

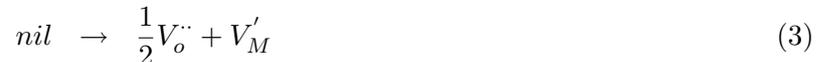
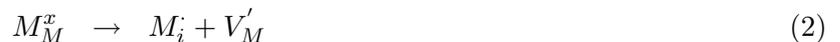
# 電子デバイス材料学（高村担当）練習問題解答

平成 18 年 7 月 18 日

5 月に出題し、解答例を示した欠陥化学の練習問題がよく分からないとの質問がありましたので、詳細な解答を以下に示します。また、追加の練習問題も参考までに示しますので興味ある人は解いてみてください。

**【問題】** イオン種の欠陥としてはフレンケル型が優勢な酸化物  $M_2O$  を考える。この酸化物は、 $1000^\circ\text{C}$ 、 $P(O_2)=10^{-10}$  atm においてイオン欠陥、電子欠陥ともにストイキオメトリックである。その条件下でのフレンケル型欠陥濃度を  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、電子欠陥濃度  $n = p = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  として、 $P(O_2)=10^{-30} \sim 10^{10}$  atm の範囲の Brouwer Map を描け。

**【解答】** 考えるべき欠陥生成反応式と電気的中性条件は以下のとおり。



ここに、 $e'$  は電子、 $h$  は正孔濃度、 $M_i$  は侵入位置の M 金属原子、 $V'_M$  は M 金属原子の空孔、 $V_o^{\cdot\cdot}$  は酸素空孔である。式 (1)~式 (4) に対応する平衡定数は、質量作用の法則より、

$$K_g = np \quad (5)$$

$$K_f = [M_i][V'_M] \quad (6)$$

$$K_s = [V_o^{\cdot\cdot}]^{\frac{1}{2}}[V'_M] \quad (7)$$

$$K_r = P(O_2)^{\frac{1}{2}}[V_o^{\cdot\cdot}]n^2 \quad (8)$$

となる。ここに  $n$ 、 $p$  は各々電子、正孔濃度、 $[ ]$  は各イオン欠陥濃度を示す。5 つの欠陥濃度 ( $n$ ,  $p$ ,  $[M_i]$ ,  $[V'_M]$ ,  $[V_o^{\cdot\cdot}]$ ) に対して、4 つの独立な生成式が与えられているので、後は以下の電気的中性条件の式を加えれば良い。

$$n + [V'_M] = p + [M_i] + 2[V_o^{\cdot\cdot}] \quad (9)$$

題意より、まず注目する  $P(O_2)=10^{-10}$  atm 近傍では、 $n$  と  $p$  が  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  とフレンケル対  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  よりも 2 桁大きいので、これが Brouwer 近似 ( $n = p$ ) となる。この近似の下、式 (5) と (8) より、

$$[V_o^{\cdot\cdot}] = \frac{K_r}{K_g} \times P(O_2)^{-\frac{1}{2}} \quad \because K_g = n^2 = const \quad (10)$$

式 (10) を式 (7) に代入して、

$$[V'_M] = \frac{K_s K_g^{\frac{1}{2}}}{K_r^{\frac{1}{2}}} \times P(O_2)^{\frac{1}{4}} \quad (11)$$

さらに、式 (11) と式 (6) に代入して、

$$[M_i] = \frac{K_f K_r^{\frac{1}{2}}}{K_s K_g^{\frac{1}{2}}} \times P(O_2)^{-\frac{1}{4}} \quad (12)$$

となる。よって、 $P(O_2)=10^{-18} \sim 10^{-2}$  atm までの Brouwer Map が得られた。ただし、 $[V_o]$  は  $K_r$ 、 $K_s$  が与えられていないため不定。

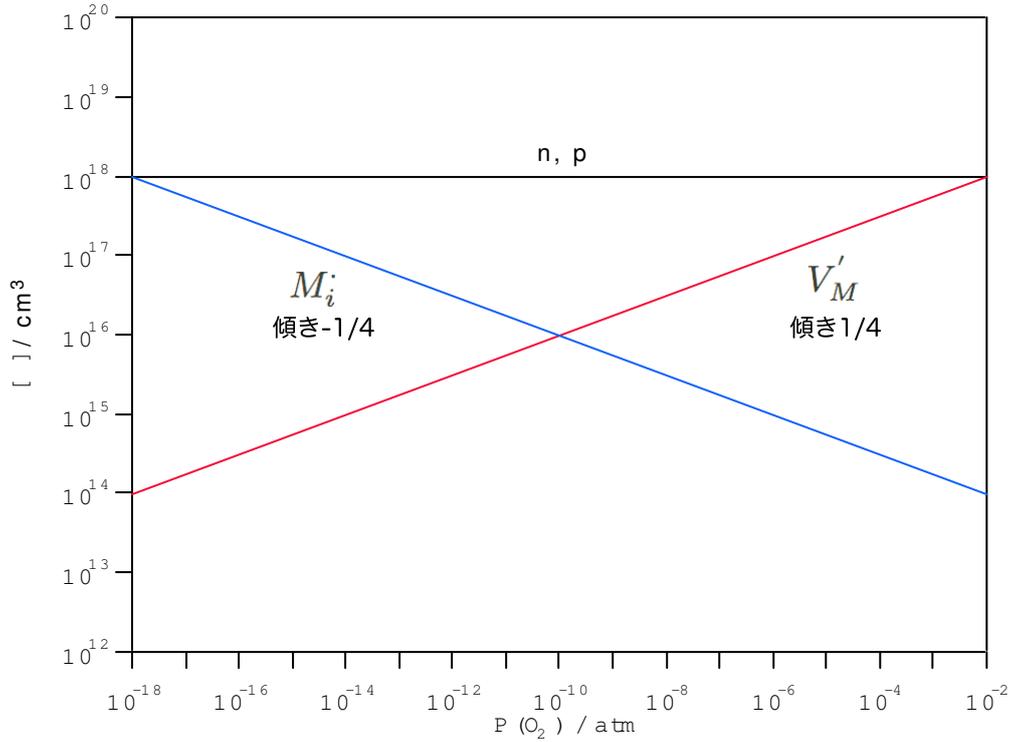


Fig. 1:  $P(O_2)=10^{-18} \sim 10^{-2}$  atm の Brouwer Map

引き続き、高酸素分圧側と低酸素分圧側を拡張する必要があるが、ここでは新しい Brouwer 近似が必要となる。図より、高酸素分圧側では  $p = [V_M']$ 、低酸素分圧側では  $n = [M_i]$  が近似式となることは明らかである。よって、高酸素分圧側では、

$$p = [V_M'] = \frac{K_g^{\frac{1}{2}} K_s^{\frac{1}{2}}}{K_r^{\frac{1}{4}}} \times P(O_2)^{\frac{1}{8}} \quad (13)$$

$$n = \frac{K_g}{p} = \frac{K_g^{\frac{1}{2}} K_r^{\frac{1}{4}}}{K_s^{\frac{1}{2}}} \times P(O_2)^{-\frac{1}{8}} \quad (14)$$

$$[M_i] = \frac{K_f}{[V_M']} = \frac{K_f K_r^{\frac{1}{4}}}{K_g^{\frac{1}{2}} K_s^{\frac{1}{2}}} \times P(O_2)^{-\frac{1}{8}} \quad (15)$$

低酸素分圧側では、

$$n = [M_i] = \frac{K_f^{\frac{1}{2}} K_r^{\frac{1}{4}}}{K_s^{\frac{1}{2}}} \times P(O_2)^{-\frac{1}{8}} \quad (16)$$

$$p = \frac{K_g}{n} = \frac{K_g K_s^{\frac{1}{2}}}{K_f^{\frac{1}{2}} K_r^{\frac{1}{4}}} \times P(O_2)^{\frac{1}{8}} \quad (17)$$

$$[V_M'] = \frac{K_f}{[M_i]} = \frac{K_f^{\frac{1}{2}} K_s^{\frac{1}{2}}}{K_r^{\frac{1}{4}}} \times P(O_2)^{\frac{1}{8}} \quad (18)$$

従って、求めるべき Brouwer Map は次の図のようになる。

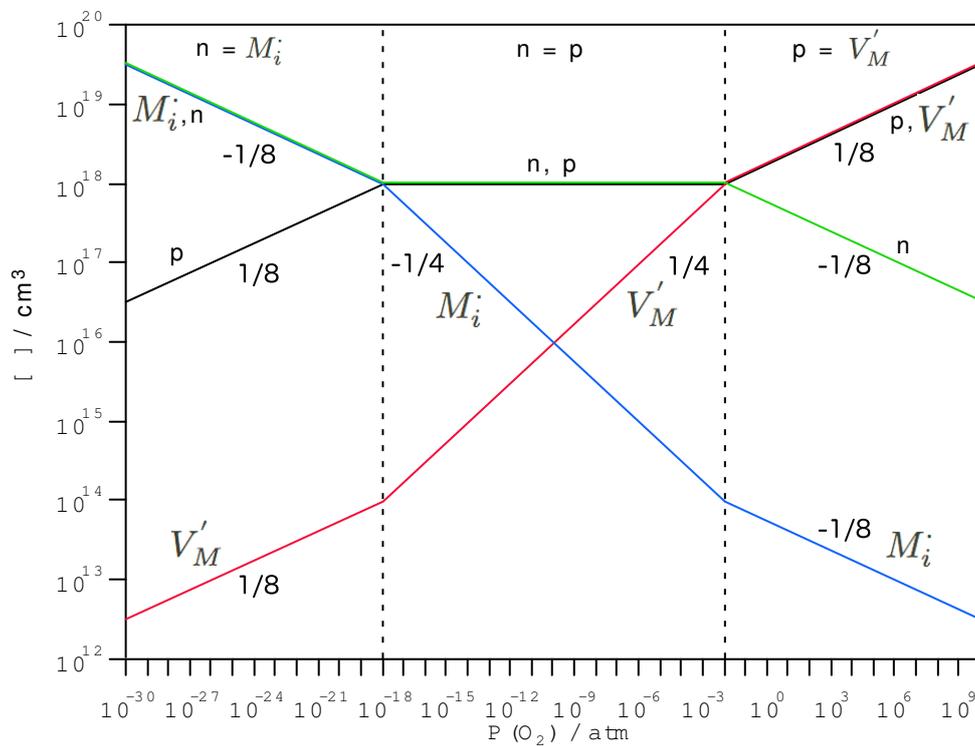


Fig. 2:  $P(\text{O}_2)=10^{-30} \sim 10^{10}$  atm の Brouwer Map

【練習問題】イオン種の欠陥としてショットキー型が優勢な酸化物  $\text{M}_2\text{O}$  を考える。この酸化物は、 $1000^\circ\text{C}$ 、 $P(\text{O}_2)=10^{-20}$  atm においてイオン欠陥、電子欠陥ともにストイキオメトリックである。その条件下でのカチオン空孔濃度  $[V'_M]$  を  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、電子欠陥濃度  $n = p = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  として、 $P(\text{O}_2)=10^{-20}$  atm 近傍、及び、より高酸素分圧、低酸素分圧側の Brouwer Map を描け（3つの異なる Brouwer 近似が成り立つ領域を描くという意味）。

以上