ySb_{1-y}$ 混晶の各点における禁制帯幅の組成依存性、実線はΓ点、破線はL点、点線はX点。

このように性質がシステマティックに変ることから、半導体では性質のとり得る数値を比較的容易に推測することが可能である。この意味では半導体の材料設計は容易といえることができる。この利点は今までの材料開発に十分に生かされてきたといえよう。

しかし、半導体では元素や結晶構造が限られてしまうから、材料単体では組成を変えても、それほどトッピーな性質が出てこないうらみがある。極値追求型の設計の場合には、半導体の材料設計はむずかしいと考えられる点がここにある。

ヘテロ半導体

半導体でいろいろな機能を出すのに用いられる方法の一つは、異なる組成の半導体、たとえばAとBを組み合わせたヘテロ構造を利用する方法である。ヘテロ構造の界面では、電子状態が変化しているので、いろいろなことがおこる。その一つは、伝導帯下端や価電子帯上端のエネルギーが界面で段差を生じることである。これをバンド不連続といっている。

伝導帯下端付近を電子が走行する場合を考えると、エネルギーが低い半導体内を走ってきた電子は、図3(a)のように、界面のところでポテンシャルの壁にぶつかり、はねかえされる。図3(b)のようにもう片方に同様な壁があると、電子はポテンシャルの壁にはさまれて閉じこめられることになる。図3(c)のように、壁がうすく反対側に許容帯があれば、電子はトンネル効果によりこの壁を通り抜けることができる。一方、エネルギーの高い方の半導体を走行して来た電子は、界面をすぎると、図3(d)のように、ポテンシャルの崖から飛び出したような形になる。この電子は右側の半導体の中では、熱平衡にある電子よりも高いエネルギーをもっているので“熱い電子”と呼ばれる。

このようなヘテロ半導体におけるいろいろな現象は、ポテンシャルの壁の高さ、すなわちバンド連続の大きさに依存するところが大きい。それではヘテロ構造を構成する材料として、どのようなものを組み合わせたらよいか、という問題が出てくる。このためには二つの半導体を

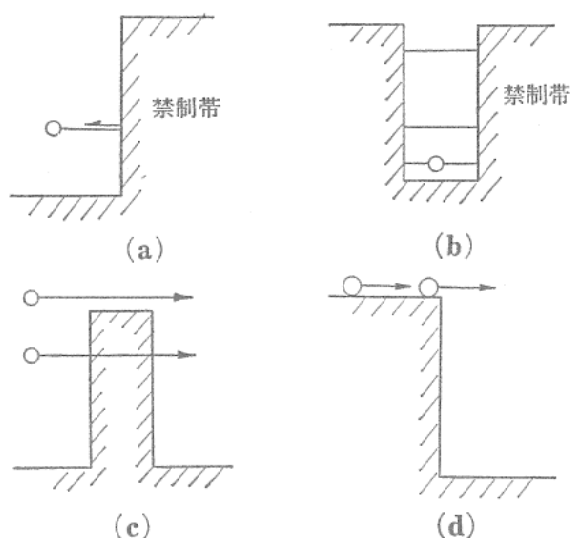


図3 ヘテロ界面の利用例 (a)壁による電子の反射, (b)井戸による電子の閉じ込め, (c)トンネル効果による壁の通過と障壁上の通過, (d)熱い電子の生成

組み合わせたときに、バンド不連続の大きさがどのくらいになるかを推定する必要がある。

このバンド不連続の推定の仕方は、なかなかむずかしい。実験データがそろっているわけではなく、あっても測定法や試料によって異なり不確かさがともなう。理論もいろいろ試みられているが、実験値を定量的に説明できる決定的なものはまだない。

材料設計の立場からは、何らかの材料モデルが必要である。モデルのたて方としては、二つの材料に共通な真空準位のようなものを考え、これを基準として二つの材料の価電子帯上端のエネルギーを求め、この値の差を価電子帯不連続とする考え方（これはバルクの性質をそのまま使っており、自然モデルと呼ぶ）と、界面で電荷の移動がおこり、界面にできる電気双極子が不連続の値に影響を与えるという考え方（双極子モデル）がある。いずれにしても材料設計にはそのままでは使えない。

そこで、実験データのある組成では、その数値を再現できるように、計算式に入っているパラメータを調節したモデルをつくり、これをもとに多元素材料のバンド不連続を推定する必要がある。

図4は、われわれの研究室の金子忠昭君が計算した、GaSbと格子整合した五元混晶 (Al_x

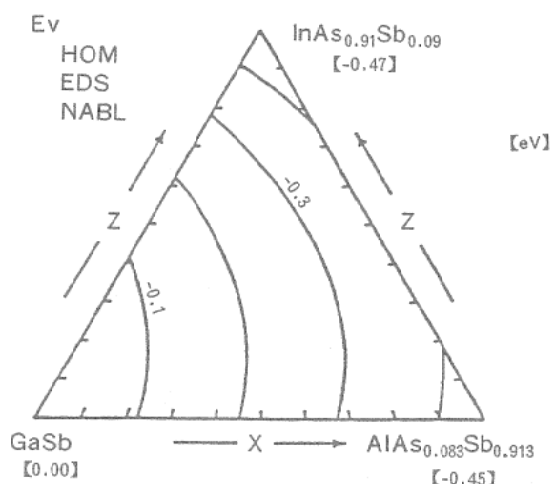


図4 GaSbと格子整合する $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{1-z}\text{In}_z\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ の価電子帯の上端エネルギー、(GaSbをゼロとした相対値)

$\text{Ga}_{1-x})_{1-z}\text{In}_z\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ についての価電子帯上端エネルギーの値を示す。この計算では、まず強結合近似によりHarrisonが求めた価電子帯上端エネルギーの式を用いる。しかし、この式に含まれるボンド長の値として、格子定数から求めた値を用いると、Al化合物では実験値と大きなずれを生じるので、有効ボンド長なるものを考え、バンド不連続の実験にあうように、この数値を決めている。双極子の効果は、電荷移動量を帯端エネルギーの絶対値に依存させるRuanらのモデルを、少し修正してとり入れている。また混晶の効果は、Sbを含む四元系でのコヒーレントポテンシャル近似(CPA)によるバンド計算から、組成の二次展開の係数を求め、これを五元系に適用して求めている。

図4は、バンド不連続の値を求めるとき、次のように用いることができる。価電子帯不連続 ΔE_{VAB} は、組成A (x_A, z_A) と組成B (x_B, z_B) のエネルギー E_{VA}, E_{VB} を図4から読み、 $\Delta E_{VAB} = E_{VA} - E_{VB}$ として求めればよい。伝導帯下端エネルギー、 E_{CA}, E_{CB} は、図2の禁制帯幅 E_{GA}, E_{GB} を E_{VA}, E_{VB} にそれぞれ加えることにより求められ、その差が伝導帯不連続 ΔE_{CAB} となる。

次に、図4で“価電子帯上端エネルギーが一定”の線に沿って組成を変えれば、価電子帯の不連続がなく、伝導帯不連続が適当な値をもつようにすることができる。このような応用は、

超格子アバランシェフォトダイオードの材料設計に有用である。

このほか、バンド不連続の大きさは、半導体レーザ、量子井戸レーザ、ホットエレクトロントランジスタなどの設計パラメータとして重要である。

お わ り に

材料設計は、材料の組成、構造の提案だけでは十分ではない。提案した材料をいかに実現するかも設計の一部である。従って、結晶成長や構造作製のシミュレーションなどは設計の一部と考えるべきであろう。

実際に必要とする組成をもつ半導体材料を作製するには、原材料を一旦、分子状にばらばらにし、これを必要な順序に基板上に堆積していく分子線エピタキシー (MBE) という方法や、原料の有機金属化合物を基板上で熱分解して結晶成長を行う方法 (MOCVD) が有効である。

われわれの研究室では、両者の特徴を生かした、MOMBEという方法を発展させ、Sbを含む多元化合物の材料作製を行っている。これにより設計通りのものができるか、従来より高い機能をもつ材料・デバイスができるかについて現在研究を進めている。

