

# 特殊環境用電子デバイス材料の設計と作成及び評価

河東田 隆・岸 眞人・山崎 進\*

## Material Design of Semiconductors for Electronic Devices used under Inordinary Conditions

By

Takashi KATODA, Masato KISHI and Susumu YAMAZAKI

**Abstract:** Fundamental properties such as barrier height of a Schottky diode vs composition and electron mobility vs composition characteristics of ternally alloy semiconductors which are expected to be applied to various electronic and optical devices suitable to be used in space and inordinary enviroments, for example, of a high or low temperature were measured.

It was made clear that both phonon spectra and electron mobility in ternally alloy semiconductors are affected by clusters.

Phonon spectra vs composition characteristics of ternally alloy semiconductors were found to be useful to estimate the degree of difficulty to grow crystals of those materials.

### 概 要

低温や高温などの特殊環境および宇宙環境で使用するのに適した電子デバイスの特性を最適化するために用いる三元以上の多元系化合物半導体に関し、組成とショットキー障壁の高さ、組成と電子移動度との関係など、基本的な性質に関する検討を行った。また、三元系化合物半導体のフォノンスペクトルがクラスタの影響を受けること、電子移動度低下の原因がクラスタの形成と密接に関連していること、およびフォノンスペクトルと組成の関係から、多元系化合物半導体の結晶作成の難易を予想することができることを明らかにした。

### 1. はじめに

最近の電子デバイスの発展はめざましく、半導体集積回路の高密度化および高速化、半導

---

\* 富士通研究所

体レーザや発光ダイオードなどの発光デバイス、各種タイプの受光デバイスなどに著しい改善がみられる。

半導体デバイスの改善の方向には、大きく二つの方向がある。一つは、集積回路の高密度化に代表されるような、基本的にはすでに存在する材料やデバイスを対象に、それらの作製技術やプロセスを改善するものである。もう一つは、電子デバイスの特性にあわせ、新しい材料を用いたり、新しい原理を導入することにより、改善をはかろうとするものである。前者の改善によっては、固定された材料で決定される特性以上にデバイスを改善することは、原理的にできないのに対し、後者の方法によると、従来用いてきた材料や原理では得られない範囲まで、デバイスの特性を改善できる可能性がある。

新しい半導体材料や原理を用いてデバイスを開発するという方法では、各種電子デバイスを作る場合、それぞれのデバイスに本来最もふさわしい特性をもった半導体はどういうものであるかを検討し、デバイス側から材料の設計をするという手法をとる。一種類の元素から成る半導体あるいは二種類の元素から成る化合物半導体では、それらの基本的な特性は一義的に決まってしまうから、この方法で対象となる半導体は、三種類以上の元素から成る半導体、すなわち多元系半導体ということになる。

三元以上の半導体は、まだ研究の歴史が浅いことから、未知な点が非常に多く、かつそれらを用いたデバイスは一般に高価である。そのため、これまでの多元系半導体に関する研究は、他に適当な材料がない発光デバイス関係に集中してきた。

しかし、宇宙などの特殊環境下においては、低温の利用など一般の用途より有利な条件が与えられたり、逆に低い電力しか得られないといった制約が加わったりする。また、特殊環境下で使用するデバイスは、現在のところまだ少量と考えられるから、大量生産により低コスト化される材料に限定する必要はない。したがって、特殊環境下で用いる電子デバイスは、それに適した電子材料を設計したり、新しい原理を導入することにより、特性の改善をはかるのに非常にふさわしいものである。

本研究では、特殊環境用電子デバイスに適した半導体材料の設計を行うとともに、それらを実際に作成する場合の指針を得ることを目的とする。

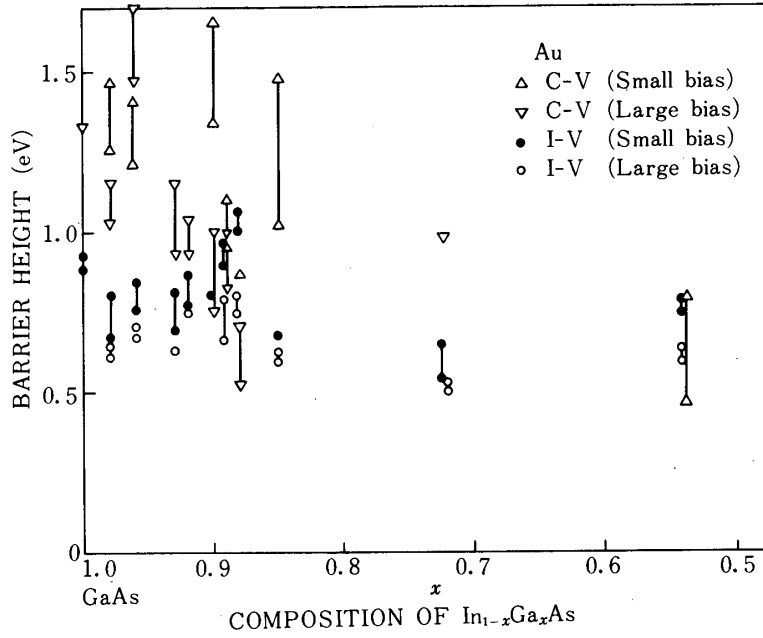
## 2. 半導体物性の設計例

半導体の禁止帯幅は光デバイスの場合には、発光波長や受光波長を基本的に決めるものであり、また直接遷移型の半導体の場合には、基本的には禁止帯幅が小さいほど、電子移動度は大きく、高周波用デバイスおよび高速動作デバイスに適する。

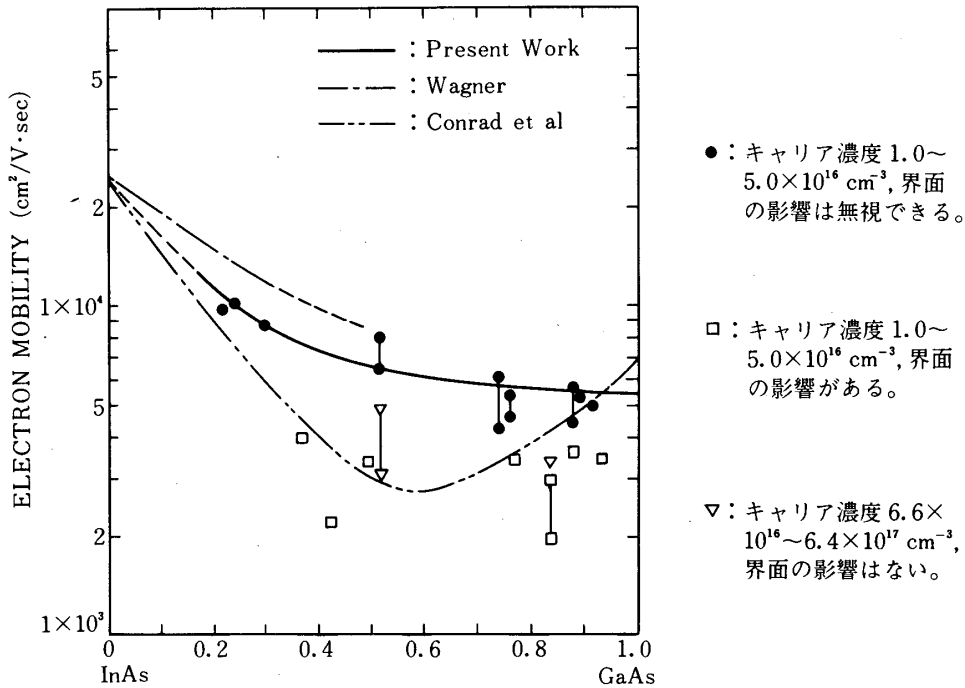
したがって、禁止帯幅が制御できることは、たとえば低温で動作させる電子デバイスの場合、特に有利である。逆に、高温の環境下で動作させることが必要な場合には、一般用途のデバイス用材料より、禁止帯幅を大きくする必要がある。

禁止帯幅は二種類の二元化合物半導体をあわせ、混晶とし組成を変えることにより制御できる。

第1図は  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  の組成を変化させることにより、禁止帯幅を制御するとともに、Auを真空蒸着して作成したショットキーダイオードの障壁の高さと、組成の関係を示す。



第1図  $In_{1-x}Ga_xAs$  におけるショットキーダイオードの障壁高さと組成の関係 (ショットキーダイオードは金の真空蒸着により作製した)



第2図  $In_{1-x}Ga_xAs$  エピタキシャル膜の電子移動度と組成の関係

InAsの比率が高いほど禁止帯幅は小さくなるが、ショットキー障壁の高さは一様に低くなっていないことがわかる。その原因としては、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  表面にInなどの酸化物が自然に形成されることが考えられる。

第2図は  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  の組成と電子移動度の関係を示す [1]。  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  は GaAs 基板の上に作成したが、基板の影響が少ない部分についてみると、電子移動度は InAs の濃度が高くなるにつれ、単調に大きくなっていることがわかる。このことは、従来  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  などについて言われていた、混晶にすることによりかえって電子移動度が減少するという現象が、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  の場合には必ずしも本質的なことではないことを示している。混晶にすることによる電子移動度の減少の原因が、混晶を構成する原子がクラスタを作り、いわゆる空間電荷散乱中心が増すためであることが、明らかになりつつある。それについては3で述べる。

禁止帯幅の制御のほか、電子の遷移特性を改善することにより、低電界で発振するガンダイオードが実現できる。

第1表は以上のような基本的な考え方により、さまざまなデバイスの特性改善に期待される材料をまとめたものである。

第1表 特殊環境用電子デバイスに適した半導体材料

デバイスの種類	半 導 体	
低温用 { トランジスタ ダイオード 集積回路等	$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ , $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$	$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$
高温用 { トランジスタ ダイオード 集積回路等	$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ , $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}$ ,	$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$
低電圧発振器	$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ , $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$	$\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$
光通信用 発光・受光デバイス	$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ , $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ,	$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}$

### 3. 多元系半導体の結晶形成の難易予測

エネルギー帯構造や物性などに関する理論的な検討から、さまざまな多元系半導体が各種電子デバイスに適した材料であることが明らかになってきているが、それらの多元系半導体の結晶が実際に作成できるか否か、あるいはどれほど期待した特性に近いものが作成できるかを予測する方法は従来なかった。また、結晶が作成できても、そのもつ特性がどれほど本質的な値であるかを知る理論もなかった。そこで、本研究では三元のⅢ-V族化合物半導

体のフォノンスペクトルに着目し、三元化合物半導体におけるクラスタについて検討した。

クラスタは三元化合物半導体を構成する原子の配列が、規則性を失うことによって生ずるもので、著しい場合には三元の混晶ではなく、二つの化合物に相分離してしまう。したがって、元素の組合せの種類により本質的にどれほどクラスタを形成しやすいかがあらかじめ予測できれば、実際に結晶を作成しなくても、デバイスに適した特性をもった結晶が得られるか否かが判定できる。

### 3.1 フォノンスペクトルの測定

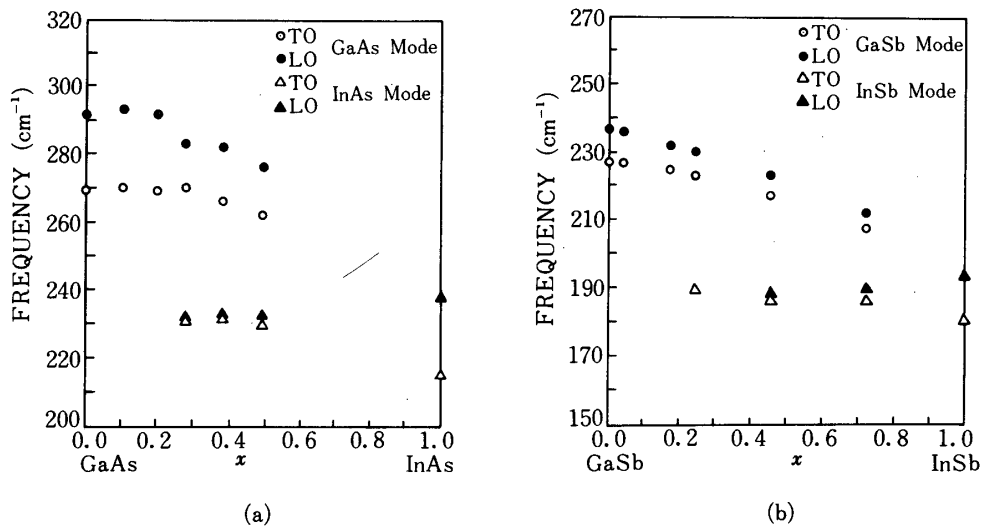
フォノンスペクトルはレーザラマン分光器を用いる方法および遠赤外分光器を用いて反射率を測定し、クラマース・クローニヒの法則を適用してフォノンの波数を求める方法により得た。測定に用いた試料は  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  および  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  である。(本節では  $x$  が In の組成を表すようになっているので、注意されたい。)

第3図は測定された  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  および  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  のフォノンの組成依存性を示す。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の場合には  $x \leq 0.2$  で  $\text{InAs}$  のモードが観測されず、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  の場合にも同じく  $x \leq 0.2$  で  $\text{InSb}$  のモードが観測されない。また、いずれの場合も、各モードは組成に対し、それぞれ一本の曲線の上にはのっていないことがわかる。

### 3.2 フォノンスペクトルとクラスタ効果

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  および  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  のフォノンスペクトルの組成依存性は、クラスタモデルにより説明できる。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  を例に、クラスタモデルの要点を述べる。

まず、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  は第4図に示されるような5種類のユニットセルから成ると考える。同時に、クラスタの形成しやすさの程度を表すパラメータとして、クラスタリングパラメータ  $\beta$  を導入する。 $\beta$  が大きいほど、クラスタが生じやすいことに対応する。 $\beta$  を用いると、ある組成  $x$  において、As 原子の最近接の一個の site に In 原子がある時、その隣の V 族原子が入るべき site に、続いて In 原子が存在する確率は、



第3図  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  および  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  のフォノンスペクトルと組成の関係

$$P_{ii} = x + \beta(1 - x) \quad (1)$$

と表され、また Ga 原子が存在する確率は、

$$P_{gg} = 1 - x + \beta x \quad (2)$$

と表される。これらを基礎に各原子の総数が混晶の組成  $x$  に対応するという条件の下に、第4図の各ユニットの存在確率  $f_i$  および  $\beta$  が決められる。

次に、同種の原子は同一振幅、同一位相で振動すると仮定し、固有振動を与える式を導くと、次のようになる。

$$m_a w_a = -(a + x k_4)(w_a - w_i) - \{b + (1 - x) k_5\}(w_a - w_g) \quad (3)$$

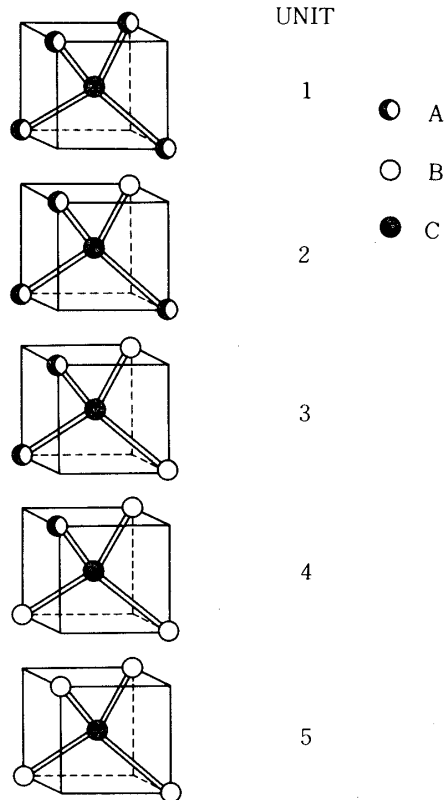
$$x m_i w_i = -(a + x k_4)(w_i - w_a) - x(1 - x) k_3 (w_i - w_g) \quad (4)$$

$$(1 - x) m_g w_g = -\{b + (1 - x) k_5\}(w_g - w_a) - x(1 - x) k_3 (w_g - w_i) \quad (5)$$

$$a = \sum_{i=1}^5 x(i) f_i k_1(i)$$

$$b = \sum_{i=1}^5 \{1 - x(i)\} f_i k_2(i)$$

ここで、 $k_1(i)$  ( $i=1, 2, 3, 4$ ),  $k_2(i)$  ( $i=2, 3, 4, 5$ ) は第4図の各ユニット中の In-As,



第4図  $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$  中に存在すると考えられる基本ユニット

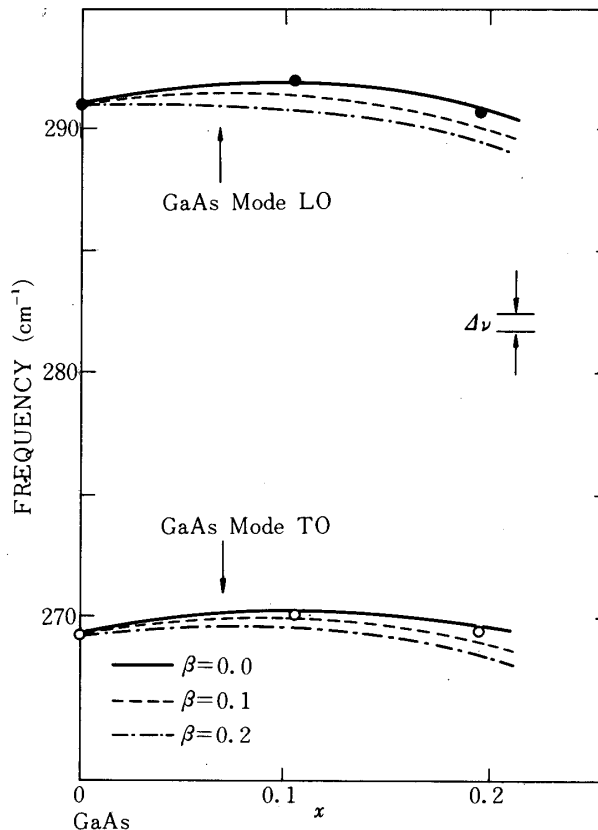
Ga-As 間の force constant で,  $k_3$  は第2近接原子 In-Ga 間の force constant,  $k_4$ ,  $k_5$  はユニット  $i$  中の As 原子とその隣りのユニット  $j$  中の In, Ga 原子との force constant である. また,  $m_a, m_i, m_g$  および  $w_a, w_i, w_g$  はそれぞれ As, In, Ga 原子の質量および変位を表す.

force constant およびクラスタリングパラメータ  $\beta$  を fitting parameter として, 第3図のフォノンスペクトル-組成の関係に fitting すると,  $x \leq 0.2$  の範囲において, 第5図のような結果が得られる. 実験結果に best fit する  $\beta$  を, 各組成における  $\beta$  の値とする. 第6図はこのようにして求めた  $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$  および  $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{Sb}$  における  $\beta$  の組成依存性を示す. いずれの場合も,  $x \sim 0.5$  付近で  $\beta$  は最大値をとり, クラスタができやすいことを示している.

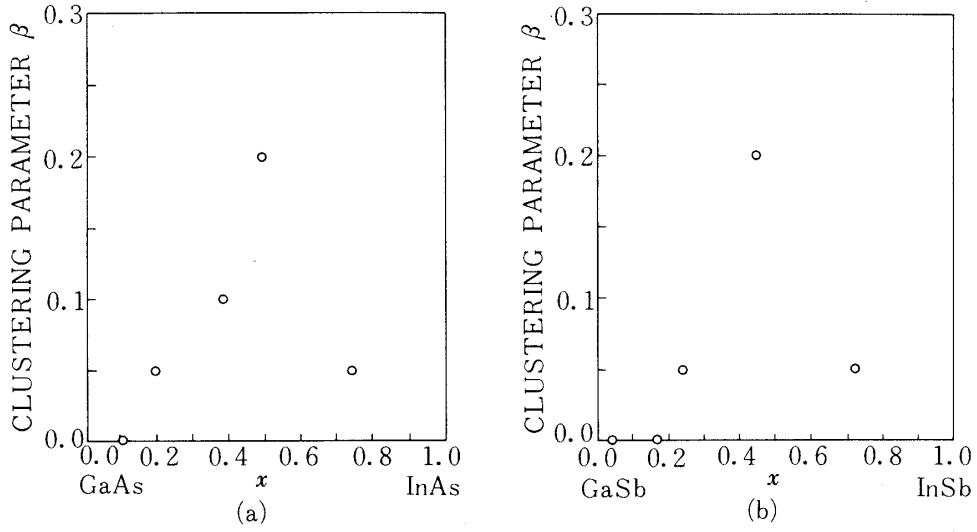
第7図は第2図に示した  $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$  の電子移動度の低下の原因である空間電荷散乱中心の断面積  $Q$  と濃度  $N_s$  の積を, 組成に対してプロットしたもので,  $\beta$  と同様の傾向があることがわかる. すなわち, クラスタが電子移動度の低下に密接に関係しているといえる.

### 3.3 フォノンスペクトルと結晶作成の難易

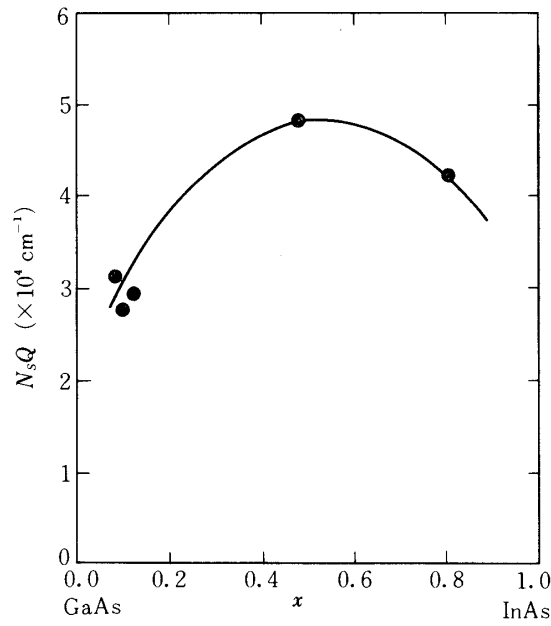
第8図はIII-V族化合物半導体混晶にみられる三つの形のフォノン-組成依存性を, 概念的に示したものである[2]. (a)は全組成にわたって二つずつの TO および LO フォノンが観測され, (b)は組成の一部においては一つずつの TO および LO フォノンしか観測



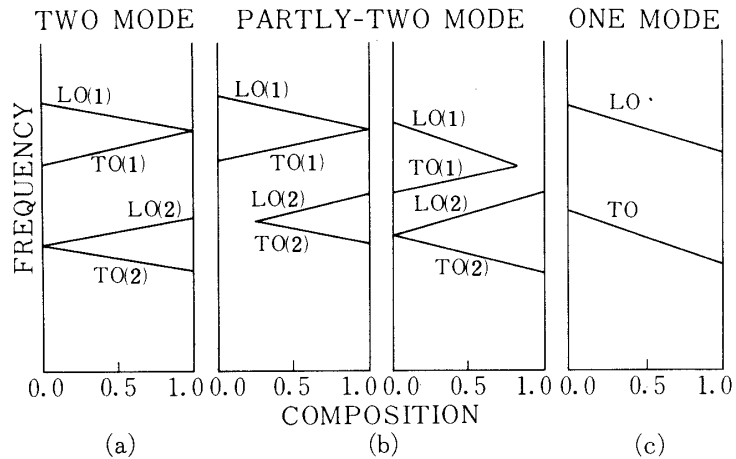
第5図  $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$  におけるフォノン-組成関係のクラスタモデルによる計算結果と実験結果の対比



第6図 クラスタリングパラメータ  $\beta$  の組成依存性 (a) :  $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$ , (b) :  $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{Sb}$



第7図  $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$  における空間電荷散乱中心の断面積  $Q$  と濃度  $N_s$  の積  $N_s Q$  と組成の関係



第8図 III-V族化合物半導体混晶にみられるフォノンスペクトル-組成関係の三つの形



されず、(c)は全組成にわたり、一つづつの TO および LO フォノンしか観測されないモードである。(a)を two モード、(b)を party-two モード、(c)を one モードとよぶ。

3.2で述べたクラスタモデルを用いてこれらフォノンの組成依存性を検討した結果、(a)の two モードでは  $\beta$  が本質的に 0 で、クラスタがほとんど発生しないのに対し、(b)(c)となるにつれて、 $\beta$  が大きくなりやすいことが明らかになった。また、混晶を構成する二元の化合物半導体の格子定数の差が大きくなるにつれ、two モード、partly two モード、one モードとなることがわかった。

一方、経験的にも (a) のモードを示す混晶は良質な単結晶が作成できることが知られている。逆に、(c) のモードを示す混晶は、これまで作成された例がきわめて少ない。

第2表は混晶を構成する原子間の結合エネルギーの差から結晶作成の難易を予測した結果[3]と、本研究においてフォノンスペクトル—組成関係の形を実験的に確認あるいは理論的に予測した結果を対比したものである。両者の間により一致がみられ、これらのことから、

第2表 III-V族三元半導体のフォノンスペクトル—組成のモードと結合エネルギーによる評価の対応

混 晶	フォノンスペクトルのモード	結合エネルギーによる評価
$\text{AlP}_{1-x}\text{Sb}_x$	1	D
$\text{GaP}_{1-x}\text{Sb}_x$	1	D
$\text{InP}_{1-x}\text{Sb}_x$	1	D
$\text{AlAs}_{1-x}\text{Sb}_x$		C
$\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$	P-2	C
$\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$	P-2	C
$\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$		B
$\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$		B
$\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$		B
$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$		B
$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$	P-2	B
$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$	P-2	B
$\text{AlP}_{1-x}\text{As}_x$		A
$\text{GaP}_{1-x}\text{As}_x$	2	A
$\text{InP}_{1-x}\text{As}_x$	2	A
$\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$	2	A
$\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$	2	A
$\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$	2	A

フォノンスペクトルのモード；1はoneモード、P-2はpartly-twoモード、2はtwoモードを表す。

結合エネルギーによる評価；A→Dの順に結晶作成が困難なことを表す

フォノン一組成依存性が two モードを示す三元化合物半導体混晶は、クラスタを形成しにくく、良質の結晶が作成しやすく、partly-two モードまたは one モードを示す三元化合物半導体は、この順にクラスタを発生しやすく、良質の結晶が得にくいことがわかる。

#### 4. おわりに

本稿では、特殊環境用電子デバイスに適した半導体材料の設計例と、それら材料の電子移動度やフォノンスペクトルに、クラスタの効果が反映されることおよびクラスタのできやすさの程度が結晶の完全性を評価する尺度となることを示した。

本研究では、続いて各材料のクラスタの形成しやすさを理論的に求める方法、半導体の混晶を形成する際の過剰自由エネルギーの大きさなどについて、詳細な検討を進めている。この過剰自由エネルギーの大きさが、やはり混晶の完全性を予測する尺度となるものと考えられる。

また、多元系化合物半導体の結晶作成技術およびそれらの材料を用いた電子デバイスの作製についても検討しているが、今回の報告では省略した。

1979年12月3日 新設部(工学)

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] T. Katoda, F. Oosaka, and T. Sugano; Japan J. Appl. Phys., 13, 561 (1974).
- [ 2 ] I.F. Chang and S.S. Mitra; Adv. Phys., 20, 359 (1971).
- [ 3 ] F. Oosaka and T. Sugano; Japan J. Appl. Phys., 14, 1835 (1975).