

Formation Energy of Defects in Alkali Halide Crystals

河 村 雅 行

1. 緒 論

近いうちに、自動車の電気系統にI.C. (Integrated Circuit) が使われるようになるらしい。このI.C.はいうまでもなく、トランジスターを主要部品として使っている。1948年アメリカのBell研究所で発明されたトランジスターは、たちまち、今日のようなエレクトロニクスの発達をもたらした。しかし、トランジスターの発明までには長い基礎研究が続けられていた。それは、いかに純粋な結晶を作り、その中にいかにうまく不純物を混入するかという、一見矛盾するような実験であった。又、理論的には格子欠陥と、その制御の追求がなされた。これらは半導体結晶を対象としたものであるが、固体物理においては、イオン結晶などに対しても、この格子欠陥を追求することは主要な課題である。

物質には力学的性質、熱的性質、電磁氣的性質、光学的性質などがある。一つの物質をそれぞれの性質にそって研究し、それを総合すれば、たとえば、ロータリーエンジンのアベックスシールに使われている物質がさらに改良されるであろう。

本研究は、上述した性質のうちで電磁氣的性質を追求したものである。物質に電場をかけた場合に電流が生じるが、この担体として、電子とイオンがある。金属結晶の場合に見られるのが電子であり、イオン結晶の場合はイオンである。イオン結晶では担体として、イオンのほかに空孔を考える。この格子欠陥は不純物の導入によっても生じる。従って、不純物の選択とその量との関係を研究すれば、よりよい性質を持った物質が開発されてゆくと思われる。

2. 基礎理論

イオン結晶に電場をかけた場合に生じる電流の担体はイオンである。それは、電極に付いた物質の質量と、運ばれた電荷の量とを比較することによって確かめられる。C. Tubandtらは、Faradayの法則がよく成り立っていることを確かめた。

イオン結晶には、普通、Schottky欠陥とFrenkel欠陥が存在している。これらの欠陥は有効電荷をもっているので、電場の作用によってそれぞれの欠陥は異った易動度で動く。

一つのイオンが単位時間に電場の方向に距離 a (原子間距離) だけ移動する確率は、格子間イオン、空格子点のいずれの場合も、

$$\nu \exp \left\{ - \left(U - \frac{1}{2} eaE \right) / kT \right\}$$

であり、逆の向きには

$$\nu \exp \left\{ - \left(U + \frac{1}{2} eaE \right) / kT \right\}$$

である。ここに、 ν は原子の振動数であり、 U はポテンシャル・エネルギー、 E は電場である。従って、流れの平均速度は、

$$u = \nu a \exp \left\{ - \left(U - \frac{1}{2} eaE \right) / kT \right\} - \nu a \exp \left\{ - \left(U + \frac{1}{2} eaE \right) / kT \right\}$$

$$= \nu a \exp(-U/kT) \cdot 2 \sinh \left(\frac{1}{2} eaE/kT \right) \quad \dots \dots \dots (1)$$

で与えられる。実際の場合の電場に対しては、 $eaE \ll kT$ が成り立つので、

$$\sinh \left(\frac{1}{2} eaE/kT \right) = \frac{1}{2} eaE/kT$$

とおける。従って

$$u = \nu a^2 e E / kT \cdot \exp(-U/kT) \quad \dots \dots \dots (2)$$

となる。いま、 $u = \mu E$ で定義される μ すなわちイオンの易動度に対しては

$$\mu = \nu a^2 e / kT \cdot \exp(-U/kT) \quad \dots \dots \dots (3)$$

であり、伝導度は

$$\sigma = n \nu a^2 e^2 / kT \cdot \exp(-U/kT) \quad \dots \dots \dots (4)$$

である。ここで、 n は単位体積中の伝導にあずかる格子欠陥の数である。

欠陥形成のエネルギー W を導入すれば

$$\sigma = AN \exp \left\{ - \left(\frac{1}{2} W + U \right) / kT \right\} \quad \dots \dots \dots (5)$$

である。ここで、 A は振動数及び格子定数を含んだ因子で、 N はSchottky欠陥の場合の単位体積中のイオン対の数である。Frenkel欠陥の場合には $\sqrt{N N_i^-}$ をとらなければならない。(5)式の両辺の対数をとれば、 $\log AN$ が温度に対して、定数と見なしてもよいことを考慮して、 $\log \sigma$ と $1/T$ が直線関係にあることがわかる。

3. 実験事実

図1にアルカリ・ハライドの $\log \sigma \sim 1/T$ 曲線を示す。これからわかるように、低温部と高温部とでは傾きが異なる。これは伝導に寄与する機構が異なることを意味している。そして、この曲線の低温部は、図2に示すように、濃度と伝導度がほぼ比例している。ところが、高温部では一定であり、物質固有の伝導曲線を示している。

この機構を、高温部はStructure-insensitiveといい、低温部はStructure-sensitiveという。低温部の勾配が小さいのは、次の原因によると思われる。

- ① 2価の正イオン不純物の存在
- ② 正イオン空孔の凍結

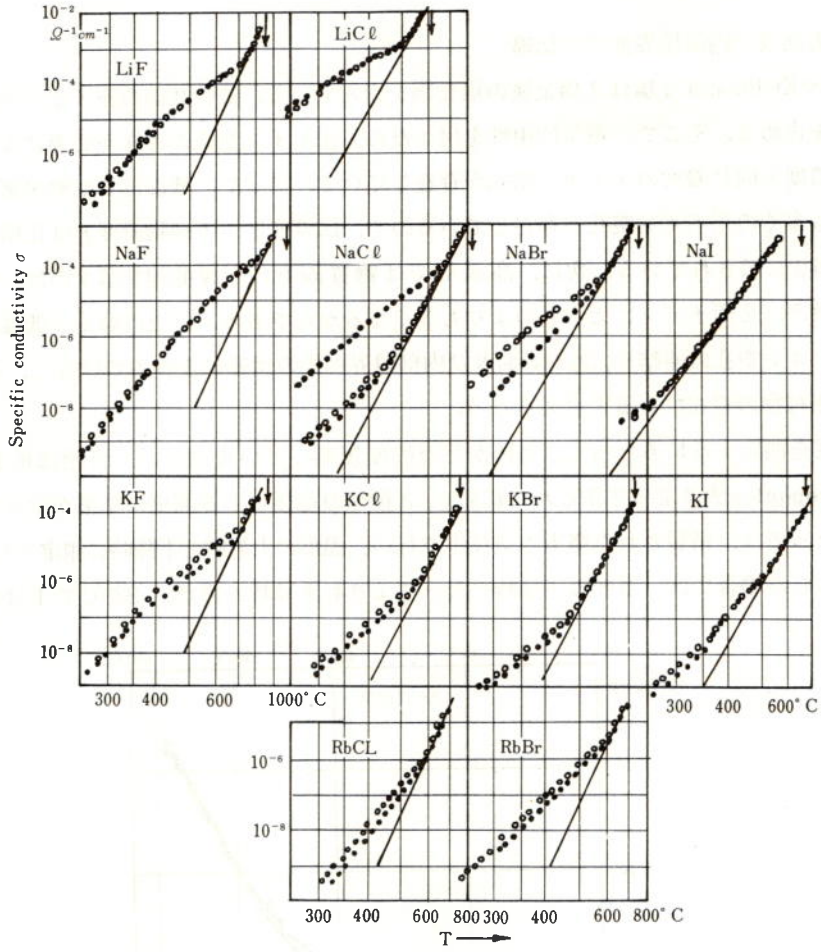
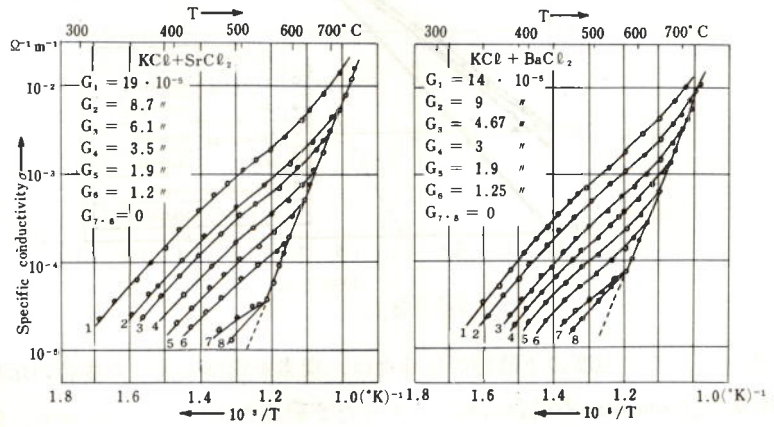


図 1



Giは不純物のモル分率である。Gi, Giは手に入り得る最高の純度の試料に関するデータである。

図 2

③ 表面及び内部境界面での伝導

NaClやKClのような塩は2価金属の塩化物を含んでいる。この2価の正イオンが正規の格子点に位置を占める。そこで、電気的中性を保つため、正イオン空孔の存在が必要になり、2価の正イオン濃度と同じ濃度の正イオン空孔が存在している。従って、低温部では熱平衡から予想されるよりも多くの正イオン空孔が存在しているので、伝導度と、不純物濃度とは比例する。その様子は、図2に示されている。次に、高温部では物質固有の伝導曲線を示すのは、熱平衡による空孔の数が、2価イオンによるものよりも多くなるからである。以上の如く、低温部の伝導度は、②の正イオン空孔の凍結や、③の表面及び内部境界面での伝導によるのではなく、①の2価の正イオン不純物の存在によると考えられる。

伝導度を測定するにあたって、電極がどの程度影響しているかという問題は重要である。図3はKyropoulos法によって作られた結晶で、3種類の電極による測定の結果が示されている。測定にあたっては、精製された窒素の気体中で行い、温度の上昇時と下降時に測定された。acquadagを電極にした場合には、温度の下降時におけるよりも上昇時の方が、230°Cで1けたも低いこと

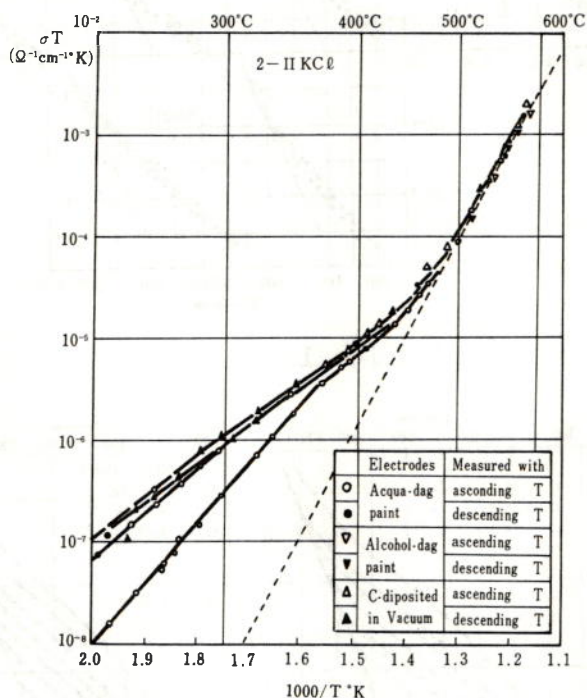


図 3

が判明した。そして、温度の下降時の伝導度は、炭素を電極に使った場合の伝導度に一致している。同じ現象がalcoholdagの場合にも、わずかだが観測された。このことから、金属を電極に使った場合よりも、炭素を使用する方がよいことがわかる。従って、現状の技術に於ては電極の影響は考慮する必要はなからう。

4. 欠陥形成エネルギー

物質固有の伝導曲線は(5)式より、次のように表わすことができる。

$$\log_{10} \sigma = C - \alpha \frac{\frac{1}{2}W + U}{k} \cdot \frac{1}{T}$$

ただし、 $C = \alpha \log_e AN$

$\alpha = \log_{10} e$

この式に於て、ポテンシャル・エネルギーを知れば、欠陥形成のエネルギーを算出することができる。表1の右欄にその計算結果を示す。これは、Schottky欠陥を作るに必要なエネルギーである。しかし、アルカリ・ハライドに於ても、わずかではあるがFrenkel欠陥が存在するのだが、計算にあたっては無視した。これは、固有伝導曲線の傾きを求めるさいの、誤差内にあると考えられるからである。しかし、表1の左欄に示した計算結果と異なるところがあるのは、転位等の影響を考慮しなかったためではなからうか。

	U (eV)	W (eV)	U	W
NaCl	0.86 ^a	2.02 ^a (1.86) ^b	0.86	1.80
KCl	0.89~0.9 ^c (0.68) ^d	2.1~2.4 ^e (2.08) ^b	0.9	2.58
LiCl	0.41 ^f	2.12 ^f	0.41	2.70
LiF	0.65 ^f	2.68 ^f (2.34) ^b	0.65	3.26

a. Etzel and Maurer b. Bueren c. Wagner d. Aschner
e. Kelting and Witt f. Haven

表1

5. 結 語

イオン伝導における担体には、次の4つが考えられる。

- (1) 負イオン空孔
- (2) 正イオン空孔
- (3) 2価不純物によってできた正イオン空孔
- (4) 2価の正イオンとそれに隣る正イオン空孔との複合体

アルカリ・ハライドに於ては、負イオン空孔はほとんど関与していない。

測定にあたって、電極には炭素を使うのが一番よい。

Structure-sensitiveを調べてみると、2価の添加イオンの量に直接比例していることがわかる。これらのことから、結晶の純粋性を判定したり、逆に、2価イオンの濃度及び各種エネルギーを決めたりするのに、イオン伝導を測定することが重要となってくる。

本論文ではふれなかったが、イオン伝導の研究にあたって、拡散現象を考慮しなければならない。拡散現象というのは結晶中に欠陥点の濃度差があると生ずる現象である。この拡散の担体も上記の4つである。

今後の問題として、光伝導の実験的研究及び応力や放射線照射の影響等についての詳しい研究が必要であろう。

最後に、本稿の作成にあたって、白井先生に多大の助言をいただいた。ここに感謝の意を表わしたい。

REFERENCES

- (1) Takeo Miyata, Reiji Sano and Tetsuhiko Tomiki: *J. Phys. Soc. Japan*, 20 (1965), 638
- (2) Charles Kittel: *Introduction to Solid State Physics.*, (1956), John Wiley, New York.
- (3) H. G. Van Bueren: *Imperfections in Crystals.*, (1960), North-Holland Publishing Company, Amsterdam.
- (4) A. J. Dekker: *Solid State Physics in Crystals.*, (1957), Prentice-Hall, New York.
- (5) M. J. Sinnott: *The Solid State for Engineers.*, (1958), John Wiley and Sons, New York.
- (6) R. G. Fuller, M. H. Reilly, C. L. Marquardt and J. C. Wellss: *Physical Review Letters.*, 20-13 (1968), 662.
- (7) W. Lehfeldt: *Zeits. Physik.*, 85 (1933), 717.
- (8) H. Kelting and H. Witt: *Zeits. Physik.*, 126 (1949), 697.
- (9) N. F. Mott and R. W. Gurney: *Electronic Processes in Ionic Crystals.*, (1948), Oxford University Press, London.