

Title	超高圧領域での半導体の結晶構造相転移
Author(s)	小野寺, 昭史
Citation	大阪大学低温センターだより. 1994, 85, p. 1-4
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/11446
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

超高压領域での半導体の結晶構造相転移

基礎工学部 小野寺 昭 史 (豊中4681)

はじめに

III-V および II-VI 族化合物の特色の 1 つは、常圧における物理的性質が分子量の変化に伴って系統的に変化することである。例えば、これらの化合物のほとんどは半導体であって、そのエネルギーギャップは分子量が大きくなるにしたがって小さくなることが知られている。このような系統性が高圧下での振る舞いにも反映されるのであろうか？ 以下に紹介するのは、メガパール (百万気圧) 領域に及ぶ超高压下で化合物半導体が結晶構造相転移を起こす模様を、X線回折により調べた結果である。

放射光 X線回折

実験には、高压装置と X線回折装置とを巧妙に組み合わせることに意を用いた。初期には、われわれが考案し研究室で自作した 8 面体アンビル高压装置¹⁾とフィルムとの組み合わせで挑んだが、X線源が弱いことが致命的であった。最近は大エネルギー物理学研究所にダイヤモンドアンビルセルを持ち込み、イメージングプレート²⁾上に X線回折像を記録する方法によっている。図 1 に実験系の概念図を示す。左上の放射光実験施設 (PF : Photon Factory) のリングから出た強力な直線性に優れた X線が、2 枚のシリコンのモノクロメーターによって単色化された後、コリメーターにより直径 40~80 μm に絞

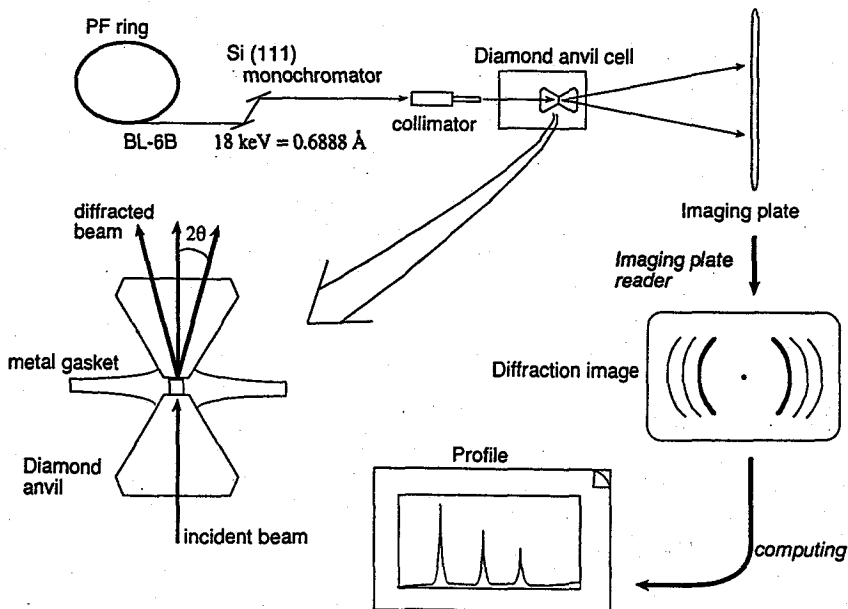


図 1 ダイヤモンドアンビルセルと放射光を利用する X線回折の概念図

られて試料に入射する。回折されたX線はイメージングプレート上に記録される。イメージングプレートには2価のユーロピウムイオンを添加して発光中心とした揮発性蛍光体膜が塗布してあり、これにX線が照射されると蛍光体中に着色中心が形成される。膜の表面をレーザービームで走査すると、揮発性蛍光が着色中心から放出されるのでX線の2次元的強度分布を知ることができる。図1の右方のように記録されたデバイ・シェラーパターンをリングに沿って積分すると、一次元化されたプロファイルが求まる。このデータから結晶の面間隔と回折強度が得られる。

図2にはSiCのX線回折像について

(a) モリブデン管球をX線源として取った場合と、(b) 放射光を用いた場合を比較してある³⁾。立方晶型(3Cタイプ)から出発した試料に105GPa(105万気圧)の圧力が加わっている。

(a) では3Cの(111)回折線が弱く認められ、他に金属ガスケットの回折ピークが強く出ている。これをGで示してある。矢印のピークは低い圧力では見られなかったものである。(b) ではガスケットのピークが現われていない。このことは、(a)で2本あるGのピークのうち広角側にあるピークが(b)ではなくなっていることである。そして(a)でガスケットに隠れていたピークが見えるようになった。また(a)で矢印で示したピークと、ノイズレベルに埋もれていたピークが明瞭に観測される。これで3本の新しいピークが、われわれの手元に入った訳である。

面間隔と回折強度を計算値と照合した結果、これらは食塩(NaCl)型で説明されることがわかった。(b)でRSと付けているのがそれである。

圧力誘起構造相転移の一般的傾向

ところで、先のSiCの常圧相の結晶構造3Cタイプとは閃亜鉛鉱(ZnS)型のことである。SiCが圧力誘起による閃亜鉛鉱型→食塩型の構造相転移を示すこと、その圧力は105GPaであることが明らかとなった。この事実をIII-VおよびII-VI化合物半導体の場合と比べて見よう。

III-VおよびII-VI化合物半導体の常圧における結晶構造は閃亜鉛鉱型またはウルツ鉱型でいずれも配位数は4である。高圧下では配位数が6の食塩型または白色錫型構造に結晶相転移するものが多い。

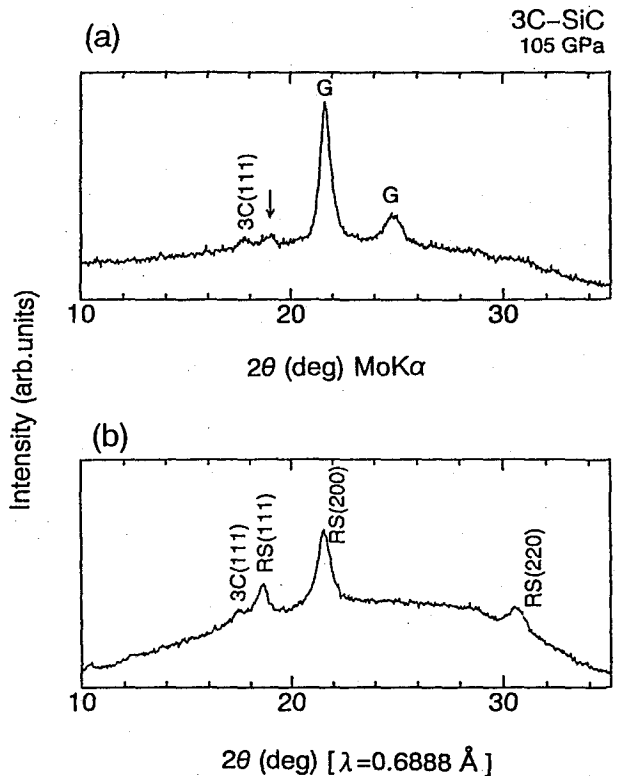


図2 SiCのX線回折パターン

高圧相が食塩型となるのか、それとも白色錫型となるのか？そして転移圧力はどれくらいなのか？Phillipsは、これらをイオン性の立場から整理している⁴⁾。その大略は図3に描くようになっていて、Phillipsのイオン尺度(\bar{f}_i)が0.35以下の場合白色錫型への相転移が起こり、 \bar{f}_i が0.35から0.79までの値の化合物では食塩型に相転移が起こるとしている。そして、食塩型への転移圧力はイオン性が大きくなるにつれて減少する。実際これまでの実験結果の多くは、この整理にしたがっていて、このイオン尺度が単純ながらも威力のあることが認められてきた。

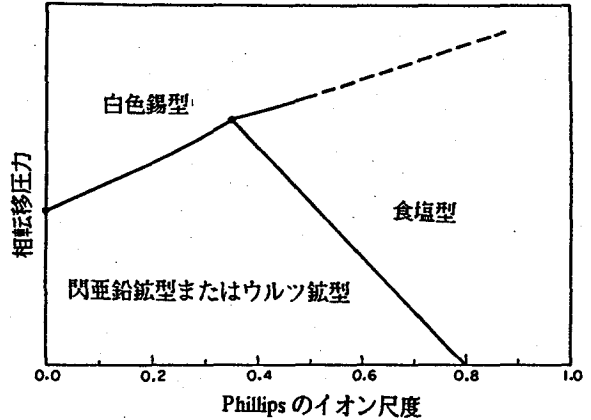


図3 IV-IV、III-VおよびII-VI族化合物の圧力誘起相転移とイオン性。文献4を参考にして描いたもの。

イオン尺度の問題

ところが、SiCでは \bar{f}_i は0.177であるので、図3からは高圧相として白色錫型を予測してしまい、実験結果と反する。これはPhillipsのイオン尺度に問題があるのではないかとわれわれは考えた。しかし、SiCひとつのみでは心許ない。

そこでIII-V族窒化物で試してみた。

AlN($\bar{f}_i=0.449$)、GaN($\bar{f}_i=0.500$)、InN($\bar{f}_i=0.578$)はすべてウルツ鉱型から食塩型に相転移し⁹⁾、これらの窒化物の高圧相の構造の観点からは先の整理のとおりであることがわかった。ただし、相転移圧力の点では、GaN (52GPa)、AlN (23GPa)、InN (12GPa)と、GaNとAlNで逆転していて \bar{f}_i の順序のとおりではなくなる。

折りよく第一原理によるイオン尺度がいくつか現われ⁶⁻⁸⁾、それにしたがって転移圧力をプロットすると見事に並んだ。それを図4に示してある。窒化物では \tilde{R} と g の値だけを載せた段階で論文を投稿した。すると、そのプレプリントを送った相手先のグループ(文献6)から \bar{f}_i^* の計算値が送られてきて、図4に示すようになった。図4

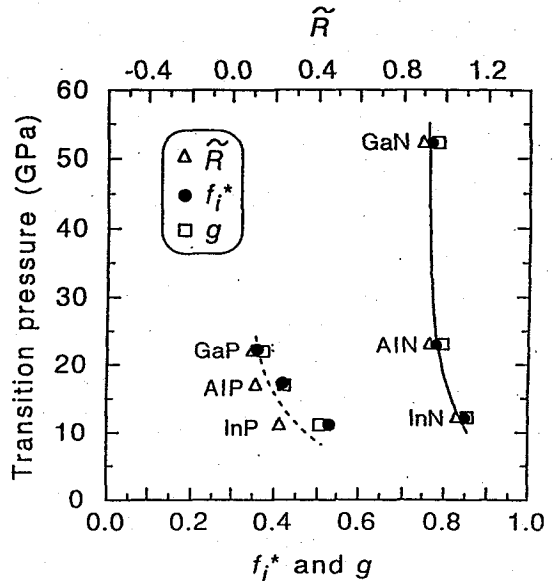


図4 III-V族窒化物および燐化物の相転移圧力と種々のイオン尺度。 \tilde{R} は文献7、 \bar{f}_i^* は文献6と私信、 g は文献8。

では燐化物についても相転移の圧力が \tilde{R} 、 f^* および g に対してプロットしてある。これら第一原理に基づくイオン尺度が、ここでも高圧実験の結果と調和的である。

もともと、文献6と8の著者らは、Phillipsの尺度ではSiCのイオン性が0.177では低すぎるとしており、それぞれ0.394と0.475という値を計算している。これならば、図3からSiCの高圧相として食塩型構造を予測でき、われわれの実験結果とも一致する。概して周期表の第2周期の元素(B, C, N)を含む化合物においてPhillipsのイオン尺度が低い傾向を示している。これらの元素には核に p 状態がなく、それがhomopolar gapを大きくして、結果的にはPhillipsの尺度ではイオン性が低くなっていると見られている。

以上は、高圧下の結晶構造相転移にかかわる実験データが、結晶のイオン性の議論に投じた問題提起の一つの例であった。

参考文献

- 1) A. Ohtani, A. Onodera, and N. Kawai, *Rev. Sci. Instrum.*, **50**, 308 (1979).
- 2) O. Shimomura, K. Takemura, H. Fujihisa, Y. Fujii, Y. Ohishi, T. Kikegawa, Y. Amemiya, and T. Matsushita, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 967 (1992).
- 3) M. Yoshida, A. Onodera, M. Ueno, K. Takemura, and O. Shimomura, *Phys. Rev.*, **B48**, 10587 (1993).
- 4) J. C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors* (Academic, New York, 1973).
- 5) M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, *Phys. Rev.*, **B49**, 14, (1994).
- 6) N. E. Christensen, S. Satopathy, and Z. Pawlowska, *Phys. Rev.*, **B35**, 1032 (1987).
- 7) C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, *Phys. Rev.*, **B46**, 10086 (1992).
- 8) A. García and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B47**, 1174 (1993).