

半導体融液の原子輸送的および電子輸送的性質

学位論文内容の要旨

シリコンやゲルマニウムをはじめとする半導体の結晶状態については、半導体デバイスが我々に多大な恩恵をもたらすこともあり、非常に多くの知見が得られている。一方、その半導体結晶の融液の物性値に関しては、高融点、高反応性など困難な実験条件のため、測定者間の差や測定値自体のばらつきが非常に大きく、信頼性のある実験値に乏しいのが現状である。このため、半導体融液の物性の解明は極めて不十分な状態にある。しかし、これら半導体融液に関する正確な物性値は、結晶成長などの液体状態が関与するプロセスを決定する因子として非常に重要である。さらにそれ以上に重要な点は、これらの融液中には結晶状態と関連した化学結合や特有の化学的近距離秩序が存在し、これからの液体研究の中心となる複雑液体の典型例となっている事である。したがって、半導体融液について正確な物性データを獲得しその本質を解明することは非常に重要である。

テトラヘドラル構造を持つIV(14)族単体の結晶およびIII-V(13-15)族化合物の結晶は充填率の小さな構造と半導体の性質を持ち、FCC ないしは BCC 構造を持つI(1)およびII(2)族の単体結晶の多くが充填率の大きな構造と金属的な性質を持つのは好対照である。その液体状態に関して、X 線や中性子回折により得られた原子構造は他の単純液体金属とは異なり、構造因子 $S(Q)$ の第一ピークの高波数側にショルダーを持つことが知られている。このような構造因子 $S(Q)$ の特徴はこれら液体に特有の近距離秩序に由来している。本論文の目的は、半導体融液の自己拡散係数および電気抵抗の正確な実験値を得ること、およびこれら融体の物性に及ぼす結晶秩序の影響の解明を計ることである。この目的のため、液体 Sn および Ge 融液の微小重力環境利用による自己拡散係数の研究を実施した。さらに、Ge 融液、固体状態で化合物半導体を形成する In-Sb 系および Ga-Sb 系の融液の電気抵抗の研究を展開した。さらに、典型的金属-半導体共晶系である Ag-Ge 系の融液の電気抵抗の研究を実施し、化合物形成系の結果と比較して議論した。

1 章の緒言においては、これまでのIV族およびIII-V族半導体融液に関する研究を、原子輸送物性である自己拡散係数、電子輸送物性である電気抵抗を中心に概説すると共に、基本的な物性量について提示した。

2 章においては、液体金属の原子輸送および電子輸送の理論について説明した。液体金属の電気抵抗は、純金属に対する Ziman 理論と、2 成分液体合金に対する Faber-Ziman 理

論によって、イオンポテンシャルによる電子の散乱確率を液体中の原子の配置を含んだ形に表して計算される。今回の解析に必要な Faber-Ziman 理論について詳しく説明する。さらに液体金属の拡散に対する剛体球模型に基づく理論について説明した。

3 章では液体金属の拡散係数の実験的研究について述べた。微小重力状態は、密度差に由来する熱対流が存在しないため、拡散係数測定のために非常に良質な実験環境を提供する。アメリカのスペースシャトルによる Sn および日本の TR-IA 小型ロケットによる Ge の微小重力条件下における液体状態の自己拡散係数測定の実験の概要について説明する。ドイツの Froberg らは液体 Sn の自己拡散が温度の二乗則 ($D=AT^2$) に従うという結果をスペースシャトルによる実験から得ている。今回、900~1622K までの Froberg らよりはるかに広いかつ高温域までの温度範囲での実験を実施した。ロングキャピラリー法に基づいて行い、彼らの提示した二乗則に近い結果を得た。これにより、従来、慣例的に採用されている Arrhenius の式が意味を持たない事を示した。Ge の自己拡散係数に関しては、ロシアの Pavlov らによる非常にばらつきの多い地上実験データが報告されているのみである。今回ロングキャピラリー法に基づいて得た結果は、3 つの異なる実験温度に対して、すべて彼らの測定値より小さな値となっている。これらの拡散係数の実験結果を理論的解析し、液体 Sn の自己拡散係数の温度依存性が剛体球模型で良く再現されることを示した。一方、Ge 融液の自己拡散係数を再現するためには、0.40 程度の小さな充填率を採用する必要がある。このことは、Ge 融液が固体状態における充填率の小さな四面体構造を反映して、疎な構造を持つことを示すものである。

4 章においては半導体融液における電気抵抗を直流四端子法により測定した結果とその考察を示した。対象として半導体化合物を形成する In-Sb 系および Ga-Sb 系と、さらに、議論の展開のため、典型的共晶系である Ag-Ge 系を選択した。本章で自動計測システムの構築、高温実験用電気炉、及び高温用測定容器などの実験法の改良と考案について述べた。In-Sb 系および Ga-Sb 系においてはその過剰電気抵抗 $\Delta\rho$ が置換型合金の典型的な特徴であるパラボリックな組成変化を示し、これらの液体合金系が比較的単純な合金構造を持っていることが判明した。しかし、電気抵抗の温度係数の組成依存性からは、共晶組成近傍に極小が存在するという特異な結果が得られた。特に、共晶組成近傍の Ga-Sb 系融液においては、温度の低下と共に正の電気抵抗の温度係数が減少し、ついには温度係数が負となる領域が出現することを見いだした。この特異現象は融液中の揺らぎの存在を考慮した有効媒質近似により説明出来ることを示した。同様な温度係数の組成依存性を Ag-Ge 系でも見出し、金属-半導体共晶系の共晶点付近の均一液相に揺らぎが巨大に発達する領域があることを今回の電気抵抗の精密な測定により世界ではじめて示した。

5 章において、拡散係数および電気抵抗測定の結果に基づいて、これらテトラヘドラル半導体融液における原子輸送および電子輸送の性質の特徴について総括した。

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	稲 辺 保
副 査	助教授	伊 丹 俊 夫

学 位 論 文 題 名

半導体融液の原子輸送的および電子輸送的性質

シリコン、ゲルマニウムなどの単体半導体あるいはガリウムアンチモナイド (GaSb) のような化合物半導体の結晶状態の諸物性は、その電子構造に基づいて基本的にはほぼ解明し尽くされているといつてよい。これに対して、これらの半導体の融解状態の物性に関しては、実験上の困難のため信頼性のあるデータに乏しく、ほとんど理解が進んでいない。たとえば、ゲルマニウムの融点は約 1 2 0 0 K で、このような反応性に富む液体を容器に収めて、その物性を正確に測定することは、一般的に容易ではない。著者はこれらの半導体系の融液の原子輸送的性質の中心的な物性値である自己拡散係数の測定を無重力環境下で実施した。また融液による伝導電子の散乱について情報を得るため、測定装置を考案改良して、信頼度の高い電気抵抗率測定を行っている。これらの結果から、4 配位の共有性結合をもつ半導体結晶が融点以上の温度で液体となったとき、結晶の結合性に基づく構造をどの程度残し、それが物性にどのように影響しているか、という問題に答えようとするものである。

著者は先ずスズとゲルマニウムの融体の自己拡散係数を、安定同位体を用いるキャピラリー法によって測定している。高温では、試料中のわずかな温度差による熱対流が不可避免的に存在するため、通常の地上実験で得られた拡散係数の値は、真の値よりも過大である可能性が極めて高い。スズの自己拡散係数は 1 9 8 5 年に Frohberg らによってスペースシャトルを用いた微小重力環境下で測定されている。しかし彼等の測定は約 1 0 0 0 K までに止まり、上記の地上実験の高温での問題点を明らかにするには至っていない。今回著者は 9 0 0 から 1 6 2 2 K までの高温に測定範囲を広げ、アメリカのスペースシャトルコロンビアによる実験を行っている。得られた結果は、Frohberg らの低温での測定値に滑らかにつながり、温度のべき乗則で表わすことができた (べき指数 $n=2.02$)。この結果は高温側で急激に上昇する地上実験の値とは明らかに異なり、今回得られた値が真の原子輸送係数であることを示した。このこと

は従来慣用的に用いられているArrhenius型の温度依存性が意味を持たないことを示すものである。ゲルマニウムの自己拡散係数については日本の小型ロケットTR-IA5号の微小重力環境を利用し、1240、1320、1500 Kの3温度で測定を行っている。得られた結果は、従来知られているバラツキの多い地上実験の結果のいずれよりも低く、熱対流の影響を除いた真の拡散係数の値を得ているといえる。

次いで著者は剛体球模型に基づいて自己拡散係数の理論計算を行い、今回の実測値と比較している。スズの場合は、結晶の禁止帯の幅 E_g はきわめて小さく、融解により配位数の大きな金属状態となることに対応して、通常の金属の充填率（融点で0.472）を用いた計算値が実測値を良く再現し、2乗則に近い温度依存性を与えることを示した。これに対して $E_g = 0.7$ eVのゲルマニウムでは、通常の液体金属とは異なり、配位数の少ない部分が密度揺らぎとして存在することが、X線、中性子線の回折実験から示唆されている。著者は剛体球モデルによるゲルマニウムの自己拡散係数の計算値を実測値に合わせるためには、充填率を0.40程度の低い値にとる必要があること、さらに実測の温度依存性が剛体球モデルでは表わしきれないことを示し、上記の密度揺らぎの存在を強く示唆している。

また著者はテトラヘドラル半導体の融液の電気抵抗率の測定のための実験装置を改良し、高温度での測定に耐える密封型の石英製セルを開発した。これを用いてゲルマニウムの融液の電気抵抗率の精度の高い測定値を得ることに成功している。この装置を用いて、著者は化合物半導体を形成するインジウム－アンチモンとガリウム－アンチモン系の電気抵抗率を、組成と温度の関数として測定している。いずれの系も高温度では滑らかな組成依存性を示し、化合物が形成される等モル組成でも異常は観測されなかった。これはGlazovらが先に報告している化合物組成付近で抵抗率が上昇するという報告結果を訂正するものである。一方、電気抵抗率の温度依存性については、共晶組成付近で符号が変わるという異常な挙動を見出している。このことが、結晶における結合性に基づく微小なクラスターが共晶温度付近で出現することによると考え、電気抵抗率の温度変化を有効媒質モデルによって説明している。さらにゲルマニウムの融点より約300度低い共晶温度を持つゲルマニウム－銀系の電気抵抗率の測定を行い、半導体微小クラスターが共晶付近の低温度で顕著に現われて、電気抵抗率の温度係数に影響するというを確認している。

以上を要約すると、本著者は従来信頼性のあるデータが乏しいIV族単体とIII-V族化合物半導体の融液のいくつかについて、1600 K程度の高温度までの拡散係数と電気抵抗率の測定を行い、その正確な実測値を得ている。さらに得られた結果の解析により、半導体融液中には結晶状態での結合性に由来する比較的疎な構造、微小なクラスターの形成があり、これがその物性値に関与することを明らかにしている。これらの結果は、半導体の融液の物性の理解に大きく寄与するものであり、その一部は既に3編の英文論文として公表されている。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。