3元半導体化合物における化学量論的ずれの制御

清 沢 昭 雄* 増 本 剛** B.R.Pamplin***

1. はじめに

3元化合物は、その種類も多く、性質も変化に富んでおり、その特有な電子的性質や光学的性質などを利用する対象として多くの可能性を有している。化合物、特に半導体化合物において、化学量論的組成からのずれはその性質に大きな影響を与える重要な因子であり、また3元化合物におけるこの問題は2元化合物における場合よりはるかに複雑であって、実験的にも一層厳密な取扱いが必要とされる。3元イオン性化合物での化学量論的ずれによる点欠陥の一般的取扱いは Schmalzried と Wagner⁽¹⁾⁽²⁾によって提唱されており、またその実験的研究も、特にスピネル型酸化物について、数多く報告されている。

本稿では、3元化合物の化学量論的ずれに伴う格子欠陥を研究するにあたり、均質かつ厳密に規定された化学量論的ずれをもつ試料の調製が必要不可欠であるという観点から、3元化合物における化学量論的ずれの状態図的理解およびその制御の方法について述べる。特に、小さな化学量論的ずれでもその特性に大きな影響が現われる半導体化合物を念頭においている。したがって、比較的高い蒸気圧をもつ成分(元素および化合物)を含むこと、または化合物相の存在領域が狭いこと、を特徴とするような3元化合物を対象として話を進める。さらに、記述の便宜のために、このような3元半導体化合物の実例として、半導体材料および非線型光学材料として最近注目されてきている黄銅鉱型I・III・VI₂およびII・IV・V₂3元化合物⁽³⁾⁽⁴⁾をとりあげて説明する。おわりにこれら化合物群における化学量論的ずれに関する研究状況も概括した。

2. 化学量論的ずれの表現式

化学量論的ずれまたは非化学量論組成という表現はあるあいまいさをもって使われており、一般に次の2つの内容を意味するために使われている。1つは、単純な原子比をもって表わされる分子式からの組成のずれ、もう1つは、この組成ずれに伴う陽イオンと陰イオンの価数の不釣り合いである。しいて言葉をあてれば、前者は原子化学量論的ずれ、後者は原子価化学量論的ずれ、と言えるであろう。2元化合物においては、これら2つの事柄は相互に対応関係にあり、「化学量論的ずれ」のもつ二重の意味は格別の問題を生じない。しかし3元化合物においては、これらは必ずしも対応しておらず、組成ずれを有する結晶も必ずしも価数において不釣り合いを生じるわけではない。このことは、すでに Schmalzried と Wagner⁽¹⁾⁽²⁾および Kröger⁽⁵⁾によって指摘されている。

(1) I・III・VI₂ 3元化合物相の場合

3元化合物における化学量論的ずれの様子を示す一例として、CuGaS₂相(黄銅鉱型結晶構造をもつI・III・VI₂化合物中の1つ)近傍の等温状態図⁽⁶⁾を図1に示す。この図から、3元化合物相CuGaS₂を2つの2元化合物を端成分とする擬2元系内の相として扱おうのは不適当であることがわかる。すなわち、CuGaS₂相存在領域はCu₂S-Ga₂S₃擬2元系の線上を越えて拡がりをもっており、またそれはCu-Ga-S 3元系の種々の相(CuS, GaSなど)と共存している。このことから、一般に化学量論的ずれを有する3元化合物は、その存在領域を規定するために2つの変数を必要とする3元系内の1つの相として扱われるべきであるといえる。

理想的化学式I・III・VI₂からの組成ずれを有するI・III・VI₂相は、2つの変数 x および y を用いて、 $I_{1-x} \cdot III_{1+x} \cdot VI_{2+y}$ と表現される。変数 x は2つの陽イオンの間の理想的原子比からのずれを表わし、また変数 y は陽イオンと陰イオンの間の理想的原子比からのずれを表わしている。変数をこのように選択することは、図2に示

* 金属材料技術研究所金属物理研究部主任研究官

** 金属材料技術研究所金属物理研究部部長

*** バース大学教授; 物理学教室

Control of Stoichiometric Deviation in Ternary Semiconducting Compounds; Teruo Kiyosawa, Katashi Masumoto (National Research Institute for Metals, Tokyo), and Brian R. Pamplin (Bath University, Bath, U.K.)

1978年4月11日受理

図1 CuGaS_2 相周辺の室温における状態図⁽⁶⁾.

図2 2組の変数(x, y)および(δ, ϵ)のI-III-VI 3元系組成三角形における表現.

すように、組成三角形上に相を表現するうえで、一般性をもって適切と思われる。しかし、これらの変数のみでは、化学量論的ずれを全面的に理解するのに必ずしも最適の表現ではない。イオン結晶模型に従えば、I・III・VI₂相において各元素はそれぞれI¹⁺、III³⁺、VI²⁻のイオン状態となっていると考えられる。これらのイオンにより形成される2元化合物相I₂・VIおよびIII₂・VI₃を端成分とする擬2元系において、I・III・VI₂相はこれら2元化合物の1:1の比率によって構成されている。この理想的比率からずれた組成をもつI・III・VI₂相は変数 δ を用いて、

$$(\text{I} \cdot \text{VI}_{1/2})_{1-\delta} - (\text{III} \cdot \text{VI}_{3/2})_{1+\delta} = \text{I}_{1-\delta} \cdot \text{III}_{1+\delta} \cdot \text{VI}_{2+\delta}$$

と表わされる。この意味から、 δ はKröger⁽⁵⁾によって“deviation from molecularity(nonmolecularity)”と呼ばれている。ここで、 $-1 < \delta < 1$ なる組成をもつI・III・VI₂相は、原子化学量論の意味からは確かにずれ

た組成をもっているが、原子価化学量論の意味からはなんらずれを示していない。なぜなら陽イオン価数、 $1(1-\delta) + 3(1+\delta)$ は陰イオン価数、 $2(2+\delta)$ に等しいからである。つぎに変数 δ と関連して、それと直交する変数 ϵ を導入すると、I・III・VI₂相存在領域は $\text{I}_{1-\delta} \cdot \text{III}_{1+\delta} \cdot \text{VI}_{2+\delta+\epsilon}$ と表わされる。すなわち、 ϵ はI₂・VI-III₂・VI₃擬2元系上の組成からのVI族元素の過剰量または不足量を表わす変数であり、かつ原子価化学量論的ずれ(陽イオン価数と陰イオン価数の差、 2ϵ)を与える量である。また、これらの変数の間には $\delta = x$ 、 $\delta + \epsilon = y$ の関係が成り立っている。図2に変数 δ および ϵ の組成三角形上での表現を示してある。Kröger⁽⁵⁾は、変数 ϵ に関連する量を、“deviation from molecularity(nonmolecularity), δ ”と対応させて、“deviation from stoichiometry (nonstoichiometry)”と名づけている。

(2) II・IV・V₂ 3元化合物相の場合

II・IV・V₂化合物相に対してイオン結晶模型を適用することは、おそらく、妥当ではないであろう。しかし化学量論的ずれを考えるうえで、それはやはり示唆的である。変数 x および y を用いた場合は、I・III・VI₂化合物相と同様に、 $\text{II}_{1-x} \cdot \text{IV}_{1+x} \cdot \text{V}_{2+y}$ と表わされる。一方、II・IV・V₂相におけるイオン状態と同じイオンから形成される2元化合物を考えると、II・IV・V₂相はII₃・V₂およびIV₃・V₄の両化合物から構成されていると考えられる(IV₃・V₄相は現実にはあまり見出されていない)。前節の議論に従って、変数 δ を用いると、原子価化学量論的組成をもつII・IV・V₂相は

$$(\text{II} \cdot \text{V}_{2/3})_{1-\delta} - (\text{IV} \cdot \text{V}_{4/3})_{1+\delta} = \text{II}_{1-\delta} \cdot \text{IV}_{1+\delta} \cdot \text{V}_{2+2/3\delta}$$

と表わされ、さらに、II・IV・V₂相存在領域全体を記述しうる表現式として、原子価化学量論的ずれを表わす変数 ϵ を加えると、 $\text{II}_{1-\delta} \cdot \text{IV}_{1+\delta} \cdot \text{V}_{2+2/3\delta+\epsilon}$ と表わされる。この場合、陽イオン価数と陰イオン価数の差は 3ϵ で与えられる。またこれらの変数の関係は $\delta = x$ 、 $2/3\delta + \epsilon = y$ で表わされる。

3. 化学量論的ずれをもつ相の状態図的記述

化学量論的組成からのずれに関して研究しようとする場合、何よりもまず第1に、特定のずれ x および y をもった均質な試料を調製することが必要とされる。このような試料の調製は状態図的考察によってのみ可能となる。ここでは、化学量論的組成からのずれをもつ3元化合物の状態図的表現について述べる。

図1に示した実例を参考にしながら、 $I \cdot III \cdot VI_2$ 相のまわりにおける x - y 状態図を模式的に表わしたのが図3である。この図において、変数 x および y は図2と同様に表わされているが、その尺度ははるかに大きく拡大されている。また $I \cdot III \cdot VI_2$ 相の均質組成領域の形は任意に仮定したものである。このような状態図は化学量論的ずれをもつ相の状態をもっとも直接的に表現しており、制御された状態をもつ均質試料を調製するための基礎的情報を与えてくれる。

図3 $I \cdot III \cdot VI_2$ 相周辺における模式的 x - y 状態図。

多くの3元化合物において、 x および(または) y の値およびその変化幅は必ずしも大きなものではなく、原料物質の秤量によって希望の x, y を正確に実現するのは困難である。また $I \cdot III \cdot VI_2$ および $II \cdot IV \cdot V_2$ 化合物がそうであるように、3元半導体化合物は蒸気圧の高い成分(たとえばII, V, VI族元素など)を含む場合が多いので、高温において3元化合物を調製する際、これら成分

の蒸発損失により、希望の x および y をもつ組成がずれてしまうことがしばしば生じる。一方、 x および y のわずかな変化によって、3元半導体化合物の性質は著しく変化する。したがって、特定の化学量論的ずれをもつ試料を調製するためには、変数 x および y の代りに、より制御しやすい熱力学的変数によって表わされた状態図⁽⁷⁾が必要である。これら変数としては、3元化合物の端成分である2元化合物をも含む各種成分の化学ポテンシャル(または、それに代るものとして蒸気圧または活量)が適当である。

つぎに一例として、 $I \cdot III \cdot VI_2$ 相に対して述べる。この場合、VI族元素の蒸気圧(P_{VI})と2元化合物 $III_2 \cdot VI_3$ 相の活量($a_{III_2 \cdot VI_3}$)を変数として用いる。図4(a)は、図3に示した x - y 状態図をVI族元素蒸気圧と $III_2 \cdot VI_3$ 化合物の活量で表現した等温状態図、すなわち P_{VI} - $a_{III_2 \cdot VI_3}$ 状態図を模式的に示したものである。ただしこの状態図は単なる概念図であり、なんら実験結果に基づいたものではない。 $I \cdot III \cdot VI_2$ 相と他の2つの凝縮相による6つの3相共存状態は、a, b, c, d, e および f の各点における P_{VI} と $a_{III_2 \cdot VI_3}$ の条件で表わされる。たとえば、 $I \cdot III \cdot VI_2$, $I_2 \cdot VI$ および $I \cdot VI$ 各相の3相共存は点bで表わされる。点gおよびhは、それぞれ $I \cdot III \cdot VI_2$ 相安定領域における P_{VI} の最低値および最高値を示している。線分 a-b, b-c, c-h-d, d-e, e-f および f-g-a 上の P_{VI} と $a_{III_2 \cdot VI_3}$ 条件は、 $I \cdot III \cdot VI_2$ 相と他のもう1つの相(たとえば $I_2 \cdot VI$ 相, $I \cdot VI$ 相など)との2相共存状態に対応している。線 a-b-c-h-d-e-f-g-a で囲まれた領域内の条件は $I \cdot III \cdot VI_2$ 相が単相として存在する条件、すなわち均質組成領域に対応する条件を示している。

図3において1組の変数 x および y により表わされる $I \cdot III \cdot VI_2$ 相(ch)のある状態は、図4(a)の $I \cdot III \cdot VI_2$

図4 $I \cdot III \cdot VI_2$ 相周辺における関係の種々の表わし方。

- (a) VI族元素蒸気圧 - $III_2 \cdot VI_3$ 相活量状態図
- (b) $I \cdot III \cdot VI_2$ 相のI, VI族元素過剰側境界のVI族元素蒸気圧 - 温度状態図
- (c) $I \cdot III \cdot VI_2$ 相のIII, VI族元素過剰側境界のVI族元素蒸気圧 - 温度状態図

相領域(ch)において1組の P_{H} および $a_{\text{M}_2\cdot\text{V}_3}$ で表わされる状態に対応する。これら2つの表示法は、 $P_{\text{H}}-a_{\text{M}_2\cdot\text{V}_3}$ - x - y 状態図として1つの表示にすることも可能である。たとえば等蒸気圧線および等活量線を併記した x - y 状態図という形である。しかし、とにかくなんらかの意味で、完全に制御された化学量論的ずれをもつ試料を調製するという目的に対しては、いずれか一方の表示による状態図で十分である。

これら状態図の温度による変化は、便宜的に x - y 状態図の x - T または y - T 投影図として、あるいは $P_{\text{H}}-a_{\text{M}_2\cdot\text{V}_3}$ 状態図の $P_{\text{H}}-T$ または $a_{\text{M}_2\cdot\text{V}_3}-T$ 投影図として表現される。図4(b)および(c)には、 $P_{\text{H}}-a_{\text{M}_2\cdot\text{V}_3}$ 状態図の $P_{\text{H}}-T$ 面への投影図、いわゆる P - T 状態図の例を示してある。図4(b)は、図4(a)の線g-a-b-c-hすなわちI, VI族元素過剰側のI・III・VI₂相領域の境界条件を投影したものであり、図4(c)は、線h-d-e-f-gすなわちIII, VI族元素過剰側のそれを投影したものである。これらの図において、線a, b, c, d, e, f, gおよびhはそれぞれ $P_{\text{H}}-a_{\text{M}_2\cdot\text{V}_3}$ 状態図における対応する点の温度軌跡を表わしている。たとえば線bはI・III・VI₂とI₂・VIおよびI・VIの3相共存に対応する P_{H} 条件の温度依存性を示す。

4. 化学量論的ずれの制御法

上述した3元化合物における化学量論的ずれの状態図的記述に基づいて、特定の化学量論的ずれを有する試料を調製するための種々の実験的方法が可能となる。

(1) 相境界上の状態を有する試料の調製法

図4(a)において、点a, b, c, d, eおよびfにおける特定の熱力学的状態は、当然のことながら、それぞれの点に関連している3つの凝縮相が共存することによって実現される。したがって、これらの点における化学量論的ずれを有するI・III・VI₂相試料は、I・III・VI₂相と他の2つの凝縮相(たとえば点bの場合にはI₂・VI相とI・VI相)の混合物を焼鈍することによって得られる。これらの特別な点を除いた他の均質組成領域境界上の状態は、I・III・VI₂相と他の1つの凝縮相との共存によって実現される。ただしこの場合には P_{H} はある範囲内において可変である。したがって、これらの状態を有するI・III・VI₂相試料は、I・III・VI₂化合物試料と、もう1つの凝縮相(たとえば線分a-bの状態に対してはI₂・VI相)の混合物を、適切に規定、制御した P_{H} のもとで焼鈍することによって得られる。このような焼鈍過程は、図5に示すように、VI族元素の溜め(レザーバー)を有する閉じた容器中で実施することができる。ここで、 P_{H} の値はレザーバー温度によって制御される。これらの方

法において、2つの成分を含む気相が存在する場合には気相を通じての平衡到達が可能であり、共存相を混合せず、等温においてそれぞれ分離しておいても差支えない。また、I・III・VI₂相と共存する種々の相は、I・III・VI₂相を飽和させると同時に、それ自体もI・III・VI₂相によって飽和されており、これらの相の活量は必ずしも正確に1ではないことに注意を払う必要がある。

図5 他の1つの凝縮相と共存するI・III・VI₂相を得るための焼鈍法。

(2) 均質組成領域内の状態を有する試料の調製法

均質組成領域内の状態はI・III・VI₂相が単相で存在することに对应しており、 x と y 、または P_{H} と $a_{\text{M}_2\cdot\text{V}_3}$ の2つの変数は互に独立である。このような状態を有する試料は、図6に示すように、VI族元素とある2元化合物(たとえばIII₂・VI₃)それぞれに対する2つのレザーバーを有する閉管内で、I・III・VI₂相を焼鈍することによって調製することができる。均質組成領域に対応する P_{H} および2元化合物の活量は、それぞれのレザーバー温度を適当に選択することによって実現される。

2元化合物に対して提唱されている方法⁽⁸⁾にならって、次の方法も可能である。図5に関して述べた方法により、共通の P_{H} および焼鈍温度のもとで、一方はI-VI族系2元化合物と共存している状態で、また他方はIII-VI族系2元化合物と共存している状態で、それぞれ焼鈍された2種のI・III・VI₂相試料、すなわち同じ P_{H} をもつI, VI元素過剰の相境界上およびIII, VI元素過剰の相境界上のI・III・VI₂相試料を調製する。ついで、これら2種の試料を種々の割合で混合し、先の焼鈍と同じ温度において、閉じた容器中で焼鈍する。この場合、試料の蒸発損失を最小限にするため、容器の自由空間はできるだけ小さくする。この方法により、種々に制御された P_{H} を有する各種化学量論的ずれをもつ試料が調製されることは確かであるが、もう1つの状態変数(たとえば $a_{\text{M}_2\cdot\text{V}_3}$)の値は未知のままである。

以上述べた諸方法に伴ういくつかの困難について、ここで注意を喚起しておく必要があると思われる。I・III・VI₂相と他の1つまたは2つの凝縮相との混合物を用いる方法において、焼鈍されたI・III・VI₂相試料中にそれら共存相が異相として含まれ、単相試料とならないこと

図 6 単相の I・III・VI₂ 相をうるための焼鈍法。

がある。また、1 つないし 2 つのレーザーバーを有する閉じた容器を用いる焼鈍実験においては、次のような問題が生じることがある。I・III・VI₂ 相試料とレーザーバー物質との間の平衡到達は、気相を通じての質量輸送により実現されるので、まずレーザーバー物質がかなり高い蒸気圧を有することが必要である。2 つのレーザーバーをもちい、気相が 2 つの成分を含む場合には、一方の元素の蒸気圧が高くなると、他方の成分に関する蒸気圧は著しく減少し、その結果その成分に関する気相を通じての質量輸送速度が著しく減少し、平衡到達にきわめて長時間を要することになる。もう 1 つの問題は、高温の試料室と低温のレーザーバーの間のある場所に、試料から昇華した揮発性物質（元素または化合物相）が析出する場合があることである。このため、所期の実験条件が焼鈍過程で変化してしまうことがある。たとえば、最初単相である I・III・VI 試料が、低温部への III₂・VI₃ 相の輸送および析出によって I・III・VI₂ 相と I₂・VI 相の混合物に、さらには I₂・VI 相のみに変化することがある。

これらのレーザーバーつき閉管法における問題を回避するためには、次のような方法が有効である。1 つは図 5 および 6 により述べた方法の改良である。まずこれらの方法において、低温部に揮発性成分の析出が生じない程度に短時間の焼鈍を行ったのち、容器全体を均一に急冷する。ついで図中の破線部分において封じ切り、不必要な低温部および VI 族元素レーザーバー部を切りはなし、再び同じ温度条件で焼鈍を継続する。この方法により、 P_V は最初の焼鈍時における VI 族元素レーザーバー温度によってほぼ規定されると同時に、揮発性成分の低温部への析出による I・III・VI₂ 相試料の分解を防ぐことができる。他の方法は、図 5 および 6 と同じような試料およびレーザーバーの配置のもとで、不活性気体を輸送気体として用いる開管法である。この方法は、レーザーバーから試料部への質量輸送を促進すると共に、試料から低温部への揮発性成分の昇華および輸送を抑えることができる。

これまでの議論において、化学量論的ずれに関して本質的役割をはたしている格子欠陥の問題についてはふれなかった。化学量論的ずれをもつ結晶は、格子欠陥の存

在によって始めて現実存在しうる。たとえば、ある P_V および $a_{III_2 \cdot V_3}$ の条件に対応する I・III・VI₂ 相における化学量論的ずれの状態は、VI 族元素気体および III₂・VI₃ 相と格子欠陥との間の擬化学平衡を通じて、格子欠陥と関連づけて理解され、これら欠陥の種類および量によって化学組成が規定される。また、この組成のずれが化合物結晶の extrinsic な電子的性質に著しい影響を与えることはよく知られていることであるが、その影響の具体的内容は、格子欠陥の種類およびその電子的構造の実際を扱うことにより始めて明らかにされる。これらの問題については、3 元化合物における格子欠陥の化学を扱った文献⁽²⁾⁽⁵⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾および他の適切な文献を参照されたい。

しかしながら、これまでに述べた議論は、きわめて複雑な 3 元化合物における化学量論的ずれの問題を巨視的に理解するのに役立つであろう。そしてこのような理解は、この問題をさらに深く追求するに当たり、正確な研究の基礎となるであろう。

5. I・III・VI₂ および II・IV・V₂ 化合物の化学量論的ずれに関する研究の状況

これら化合物に関する従来の研究状況を全体的に把握するためには文献(3)を、また特に最近の状況を知るためには文献(4)を参照されたい。ここでは前節まで述べてきた化学量論的ずれの制御という立場からの概括を述べることにする。

(1) 状態図に関する研究

均質にして化学量論的ずれがよく制御された試料を得るために、基礎的データとして重要な 3 元状態図に関する研究(成分蒸気圧に関する情報も含めて)は全般的になお不十分な状態である。

I・III・VI₂ または II・IV・V₂ 相の存在領域およびその周辺の相関係が全体として明らかにされているのは、図 1 に示されている CuGaS₂⁽⁶⁾ についてのみである。AgGaS₂⁽¹¹⁾, AgGaSe₂⁽¹²⁾, ZnSiP₂⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾, ZnSnAs₂⁽¹⁵⁾ および CdGeAs₂⁽¹⁶⁾ についてはごく初歩的な結果が報告されているだけである。その他、I₂・VI-I・III・VI₂-III₂・VI₃ および IV-II・IV・V₂-II・V₂ 断面に関しては種々報告がなされている。これらのデータが示している特徴は、I・III・VI₂ 相に対しては III₂・VI₃ 相が、また II・IV・V₂ 相に対しては IV 族元素が、比較的大きな固溶度をもっているということである。この特徴は、I・III・VI₂, II・IV・V₂ および III₂・VI₃ 相が構成原子 1 個あたり平均 4 個の価電子をもつことで特徴づけられる adamantane 化合物⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾であり、また IV 族元素はそれ自身で 4 個の価電子をもっているという結合様式上の相互の類似性から

妥当であると考えられる。

圧力-温度 (P - T) 状態図に関する報告は皆無である。わずかに $\text{ZnSiP}_2^{(19)}$, $\text{ZnGeP}_2^{(19)(20)}$, および $\text{CdSiP}_2^{(19)}$ について, $\text{II} \cdot \text{IV} \cdot \text{V}_2$ (固体) $\rightleftharpoons$ II (液体) + IV (液体あるいは固体) + $2/n \text{V}_n$ (気体) の平衡に対応すると思われる P - T 関係が, また ZnGeAs_2 の融点 (1128 K) から約 1373 K までにおける蒸気圧⁽²¹⁾が報告されているにすぎない。

(2) 化学量論的ずれの制御およびその影響

状態図に関するデータが不足していることも原因として, 化学量論的ずれを厳密に規定することおよびその半導体的性質などに対する影響に関する系統的研究は十分には行われていない。

$\text{I} \cdot \text{III} \cdot \text{VI}_2$ 化合物では, I 族元素, III 族元素または I 族と III 族元素混合物と共存させた状態, あるいは VI 族元素と共存させた状態で焼鈍することにより化学量論的ずれを変化させることが, 多くの研究者によって試みられている⁽²²⁾。このような処理による影響について, I 族または III 族元素と共存させて焼鈍することにより n 型半導体としての特徴が強まること, また VI 族元素との共存状態における焼鈍により p 型半導体としての特徴が強まることが共通して指摘されている。

$\text{II} \cdot \text{IV} \cdot \text{V}_2$ 化合物に関しては, II 族元素との共存あるいは V 族元素との共存状態で焼鈍することにより, 化学量論的ずれを変化させることが試みられて他, 数種の化合物については, 3 元化合物における化学量論的ずれの制御法としてより適切なくつかの方法が試みられている。すなわち, (1) 各種組成をもつ Zn - As および Cd - As 融液を溶媒とする溶液法によって, それぞれ $\text{ZnSiAs}_2^{(23)}$, $\text{CdSiAs}_2^{(23)(24)}$ の単結晶が作製され, 融液組成と得られた単結晶の電気的性質との関連が明らかにされている。(2) II 族または V 族元素のかわりに, $\text{II}_3 \cdot \text{V}_2$ または $\text{II} \cdot \text{V}_2$ の 2 元化合物を $\text{II} \cdot \text{IV} \cdot \text{V}_2$ 化合物と共存させた状態で焼鈍する方法が, $\text{ZnGeP}_2^{(25)}$ および $\text{CdGeP}_2^{(26)}$ に対して試みられている。 $\text{II} \cdot \text{IV} \cdot \text{V}_2$ 化合物における化学量論的ずれの半導体的性質への影響は, $\text{I} \cdot \text{III} \cdot \text{VI}_2$ 化合物の場合と異って複雑であり, 2 種類の影響が報告されている。1 つは $\text{I} \cdot \text{III} \cdot \text{VI}_2$ 化合物の場合と同じく, 陽イオン成分の増加と共に n 型半導体特性が強まり, 陰イオン成分の増加と共に p 型特性が強まる傾向である。このような影響は $\text{CdGeAs}_2^{(27)}$ および $\text{CdSnAs}_2^{(28)}$ に対し報告されており, その格子欠陥はそれぞれ Cd の空格子点 (V_{Cd}) と格子間への侵入 Cd (Cd_i) および Cd の空格子点 (V_{Cd}) と Cd 位置に置換した Sn 原子 (Sn_{Cd}) であると提唱されている。他の 1 つは, 最初のものとは逆の影響であり, 陽イオン成分増加と共に n 型特性が弱まり, 陰イオン成分増加と共に p 型特性が弱まる傾向である。このようなふるまいを示すものと

して, $\text{ZnGeP}_2^{(25)}$, $\text{ZnGeAs}_2^{(29)}$, $\text{ZnSnSb}_2^{(30)}$ および $\text{CdGeP}_2^{(26)}$ が報告されており, その原因として IV 族元素の両性的性質, すなわち陽イオンとしても陰イオンとしても作用しうる性質が挙げられている。 $\text{ZnSiAs}_2^{(23)(31)}$ および $\text{CdSiAs}_2^{(23)(24)(32)}$ に対しては, 上述した 2 種類の影響が同時に報告されており, 3 元化合物における化学量論的ずれの影響の複雑さを示唆している。すなわち, CdSiAs_2 を Cd または As 蒸気中で焼鈍した場合, 図 7 に示すように, 最初の種類のふるまいがみられ, 格子欠陥とし V_{Cd} が推定されている。ただし, この場合も正孔濃度の対数と As 蒸気圧の対数との関係は, 2 元化合物において典型的な直線関係を示していない。一方 Cd - As 融液を溶媒として作製した CdSiAs_2 結晶における融液組成変化と半導体的性質の関係は, 図 8 に示すように 2 番目の種類のふるまいを示しており, 格子欠陥として As 位置に置換した Si 原子 (Si_{As}) が提唱されている。

図 7 CdSiAs_2 における砒素蒸気圧と正孔濃度の関係⁽³²⁾。

図 8 Cd - As 溶媒から得た CdSiAs_2 における溶媒組成と正孔濃度の関係⁽²³⁾。

6. お わ り に

将来が期待される 3 元化合物, 特に半導体化合物について, P - T 状態図を含むより詳細な状態図の研究, および厳密に制御された化学量論的ずれを有する試料をもちいての化学量論的ずれに関する系統的研究が特に望まれ

る。このような研究によって、物性研究に対する寄与のみならず、さまざまな応用に適した3元化合物素材の製造に対しても、多くの有益な情報がもたらされるであろう。

文 献

- (1) H. Schmalzried and C. Wagner: *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, **31**(1962), 198.
- (2) H. Schmalzried: *Progress in Solid State Chemistry*, **2**, Ed. by H. Reiss, Pergamon Press, (1965), 265.
- (3) J. L. Shay and J. H. Wernick: *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications*, Pergamon Press, (1975).
- (4) G. D. Holah: *Ternary Compounds, 1977, Conference Series 35*, The Institute of Physics, Bristol, (1977).
- (5) F. A. Kroger: *The Chemistry of Imperfect Crystals, 2nd revised edition*, **2**, North-Holland Publishing Company, (1974), 826.
- (6) M. Kokta, J. R. Carruthers, M. Grasso, H. M. Kasper and B. Tell: *J. Electronic Mater.*, **5**(1976), 69.
- (7) A. D. Pelton and H. Schmalzried: *Met. Trans.*, **4**(1973), 1395.
- (8) W. Albers: *J. Chem. Phys.*, **43**(1965), 4401.
- (9) D. M. Smyth: *J. Solid State Chem.*, **16**(1976), 73.
- (10) D. M. Smyth: *J. Solid State Chem.*, **20**(1976), 359.
- (11) G. Brandt and V. Kraemer: *Mat. Res. Bull.*, **11**(1976), 1381.
- (12) R. K. Route, R. S. Feigelson and R. J. Raymakers: *J. Cryst. Growth*, **24/25**(1974), 390.
- (13) M. Schneider, M. Krumnacker and M. John: *Neue Huette*, **19**(1974), 30.
- (14) M. Schneider and M. Krumnacker: *Neue Huette*, **19**(1974), 152.
- (15) D. B. Gasson, P. J. Holmes, I. C. Jennings, B. R. Marathe and J. E. Parrott: *J. Phys. Chem. Solids*, **23**(1962), 1291.
- (16) A. S. Borshchevskii and N. D. Roenkov: *Russian J. Inorganic Chemistry*, **14**(1969), 1183.
- (17) B. R. Pamplin: *Nature*, **188**(1960), 136.
- (18) B. R. Pamplin: *J. Phys. Chem. Solids*, **25**(1964), 675.
- (19) E. Buehler and J. H. Wernick: *J. Cryst. Growth*, **8**(1971), 324.
- (20) A. S. Borshchevskii and T. M. Shantsovoi: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater.*, **11**(1975), 2158.
- (21) F. W. Scholl and E. S. Cory: *Mat. Res. Bull.*, **9**(1974), 1511.
- (22) たとえば, B. Tell, J. L. Shay and H. M. Kasper: *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 2469.
- (23) G. K. Averkieva, V. D. Prochukhan and M. Tashtanova: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **206**(1972), 638.
- (24) G. K. Averkieva, N. A. Goryunova, V. D. Prochukhan and M. Serginov: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **191**(1970), 811.
- (25) V. S. Grigoréva, V. D. Prochukhan, Yu. V. Rud' and A. A. Yakovenko: *Fiz. Tekh. Poluprovodn.*, **8**(1974), 1582.
- (26) A. S. Borshchevskii, Yu. V. Rud' and Yu. K. Undalov: *Nov. Poluprovodn. Soedin. Ikh Svoistva 1975*, Ed. by S. I. Radautsan, Shtiintsa, Kishinev, 149.
- (27) Ch. Dovletmuradov, Yu. V. Rud', A. Allana-zarov, M. Serginov and E. O. Osmanov: *Izv. Akad. Nauk Turkm. SSR, Ser. Fiz-Tekh., Khim. Geol. Nauk*, (1975), 18.
- (28) S. P. Vul, V. D. Prochukhan and Yu. V. Shmartsev: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **204**(1972), 1094.
- (29) Ya. Karakhanov, A. Nazarov and A. Ashirov: *Izv. Akad. Nauk Turkm. SSR, Ser. Fiz-Tekh., Khim. Geol. Nauk*, (1973), 15.
- (30) W. Scott: *J. Appl. Phys.*, **44**(1973), 5165.
- (31) B. Mercey, D. Chippaux and A. Deschanvres: *Mat. Res. Bull.*, **12**(1977), 613.
- (32) G. K. Averkieva, N. A. Goryunova, V. D. Prochukhan, Yu. V. Rud' and M. Serginov: *Phys. Status Solidi, A*, **5**(1971), 571.

日 本 金 属 学 会 会 報 第 17 卷 第 10 号 予 告

〔かいせつ〕

コンピュータ・シミュレーションと金属材料研究
……………三浦維四 奥野 攻 浅岡憲三

〔解 説〕

もしもベータ鉄があったなら—磁気変態にもとづく
相平衡……………西沢泰二

〔研究資料〕

新しいエリプソメトリーとその金属表面皮膜研究への
応用……………松田史朗 杉本克久

メスバウア効果による格子欠陥と合金元素との相互
作用について……………石田洋一 小沢孝好
〔技術資料〕

金属板の深絞り性と r 値との関係について
……………鈴木敬治郎

〔講 義〕

マイクロメカニクス(1)……………森 勉
〔トピックス〕

炭素のダイヤモンド化に及ぼす諸因子……………中 重治
ガラスの表面強化処理……………坂田浩伸
半導体ガスセンサ……………武田義章 新田正義