

間接遷移型半導体と直接遷移型半導体に関する一考察

- 半導体遷移型の新しい解釈 -

高田 育紀

A Reconsideration on the Indirect and the Direct Semiconductors

- New Interpretations of the Transition Type of Semiconductors -

Ikunori Takata

Indirect semiconductors are said that they have two kinds of energy gaps (E_g , E_{g0}) and don't emit bright light. However, porous silicon or GaP crystal are able to emit light obviously. Also, the junction detector of the particle energy in a huge accelerator uses much larger E_g for the pair-generation energy than indirect semiconductors' or direct semiconductors' E_{g0} . In this report, the author would review these contradictions and characteristics of both semiconductor types and propose a new interpretation that could solve them.

キーワード：間接遷移型半導体, 直接遷移型半導体, エネルギーギャップ, ドリフト移動度, 有効質量, 原子半径.

Keywords: indirect semiconductors, direct semiconductor, energy gaps, drift mobility, effective mass, atom radius.

1. 今更ながらの疑問

● 間接遷移型半導体の発光現象:

間接遷移型半導体でも特定の操作を加えると強く発光する。例えば、陽極化成で形成した多孔質シリコン (porous silicon) [†] は、単に電流を流すだけで赤色からオレンジ色に発光するし ^{††}、蒸気圧制御温度法で成長させた高品位の GaP 結晶は純緑色高輝度 LED として実用化された。

● E_g , E_{g0} , $> E_{g0}$ のエネルギーギャップ:

高エネルギー加速器等で粒子エネルギーの観測に用いられる半導体接合検出器 (junction detector) が想定している正孔-自由電子の対発生エネルギー値 $E'_{g0}(s.j.d.)$ は、間接遷移型半導体や直接遷移型半導体の E_{g0} 値よりも大幅に大きい。

● III-V 化合物や II-VI 化合物が形成する共有結合?:

IV 族元素は周囲 4ヶの原子との共有結合に因って結晶化しているが、III-V 化合物や II-VI 化合物はどのような形で結合しているのだろうか?

● ドリフト移動度の決定機構:

ドリフト移動度を統合的に説明し得る理論はないようだが、各半導体での正孔と自由電子の値は

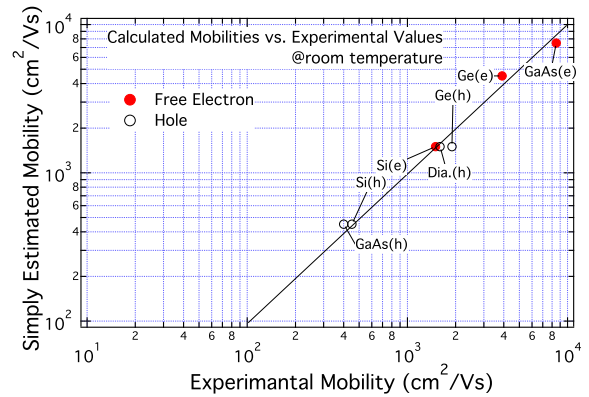


Fig. 1. ドリフト移動度の測定値と各軌道形態の有効質量から予想した予想値 (Si の μ_e/m_e^* 比を基準).

Table 1. ドリフト移動度の測定値 (単位: cm^2/Vs).

単結晶	自由電子 (μ_e)	正孔 (μ_h)
3C-SiC	800	40
4H-SiC	800/680	100
6H-SiC	80/400	90
GaN	1,000	10
Si	1,500	450
Ge	3,900	1,900
GaAs	8,500	400
Diamond	2,200*	1,600

4H-SiC, 6H-SiC は ($\parallel c$ 軸値/ $\perp c$ 軸値) を示す.

* 電気学会員

IEEJ member

[†] 多孔質と呼ばれているが孔は空いておらず、シリコン結晶の骨格を維持している $2 \sim 3 \text{nm}$ の球状構造の集合体である。

^{††} 紫外光を照射すると、緑色や青色を発光させることも出来る。

Fig.1 に示すような簡単な関係が存在している ^{†††}。
本報告では、これらの問題の解決案を提起したい。

^{†††} 縦軸は 5 節 “間接型半導体と直接型半導体の諸特性” 参照。

2. IV 族半導体の結晶構造 (共有結合)

シリコンやゲルマニウムの結晶は Fig.2 のように表されているが、Fig.3 に示すように平面上に並んだジグザク状連鎖群が直交する状況にある (立方晶)。Fig.4 は、縦横の平面が交差する箇所の原子配置である。

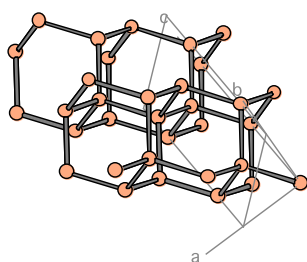


Fig. 2. シリコン結晶の格子点と結合方向.
(Si 原子は 20%縮小表示. 実際には接触し合っている)

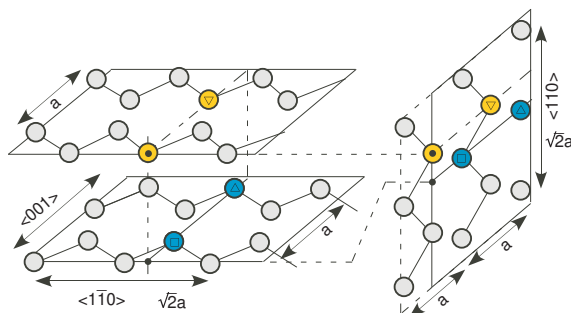


Fig. 3. シリコン格子の 1 次元連鎖群による構成.

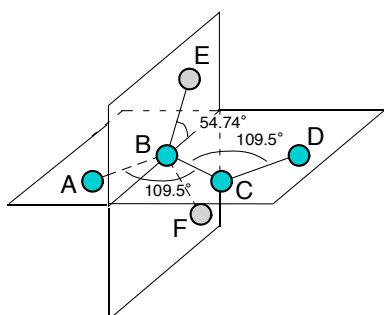


Fig. 4. シリコン原子の 1 次元連鎖単位.

3. 正孔と自由電子の電子軌道:A,B,C 形, ...

2 けたの原子の間の共有結合は、Fig.5 に示すように、それぞれ 1 けたの電子が両原子の最外殻軌道に渡って巡る状態であると、著者は考える。そうすると、周回振動数 ν が $1/2$ になるのに応じて電子軌道を周回するエネルギー $h\nu$ が半分になって、結晶全体のエネルギーも大きく減少する。化学結合で最も強力な共有結合の結合力はこうして説明できよう。

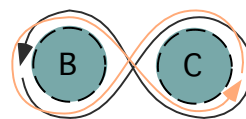


Fig. 5. 2 けたの原子間の共有結合状態 (A 形).

そして、例えば Fig.4 の原子 B を例にとれば、その周りの原子 A, C, E, F とそれぞれ共有結合するのだが、その内の 1 けたの結合が切れると、結合に与っていた電子はそれぞれ 1 原子を周回する (結合前の) 状態に戻る。この電子の片方が取り除かれた状態が“正孔”で、逆に片方の原子を周回する不對電子が 2 けたに成った状況が“自由電子”であると、著者は提起した^{(1), (2)}。

さて、Fig.6 に示す 9 けたの原子群を単位として、Fig.2 の結晶構造を組み立てることが出来る。この原子群の中には、Fig.7-(i) に示すような、6 けたの原子を巡る実線と破線の 2 けたの軌道が想定できる[†]。著者は、この実線と破線を交互に巡る電子軌道が存在し得て、それによって Fig.5 の 2 けたの原子を巡る軌道に相応した、原子群間での電子軌道の共有状態が生じ得ると予想する。さらに、それぞれ原子群の対における不對電子軌道の過不足が自由電子や正孔に当たることになる。このような量子力学が否定する電子軌道の考え方が前述の問題解決の鍵になると、著者は考える。

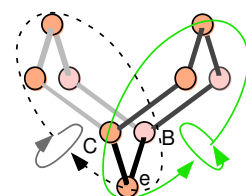


Fig. 6. 9 けたの原子群中の 2 けたの電子軌道 (B 形).

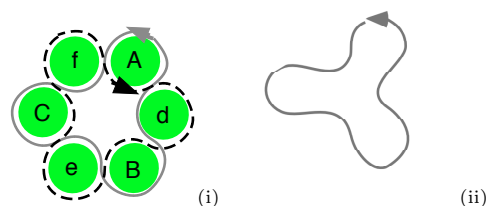


Fig. 7. 6 けたの原子環を巡る軌道 (B 形).

この新しい考え方では、正孔や自由電子の移動は、隣り合う原子 (群) の共有結合が切断されて、電子軌道の移動が (熱速度 v_{th} で) 起こり、その後、切断箇所が再び再結合されることが繰り返されて進行する。電子の周回エネルギー $h\nu$ は、周回長に反比例する (式 1)。

[†] この実線を抜き出したのが Fig.7-(ii) である。Fig.6 の原子群はベンゼン環と同じ結合状態と見なせよう。

Table 3. 間接遷移型半導体での実効的なエネルギーギャップ E_g の試算 (エネルギー単位:eV).

1	半導体	Dia.	4H-SiC	3C-SiC	Si	AlP	GaP	AlAs	Ge	AlSb
2	$E'_{g0}(s.j.d.)$	13	7.8	7.8	3.66	(4.3)	(3.4)	(3.2)	2.96	(2.2)
3	$E_{g0}(meas.)$	7.4	(6)	6	3.5	4.3	2.9	3.2	0.85	2.2
4	$E_{up.M} = E'_{g0}/2$	6.5	3.9	3.9	1.83	2.15	1.7	1.6	1.48	1.1
5	高 energy 時対発生形	A	A	A	A	A'	A'	A'	A	A'
6	対発生形 [E_{g0} :電子+正孔]	A+B	B+A	B+A	A+A	(A+A)	(A+A)	(A+A)	B+B	(A+A)
7	$E_{g0}(calc.)$	8.67	(5.2)	5.2	3.66	—	—	—	0.99	—
8	$E_{g0}(calc.)/E_{g0}(meas.)$	1.17	(0.87)	0.87	0.96	—	—	—	1.16	—
9	対発生形 [E_g :電子+正孔]	B+B	B+A	B+B	B+B	B+A	B+A	B+A	C+B	B+A
10	$(E_{up.e} + E_{up.h})/E_{up.M}$	$\frac{1}{3} + \frac{1}{3}$	$\frac{1}{3} + 1$	$\frac{1}{3} + \frac{1}{3}$	$\frac{1}{3} + \frac{1}{3}$	$\frac{1}{3} + 1$	$\frac{1}{3} + 1$	$\frac{1}{3} + 1$	$\frac{1}{9} + \frac{1}{3}$	$\frac{1}{3} + 1$
11	$E_g(calc.)$	4.3	5.2	2.6	1.22	2.87	2.3	2.1	0.65	1.5
12	$E_g(meas.)$	5.5	3.3	2.2	1.1	2.45	2.23	2.1	0.66	1.6
13	$E_g(calc.)/E_g(meas.)$	0.79	1.58	1.18	1.11	1.17	1.03	1.02	1.0	0.92
14	$r_{ave.} (pm)$	77	97	97	117	118	118	122	122	131
15	$E_{up.M}(calc.)$	4.23	2.66	2.66	1.83	1.80	1.80	1.68	1.68	1.46
16	$E_{up.M}(calc.)/(E'_{g0}/2)$	0.65	0.68	0.68	1	0.84	1.05	1.05	1.14	1.33
17	$\mu_e (cm^2/Vs)$	(2, 200)	800	800	1,500	60	110	200	3,800	200
18	$\mu_h (cm^2/Vs)$	1,600	100	40	450	450	75	100	1,900	400
19	伝導形態 [電子/正孔]	(B)/B	B'/a	B'/a	B/A	a/A	a/a	a/a	C/B	a/A

*: Dia.'s μ_e, μ_h : TOF 測定値. 産総研 試作結晶の Hall 測定値は $\mu_e = 660cm^2/Vs$. この値を採用すると伝導形態は A/B となる.

また、周回エネルギーは、有効質量 m^* と周回速度 v_c を用いて、 $m^*v_c^2$ と表されて (式 2)、 v_c はどの軌道形態でも変わらないので m^* は周回長に反比例する。

$$E = h\nu = h \frac{v_{or}}{\text{周回長}} \dots\dots\dots (1)$$

$$E = m^*v_{or}^2 \dots\dots\dots (2)$$

m^* : 有効質量, v_{or} : 軌道周回速度.

このため、それぞれの軌道形態での有効質量 m^* は次のようになる⁽¹⁾。

1. A 形: 原子 1ヶを周回する軌道 ($m_A^* = m_0$).
2. B 形: 原子 6ヶの周回軌道 ($m_B^* = m_0/3$).
3. C 形: 原子 18ヶの周回軌道 ($m_C^* = m_0/9$).
4. D 形, E 形, ...: 原子 n ヶを周回する軌道 ($m_X^* = 2m_0/n, n=30, 42, 54, \dots$).

そして、ドリフト移動 μ は (3 式) と表されて、運動量緩和時間 τ_m は多くの材料でほぼ一定で $\approx 2 \times 10^{-13}s$ 程度であることが経験的に知られているので、有効質量 m^* に反比例すると見なし得る (q は電気素量)。

$$\mu = \frac{q\tau_m}{m^*} \dots\dots\dots (3)$$

すると、主な半導体の自由電子と正孔の電子軌道形態を Table 2 のように見積もれよう。B' は本来の B 形形態が現れ難い状況で、a は共有結合がさらに形成され難いために A 形形態でさえ取り難い状況を示す。この表には、シリコンの自由電子の μ_e を (A 形のドリフト移動度 μ_A と見なし) 基準にした各半導体の μ_e や μ_h との比率も示している。B 形は 3 倍、C 形は 9 倍になる原則と一致する傾向が認められる。

Table 2. 自由電子と正孔の周回軌道形態の予想.

単結晶	μ_e/μ_A	μ_h/μ_A	自由電子	正孔
3C-SiC	1.8	0.09	B'	a
4H-SiC	1.8	0.22	B'	a
6H-SiC	0.89	0.20	A	a
GaN	2.2	0.02	B'	-
Si	3.3	1	B	A
Ge	8.7	4.2	C	B
GaAs	19	0.89	D	A
Diamond	(4.9)	3.6	(B)	B

4H-SiC, 6H-SiC の μ_e/μ_A は、 μ_e 大の方向を示す.

4. 3種のenergy gap: $E'_{g0}(s.j.d.), E_{g0}, E_g$

Table 3 に、主な間接遷移型半導体の諸特性を示す。2 行目 $E'_{g0}(s.j.d.)$ [†], 3 行目 $E_{g0}(meas.)$ ^{††}, 12 行目 $E_g(meas.)$ は 3 種類の E_g 値の測定値である。Table 4 には、主な直接遷移型半導体の諸特性を示す。半導体接合検出器が用いている対発生エネルギー値 $E'_{g0}(s.j.d.)$ は E_{g0} よりもかなり大きいものが存在する。

エネルギーギャップ E_g は、Fig.8 に示すように^{†††}、正孔と自由電子の不對電子の軌道エネルギー ($E_{or.h}, E_{or.e}$) の和に当たり (式 4)、結晶中の不對電子軌道の

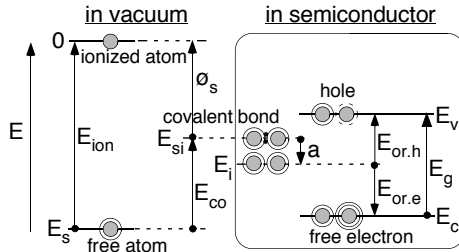
[†] () 内は著者の予想値である。 $E'_{g0}(s.j.d.)$ は、原子番号が小さい場合は E_{g0} と差が大きく、増えると $E'_{g0}(s.j.d.) \approx E_{g0}$ の傾向が窺えるので、Si 以上では E_{g0} と同じ値とした。

^{††} E_{g0} は直接遷移 ($k=0$) での E_g という意味で用いている。

^{†††} E_{co} は“凝集エネルギー”と呼ばれ、固体物質が個々の孤立原子 (ガス原子) になる際に吸収される (原子 1ヶ当たりの) エネルギーの測定値である (Si:4.6eV, Ge:3.9eV)。

Table 4. 直接遷移型半導体での正孔-自由電子対発生時の軌道形態の予想 (エネルギー単位:eV)

1	半導体	GaN	InN	GaAs	InP	GaSb	InAs	InSb
2	$E'_{g0}(s.j.d.)$	8.9	(1.9 × 3)	4.3	(1.35 × 3)	(0.67 × 3)	(0.36)	(0.17)
3	$E_{g0}(meas.)$	3.4	1.9	1.43	1.35	0.67	0.36	0.17
4	$E_{up.M} = E'_{g0}/2$	4.45	2.85	2.15	2.0	1.0	0.18	0.085
5	高 energy 時 対発生形	A	A	A	A	A	C	D
6	高 energy 時 軌道長比 $[R_{rate}]$	1	1	1	1	1	9	15
7	対発生時の軌道形態	B	B	B	B	B	C	D
8	$r_{ave.} (pm)$	98	107	122	127	131	131	140
9	$E_{up.M} (calc.)$	2.57	2.15	1.66	1.53	1.44	0.16	0.08
10	$E_{up.M} (calc.)/(E'_{g0}/2)$	0.58	0.75	0.77	0.75	1.43	0.89	0.99
11	$\mu_e (cm^2/Vs)$	1,200	2,000	9,000	5,400	4,000	40,000	78,000
12	$\mu_h (cm^2/Vs)$	10	—	400	200	<200	500	850
13	伝導形態 [電子/正孔]	B'/ -	C/ -	D/b	C/b'	C/b'	O/b	≈Z/B'

Fig. 8. 正孔, 自由電子の軌道 energy と E_g [Fig.4⁽¹⁾].

エネルギー E'_{up} 2ヶ分と見なせよう (式4)^{††††(1)}。この E'_{up} は、共有結合を構成する前^{†5}の電子軌道エネルギー E_{up} の4/5程度であろうと期待できる^{†6}(式5)

$$E_g = E'_{g0}(s.j.d.) = -E_{or.e} + E_{or.h} \dots \dots (4)$$

$$\approx -2E'_{up} \approx -2\left(\frac{4}{5}E_{up}\right) \dots \dots \dots (5)$$

E_{up} : 対電子の軌道エネルギー (負値)。

そうすれば、先節のような A 形, B 形, C 形, ... のような多様な軌道形態が存在するならば、同じ半導体においても有効質量 m^* が異なる状況が出現して、複数のエネルギーギャップ値が現れると予想できる。

5. 間接型半導体と直接型半導体の諸特性

さて、下記の項目 (I.)~(VI.) を原則にすれば、各種半導体のエネルギーギャップ $E'_{g0}(s.j.d.)$, E_{g0} , E_g やドリフト移動度 μ_h , μ_e をかなり上手く説明できる。

I. 高エネルギー下では、間接遷移型, 直接遷移型半導体とも、A 形同士の正孔-自由電子による対発生だけを引き起こす ($E'_{g0}(s.j.d.)$ の決定)。

^{††††} 自由電子の2ヶの対電子の間に相互作用が無い場合。

^{†5} それは、共有結合が解消された状況とも言える。

^{†6} 同じ正電荷に対する電子数が4ヶから5ヶに増えるので、結晶中の周りの原子からのクーロン力が働かないとすれば、クーロン力による影響は4/5になろう。

Table 5. 各種半導体での電荷担体軌道の組合せ。

	Dia.	Si	Ge	GaAs	InSb
dir./indir.	indir.	indir.	indir.	dir.	dir.
$E'_{g0}(s.j.d.)$	A+A	A+A	A+A	A+A	(D+D)
E_{g0}	A+B	A+A	B+B	B+B	D+D
E_g	B+B	B+B	C+B	—	—
μ_e/μ_h	(B)/B	B/A	C/B	D/A	Z/A

(InSb の Z は、A 形... 等の軌道形態に当てはめ難い)

(A+A) 等は (自由電子形態+正孔形態) を示す。

II. $E'_{g0}(s.j.d.)$ の観測値を、不對電子軌道2ヶ分のエネルギーと見なす ($-E_{up} \approx E'_{g0}(s.j.d.)/2$)。

III. 通常エネルギー下では直接遷移型半導体は同形の正孔-自由電子が対発生する (E_{g0} の決定)。

IV. 間接遷移型半導体は、通常エネルギー下で軌道形態が異なる正孔と自由電子の対発生も可能で、その傾向は特に単一元素結晶で強い。その主要なエネルギー値が E_g である (E_g の決定)。

従来 E_{g0} とされてきたエネルギー値は、派生する中間段階の1つに過ぎない (E_{g0} の決定)。

V. 化合物半導体で、B 形同士の電子軌道形態の対発生が起こるものが直接遷移型半導体で、B-A 形の対発生になるのが間接遷移型半導体と区分できる。後者のドリフト移動度が小さい原因は、B 形対発生が困難である原因と同根である。

VI. ドリフト運動時の軌道形態は、対発生時の軌道形態と異なる形を取り得る (μ_e , μ_h の決定)。

“高 energy 時対発生形”, “対発生形 [電子+正孔]” や “対発生時の軌道形態”, “伝導形態 [電子/正孔]” 欄に、著者が予想する軌道形態を示している[†]。

どの半導体も、高エネルギー状態では A 形の自由電子と A 形の正孔が対発生形態する。ところが、通常エネルギーでの対発生/再結合モードは、基本的に自由電子と正孔が同形であるが、A 形よりも軌道長が長

[†] B' の' や小文字 b 等の用法は Table 2 に準じている。

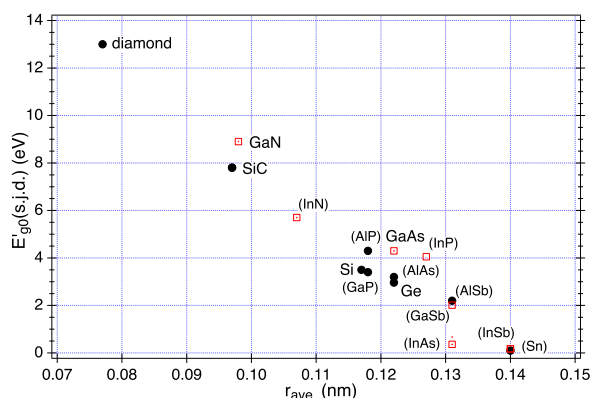


Fig. 9. $E'_{g0}(s.j.d.)$ の平均半径 $r_{ave.}$ 依存性.
(●:間接遷移型半導体, □:直接遷移型半導体, () 内は予想値)

い軌道形態同士でも起こり得る。さらに、間接遷移型半導体ではより広い範囲の組み合わせも起きる。例えば、シリコンやゲルマニウムという対称性の良い IV 族半導体では、正孔と自由電子の軌道形態が A-A, B-A, B-B, C-B, C-C 等の様々な組み合わせで再結合が起こり得ると、著者は予想する^{††}。加えて、ドリフト伝導形態については、自由電子と正孔の組み合わせの制限が緩くなる。Table 5 は、主な半導体の (自由電子, 正孔) の軌道形態の組み合わせである^{†††}。

Table 3 の 11 行目の $E_g(calc.)$ は、間接遷移型半導体のいわゆる E_g を自由電子と正孔の軌道エネルギーの和 ($E_{up.e} + E_{up.h}$) として求めた値である。13 行目に示すように、(4H-SiC の 1.6 倍を除いて) 実測値 $E_g(meas.)$ の 0.9~1.2 倍が得られたことは良い一致と言えよう。

なお、Table 3, Table 4 の $r_{ave.}$ は各半導体の構成原子の平均 (共有) 半径である。そして、 $E'_{g0}(s.j.d.)$ の測定値は、Fig.9 に示すように、平均半径 $r_{ave.}$ と共に単調に減少する。両表の $E_{up.M}(calc.)$ に示す対電子のエネルギーが、シリコンの $E_{up} = E'_{g0}/2$ と半径 r_{Si} を基準にして、(6 式) と表されることから、この結果は妥当と言えよう[†]。この式は、軌道角運動量 m^*vr が $h/2\pi$ に限られるので (式 7) クーロン力下の電子の周回半径 r と周回速度 v_{or} が反比例することと $E = m^*v_{or}^2$ (式 2) から導いた関係である^{††}。

$$E_{up.M} = \frac{E_{up.Si}}{R_{rate}} \left(\frac{r_{Si}}{r_{ave.M}} \right)^2 \dots\dots\dots (6)$$

$$m^*vr = \frac{h}{2\pi} \dots\dots\dots (7)$$

^{††} 基本の組み合わせが E_{g0} で、 E_g はより大きな軌道である。

^{†††} Fig.1 縦軸 “Estimated Mobility” は、この伝導形態に応じた m^* を用いた $\mu \propto 1/m^*$ の計算値である (Si の μ_e を基準)。

[†] 下付き M は半径の “平均” を意味している。

^{††} R_{rate} は基本的に 1 である。間接遷移型半導体の InAs と InSb だけが 1 と異なる (Table 4 の 6 行目参照)。

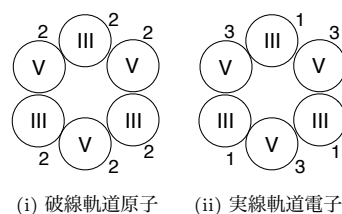


Fig. 10. III-V 族半導体の B 形軌道への供給電子数.

R_{rate} : 高エネルギー時の軌道長比率.

Table 3 の 16 行目と Table 4 の 10 行目に示す $E_{up.M}(calc.)/(E'_{g0}/2)$ 比が 0.6~1.4 であることは、新しい考え方が概ね妥当であることを裏付けていよう。

6. III-V 族と II-VI 族半導体の構成

半導体特性の出現には共役結合の連続領域が不可欠であると、著者は考えている。共有結合の基本は、一対の原子からそれぞれ 1 ケずつ供給された最外殻電子が両原子に共有されて成立する。そして、三次元結晶を構成する為には最低 4 ケの結合手が必要である。そうであれば、IV 族半導体以外の III-V 族半導体や II-VI 族半導体において、隣同士の原子がどのように均一な結合を構成するのであろうか。原子間で電子を完全に共有する状況では、例えば V 族原子から III 族原子に電子が供給されるので、必ず V 族電子は正に III 族原子は負に帯電する。そのようにイオン性を帯びるためには余分なエネルギーを要するので、典型的な共有結合は成立し得ない。

しかしながら、その余分なエネルギーは、B 形の共有電子軌道であれば A 形である場合よりも大幅に減少すると、著者は考える。例えば、V 族原子の電子軌道が III 族原子を周回する A 形軌道に丸ごと移るよりも、(元の軌道と部分的に重なる) より低エネルギーの B 形軌道に移る方が容易だからである。その結果、III-IV 族化合物結晶の任意の六員環において、Fig.10-(i) に示す各原子から 2 ケずつの電子が結合に関与する状況と、Fig.10-(ii) のように III 族原子は 1 ケ、V 族原子は 3 ケの電子が関与する状況が重なって安定になろう^{†††}。

このイオン性の出現は II-VI 族化合物では一層著しくなっており、A 形共有結合では 2 個の正イオン原子と負イオン原子が隣り合うことになる。そのような状況では、共有結合を行い得ないであろうと著者は予想する。さらに、例えば III-V 族化合物の A 形共有結合では、V 族原子が電子 2 ケを供給する III 族原子が定まる機

^{†††} 実際には、(i) と (ii) が重なった軌道には $2 \times 6 = 12$ ケの軌道が存在して、この軌道平面に直交する方向に各々の原子を通る 2 ケずつ (i), (ii) 様の軌道が存在する。II-VI 族化合物では、両方の六員環の半数ずつが 1 ケあるいは 3 ケの電子を供給する。

Table 6. 間接遷移型/直接遷移型 半導体の区分別.

遷移型	#	族 構成	E_g に対する対発生形態 (自由電子+正孔)	Al(X)	Ga(X)	In(X)
間接	i	IV, IV-IV	多数が可能 (B-A, B-B, C-B, C-C, ...)	—	—	—
	ii	III-V	B-A 形のみ可能	P, As, Sb	P	—
直接	iii	III-V, (II-VI)	B-B 形のみ可能 (例外的に C-C, D-D)	N	N, As, Sb	N, P, As, Sb

間接遷移型半導体 (i.) にはダイヤモンド, Si, Ge, SiC が含まれる. Al(X) 等の (X) は P, As, Sb 等の元素を示す.

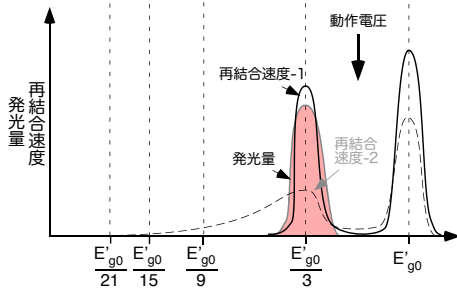


Fig. 11. 直接遷移型半導体の再結合速度と発光量.

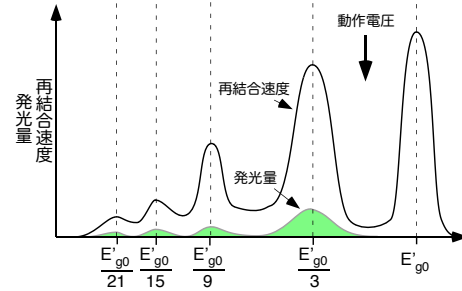


Fig. 12. 間接遷移型半導体の再結合速度と発光量.

構が存在しない訳なので、安定な結晶を構築できないと思われる。ところが、実際に III-V 族化合物や II-VI 族化合物が安定に存在しているのは、それらが B 形の共有結合を行っているためであろうと、著者は考える。

IV-IV 族以外に III-V 族と II-VI 族化合物だけが実際に存在するのは、それだけが (B 形の) 共有結合をし得る為であると考ええる。

なお、B 形の電子軌道を構成する六員環構造は、Fig.6 の diamond 形やそれと同形の閃亜鉛鉱形だけでなく、歪な形ではあるがウルツ鉱形でも存在している[†]。

7. 遷移型による再結合、発光特性の違い

間接遷移型と直接遷移型の半導体は Table 6 のように区分できよう。特に、4 行目 (iii) 欄の歪な化合物群が、再結合がもつぱら B-B 形に限られることで高輝度発光特性を示すと、著者は判断する。

自由電子と正孔の再結合する際には、両者の軌道形態が同じ場合に限って発光を伴うと、著者は考える。さらに、最も明るく発光する再結合は A-A 形で、次が B-B 形だが、C-C 形の発光は弱く、B-C 形等の異形組み合わせの発光はさらに弱いと推定する。

直接遷移型に分類される半導体は、結晶が歪である為に異なる軌道形態間の再結合は元より、C-C 形の再結合さえも起こり得ず、A-B 形と B-B 形だけが起こり得るものと著者は推定する (Fig.11)。

間接型半導体は、再結合/対発生に対する融通性が

高く、これら多くの再結合形態が存在し得るのであろうと、著者は推定する。すると、それよりも小さなエネルギーの再結合で大半のエネルギーが費やされるために、(可視光で) 強く発光する B-B 形の再結合による発光量は大幅に減少しよう (Fig.12)。

なお、電子を引き寄せる強さを示す電気陰性度は周期表の列番号が増すほど大きいので、どの III-IV 族半導体の III 族原子の値は IV 族原子よりも大きい。そして、Table 7 に示すように、高輝度 LED に適した GaN, InN はこの違いが大きく、逆に間接遷移型半導体に分類される AlP, AlAs, AlSb, GaP は小さい。

また、直接遷移型半導体は第 4 周期以上の元素から構成されるのに対して、同じ III-V 族半導体でも間接遷移型は第 3 周期までの元素から成っている傾向が、この Table から認められる^{††}。ちなみに、III-V 族の間接遷移型半導体では自由電子のドリフト移動度 μ_e が際立って小さい (Table 3 を参照)。

なお、GaP 等の (間接遷移型の) 化合物で非発光なのは、結晶がさらに歪なので、B-B 形の再結合さえも十分に出来ずに^{†††}、B-A 形等の非正規な非発光性の再結合しか起こり得ない為であろう。

8. 間接型半導体と直接型半導体の新しい解釈

先節の後半に述べた電気陰性度の傾向は、共有結合の為に V 族原子が III 族原子に余分に電子を供給せねばならないのだから当然である^{††††}。さらに、結晶

[†] これらの結晶構造については付録を参照されたい。本来、共有結合する六員環はベンゼン環がそうであるようにほぼ平面構造になるが、ウルツ鉱形結晶では平面からの歪みが大きい。

^{††} さらに、間接遷移型では、III 族よりも V 族原子の周期が大きい傾向も窺える。

^{†††} それは、自由電子のドリフト移動度 μ_e が極端に小さいことに如実に現れている (Table 3 の右側を参照)。

^{††††} また、周期の違いについては、周期が増えると原子半径も

Table 7. 主要半導体の構成元素の電気陰性度と周期番号.

	電気陰性度			周期表の行			
	c	a	c-a	c'	a'	c'-a'	A
直接遷移型半導体							
GaN	1.6	3	-1.4	4	2	2	-3.4
GaAs	1.6	2	-0.4	4	4	0	-0.4
GaSb	1.6	1.9	-0.3	4	5	-1	0.7
InN	1.7	3	-1.3	5	2	3	-4.3
InP	1.7	2.1	-0.4	5	3	2	-2.4
InAs	1.7	2	-0.3	5	4	1	-1.3
InSb	1.7	1.9	-0.2	5	5	0	-0.2
間接遷移型半導体							
SiC	1.8	2.5	-0.7	3	2	1	-1.7
AlP	1.5	2.1	-0.6	3	3	0	-0.6
AlAs	1.5	2	-0.5	3	4	-1	0.5
AlSb	1.5	1.9	-0.4	3	5	-2	1.6
GaP	1.6	2.1	-0.5	4	3	1	-1.5
単一元素半導体	0			0 0 0			
A = (c-a) - (c'-a')							

$$A = (c-a) - (c'-a')$$

構造が歪である III-V 族半導体のドリフト移動度 μ_e , μ_h は本来小さいのだが、周期表の列の大きい元素は金属的になる傾向があるので特に μ_e が大きく成り得て、そのような半導体が直接遷移型と分類されていると解釈するのが自然であると考え。

そもそも、半導体に間接型と直接型の 2 種類があることは、第二次世界大戦中に赤外線検知器用の光伝導素子としてエネルギーギャップ E_g の小さい半導体が研究された際に、電気伝導率の温度特性から求めた通常の活性化エネルギー (すなわち、エネルギーギャップ E_g) と光誘起電流の伝導率から求めた E_g が異なっていたことが発端である。これらの E_g は InSb 等では一致したが、PbS, PbSe, PbTe 等では一致しなかったのである。価電子帯の最大エネルギー点と伝導帯の最小エネルギー点の一致/不一致は、その現象の後付け説明として提起されたものと、著者は予想する。

結局、半導体は、Table 6 に示すように、2 種類の間接遷移型と 1 種類の直接遷移型に区分し得ると著者は考える。それぞれの遷移型は次のように特性付けることが出来る。

間接遷移型-i. 典型的な半導体は、Fig.12 に示すような、広いエネルギー領域に渡る再結合特性を示す。それには、広く非発光特性部も含まれる。

間接遷移型-ii. Fig.11 に破線で示した“再結合速度-2”のように、特定エネルギーでの再結合量が小さく、しかも裾を引く場合には、上記 (II.) よりも (I.) の特徴が現れる。その場合には結晶の歪さも (II.) よりも酷いであろうから、正孔だけでなく自由電子のドリフト移動度 μ_e も低下する。これが、間接遷移

増える傾向にあるので、III 族原子の外側に B 形の電子軌道が加わり易い為と考えることが出来るよう。

型に分類される III-V 族半導体 (AlP, AlAs, AlSb 等) の状況であろう。

直接遷移型 いわゆる直接遷移型半導体は、Fig.11 のように特定のエネルギー近傍の再結合速度が特出して大きい。それは、歪ではあるが一定の良好な結晶性を有する場合に特例的に現れる[†]。

付 録

1. 共有結合の歪さと構成原子のイオン性

結晶の共有結合性は、(1.) 結晶構造の歪さや、(2.) 構成原子の半径や電気陰性度の違いに因って阻害されよう。すなわち、diamond 構造だけが共有結合を完全に行い得る結晶形態で^{††}、それよりも構造の対称性が悪いウルツ鉱形や異種原子から構成される閃亜鉛鉱形の結晶では、それは望めない。

ウルツ鉱形の GaN, InN, 4H-SiC だけでなく、閃亜鉛鉱形の GaAs においても、イオン性が存在する。その原因を、よく云われている様に構成原子の電気陰性度の違いに帰することには疑問がある。なぜなら、Si と C の Pauling の電気陰性度は 1.8 と 2.5 で比較的大きいのだが^{†††}、SiC のイオン性は僅かであると言われている。さらに、3C-SiC にイオン性があるとは思えない。

著者は、半導体を構成するような IV 族近傍の原子群では、原子同士が先ず共有結合を行おうとする特性を有しており、その結果、電子軌道の分布が変わることによってイオン性が生じると見なすのが自然であると考え。

Table 8 と Table 9 に、主な間接遷移型半導体と直接遷移型半導体の構成原子の周期、共有結合半径と結晶構造を示す。Figure 13 には Wurtzite(ウルツ鉱) 形結晶の構造を示す^{††††}。Figure 2~Fig.4 に示すダイヤモンド構造よりも余程複雑であることが判る。結晶構造は、diamond 形、Zinc Blend(閃亜鉛鉱) 形^{†‡}、Wurtzite

[†] 結晶の歪さは、まず μ_h が小さいことに現れよう。

^{††} グラフェンや C₆₀ も完全な共有結合結晶と言える。

^{†††} ちなみに、GaAs の電気陰性度は 1.6 と 2.0 である。

^{††††} ウルツ鉱構造の基本構造 (A), (B) は、大小の円で示す異なる原子が (イオン性を有する為に) 細線で示す位置で上下に揃う (ちなみに、diamond 構造では隙間に入るようにずれる)。そして、(A) と (B) は互いに左右反転した構造をしている (お互いに対して 60° 水平回転した構造とも言える)。(A) あるいは (B) ばかりが積み上がると 2H 構造になって、(-A-B-A-B-...) と交互に重なると 4H 構造、そして (-A-A-B-A-B-...) あるいは (-B-B-A-B-B-A-...) となったものが 6H 構造である。

^{†‡} 閃亜鉛鉱形は、diamond 形結晶を構成する原子を一つ置きに異原子に置き換えた構造である。diamond 形と閃亜鉛鉱形は

Table 8. 主な間接遷移型半導体の構成原子の周期, 半径と結晶構造.

半導体	Dia.	4H-SiC	3C-SiC	Si	AlP	GaP	AlAs	Ge	AlSb	Sn
族	IV	IV-IV	IV-IV	IV	III-V	III-V	III-V	IV	III-V	IV
周期	2	3+2	3+2	3	3+3	4+3	3+4	4	3+5	5
結晶形	dia.	Wurt.	Z.B.	dia.	Z.B.	Z.B.	Z.B.	dia.	Z.B.	Wurt.
r_c (pm)	77	117	117	117	126	126	126	122	126	140
r_a (pm)	-	77	77	-	110	110	118	-	136	-
$r_{ave.}$ (pm)	77	97	97	117	118	118	122	122	131	140

結晶形: dia.=diamond 形, Z.B.=Zinc Blend(閃亜鉛鉱) 形, Wurt.=Wurtzite(ウルツ鉱) 形.
 r_c と r_a は化合物 CA を構成する原子 C と A の共有結合半径で, その平均値が $r_{ave.}$ である.

Table 9. 主な直接遷移型半導体の構成原子の周期, 半径と結晶構造.

半導体	GaN	InN	GaAs	InP	GaSb	InAs	InSb
族	III-V	III-V	III-V	III-V	III-V	III-V	III-V
周期	4+2	5+2	4+4	5+3	4+5	5+4	5+5
結晶形	Wurt.	Wurt.	Z.B.	Z.B.	Z.B.	Z.B.	Z.B.
r_c (pm)	126	144	126	144	126	144	144
r_a (pm)	70	70	118	110	136	118	136
$r_{ave.}$ (pm)	98	107	122	127	131	131	140

結晶形: dia.=diamond 形, Z.B.=Zinc Blend(閃亜鉛鉱) 形, Wurt.=Wurtzite(ウルツ鉱) 形.

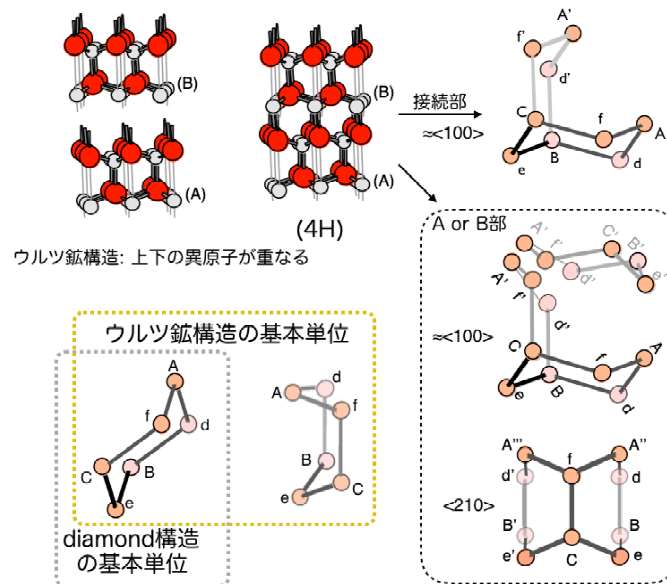


Fig. 13. ウルツ鉱構造の基本要素.

形の順に歪になる。

また、化合物の構成原子の周期の差や半径の差が大きいほど、歪になると予想される^{†6}。ちなみに、Table 8 と Table 3、そして Table 9 と Table 4 を比べると、歪さが大きいほど、自由電子に対する正孔のドリフト移動度の比率 μ_h/μ_e が小さくなっている。

同じ III-V 化合物半導体でも、発光特性やヘテロ積層構造[†]での特色を発揮している GaN や InN は歪さ

が大きく、直接遷移型半導体に分類される AlP, GaP, AlAs, AlSb 等は歪が比較的に少ないことが窺える。そのことが、Fig.11 に破線で示した“再結合速度-2”のような裾を引く特性をもたらししているのかも知れない。

文 献

- (1) 高田 育紀, “半導体における有効質量の再考察 -そもそも質量とは何か-,” H28 電気学会研究会資料, EDD-16-62/ SPC-16-149, pp.93-98, 2016-11-14.
- (2) 高田 育紀, パワーデバイスの基礎 第 II 部 半導体中の物理現象 (第 2 版), §7.1 “共有結合での電子軌道”, 東工大 “パワーデバイス特論” 講義資料, 2017-05.

立方晶であるが、ウルツ鉱形結晶は六方晶である。

^{†6} 勿論、II-VI 化合物結晶は、III-V 化合物よりも歪である。

[†] ピエゾ効果と構成原子の大きなイオン性の違いが、ヘテロ境界層に高い密度の電荷を生じると言われている。