

氏 名	篠 田 大 三 郎 しの だ だい さぶ ろう		
学 位 の 種 類	理 学 博 士		
学 位 記 番 号	論 理 博 第 451 号		
学位授与の日付	昭 和 48 年 11 月 24 日		
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当		
学 位 論 文 題 目	Formation and Physico-chemical Properties of Transition Metal Silicides (遷移金属珪化物の生成と物性)		
論文調査委員	(主 査)	教 授 大 杉 治 郎	教 授 可 知 祐 次 教 授 高 田 利 夫

論 文 内 容 の 要 旨

主論文は“遷移金属珪化物の生成と物性”という題目のもとに、実用的には diode, transistor あるいは熱電発電材料などの電氣的 device として注目されている分野であるが、申請者の論文はこれらに関する基礎を表面反応として（第1部）あるいは磁性を中心とする物性の研究（第2部）としてとらえて論じたものである。

第1部は Si 単結晶の清浄表面に Pt を付着させ熱処理することによって得られる Pt-Si の Contact における珪化物の生成機構に関する研究である。

主論文の試料は Si 表面に電子線によって Pt film 蒸着させて作り熱処理条件を変えて吟味している。反応層の吟味法として Electron Probe Microanalyser によっている。得られた結果によると Pt-Si Contact は Pt_2Si (Pt 側) $\rightarrow$ PtSi (Si 側) の過程を経て進行し、Pt 中への Si の migration によって生成する。この Contact の反応層は Si 基板の面方位とは無関係である。そして界面に生成された PtSi 層は常に [001] 方向に著しい配向性を示している。生長の速度論的な研究によると反応層の厚さは反応時間の平方根に比例し Parabolic rate rule に従う拡散律速であることを明らかにしている。そしてそれぞれの生成物につき速度定数を式で表わしている。また、これらの定数は、Si 基板の結晶方向に依存しないことを見出している。

このように主論文第1部は固相表面における反応の詳しい検討を行って新しい知見を提示したものである。

主論文の第2部は、Fe, Co, Mn の1珪化物は同じ B20 型結晶構造をもち、相互に広い範囲で固溶体を作ることが知られている。これらの電氣的性質は、組成によって著しく異なるが、申請者の論文はこれらの伝導性と関連して磁性に興味をもち、これを系統的に研究することを目的としている。申請者はまず参考論文において CoSi, FeSi, MnSi の単結晶を作り、CoSi は反磁性、FeSi は常磁性、MnSi は 38°K にキュリー点をもつ強磁性であることを見出した。磁氣的に全く異なる珪化物の固溶体の磁性が組成によ

って、どのような変化を示すかは非常に興味のある問題である。申請者は、これら固溶体の磁性を実験的に検討するため、高純かつ化学量論的な化合物を合成し、4.2°K から常温までの磁気測定を行なっている。

まず試料の合成方法は、CoSi, FeSi, MnSi のそれぞれ高純かつ化学量論的な化合物を合成し、それぞれの単結晶を組み合わせ、これを繰り返し熔融し、固溶体の化学量論性の調整や組成の均一化を行なっている。

Co_{1-x}Fe_xSi 固溶体においては、CoSi が反磁性 FeSi は常磁性であるにもかかわらず、0.3<x<0.8の組成範囲で強磁性であることを明らかにし、組成によるキュリー点、有効ボーア磁子数、飽和磁化の変化を測定している。その結果、キュリー常数から求めた有効ボーア磁子数は飽和磁化から求めた値より 3~10倍大きいことを見出し、その磁性が集団電子模型によって説明出来ることを示唆している。Co_{1-x}Mn_xSi については、CoSi および MnSi 近傍を除く全領域でキュリーワイス則に従う常磁性を示すことを見出している。Fe_{1-x}Mn_xSi の常磁率の温度変化は複雑で、単純な局在電子模型では説明できないとしている。

論文審査の結果の要旨

主論文第1部は Shottky barrier あるいは Ohmic Contact として半導体電氣的 device として広く用いられている Pt-Si Contacts につき、それを再現性よく形成するために必要な基礎研究を行ったものである。論文の研究目的は、Pt-Si Contacts を熱処理したときの界面における固相-固相反応の機構を明らかにすることならびに界面反応層の結晶学的性質を解明することにある。

この研究を進めるために試料は清浄な Si 面に電子線によって Pt 膜を蒸着し熱処理して、再現性のよい結果を得ている。また反応層の吟味には約 1° の角度研磨を行って Electron Probe Microanalyser によって分析を行っている。固相反応の速度の測定は反応層の厚さを測定して求めている。

これらの研究方法によると反応初期には Pt₂Si および PtSi が観測されるが、時間がたつと PtSi のみになる。すなわちこの固相反応は共晶点よりはるかに低い 200°C 付近で起り Pt 側に Pt₂Si, Si 側に PtSi 層が形成される。これは参考論文にある Sputter 法により Pt を付着させた場合と著しく異なることである。また X-ray diffraction spectra によると Pt-Si 界面の反応層は Si 基板の面方位に依存せず生成された Pt-Si 層は常に [001] 方向に配向性を示すことも見出している。結晶成長の速度論的な取扱いによると、その生成物層の厚さ X は parabolic law $X^2=kt$ に従い、拡散律速であることを明らかにしている。すなわち成長速度は拡散の速度で支配されていることになりその定数を求めている。

このように申請者は主論文において Pt-Si Contacts における中間化合物は Pt₂Si PtSi のみであることを明らかにし、反応は Si の PtSi あるいは Pt 中における拡散によって支配されることを明らかにし、さらに成長機構は Si 基板の結晶方位に依存しないことを結論している。機構ならびに速度という速度論の課題を固相反応につき実験的に解明したことは実用上の問題は別としても固相反応の研究の現状より考えて意義深いものと考えられる。

主論文第2部は CoSi, FeSi, MnSi など珪化物は熱電発電材料として興味もたれ、その電氣的性質について系統的な研究がなされている。一方この磁性についても若干興味ある結果が明らかになっているが、申請者は系統的な磁性の研究を行なうため、参考論文でまずそれぞれ珪化物の単結晶を合成し、CoSi は

反磁性，FeSi は常磁性，MnSi は強磁性であることを明らかにしている。これら珪化物は同一結晶構造をもち，互いに固溶し得るので固溶体の磁性は興味ある問題であると考えられる。申請者は CoSi-FeSi 系，FeSi-MnSi 系，MnSi-CoSi 系の固溶体を合成し，その磁性が組成によってどのように変化するかを実験的に検討している。

固溶体の合成は，まず CoSi，FeSi，MnSi の単結晶をそれぞれ合成し，2 種の単結晶を数回熔融することによって固溶体の化学量論的組成の調整や組成の均一化を行っている。この試料を X 線回折によって吟味し磁性を検討するに十分な試料であることを確認している。

磁気測定の結果 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ においては， $0.3 < x < 0.8$ の組成範囲で強磁性を示すことを見出している。CoSi は反磁性，FeSi は常磁性であるにもかかわらず，その固溶体が強磁性であることは非常に興味深く，申請者はこの領域の磁性を詳細に検討し，貴重なデータを得ている。特にキュリー常数から求めた有効ボアーマン磁子数が，飽和磁化から求めた値よりはるかに大きいことに着目し，申請者はこれらの磁性が集団電子模型によって説明し得るとしているが，これは妥当な推論と考えられる。 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}$ は CoSi，MnSi 近傍を除いた全領域でキュリーワイス則にしたがう常磁性であることを示している。また $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}$ の常磁率の温度変化は複雑で単純な局在電子模型では説明できないとしている。要するに申請者は珪化物二元系固溶体について貴重な磁性のデータを提供し，またそのデータについて妥当な説明を試み，珪化物の磁性に関して新しい知見が得られたものと考えられる。

従って申請者の主論文は第 1 部，第 2 部ならびに 8 篇の参考論文を併せて考えると，申請者は広い学識と研究能力を有し，この分野の研究の進展に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。