

特殊環境用電子デバイス材料の 設計と作成・評価（Ⅱ）

岸 眞 人・河東田 隆

Material Design of Semiconductors for Electronic Devices
used under Inordinary Conditions (II)

By

Masato KISHI and Takashi KATODA

Abstract: The excess free energy of mixing, ΔG^{ex} , was calculated and the phonon spectra for III-V pseudobinary alloys $A_{1-x}B_xC$ were analyzed on the basis of a cluster model. ΔG^{ex} is a function of the clustering parameter β which represents the deviation from the random atomic distribution. The value of β giving the minimum excess free energy, β_s , takes the maximum value at $x=0.5$ and it increases with increase in the relative difference of lattice constants, $\Delta a/\bar{a}$. The value of β giving the best agreement between the measured phonon frequencies and the calculated ones, β_{ph} , takes the maximum value also at about $x=0.5$ in systems exhibiting the phonon spectra of partly-two mode type. The value of β_s at $x=0.5$ and β_{ph} over the entire composition range were zero for two-mode systems, such as (AlGa)-V.

概 要

クラスタモデルを用いて、Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体混晶のフォノンスペクトルの解析と混晶の過剰自由エネルギー ΔG^{ex} の計算を行った。 ΔG^{ex} は、原子のランダムな配列からのずれを示すクラスタリングパラメータ β の関数である。 ΔG^{ex} が最小になる β の値 β_s は、相対的な格子定数の差 $\Delta a/\bar{a}$ が増加するとともに増加し、組成比 x が 0.5 のとき最大値をとる。Partly-two mode のフォノンスペクトルを示す様な混晶において、フォノン周波数の実験値から求めた β の値 β_{ph} は、やはり $x = 0.5$ で最大値を示す。(AlGa)－Ⅴの様な Two mode を示す混晶では、 $x = 0.5$ における β_s と全組成範囲における β_{ph} の値はゼロである。

1. はじめに

半導体レーザ、発光ダイオード、太陽電池等の光デバイスの材料であるⅢ－Ⅴ族化合物半導体混晶の研究は、近年活発になってきた。これらの混晶は、その組成比を変えることによって半導体材料の基本的特性である禁止帯幅、格子定数、屈折率等を制御することができるので、特殊環境用の高性能デバイス材料にも適している [1]。それゆえ、Ⅲ－Ⅴ族化合物

半導体混晶の過剰自由エネルギーを出来る限り正確に計算することは、混晶の作り易さを示すパラメータを得るという観点から重要である。Forster は、過剰自由エネルギーと相対的格子定数差の関係について調べ、母結晶間の相対的格子定数差が約7.5%以上の場合には、混晶を作成し難いことを示している [2]。これまで、過剰自由エネルギーは、実験によって求めた相図と原子配列がランダムであると仮定して Regular-solution model から求めた相図とを比較することによって決定されて来た [3, 4]。しかしながら、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ の電子移動度 [5, 6] や $\text{GaP}_{1-x}\text{As}_x$ のフォノンスペクトル [7] の実験結果の考察から、原子配列はランダムな配列からずれているということが明らかになって来た。また Yamazaki らは、Partly-two mode のフォノンスペクトルを示す混晶は、構成原子のクラスタを含んでいることを明らかにしている [8]。このクラスタは、光デバイスや電子デバイスの特性に大きな影響を与えられられる。

本論文では、Verleur と Barker [7] が遠赤外反射率の解釈に導入したクラスタリングパラメータを用いて、ランダムな原子配列からずれのある混晶（クラスタを含む混晶）の過剰自由エネルギーを理論的に求める方法について述べる。

2. 混晶形成による過剰エネルギー

混晶形成による過剰エンタルピーを ΔS^{ex} とすると、過剰自由エネルギーは次の様に表わされる。

$$\Delta G^{ex} = \Delta H^{ex} - T\Delta S^{ex} \quad (1)$$

ΔH^{ex} と ΔS^{ex} は、クラスタリングパラメータの函数であるとして計算し、混晶は Regular solution であると仮定する。

2.1 クラスタリングパラメータ

III-V 族混晶 $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$ において、A 原子の隣に A 原子を見出す確率 P_{AA} 、B 原子の隣に B 原子を見出す確率 P_{BB} を次の様に定義する。

$$P_{AA} = 1 - x + \beta x \quad (2)$$

$$P_{BB} = x + \beta(1 - x)$$

ここで、 β はクラスタリングパラメータである。 β がゼロのとき、 P_{AA} と P_{BB} は A と B 原子の巨視的な組成比 $1-x$ と x となる。そこで全ての A 原子は、同じ数の第二近接原子、言い換えれば $12(1-x)$ 個の A 原子と $12x$ 個の B 原子を望むこととなる。これは、A 及び B 原子がランダムに配列しているときは、 β はゼロになることを示している。一方、 β が1のときは、 $P_{AA} = P_{BB} = 1$ となり、全ての A 原子の第二近接原子は常に 12 個の A 原子となる。これは、完全な相分離を表わしており、クラスタ効果が最大の場合である。このクラスタリングパラメータを用いて、A 原子に隣接する A 原子及び B 原子の数 N_{AA} 、 N_{AB} 、B 原子に隣接する B 原子及び A 原子の数 N_{BB} 、 N_{BA} は次の様に書くことができる。

$$\begin{aligned}
 N_{AA} &= N(1-x)P_{AA} = N(1-x)(1-x+\beta x) \\
 N_{AB} &= N(1-x)(1-P_{AA}) = Nx(1-x)(1-\beta) \\
 N_{BB} &= NxP_{BB} = Nx[x+\beta(1-x)] \\
 N_{BA} &= Nx(1-P_{BB}) = Nx(1-x)(1-\beta)
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

ここで N は、A及びB原子の入り得る格子位置の数である。この式から、クラスタリングパラメタ β が増加すると、 N_{AA} 及び N_{BB} が増加し、 N_{AB} 及び N_{BA} が減少することがわかる。よって、クラスタリングパラメタ β は、Ⅲ-V族混晶のクラスタ効果を示す指標として有効である。

2.2 過剰エンタルピー ΔH^{ex}

String fellow [9] は、混晶の ΔH^{ex} を見積る為に半導体の結合を説明する半経験的モデルである Phillips-Van Vechten モデル [10, 11] を用いた。しかしながら、このモデルでクラスタ効果を考慮することは、困難である。Osamura, Nakajima, Murakami らは、過剰エンタルピーは主に格子歪によるエネルギーによって決定されると述べている [4]。混晶中のクラスタ形成は、弾性歪エネルギーの ΔH^{ex} に対する寄与によるものであると考えられる。もし完全な相分離に対応する $\beta = 1$ の極限を考えると、 ΔH^{ex} がゼロになることは容易にわかる。ここでランダムな原子配列に対する弾性歪による過剰エンタルピーは、次の様に表わされる [12]。

$$\Delta H_0^{ex} = x(1-x)W_s \tag{5}$$

弾性歪エネルギー W_s は、次式によって与えられる。

$$W_s = \frac{8}{3}\sqrt{3}e^2 < C_{44}^\dagger > \frac{(\Delta a)^2}{\bar{a}^3} \tag{6}$$

ここで、 $< C_{44}^\dagger >$ はⅢ-V混晶に対して0.871の値をとる規格化された剛性率、 e は電子の電荷である。また、母結晶AC及びBCの格子定数を a_1, a_2 とすると、 $\Delta a = |a_1 - a_2|$ 、 $\bar{a} = \frac{1}{2}(a_1 + a_2)$ である。

この表現を用いて、以下に示す仮定をおくことによりクラスタを含む混晶の過剰エンタルピーは、(7)の様に書くことができる。A及びB原子の大きさの差によるボンドのゆがみは、第二近接原子までで完全に緩和される。第二近接にある同種原子間のボンド長は、母結晶のそれと等しい。この仮定は、混晶 $A_{1-x}B_xC$ においてA-Bボンドのゆがみだけが考慮されていることを意味している。

$$\Delta H^{ex} = x(1-x)(1-\beta)W_s \tag{7}$$

ΔH^{ex} に対する歪エネルギーの寄与は、 ΔH_0^{ex} に対するより $(1-\beta)$ 倍だけ小さい。これは、クラスター効果によるA-Bボンドの数の変化によるものである。

2.3 過剰エントロピー ΔS^{ex}

過剰エントロピーは、原子配列のランダムさからのずれに起因する。ランダムな分布は、エントロピーに最大値を与えるので、クラスタ効果を考慮した場合の過剰エントロピーは負である。エントロピー S は、(4)式で定義される4種類の場合を区別することによって計算出来、次の様に表わされる。

$$S = R \ln \left[\frac{(Nx) \cdot (N(1-x))}{N_{AA} \cdot N_{BB} \cdot N_{AB} \cdot N_{BA}} \right] \quad (8)$$

$$= R \ln \left[\frac{(Nx) \cdot (N(1-x))}{\{N(1-x)(1-x+\beta x)\} \cdot \{Nx(x+(1-\beta)x)\} \cdot \{Nx(1-x)(1-\beta)\}^2} \right]$$

スターリングの公式を用いると、

$$S = R [x \ln x + (1-x) \ln(1-x) - x\{x+\beta(1-x)\} \ln x\{x+\beta(1-x)\} \\ - (1-x)(1-x+\beta x) \ln \{(1-x)(1-x+\beta x)\} \\ - 2x(1-x)(1-\beta) \ln \{x(1-x)(1-\beta)\}] \quad (9)$$

ランダムな分布のエントロピー S_0 は、(9)式に $\beta=0$ を代入して次の様に与えられる。

$$S_0 = R \{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} \quad (10)$$

過剰エントロピー ΔS^{ex} は、次の様に与えられる。

$$\Delta S^{ex} = S - S_0 \quad (11)$$

これに(9)式と(10)式を代入して、

$$\Delta S^{ex} = -x(1-x) \left[\frac{x+\beta(1-x)}{1-x} \ln \frac{x+\beta(1-x)}{x} \right. \\ \left. + \frac{1-x+\beta x}{x} \ln \frac{1-x+\beta x}{1-x} - 2(1-\beta) \ln(1-\beta) \right] \quad (12)$$

この様にして得られた ΔS^{ex} と ΔH^{ex} を用いて、過剰自由エネルギー ΔG^{ex} は次の様に表わすことができる。

$$\Delta G^{ex} = x(1-x) [(1-\beta) W_s + RT \left\{ \frac{x+\beta(1-x)}{1-x} \ln \frac{x+\beta(1-x)}{x} \right.$$

$$+ \frac{1-x+\beta x}{x} \ln \frac{1-x+\beta x}{1-x} - 2(1-\beta) \ln(1-\beta) \} \quad (13)$$

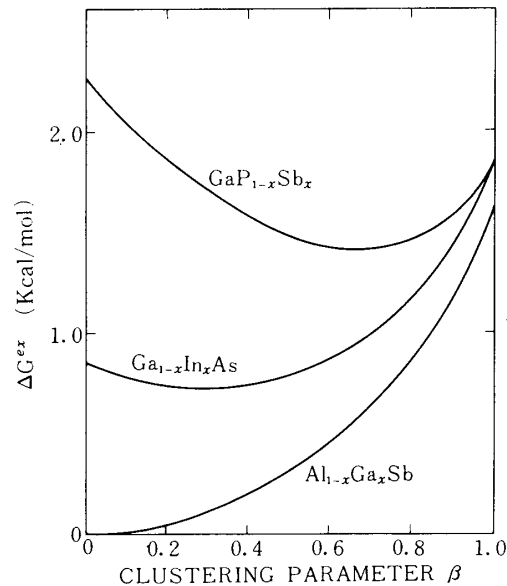
図1は、式(13)を計算して求めた $x = 0.5$ における $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$, $\text{GaP}_{1-x}\text{Sb}_x$ の過剰自由エネルギーとクラスタリングパラメタの関係を示したものである。温度は、III-V(PSb)の様な混晶において $x = 0.5$ での融点を実験的に定められないので、母結晶の融点の平均値を用いた。 ΔG^{ex} 対 β の曲線は、一つの極小点を持っていることがわかる。

2.4 過剰自由エネルギー最小におけるクラスタリングパラメタ

過剰自由エネルギーを最小にする様なクラスタリングパラメタ β_s は、混晶が出来る場合の一つの安定な状態を表わしていると考えられる。(13)式を微分して、 $\partial(\Delta G^{ex})/\partial\beta = 0$ の条件から、次式を得ることができる。

$$\frac{\{x + (1-x)\beta_s\}(1-x + \beta_s x)}{x(1-x)(1-\beta_s)^2} = \exp \frac{W_s}{RT} \quad (14)$$

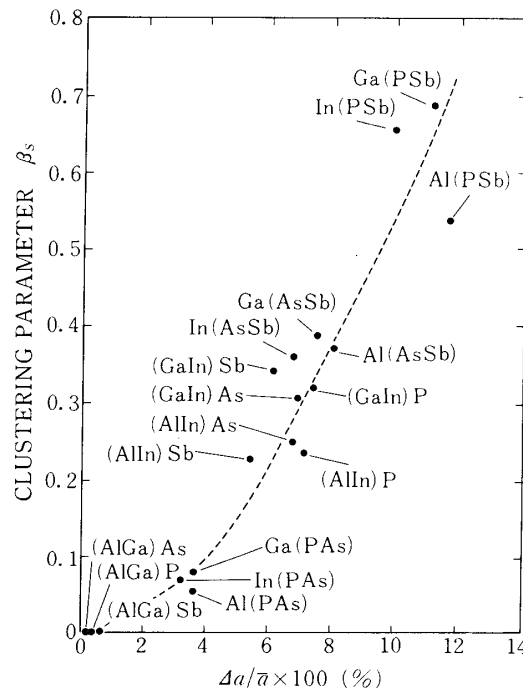
III-V混晶における相対的格子定数差と弾性歪エネルギーを、表1に示す。 $x = 0.5$ にお



第1図 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$, $\text{GaP}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ の過剰自由エネルギーとクラスタリングパラメタの関係

る18種類のⅢ-V混晶に対して、(14)式を計算して得られた β_s と相対的格子定数差 $\Delta a/\bar{a}$ の関係を図2に示す。 β_s の値は、表1に示した T_m における値である。 T_m における β_s の値は、融点 T_s におけるものより小さい。その理由は、母結晶の融点の平均である T_m は、その混晶の融点 T_s より高いのが普通であるからである。例えば $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ の場合 $T_m = 1363\text{ K}$ であり、 $T_s = 1260\text{ K}$ である。このとき T_m における β_s は0.31であり、 T_s における β_s は0.33である。過剰自由エネルギーが最小値をとる時のクラスタリングパラメタ β_s は、相対的格子定数差が増加するにしたがって増加することが図2からわかる。言い換えれば、相対的格子定数差が増加すると、クラスタが出来やすくなると言える。又、Ⅲ-(AsSb)とⅢ-(PSb)の間に大きなギャップがあることがわかる。これは、 $\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x\text{Sb}$ の相対的格子定数差に対応する $\Delta a/\bar{a} = 7.5\%$ 以上に、固溶性のギャップが存在するというFoster [2]の報告と一致している。

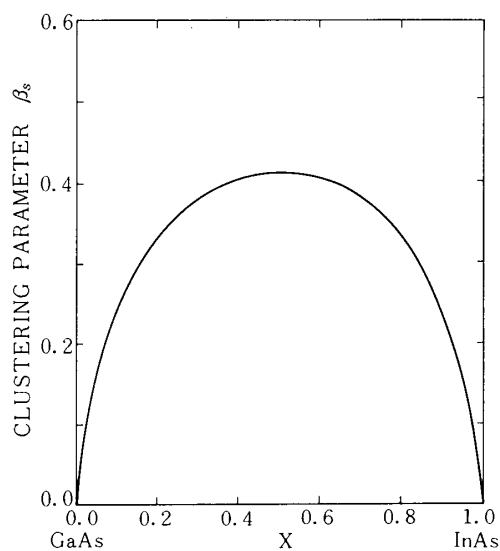
図3は、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ の β_s の組成依存性を示したものである。計算に用いる温度の選択は任意であるが、この場合 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ の気相成長法による成長温度に近い 1000 K を用いた。グラフの形は対称であり、 $x = 0.5$ においてとる β_s の最大値は、温度に依存する。同様の結果が他の混晶に対しても得られた。しかし、最大値は図2に示したように混晶によって異なる。(AlGa)-Vの最大値が室温から T_m にわたる範囲においてゼロであるということは、特筆に値する。このことは、このような混晶においてAlとGa原子はどのような組成においてもランダムに分布していることを示しており、ランダムな原子配列を仮定するモデル



第2図 $x = 0.5$ におけるクラスタリングパラメタ β_s の相対的格子定数差依存性

表1 計算に用いた諸量と $x = 0.5$ のときの β_s の値。
融点の平均 T_m , 弾性歪エネルギー W_s , 格子定数
差の平均値に対する比 $\Delta a / \bar{a}$.

System	T_m (K)	W_s (cal/mol)	$\Delta a / \bar{a}$ (%)	β_s ($x = 0.5$)
Al (PSb)	2078	9822	11.61	0.53
Ga (PSb)	1362	9068	11.15	0.68
In (PSb)	1073	6634	9.88	0.65
Al (As Sb)	1688	4575	8.02	0.33
Ga (As Sb)	1248	4043	7.52	0.39
In (As Sb)	1009	3010	6.72	0.36
(AlIn)P	2083	3857	7.18	0.23
(AlIn)As	1629	3272	6.76	0.25
(AlIn)Sb	1068	1970	5.45	0.22
(GaIn)P	1541	4048	7.39	0.32
(GaIn)As	1363	3427	6.92	0.31
(GaIn)Sb	894	2481	6.11	0.34
Al (PAs)	2433	997	3.60	0.05
Ga (PAs)	1625	1009	3.64	0.08
In (PAs)	1279	711	3.17	0.07
(AlGa)P	2281	2	0.16	0.00
(AlGa)As	1777	2	0.20	0.00
(AlGa)Sb	1159	29	0.65	0.00



第3図 Ga_{1-x}In_xAs におけるクラスタリングパラメータ β_s の組成依存性

から導き出される物理的特性も正しいことを示唆している。一方、他の混晶において、クラスタの効果は考慮される必要があり、又それは組成の中央付近で最大となることが明らかとなった。

3 混晶の長波長光学フォノン

Ⅲ-V族混晶において、横方向光学フォノン (TO) と縦方向光学フォノン (LO) の組成依存性には、2つのタイプのあることが報告されている。一つは、全組成範囲で2つずつのフォノンが観測される Two mode タイプで、相対的格子定数差が大きくとも3.6%である (AlGa)-V [13, 14, 15] とⅢ-(P As) [16, 17] において見られるものである。もう一つは、組成のある範囲では2つずつのフォノンが観測され、その他の範囲では1つずつのフォノンが観測される Partly-two mode タイプで、相対的格子定数差が約6~8%の (GaIn)-V [18, 19] とⅢ-(AsSb) [20] において見られるものである。

Partly-two mode タイプは、ランダムな原子配列からのずれを考慮した Modified cluster モデルによって良く説明できる [8]。ここで、このモデルを用いて、Two-mode タイプを示す $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ のフォノンスペクトルを検討し、Two-mode と Partly-two mode の相違の原因を明らかにすることを試みる。

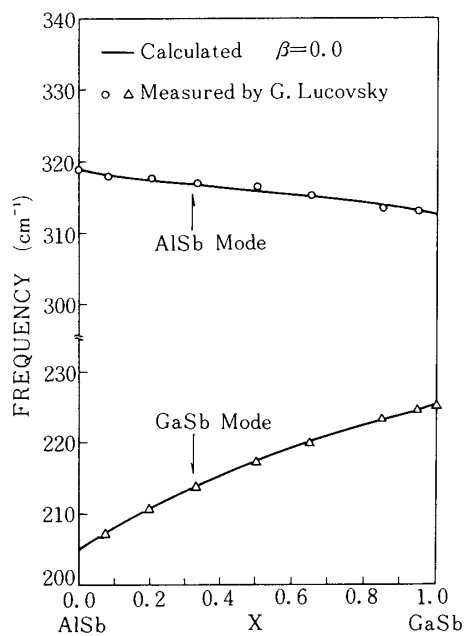
フォースコンスタントとクラスタリングパラメタは、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ に対する我々の論文 [8] に示されている様に、TOとLOフォノンの周波数の計算値と実験値を計算機によってフィッティングすることによって求められる。この方法で求めたクラスタリングパラメタは、2.4で議論した β_s と区別する為に β_{ph} と表わすことにする。ここでは、最初に $\beta=0$ を仮定してフォースコンスタントを決定し、必要な場合に限りクラスタリングパラメタをフィッティングパラメタとして求める方法を用いる。

この章で得られる結果は、過剰自由エネルギーを用いた検討結果と一致することを、最初に述べておきたい。

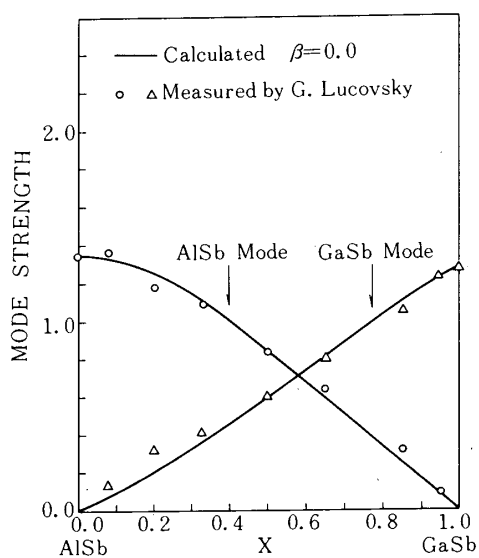
3.1 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$: Two-mode 系

ここでは、Lucovsky ら [14] によって報告された $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ の TO フォノン周波数の組成依存性の実験結果を Modified cluster モデルを用いて検討する。彼らのデータの分解能 $\Delta\nu = 1 \text{ cm}^{-1}$ は、このモデルを用いて解析するのに充分であり、測定された反射率スペクトルには、識別不能な微細構造は見られない。

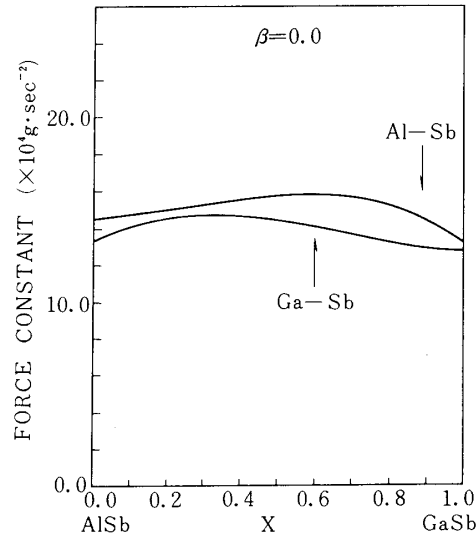
この $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ の場合、クラスタリングパラメタ β のフィッティングは、必要ではない。図4は、測定された TO フォノン周波数と $\beta=0$ の場合の計算結果を示したものである。この図から、AlSb モードから GaSb モードにわたるフォノン周波数の組成依存性は、全組成範囲にわたって定量的に説明できることがわかる。言い換えれば、クラスタリングパラメタ β_{ph} は組成に依存せずにゼロであると言える。そしてこの事は、Al及びGa原子の配列がランダムであり、AlSb-GaSb系においては、長波長光学フォノンに影響をおよぼすクラスタ効果は存在しないことを示している。又、図5に示す様に、測定されたフォノンの強度と $\beta=0$ を仮定して計算したフォノンの強度は、良く一致しており、GaSbモード及びAl



第4図 $Al_{1-x}Ga_xSb$ におけるTOフォノン周波数の実験値[14]と計算値.



第5図 $Al_{1-x}Ga_xSb$ におけるフォノン強度の実験値[14]と計算値.



第 6 図 計算に用いた $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ の最近接原子間フォースコンスタントの組成依存性。

Sb モード共に組成にほぼ比例している。

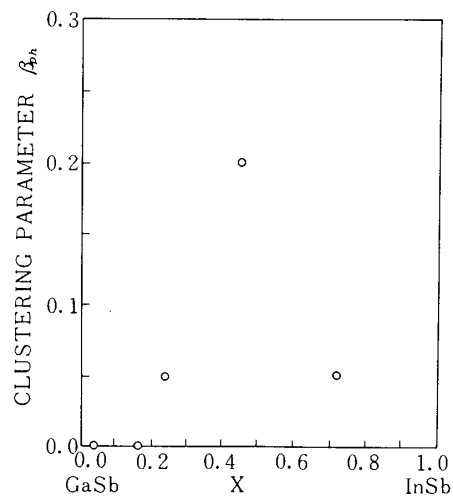
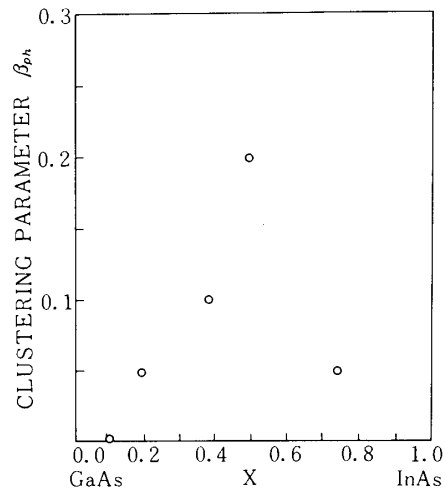
図 6 は、この計算に用いた最近接原子間のフォースコンスタントと組成の関係を示したものである。Two-mode 系において、最近接原子間のフォースコンスタントの組成依存性は小さい。又、第二近接原子間のフォースコンスタントは、組成に無関係であり、 $\beta_{ph} = 0$ のとき $2.75 \times 10^4 \text{ g} / \text{sec}^2$ である。

3.2 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ と $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$: Partly-two mode 系

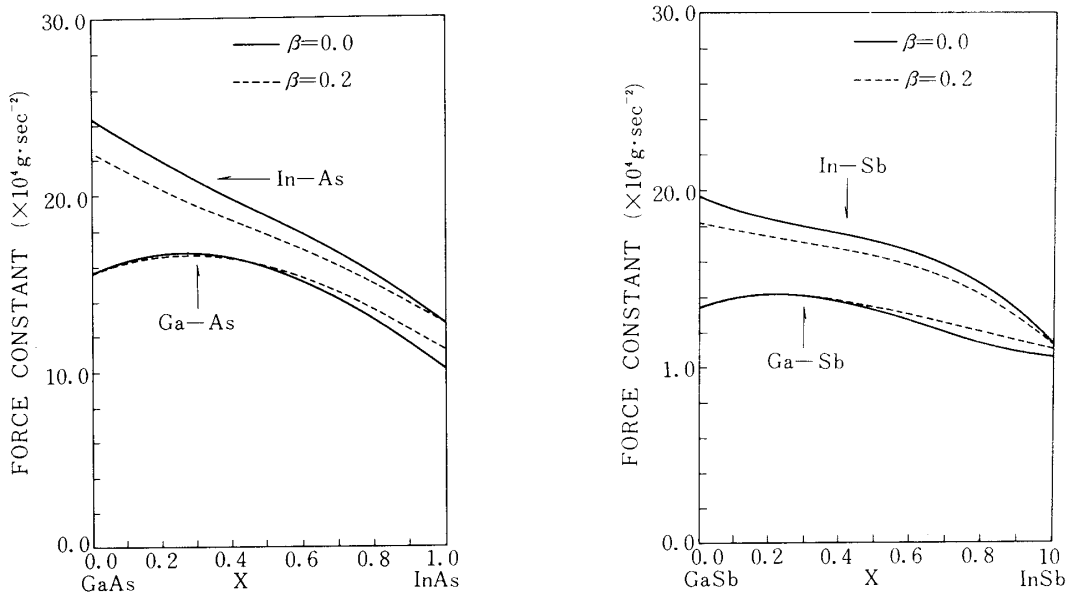
Partly-two mode 系においては、Two-mode 系と異り、クラスタリングパラメタのフィッティングが必要である [8]。計算によって求めたフォノン強度の組成依存性は、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ における InAs モード、及び $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ における InSb モードが実験的に観測されない One-mode 領域の存在を示している。言い換えれば、InAs 及び InSb モードの強度は、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 及び $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ の $x \leq 0.2$ である One-mode 領域においては本質的にゼロである。また TO, LO フォノンの周波数の組成依存性の実験値と計算値を比較することによって求めた β_{ph} は、 $x \leq 0.2$ の領域でほとんどゼロである。Two-mode 領域におけるクラスタリングパラメタ β_{ph} は、2 個のフォノン周波数の計算値と実験値が一致する様にして求めることができる。図 7 は、この様にして求めた $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ と $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ の β_{ph} の組成依存性を示したものである。どちらの場合も β_{ph} は、組成の中央付近で最大値 0.2 をとっている。

図 8 は、計算に用いた $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 及び $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ の最近接原子間のフォースコン

スタントと組成の関係を示したものである。図は、 β_{ph} の最小値と最大値である $\beta = 0$ と $\beta = 0.2$ の場合について示した。Partly-two mode系の最近接原子間フォースコンスタントの組成依存性は、大きいことがわかる。 $\beta_{ph} = 0$ における第二近接原子間フォースコンスタントは、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ に対して $14.1 \times 10^4 \text{ g/sec}^2$ 、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ に対して $5.4 \times 10^4 \text{ g/sec}^2$ である。



第7図 フォノン周波数の実験値から求めたクラスタリングパラメタ β_{ph} の組成依存性。(a) $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$,
(b) $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$.



第 8 図 計算に用いた最近接原子間フォースコンスタントの組成依存性. (a) $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$, (b) $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$.

3.3 Two-mode と Partly-two mode の比較

Modified cluster モデルは、Two-mode と Partly-two mode を示す両方の系に適用できることが上述の議論で明らかになった。Two-mode 系と Partly-two mode 系の相違は、次の様な点である。Two-mode 系では、クラスタリングパラメタ β_{ph} は組成に無関係で、全組成範囲にわたってゼロである。これに対して、Partly-two mode 系では、 β_{ph} が組成に依存しており、組成の中央付近で最大値をとる。

さらに、計算に用いた最近接原子間フォースコンスタントの組成依存性は、Partly-two mode 系より Two-mode 系の方が小さい。この最近接原子間フォースコンスタントの値は、最近接原子間のボンド長を反映していると考えられる。このことは、最近接原子間のボンドのゆがみは、Partly-two mode 系より Two-mode 系の方が小さいことを示唆している。これは、Two-mode 系の相対的格子定数差が明らかに小さいことによる。例えば、Partly-two mode 系の $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ では $\Delta a/\bar{a} = 6.92\%$ であるのに対して、Two-mode 系の $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ では $\Delta a/\bar{a} = 0.65\%$ である。

4. ま と め

ランダムな原子配列からのずれ、すなわちクラスタ効果を表わすクラスタリングパラメタ β を導入することによって、 $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$ で表わされる III-V 族混晶の過剰自由エネルギー

ΔG^{ex} を、理論的に計算した。組成比 x の定められた混晶における ΔG^{ex} は、クラスタ効果が最小の $\beta = 0$ と最大の $\beta = 1$ の間の点 $\beta = \beta_s$ において最小値をとる。ゆえに β_s は、与えられた混晶の安定な状態を示すパラメタとして用いることができる。 β_s は混晶の組成に依存しており、 $x = 0.5$ において最大となる。 $x = 0.5$ における β_s の値は、18種類の混晶において、相対的格子定数差 $\Delta a/\bar{a}$ の増大に伴い、ほぼ単調に増大する。特に $\Delta a/\bar{a}$ が1%以下である (AlGa) - V混晶の β_s は、ゼロである。このことは、この様な混晶においてAl原子とGa原子が全組成範囲にわたってランダムに配列することを示している。

Modified cluster モデルによってフォノンスペクトルを解析することによって決定したクラスタリングパラメタ β_{ph} も、組成依存性を持つ。そしてこの β_{ph} は、 $\Delta a/\bar{a} = 6.92\%$ の $Ga_{1-x}In_xAs$ や $\Delta a/\bar{a} = 6.11\%$ の $Ga_{1-x}In_xSb$ の様な Partly two mode を示す混晶において、組成の中央付近で最大値をとる。実験的に Two-mode のフォノンスペクトルを示す $Al_{1-x}Ga_xSb$ において、 β_{ph} は全組成範囲でゼロである。これらの事実は、 β_s が過剰自由エネルギーを最小にするという結果と一致する。

図3と図7(a)に示した二種類のクラスタリングパラメタ β_{ph} と β_s の値は一致していない。その理由は、過剰自由エネルギーの計算において、混晶は溶液であると仮定しており、実際の混晶形成時の冷却過程における原子の再配列を考慮していないからである。その上、フォノンスペクトルの測定に用いた $Ga_{1-x}In_xAs$ 試料は、気相成長法によって形成されたものだからである。

しかしながら、これらの結果から、クラスタリングパラメタは、混晶形成の難易及び混晶におけるクラスタの効果を示す定量的尺度として有効であることが明らかとなった。

1980年11月20日 新設部(工学)

参考文献

- [1] 河東田, 岸, 山崎, 東大宇航研報告. 16, 1 (C), 849 (1980)
- [2] L.M. Foster, J. Electrochem. Soc. 121, 1662 (1974).
- [3] R.F. Brebrik and R.J. Panlener, J. Electrochem. Soc. 121, 932 (1974).
- [4] K. Osamura, K. Nakajima, and Y. Murakami, J. Japan. Soc. Metallurgy 36, 744 (1972).
- [5] F. Oosaka, T. Sugano, Y. Okabe, and Y. Okada, Japan. J. Appl. Phys. 15, 2371 (1976).
- [6] T. Katoda, F. Oosaka, and T. Sugano, Japan. J. Appl. Phys. 13, 561 (1974).
- [7] H.W. Veleur and A.S. Barker, Jr., Phys. Rev. 149, 715 (1966).
- [8] S. Yamazaki, A. Ushirokawa, and T. Katoda, J. Appl. Phys., to be published.
- [9] G.B. Stringfellow, J. Phys. Chem. Solids 33, 665 (1972).
- [10] J.C. Phillips, Phys. Rev. Lett. 20, 550 (1968).
- [11] J.C. Phillips and J.A. Van Vechten, Phys. Rev. B2, 2147 (1970).
- [12] J.W. Christian, The Theory of Transformations in Metals and Alloys (Pergamon Press, 1961), P.161.
- [13] M. Ilegems and G.L. Pearson, Phys. Rev. B1, 1576 (1970).
- [14] G. Lucovsky, K.Y. Cheng, and G.L. Pearson, Phys. Rev. B12, 4135 (1975).

- [15] G. Lucovsky, R.D. Burnham, and A.S. Alimonda, *Phys. Rev.* *B14*, 2503 (1976).
- [16] Y.S. Chen, W. Shockley, and G.L. Pearson, *Phys. Rev.* *151*, 151 (1966).
- [17] N.P. Kekelidge, G.P. Kekelidge, and Z.D. Makharadze, *J. Phys. Chem. Solids* *34*, 2117 (1973).
- [18] M.H. Brodsky, G. Lucovsky, M.F. Chen, and T.S. Plaskett, *Phys. Rev.* *B2*, 3303 (1970).
- [19] M.H. Brodsky and G. Lucovsky, *Phys. Rev. Lett.* *21*, 990 (1968).
- [20] G. Lucovsky and M.F. Chen, *Solid State Commun.* *8*, 1397 (1970).