

## 微小重力下の化合物半導体 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 系の融液拡散の研究

### 学位論文内容の要旨

融液中の拡散は理学的に非常に興味深い現象であり、また、工学的にも半導体結晶の高品質化などに不可欠な物性値である。気体中の拡散は自由原子モデルで、固体中の拡散は結晶中の空孔を介したジャンプ機構で考えられているが、液体中では一つの原子が動く際に周りの原子が位置を変えるため、拡散のモデル化は困難である。現在までに揺らぎ模型などいくつかの理論が提唱されているが、どの理論で解釈できるかを論じるためには、高精度の拡散係数の温度依存性が必要となる。しかし、地上においては、融液中の物質移動が拡散と対流によっておこるため、融液の拡散係数を対流の影響を受けずに測定することは困難である。キャピラリー法などで対流を抑制する試みが行われているが、スペースシャトルによる微小重力実験結果と比較すると、特に高温で対流の影響を避けることはできず、融液拡散係数の温度依存性は微小重力結果と大きく異なることが報告されている。

本研究では、赤外線領域の発光・受光素子として有望な鉛錫テルルの融液拡散係数を微小重力下で測定した。この融体系においては、原子間の強い相互作用のため、電荷移動や結合形成などの化学的効果が物性に顕著な影響を与えていることが予想される。したがって、近年活発に基礎的興味から研究推進が計られている複雑液体としても、この融体系は非常に興味深い対象である。本研究で測定された融液の拡散係数は、ロケットによる短時間の微小重力下で得られた拡散係数およびスペースシャトルによる長時間の微小重力下で得られた拡散係数から構成される。これらにより、微小重力下の拡散係数の有効性を実証した。特に、短時間のロケット実験で融液拡散係数の測定の可能なことを世界で始めて示したことにより、実験機会の多面化に寄与することができた。また、従来純金属で行われていた拡散実験を、三成分系(擬二成分系)化合物を対象に実施し、その相互拡散係数の温度依存性を得ることに成功した。さらに、融体構造の特徴を反映させたモデル解析を実施し、この温度依存性について実験との良好な一致を得ることに成功した。

本論文の内容は以下の通りである。

第1章の序論では、融液中の拡散係数測定の工学的および理学的意義を述べた。また、これまでの微小重力下の融液拡散実験について概説し、本研究の特徴を述べた。本研究で取り上げた化合物半導体  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  について記し、その物性値をまとめた。

第2章の拡散の理論では、拡散の基礎的な理論である、Fick の法則、相互拡散の理論である Darken の式について述べた。また、融液中の自己拡散の理論である剛体球模型、揺らぎ理論、自由体積模型などについてまとめた。

第3章の拡散実験では実験について記した。微小重力実験を行うためには、地上実験では考慮しなくてもよい事象についても予測して試料設計・実験設計を行う必要がある。特に、微小重力下で特有の対流、表面張力差対流であるマランゴニ対流をいかに抑制するかが実験の鍵となる。本研究ではばねを用いてマランゴニ対流を抑制し、宇宙での融液拡散実験に成功した。本研究では微小重力実験をロケットで3回行い、最後にスペースシャトルで1回行った。この章において各実験について実験方法およびその結果について述べた。1回目のロケット実験では、凝固の影響により拡散係数を得ることはできなかった。そのため、地上追試実験により拡散係数測定に必要な冷却条件を求め、その後の微小重力実験に反映させた。2回目のロケット実験では、カートリッジの改良を行うことにより冷却条件を改善し、1223 K の拡散係数を得ることができた。3回目のロケット実験ではカートリッジの簡略化を行い、1273 K の拡散係数を得ることができた。最後にスペースシャトル実験で同構造のカートリッジを用いて実験を行った。スペースシャトル実験ではロケット実験で行った温度においても実験を行い、その再現性を確認した。また、さらに高温の実験、1373 K、1473 K および 1573 K の実験を行い、各々の温度で拡散係数を得ることができた。

ロケットのような短時間実験に対して昇温および冷却中の拡散を考慮した拡散係数の解析方法を開発し、ロケット実験とスペースシャトル実験をあわせて解析を行った結果、 $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$  の融液拡散係数の温度依存性として  $6.7 \times 10^{-9} \times (T/T_m)^{2.6} \text{ m}^2/\text{s}$  (ここで、 $T_m$  は融点) を得た。

第4章の理論解析では、剛体球モデルによる融液拡散係数の理論計算を行った。まず、Pb-Te および Sn-Te 融体の 1:1 組成付近でモル体積の急激な上昇が見られること、電気的性質についてもこの組成で伝導電子の局在化傾向が顕著であることから、液体構造について溶融塩近似できると推論した。この構造モデルのもとでその自己拡散係数を理論的に計算した。また、PbTe-SnTe 系について理想溶液近似を採用して、溶融  $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$  の相互拡散係数を理論的に計算した。その結果、理論値は実験値の温度依存性の傾向をよく表していることがわかった。

第5章の結論では、本研究における成果をまとめた。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 村 義 男

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 喜 多 村 昇

副 査 助 教 授 伊 丹 俊 夫

## 学 位 論 文 題 名

### 微小重力下の化合物半導体 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 系の融液拡散の研究

流動性は液体の示す基本的な物性であり、種々のタイプの粒子間相互作用をもつ液体中での構成粒子の拡散現象の研究は、液体の基礎的性質の理解にとって極めて有用である。気体中の拡散現象に対しては気体分子運動論に基づく理論が、また固体では結晶の格子欠陥を介した拡散機構が確立している。これに対して、気体と固体の中間にある凝縮相である液体では、拡散現象のモデル化は容易ではなく、いくつかの提出されている理論の検証が必要である。このためには液体中の拡散係数の広い温度範囲での正確な実験データが必要である。しかしながら地上の重力下の高温での実験では、対流による物質移動の影響を除くことが極めて困難なため、信頼性のある拡散係数の測定結果は皆無に等しい。現在キャピラリー法などで対流の効果を抑制する試みが行われているが、高温では対流の影響が避けられないことが、スペースシャトルによる無重力下の熔融金属に対する実験から既に報告されている。

本研究では、化合物半導体の融液中の成分原子の拡散係数を、ロケットおよびスペースシャトルを用いた無重力下の広い温度範囲で測定し、その理論的解析を試みている。対象とした化合物半導体は赤外線領域の発光・受光素子として知られる鉛錫混合テルル化物  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  系で、拡散対法により一定時間拡散を行わせた後の錫、鉛、テルルの濃度分布から  $\text{PbTe-SnTe}$  擬 2 成分系の相互拡散係数を決定している。

本研究における拡散実験では、固体の試料を加熱昇温して融解し、拡散を進行させた後に、急冷固化により保存した熔融状態での濃度分布を、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) によって決定するものである。液体での濃度分布を保存するために必要な冷却条件を満たすため、著者は高い冷却速度と小さい温度勾配で凝固が進行するように試料容器を改良している。濃度分布の決定の際には、マッピング法を採用して偏析の影響を受けない濃度分析法を開発している。さらに無重力下でのマランゴニ対流を抑制するためにスプリングを使い試料の自由表面が最小となるように工夫した。また拡散時間の比較的短いロケット実験では、昇温時と冷却時の拡散が無視できない

が、著者はこの効果を適切に補正する解析方法を考案した。この補正の方法の有効性は、比較的長時間のスペースシャトルでの実験で確認され、比較的短時間のロケット実験によっても、無重力下の拡散係数の測定が可能であることを初めて示した。

著者は、ロケットおよびスペースシャトルで行った実験結果を総合して、1223 Kから1573 Kの温度範囲での相互拡散係数  $D$  が、 $D = 6.7 \times 10^{-9} (T/T_m)^{2.6} \text{ m}^2/\text{s}$  (ここで  $T_m$  は融点、 $x = 0.75$ ) で与えられることを示した。この温度依存性は従来知られているアーレニウス型の温度依存性とは大きく異なり、とくに高温部では地上重力下の実験値に比較して、大幅に低い値となり、これが対流の効果を除いた真の拡散係数の値であることが判明した。さらに著者は、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 系融体が本質的にはイオン結合性をもつPbTeとSnTeの理想混合系と考えうることに着目し、分子運動論に基づく拡散係数の解析を実施している。すなわち剛体球模型にクーロン力による引力の効果を考慮した理論式を用いて、自己拡散係数の計算を行い、さらにこの擬2成分系PbTe-SnTeが理想溶液であると仮定して相互拡散係数を求めている。この結果、計算値は実験値の温度依存性の傾向を良く表わしていることが解った。このことにより、本系のような複雑液体の拡散現象についても、理論的解析が可能であることを初めて示した。

以上を要約すると、本著者はロケットおよびスペースシャトルによる拡散係数の測定の際に生ずる実験上の問題点を適切に解決することによって、熔融状態の化合物半導体の拡散係数を、広い温度範囲にわたって決定することに成功した。また、この実験値を用いて、剛体球模型に基づいた液体の拡散係数の理論的解析法の有用性を検証している。これらの結果は、液体の拡散現象の理解に対して重要な知見をもたらすもので、この分野の研究に大きく貢献するものである。

よって、著者は北海道大学博士（理学）の学位を受けるのに充分の資格があるものと認める。