

氏名・(本籍)	相 ^{そう} 馬 ^ま 俊 ^{とし} 信 ^{のぶ}
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 2 7 8 号
学位授与年月日	昭和 47 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻修了
学位論文題目	共有結合性半導体の摂動理論
論文審査委員	(主査) 森 田 章 教授 糟 谷 忠 雄 教 授 渡 部 三 雄

論 文 目 次

- 序 章
- 第 1 章 IV 族及び III-V 族半導体の凝集エネルギーと圧縮率
- 第 2 章 IV 族半導体の格子振動スペクトル
- 第 3 章 Si 及び Ge 中の原子空孔の形成, 移動エネルギーの計算

論 文 内 容 要 旨

序 章

Si, Ge等のIV族及びGaAs, InSb等のIII-V族共有結合性半導体のバンド計算はOPW法, 擬ポテンシャル法等によって詳しく調べられている。しかしバンド計算から得られる情報をもとにして, これら共有結合性半導体の凝集エネルギー, 圧縮率, 結晶構造の安定性, 格子振動, 格子欠陥等の物理的性質を議論することは必ずしも容易ではない。共有結合性半導体のこれらの問題に対する理論的取扱いは不十分なものや現象論的なパラメータ理論がほとんどである。従って固体電子論の立場から共有結合性半導体のこれらの問題を扱う方法を確立することが本論文の目的である。

第1章 IV族及びIII-V族半導体の凝集エネルギーと圧縮率

ダイヤモンド型IV族半導体の結晶を格子点に静止したイオンと原子当り4個の価電子を含む電子気体から成る系と考える。その上で価電子が感ずる擬ポテンシャルが弱いことに着目して, 自由電子状態を無摂動系に取り, 擬ポテンシャルを摂動として扱って結晶エネルギーを求める。このような取扱いで得られる結晶エネルギーを擬ポテンシャルについての次数で整理すると原子当りにして次のように与えられる(尚, 単位はRydberg単位である)。

$$E = E_{\text{ion}} + E_0 + E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + \dots$$

$$E_{\text{ion}} = \frac{1}{2} \sum_q' \frac{8\pi z^2}{\Omega_0 q^2} (|S(q)|^2 - \frac{1}{N})$$

$$E_0/z = \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} - (0.115 - 0.03/\ln r_s)$$

$$E_1/z = \lim_{q \rightarrow 0} \left\{ v(q) + \frac{8\pi z}{\Omega_0 q^2} \right\}$$

$E_n (n > 2)$; 擬ポテンシャルについての n 次の項

$S(q)$; 結晶の構造因子

$v(q)$; 擬ポテンシャル形状因子

z ; 原子価 r_s ; 電子当りの体積の球の半径

Ω_0 ; 原子当りの体積 $\Omega_0 = z \cdot \frac{4\pi r_s^3}{3}$

単純金属では擬ポテンシャルについて2次まで考慮することによって凝集エネルギー, 圧縮率等がよく説明されている。擬ポテンシャルについて2次の摂動エネルギーは次のように与えられる。

$$E_2 = -\frac{1}{2} \sum_q' \frac{\Pi(q)}{\varepsilon(q)} |W(q)|^2$$

$$W(q) = S(q) v(q)$$

$\epsilon(q)$; 電子気体の誘電関数

$\Pi(q)$; 電子気体の既約偏極部分

擬ポテンシャルについて2次までの取扱いが共有結合性半導体に対してはどの程度の近似になっているのが第2節で調べられる。その結果は、ダイヤモンド型構造より面心立方、体心立方、六方最密構造などの金属的な構造の方が安定になり、ダイヤモンド型構造結晶の擬集機構を説明するためには擬ポテンシャルについて更に高次の項を考慮する必要があることを示す。

第3節及びこの章の付録では、結晶エネルギーに対する共有結合補正と呼ばれる擬ポテンシャルについての3次以上の摂動項の寄与が調べられる。Jones帯面上でのエネルギー間隙の大きさはJones帯面を構成する各{220}面の中心X点($k_X = (110)2\pi/a$)での値 $E_q^{(X)} = 2|W_{\text{eff}}(220)|$ で代表されるものとし、かつJones帯をFermi球でおきかえる等の近似を行うことによって、完全結晶の結晶エネルギーに対する共有結合補正に対応する擬ポテンシャルについての高次の項の寄与は次のように与えることが示される。

$$E_{\text{cov}} \simeq E_3 + E_4 \simeq -n(E_F) \{ |W_{\text{eff}}(220)|^2 - |W(220)|^2 \}$$

$$n(E_F) = 3z/2E_F \quad E_F ; \text{フェルミ・エネルギー}$$

$$W_{\text{eff}}(220) = W(220) + \sum_{Q=(111), (11\bar{1})} \frac{W(220-Q)W(Q)}{k_X^2 - (k_X^2 - Q)^2}$$

従って結晶エネルギーは次のようになる。

$$E = E_{\text{ion}} + E_0 + E_1 + E_2 + E_{\text{cov}}$$

得られた結晶エネルギー及び圧縮率の値を観測値とともに表1及び表2で示す。

表1 結晶エネルギーの値 (Rydberg 単位で電子当り)

	Si	Ge	α -Sn	GaAs	GaSb	InAs	InSb
E_{cal}	-1.996	-1.974	-1.776	-2.142	-1.996	-2.075	-1.928
E_{obs}	-1.980	-1.978	-1.770	-2.158	-1.965	-2.108	-1.919

表2 圧縮率の値 ($10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{dyn}^{-1}$)

	Si	Ge	α -Sn	GaSb	InAs	InSb
K_{cal}	13.7	15.3	14.3	20.9	17.5	24.1
K_{obs}	10.2	13.3	13.2	17.7	17.2	22.0

IV族半導体に対しては結晶エネルギーの観測値との一致は良好である。III-V族半導体に対して

はやや悪い。この理由としてはⅢ-V族に対して用いた擬ポテンシャルに若干の問題があることがあげられる。圧縮率の計算値は観測値より若干大きい、良い一致を示していると言える。

第2章 IV族半導体の格子振動スペクトル

第1章で完全結晶の系に対してなされた取扱いを原子を変位させた場合に適用すると、格子振動に対する断熱ポテンシャル Φ_{eff} を得ることが出来、従って格子振動スペクトルを計算することが出来る。

本章の第2節では擬ポテンシャルについて2次の範囲内で格子振動の分散曲線が調べられる。得られた結果によればSi, Ge, α -Snともすべての横波の音響学的分枝が虚数の振動数を持つこと、即ちダイヤモンド型結晶は剪断応力に対して不安定であることがわかる。

共有結合補正に相当する擬ポテンシャルについての高次の項を考慮に入れて格子振動スペクトルを調べることが第3節でなされる。Siについてその結果を図1で示す。Ge, α -Snに対しても非

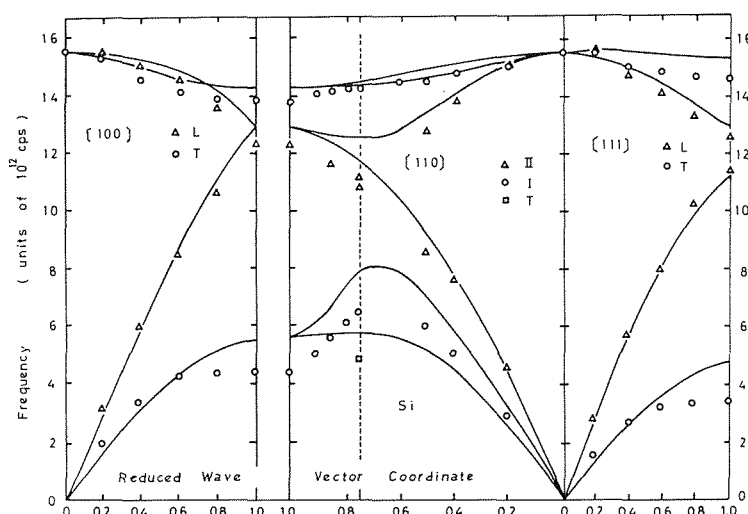


図 1

弾性中性子散乱実験で得られる観測値と定性的に良い一致を見ている。特に[100]方向での縦波と横波の光学的分枝の交わりや[110]方向の帯境界付近でのⅡ光学的分枝の極小やⅠ音響学的分枝の極大などの特徴をよく説明している。

第3章 Si及びGe中の原子空孔の形成、移動エネルギーの計算

第1章での完全結晶の系の結晶エネルギーに対する取扱いは結晶中に点欠陥が生じた場合にも応用され、又第2章での原子の変位に対する断熱ポテンシャルの取扱いは点欠陥の回りの緩和効果を考慮することに応用出来る。

Si及びGe中の点欠陥の中で最も簡単に基本的重要性を持つ原子空孔の形成エネルギー E_V^F は完

全結晶の内部から結晶の表面へ原子を1個持って行くのに要するエネルギーとして定義され次のように与えられる。

$$E_V^F = E_V(N-1) - E_p(N) + E$$

$$E_p(N) = NE \quad N; \text{原子総数}$$

$E_p(N)$ は格子点にある N 個の原子から成る完全結晶の全エネルギーであり第1章で既に求められている。 $E_V(N-1)$ は格子点にある $(N-1)$ 個の原子と1個の原子空孔から成る結晶の全エネルギーである。原子空孔が出来たことによる結晶エネルギーへの影響は構造因子、電子密度に対する変化及び原子空孔の回りでの原子の緩和効果から生ずる緩和エネルギーを与える。

原子空孔の移動活性化エネルギー E_V^M は原子空孔が格子点に出来た系(V 配置)のエネルギーと、原子空孔の最近接原子のうちの1個が格子点位置と原子空孔位置の中間の鞍部点へ移動した場合(S 配置)のエネルギーとの差として与えられる。

得られた結果を観測値と比較して表3に示す。尚、原子空孔の回りの原子の変位としては V 配置では原子空孔の第2近接原子までの変位を、 S 配置では鞍部点をかこむ6個の原子の変位を考慮に入れた。表3で E_V^D は原子空孔の拡散の活性化エネルギー、即ち $E_V^D = E_V^F + E_V^M$ である。単位はeV単位である。

表 3

	計 算 値			観 測 値	
	Si	Ge		Si	Ge
E_V^F	2.84	2.63	E_V^F	2.5~3.0	1.9~2.0
E_V^M	0.50	0.40	E_V^M	0.33	0.2
E_V^D	3.35	3.03	E^D	4.8~5.14	2.95~3.1

観測値は E_V^F , E_V^M , E^D とそれぞれ独立した実験から得られたものである。今Si, Ge中の自己拡散を原子空孔の移動によるものとして得られた結果と比較する。Geについては E_V^F の値を除いて良い一致を示す。Siについては実は観測値に色々と問題があり、現段階では計算値と観測値との比較から何らかの結論を下すことが出来る段階にいたっていない。

擬ポテンシャルについて2次までで打切る取扱いは原子空孔の移動エネルギーが負になったり、緩和エネルギーが大きすぎるなどのあまり物理的でない結果が得られることが示される。

論文審査結果の要旨

Si, Ge や III-VI 族化合物などの共有結合性半導体のバンド構造は実験的にも理論的にもかなり詳細に調べられている。しかしこれらの結晶の凝集エネルギー、格子振動、点欠陥の生成エネルギー等の理論的研究は大変不十分な段階にある。他方単純金属では、これらの問題は擬ポテンシャルを摂動とした 2 次の摂動理論で取扱はれ、良好な結果が得られている。その方法をそのまま Si, Ge 等の共有結合性結晶に適用しようとする。これらの結晶では擬ポテンシャルが比較的大きいことのため色々困難があり成功しない。

そこで著者は擬ポテンシャルについての 2 次の摂動論をこれらの結晶に適用したときの難点がどのようなものであるかを解析し、ついでこの摂動論的方法をこれらの結晶の共有結合性に対応する擬ポテンシャルについての高次の項からの寄与を含むように拡張することに成功している。この拡張された方法を用いて、著者は、まず、これらの結晶の結晶エネルギー、圧縮率を計算し、前者については実測値との満足すべき一致が得られるが、圧縮率については計算値が実測値を若干上まわること示している。ついでこれらの結晶の格子振動スペクトルの計算にも著者の方法を応用している。その結果は、これらの結晶について中性子非弾性散乱の実験から得られている格子振動の分散曲線を可成り良く説明している。この計算では、他の類似の計算で良く見られるような、実測された格子振動スペクトルをなるべく良く再現するように選ばれた調節パラメーターを全く含んでいないにも拘らず良好な結果が得られている点注目し値する。著者はさらに Si, Ge 中の空格子点の生成エネルギー、移動活性化エネルギーの計算を、空格子点のまわりの原子の変位も考慮して計算している。その結果は Ge については実験結果をよく説明している。しかし Si については、実験結果の間の相互矛盾もあり、計算結果と実測値との比較検討は今後の問題として残されている。

以上要するに本論文は Si, Ge 等の共有結合性結晶の凝集機構、格子振動、および点欠陥の生成・拡散機構の固体電子理論的取扱い方法を確立し、さらにそれを具体的な計算に応用し、多くの有益な知見を得たものである。よって審査員一同は相馬俊信 提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認めた。