

1986年 年末講演会

三元・多元結晶の現状と将来

日時：1986年12月11日(木)

場所：学習院大学百年記念会館



プログラム

1. いまなぜ三元・多元結晶か 1
高橋 清 (東工大)
 2. 三元・多元化合物の結晶と物性 5
入江泰三, 遠藤三郎 (東理大)
 3. 第7回三元および多元化合物国際会議に出席して 13
佐藤勝昭 (農工大)
 4. 三元合金半導体における規則・不規則現象 21
中山 弘, 藤田広志 (阪大工)
 5. カルコパイライト型三元化合物半導体の単結晶成長と
デバイスへの応用 27
勝井明憲 (NTT)
-

参加者 100名程度

- 約半数が 東工大, 慶応大, 東大 の学生,
- NIT, NEC, 富士通 等

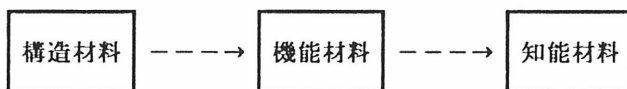
1986年12月11日 応用物理学会結晶工学分科会年末講演会

いまなぜ三元・多元結晶か

東工大 高橋 清

§ 1. はじめに

材料の発展を眺めたとき,



の潮流としてとらえることが出来るであろう。

少々言葉が悪いが、過去の材料は「構造材料」、即ち材料の強度が絶対条件であった。現在は「機能材料」で、材料の機能を積極的に利用している。近未来の材料は「知能材料」ではなかろうか。この知能材料の創製には、「材料設計」の思想を導入しなければならない。

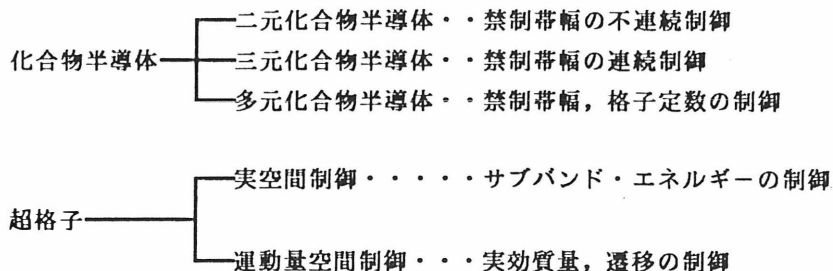
§ 2. 材料設計

材料設計には次の二つの手法がある。

- 1] 偶数価元素で構成される固体は絶縁体で、奇数価元素で構成される固体は導体である。
- 2] 固体のエネルギー帯は、ポテンシャルの周期性で決まる。

これらはいずれも固体物理にその源流をおく。

1] はいわゆる化合物半導体であり、2] は現在注目されている人工格子あるいは超格子であり、それぞれ次ぎの様に分類される。



上の三元, 多元化合物半導体は、一般に「混晶半導体」、あるいは「混晶結晶」と呼ば

Cu_2AlS_2 の 局所成分が 1/4 くらい。

れており、本題の三元、多元結晶とは区別される場合がある。

§ 3. 混晶結晶と三元・多元結晶

広義には混晶結晶も、三元・多元結晶と呼ぶことができるが、狭義にはそれらを区別している。それではそれらはどのように区別するのであろうか。筆者は一応次の様に区別してみた。

混晶結晶： 定比例の法則に従わず、その組成比はある範囲内で変化させる事ができ、その組成比に応じた性質を示す。

多元結晶： 定比例の法則に従う複元素の化合物。

三元・多元結晶はカルコパイライトで代表されるが、次のようなものがある。

II-IV-V₂ : III-V化合物半導体のIII族を、II-IV族で置換
I-III-VI₂ : II-VI化合物半導体のII族を、I-III族で置換
AB₂X₄型カルコパイライト
スピネル型磁性半導体
これらのものの混晶
その他

このように非常に多岐にわたっており、その組み合わせは無数と云っても過言ではない。本稿ではカルコパイライトについて少々触れてみたい。

§ 4. カルコパイライトの特徴

カルコパイライト型三元結晶は、その思想としては先の1]の偶数価元素、奇数価元素の考え方にもとづいている。しかしこれらは従来の化合物半導体とは少々異なっている。化合物半導体では、奇数価元素と奇数価元素から、あるいは偶数価元素と偶数価元素から偶数価元素の絶縁体（半導体もバンド構造からすると絶縁体である）を創製したのであるが、カルコパイライトは、偶数価元素と奇数価元素との組み合わせで偶数価元素の絶縁体を創製している点である。その結果として、普通の化合物半導体では見られない様々な物理的性質を有している。

カルコパイライト型結晶の結晶構造の対称性は、III-V、或はII-VI化合物半導体の場合よりも低くなるのでそのバンド構造は複雑となる。バンド構造の解析は既にかなり以前に群論を用いて行われており、zinc blendeにおいてΓ点で縮退している light hole および heavy hole 両価電子帯は、カルコパイライトでは縮退が解けて分離することが示された。あるいは pseudo-potential 法によるバンド構造の解析、あるいは zinc blende

構造からの摂動論的方法などにより解析が行われている。

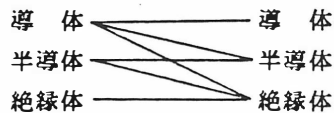
バンド構造に関する実験も、エレクトロレフレクタンスを用いた方法、ルミネッセンス、あるいは吸収係数に関する方法など光学的方法で行われている。これらの理論、実験からカルコパイライトには従来の III-V, II-VI 化合物半導体では見られない多くの優れた特性が期待される。特に非線形光学特性を中心とした光学的性質にその期待が寄せられている。例えば一般に III-V 化合物半導体では複屈折は存在しないが、カルコパイライト結晶では複屈折が存在し、位相整合を行わせるに十分な大きさの複屈折を持つものがある。またカルコパイライトには正、或は負の複屈折を持つものもある。CdGeAs₂ はその中でも最大の非線形定数を持ち、3~18 μm の波長範囲内で最も有望視されている。

また I-III-VI₂ 型は一般に直接遷移型吸収を示すので吸収係数が大きく、最近はその大きな吸収係数を利用して光電変換（太陽電池）材料として注目を集めている。さらにはカルコパイライトの大きな禁制帯幅を利用した青色発光素子用材料としても注目されている。あるいは AB₂X₄ 型カルコパイライトでは光導電効果が大きいなど、色々興味ある性質が報告されている。

その他スピネル型磁性半導体、音響光学材料、超電導材料にも新しい材料分野を開きつつある。

§ 5. 三元・多元結晶と超格子

最近研究が活発化している III-V 化合物半導体を中心とした超格子と、三元・多元結晶の関係について少々眺めてみたい。超格子の本質的なアプローチは固体の周期ポテンシャルを人工的に任意に設計制御しようとするものである。然し現在の超格子は、まだその入り口にさしかかったにすぎず、入り口のドアをノックしたところではなからうか。何故ならばいまの超格子は、GaAs-AlGaAs のみと云っても過言ではない。超格子の組み合わせとしては、



はもとより、結晶質-非晶質、磁性体-非磁性体、超電導体-常電導体、等様々な組み合わせが有るなかの、ほんの一つに過ぎない。また組み合わせも二つの物質だけではなく、数種類の組み合わせがある。さらには、いまの一次元の超格子ではなく、本来は三次元に超格子を形成しないと、固体の周期ポテンシャルを設計・制御出来たことにはならない。現在は三次元超格子の形成の糸口さえ見いだしていない。

いまの混晶半導体は長距離規則性はあるが、短距離規則性が無いが、もしも短距離規則性が完全に保たれれば一種の三次元超格子と云うことが出来そうである。其れに対して三

元・多元結晶は、三次元超格子の可能性をもっている。然しその場合も短距離規則性が保たれて初めて可能である。その意味ではこれら三元・多元結晶で一番問題になっている組成の厳密に制御された完全結晶が出来るか否かにかかっている。

最近では、分子線エピタキシー技術を初めとして、各種のエピタキシャル成長技術の開発によって単原子層の成長も可能になってきたので、組成制御の問題も間もなく解決されるであろう。

§ 6. おわりに

最初に述べたように、材料設計により材料の物性定数を設計・制御して次世代の材料である「知能材料」の創製に対して三元・多元材料に其の夢を託したい。十数年前には「機能材料」と云うと「材料に機能など有るはずがない」と一笑にふされたが、いまは「機能材料」も普通名詞になっている。今「知能材料」等と云うと、「材料に知能などあるはずがない」と一笑にふされるかもしれない。しかし「機能材料」がそうであったように、近い将来「知能材料」が普通名詞になることを夢見て筆をおく。

三元・多元化合物の結晶と物性

東理大 入江泰三, 遠藤三郎

1. 状態図から見た三元・多元化合物

一般に物質には気相、液相、固相があるが、複数の成分から成る系において、成分間の種々の濃度比に対して、これ等の相が平衡状態にある温度領域を図に表したものを状態図という。固体の合金や化合物の場合には気相を無視する場合が多く、したがって液相と固相の間の平衡状態を示している。例えば、二元系で考えると物質AとBが互いに完全に固溶するような場合の状態図は図1のようになる。もしもAとBが固溶しない場合は、一般には図2のような複雑なものになるが、ここで A_mB_n は、A : Bが $m / (m + n) : n / (m + n)$ の割合のところまで一つの化合物 A_mB_n が形成されることを示している。一つの例として、GaとAsはGa 0.5、As 0.5の割合でGaAsという化合物を形成する(図3)。

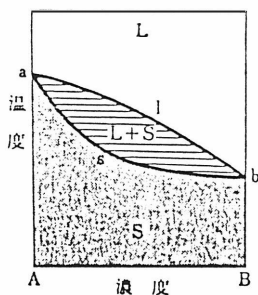


図1 固溶体の状態図

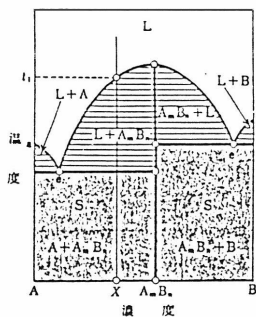


図2 化合物 A_mB_n が存在するときの状態図

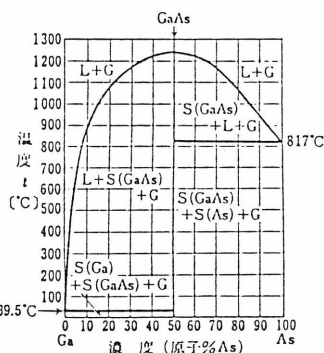


図3 Ga-As系の状態図

(電気学会大学講座 「電子材料工学」より)

ところで、三元・多元系では、まず組成を示すのに、二元系のような直線上で示すことは不可能である。例えば、A, B, Cの三元系の場合には図4のような三角形で示される。そして状態図は曲面で表されることになる。しかし、例えばAとC, BとCの化合物が知られている場合には、A, B, C間の三元化合物を、これらの二元化合物間の擬二元系の中の一相として表すことができる。一例として、 $AgGaSe_2$ という三元化合物を Ag_2Se と Ga_2Se_3 の間の擬二元系として表した状態図を図5に示す。四元化合物の場合には三つの二元化合物の間の擬三元系として表すことができる。一例として、 $CdInGaS_4$ という四元化合物を CdS , In_2S_3 , Ga_2S_3 の三つの二元化合物間の擬三元系として考えたときの組成図を図6に示す。この場合は、状態図は勿論曲面になる。しかし、これも例えば図6で太線で示したように、 $CdIn_2S_4$ と $CdGa_2S_4$ という二つの三元化合物間の擬二元系の中で考えることができる。

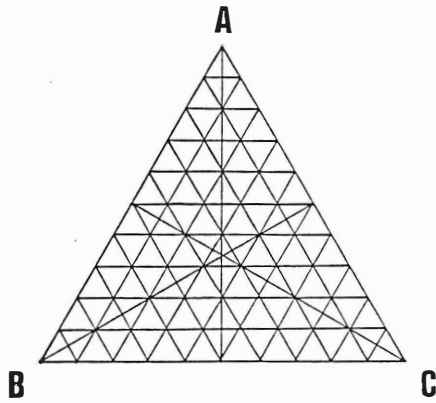


図4 三元系の組成図

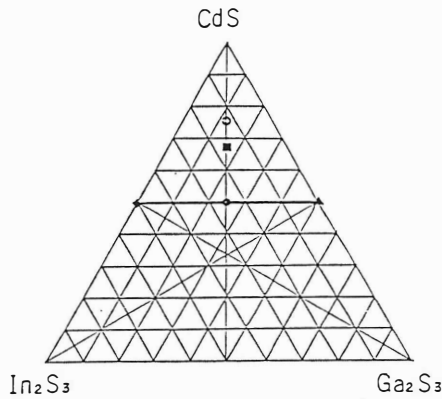


図6 CdS-In₂S₃-Ga₂S₃擬三元系の組成図

2. 三元・多元化合物半導体の結晶化学

2.1 原子価則

数多く考えられる三元・多元化合物の中で、どのような元素の組み合わせが有用な半導体になるかという指導原理は、一般には簡単でない。極言すれば、実際に化合物を作ってみないとわからないとも言える。しかし、Ge, SiといったIV族の有用な半導体から、どのような考えで、やはり有用なIII-V族半導体を導きだしたのかということが、一つの指針となる。これはGe, Siが正四面体配位を持った共有結合をしているということに基づいている。簡単にはカチオンとアニオンの価電子数の和が8になればよい。周期律表からの導出は図7のようになる。このことは原子当りの価電子数で表すと、いわゆる8N則となる。つまり、

$$(N_{\bullet} / N_{\bullet}) + b = 8 \quad (1)$$

ここで、 N_{\bullet} : 分子式に含まれる価電子数

N_{\bullet} : 分子式に含まれるアニオンの原子数

b : アニオンが同種の原子とつくる結合の数

または、

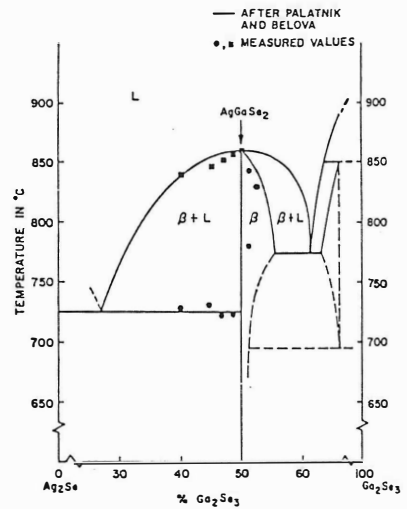


図5 Ag₂Se-Ga₂Se₃擬二元系状態図
(Journal de Physique **63** (1975) p.64 より)

SYMBOLS

- CdInGaS₄ (50% CdS+25% In₂S₃+25% Ga₂S₃)
- Cd₂InGaS₄ (66.6% CdS+16.6% In₂S₃+16.6% Ga₂S₃)
- Cd₃InGaS₄ (75% CdS+12.5% In₂S₃+12.5% Ga₂S₃)
- ◆ CdIn₂S₄ (50% CdS+50% In₂S₃)
- ▲ CdGa₂S₄ (50% CdS+50% Ga₂S₃)

$$\sum C_i v_i = 8 - N \quad (2)$$

とも表せる。ここで、

C_i : アニオン当りのカチオン i の数

v_i : カチオン i の価電子数

N : アニオンの価電子数

あるいは Grimm-Sommerfeldt 則として、例えば $A_a B_b C_c$ という化合物の場合には、

$$\frac{a Z_A + b Z_B + c Z_C}{a + b + c} = 4 \quad (3)$$

と表される。ここで Z_A, Z_B, Z_C はそれぞれ A, B, C 原子の価電子数を表す。

(1), (2), (3) 式を、代表的な二元・三元化合物半導体に適用すると表 1, 2, 3 のようになる。

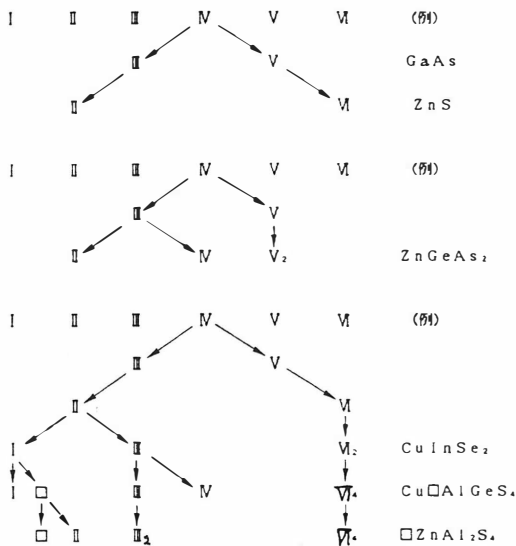


図7 三元化合物半導体の導出。原子当りの価電子数は常に4に保たれる。

表1 8N則 (1)

	N_a	N_b	b_a	b_c	$N_a/N_b + b_a - b_c$
GaAs	8	1	0	0	8
CdS	8	1	0	0	8
CuInSe ₂	16	2	0	0	8
CdGeAs ₂	16	2	0	0	8

表2 8N則 (2)

	$\sum C_i v_i$	N	$8 - N$
GaAs	3	5	3
CdS	2	6	2
CuInSe ₂	2	6	2
CdGeAs ₂	3	5	3

表3 Grimm-Sommerfeldt 則

	$a Z_A + b Z_B + c Z_C$	$a + b + c$	$\frac{a Z_A + b Z_B + c Z_C}{a + b + c}$
GaAs	8	2	4
CdS	8	2	4
CuInSe ₂	16	4	4
CdGeAs ₂	16	4	4

2. 2 結晶構造と結晶成長

前節では、有用な三元・多元化合物半導体を得る指針を、価電子の数という見地から眺めたが、結晶構造という観点からはどのようになるであろうか。やはり、その基本は Ge, Si の属するダイヤモンド構造 (空間群 $Fd\bar{3}m$) である (図 8)。二元化合物では閃亜鉛鉱構造 (空間群 $F\bar{4}3m$) となる (図 9)。この構造はアニオンが最密充填である面心立方格子を形成し、その正四面体配位のすき間 (単位格子当り 8ヶ所あるがその 1/2 の 4ヶ所) にカチオンが入り込んだものと考えることができる。ところが、カチオンが二種類ある三元化合物の場合には、単位胞が二

倍の大きさになって、図10のようになる。この構造をカルコパイライト構造（空間群 $I\bar{2}d$ ）という。カチオンをA、B、アニオンをCとすると、二種類のボンドA-C、B-Cがあるが、一般に両者のボンド長 R_{Ac} 、 R_{Bc} は等しくない（ $R_{Ac} \neq R_{Bc}$ ）。そのために単位胞が歪んで、c軸とa軸の長さの比は2ではなくなる（ $c/a \neq 2$ ）。表4にカルコパイライト構造を持つ種々の三元化合物の c/a の値を示す。また、アニオン位置は、閃亜鉛鉱構造の場合の位置（ $1/4, 1/4, 1/4$ ）からずれる（ $u \neq 1/4$ ）。このような、閃亜鉛鉱構造との違いが、後で述べる物性や応用における三元化合物の特徴となって現れる。

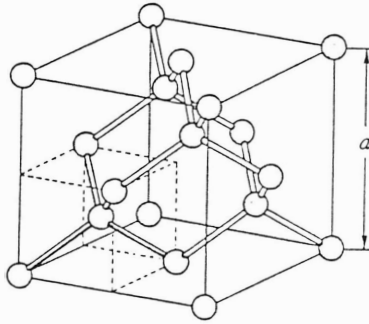
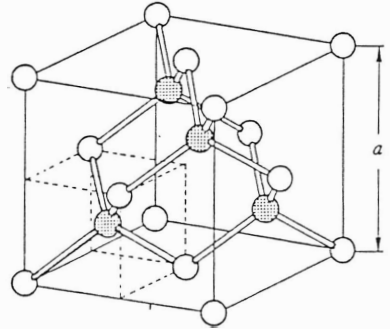
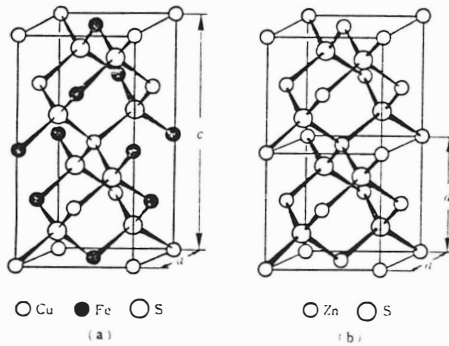


図8 ダイヤモンド構造



○ As ● Ga

図9 閃亜鉛鉱構造



○ Cu ● Fe ○ S
(a)

○ Zn ○ S
(b)

図10 (a)カルコパイライト構造。比較のため(b)に閃亜鉛鉱構造の単位胞を2つ重ねたものを示す。

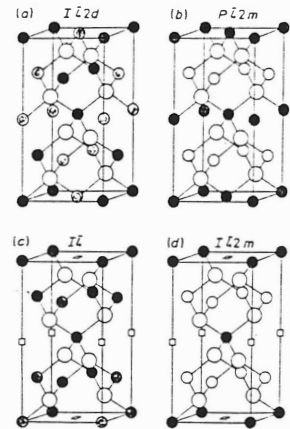


図11 defect chalcopyrite 構造の例。上段が通常のカルコパイライト構造、下段がそれぞれ、そのdefect型を示す。

また、3節の図7で示したように、defectが一成分として規則的に配列した defect chalcopyrite 構造もあり、その一例を図11に示す。

アニオンpackingの正八面体配位のすき間にもカチオンが入ると、更に複雑な構造となる。その例としてスピネル構造の三元化合物 $CdIn_2S_4$ や、六方晶系の層状構造となる $ZnIn_2S_4$ 、 $CdInGaS_4$ 等がある。結晶成長に関しては、従来はほとんどの三元・多元化合物はノルマルフリージング法や、ブリッジマン法で作られてきた。最近になって溶液成長やCVD法が用いられるようになった。しかし、エピタキシャル成長は、まだ数える程しか試みられていない。

3. 物性

3. 1 バンド構造

前に述べたように、カルコパイライト構造は閃亜鉛鉱構造の単位胞を二つ重ねたものに相当している。したがって、この構造を持つ三元化合物半導体のバンド構造は、閃亜鉛鉱構造を持つ二元化合物半導体のバンド構造からの類推が可能である。例えば、ブリルアン帯は、 $c/a=2$ と仮定すると図12のようになる。外側の多面体がカルコパイライト構造に対するブリルアン帯である。(100)面における断面図を示すと図13のようになる。両者で Γ 点は一致するが、閃亜鉛鉱構造でのX点やW点、カルコパイライト構造の Γ 点に対応する等の相違があり、両者のバンド構造の違いとなって現れる。要するにカルコパイライト構造の物質のバンド構造は閃亜鉛鉱構造の物質のそれとよく似ているが、細かい点で異なっている。例えばその一つは、閃亜鉛鉱構造では縮退している価電子帯の Γ_{15} バンドが、カルコパイライト形では Γ_4 と Γ_5 の二つのバンドに分離している。この分離の大きさは、閃亜鉛鉱構造の物質を故意に歪ませて生じた分離の大きさに近いという実験事実がある。

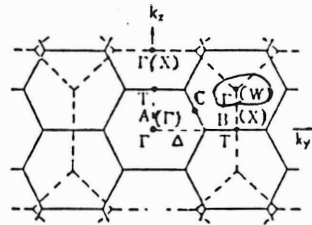
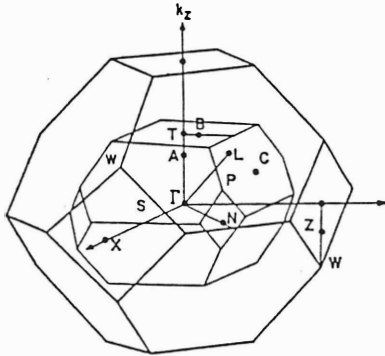


図12 閃亜鉛鉱構造とカルコパイライト構造に対するブリルアン帯。

図13 図12の(100)面における断面図。

(磯村滋宏：応用物理 13 (1974) 1184.より)

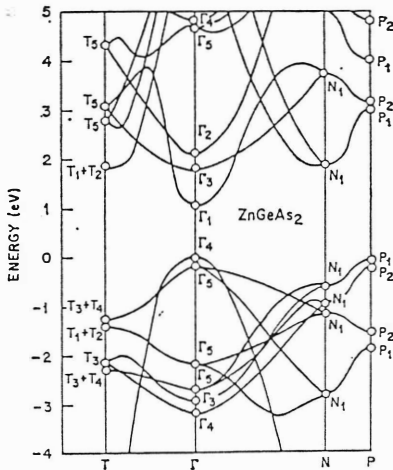


図14 ZnGeAs₂のバンド構造。
(J.L.Shay: Journal de Physique C3 (1975) 109. より)

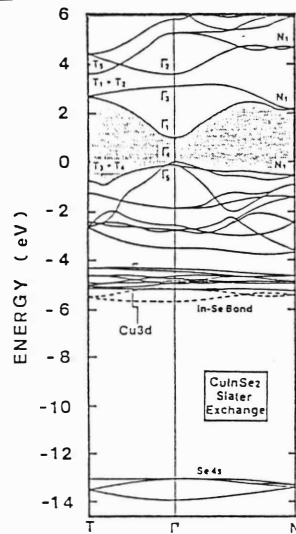


図15 CuInSe₂のバンド構造。
(J.E.Jaffe and A.Zunger: Phys.Rev B28 (1983) 5822 より)

表4

三元カルコバイライト半導体物性表

* GaAs unit
** これのみ m_h/m_e i) I-II-V₂

物質	平均原子量	イオン度	禁制帯幅 E _g (eV)	融点 (°C)	デバイ温度 (K)	a(Å)	格子定数 c(Å)	c/a	磁化率 (10 ⁻⁶ cm ³ /mol)	移動度(cm ² /V·s) μ _n	μ _p	有効質量 m _n /m _e	屈折率	複屈折 E>E _g	複屈折 E<<E _g	非線形光学 定数* d ₁₆	熱起電力 (μV/K)	熱伝導率 (W/cm·deg)
CuAlS ₂	38.66	0.533	3.5	1302	386	5.32	10.43	1.960	-63.1		2		2.48					
CuAlSe ₂	62.11	0.512	2.7	1202	272	5.60	10.91	1.948	-80.0		1		2.64					
CuAlTe ₂	86.43	0.448	2.06	1137	303	5.03	11.92	2.010	-98.6				2.99				11.92	0.0325
CuGaS ₂	49.35	0.531	2.5	1280	320	5.35	10.48	1.958	-70.3			0.69	2.49	+0.018	-0.015	0.108		
CuGaSe ₂	72.80	0.483	1.6	1070	239	5.61	11.01	1.962	-86.8	40	24	1.2	2.72	+0.051	+0.003	0.33	75	
CuGaTe ₂	97.12	0.423	1.24	870	182	6.00	11.93	1.988	-106.8	60		1.16-1.45	3.01				340	0.064
CuInS ₂	60.62	0.547	1.53	1050	264	5.52	11.08	2.007	-95.8	15	90	1.3	2.53	-0.019	-0.018	0.079		
CuInSe ₂	84.07	0.504	1.04	900	202	5.79	11.60	2.003	-102.6	50	1150		2.70				640	0.037
CuInTe ₂	108.39	0.447	0.82	780	156	6.16	12.34	2.003	-124.4	100	30	0.85,0.66	3.05				273	0.049
AgAlS ₂	49.74	0.597	3.13	1147	286	5.70	10.26	1.800	-85.6				2.42					
AgAlSe ₂	73.19	0.558	2.55	950	210	5.96	10.74	1.802	-102.5				2.59					
AgAlTe ₂	97.51	0.504	1.8	727	158	6.30	11.84	1.879	-122.0				2.90				321	
AgGaS ₂	60.43	0.575	2.7	1040	250	5.75	10.29	1.789	-93.5				2.38	+0.014	-0.055	0.134		
AgGaSe ₂	83.88	0.539	1.8	850	156	5.98	10.88	1.819	-107.4				2.61	+0.048	-0.033	0.368	1300	
AgGaTe ₂	108.20	0.481	1.15	720	122	6.30	11.97	1.900	-128.9				2.94				700	0.0095
AgInS ₂	71.70	0.605	1.9	880	201	5.82	11.18	1.920	-111.0	64	150		2.46					
AgInSe ₂	95.15	0.563	1.04	773	138	6.10	11.68	1.914	-128.4	75	600		2.64	+0.048	+0.002	0.417	-370	0.005
AgInTe ₂	119.47	0.509	0.89	680	113	6.43	12.60	1.959	-149.3	100			2.97				298	0.063

i) II-IV-V₂

物質	平均原子量	イオン度	禁制帯幅 E _g (eV)	融点 (°C)	デバイ温度 (K)	a(Å)	格子定数 c(Å)	c/a	磁化率 (10 ⁻⁶ cm ³ /mol)	移動度(cm ² /V·s) μ _n	μ _p	有効質量 m _n /m _e	屈折率	複屈折 E>E _g	複屈折 E<<E _g	非線形光学 定数* d ₁₆	熱起電力 (μV/K)	熱伝導率 (W/cm·deg)
ZnSiP ₂	38.85	0.286	2.96	1370	559	5.40	10.44	1.933	-46.6		260		2.95					
ZnSiAs ₂	60.82	0.208	2.12	1006	386	5.61	10.87	1.937	-57.9	170		0.099	3.22	+0.062	+0.027	0.81	1100	0.140
ZnGeP ₂	49.97	0.204	2.34	1025	420	5.47	10.73	1.961	-56.0	20		0.1	3.14	+0.075	+0.040	0.83	1200	0.180
ZnGeAs ₂	71.95	0.130	1.15	850	310	5.67	11.16	1.968	-64.3	23		0.038	3.38					0.114
ZnSnP ₂	61.50	0.194	1.66	930	352	5.65	11.30	2.000	-70.2	55		0.071	3.21					
ZnSnAs ₂	83.47	0.100	0.73	775	271	5.85	11.70	2.000	-83.6		200	0.030	3.53				384	0.070
ZnSnSi ₂	106.89		0.3	407								0.25						
CdSiP ₂	50.61	0.332	2.45	1120		5.68	10.43	1.836	-64.5		150	0.092**	2.95					
CdSiAs ₂	72.58	0.260	1.55	850		5.88	10.88	1.850	-78.4		500		3.22					
CdGeP ₂	61.73	0.271	1.72	790		5.74	10.77	1.876	-70.1	80	1500		3.20	+0.054	+0.017	1.21	-1200	0.110
CdGeAs ₂	83.71	0.197	0.57	670		5.94	11.22	1.888	-83.7	1500	2500		3.56	+0.157	+0.087	2.62		0.04
CdSnP ₂	73.26	0.292	1.17	570	264	5.90	11.51	1.950	-90.3		2000		3.14					
CdSnAs ₂	95.23	0.205	0.26	596	254	6.09	11.92	1.957	-102.9	190	11000		3.46					0.075

II-IV-V₂ 化合物の例として ZnGeAs₂ のバンド構造を図14に示す。I-III-V₂ 化合物ではI族元素のd軌道の影響のために更に複雑になるが、図15に CuInSe₂ のバンド構造を示す。輸送現象や光学的諸物性をまとめて表4に示す。

三元・多元化合物の応用は二元化合物に比べて大変遅れているが、その中で現在注目されている応用として、非線形光学素子と太陽電池の二つがある。

あとがき

三元・多元化合物が Si, GaAs につづく化合物半導体としての地位を確立するためには、乗り越えなければならない多くの障害がある。その筆頭に挙げなければならない問題は、結晶作製技術あるいは薄膜成長技術、特にエピタキシャル技術であろうと思う。化合物において成分元素の種類が増えれば、当然結晶成長条件はきびしくなる。しかし、実際に三元・多元化合物の結晶成長を行なっている研究者には楽観的な見方が強いことも事実である。特に、最近急速に発達した結晶工学分野の新技术を導入することによって、近い将来おそらく大きなブレイクスルーが可能になると期待してよいと思う。

いくつかの分野での応用に関しては、既に実用域に入ったものもあり、三元・多元化合物半導体の特徴を生かした新しい分野として急速に脚光を浴びることもあり得るのではないだろうか。

Solar cells 16 (1986)
special issue on CuInSe₂

第7回三元および多元化合物国際会議に出席して

農工大 佐藤勝昭

1. まえがき

表記の国際会議（略称7thICTMC）が、1986年9月10日から12日迄の3日間、米国Colorado州のSnowmassにあるSnowmass Conference Centerで開催された。Snowmassは州都Denverの西約200kmのRocky山中にあるski resortである。Colorado州は鉱物資源の豊富なところで、Fig.1に示すように地名にも鉱物名を付けているところが多い。Carbondale(C)、Gypsum(石膏)、Silverthorn(Ag)、Leadville(Pb)、Granite(花こう岩)、Telluride(Te)、Golden(Au)等である。Denver空港の廊下に鉱石の陳列棚があって、その中に黄銅鉱(chalcopyrite)も見られた。このようにColoradoはICTMCを開くのに極めて相応しい場所であるといえよう。

この会議はそのGoldenにあるSERI（太陽エネルギー研究所）が主催して開催されたもので運営委員長は同研究所のDebとZungerの2人である。この会議はadamantine化合物（ダイヤモンド構造に由来する多元化合物）を中心に広範囲な多元化合物材料の物性から応用までを扱う中規模の国際会議である。1973年にBath（英）で第1回が開催されて以来、Strasbourg¹⁾（仏）、Edinburgh²⁾（英）、東京³⁾（日本）、Cagliari⁴⁾（伊）、Caracas⁵⁾（ベネズエラ）と世界各地を巡って開催されてきた*。Fig.2は第1回から今回までの発表論文数の推移である。今会議は96件（うち実際に発表されたのは87件）で過去最多の発表件数であった。参加者は16カ国より約120名（日本からの参加は13名）であったが、前回に引き続き今回もソ連、東独からの発表は取消しとなった。

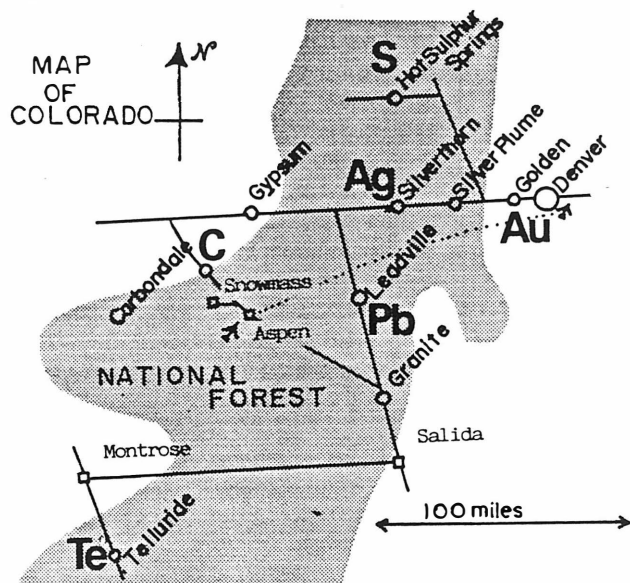


Fig.1
Colorado州における鉱物に因んだ地名

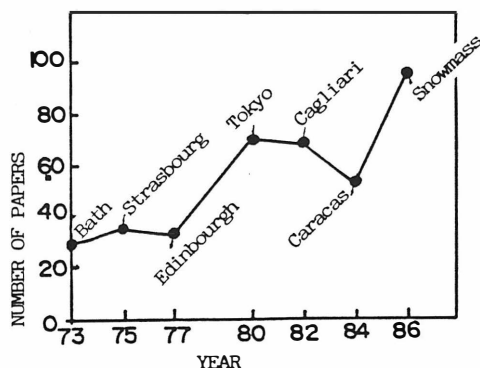


Fig.2
三元および多元化合物国際会議における
発表論文数の推移

* 第4回以後のICTMC報告は下記参照

第4回：応用物理 50(1981)97.

第5回：応用物理 52(1983)258.

第6回：応用物理 54(1985)182.

2. 今会議の特徴

今会議の全体像をつかんでいただくため、Table1にプログラムを、Table2に招待講演の一覧表を示す。

今会議の特徴は主催したSERIのDebおよびZungerの意向が強く前面に押し込まれたことである。①まず、太陽電池材料としてSERIが力を注いでいるCuInSe₂をはじめとするカルコバイライト型半導体にかんがりのウェートが置かれたこと、②III-V族、II-VI族の擬二元固溶体のorderingの問題をクローズアップしたこと。③結晶化学の過去の成果を総ざらいにし、これと最近のab initio (第一原理から)の電子構造の計算結果に基づく構造安定性の議論とを対比させるなど理論と実験の対応を重視したこと(これはカルコバイライト型半導体においても、擬二元固溶体のorderingの問題においても、欠陥の化学についても、さらには新材料(I-II-V型化合物)の提案についても見られた。)、④いわゆる半磁性半導体については意識的に主な議題からはずしたこと等であろう。一般講演、ポスターセッションを含む全講演で取り上げられた物質を分類すると、ABC₂型のカルコバイライトが40件、AB₂C₄型のスピネル、ディフェクトカルコバイライトおよび三元層状化合物が12件、擬二元固溶体のordering17件、半磁性半導体2件、その他14件であった。招待講演には金属多層膜や磁性超伝導体などもあったが、一般講演とのつながりがなかった。

Table1 7thICTMC プログラム

() 内は講演数

10日
I : 三元系 (3)
II : 三元半導体のデバイス応用 (4)
III : ABC ₂ カルコバイライト型化合物 (4)
IV : 三元化合物の成長と合成 (7)
V : 三元AB ₂ C ₄ 化合物 (3)
11日
VI : 擬二元固溶体の長距離秩序 (10)
自由時間、Banquet
ポスター討論
12日
VII : 秩序と合金 (5)
VIII : 三元系の欠陥の化学 (6)
IX : 磁性三元化合物 (4)
X : その他の三元化合物 (4)
ポスターセッション (10~12日)
P-II : デバイス (3)
P-III : カルコバイライト型とその合金 (14)
P-IV : 成長と合成 (5)
P-V : AB ₂ C ₄ 型 (7)
P-VII : 欠陥の化学 (3)
P-IX : 磁性三元系 (6)
P-X : 非アダマンチン化合物 (4)

Table2 招待講演一覧表

講師	国名	題目
Parthé	スイス	アダマンチン構造をとるための構造の原則と価電子濃度の規則
Borshchevsky	米	三元化合物の初期の研究
Giorgi	米	三元超伝導体
Mickelsen	米	薄膜CuInSe ₂ 太陽電池の発展
Chopra	印	PV応用のための三元材料の蒸着と評価
Zunger	米	カルコバイライト型半導体の電子構造
Bachman	米	バルク三元半導体の合成、成長、評価
Tomlinson	英	Cu-III-VI ₂ 三元化合物の結晶成長
Meloni	伊	第一原理からの全エネルギー計算によるMgIn ₂ S ₄ およびCdIn ₂ S ₄ の構造安定性問題
Martins	米	半導体固溶体における合金秩序の理論
Kuan	米	Al _x Ga _{1-x} Asおよび他のIII-V族三元固溶体における長距離秩序
Balzarotti	伊	EXAFSによるII-VI擬二元固溶体の局所的結合と熱力学的性質の研究
Verwe	仏	Raman効果による擬二元固溶体の合金秩序
Schuller	米	人工金属超格子
Pampin	英	三元アダマンチン化合物
Van Vechten	米	三元多元半導体の点欠陥の理論
Cahan	イスラエル	三元系の欠陥の化学
Wasim	パキスタン	AB ^{III} C ^{VI} ₂ カルコバイライト型半導体の欠陥の化学
Wood	米	F T S (充填テトラヘドラル構造) 化合物の電子構造と安定性

3. 主な講演の紹介

90件近い講演を紹介しつくすことはできないので、ここでは筆者の印象に残った二三のトピックスに限って紹介しておく。

3.1 三元太陽電池材料

1985年のIEEE光起電力効果専門家会議においてARCO Solar社からa-Si電池とCuInSe₂電池の4端子タンデム化により13%のAM1効率を達成したとの発表があって以来日本でもCuInSe₂への関心が高まっているが、ここではCuInSe₂をはじめとする三元薄膜太陽電池材料について紹介する。

Boeing Electronics社ではMoをスパッタしたAl₂O₃を基板としてFig.3に示すような3源蒸着装置でCuInSe₂薄膜を付けたものの上にCdSを蒸着してFig.4のようなCdS/CuInSe₂ヘテロ接合太陽電池を製作している。CuInSe₂蒸着時の基板温度は450°C、CdS蒸着時の温度は250°Cくらいが最適であるという。CdSにかえて、CuInSe₂と格子整合するCd_{0.71}Zn_{0.29}Sの組成の混晶を用いると最もよい太陽電池特性を示すという。このとき多結晶薄膜の各グレーンにおけるエピタキシーが観測され、最もモルフォロジーがよいという。

従来からCdS/CuInSe₂太陽電池の問題点はCd、Cuの相互拡散にあるとされてきた。MickelsenらはCdSとCuInSe₂の接合面の部分にCu不足の高抵抗CuInSe₂膜を積むことによってCd、Cuの相互拡散を防いでいる。この方法により1×1inch²の小面積のものでff（フィルファクタ）0.69、開放電圧0.44V、短絡電流39.44mA/cm²、AM1効率11.9%の太陽電池を得ている。しかし10×10cm²の大面積のものでは効率は下がり6.2%程度となる。

CuInSe₂は放射線損傷を受けにくいいため宇宙での使用にも耐える。窓材の多層化、タンデム化等によりさらに効率は向上すると考えられる。Mickelsenによると、今後単接合のもので15~17%、GaAsとのタンデムで24~26%、a-Siとのタンデムで18~20%のAM1効率が見込まれるということである。

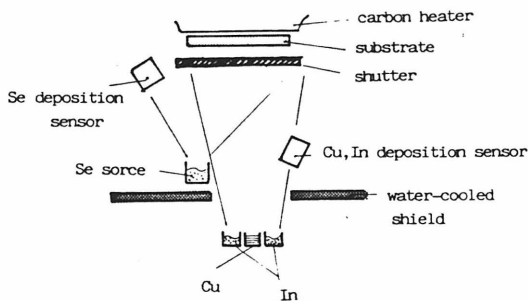


Fig.3
CuInSe₂薄膜3源蒸着装置
(Mickelsenによる)

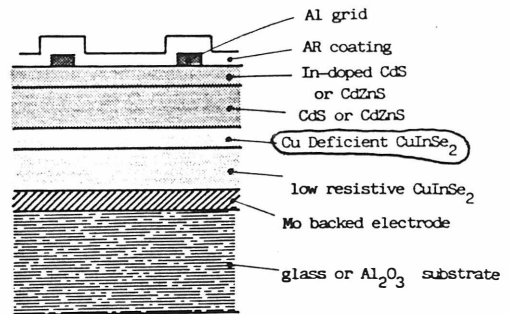


Fig.4
CdS/CuInSe₂太陽電池の構造
(Mickelsenによる)

Boeing社
研究費

SEIでも、Boeing社と同様の蒸着法を用いてCdS/CuInSe₂太陽電池の研究を行っている。重要なのは吸収体となるp層で最適組成はCu:In:Se=23.8:26.4:49.8であるという。SEIでも界面にはCu-deficientの層を使っている。この方法で製作されたas-grownのセルは6%程度の効率しか示さないが、これをいったんヒドラジン中に3分程度浸して還元した後、空气中で200°Cで30分酸化すると効率は10%以上に向上するという。酸素の役割はまだ正確には判定されていない。また、Matsonらは単結晶のp型CuInSe₂にCdS、Cd、Au、Moのいずれを蒸着しても界面でCuInSe₂の伝導型の転換がおき、ホモ接合になるということを示している。

一方Samaan (SEI)らはMOCVDによりCdSnP₂の膜を作っている。彼等はDMCd ((CH₃)₂Cd)、TMT ((CH₃)₄Sn)、PH₃の3種のガスを石英反応管で加熱してCdSnP₂薄膜を作っている。蒸気圧についてはDMCdは10°Cで5.5mmHg、TMTは18mmHgでそれほど問題はないが、分解温度のアンバランス(DMCdは200°C、PH₃は400°Cであるのに対し、TMTは600-650°Cと高い)が大問題であるという。CdSnP₂の多結晶膜が形成されることは確認されたがモルフォロジーが悪く今後の研究に待つことが大きい。

CuInSe₂をセレン化によって作る試みも行われている。Illinois大のThorntonや、Delaware大のMeakinはH₂Se中でのCu、Inの反応性スパッタ法でよい膜を作っている。また、西独Stuttgartの物理電子工学研究所のDimmlerらは電子ビームで製作したCu-Ga二層膜のセレン化によってCuGaSe₂を形成する過程を報告した。反応の第1段階ではCu、Gaの二元セレン化物が形成され、第2段階では両者が相互拡散して三元相になるということである。

3.2 カルコパイライト型半導体の禁制帯幅異常の理論

I-III-VI₂型カルコパイライト型半導体は対応する二元化合物(バイナリアナログ)に比して禁制帯幅E_gが異常に小さいことが知られている。例えばCuGaSe₂のE_gは室温で約1.7eVであるが、そのバイナリアナログZnSeのE_gはよく知られているように2.7eVである。このようなE_gの異常を電子構造から説明しようというのがZungerらの立場である。

Fig5に示すようにカルコパイライト構造(CH)は、閃亜鉛鉱構造(ZB)を[001]方向に積重ねたものであるが、I-III-VI₂を例にとるとII族カチオンをI族とIII族で交互に置換したものとなっている。従ってCHの単位胞はZBの2倍になるが、c軸の長さはa軸の長さの2倍からややずれてい

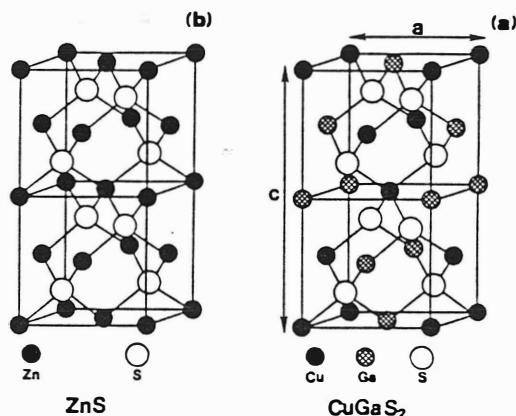


Fig.5

カルコパイライト構造(a)と閃亜鉛鉱構造(b)の比較
ABC₂においてはC原子は通常ABいずれか一方のカチオン対に近い平衡位置をとるため結合距離はR_{Ac}≠R_{Bc}となる。
uパラメータは
$$u = 1/4 + (R_{Ac}^2 - R_{Bc}^2)/a^2$$

で与えられ結合の違いの測度となる。

る。アニオンの位置もZBでの理想位置からずれる。アニオン位置を u パラメータで表わすとZBでは0.25であるが、CHでは物質によって異なり例えばCuAlS₂では0.27、CuGaS₂では0.25、CuInSe₂では0.22である。

Zungerらは、まず初めに仮想的な二元アナログから出発する。例えばCuGaSe₂に対してZnZnSe₂を考えて電子構造を計算する。次いで2個のZnをCuとGaに替え、Cu-Se、Ga-Se間の距離は等しくしたまま電子構造を計算する。3d電子の混成の寄与は考慮しない。この計算から電気陰性度の差のE_gに対する寄与 ΔE^{CE} が得られる。第3段階として、3d電子の価電子帯VBとの混成を取り入れた計算を行い、Cuの3d電子とSeの4p電子との混成による寄与 ΔE^d を評価する。最後にCu-Se、Ga-Seの距離の違い (u パラメータ) を考慮して構造的な寄与 ΔE^s を求める。この結果 ΔE^{CE} と ΔE^d を合わせた化学的な寄与 ΔE^{chem} は0.8~2.9eV、構造的寄与 ΔE^s は-0.5~+0.5eVであることが明らかになった。また ΔE^{chem} のうち ΔE^{CE} の寄与は小さくpd混成の寄与が支配的であることも示された。

Cu-Seの結合は u パラメータが小さくなるとバイナリアナログより共有性が強くなりE_gを小さくする働きを持ち、逆に u が大きくなるとイオン性が強まってE_gを大きくする。 u パラメータとCu-Ga結合の関係はFig.6に示す電荷分布によく見ることができる。

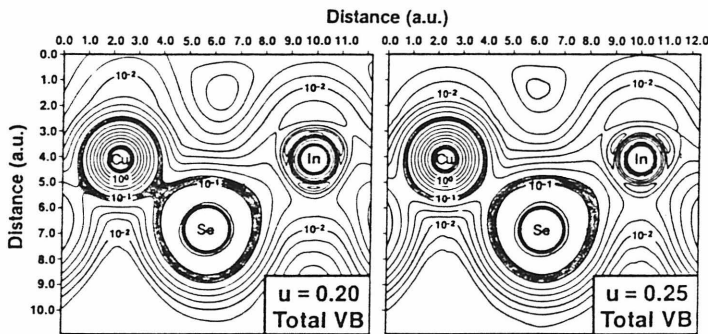


Fig.6
価電子帯電子密度の空間的分布の u パラメータ依存性。

Q3. 3 III-V族擬二元固溶体の合金秩序は存在するか

四面体配位の半導体の擬二元固溶体 ($Ga_xIn_{1-x}P$, Si_xGe_{1-x} 等) では秩序相 (ordered phase) は存在しないとされてきた。混合のエンタルピーを $\Delta H (A_{1-x}B_xC) = H (A_{1-x}B_xC) - (1-x)H (AC) - xH (BC)$ と定義する。全エネルギーをliquidus-solidus lineから計算すると高温ではエントロピー項のため負になるが、低温の平衡状態では正となり最後は分解してしまう。しかし最近になって長距離あるいは短距離のorderingの存在を裏付ける実験結果が相次いで報告されるようになった。Martins (SERI) は第一原理に基づく理論計算から秩序相と無秩序相のエンタルピーを比較し、 $\Delta H (GaInP_2)$, $\Delta H (SiC)$ は負で秩序相は安定であるがSiGeについてはstrain-freeの場合不安定であることを示した。一方格子不整合のあるエピタキシャル成長の場合はSiGe秩序相が安定化されることも示した。

IBMのKuanはMBEまたはMOCVD法でGaAs基板上に製作された $Al_xGa_{1-x}As$ 薄膜に長距離秩序が見られることを電子線回折の観察により明らかにした。これは連続かつ均一な成長(600°C)において生じるもので、この秩序相では0,0,0および1/2,1/2,0のsiteにGaが入りやすく、1/2,0,1/2および0,1/2,1/2siteにAlが入りやすいという。従って完全にorderすると[110]または[001]方向に沿って見るとAlAsとGaAsの単原子層が交互に並んでいる形になる。この構造は一種のカルコパイライト構造とも見ることができる。(正確には $P\bar{4}2m$ であって、CuAu-I型といわれる)

一例としてTMAl-TMGaを用い(110)GaAs基板上に作成した $Al_xGa_{1-x}As$ におけるorderingのAl組成比 x および基板温度 T_{sub} に対する依存性をTable 3に示す。(100)基板の場合は(110)に比してorderingは弱いという。MBEの場合(110)Al_{0.3}Ga_{0.7}Asでは2次元のorderが見られた。またMBEによって製作したIn_{0.5}Ga_{0.5}As/(110)InPにおいても長距離秩序が観測された。LPEでは長距離秩序は観測されなかった。

Table 3 MOCVDで製作した $Al_xGa_{1-x}As$ /(110)GaAsにおけるorderingの程度

組成 x	基板温度(°C)			
	600	650	700	800
0.25		w	-	-
0.5	w	w	med	w
0.75	w	med	strong	w

3.4 新材料FTS

SERIのWoodらは、FTS(Filled Tetrahedral Structure)と呼ばれるI-II-V型の新材料のバンド計算を行っている。よく知られているようにadamantine化合物では、 $(1/2, 1/2, 1/2)$ あるいは $(3/4, 3/4, 3/4)$ のテトラヘドラル位置に空格子点が存在するが、この位置に原子が詰まった構造の一つにNowotny-Juza型化合物 $A^I B^{II} C^V$ (LiZnP等)が存在する。これは $(B^{II} C^V)^- + A^{I+}$ とみなされ、 BC^- がZBの位置に A^+ が空格子位置に入ったものと考えられる。ASW法のバンド計算の結果LiZnPは直接吸収端を示し、ダイヤモンド型の安定相が存在することが示された。現在実験的にこれを確かめる研究が進められているとのことであった。

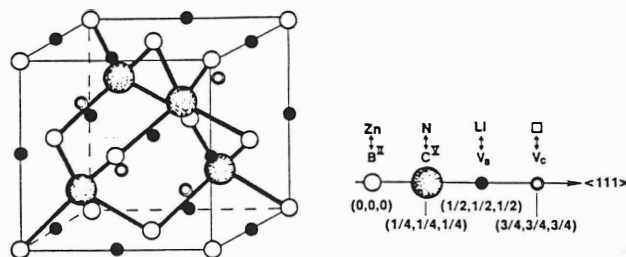


Fig.7

Nowotny-Juza化合物 V_cZnNLI の結晶構造。 V_c はカチオンに近い空格子点を意味する。

4. むすび

以上、結晶工学に関係の深い話題を紹介してきたが、他にも興味ある話題が多かった。詳しくはMaterial Research SocietyのConference Seriesとして発行される論文集に譲りたい。会議はよく組織され、ややタイトなスケジュールながら、極めて正確に運営された。Rocky山中の澄んだ空気のもと、比較的少人数ということも幸いして夜遅くまで和やかな雰囲気のもとで熱心な討議が行われ、有益な会議であった。

三元多元化合物の研究もようやくデバイスの可能性が真剣に議論されるようになってきたため、我が国におけるこの方面の研究も遅ればせながら盛り上がりを見せ始めた。しかし、欠陥の問題などは二元系に比べはるかに複雑であり、ようやく系統的な研究が始まったばかりである。従来は大学における基礎研究が中心であったが、今後はオプトエレクトロニクスの新素材としての観点から、III-V材料等に用いられている新しい薄膜製造技術の導入などによる良質の材料の製作とその評価およびデバイス応用の3者がバランスよくかみあっていくことがこの材料の研究の発展のために望ましい。特に産業界の研究者がより多くの関心を持たれることを切に願っている。

「21世紀は多元化合物の世紀である(Deb博士の閉会の辞)」からである。なお次回は1988年Nice(仏)で開催される。

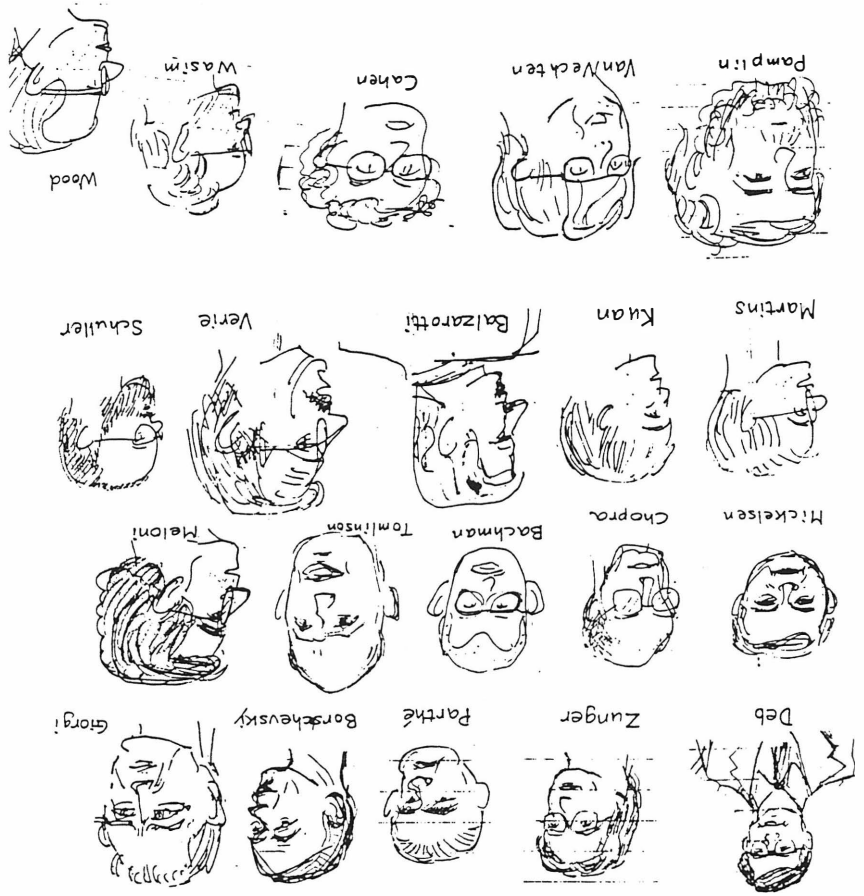


Fig. 8
 招行講義
 の1以負校
 (第部)

解説、総合報告
 8) 松波弘之: 固体物理, 4(1969)343.
 9) 磯村滋宏: 応用物理, 43(1974)1184.
 10) 寺西暎夫: N H K 技術月報, 17(1974)341.
 11) 寺西暎夫: N H K 技術研究, 26(1974)36.
 12) 佐藤勝昭: 工業シフメタル, No. 76(1981)45.
 13) B. R. Pampalin, T. Kiyosawa, & K. Masumoto: Prog. Cryst. Growth & Charact., 1(1979)331.

(Springer 1985).
 Landolt-Bornstein, New Series III-17h, "Physics of Ternary Compounds", ed. O. Madelung, Properties, and Applications" (Pergamon 1975).

三元および多元化合物に関する書物
 6) J. L. Shay & J. H. Wernick: "Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications" (Pergamon 1975).
 1) 第2回(Strasbourg): J. Phys. (France) 36 suppl. C3 (1975).
 2) 第3回(Edinburgh): Inst. Phys. Conf. Ser. No. 35 (1977).
 3) 第4回(Tokyo): Jpn. J. Appl. Phys. 19, suppl. 19-3 (1980).
 4) 第6回(Cagliari): Nuovo Cimento 2D, No. 6 (1983).
 5) 第6回(Caracas): Prog. Cryst. Growth & Charact. 10 (1983).

参考文献
 三元および多元化合物国際会議のProceedings

三元合金半導体における規則・不規則現象

阪大工 中山 弘, 藤田 広志

7. はじめに

化合物半導体同志の合金を考えた場合, 二つの化合物が同じ結晶構造(たとえば Zinc blende 構造)を有しかつそれぞれの化合物の構成原子の原子価数が等しい場合(たとえば III-V 化合物同志), 一般には広い組成範囲で混ざり合う。このような合金(固溶体)と特に混晶半導体(Alloy Semiconductors)とよぶ*。最も知られているのは $As_{1-x}P_x$ のような III-V 型, $In_{1-x}Ga_xAs$ のような III-V 型の zinc blende 構造を基礎とする混晶半導体でこれらは構成する二つの化合物の擬二元固溶体と一般にはみなされる。これが“固溶体”とよばれる理由は, 同じ価数を有する構成原子が互いに置換しあいその格子定数が Vegard's Law にしたがっているためである。ところがその構造をよく調べてみると, X線回折法より求めた格子定数は確かに Vegard's Law に従うが, EXAFS 分析の結果によると III-V の nearest neighbour bond 長は単体(化合物)それぞれに近く組成依存性が小さいということがわかってきた。[1] この結果は混晶半導体では micro な原子変位が互いに構成する二種の化合物の bond 長の差から生ずる strain energy を緩和していることを示唆している。又, 通常の二元固溶体と異なる点は, bond にイオン性があるため III 族原子は III 族の sublattice 上においてのみ, 又 V 族原子は V 族 sublattice 上においてのみ置換が起きているという点である (Fig. 1)。このため, 混ざるか, 混ざらないかといった問題を考える場合, 2nd nearest neighbour 相互作用を考慮する必要性が生じてくる。この bond の性質, および 2nd nearest neighbour 相互作用を取り入れた熱力学的理論が最近提案されてはいるがこの系における Long Range, Short Range Order の存在, 又は phase separation などについての理論的説明はまだ十分なされていないのが現状である。[2] 等々は混晶半導体における sublattice 上での Ordering 即ち “Sublattice Ordering” 現象に興味をもち, この数十分分解能 TEM (HREM), Auger 分析法などに

* 必ずしも同じ結晶構造, 同じ原子価でなくともよい。

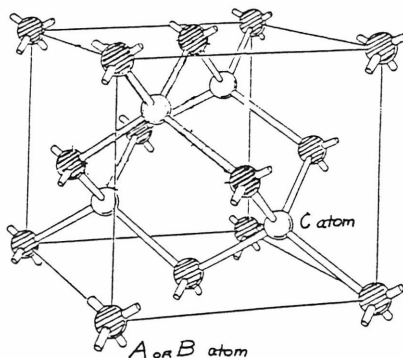
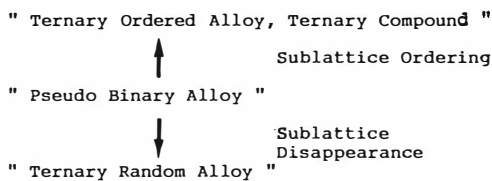


Fig. 1 pseudobinary alloy $A_xB_{1-x}C$
A, B atoms in FCC sublattice 1/2
C in 1/2 sublattice 2/2

Table I. 2-a type of Order-Disorder 転移

ORDER IN Td-COORDINATED TERNARY ALLOY SEMICONDUCTORS



より調べてあり [3-6] 本稿では他の研究者の結果を念のため簡単に Review と試みたい。

乙. 三元合金半導体における規則・不規則転移

1) $A_x B_y C_z$ ($x+y+z=1$, $\alpha, \beta, \gamma \in \text{III, IV, V}$, $\alpha \leq \beta \leq \gamma$) なる III, IV, V 族元素より構成される三元合金半導体を考へる。四面体配位に過不足なく結合するためには平均価電子数 $4x+4y+4z=4$ とならなければならない。(Grim-Sommerfeld Rule, 1926年) とするとき, α, β, γ は III, IV, V のどれかがとり, $\alpha \leq \beta \leq \gamma$ と満たす組合せは次の4種しか存在しない。この中で, $A_x B_y C_{0.5}$ ($x+y=0.5$) $A_{0.5} B_y C_z$ ($y+z=0.5$) の2種は通常よく知られている III-V, III-V² 系の混晶半導体である。次の系は $A_x B_y C_z$ なる合金で、これは

三元の Random Alloy ともいってきえるのである。4種目は $A_x B_y C_z$ ($x=y, z=1-2x$) でこれは三元の Random Alloy と III-V, III-V² の混晶半導体の中間的

な存在で、IV族原子の濃度が低い時にはIII族、V族のそれぞれ sublattice が存在しその両方にIV族原子が置換して行く状態にあるが、IV族原子の濃度が高くなると、III, V の sublattice そのものが消失し三元の Random Alloy が形成されると予想される [7] 即ちこの時 zinc blend 型 (III-V と IV の混晶 (種=2)) から diamond 型 (元 Random Alloy) への或る種の Order-Disorder 転移が起ることを示唆している。したがって三元合金半導体というものを考えた場合、Order-Disorder 転移には二種類存在して一つは、III族あるいはV族はどの sublattice 上で固溶原子が Order する、いわゆる "Sublattice Ordering" で、他は sublattice そのものが消失して Zinc blend-Diamond 型への構造転移である。Fig. 2, Table II には FCC base 二元合金の Order 構造をまとめて示している。Zinc blends base の混晶において FCC sublattice 上でのような Order 構造が実現しうるが興味ある点である。Table I には上記二種の Order-Disorder 転移をまとめて示している。

3. 実験的研究

3.1. LPE $In_{1-x}Ga_xAs$ における "Sublattice Ordering"

筆者らが HRTEM により、LPE $In_{1-x}Ga_xAs$ において行つた Order 相の観察結果

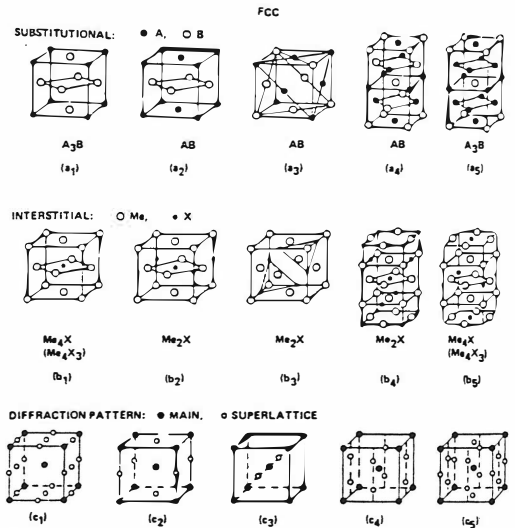


Fig. 2. Ordered structures generated by combinations of fcc special-point concentration waves. a₁-a₅: substitutional structures (described in Table VII); b₁-b₅: interstitial structures; c₁-c₅: corresponding diffraction patterns [A. G. Khachatryan, Phys. Status Solidi B 60, 9 (1973)]. See also Fig. 34. after De Fontaine "Solid State Phys." 34

Table II

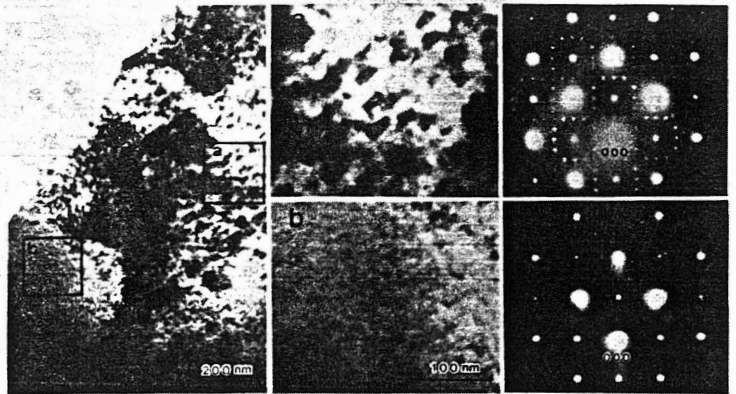
BINARY (A-B) ORDERED GROUND STATES FOR THE FCC LATTICE

Formula	Structurbericht	Int. tables	Symmetry class	Examples	Special pts.	Kanamori symbol	Figures
AB	L1 ₂	P4/mmm	s. tetragonal	CuAu I	(100)	(2, 3, 4, 6: f)	29a ₁ , 34a
AB	L1 ₂	I4/amd	b.c. tetragonal	—	(110)	(2, 2, 8, 2: f)	29a ₁ , 34b
AB	L1 ₁	R3m	Rhombohedral	CuPt	(111)	(3, 0, 6, 6: f)	29a ₁ , 34c
A ₃ B	L1 ₂	Immm	b.c. orthorhombic	PtMo	—	(1, 1, 6, 1: f)	34d
A ₃ B	L1 ₂	B2/m (C2/m)	s.c. monoclinic	—	—	(1, 1, 6, 1: f)	34e
A ₃ B ₂	mC14*	C2/m	base-c. monoclinic	Au ₃ Mn ₂	—	(4, 5, 1: f)	34f
A ₃ B	L1 ₁	Fm3m	s. cubic	Cu ₃ Au	(100)	(0, 3, 0, 6: f)	29a ₁ , 34g
A ₃ B	D0 _{2d}	I4/mmm	b.c. tetragonal	Al ₃ Ti	(110), (010)	(0, 2, 4, 2: f)	29a ₁ , 34h
A ₃ B	D1 ₂	I4/m	b.c. tetragonal	Ni ₃ Mo	—	(0, 1, 4, 0: f)	34i
A ₃ B	D1 ₂	B2/m	s.c. monoclinic	—	—	(0, 0, 4, 1: f)	34j

* Pearson symbol: base-centered monoclinic with 14 atoms per unit cell [W. B. Pearson, "The Crystal Chemistry of Metals and Alloys," p. 347, Wiley (Interscience), New York, 1972].

after De Fontaine "Solid State Phys." 34

以下紹介して置きたい。
 Fig. 3 に示す LPE $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$
 ($x \sim 0.478$) on $\text{InP}(001)$ の
 InP sub. 上選択 etching
 により取り除き, epi 層
 に垂直な方向 $[001]$ より
 観察した TEM 像と 001
 Diffraction Pattern (DP)
 とを示す。図中 (a) の領域
 とすると黒い contrast の
 組織がみられる。この領域
 の DP とすると領域 (b)
 で得られる通常の zinc blende
 構造に加えていくつかの
 弱い回折 spots がみられ
 る。これは本来, zinc
 blende 構造では禁制であり,
 この中の superlattice
 diffraction spots である。
 これは示しているが、この
 superlattice spot による
 暗視野像をとると、確かに
 黒い contrast (明視野)
 の部分から回折である
 ことがわかる。更にこの
 superlattice spot の origin
 と調べるために HRTEM に
 よる格子像観察を行った。
 Fig. 4 にその結果の一部を
 示す。回折波としては、
 $(2,0,0)$ の基本格子反射以
 外に $(\pm 1,0,0)$ ($\pm 2,1,0$), $(\pm 1/2,$
 $1,0)$ ($\pm 1, \pm 1/2, 0$), $(0, \pm 1, 0)$ spots
 と念々結像した。この
 結果より, matrix (下地)
 の $(2,0,0)$ fringe に重なる
 場所であり、巾の広い lattice
 fringe がみられる。lattice
 spacing より、これは
 fringe は $(\pm 1/2, 1, 0)$, $(1, 0, 0)$
 $(\pm 1, 1/2, 0)$ $(0, 1, 0)$ spot に対
 応していることがわかる。
 更に拡大した像を Fig. 5 に
 示す。図 (B) の b 点では、
 $[010]$ 方向に (200) 基本格



↑
 Fig. 3.
 LPE InGaAs
 on InP(001)
 の TEM 写真



Fig. 4 →
 LPE InGaAs
 の HRTEM 像

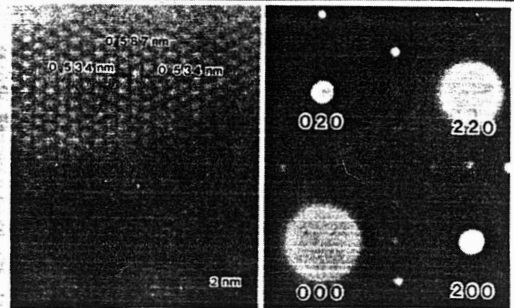
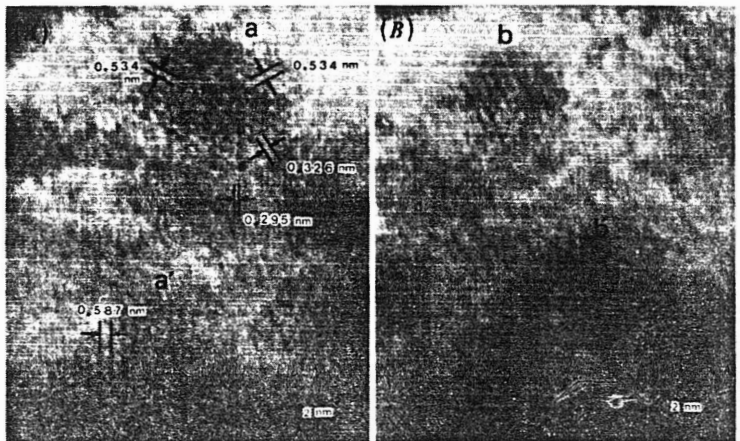


Fig. 5
 ↓
 Fig. 4 の拡大図



子の2倍の spacing をその lattice fringe が、6点では [100] 方向に2倍の spacing の fringe がみられる。以上の結果と矛盾なく解釈できる idea として筆者は以下のように考えた。[4], Fig. 4.5 に示すようにその広い lattice fringe の規則性からいえる場所には In, Ga がその sublattice に order した領域がみられる。

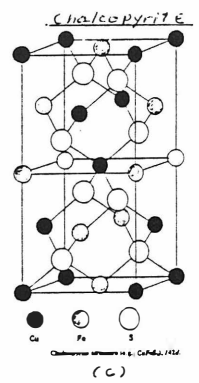
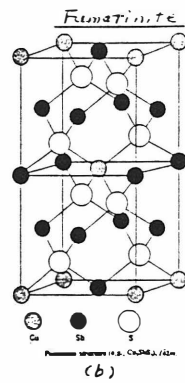
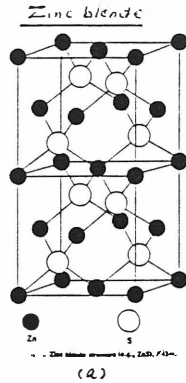


Fig. 6 InGaAs order 相の構造 (b)

この order 相の size は数10~数100 Å にとまっていること、またこの order 相に起因する fringe パターンには2種 (Fig. 4.5 の43 限り) 存在し、Fig. 3, 4 に示した net DP はいくつかの異なる領域 (Real Space) からなる Superlattice spot の重畳合わせに相当していることである。以上のことを考慮してこの order 相の構造 model と考えた。結論的に言うと、この構造は三元化合物としてみるといわゆる famatinite 構造 (Fig. 6) であり、Famatinite の $S \rightarrow As, Cu \rightarrow In, Sb \rightarrow Ga$ と置換した $In_3Ga_4As_4$ 又は $Cu \rightarrow Ga, Sb \rightarrow In$ と置換した $InGa_3As_4$ 構造である。FCC sublattice のみ取り出して考えると、In, Ga はいわゆる DO_{22} 型に order している (Fig. 2, Table II) Fig. 7 にはこの famatinite 構造に基づき、構造因子と計算し、net DP とシミュレーションしたものを示す。Fig. 6 (b) の famatinite の C 軸 (長軸) 方向に InGaAs Disorder matrix (下地) との方位関係は Fig. 7 C // [100], [010], [001] の3方向 Ordering が考えられる。[001] 方位の Ordering は lattice fringe 上でみられる OP 上でみられる程度であることが原因の明確ではない。

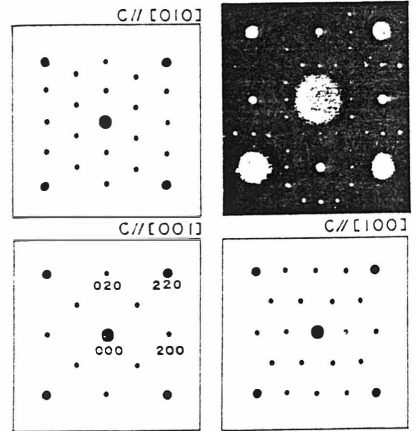


Fig. 7 Famatinite 型 Order 相の D.P. のシミュレーション

Order 相がなぜ存在し得るのか? という問題は筆者も十分理解はしていないが定性的に言えるのは、famatinite 型に与ると、① tetragonal 構造になることにより、 c/a が matrix に対して調整可能になりその結果基板の matrix との strain energy を緩和し得る。② famatinite 中の As atom の micro displacement を考えれば (Fig. 8) III 族 atom よりも As の変位が互いに bending strain energy を与へないようにならなければならない。このようにならなければ Free energy の entropy 項の効果が小さくならず、むしろ内部エネルギー (or enthalpy) を下げる働きを成さないと

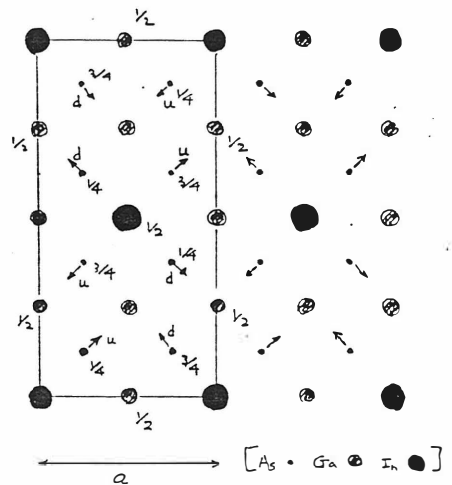


Fig. 8 Ga_3InAs_4 Order 構造 model

思われる。

3.3. 他の混晶半導体の結果

IBM の Kuan は MOVPE, 及び MBE による $Al_{1-x}Ga_xAs$ において、やはり、面立方の Al, Ga などの FCC sublattice 上で Order した相を TEM 観察により見いだした。[8] Fig. 9, 10 に彼の paper による、その図を示す。Kuan の場合は (1,0,0), (1,1,0) などの superlattice spots が現れ、これは CuAu I 型 (L20) の sublattice 構造を Order 相が提案したといふ。 $Al_{1-x}Ga_xAs$ の場合は結晶成長方向 [110] に streak が DP 上に生じ、これは MOVPE, MBE 時の成長状態の差があり、これにより、成長方向の規則性が失われたことを示している。その他、最近 MOVPE $GaAs_{1-x}Sb_x$ [9] MBE $GaAs_{1-x}Sb_x$ [10] において Ordering に起因すると思われる DP の lattice image が得られた。これの結果は、金属合金に於ける Ordering 現象が半導体液晶系でも一般の現象として起こりうることを示している。

4. 理論的研究

SERI (Solar Energy Research Institute) の Zunger は、その論文では、混晶半導体の ordering 現象について band, 及び bond 理論に基づいて理論的研究を行っており、InGaP を例にとり、CuAuI, chalcopyrite, Luzonite, farnesite などの構造 $Ga_nIn_{4-n}P_4$ ($n=1, 2, 3$) Order 相のエネルギー安定性について調べている。[11-14] 彼の主張によれば [14] ① 基板上に混晶を epitaxial 成長させる場合、Order 相の formation enthalpy を考慮すると epitaxial 膜の場合 kulk 状態の order 相に比べてかなり低下させることが出来る。これは、Order 相(三元化合物)の場合、bond の内部自由度が大きいこと、基板との lattice matching により導入される strain energy を緩和できるためである。② 上記のどの構造が安定かは基板の格子定数により異なる(選択可能) ③ "lattice matching" 条件というものは misfit dislocation を低減するということ、点では重要であるが、この Order structure の物質を作るかという観点から見れば意味はないこと。などである。Fig. 11, には種々の Order 構造のエネルギーを基板の格子定数の関数として示している。[14] この図は epitaxial 条件 ($a_{||} = a_{sub}$) と清正した上で、c/a, bond 長などを optimum に

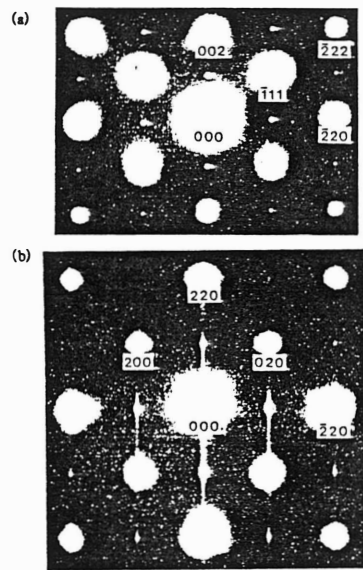


Fig. 9 (a) (110) diffraction pattern and (b) (001) pattern from a $Al_{0.75}Ga_{0.25}As$ film grown on a (110) GaAs substrate by MOCVD at 700°C. after Ref. [8]

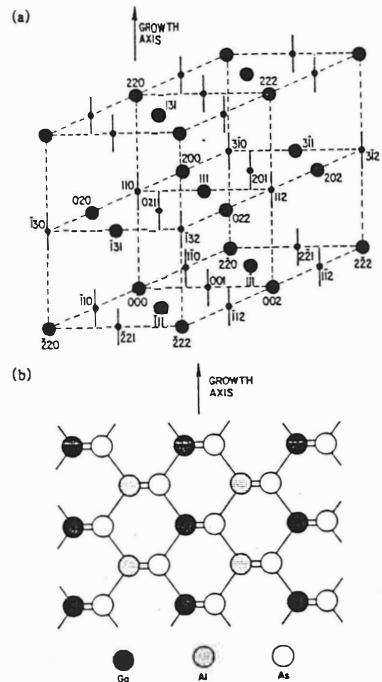


Fig. 10 (a) Reciprocal lattice of an ordered $Al_1Ga_{1-x}As$ crystal grown along the [110] direction. Large closed circles represent the Bragg reflections and small closed circles are superstructure reflections. (b) Schematic diagram of a perfect long-range order in $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$. after Ref. [8]

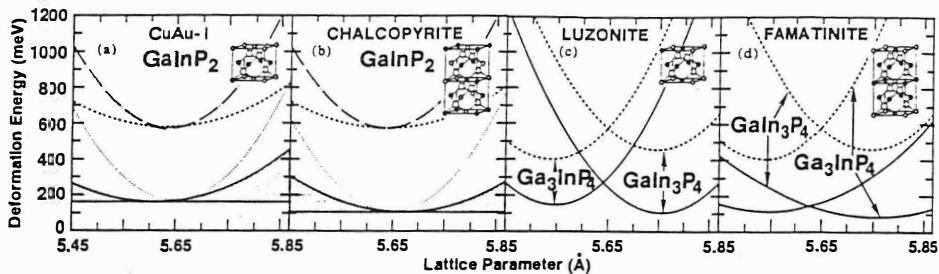


Fig. 11. Deformation energies (pereightatoms) of ternary Ga, In, ... P, structures. For (a) and (b) (dash-dot-dash line) u and η relaxed; (dashed line) η relaxed; (dotted line) u relaxed; (solid line) full (η and u) relaxation. For (c) and (d) (dashed line) u relaxed; (solid line) full relaxation. after Ref. [14]

このように変位 (relax) した場合の strain energy の変化を示してある。これは、 GaInP_2 については CuAu I 及び chalcopyrite の方が、 Ga_3InP_4 , GaIn_3P_4 については Luzonite 及び famatinite の方が strain energy が低くなることを示している。Fig. 12 に、Order 構造の formation enthalpy $\Delta H^{(n)}$ (1: order 構造), $\Delta H^{(n)}(a_s) = E^{\lambda} [A_n B_n C_n; a_{11} = a_s] - nE[AC, a_{11} = a_s] - (4-n)E[BC, a_{11} = a_s]$, $A = \text{Ga}$, $B = \text{In}$, $C = \text{P}$ と a_s ($a_s \approx 6$) の関数として plot している。この結果より、Order 構造の安定性や基底の格子定数により変化している様子などがわかる。

謝辞

本研究に用いた LPE InGaAs は阪大基礎工、入木隆哉 (現三菱化学), 西野禮夫, 沢村至弘先生により成長工場の提供により、有益なアドバイスをありがとうございました。また実験面では共同研究者の中村新 (現 NEC 基礎研), 関根誠, 田口英次, 角田直人の各氏に協力とご指導をいただき感謝申し上げます。また本研究の一部、文部省特定研究「混晶エレクトロニクス」の援助を受けていることを付記します。尚最近の発表の機会と与えて下さった東京電工大・佐藤勝昭先生にもお礼申し上げます。

References

- [1] J. C. Mikkelsen et al. Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1412, [2] 1412. M. T. Czyzyk et al. Z. Phys. B 62 (1986) 153 [3] 中山地 1984. 状態物理学予稿 p505 [4] H. Nakayama et al. Int. Symp. GaAs and Related Compd 1985 [5] H. Nakayama et al. XIth ICEM p595 [6] H. Nakayama et al. "In-situ Experiment with HVEM", Osaka, 1985 [7] K. E. Newman et al. Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1466. [8] T. S. Kuan et al. Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 201 [9] H. R. Jen et al. Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 1603 [10] I. J. Murgatroyd et al. XIth ICEM, Kyoto p. 1497. [11] G. P. Srivastava et al. Phys. Rev. B 31 (1985) 2561 [12] A. Ourmazd et al. Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 765. [13] J. L. Martins et al. Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 1400. [14] A. A. Mbaye et al. Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 782

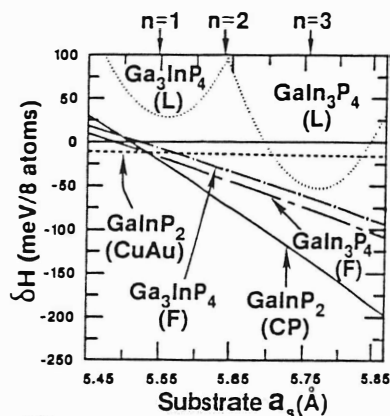


Fig. 12. Effective epitaxial enthalpy $\Delta H^{(n)}(a_s)$. The arrows at the top point to the average equilibrium lattice constants in the bulk forms. after Ref [14]

カルコパイライト型3元化合物半導体の単結晶成長とデバイスへの応用

NTT通研 勝井明憲

1. はじめに

カルコパイライト型3元化合物半導体とは、 $A^I B^III C^VI_2$ または $A^II B^IV C^VI_2$ という分子式で書かれ、図1に示す結晶構造(空間群 $I\bar{4}2d$)をもつ一連の物質である。 $A^II B^III C^VI_4$ で書かれる欠陥カルコパイライト型(空間群 $I\bar{4}$)3元化合物半導体も知られているが、ここでは述べない。図2は、これらの化合物半導体を、平均価電子数4、ダイヤモンド類似型構造をもつ他の化合物半導体とともに、バンドギャップ E_g で整理したものである(1)。

カルコパイライト型化合物半導体は、ルミネッセンス、レーザー発光、光電変換、非線形光学効果など、多種多様な光学現象を示す。また A^IV 、 $A^III B^V$ 、 $A^II B^VI$ からなる半導体材料マップに、これらの3元化合物半導体を加えることにより材料選択の自由度を著しく拡げることができるといふ利点もある。したがって、カルコパイライト型化合物半導体は、今後オプトエレクトロニクスの分野で重要になる光部品の機能化、集積化を意図した具体的提案と材料選択の方向を見通そうとするとき、必ず検討対象の一つとなりうる物質である。しかし、この化合物半導体の応用研究はまだ基礎的段階にある。最大の問題点は単結晶育成がむずかしいことである。

本報告では、 $CuInSe_2$ に関する実験結果を中心に、カルコパイライト型化合物半導体の単結晶育成と応用について、現状と問題点を概説する。また、この化合物半導体の将来性について私見を述べる。

2. 単結晶育成の現状と問題点

カルコパイライト型化合物の単結晶育成がむずかしい理由として次の点が挙げられる。

- ① Siや $A^III B^V$ は無論、 $A^II B^VI$ よりさらに結晶が“柔らかく”なるため、双晶発生や多結晶化が進行しやすい、
- ② この化合物には、せん垂鉛鉱型→カルコパイライト型変態があり、この際の異方的熱膨張のため結晶に細かなクラックが入りやすい、
- ③ 化学量論組成の制御が必要であるなど。

これらの問題を解決するため、いろいろな結晶育成の試みがなされてきた。表1はその例で、 ABC_2 化合物に属する $AgGaX_2$ ($X=Se, S$) および $CuInX_2$ ($X=Se, S$) の研究状況を示す。これらは最近最も結晶研究の盛んな物質であり、 $AgGaX_2$ は光非線形、また $CuInX_2$ は光電変換(太陽電池)デバイスの実現をめざし研究開発が進んでいる。

たて型ブリッジマン法による $AgGaX_2$ の結晶成長に関して進歩のあとをうかがうことができるが、大形で良質な単結晶を得ることは依然としてむずかしい状況にある。

3. $CuInSe_2$ の単結晶育成と近赤外光受光器への応用

$CuInSe_2$ は、1.04 eVのバンドギャップをもつ直接遷移型のカルコパイライト型化合物半導体である。格子定数比 c/a は2.008である。融点は約990℃、変態点は810℃である。

ここでは、特性測定およびダイオード作製に必要な単結晶を得るためいくつかの方法を試みるとともに、近赤外光受光器への応用について検討した結果を述べる。

3. 1 単結晶育成

3. 1. 1 I_2 による化学輸送法

内径10mm, 長さ10cmの石英アンプルに予め合成した $CuInSe_2$ 多結晶粉末1gとよう度 I_2 を入れ, 10^{-5} Torrの真空で封じる。 I_2 の量は $10\text{mg}/\text{cc}$ とした。このアンプルを温度勾配をもつ炉中に置き一定時間保持する。成長時間を7日, 反応部温度を約 960°C とし成長部温度を変えて育成した。成長部温度が約 850°C 以下で高温側から低温側への原料の輸送が観察された。成長部温度が $790\sim 850^\circ\text{C}$ のとき, 最大 $1\sim 2\text{mm}$ の板状結晶が得られた。優先成長面および方向はそれぞれ (112) と (221) であった。

3. 1. 2 InまたはSnを溶媒とする溶液成長法

$CuInSe_2$ 多結晶10モル%を含むInまたはSnを石英アンプル中に入れ真空封じする。アンプルを昇温加熱し液相温度のほぼ 50°C 上の温度に保持したのち, 約 $6^\circ\text{C}/\text{h}$ で降温する。アンプルの長さ方向に温度勾配をもたせ, 融液部は炉の低温部ですべてのガスがその部分に凝縮するようにした。成長後徐冷し 20°C でアンプルを炉からとり出して傾斜し不用のInを除き, 更に室温で濃硝酸で残りのInを除去した。その結果, 長さ $5\sim 10\text{mm}$ の斜状結晶群が得られた。Sn浴についても結果は同様であった。また, この方法による結晶には微量の溶媒金属が含まれること, またIn(またはSn)- $CuInSe_2$ 準二元系が複雑な相関係を示すこと, が明らかとなった。

3. 1. 3 たて型ブリッジマン法

化学量論組成のCu, InおよびSeまたは予め合成してある $CuInSe_2$ を含む石英アンプルを, 1050°C に保持融解したのち, $0.2, 1, 2, 10\text{mm}/\text{h}$ の速度で, 融点近傍で $20\sim 25^\circ\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配をもつ炉中を引下げた。 $10\text{mm}/\text{h}$ を除く他の引下げ速度で, 数個の結晶を含むインゴットが得られた。成長結晶は, ボイドやクラックを多数含んでいた。クラック発生数は, 引下げ速度には無関係であった。たて型の炉構成では, アンプルと融液の接触面積が大きく, 自由凝固面が少ないので, 結晶変態に起因するクラック発生がより顕著となるためと思われる。

3. 1. 4 横型温度勾配凝固法

Cu, In, Seまたは予め合成した $CuInSe_2$ を入れた石英アンプルを温度勾配をもつ炉内に置き徐冷する方法である。この方法によって, 1cm^3 以上の大きさでボイドやクラックフリーの単結晶を育成できた。

まず, 最高保持温度を 1090°C とし, 固液界面近傍における温度勾配を, $4, 5, 6,$ および $10.5^\circ\text{C}/\text{cm}$ として結晶寸法に与える温度勾配の影響を調べた。冷却速度は約 $1.5^\circ\text{C}/\text{h}$ とした。その結果, 温度勾配が $5^\circ\text{C}/\text{cm}$ のとき, $2.5 \times 1.0 \times 0.5\text{cm}^3$ の大きさで, 金属顕微鏡でボイドやクラックの観察されない単結晶が得られた。 $10.5^\circ\text{C}/\text{cm}$ では, 単結晶寸法はやや減少するとともに結晶端部にボイドが多数含まれていた。

配合組成中の過剰Se濃度は, 結晶内のクラック発生防止に多大な効果があることを見出した。化学量論組成のSe量の $0, 5, 10, 20, 30$ 重量%Seを過剰に加えた場合のクラック, ボイド発生状況との相関を調べた。その結果, 10 および 20 重量%Seを過剰に加えた融液から成長させることにより, クラックやボイドフリーの単結晶が得られた。前記, 温度勾配の結晶寸法へ与える影響は, Seを 10 重量%過剰に加えた場合の結果である。化学量論組成から育成した場合には, 結晶中に数多くのボイドやクラックを含んでいた。 5% では, 過剰Seの効果が顕著となるがクラックは存在した。一方 30% 加えると, Se浴中での溶液成長に近づき板状または針状結晶が成長した。

次に融液とアンプルの接触面積であるが, 横型にして好結果を生んだもう一つの理由がここにある。この結晶の変態点での異方的熱膨張, さらにstray結晶の発生を避

ける、アンブルとの熱膨張係数差によって生ずる熱応力を緩和する、といった点から、この結晶の場合、接触面積を少くし自由凝固面が多い横型で、self-freezingさせる方がよいと考えられる。また冷却速度については、1.5~6℃/hの範囲では差がなかった。

以上、CuInSe₂では、たて型よりも横型の構成で、また配合組成は化学量論組成よりもSeを10~20重量%過剰に加えることにより、クラックやボイドフリーで結晶寸法も大きい単結晶を育成できることを示した。上記横型温度勾配凝固法で得られるインゴットは、その先端部は多結晶であり、尾部にはボイド、インクルージョンを多く含む。その中間の領域に1~数個の結晶が存在する。頭部で多結晶となるのは、CuInSe₂多結晶とともに過剰に加えたSeが単一核の発生、成長を妨げるためである。そこで、CuInSe₂多結晶(結晶成長部)と過剰Se(蒸気圧制御部)とを分離した。このアンブル内構成において、過剰Se側の温度を850℃としたときに、単結晶領域がやや拡大し、(3~5)×(0.5~1)×0.5cm³の単結晶が得られた。

得られた結晶の先端部および終端部から切り出した{111}ウエーハのエッチピット密度を調べた。その結果、5×10⁵~1×10⁷個/cm²であった。

3.2 ダイオード作製と基礎特性評価

3.2.1 CuInSe₂単結晶の光学特性

横型温度勾配法で育成した単結晶の室温での反射率と吸収係数を測定した結果を図3に示す。化学量論組成で育成したp型単結晶(比抵抗 $\rho = 15 \Omega \cdot \text{cm}$, キャリア濃度 $\sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)の反射率を図3(a)に示す。約1.4 μm 以上の長波長側で約42%の一定値となる。10%Se過剰で育成した結晶の反射率(b)は(a)に比べて1.3~1.5 μm の領域でおおよそ5%小さい。

基礎吸収端近傍の吸収係数 α の波長依存性を(a'), (b')で示した。入射光エネルギーが0.9 eV付近で α^2 はフォトンエネルギーに対して直線状に変化する。吸収係数の直線領域を外挿することによりバンドギャップを求めると、化学量論組成の場合 $E_g \simeq 0.95 \text{ eV}$, 10%Se過剰の場合、 $E_g \simeq 0.87 \text{ eV}$ となる。過剰Seは、育成単結晶の品質に影響を与える他、バンドギャップを低エネルギー側にシフトさせることがわかった。

3.2.2 ホモダイオード

ダイオードは、p型基板へInショットをのせ500℃前後で10分間加熱し合金化したのち、余分のInを除去し鏡面研磨したもので、電極としてn層側にはIn-Sn, p層側にはAuの半透明膜を蒸着により形成した。

得られたダイオードの開放端電圧を2つの試料(PN1, PN4)について、1.1~1.5 μm で調べた結果を図4に示した。測定温度は室温である。

- ① 1.2および1.3 μm 近傍に極大をもち、これ迄外部機関によって報告されたダイオードと比較すると、1.3 μm に極大をもつこと、したがって応答する波長がより長波長までのびていることが本ダイオードの特徴である。
- ② PN1の試料についてGeの光起電力型受光器と開放端電圧の比較をした結果が図5である。測定には1.32 μm のYAGレーザーを用いた。この波長ではGeと比較し、そん色のないものが得られた。

3.2.3 ヘテロダイオード⁽²⁾

p型CuInSe₂上に、層状半導体であるn型InSe膜を形成しヘテロダイオードを作製した。InSe膜はフラッシュ蒸着法により作製した。基板温度は300℃で、その後420℃, 10時間の加熱により、<100>に配向したn型、比抵抗 $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度のInSe単相結晶膜を得た。

InSe膜のバンドギャップは、1.18eV付近であるが、その近赤外領域での吸収特性はバルクInSeのように顕著な構造を示さず、長波長側に大きなテイルをもっていた。

作製したn-InSe/p-CuInSe₂ヘテロダイオードの素子構造を図6に示す。表面でのリーク電流を防ぐ目的と表面保護のため、p型CuInSe₂表面をSiO₂スパッタ膜(約2000Å厚)でコートした。入射光はn層側より照射し、平均の受光面積は約1×0.5mm²である。

作製したヘテロダイオード素子のI-V特性を図7に示した。1Vの逆バイアスで暗電流は200μA/cm²であり、SiO₂膜が、CuInSe₂表面のリークを防ぎ暗電流の減少に対して有効に働いたことがわかる。順方向特性は、0~0.6Vの小バイアス領域で、 $I = I_{0e} \times p(qV/nkT)$ に従い、nは2.0~2.5であった。0.5Vでの順逆比は約140である。n-InSe/p-CuInSe₂ヘテロダイオードでは、一般にシャープなブレークダウンは観測されず2V付近からソフトブレークダウンを示した。

ヘテロダイオード素子の近赤外での光応答スペクトルを図8にプロットした。図において、量子効率の値は反射補正をしていない。測定は零バイアス下で行った。p型CuInSe₂基板としてSe過剰組成で育成した結晶を使用した。光応答波長は1.0~1.3μmである。1.1~1.25μmで量子効率18%が得られた。長波長側のスペクトルは、p型基板の吸収特性を反映しており、短波長側はn層のInSe結晶膜の透過特性で制限されている。1.1~1.25μm帯のフラットな領域はヘテロ型受光器特有のものである。ダイオードの順方向特性とInSe膜の1μm近傍での透過特性の改善により、量子効率の向上が期待できる。

以上、バルクCuInSe₂単結晶を用いたホモおよびヘテロダイオードを作製し、受光器としての基礎特性を調べた。ダイオードは、0.9~1.35μmの波長領域で高検出効率を示した。したがって、波長1.0~1.3μm帯では、Siに比べると有利であり長波長帯光ファイバ伝送に適している。この波長領域では、現在Ge、A^{III}B^V固溶体が対象となっているが、CuInSe₂を用いた受光素子も代替案となり得ると考えられる。

4. おわりに

表2は、カルコパイライト型3元化合物半導体において応用上注目される現象・効果を示す。この化合物半導体は実用面からみても興味深い材料対象であることがわかる。また、3.でCuInSe₂はGeと比べ、そんな色のない近赤外受光器用材料となりうるものが明らかとなった。しかし、カルコパイライト型化合物半導体は、材料特性上、①Si、A^{III}B^Vに比べると、実用材料として不利な点が多い、また②電子デバイスよりも光デバイスに適する、などを考慮する必要がある。したがって、今後この化合物半導体における材料開発は、

- ① 高効率非線形光学デバイス、
- ② 可視発光デバイス(レーザ、高効率発光ダイオード)、
- ③ 高熱安定性・高効率・低コスト多結晶薄膜太陽電池、

の実現をめざす方向に向けられるのが、この物質をいかすことになると考えられる。

そのため、いくつかの基本的技術課題を解決することが重要である。まず、変態点以下の温度で成長可能であり、大形・円形・長尺単結晶を成長できる実用的な技術の開発が挑戦的に進められる必要がある。またこの物質の将来は、欠陥制御、組成制御の成否にまかされているといっても過言ではないし、SiやA^{III}B^V結晶上へのヘテロエピタキシー薄膜形成技術の開発もデバイス作製上必須であり、それらの技術確立が進められる必要がある。

最後に、CuInSe₂ダイオードの作製、評価を行った安東孝止博士に深謝します。

(参考文献)

・全体的に、寺西、NHK技研月報、341(1974)；磯村、応用物理43(1974)1184；松波、固体物理4(1969)343；J. L. Shayら、Ternary Chalcopyrite Semiconductors (Pergamon Press, 1975)
 (1)A. L. Rivera, Prog. Crystal Growth and Charac. 10の裏表紙図を参考にした。(2)K. Andoら、Thin Solid Films, 76(1981)141。(3)R. K. Routeら、J. Cryst. Growth 24/25(1974)390。(4)G. W. Iseler, J. Cryst. Growth 41(1977)146。(5)P. Korczakら、J. Cryst. Growth 24/25(1974)386。(6)H. H. Matthesら、Appl. Phys. Lett. 26(1975)237。(7)R. K. Routeら、J. Cryst. Growth 29(1975)125。(8)D. Frihlichら、Phys. Stat. Sol. (b)114(1982)553。(9)P. Milioratorら、J. Appl. Phys. 46(1975)1777。(10)B. Tellら、J. Appl. Phys. 48(1977)2477。(11)T. Irieら、Jpn. J. Appl. Phys. 18(1979)1303。(12)K. J. Bachmannら、Appl. Phys. Lett. 44(1984)407。(13)I. Shihら、J. Cryst. Growth 70(1984)411。(14)H. J. Hsuら、Electron Lett. 20(1984)376。(15)増本ら、'86年春季応物講演会4P C7。

表2. カルコパイライト型化合物半導体において注目される現象・効果

現象・効果	対象デバイス例	物質例
発光	・レーザー ・発光ダイオード	CuGaS ₂ CuAlS ₂ CdSnP ₂ ZnSiP ₂
非線形光学効果	・高効率波長変換 ・スイッチ	CdGeAs ₂ AgGaSe ₂ AgGaSe ₂
光電変換	・太陽電池 ・受器	CuInSe ₂ CuInS ₂
偏極性	・偏極電線源	CdSiAs ₂
高電子移動度	・IC ・FET ・高周波デバイス	CdSnAs ₂

表1. AgGaX₂, CuInX₂(X=Se, S)の単結晶の研究状況

	研究機関(発表年)	育成方法	育成条件	単結晶寸法
AgGaSe ₂	スタンフォード大(1974) (3)	たて型ブリッジマン法	・多結晶合成(2mm/h)と育成(0.7mm/h) ・温度勾配40℃/cm ・石英管内壁カーボンコート	13mmφ×30mm (マイクログイン含)
	MIT(1977) (4)	種付けたて型ブリッジマン法	・~25℃/cm ・引下げ速度~1cm/d ・種(/C軸, 5-6mmφ×25mm) ・カーボン多層コート	15mmφ×70mm
AgGaSe ₂	AEGテレフンケン(1974) (5)	LEC法	・B ₂ O ₃ 使用 ・1気圧, N ₂ ガスフロー ・種(/C軸) ・引上速度2-10mm/d ・回転速度10-30rpm	15mmφ×40mm (クラック含)
	(1975) (6)	たて型ブリッジマン法	・出発原料Ag ₂ S/Ga ₂ S ₃ ・2重アンブル使用 ・合成と育成(40℃/cm 5-6mm-d)分割 ・1wt.%Ag ₂ S過剰	~0.5cm ²
	スタンフォード大(1975) (7)	たて型ブリッジマン法	・合成(Ag/GaとS分離, S450℃, 8h)精製 ・50℃/cm, 0.5mm/h ・ルツボ(1°テーパ: キャピラリー: カーボン15層コート)	11mmφ×50mm
CuInSe ₂	ドルトムント大(1982) (8)	たて型ブリッジマン法	・合成(Ag/GaとS分離 S1~2気圧) ・種付け(/C軸) ・カーボンコート	15mmφ×50mm
	AT&TBL(1975) (9)	一方向性凝固法	・出発原料: 元素化学量組成 ・2℃/h	
	(1977) (10)	ゾーン融解法	・ゾーン(~1015℃, ~60℃/cm)3回通過 ・~1mm/h	
	東理大(1979) (11)	徐冷法	・10℃/h ・融液組成による様型制御	12×4×1.5mm ³
	ノースカロライナ大(1984) (12)	一方向性凝固法	・PBNルツボ ・Se制御(0≤p≤0.5気圧)	~20×10×5mm ³ (クラック含)
マッギル大(1984) (13)	一方向性凝固法	・4~6℃/h	10×5×3mm ³	
CuInS ₂	ツンファ大(1984) (14)	移動ヒータ法	・In溶媒(~0.8cm 800℃, 40℃/cm) ・3~4mm/d	14mmφ

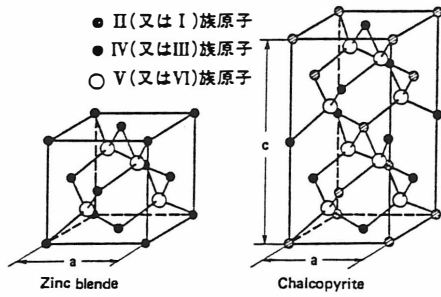


図1 Zinc blende 型およびchalcopyrite型結晶構造

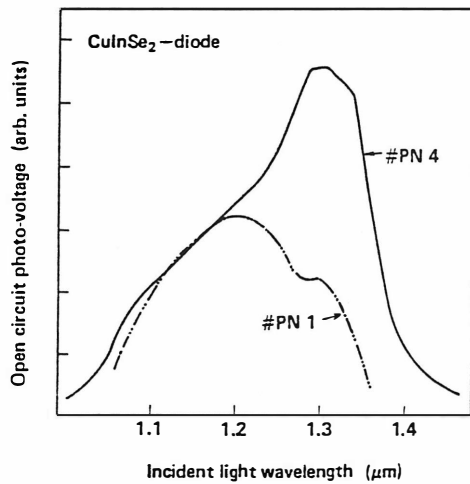


図2
カルコパイライト型
3元化合物半導体
(斜線部)

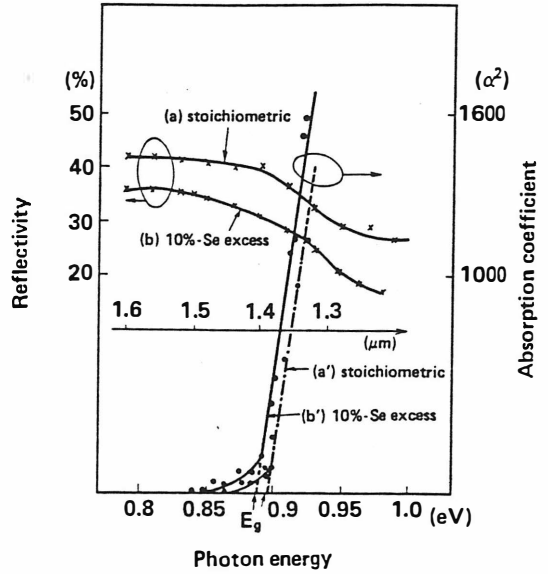
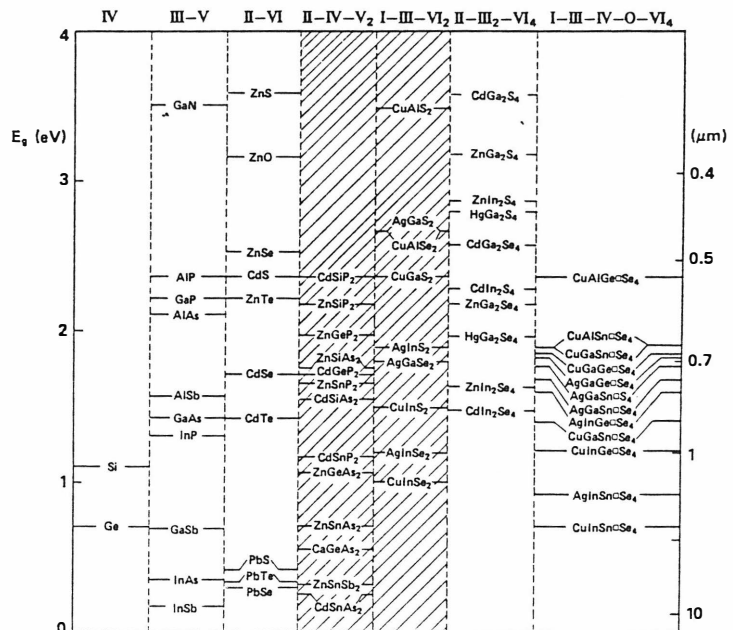


図3 p-CuInSe₂の反射率および吸収係数

図4 p-CuInSe₂:Inの

開放端光起電圧の波長依存

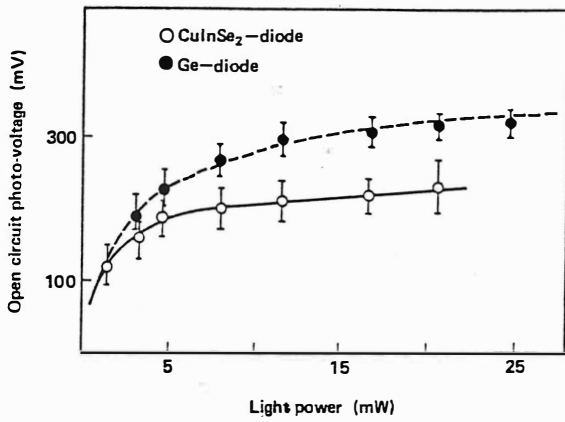


図5 開放端光起電圧の光出力依存
(1.32 μ m波長)

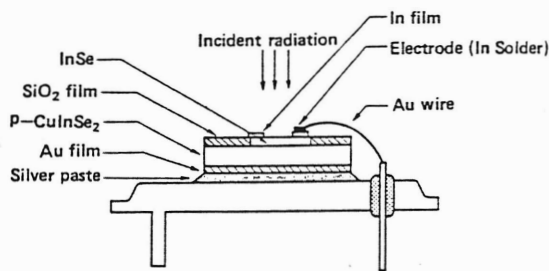


図6 n-InSe/p-CuInSe₂
フォトダイオードの構造

図7 n-InSe/p-CuInSe₂
ダイオードの I - V 特性
(300K)

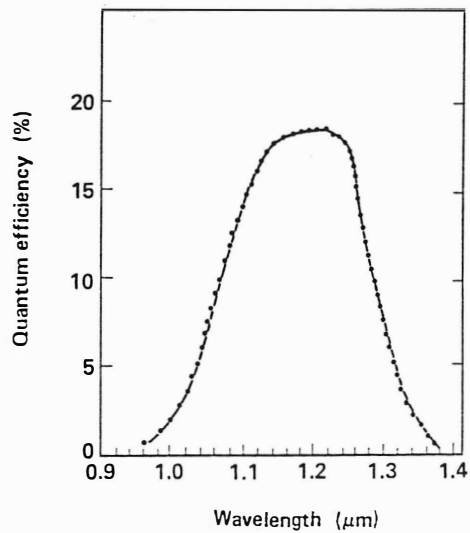
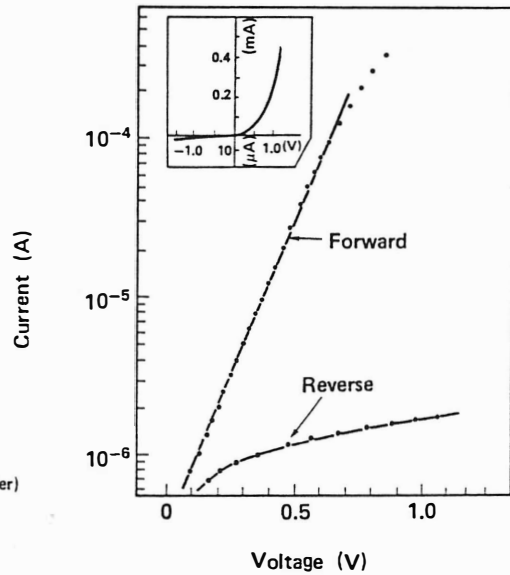


図8

n-InSe/p-CuInSe₂
ダイオードの光感度スペクトル