

1a3b金属間化合物の電気的性質

IWAMURA, Kokuya / 岩村, 国也

(出版者 / Publisher)

法政大学工学部

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of the Faculty of Engineering, Hosei University / 法政大学工学部
研究集報

(巻 / Volume)

3

(開始ページ / Start Page)

53

(終了ページ / End Page)

57

(発行年 / Year)

1966-03

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00004269>

I_aIII_b 金属間化合物の電氣的性質

(新しい種類の化合物半導体の提唱)

助教授 岩村 国也 (基礎学科)

Electric Properties of I_aIII_b Intermetallic Compound

(A Proposal of New type Compound Semiconductor)

Kokuya IWAMURA, Assistant Professor

1. ま え が き

有機半導体は別として、無機化合物半導体には酸化物、硫化物、セレン化物、テルル化物、金属間化合物、その他の化合物があり¹⁾、このような分類の方法は、化合物をつくるという化学者の観点からは望ましいかも知れないが、物性研究者からは余り感心した方法とはいえない。物性研究者にはむしろ、化学結合論的分類が望ましい。なぜなら、ある化合物が半導体となり得るかどうかは、その化合物が真性半導体となり得る化学結合であるかどうかを見ることによって予期できるからであり²⁾、また、どのような化学結合が主役であるかどうかで大まかな予想も立ち得るからである。

化合物半導体を化学結合論的に分類すると以下のようになる²⁾。第1は絶縁体型で、これはさらにイオン結晶型、共有結晶型、分子性結晶型に分類される。これは本来絶縁体であるものが、禁止帯の幅が比較的小さいために半導体となったものである。ZnO, PbS; GaAs, AlP; Se, Teなどがこの種のものに属する。第2は金属結合型で、本来金属であるべき帯構造が、価電子間の相互作用によって、伝導帯が殆んど空になったか、価電子帯と伝導帯の重なりがきわめて小さくなったものである。多くの金属間化合物、遷移元素のホウ化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、リン化物などに見られる。第3はπ電子型で、2重結合のπ電子による結合がゆるいもので、有機半導体の大部分がそうである。第4は原子価交換型で、同一原子が結晶中に異なる原子価で配置され、2種の原子価の間を電子が移ることによって電導性のあらわれるものである。もっともよい例はFe₂O₃である。第5は超交換型で、遷移元素の酸化物、硫化物、フッ化物などがあり、反強磁性やフェリ磁性を示す。

金属間化合物の最も大きな特徴は、禁止帯の幅の同じ他の型の半導体と比較した場合、電子の易動度が極端に大きいことである。

さて、Ge, Siに代わる半導体として Welker³⁾が III_aV_b化合物をとりあげて以来化合物半

導体は新しい注目をあびるようになった。さらに Hutson⁴, Smith⁵, Mc Fee⁶ らによって見出された電流による超音波増幅の現象は、電子とフォノンとの相互作用の本質を究明する上で理論的に興味深い物性基礎論のテーマを与え、レーザー、メーザーと関連して、非線形現象研究に必要な豊富なデータを揃え、また、新しい増幅原理という工学上の問題を提出し、かつ、現在予想され得るもっとも効率のよい増幅技術の開発という、技術上の具体的テーマさを提出した。そして III_bV_b, II_bVI_b 化合物はこれらの研究にうってつけの材料であり、化合物半導体の研究の主流はこの種の金属間化合物を素材として行なわれている。電流による超音波増幅という現象はキャリアが動きやすいことと、誘電率が大きいという二つの性質をそなえていなければならないが、このような二つの性質をそなえたものは、金属間化合物の中に見出され得るはずである。そのような目的にかなうと予想される新しいタイプの金属間化合物を著者はここに提唱する。

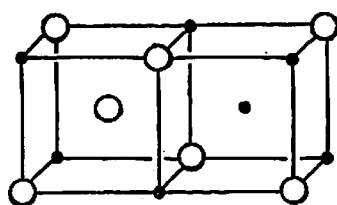
金属間化合物が金属ではなく、半導体となるための指導原理は、Hume-Rotherly の規則^{7,8}と Mooser-Pearson の規則⁹である。そしてこの規則にのっとる限り、金属間化合物半導体は殆んど探しつくされた観さへある¹⁰。しかし著者の提唱するものはこれらの規則のあてはまらない I_aIII_b 化合物である。

I_aIII_b 金属間化合物は、合金状態図の作成という金属冶金学者達の 1920 年代と 1930 年代の主要な仕事の一環として Zintl らによって精力的に調べられた。しかし、この種の化合物に関しては状態図以外の研究はほとんど行なわれていない。本論文では、先づ I_aIII_b の結晶構造を原子価論的に考察し、その結果予想される電気的性質を論じ、この種の化合物の物性研究における出発点としたい。

2. 格子構造の原子価論的考察

著者が文献で調べた限りでは、I_aIII_b 化合物の結晶構造のわかっているのは第 1 表の通りで甚だ少ない。ここでとりあげるのは NaTl 型のものであり、β 真鍮型のもの恐らく金属的性質を示すものと思われる。

NaTl 型の結晶格子を第 1 図に示した。格子



● I_a 原子 ○ III_b 原子

第 1 図 NaTl 型の結晶構造

第 1 表 I_aIII_b 化合物の結晶構造による分類 (番号は文献を示す)

I _a \ III _b	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
B						
Al	○ ¹¹⁾	×	×			
Ga	○ ¹²⁾	?			?	
In	○ ¹³⁾	○ ¹⁴⁾			?	
Tl	△ ¹⁵⁾	○ ¹⁶⁾				
Es						

○ NaTl 型, △ β 真鍮型,

× 化合物をつくらぬ,

? 結晶構造わからぬ,

空白は未研究

構造としては全く等方的であり、配位数は8であるが、Na, Tl のどちらから見ても同種の原子が4個、異種の原子が4個隣接原子として存在している。つまり、同種原子同志で格子点を結べば、どちらもダイヤモンド格子を形成している。NaTl と NaIn だけは X 線で隣接原子間隔が調べられており、前者は $3.24 \text{ \AA}^{16)}$ 後者は $3.16 \text{ \AA}^{14)}$ である。2元合金としての金属同化合物にはこのように大きな原子間距離を示すものはない。III_bV₆ 化合物のもっとも大きな InSb でも $2.80 \text{ \AA}^{17)}$ である。この程度の原子間距離を示すものはイオン結晶には存在するが、同種イオンが隣接するようなイオン結晶はあり得ない。つまり、この格子構造の出来た由来は他に見出さるべきであるということである。そのヒントは同種原子がダイヤモンド構造になっていることから得られる。

Pauling は Ga, In, Tl の金属原子価として、すべてに $3.56^{18)}$ という値を提案している。つまり原子価は3よりは4に近いので、 sp^3 混成軌道をこれらの元素はとり易いわけである。III_b 族が sp^3 混成軌道をつくりやすいということは、B₂H₆, [BF₄]⁻, III_bV₆ 化合物でも見られる通りである。I_a つまりアルカリ原子には化学結合の方向性はないから、同種原子のダイヤモンド構造の主役は III_b 元素が負っているのである。同種原子の配位数が4であることから III_b 原子は完全に負イオンとなっていなければならないことがわかる。なぜなら、この共有結合的方向性は、電子の移動できる方向をきめてしまうので、III_bV₆ のように共有結合とイオン結合との共鳴のような両役を、I_aIII_b 化合物では価電子が持ち得ないからである。このようにして I_aIII_b 化合物において III_b 原子は負イオンとなり、かつダイヤモンド構造を形成するので、I_a 原子は1価の正イオンとなり、電気的中性の条件を満足するように配置して結局ダイヤモンド構造を形成する。このように見ると一見イオン結合性がかなりきいてるように見えるが、決してそうではないのである。なぜなら第1図において、I_aIII_b の格子点にそれぞれ正負の1価のイオンが存在するとして Madelung 定数を計算してみれば、それは0と求まることによって明らかである。Madelung 定数が0ということはイオン結合が存在しないことと同等であるからである。

原子間距離のことに関して、NaTl について若干考察しておこう。Tl 金属結晶は六方最密充填で、6個が 3.408 \AA 、残り6個が 3.457 \AA のところに隣接原子は存在している¹⁹⁾。これら12個の原子をまわりに持ちながら、各原子は3個の電子を供出して金属結合をつくっている。これが NaTl では4個の配位数の結合になるのであるから、共有結合としての方向性の強まり、換言すれば、原子間の電子雲の重なりが増加し、したがって原子間距離はちぢまり、先にのべたように 3.24 \AA という結果を与えるのである。このような解釈は Na, Tl の融点がそれぞれ、 97.5°C , $302^\circ\text{C}^{16)}$ であるのに対して²⁰⁾、化合物では $306^\circ\text{C}^{16)}$ となっていることから裏付けされるであろう。このとき、Tl⁻ イオン間の反発力は Na⁺ イオンとの吸引力によって相殺されることは先に述べた通りである。

3. 電気的性質

前節に論じたように原子価論的に NaTl 型の結晶構造が理解されるならば、誘電率は異常に大きいはずである。先づイオン分極について考えてみよう。

いま NaIn について考えてみるならば、前述のように Na は完全にイオンとなっているが、そのイオン半径は 0.95 \AA^{21} であり、これに対して、その運動空間は 3.16 \AA の半分、つまり半径 1.58 \AA の領域である。したがって、その変位の大きさは 0.6 \AA である。したがって、誘導双極子モーメントは 0.6 (debye) である。他方ペロフスカイト構造の TiBO_3 では、Ti が4価の正イオンであるにしても、その変位の大きさは高々 0.1 \AA であるので、誘導双極子モーメントは 0.4 (debye) である。NaIn の誘導双極子モーメントが 0.6 (debye) ということは大きく見積りすぎたきらいがなきにしもあらずであるが、NaTl では相対的に NaIn よりも大きく、イオン半径の小さい Li^+ を有する LiGa や LiIn ではより一層大きいと考えられる。

電子分極について考えるならば III_b の負イオンは同周期のハロゲンイオンより電子新和力が小さいため、大きな電子分極を示すアルカリハライドよりは大きい電子分極を示すはずである。この負イオンに束縛されている電子は核による吸引力は非常に弱く、たとえば LiGa においては、同周期の Ge, GaAs に比較して弱いことはいままでの議論から明らかである。したがって電子の揺動は非常に大きく、このために電子分極は今まで見出されているいかなる物質よりも大きいと期待してもよさそうである。

つぎに帯構造について考察しよう。III_b 原子が、電子の軌道を編成して sp^3 混成軌道をつくり、ここに3個の電子が配置されているとしよう。このとき、金属としての帯構造も変化するが、 sp^3 混成軌道による帯構造においては、この場合価電子帯の上部が空いている筈である。ここに I_a 原子から貰った電子が入りこんで来て価電子帯の空の部分一杯にする。したがって、この上にある禁止帯の幅はかなり大きいものであるにちがいない。それはイオン結晶における価電子帯の一杯になるなり方と全く同様である。後に述べることと関連するが、その禁止帯の幅はイオン結晶程ではないにしても、すくなくとも LiGa においては Ge や GaAs のそれより大きいであろう。

また III_b イオンに所属する原子価電子の格子点への束縛エネルギーは、クーロンの反発力もあつかつて、通常の共有結合型半導体よりかなり小さいものとなっている。Kronig-Pennie の Band 理論²²⁾ によれば、原子価電子の束縛エネルギーが小さくなると許容帯の幅は広がり、それは伝導帯の底にある電子に対して、有効質量を減少させる原因となる。電子の易動度は有効質量の逆数に比例するので、結局束縛エネルギーの減少は易動度の増加を与える。このような理由から、2重周期ポテンシャルによって易動度の大きくなった III_bV_b 化合物などと比較しても²³⁾、それより大きい易動度を I_aIII_b 化合物は有するのではないかと考えられる。

I_aIII_b 化合物を製造する場合, I_a 原子が多ければ, これは格子間に入り, Li を Ge にドーピングした場合と同じように n 型半導体になる. これに対して I_a 原子が少ないと III_b のダイヤモンド型構造をつくる電子が不足となり, p 型半導体となる. また, II_a , IV_b 元素をドーピングすれば, I_a あるいは, III_b を置換して n 型に, II_b をドーピングすれば III_b を置換して p 型になるであろう.

4. おわりに

以上述べて来たように I_aIII_b 化合物は誘電体としても半導体としても全く新しいタイプの化合物であることが予想される. この理論および実験を著者はつづけて行きたい.

さいごに I_aIII_b ではないが NaTl 型の結晶構造を有するものに LiZn, LiCd があること, また岡田²⁴は NaTl についての化学結合の本質について付言しているが, 著者はそれにヒントを得, 上述のような考察を行なったのである. 厚く御礼を申し上げたい.

文 献

- 1) 河口武夫: 半導体の化学 (丸善, 1962) p. 56.
- 2) 牧島象二, 赤松秀雄 (岩波講座, 現代化学 1957) p. 22.
- 3) H. Welker: Z. Naturforschung., 7 a 744 (1952).
- 4) A. R. Hutson, J. H. McFee, and D. L. White: Phys. Rev. Letters 7, 237 (1961).
- 5) R. W. Smith: Phys. Rev. Letters 7, 87 (1962).
- 6) J. H. Mc Fee: J. Appl. Phys. 34, 1548 (1963).
- 7) Hume-Rotherly, J. O. Betterton Jr. and J. Reynolds: J. Inst. Metod. 80, 609 (1951).
- 8) H. Jones: Proc. Phys. Soc., 49, 250 (1937).
- 9) Mooser and Rearson: Phys. Rev., 101, 1608 (1956).
- 10) 河口武夫: ibid, p. 115.
- 11) G. Grube, L. Mohr, W. Breuning: Z. Naturforschung, 41, 880 (1935).
- 12) E. Zintle, G. Braner: Z. Physik. Chem., B 20, 245 (1933).
- 13) G. Grube, W. Wolf: Z. Electrochem., 41, 675 (1935).
- 14) E. Zintle, S. Newmayer: Z. Physik. Chem., B 20, 272 (1933);
E. Zintle, H. Kaiser: Z. Anorg. Allg. Chem., 211, 121 (1933).
- 15) G. Grube, Schaunfler: Z. Electrochem., 40, 593 (1934).
- 16) E. Zintle, W. Dullenhopp: Z. Phys. Chem., B 16, 195 (1932).
- 17) L. Pauling, 小泉正夫訳: 化学結合論 (1960, 共立 1963) p. 225.
- 18) L. Pauling: ibid, p. 336.
- 19) L. Pauling: ibid, p. 370.
- 20) L. Pauling: ibid, p. 406.
- 21) C. A. West, R. M. Thomson: "Physics of Solids" (Mc Grow-Hill, 1963) p. 325.
- 22) A. J. Decker, 橋口, 神山訳 "固体物理学" (1957, 丸善 1958) p. 268.
- 23) B. Seraphin: Z. Naturforschung., 9 a, 450 (1954).
- 24) 物性物理学講座 11 (共立, 1959) p. 7.