

(1) カルコパイライトの結晶構造

元素周期表においてIV族(Si, Geなど)をばさんでIV族から等間隔にある2種の元素で化合物をつくると、同様の化学結合ができて半導体になる。例えば、III-V族の一例GaAsにおいては、Gaから $3s^23p^1$ の3電子が供給され、Asから $4s^24p^3$ の5電子が供給され再配分され、1原子あたり4個の電子は sp^3 混成軌道を作る。III-V族半導体はIV族と等電子的(isoelectric)であるという。IV族を出発点として、II-VI族、III-V族が得られ、さらに、II-VI族においてII族をI族とIII族の2つの元素で置き換えるとI-III-VI₂族の化合物が、次にI族を空格子点とII族で置換するとII-III₂VI₄族の結晶ができる。このような系列をアダマンティン(adamantine)系列と称する。アダマンティン系列の系統図を図1に示す。これらは等電子的でいずれも半導体的な物性を示す。

その結晶構造は、IV族ではダイヤモンド構造(diamond structure)、III-V族とII-VI族では閃亜鉛鉱構造(zincblende structure)またはウルツ鉱構造(wurzite structure)、I-III-VI₂、II-IV-V₂族では黄銅鉱構造(chalcopyrite structure)を、II-III₂-VI₄族では欠陥黄銅鉱構造(defect chalcopyrite structure)または欠陥黄錫鉱構造(defect stannite structure)をとる。

ダイヤモンド構造は立方晶系(cubic system)に属し、空間格子は面心立方(face centered cubic)である。この構造は単位胞(unit cell)に8個の原子を含み、反転対称(inversion symmetry)をもつ。一例としてシリコン結晶を挙げると、1つの珪素原子は他の珪素原子の四面体で囲まれた四面体配位(tetrahedral coordination)をとる。結合角(bonding angle)は 109° で、 sp^3 混成軌道と最も相性のよい構造となっている。ダイヤモンド構造において、IV族原子をIII族とV族で交互に置き換えたものが閃亜鉛鉱構造である。この構造も立方晶系に属し、空間格子は面心立方であるが、反転対称を持たない。III族元素は4つのV族元素で囲まれた四面体配位となる。II-VI族も多くの結晶がこの構造を持つが、 $\langle 111 \rangle$ 方向の積層(stacking)順序に少し変更を加えた六方晶系(hexagonal system)のウルツ鉱構造をとることもある。CdSなどはこの構造をとる。I-III-VI₂族、II-IV-V₂族など黄銅鉱構造は、閃亜鉛鉱構造をc軸方向に2階建てに積み重ねた単位胞をもつが、c軸の長さは、a軸の長さの2倍からずれ、正方晶系(tetrahedral system)となる。

共有結合は異方性が強く、電子の密度は原子の中間で高くなる。化合物半導体では共有結合に加えてイオン結合が重要になってくる。III-V族 II-VI族 I-VII族という風に電気陰性度(electronegativity)が強くなるに従いイオン結合性の割合が大きくなる。

(2) カルコパイライト型半導体の物性

表1は - -₂および - -V₂型カルコパイライト型半導体の諸物性のうち、イオン性度、バンドギャップ、融点、格子定数、移動度などをまとめたものを示す。表を見ると、カルコパイラ

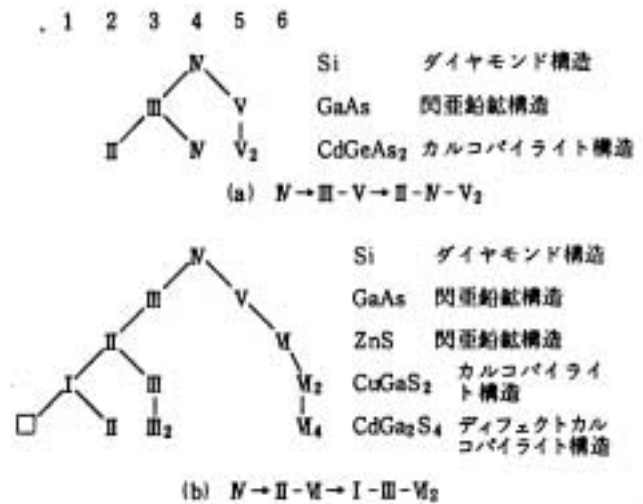


図-1 ダイヤモンド構造に由来する半導体の多元化

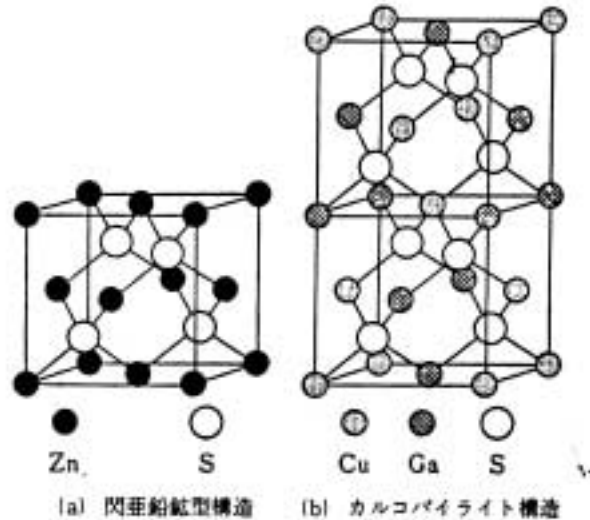


図-2 閃亜鉛鉱型構造とカルコパイライト構造の結晶構造の関係

表-1 カルコパイライト型化合物物性一覧表

物質名	イオン度	禁帯幅 [eV]	融点 [°C]	結晶パラメータ				移動度		屈折率
				a[Å]	c[Å]	c/a	u	μ_n	μ_p	
CuAlS ₂	0.533	3.49	1302	5.31	10.42	1.961	0.27	2		2.48
CuAlSe ₂	0.512	2.67	1202	5.60	10.90	1.945	0.26	1		2.64
CuAlTe ₂	0.448	2.06	1137	5.96	11.78	1.975	0.25			2.99
CuGaS ₂	0.531	2.43	1280	5.35	10.47	1.958	0.25		15	2.49
CuGaSe ₂	0.483	1.68	1070	5.61	10.99	1.960	0.25	24	40	2.72
CuGaTe ₂	0.423	1.23	870	5.99	11.91	1.987	0.25		60	3.01
CuInS ₂	0.547	1.53	1050	5.52	11.06	2.005	0.20	90	15	2.53
CuInSe ₂	0.504	1.04	990	5.77	11.55	2.001	0.22	1150	60	2.70
CuInTe ₂	0.447	0.96	780	6.17	12.34	2.000	0.23	30	100	3.06
AgAlS ₂	0.597	3.13	1147	5.70	10.26	1.802	0.30			2.42
AgAlSe ₂	0.558	2.55	950	5.96	10.75	1.805	0.27			2.59
AgAlTe ₂	0.504	2.27	727	6.30	11.83	1.878	0.26			2.90
AgGaS ₂	0.575	2.73	1040	5.74	10.26	1.786	0.28			2.38
AgGaSe ₂	0.539	1.83	850	5.97	10.88	1.823	0.27			2.61
AgGaTe ₂	0.481	1.15	720	6.28	11.94	1.897	0.26			2.94
AgInS ₂	0.605	1.87	880	5.82	11.17	1.920	0.25	150	64	2.46
AgInSe ₂	0.563	1.24	773	6.09	11.67	1.916	0.25	750	75	2.64
AgInTe ₂	0.509	0.96	680	6.41	12.56	1.962	0.25		100	2.97
ZnSiP ₂	0.286	2.96	1370	5.40	10.44	1.933	0.27	260	11	2.95
ZnSiAs ₂	0.208	2.12	1096	5.60	10.88	1.94	0.27	40	170	3.22
ZnGeP ₂	0.204	2.34	1025	5.47	10.70	1.958	0.27		20	3.14
ZnGeAs ₂	0.130	1.15	850	5.67	11.15	1.967	0.26		23	3.38
ZnSnP ₂	0.194	1.66	930	5.65	10.30	2.00	0.24		55	3.21
ZnSnAs ₂	0.100	0.73	775	5.85	11.70	2.00	0.23		190	3.53
ZnSnSb ₂		0.3	407	6.28	12.55	2.00	0.23		70	
CdSiP ₂	0.332	2.45	1120	5.68	10.43	1.836	0.30	150	90	2.95
CdSiAs ₂	0.260	1.55	850	5.89	10.88	1.849	0.30		500	3.22
CdGeP ₂	0.271	1.72	790	5.74	10.78	1.877	0.28	1500	80	3.20
CdGeAs ₂	0.197	0.57	670	5.94	11.22	1.887	0.28	4000	1500	3.56
CdSnP ₂	0.292	1.17	570	5.90	11.51	1.951	0.27	2000	150	3.14
CdSnAs ₂	0.205	0.26	595	6.09	11.94	1.95	0.26	11000	190	3.46

イト型化合物の融点は比較的低いことがわかる。バンドギャップは0.26~3.5eVの広い範囲に及び、格子定数も5.3~6.3 という幅を持つので、 II-VI 族や III-V 族基板にエピタキシャル薄膜を作製するときの材料選択の自由度が非常に広い。また、多くのものが p 、 n 両伝導型を示すということも大きな特徴である。一般に II-VI 族の方が III-V 族よりイオン性が強く、バンドギャップも大きい。移動度は II-VI 族より III-V 族の方が大きい。

参考文献

- (1)山本信行編著, "新しい機能性材料をめざして
— Ⅱ 族三元化合物半導体の結晶作製
光学的性質および応用", アイピーシー(1989).
- (2)J. L. Shay and J. H. Wernick, "Ternary Chalco-pyrite Compounds", Pergamon(1975).
- (3)Landolt-Börnstein, New Ser. -17h;
"Physics of Ternary Compounds", Springer (1985).
- (4)遠藤三郎, フィジックス 8, 438 (1987).
- (5)G. Brandt and V. Kramer, Mat. Res. Bull. 11, 1381 (1976).
- (6)M. L. Fearheyley, K. J. Bachmann and C. A. Harrison, Solar Cells 16, 101 (1986).
- (7)L. S. Palatnik and E. K. Belova, Izv. Acad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater. 3, 2194 (1967).
- (8)R. Koch, R. K. Route and R. S. Feigelson, Nuovo Cimento 2D, 1767 (1983).
- (9)R. D. Tomlinson, "Ternary and Multinary Compounds", eds. S. Deb and A. Zunger, Mat. Res. Soc. p177 (1987).
- (10)H. Miyake and K. Sugiyama, Jpn. J. Appl. Phys., 29, L1859 (1990).
- (11)N. Yamamoto, K. Yokota and H. Horinaka, J. Cryst. Growth, 99, 747 (1990).
- (12)原和彦, 篠沢太郎, 本田徹, 吉野淳二, 柗元宏, 応用物理, 58, 1345 (1989).
- (13)A. Yamauchi, H. Saito, H. Kinto and S. Iida, J. Cryst. Growth, 99, 752 (1990).
- (14)K. Hara, T. Shinozawa, J. Yoshino and H. Kukimoto, J. Cryst. Growth, 99, 771 (1990).
- (15)佐藤勝昭, セラミックス協会誌
- (16)S. Wagner, J. L. Shay and B. Tell, Appl. Phys. Lett., 22, 351 (1973).
- (17)Solar Cells, 16 (1986). (カルコパイライト太陽電池特集号)
- (18)R. A. Mickelsen and W. S. Chen, "Ternary and Multinary Compounds", eds. S. Deb and A. Zunger, Mat. Res. Soc. p.39 (1987).
- (19)K. Mitchell, Proc. Polycrystalline Thin Film Prog. Meeting, Lakewood (1989)
- (20)A. L. Gentile, Prog. Cryst. Growth & Charact., 10, 241 (1984).
- (21)堀中博道, 山本信行, 応用物理