The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	水銀カルコゲナイドとCdx Hg1-xTeの光学的性質とエネルギー帯構造に関する研究
Author(s)	森谷, 明弘
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/246
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

水銀カルコゲナイドと$Cd_xHg_{1-x}Te$の光学的性質とエネルギー帯構造に関する研究

昭和４７年３月

森谷明弘

内　容　梗　概

第1章　序　論

水銀カルコゲナイドは水銀元素と周期律表のVIb族元素との化合物HgTe，HgSe，HgS を総称したものである．このうちHgSについてはその結晶性に問題がありあまり研究されていない．本論文でもHgSは除外し，以下HgTeとHgSeを水銀カルコゲナイドと呼び，これらを研究の対称として取扱う．本章では，この水銀カルコゲナイドおよびHgTeとCdTeの混晶である$Cd_xHg_{1-x}Te$に関する研究と応用の現状を述べるとともに，本論文がこの分野において占める位置を明らかにしている．また本論文で主要な位置を占めるエレクトロ・レフレクタンスの研究状況についても述べ，それがエネルギー帯構造の解明に，いかに寄与してきたかを明らかにしている．最後に本研究を始めた動機を明らかにして，その具体的な目的を述べている．

第2章 水銀カルコゲナイドと$Cd_xHg_{1-x}Te$の結晶製作

本章では以下の各章で述べる実験の試料として使用したHgTe，HgSe，CdTeおよび$Cd_xHg_{1-x}Te$の結晶製作について述べている．製作方法はいずれも縦型ブリッヂマン法を用いた．これらの結晶製作で問題になるのは融点近傍における未反応な水銀の蒸気圧が非常に高く，とくに$Cd_xHg_{1-x}Te$のxの大きい領域では封入石英管の耐圧以上になってしまうことである．(図・1)　この点

に留意して対策を講じ，二重封入法などを用いて結晶製作を行った．（図・2）

第 3 章　HgTe とHgSe の光学定数

著者の知る限りではHgTe とHgSe 光学定数についての報告は静誘電率 ε_∞ に関するものを除いてはこれまでなされていない．これをフォトンエネルギーの関数として偏光解析法を用いて求めることが本章の目的である．

HgTeについては，1.7eV～3.5eVのフォトンエネルギー領域で測定し，消衰係数 kのスペクトルに E_1 ($\Lambda_{4,5}-\Lambda_6$)と $E_1+\Delta_1$($\Lambda_6-\Lambda_6$) の構造に対応するピークを2.18 eVと2.80 eVに認めた．また反射率を測定して，偏光解析より得られた光学定数を用いて計算した反射スペクトルと比較を行い，良い一致を得た．HgSe についても HgTeと同様の実験・検討を行い，2.0 eV～3.5eV のフォトン・エネルギー領域で光学定数を求めた．HgSe にはスピン一軌道分裂 Δ_1の値が小さいので $E_1+\Delta_1$ の値が分解されにくいが，本実験においては，$E_1=2.90$eV，$E_1+\Delta_1=3.15$ eVに二つのピークが認められ，この値は，反射測定やエレクトロレフレクタンスより得られた結果とほぼ一致した．また HgTeとHgSe の 表面に水銀酸化物が存在すると仮定して，酸化膜補正を行い，表面酸化膜の影響を検討した．

第 4 章　HgTe とHgSe のエレクトロレフレクタンス

本章ではエレクトロレフレクタンスに関する理論の概略を述べ，帯間遷移と誘電率および電場による誘電率の変化とエレクトロレフレクタンスの関係などを明らかにした．またHgTeとHgSe の エレクトロレフレクタンスを電解液法で測定し，バンド・パラメータ E_1，$E_1+\Delta_1$，E_0' E_2，$E_2+\delta$ の値を求めるとともに，E_1($\Lambda_{45}-\Lambda_6$) 帯端近傍で Kramers-Kroning変換を行い，その帯端の

型などについて論じた．またコンデンサ法を用いて，低温でエレクトロレフレクタンスの実験を行い，より微細な構造を得，低温におけるE_1と$E_1+\Delta_1$の値を求めた．

第 5 章　$Cd_xHg_{1-x}Te$のエレクトロレフレクタンス

本章では$Cd_xHg_{1-x}Te$の0.45～6 eV の範囲におけるエレクトロレフレクタンスを電解液法で測定し，バンドパラメータ$E_0+\Delta_0$，E_1，$E_1+\Delta_1$，E_0' E_2，$E_2+\delta$の混晶比依存性を求めた．そして，まだ実験的に求められていないHgTeのスピン軌道分裂Δ_0の信号を観測し，混晶比依存性およびΓ_6，Γ_8のバンドの反転より，この信号がΔ_0に起因するものであることを確認した．また混晶比依存性からCdTeのE_2および$E_2+\delta$の値を見積った．これらバンド．パラメータの混晶比依存性についてdielectric two band methodを用いた計算結果と実験値を比較し，周期律表の第5列のcovalent bond radiusが第4列のそれより8％大きく見積るべきであるとの提案を行った．

最後に工学的応用として，得られた混晶比とE_1との関係より非破壊的に$Cd_xHg_{1-x}Te$の混晶比xを決定する方法について簡単に述べた．

第 6 章　結　　論

第2章から第5章までの研究結果を総括して，本研究の結論を述べている．

目　　次

第 1 章　序　論 …… 1

1・1　水銀カルコゲナイドと $Cd_xHg_{1-x}Te$ に関する研究と応用の現状 …… 1

1・2　エレクトロレフレクタンスとエネルギー帯構造 …… 3

1・3　本論文の目的 …… 4

第 2 章　水銀カルコゲナイドと $Cd_xHg_{1-x}Te$ の結晶製作 …… 9

2・1　緒言 …… 9

2・2　HgTe, HgSe, CdTe の結晶製作 …… 9

2・3　$Cd_xHg_{1-x}Te$ の結晶製作 …… 14

2・4　結言 …… 16

参　考　文　献 …… 17

第 3 章　HgTe と HgSe の光学定数 …… 19

3・1　緒言 …… 19

3・2　偏光解析法 …… 20

3・2・1　吸収体表面での反射 …… 20

3・2・2　偏光解析法の原理 …… 22

3・3　実験装置および方法 …… 25

3・3・1　実験装置 …… 25

3・3・2　測定方法 …… 26

3・4　実験結果と検討 …… 29

3・4・1　光学定数 n, k …… 29

3・4・2　Kramers-Kronig 変換 …… 31

3・4・3　反射率および誘電率 …… 33
3・5　表面酸化膜が存在する場合の補正 …… 33
3・5・1　表面酸化膜が存在する場合の理論 …… 36
3・5・2　基板の光学定数の計算方法と結果 …… 38
3・6　結言 …… 40
参考文献 …… 41
第4章　HgTeとHgSeのエレクトロレフレクタンス …… 43
4・1　緒言 …… 43
4・2　エレクトロレフレクタンスに関する理論の概略 …… 43
4・2・1　誘電率とエネルギー帯間遷移 …… 45
4・2・2　電場による誘電率の変化と$\Delta R/R$ …… 47
4・3　実験装置および方法 …… 50
4・4　実験結果と検討 …… 53
4・4・1　HgTeのエレクトロレフレクタンス …… 53
4・4・2　HgSeのエレクトロレフレクタンス …… 59
4・5　結言 …… 62
参考文献 …… 63
第5章　$Cd_xHg_{1-x}Te$のエレクトロレフレクタンス …… 65
5・1　緒言 …… 65
5・2　実験装置および方法 …… 66
5・3　実験結果 …… 67
5・3・1　エレクトロレフレクタンス・スペクトル …… 67
5・3・2　$E_0+\Delta_0$およびΔ_0 …… 73
5・3・3　E_1および$E_1+\Delta_1$ …… 75
5・3・4　E_0'とE_2および$E_2+\delta$ ……

5・4　検討 …… 80
5・4・1　エネルギーギャップの混晶比依存性 …… 80
5・4・2　$\Gamma_7-\Gamma_8$(Δ_0)近傍のエレクトロレクレクタンス・スペクトル …… 85
5・5結　言 …… 86

参　考　文　献 …… 88
第 6 章　結　論 …… 90
謝　辞 …… 93

第１章　序　論

１・１　水銀カルコゲナイドと$Cd_xHg_{1-x}Te$に関する研究と応用の現状

水銀カルコゲナイドは水銀元素と周期律表のVI_b族元素との化合物であるHgTe HgSe HgS を総称したものである。このうち HgSについては，その結晶性に問題があり，ほとんど研究がなされていない．本論文でも HgSは除外し，以下HgTeと HgSeを水銀カルコゲナイドと呼び，これらを研究の対象として取扱う．

水銀カルコゲナイドが固体物性の研究対象として現われたのは，１９５０年代の終りからで，その研究の流れをみると，光物性と電気的（磁気的）性質の研究に大別できる．電気的には，その半金属的性質のために，Ge や Si,Ⅲ－Ⅴ族半導体，CdSや ZnTe などの禁止帯巾の広いⅡ－Ⅵ族化合物半導体などとは，しばしば区別されてきた．１９６０年代の初期には Lawson 達[(1)]やGiriat[(2)]によって水銀カルコゲナイド結晶が製作され，その電気的性質が明らかにされてきたが，なかでも Harman 達[(3)～(6)]の実験は Groves と Paul[(7)]が提唱したα－Sn のモデルにもとずいた水銀カルコゲナイドのエネルギー帯構造を実験的に確かめたという点で画期的なものであった．これが今日の$Cd_xHg_{1-x}Te$の研究を隆盛に導いたといっても過言ではない．すなわち，この実験より，水銀カルコゲナイドは負の禁止帯巾を持ち，しかも伝導帯の底よりも価電子帯の頂上の方が上にある半金属であることが立証された．この事実は，たとえば，HgTeと正の禁止帯巾をもち，格子定数のあまり違わない，同じⅡ－Ⅵ族の半導体であるCdTe との混晶を作ることにより零禁止帯巾をもつ物質を実現できるという非常に興味ある問題を提起した．１９６７年９月のⅡ－Ⅵ族半導体国際会議には理論的実験的にこの問題が多く採り上げられたし，最近では１９７０年３月に

極小禁止帯巾をもつ半導体に関する会議が催され多くの議論を呼んでいる．

一方光学的には，水銀カルコゲナイドはⅡ－Ⅵ族半導体であり，GaAs，InSb などのⅢ－Ⅴ族半導体や禁止帯巾の広い ZnTe や CdTe などの Ⅱ－Ⅵ族化合物と同じ結晶構造すなわち閃亜鉛鉱型結晶構造をしており，これらの半導体と同じように取扱われてきた．Cardona 達[(8)～(10)]の一連の実験や Scouler と Wright[(11)]の反射測定などは，k－p 法，[(12)(13)] Pseudopotential 法[(14)(15)]などを使った理論計算と相まって，エネルギー帯構造の解明に大きな進歩をもたらしてきた．

上述のような観点にたって，本研究を位置ずけるならば，それはこの光学的分野での研究の延長として，後述の光電場効果の実験を行うことによってより精密な電子帯構造の決定に寄与するとともに，光学的測定の中で，電気的な分野より求められたエネルギー帯構造の特異性（バンドの反転）の影響を追究していると言える．

ところで応用面から見ると，現在のところでは，水銀カルコゲナイドについては，ホール素子や Ettinghausen 効果を利用した冷凍器などが試作されているが，まだ基礎的な物性の域を出ないのに対して，$Cd_xHg_{1-x}Te$は赤外検知器として市販されるまでになっている．上述のごとく$Cd_xHg_{1-x}Te$は混晶比（モル比）x を 0 から 1 に増加させるにしたがって，禁止帯巾を 0 から 1.5eV（室温）まで変化させることができるために，任意の所望波長に最大応答感度を有する赤外検知器として使用可能で，とくに炭酸ガスレーザ用検知器[(18)(19)]としての有用性と性能が期待される．また従来の半導体検知器は不純物準位を利用しているため高温では使用できず，応答速度も遅いという欠点があるのに対して$Cd_xHg_{1-x}Te$では価電子帯から伝導帯への直接遷移を利用しているために，これらの欠点が克服できるという大きな特長を持っている．また混晶比 x が連

続的に変化している一つの結晶を作ることにより太陽光エネルギーを効率良く変換する太陽電池として応用されている[20]

1・2　エレクトロレフレクタンスとエネルギー帯構造

1945年のトランジスタ誕生以来，ほとんどすべての半導体素子の研究開発が，本質的に，固体のエネルギー帯構造に関する研究から出発していることを考えても，エネルギー帯構造の研究がいかに重要であるかが分る．

この固体のエネルギー帯構造を調べる実験手段として吸収係数や反射率の測定など，いろいろなものが用いられてきたが，優れた測定器の開発のもとに，飛躍的に精度を向上させる実験手段として現われたのが，微分変調法[21]である．微分変調法には，従来の吸収係数や反射率などを電場と変調する光電場効果[10][22]～[24]（エレクトロアブソープシヨン，エレクトロレフレクタンス），圧力を用いるピエゾ・オプティカル効果[25][26]，温度を変調するサーモ・オプティカル効果，[27][28]磁場で変調するマグネトオプティカル効果，[29]さらに，直接試料に照射する光の波長を変調する波長変調効果[30]またこれらのパラメータを組合せたマグネト・エレクトロ・オプティカル効果，[31]ピエゾ・エレクトロオプティカル効果[32]などがある，

本論文では，このうち基礎吸収端以上の高エネルギー領域でのエネルギー帯構造を調べる手段として，最も感度がよく，高分解能スペクトルが得られるエレクトロ・レフレクタンスを水銀カルコゲナイドおよび$Cd_xHg_{1-x}Te$の電子帯構造の研究に適用している。

光電場効果の研究は，1958年Franz[33]とKeldysh[34]がそれぞれ独自に，電界によって基礎吸収端がみかけ上，低エネルギー側へ移動することを理論的に取扱って以来，今日まで理論的にも実験的にも大きな進展をみせてきた．

実験的には，SeraPhin[22]をはじめとして，Cardona[10]，Handler[23]，浜川達[24][35]が試料への電界印加を種々の方法で行い，微分吸収係数$\Delta\alpha$や反射率の変化分$\Delta R/R$を測定して精度の高いエネルギー帯構造のパラメータに関するデータを得ている．一方理論的にはTharmalingam[36]，Callaway[37]，Aspnes[38][39]達により基礎吸収端およびそれより高エネルギー側にある帯端近傍における吸収係数の電場による変化が計算され，M_0型～M_3型のすべての帯端に拡張された．また光電場効果の実験データを用いて種々の半導体のエネルギー帯構造のより精密な計算がなされている．またエキシトンや不純物準位に関する光電場効果についても多くの報告がされている[40][41][42]このように光電場効果はエネルギー帯構造の解明に，ひいては固体物理学の進展に大きく寄与しつつある．

1・3　本論文の目的

1・1節，1・2節でも述べたように，本論文の目的とするところは，水銀カルコゲナイドおよび$Cd_xHg_{1-x}Te$をII－VI族半導体の延長としてとらえ，それらのエレクトロレフレクタンスを測定し，より精密なエネルギー帯構造の決定に寄与することである．とくに$Cd_xHg_{1-x}Te$においては，負のバンドギャップから正のバンドギャップへの変化にともなうエネルギー帯構造の変化に注目しつつ，実験やその結果の検討を進めた．また応用面ではエレクトロレフレクタンスにより非破壊的に混晶比 xを決定する方法について言及する．

第2章では結晶製作について述べる．

第3章では水銀カルコゲナイドの光学定数を偏光解析法により求める．

エレクトロレフレクタンスばかりでなく光学的電磁気的解析に必要な水銀カルコゲナイドの光学定数あるいは複素誘電率はこれまで求められていない．これ

を光エネルギーの関数として求め，若干の検討を加える．

第４章では光電場効果の理論の概略を述べる．またHgTeと HgSeの エレクトロレフレクタンスを，とくに低温で測定した結果について述べる．

第５章では$Cd_xHg_{1-x}Te$のエレクトロレフレクタンスを測定し，xの変化にともなう各帯端のエネルギー値の変化の様子を求め検討を加える．

第 1 章　参 考 文 献

(1) W.D.Lawson, S.Nielson, E.H.Putley and A.S.Young, **9** (1959) 325

(2) W.Giriat, Brit.J.Appl.Phys.**15**(1964)151

(3) T.C.Harman, , Phys.Rev.**118**(1960)1541

(4) T.C.Harman , J.Appl.Phys. **32**(1961)1800

(5) T.C.Harman , J.Phys.Chem.Solids.**25** (1964)931

(6) T.C.Harman , W.H.Kleiner , A.J.Strauss, G.B.Wright , J.G. Mavroides and D.H.Dickey , **2** (1964)305

(7) S.Groves and W.Paul , Phys , Rev.Letters **11** (1963)194

(8) M.Cardona and D.L.Greenaway , Phys.Rev.**131** (1963)98

(9) M.Cardona and G.Harbeke , J.Appl.Phys.**34**(1693)813

(10) M.Cardone , K.L.Shaklee and F.H.Pollak , Phys.Rev. **154** (1967)696

(11) W.J.Scouler and G.B.Wright , Phys.Rev.**133** (1964)736

(12) F.H.Pollak and M.Cardona , J.Phys.Chem.Solids.**27** (1966) 423

(13) F.H.Pollak and M.Cardona , Phys.Rev.**142** (1966)530

(14) D.Brust , Phys.Rev.**134** (1964)A1337

(15) S.Bloom and T.K.Bergstresser , Phys.Status Solidi **42** (1970)191

(16) D.A.Wright , Brit.J.Appl.Phys. **16** (1965)939

(17) B.Ray , "*II－VI Compounds*" (1969)P.252

(18) P.W.Kruse , APPlied OPtics 5 (1966)1514

(19) D.Long and J.L.Schmidt , *Semiconductors and Semimetals* 5 (1970)175

(20) G.S.Almasi and A.C.Smith , J.APPl.Phys.39(1968)233

(21) M.Cardona, "Solid State Physics SuPPl.11" edited by F.Seitz. D.Turnbull and H.Ehrenreich (1969) Academic Press , New York and London

(22) B.O.SeraPhin and N.Bottka , Phys.Rev. 145 (1966)628

(23) A.Frova , P.Handler , F.A.Germano and D.E.AsPnes , Rhys. Rev. 145 (1966)575

(24) Y.Hamakawa.P.Handler and F.A.Germano , Phys.Rev. 167 (1969)709

(25) W.E.Engeler , H.Fritsche , M.Garfinkel and.J.J.Tiemann. Phys.Rev.Letters 14 (1968)1069

(26) G.W.Gobeli and E.O.Kane , Phys.Rev.Latters 15 (1965)142

(27) B.Batz , Solid State Commun. 5 (1967)985

(28) E.Matatagui , A.G.ThomPson and M.Cardona , Phys.Rev.176 (1968)950

(29) B.Lax , "Physics of Solids in Intense Magnetic Field" edited by E.D.Haidemenakis,Plenum Press.New York(1969)

(30) K.L.Shaklee , J.E.Rowe and M.Cardona , Phys.Rev. 174 (1968)828

(31) C.R.Pidgeon and S.H.Groves , "*II-VI Semiconducting Compounds*" edited by.D.G.Thomas , 1967 Intern.Conf.Providence ,

W.A.Benjamin Inc.New York.p1080

(32) F.H.Pollak, M.Cardona and K.L.Shaklee , Phys.Rev.Letters **16** (1966)942

(33) W.Frang , Z.Noturforsch **130** (1958)484

(34) L.V.Keldysh , Zh.Eksperim.Theor.Fiz.**34**(1958)1138

(35) T.Nishino and Y.Hamakawa , J.Phys.Soc.Japan **26**(1969) 403

(36) K.Tharmalingam , Phys , Rev.**130** (1963)2204

(37) J.Callaway , Phys.Rev., **130**(1963)549

(38) D.E.Aspnes , Phys.Rev. **147** (1966)554

(39) D.E.Aspnes , Phys.Rev. **153**(1967)972

(40) E.Gutsche and H.Lange , Phys.Status Solidi **22** (1967)229

(41) R.A.Forman and M.Cardona , "*II–VI Semiconducting Compounds*" edited by.D.G.Thomas , 1967 Intern.Conf.Providence.(1967) 100

(42) E.W.Williams and V.Rehn , Phys.Rev.**172** (1968)798

第２章　水銀カルコゲナイドおよび$Cd_xHg_{1-x}Te$の結晶製作

２・１　緒言

HgTe と HgSeの結晶製作は，１９５１年Regel 達[1]の粉末を圧縮，シンターして製作したことから始まる．その後Harman 達[2][3]はブリッヂマン法を用いてHgTe と HgSe の単結晶を得ている．また$Cd_xHg_{1-x}Te$ 混晶については Woolley と Ray [4]が HgTe と CdTe 混合物から，Blair と Newnham [5]は Cd，Hg, Te から，それぞれ混晶の融点まで温度を上げ，のち，除冷して，混晶を製作している．またこれらの結晶製作に，気相成長法，真空蒸着法など，他のいろいろな製作技術が用いられている．[6] [7]　溶液からの成長においては，いずれの場合にも，問題となるのは，結晶の融点近くにおける未反応な水銀の蒸気圧が非常に高いことである．また混晶においては，その均一性である．

この章では，後章の光学的測定に用いる HgTe，HgSe，CdTe,，$Cd_xHg_{1-x}Te$ の結晶製作過程において問題となる水銀蒸気による高圧対策について述べる．なお，基礎吸収端より高エネルギー側の帯間遷移においては，結晶中の電子の濃度や移動度は，遷移エネルギーにほとんど影響しないと考えられるので，他から提供をうけた試料[8]を除いては，試料の電気的な性質についてはくわしく調べていない．

２・２　HgTe　，HgSe, CdTe の結晶製作

いずれの場合にも縦型ブリッヂマン法を用いて結晶製作を行った．原料の Cd, Te, Se は９９.９９９％の純度のものをまたHg は９９.９％のものを真空蒸留したものを使用した．

(1)　HgTe

HgとTeを等モル比にして，内径１０～１５mmφの溶融石英管に真空封入する．この管を電気炉に入れ５５０℃～６００℃において１２時間以上保つ．この操作は，HgTeの融点（６９０℃）近傍における水銀の蒸気圧が石英管の耐圧限界に近くなり管が爆発する危険性があるので，HgとTeを充分反応させて，HgTeにすることにより封入管内の圧力を下げるためである．その後炉の温度をHgTeの融点より５０℃高くあげ，３～５時間保ったのち３～６mm／時の速度で封入管を降下させる．

図２－１，図２－２，にHg-Te系の状態図を示す．(9)(10)

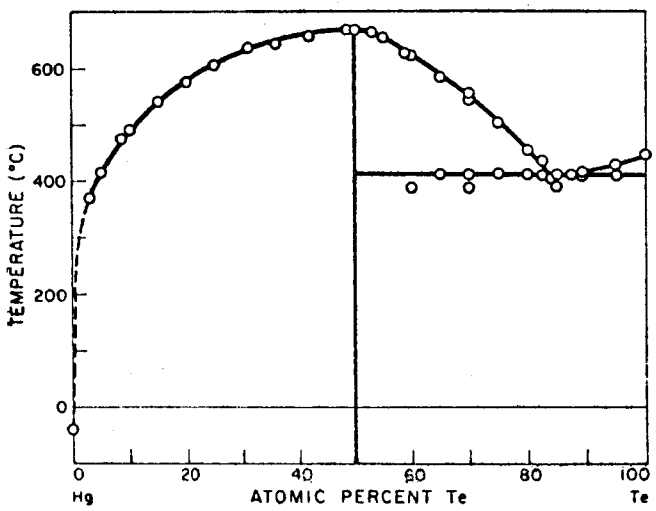

図２・１　Hg-Te系状態図(9)

水銀は室温において１０$^{-5}$ mmHgの蒸気圧をもっており，真空封入の際かなりの水銀が失なわれるので多くの場合Hgを若干多い目に入れて封入した．

このようにして製作したHgTeからは，大きな劈開面が得られ，これを反射面として使用した光学的測定から，生成結晶がHgTeであると認められた．(11)

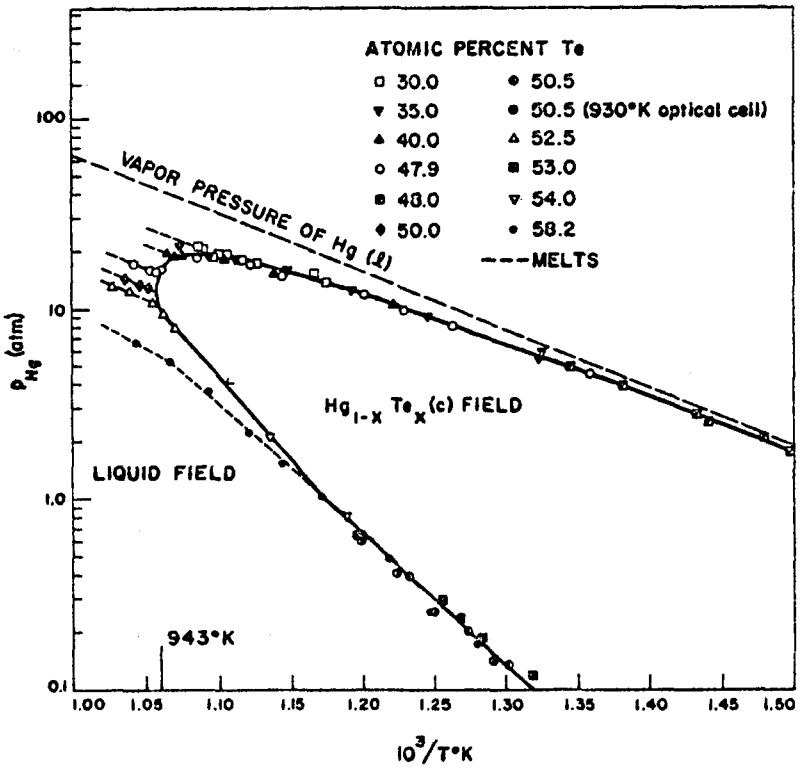

図２・２　Hg-Te 系液相，固相，平衡状態における Hg の分圧[10]

また HgTe と HgSe の場合このような製作方法で得られた結晶で HgTe と HgSe 以外の生成物質が得られたという報告はない．Te を過剰に入れると温度降下速度がかなり遅い場合でも HgTe 結晶内に Te の"まきこみ"が起る．[12] そして極端な場合には，結晶の一部または全部が非晶質になる場合がある．

ドープしていない as-grown HgTe は多くの場合 p -型であるが，時として多く補償されて n 型になるようである．ホットプローブ法で測定すると，P 型であってもほとんど n 型に対応する指示が得られるので注意を要する．図2・3に as-grown HgTe のホール係数と比抵抗の温度特性を示す．破線は Giriat[13] のもので as-grown HgTe は，図中の破線で囲まれた範囲内に入り，試料によ

りかなり差ができる．これはHgの空孔のためで，水銀蒸気中で熱処理を施すとHg 空孔が埋められ，再現性の良い特性が得られている．

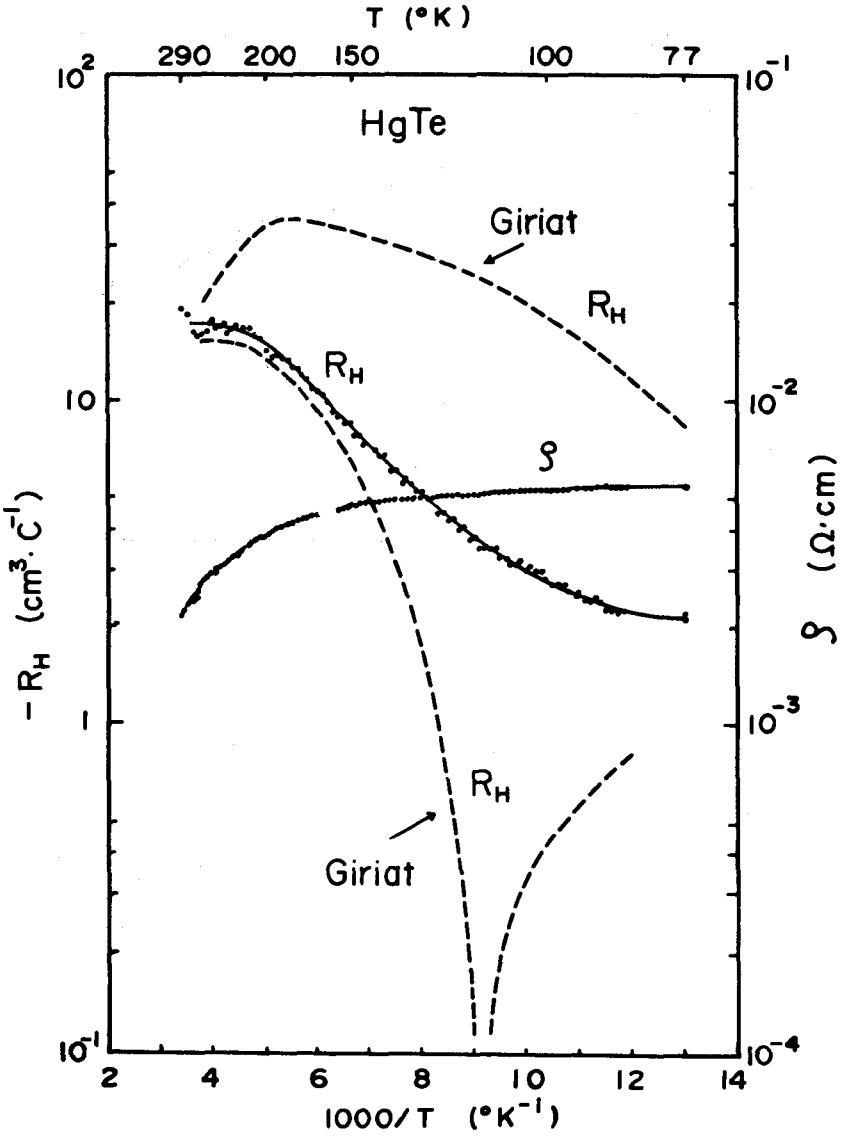

図２・３　as-grown HgTe のホール係数と比抵抗の温度特性

(2)　HgSe

HgSeは最高温度を８３０℃に保ったこと以外はHgTeと全く同じ過程をへて生成された．HgSeは他の多くのⅡ－Ⅵ族半導体と同じように，電荷の自己補償作用[14]のために一方の伝導型しかもたず常にn型である。

(3)　CdTe

CdTeの結晶製作の場合には，水銀カルコゲナイドより蒸気圧は低いが,CdTeの融点（１０９３℃）が高いため，高温で封入管内の残留酸素とCdが反応し，Cdの酸化物ができる．これが石英管と反応して石英管が軟化する場合がある．またこれが石英管と反応して附着すると，CdTeの結晶性に影響を与える．これらを防ぐために，石英管を二重にして，内側の管には，メチルアルコールまたはアセトンを熱分解することによりカーボン被膜を施した．このような対策を講じて作ったCdTeは非常に大きな劈開面をもち，かなり補償されていて，高比抵抗を示す．そのためCdTeを電解液法によるエレクトロレフレクタンスの実験試料として使用する場合は，Inを８００℃で約２０時間拡散したものを用いた．

図２・４にHgTe, HgSe, CdTeの結晶製作中の処理温度の時間的変化の過程の例を示す．

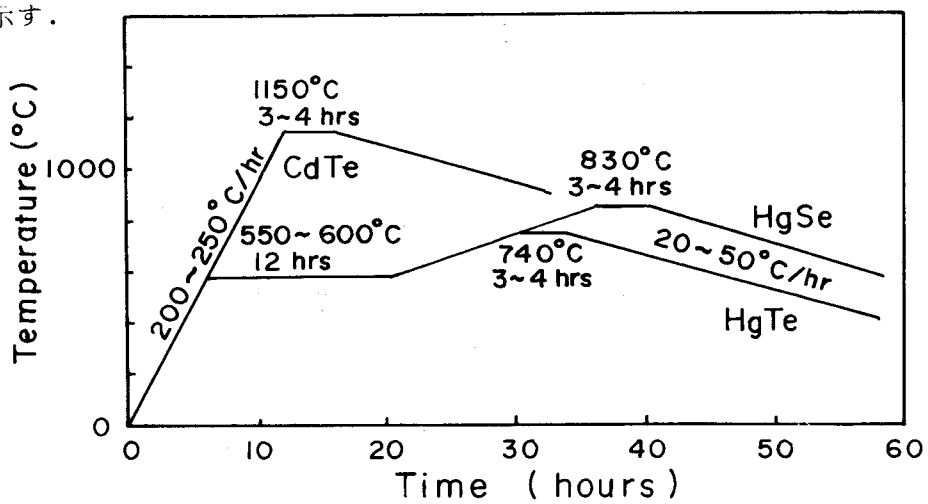

図２・４　HgTe, HgSe, CdTeの結晶製作時における温度の時間的変化の様子

2・3　$Cd_xHg_{1-x}Te$ 混晶の製作

$Cd_xHg_{1-x}Te$の製作に関して問題になるのは，未反応水銀の高蒸気圧と，凝固した混晶の不均一性である．製作方法は次のようである．まずカーボン被膜を施した石英管にCdTeとHgTeを所望の混晶比（モル比）にまぜて入れ，真空封入した後炉に入れ，炉の温度を７００℃～７５０℃に約１２時間保ったのち，徐々に液相線より５０℃高い温度にまであげて３～４時間保ち，そののち，封入管を３㎜／ｈの速度で降下させた．図２・５にSchmitとSPeerschneider[15]のHgTe-CdTe系の温度対xの状態図を示す．図の斜線部は液相線と固相線の未確定な範囲を示しているが，本実験では上側の液相線を採用した．

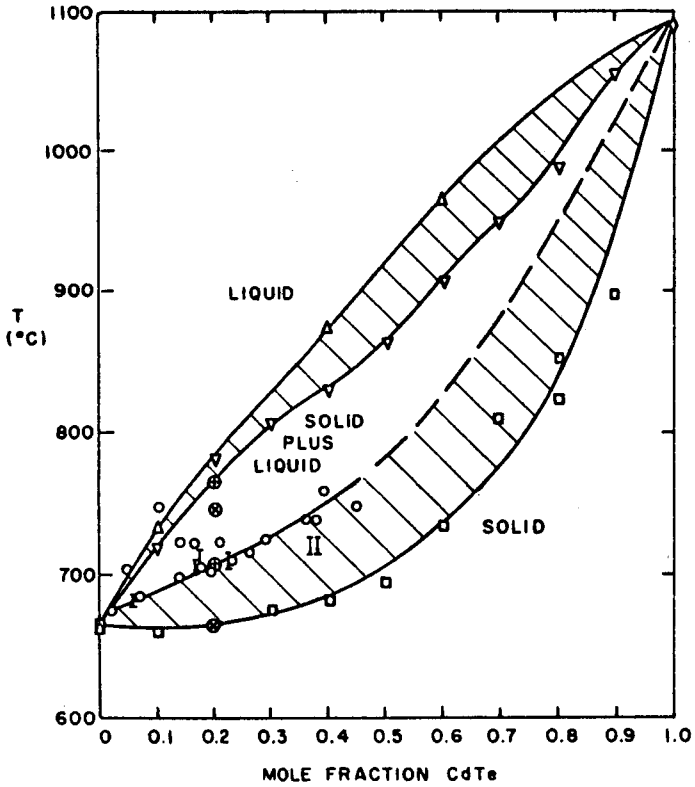

図２・５　HgTe-CdTe系状態図[15]

xの大きい領域（x＝0.4～0.8）では，未反応の水銀とHgTeの解離圧が

非常に大きくなりしばしば封入管の爆発が起きる．このため封入に用いる溶融石英管として，２～３㎜の厚肉管を用いた．

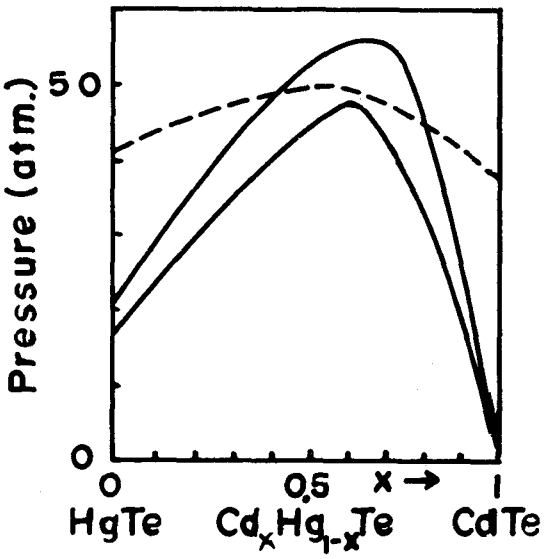

図２・６　封入管内の圧力と石英管の耐圧曲線．上側の実線は液相線より５０℃高い温度における圧力，下側の実線は液相線における圧力，破線は石英管の耐圧を表わしている．

図２・６に封入管内の圧力と石英管の耐圧とを比較した結果を示す．図からわかるように，x ≃ 0.7 近傍で管内の圧力は最高になる．このため，x ≈ 0.7 の混晶を作るときには石英管で二重に封入し，外側の石英管と内側の石英管との間に水銀を入れ図２・７に示すごとく炉の低温部まで外管を長く延し，下の水銀溜りの温度 T_{Hg} を適当に定めて水銀の蒸気圧を制御し，内管に圧力を加えて爆発を防いだ．結果的には内管に加る圧力は（内管内部の圧力－外管内部の水銀圧力），また外管に加る圧力は（外管内部の水銀圧力－大気圧）となり，水銀圧を適当に選べば，内，外管内の圧力を十分耐圧限界以下にすることができる．蒸気圧の問題に関しては上記のように克服でき，ほとんどすべてのｘの領域にわたる混晶が得られた．一方混晶の不均一性に関しては，他から提供を受けたもの以外については確認していない．しかしｘの小さい領域では，多くの試料および提供を受けた試料の実験値の再現性から考えて，反射面内の不均一性はエレクトロレフレクタン

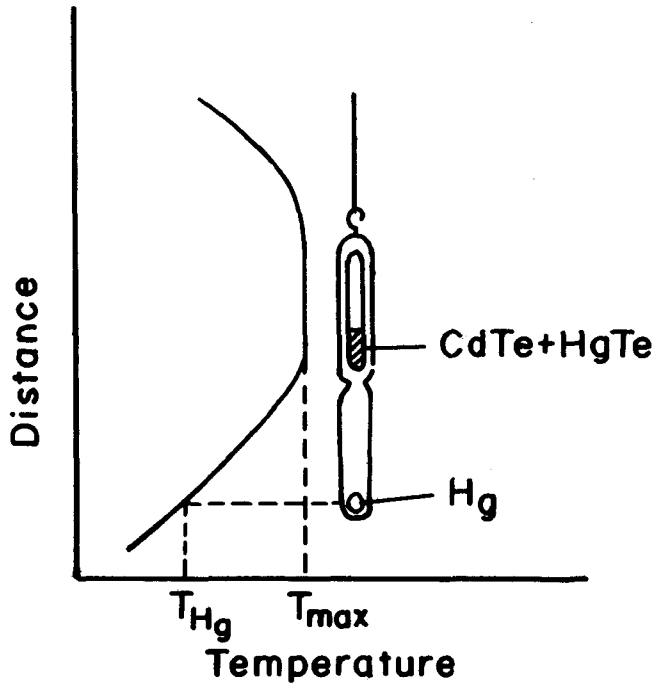

図２・７　二重封入法による結晶製作．T_{Hg} を制御することにより内，外封入管に加わる圧力を耐圧限界以内に抑えた．

スの信号からエネルギー値を決定するのには無視し得る範囲内にあるものと思われる．しかしXの大きい領域では，混晶は多結晶で，反射表面内でかなり不均一になっているかもしれない．いずれの場合にも混晶のx値は，反射面を一つの側面とする薄板を切り出し，それを溶かし，混晶に含まれるカドミウム量を測る，いわゆる原子吸光分析法で決定した．不均一（性）が存在する場合には，xの値はその反射面内の平均値を示していることになる．

２・４　結言

本章では以下の各章で述べる実験の試料として使用したHgTe，HgSeおよび$Cd_xHg_{1-x}Te$の結晶製作について述べた．製作方法はいずれも縦型ブリッヂマン法を用い，とくに未反応水銀の高蒸気圧が高いために起る問題を解決するため，二重封入法などを用いて，結晶製作を行なった．

第 2 章　参 考 文 献

(1) A.I.Blum and A.G.Regel Zh.Tekhn.Fiz. **21** (1951)316

(2) T.C.Harman, M.J.Logan and H.L.Goering, J.Phys.Chem.Solids **7** (1958)228

(3) T.C.Harman, J.Electrochem.Soc. **106** (1959)205C

(4) J.C.Woolley and B.Ray, J.Phys.Chem.Solids **13** (1960)151

(5) J.Blair and R.Newnham, "*Metallurgy of Elemental and Compound Semiconductors*" **12** (1961)393.Wiley Interscience, New York

(6) O.N.Tufte and E.L.Stelzer, J.Appl.Phys. **40** (1969)4559

(7) N.A.Foss, J.Appl.Phys. **39** (1968)6029

(8) 富士通研究所．電子デバイス部

(9) M.Hansen, "*Constitution of Binary Alloys*" (McGraw-Hill, New York) (1958)840

(10) R.F.Brebrick and A.J.Strauss, "*II-VI Compounds*." North Holland Publ.Co.Amsterdam(1967)776

(11) A.Moritani, T.Takahashi, C.Hamaguchi and J.Nakai, *Tech.Repts.of the Osaka Univ.* **20** (1970)427

(12) B.E.Bartlett and J.Deans, J.of Materials Science **4** (1969) 266

(13) W.Giriat, Brit.J.Appl.Phys. **15** (1964)151

(14) G.Mandel, Phys.Rev. **134** (1964)1073

(15) J.L.Schmit and C.J.Speerschneider, Infrared Phys. **8** (1968) 247

第 3 章　HgTe と HgSe の光学定数

3・1　緒言

HgTe と HgSe の光学定数についての報告は静誘電率 ε_∞ に関するものを除いては，これまでなされていない.[1][2] これをフォトン・エネルギーの関数として偏光解析法を用いて求めた．ここで光学定数とは複素屈折率Nの実数部（屈折率）nと虚数部（消衰係数）k，あるいは複素誘電率 $\tilde{\varepsilon}$ の実数部 ε_1 と虚数部 ε_2 を指している．光学定数は反射係数や吸収係数と同じように，固体のエネルギー帯構造ばかりでなく，格子振動や自由電子の振舞をも反映しており，光学的測定にもとずく物性研究には不可欠なものである．また光学定数はエレクトロレフレクタンスやピエゾレフレクタンスなどの微分変調法で得られたスペクトルの解析などには是非とも必要な量となっている．

光学定数の求め方については古くから色々な方法が考案され，その値はいろいろな実験手段で求められ吟味されてきた．その方法には，例えば，吸収係数と反射係数の両方を求める方法，反射係数を広範囲の波長領域にわたって求め，これをKramers-Kronigの関係式を用いて求めるもの，あるいは，入射光の角度を変えて反射係数を測定するもの，偏光を利用する偏光解析などがある．一般に金属などの吸収体の吸収係数の測定や，反射係数の絶対値の測定は容易でない．とくに反射率をKramers-Kroning 変換（K－K変換）して求める方法は広い波長範囲が必要であり，また反射率のわずかな誤差に対してもnとkの値に影響を及ぼすので精度は良くない．これに対して偏光解析法では反射率の相対値を測定すればよく，この方法は多くの人達[3]～[6]によって，精度の点でも十分に満足のいく結果が得られている．また精度が良いところから，この方法を用いて水銀の輝線や，レーザーなどの特定波長における薄膜（金属薄

膜）や酸化膜などの光学定数を求めて，その膜厚や性質などが調べられている。[7][8]
偏光解析で問題になるのは，反射表面に酸化膜などの表面被膜が存在する場合，これが光学定数の測定値に少なからぬ影響を及ぼすことである。[3][9]～[11]
この表面酸化膜による効果についても検討を加え，HgTe と HgSe の測定値に及ぼす影響を吟味する。

3・2　偏光解析法[12]

一般に固体表面で直線偏光が斜の入射角で反射されるとき，偏光の状態が変化する。固体が金属のような吸収体のとき，あるいは透明な固体でも表面層が存在するとき，反射光は楕円偏光となる。この楕円偏光を光学的に解析して固体の光学定数または表面層の厚さと屈折率を求めることは，かなり古く，すでに Drude[13]らがこれを行っている。

偏光解析法が非常に高い精度を持つ理由は，要するに光路を同じくする二つの振動成分を使う干渉計であり，異なる光路の光波を使う通常の干渉計に比べて光路の乱れがないために精密な測定が可能であるからである。

3・2・1　吸収体表面での反射

今図3・1のように屈折率 n_0 の媒質から屈折率 n の吸収体に単色直線偏光が ϕ_1 の入射角で入ると考える。吸収体表面で反射された光はその x，y 成分（x 成分……平行成分，y 成分……垂直成分）に Δ なる相対的な位相のずれを生じ，それらの振幅にも変化を生じる。この振幅の比を $\tan\Psi$ とする。Δ と Ψ の値は，入射角と吸収体の光学定数だけに依存する。（ただし，表面膜が存在しない場合）すなわち x，y 両成分の反射係数の比は

$$\frac{\tilde{R}_x}{\tilde{R}_y}=\tan\Psi\cdot\exp j\Delta \qquad (3\cdot1)$$

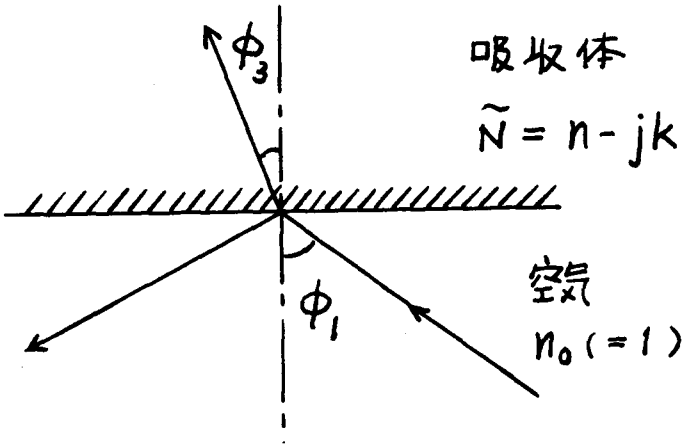

図３・１　吸収体への光の入射と反射および屈折

で表わされる．反射面に表面膜がないときのΨ，Δ，n，kの間の関係は，Ditchburnによって与えられている．

$$\frac{1-\tan\Psi \cdot e^{j\Delta}}{1+\tan\Psi \cdot e^{j\Delta}} = \frac{(n^2-k^2-n_0{}^2\sin^2\phi_1 - j2nk)^{\frac{1}{2}}}{n_0\tan\Psi \cdot \sin\phi_1} \qquad (3\cdot2)$$

となる．（３・２）式より

$$n - jk = n_0\tan\phi_1 \left\{ \frac{1-4\sin^2\phi_1 \cdot \tan\Psi \cdot e^{j\Delta}}{(1+\tan\Psi \cdot e^{j\Delta})^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \qquad (3\cdot3)$$

式（３・３）を実数部と虚数部に分離すると

$$n^2 - k^2 = n_0{}^2\sin^2\phi_1 \left[1 + \frac{\tan^2\phi_1 \cdot (\cos^2 2\Psi - \sin^2\Delta \cdot \sin^2 2\Psi)}{(1+\cos\Delta \cdot \sin 2\Psi)^2} \right. \qquad (3\cdot4)$$

$$2nk = \frac{n_0^2 \sin^2\phi_1 \cdot \tan^2\phi_1 \cdot \sin 4\Psi \sin\Delta}{(1+\cos\Delta \sin 2\Psi)^2} \qquad (3\cdot5)$$

したがって偏光解析法によってΔとΨを測定すれば，（３・４），（３・５）より光学定数nとkが求まる．

3・2・2　偏光解析法の原理

図3・2のようにコリメータを出た平行光線は偏光器，補整器をとおり，ある斜の入射角で試片に入射し，そこで反射して検光器をとおって検知器に入る．ここで光路の途中の任意の切断面で入射面に平行にx軸，垂直にy軸をとりz軸を光線の進む方向にとる．そして偏光器，検光器の方位角を透過する偏光の振動方向がx軸となす角を光線の進む方向からみて，逆時計回りに計ったものと定義する．

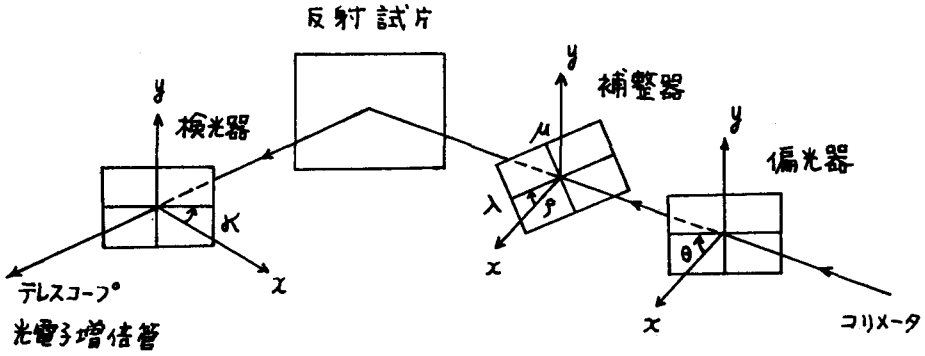

図3・2　偏光解析用光学系統図

ここで補整器は，二つの光の成分に位相差σを生じさせるもので，これによって偏光を測定に便利な直線偏光に直すことができ，偏光解析を精度高く行ってR_x，R_y，Δに関する情報を得ることができる．　σは，

$$\sigma = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot d \cdot (n_o - n_e) \qquad (3 \cdot 6)$$

より求めることができる．ここでλは測定光の波長，dは補整器を構成するマイカ板または水晶板の厚さ，n_o，n_eは正常波，異常波に対する屈折率である．$\sigma = \pi / 2$になる結晶板をとくに¼波長板といっている．

方位角θの偏光器から出る偏光のx，y成分E_x，E_yは

$$E_x^p = A\cos\theta \cdot \cos\{\omega(t - z/c) + \Delta_o\} \qquad (3 \cdot 7)$$

$$E_y^p = A\sin\theta \cdot \cos\{\omega(t - z/c) + \Delta_0\} \qquad (3\cdot8)$$

である．この場合，一つの波面のx，y成分相互の位相差のみを問題とし，絶対値は問題としないから$\omega z/c$，Δ_0は省略できる．また以下，A＝1とする．

補整器を一般化して，主軸の方位角をρ，与える位相差をσとする．

（3・7），（3・8）より

$$E_x^p = \cos\theta \cdot e^{j\omega t} \qquad (3\cdot9)$$

$$E_y^p = \sin\theta \cdot e^{j\omega t} \qquad (3\cdot10)$$

補整器の二つの主軸に平行な座標系λ，μをとり（3・9），（3・10）をλ，μの成分E_λ^i，E_μ^iに変換する

$$E_\lambda^i = E_x^p \cos\rho + E_y^p \sin\rho$$

$$E_\mu^i = -E_x^p \sin\rho + E_y^p \cos\rho$$

補整器はλ方向の振動をσだけ進相させるから，透過後の成分は，その振幅が，

$$E_\lambda^o = E_\lambda^i e^{j\sigma}$$

$$E_\mu^o = E_\mu^i$$

であるので，ふたたび，xy系に変換して，

$$E_x^c = E_\lambda^o \cos\rho - E_\mu^o \sin\rho \qquad (3\cdot11)$$

$$E_y^c = E_\lambda^o \sin\rho - E_\mu^o \cos\rho \qquad (3\cdot12)$$

となる．この光が試片で反射されると，その両成分はそれぞれ，$R_x e^{j\Delta x}$，$R_y e^{j\Delta y}$の係数がかかって，

$$E_x^t = R_x E_x^c e^{j\Delta_x} \qquad (3\cdot13)$$

$$E_y^t = R_y E_y^c e^{j\Delta_y} \qquad (3\cdot14)$$

となる．最後にxy系に関して方位角κの検光器を透過する振動E_x^aは

$$E_x^a = E_x^t \cos\kappa + E_y^t \sin\kappa \qquad (3\cdot15)$$

である．以上の式より計算を行なうと，検光器を透過後の振動は，結局

$$E^a = \{ R_x \,|\cos\Theta|\, \cos\kappa \cdot e^{j(\Sigma_x + \Delta_x)} \cdot e^{j\omega t} + R_y \,|\sin\Theta|\, \sin\kappa \cdot e^{(\Sigma_y + \Delta_y)} e^{j\omega t} \} \qquad (3 \cdot 16)$$

となる．振幅の平方は透過光量を表わすから透過率は，

$$R_x^2 \cos^2\Theta \cos^2 k + R_y^2 \sin^2\Theta \sin^2 k$$

$$+ 2 R_x R_y \,|\cos\Theta \sin\Theta|\, \cos\kappa \sin\kappa \cos(\Sigma_x - \Sigma_y + \Delta_x - \Delta_y) \qquad (3 \cdot 17)$$

となる．ただし，

$$\cos 2\Theta = \cos 2(\theta - \rho) \cos 2\rho - \sin 2(\theta - \rho) \sin 2\rho \cos\sigma \qquad (3 \cdot 18)$$

$$\sin(\Sigma_x - \Sigma_y) = \frac{\sin 2(\theta - \rho) \sin\sigma}{|\sin 2\Theta|} \qquad (3 \cdot 19)$$

$$\cos(\Sigma_x - \Sigma_y) = \frac{\cos 2(\theta - \rho) \sin 2\rho + \sin 2(\theta - \rho) \cos 2\rho \cos\sigma}{|\sin 2\Theta|} \qquad (3 \cdot 19)'$$

とおいた．

したがって，偏光器，補整器，検光器を調節することによって，検光器に入ってくる偏光を直線偏光にして検光器を通過する光量を零にするときの条件から，R_x，R_y，Δ の値が求まる．これを消光法という．

検光器透過後の光量（３・１７）を零にするには，次の位相条件と振幅条件の二つが同時に満足されねばならない．

位相条件：$\Sigma_x - \Sigma_y + \Delta_x - \Delta_y = 0$ 又は π （３・２０）

振幅条件：$R_x / R_y \pm \tan\kappa \cdot \tan\Theta = 0$ （３・２１）

ただし，正号は位相条件の０に，負号は π に対応する．

（３・２０），（３・２１）式から反射係数比 R_x / R_y と位相差 $\Delta = \Delta_x - \Delta_y$ を定めるのが消光法による偏光解析の原理である．

3・3　実験装置及び方法

3・3・1　実験装置

図3・3に偏光解析用の光学系統図を示す．本実験の場合には，波長を3000～7000Åまで変化させて行ったが，このような場合には¼波長板は使用できなくなる．なぜなら，（3・6）式からわかるように¼波長板は波長が変ると位相が$\frac{\pi}{2}$でなくなるため波長を変えるたびに，その波長に対応して¼波長板を必要とするからである．そこで，¼波長板のかわりに，バビネソレーユ補整器を使用して，測定波長でバビネソレーユ補整器が常に¼波長板の働きをするようにした．(14)

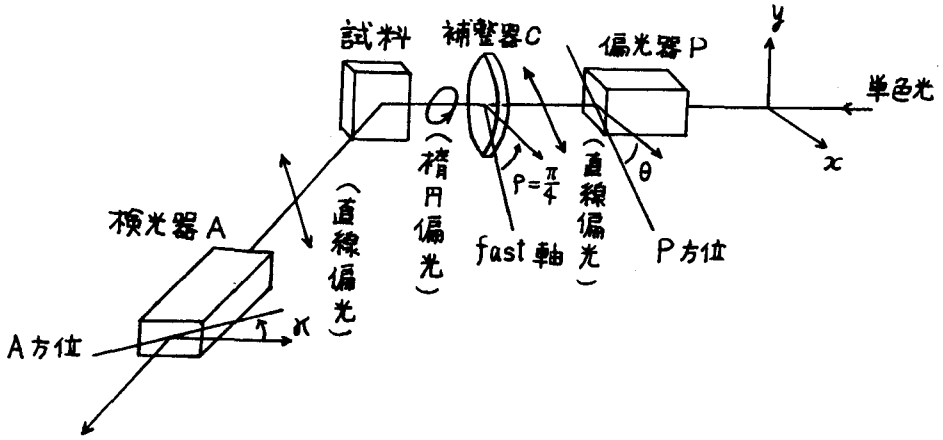

図3・3　偏光解析用光学系統図

図3・3において，右側よりモノクロメータから出た単色光はコリメータレンズによって平行光線となり，方解石グラントムソン・プリズムP（偏光器）を通って直線偏光となり，バビネソレーユ補整器Cを通って楕円偏光となる．試料で反射された光は，入射光として適当な楕円偏光を選べば，直線偏光となる．この反射光は方解石グラントムソンプリズムA（検光器）を通り，その直交状

態を光電子増倍管で読むようになっている．本実験で用いた島津製作所の偏光解析装置の性能を示すと，

1）分光計角度最小読取　　３０秒

2）偏光子，検光子，補整器回転角度最小読取　　３０秒

3）試料台大きさ　　直径　１２０㎜

4）最大使用光束　　直径　１０㎜

使用したモノクロメータは，

島津－Bausch and Lomb Incorp.

回折格子型強力モノクロメータ，光源，Wランプ

使用した出口スリット　0.７５㎜　半値巾　4.８ mμ，

であった．

またHgTeとHgSe試料の反射面として，いずれも劈開面を用いた．

３・３・２　測定方法

まず測定を行う前に偏光器，検光器および補整器の零方位角を決定しておく．それぞれの零方位角が決定されれば，試片をとりつけ，入射角を定める．入射角としては６０°前後が適当である．次にバビネソレーユ補整器の位相差を$\sigma=\frac{\pi}{2}$，方位角を$\rho=\frac{\pi}{4}$に固定する．つづいて，偏光器と検光器の方位角θとκを調節して光電子増倍管に発生する光電流を最小にするようなθとκを求める．偏光器方位角には９０度相違した二種類の読み，θ_1とθ_2があり，このθ_1とθ_2に対して検光器の読みもκ_1とκ_2が得られる．なお，$0<\theta_1<90°$，$90°<\theta_2<180°$，$-90°<\kappa_1$，$\kappa_2<90°$である．

更に，補整器の方位角ρを$\rho=-\frac{\pi}{4}$にして，同様の測定を行う．そしてθ_3とθ_4に対するκ_3とκ_4を得る．ここでθ_3，θ_4，κ_3，κ_4は，$-90°<\theta_3<0$，

$-180° < \theta_4 < -90°$，$-90° < \kappa_3$，$\kappa_4 < 90°$である．

このようにして得られた4種の読みを，平均することによって，諸種の誤差を消殺することができる．

測定値（θ_1，κ_1）の組に対して$\theta_2 = \theta_1 + \frac{\pi}{2}$も位相条件（3・20）を満足する．すなわち（3・18）式にθ_1とθ_2の関係を入れると

$$\cos 2\Theta_1 = -\cos 2\Theta_2 \qquad (3・22)$$

ゆえに $|\sin 2\Theta_1| = |\sin 2\Theta_2|$

となり，（3・19）と（3・19）'から$(\Sigma_x - \Sigma_y)_1 = (\Sigma_x - \Sigma_y)_2$となる．

したがってθ_1が位相条件を満せば，θ_2も別の位相条件を満し，それに対応するκ_1とκ_2は（3・21）の互いに符号を異にする振幅条件を満すから$\tan\kappa_1$と$\tan\kappa_2$の符号は異なっている．（3・22）と（3・21）より

$$\tan\kappa_1 \cdot \tan\kappa_2 = -\left(\frac{R_x}{R_y}\right)^2 \qquad (3・23)$$

$$\frac{\tan\kappa_2}{\tan\kappa_1} = -\tan^2\Theta_1 \qquad (3・24)$$

（3・24）式は検光器の方位角κ_1とκ_2から他のパラメータに無関係に反射係数比を求める式である．

次に位相差$\Delta = \Delta_x - \Delta_y$の計算は，補整器の位相差$\lambda$が$\pi/2$に近く，方位角$\rho$が$\pi/4$（又は$-\pi/4$）に固定されている時に簡単になる．

（3・18）式に　$\rho = \pi/4$とおくと，

$$\cos 2\Theta = \cos 2\theta \cos\sigma \qquad (3・25)$$

ゆえに　$|\sin 2\Theta| = (1 - \cos^2 2\Theta \cdot \cos^2\sigma)^{1/2}$　（3・26）

また（3・19）と（3・26）より

$$\sin(\Sigma_x - \Sigma_y) = -\frac{\cos 2\theta \cdot (1 - \cos^2\sigma)^{1/2}}{(1 - \cos^2 2\theta \cdot \cos^2\sigma)^{1/2}}$$

σ は $\frac{\pi}{2}$ に近いから，$\cos\sigma$ につき展開し，$\cos\sigma$ の4乗以後を無視すると，

$$\sin(\Sigma_x - \Sigma_y) = -\cos\left(2\theta + \frac{1}{2}\cos^2\sigma \sin 2\theta \cos 2\theta\right) \qquad (3\cdot27)$$

同様にして（3・19）'は

$$\cos(\Sigma_x - \Sigma_y) = \sin\left(2\theta + \frac{1}{2}\cos^2\sigma \sin 2\theta \cos 2\theta\right) \qquad (3\cdot28)$$

（3・27），（3・28）を解くと，

$$\Sigma_x - \Sigma_y = \frac{3\pi}{2} + \left(2\theta + \frac{1}{2}\cos^2\sigma \sin 2\theta \cos 2\theta\right)$$

これと位相条件（3・20）を組み合せると Δ が求まる．

すなわち　$\tan\kappa > 0$ のとき

$$\Delta = -\frac{\pi}{2} - \left(2\theta + \frac{1}{2}\cos^2\sigma \sin 2\theta \cos 2\theta\right) \qquad (3\cdot29)$$

$\tan\kappa < 0$ のとき

$$\Delta = \frac{\pi}{2} - \left(2\theta + \frac{1}{2}\cos^2\sigma \sin 2\theta \cos 2\theta\right) \qquad (3\cdot30)$$

この式中の $\cos\sigma$ は κ_1 と κ_2 より計算できる．

以上で（θ_1，κ_1）（θ_2，κ_2）より R_x/R_y，Δ を導くことができる．さらに ρ を $-\frac{\pi}{4}$ としたときの測定値（θ_3，κ_3），（θ_4，κ_4）を組合せることによって偏光器，補整器及び検光器の方位角の原点の誤差を消殺することがでる．結局次のような式で位相差 Δ，反射係数比 R_x/R_y を計算できる．

$$2\theta_0 = \frac{\theta_1 + \theta_2 - 90^\circ}{2} - \frac{\theta_3 + \theta_4 + 90^\circ}{2} \qquad (3\cdot31)$$

$$\left(\frac{R_x}{R_y}\right)^2 = \left|\tan\frac{\kappa_3 - \kappa_1}{2} \cdot \tan\frac{\kappa_2 - \kappa_4}{2}\right| \qquad (3\cdot32)$$

$\tan\kappa_1 < 0$ のとき

$$\Delta = \frac{\pi}{2} - 2\theta_0 - \frac{\cos^2\sigma}{2} \cdot \sin 2\theta_0 \cdot \cos 2\theta_0 \qquad (3\cdot33)$$

$\tan\kappa_2 > 0$ のとき

$$\Delta = -\frac{\pi}{2} - 2\theta_0 - \frac{\cos^2\sigma}{2} \cdot \sin 2\theta_0 \cdot \cos 2\theta_0 \qquad (3 \cdot 34)$$

ただし

$$\cos\sigma = \frac{1}{2\cos 2\theta_0}\left(1 - \left|\frac{\tan\frac{\kappa_2 - \kappa_4}{2}}{\tan\frac{\kappa_3 - \kappa_1}{2}}\right|\right) \qquad (3 \cdot 35)$$

したがって，光学定数nとkを求めるには，$(\theta_1\ \kappa_1)$ $(\theta_2\ \kappa_2)$ $(\theta_3\ \kappa_3)$ $(\theta_4\ \kappa_4)$ から（3・31）～（3・35）を用いてR_x/R_yとΔを計算し，（3・4）と（3・5）を使って，計算すれば良いことになる．

3・4　実験結果と検討

3・4・1　光学定数n，k

偏光解析より求めたHgTeとHgSeのnとkをそれぞれ，図3・4と図3・5に示す（○）．HgTeの光学定数の測定は，フォトンエネルギー1.7～3.5 eVの範囲で行った．その消衰係数kのスペクトルには，2・18 eVと2・80eVに二つのピークが認められる．これらのピークはそれぞれ，E_1（$\Lambda_{4,5} - \Lambda_6$）と$E_1 + \Delta_1$（$\Lambda_6 - \Lambda_6$）に対応する遷移によるものであると考えられる．これらの値は反射測定や後章のエレクトロ・レフレクタンスから得られた値とほぼ一致している．またHgSeについても2.94 eVと3.12 eVにピークが見られ，それぞれはE_1と$E_1 + \Delta_1$に対応している．（図4・2のエネルギー帯構造を参照）

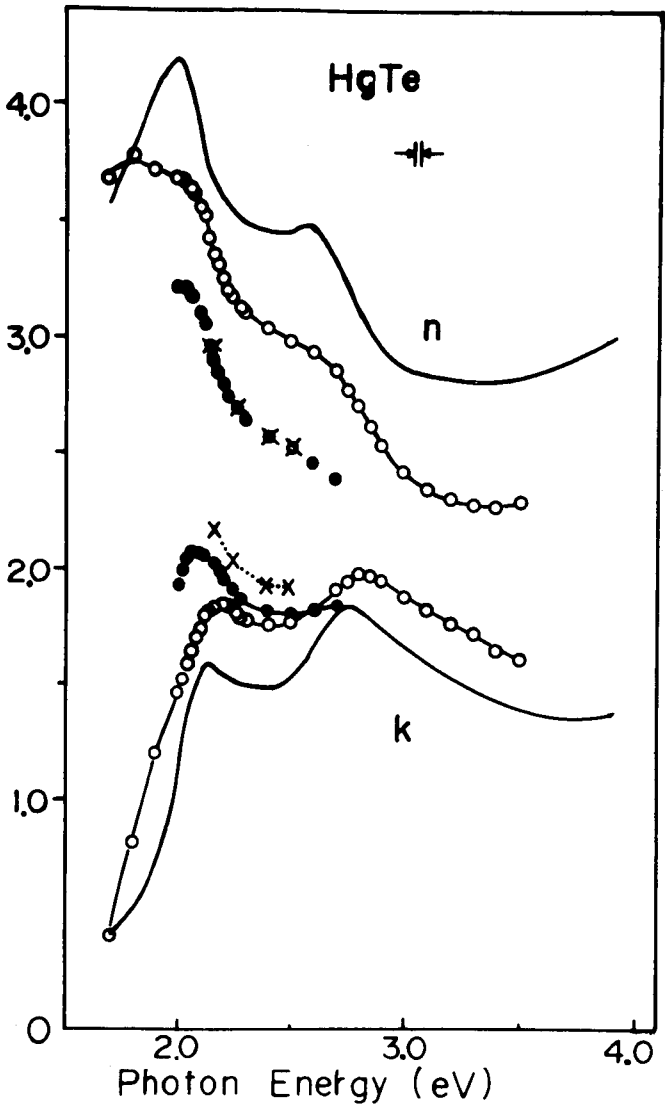

図３・４　HgTe の光学定数 n と k．○：偏光解析法による結果，－：反射射率[17]を Kramers-Kronig 変換した結果，●：表面に水銀酸化化膜 $\tilde{N}_2 = 1.5 - j\,0.01$ が存在すると仮定して補正した結果

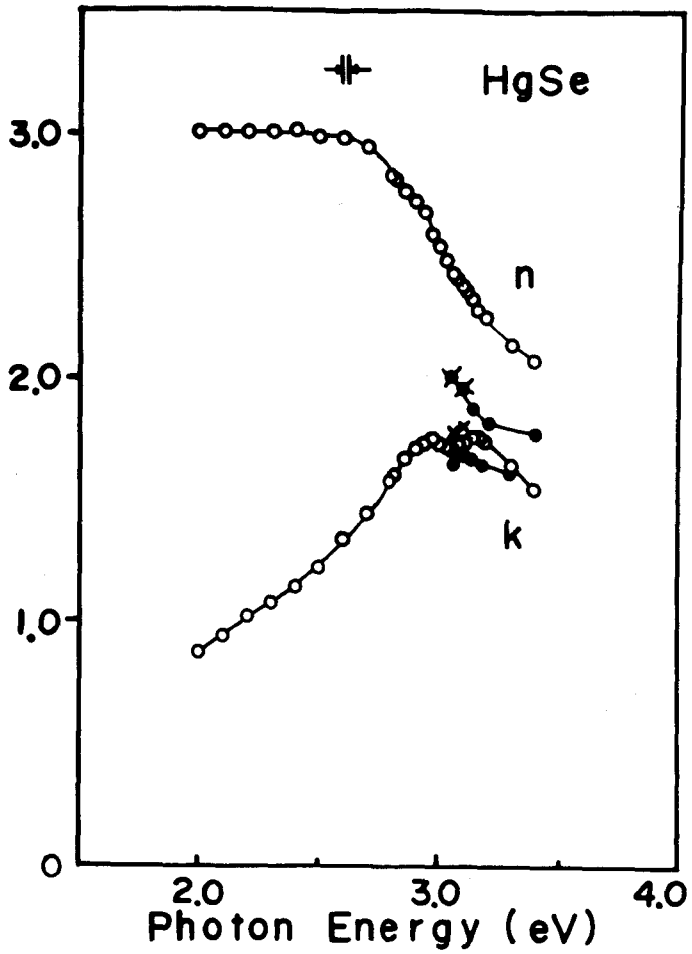

図３・５　HgSe の光学定数 n と k．○：偏光解析法による結果，●：表面に水銀酸化膜 $\tilde{N}_2 = 1.5 - j\,0.01$ が存在すると仮定して補正した結果

３・４・２　Kramers-Kronig 変換

物質の光学定数は垂直入射の反射スペクトルからも得ることができる．この場合には反射スペクトルは広範囲のフォトン・エネルギーにわたって測定したものを必要とする．この方法を使って Philipp and Taft,[15] Cardona 等[16] は光学定数を計算している．この方法は以下のようである．

垂直入射に対する反射率のFresnelの式は

$$\tilde{R}=\frac{n-jk-1}{n-jk+1}=R^{1/2}\cdot e^{j\theta} \qquad (3\cdot 36)$$

θはフォトンエネルギーEに依存し，Kramers-Kronigの関係式を用いて求められる．

$$\theta(E_0)=\frac{1}{2\pi}\int_0^{\infty}\frac{d\ln R(E)}{dE}\left|\ln\frac{E+E_0}{E-E_0}\right|dE$$

$$=\frac{E_0}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{\ln R(E_0)-\ln R(E)}{E_0^2-E^2}dE \qquad (3\cdot 37)$$

図3・4に(3・36)と(3・37)を用いてHgTeのnとkを電子計算機で計算した結果を実線で示してある．反射スペクトルのデータとしては，Cardona[17]の文献に報告されている値を用いた．(3・37)の計算に際しては，積分の上限を$h\nu=20$ eVまでとり，20 eV以上の範囲に対しては，

$$R(E)\cong CE^{-4}$$

と仮定して計算した．このとき(3・37)の積分は次のようになる．

$$\theta(E_0)=\frac{E_0}{\pi}\int_0^{20}\frac{\ln R(E_0)-\ln R(E)}{E_0^2-E^2}dE$$

$$+\frac{1}{\pi}\left\{\frac{1}{2}[\ln C-\ln R(E_0)]\ln\frac{20+E_0}{20-E_0}\right.$$

$$\left.-4\sum_{r=0}^{\infty}\left(\frac{E_0}{20}\right)^{2r+1}[1+(2r+1)\ln 20]\right\} \qquad (3\cdot 38)$$

積分はR(E)を0.1 eV間隔に分割してシンプソン法により，放物線近似をして求めた．

図3・4からもわかるように，偏光解析とK－K変換より得られた結果は，

2.0 eV 以下のフォトン・エネルギーにおけるnを除いては，その傾向において，ほぼ一致している．しかし絶対値については，わずかに違いがみられる．これはK－K変換においては，反射スペクトルが測定できない範囲では，その形を仮定しなければならないし，積分計算の誤差も入ってくるので正確な絶対値を求めることは困難であるためと思われる．

3・4・3　反射率および誘電率

光学定数nとkから反射率を求める式は（3・36）を変形して，

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n-1)^2 + k^2} \qquad (3・39)$$

となる．（3・39）を使って，偏光解析より求めたnとkよりRを計算した結果（●）およびAlの鏡を使用して測定した反射率（○）を図3・6（HgTe）と図3・7（HgSe）に示す．HgTeについては比較のために，Cardona 達のデータ（-----）も示してある．これらのスペクトルはともに良く類似していると言える．

図3・8に，偏光解析より得られたnとkから誘電率ε_1，ε_2を計算した結果を示す．ε_2のスペクトルに，やはりE_1と$E_1+\Delta_1$に対応するピークがみられる．

3・5　表面酸化膜が存在する場合の補正

偏光解析に用いる試料の表面に，酸化膜，ひずみ，微粒子などが存在する場合には，光学定数の測定値に補正を加える必要がある．ここではHgTeとHgSeの表面に酸化膜が存在するとして解析を行う．[14]

表面酸化膜の問題は，Archerをはじめとして多くの研究者によって考察されてきた．Archer[3]はGeの表面酸化膜の膜厚と屈折率を仮定することにより補正を行い，BurgeとBennet[9]は酸化膜厚を変化させてSiとその酸化膜

の光学定数を求めている．また最近Shewchun と Rowe[11]は試料への入射角度を変化させて基板とその表面膜の光学定数および膜厚を求める新しい方法を報告している．いずれにしても，表面膜が存在する場合には，表面膜の光学定数と膜厚および基板の光学定数が複雑に絡みあっているし，一般には表面膜の光学定数や膜厚が未知であるから，基板の正確な光学定数を求めることはかなり困難な問題であるといえる．以上のような点から，これまでの報告では酸化膜に対する補正は特定波長だけに限られており，フォトンエネルギーの関数として補正が行われている例はほとんどない．

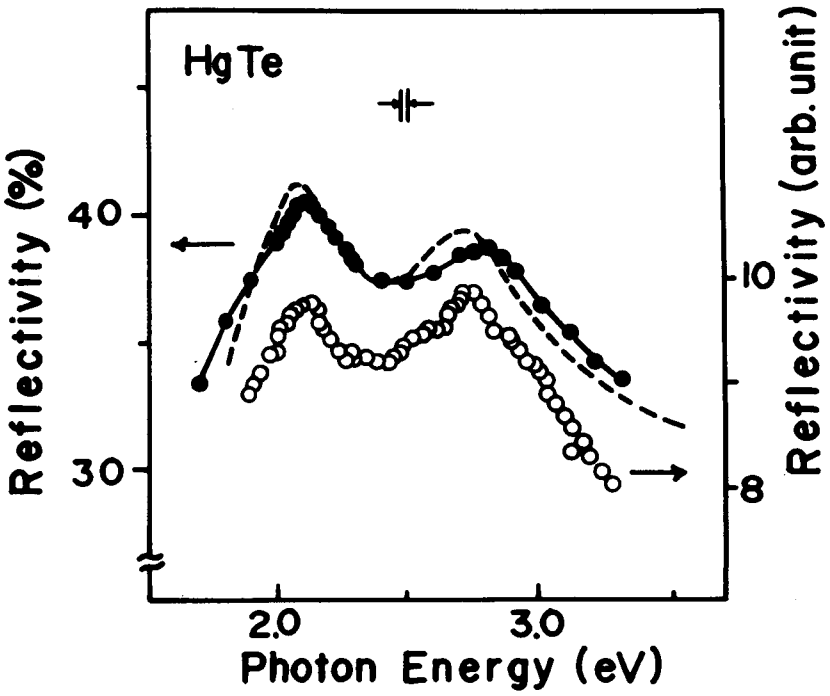

図３・６　HgTeの反射率，●：偏光解析法より求めたｎとｋから計算した値，○：測定値，アルミニウム標準鏡を用いて測定したもの．----：Cardona達の測定値[17]

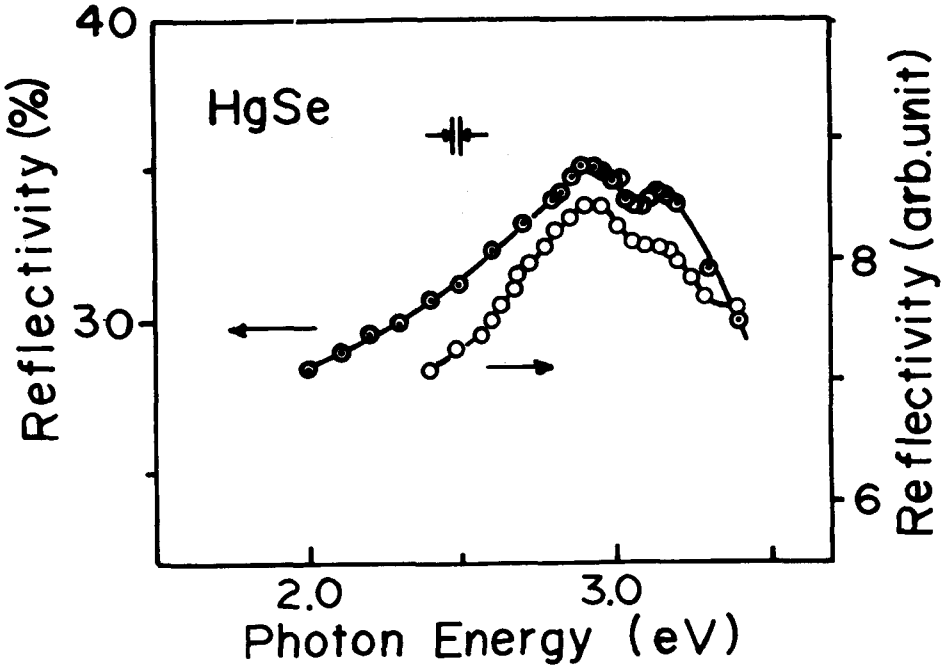

図３・７　HgSe の反射率．○：測定値，●：偏光解析法より求めた n と k から計算した値

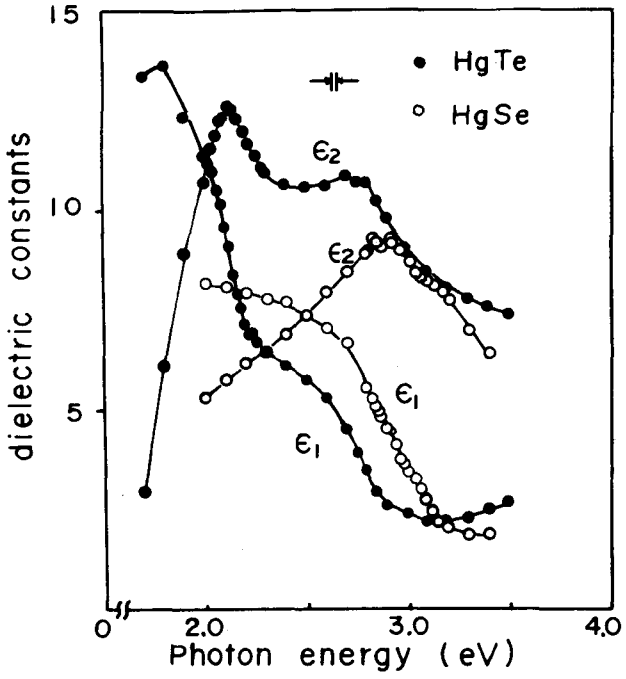

図３・８　HgTe と HgSe の複素誘電率．ε_1：実数部　ε_2：虚数部

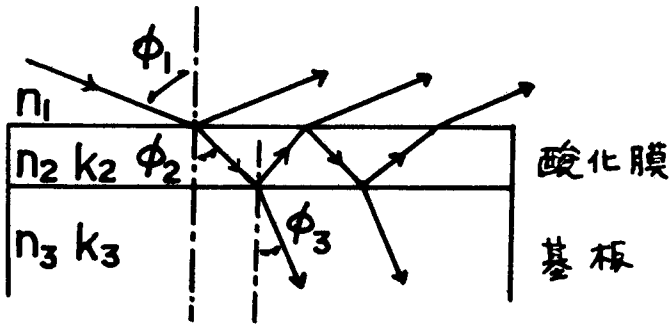

図３・９　酸化膜が存在する場合の多重反射モデル

３・５・１　表面酸化膜が存在する場合の理論

図３・９のようなモデルを考える．反射係数の反射面に平行な成分（ｘ）と垂直な成分（ｙ）の比は

$$\frac{R^{x}_{123}}{R^{y}_{123}} = \tan\Psi\, e^{j\Delta} \qquad (3\cdot40)$$

ここでR^{x}_{123}，R^{y}_{123}は，空気($n_1 = 1$，$k_1 = 0$)，酸化膜（n_2，k_2），基板（n_3，k_3）を含めたときの反射係数である．LeberknightとLustman[17]はR^{x}_{123}，とR^{y}_{123}として次のような式を得ている．

$$R^{x}_{123} = R^{x}_{13}\,[(1 + aP)/(1 + bP)] \qquad (3\cdot41)$$

$$R^{y}_{123} = R^{y}_{13}\,[(1 + cP)/(1 + eP)] \qquad (3\cdot42)$$

ここで

$$P = (e^{j\delta} - 1)/(e^{j\delta} + 1) = \tanh j\delta/2 \qquad (3\cdot43)$$

$$\delta = (4\pi/\lambda)(n_2 - jk_2)\cos^{*}\phi_2 d \qquad (3\cdot44)$$

$$a = \frac{n_1\cos\phi_1}{(n_3 - jk_3)\cos\phi_1 - n_1\cos^{*}\phi_3}\left(\frac{(n_2 - jk_2)\cos^{*}\phi_3}{n_1\cos^{*}\phi_2} - \frac{(n_3 - jk_3)\cos^{*}\phi_2}{(n_2 - jk_2)\cos\phi}\right)$$

$$b = \frac{n_1 \cos\phi_1}{(n_3 - jk_3)\cos\phi_1 + n_1 \cos^*\phi_3}\left(\frac{(n_2 - jk_2)\cos^*\phi_3}{n_1 \cos^*\phi_2} + \frac{(n_3 - jk_3)\cos^*\phi_2}{(n_2 - jk_2)\cos\phi_1}\right)$$

$$c = \frac{n_1 \cos\phi_1}{n_1 \cos\phi_1 - (n_3 - jk_3)\cos^*\phi_3}\left(\frac{(n_3 - jk_3)\cos^*\phi_3}{(n_2 - jk_2)\cos^*\phi_2} - \frac{(n_2 - jk_2)\cos^*\phi_2}{n_1 \cos\phi_1}\right)$$

$$e = \frac{n_1 \cos\phi_1}{n_1 \cos\phi_1 + (n_3 - jk_3)\cos^*\phi_3}\left(\frac{(n_3 - jk_3)\cos^*\phi_3}{(n_2 - jk_2)\cos^*\phi_2} + \frac{(n_2 - jk_2)\cos^*\phi_2}{n_1 \cos\phi_1}\right)$$

$$R_{13}^{x} = \frac{[(n_3 - jk_3)\cos\phi_1 - n_1 \cos^*\phi_3]}{[(n_3 - jk_3)\cos\phi_1 + n_1 \cos^*\phi_3]}$$

$$R_{13}^{y} = \frac{[n_1 \cos\phi_1 - (n_3 - jk_3)\cos^*\phi_3]}{[n_1 \cos\phi_1 + (n_3 - jk_3)\cos^*\phi_3]}$$

ここでλは測定波長，dは膜厚，R_{13}^{x}，R_{13}^{y}は基板の反射係数で，これが，3・2・1節のR_x，R_yに相当する．ϕ_i（i＝1. 2. 3.）は伝播角で，Snellの法則より

$$n_1 \sin\phi_1 = (n_2 - jk_2)\sin^*\phi_2 = (n_3 - jk_3)\sin^*\phi_3 \qquad (3・45)$$

の関係がある．（3・41）（3・42）（3・43）より

$$\tan\Psi e^{j\Delta} = \frac{R_{13}^{x}}{R_{13}^{y}}\left(\frac{(1 + aP)(1 + eP)}{(1 + bP)(1 + cP)}\right) \qquad (3・46)$$

が得られる．表面膜が存在しない場合にはP＝0となり，（３・１）と一致する．そしてこのときのΨとΔを$\overline{\Psi}$と$\overline{\Delta}$とする．（３・４）と（３・５）を再記して

$$n_3^2 - k_3^2 = n_1^2 \cdot \sin^2\phi_1 \cdot \left[1 + \tan^2\phi_1 \left(\frac{\cos^2 2\overline{\Psi} - \sin^2 2\overline{\psi} \sin^2 \overline{\Delta}}{(1 + \sin 2\overline{\psi} \cos\overline{\Delta})^2} \right) \right] \quad (3\cdot4)'$$

$$2 n_3 k_3 = n_1^2 \sin^2\phi_1 \cdot \tan^2\phi_1 \cdot \left(\frac{\sin 4\overline{\Psi} \sin\overline{\Delta}}{1 + \sin 2\overline{\Psi} \cos\overline{\Delta})^2} \right) \quad (3\cdot5)'$$

また（３・４６）より

$$z = \left(\frac{\tan\Psi}{\tan\overline{\Psi}}\right) \exp j(\Delta - \overline{\Delta}) = \left(\frac{(1 + aP)(1 + eP)}{(1 + bP)(1 + cP)} \right) \quad (3\cdot47)$$

これをPについて解くと

$$P = \frac{-[(a+e)-(b+c)z] \pm \{ [(a+e)-(b+c)z]^2 + 4(z-1)[ae-bcz] \}^{1/2}}{2[ae-(bc)z]} \quad (3\cdot48)$$

となる．

３・５・２　基板の光学定数の計算方法と結果

基板（HgTe，HgSe）の光学定数を求めるのに以下の手順を用いた．

(1)　(n_3, k_3)のとりうる値の範囲を決める

(2)　(n_3, k_3)の組に対して（３・４）'と（３・５）' より$\overline{\Delta}$と$\overline{\Psi}$を逆算して求める．

(3)　$\overline{\Delta}$，$\overline{\Psi}$と測定値Δ，Ψ，を使って（３・４７）よりzを計算する

(4)　酸化膜の光学定数$\tilde{N}_2 = n_2 - jk_2$の値を仮定する．

(5)　（３・４５）より$\cos^*\phi_1$を計算する．

(6)　係数a，b，c，eを計算する．

(7)　（３・４８）よりPを計算する．

(8)　（３・４３）よりδを求める．

(9)　（３・４４）よりｄを求める．

HgTe の場合には入射角を６０°と７０°で測定し（$\Delta_{60°}$，$\Psi_{60°}$），（$\Delta_{70°}$，$\Psi_{70°}$）を求めている．この値を用いて(1)～(9)の計算を行い，膜厚$d_{60°}$，と$d_{70°}$を求める．酸化膜厚は入射角にはよらないから，$|(d_{60°}-d_{70°})/(d_{60°}+d_{70°})|$が最小となるときの（$n_3$，$k_3$）の組が求める基板の正しい光学定数に最も近いものとなるはずである．HgSe の場合は入射角を５０°と６０°で測定した値を用い，HgTe と同じようにして求めた．以上の操作を波長を変えて求めてゆく．

ここで問題になるのは，HgTe と HgSe の表面にできる酸化膜の光学定数である．これらの表面にできる酸化膜についての報告は皆無で，また自然放置の場合の膜厚も明らかでない．そこで著者らは，これらの表面に水銀の酸化物が存在すると仮定し，この光学定数の値として Smith と Stromberg[18]が見積った$\tilde{N}_2 = n_2 - jk_2 = 1.50 - j0.01$の値を採用した．図３・１０にこの計算に使用したフローチャートを示す．

HgTe と HgSe について得られた補正の結果をそれぞれ図３・４と図３・５に示す（●）．図から明らかなように屈折率ｎは減少し，消衰係数ｋは増加している．また HgTe についてはE_1ピークが低エネルギー側に移動している．

上の方法で得られた結果は酸化膜の光学定数を仮定しているという点で問題があるように思われる．

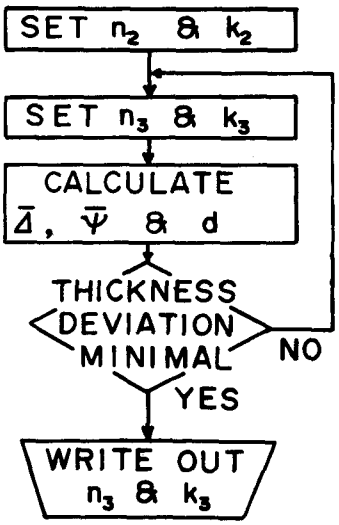

図３・１０　酸化膜に対する補正の計算に用いたフローチャート

より徹底した酸化膜補正を行うには，熱酸化等で十分厚い酸化膜を作り，その組成，膜厚，光学的特性などを測定して偏光解析を行うか，または，例えば，真空中で結晶（蒸着膜）の製作や測定を行うなどして，酸化膜が無視できる状態について測定することなどが考えられる．

3・6　結言

HgTe と HgSe の劈開面を使用して，偏光解析法により，室温におけるこれらの光学定数を求めた．HgTe については 1.7 eV ～ 3.5 eV のフォトン・エネルギー領域で測定し，消衰係数 k のスペクトルに E_1（$\Lambda_{4,5}-\Lambda_6$），と $E_1+\Delta_1$（$\Lambda_6-\Lambda_6$）の構造に対応するピークを 2.18 eV と 2.80 eV のフォトン・エネルギー値に認めた．また反射率を測定して，偏光解析より得られた光学定数を用いて計算した反射スペクトルと比較を行い，良い一致を得た．

HgSe についても HgTe と同様の実験，検討を行い，2.0 eV ～ 3.5 eV のフォトン・エネルギー領域で光学定数を求めた．HgSe においてはスピン－軌道分裂 Δ_1 の値が小さいので $E_1+\Delta_1$ の値が分解されにくいが，本実験においては，E_1 = 2.90 eV $E_1+\Delta_1$ = 3.15 eV に二つのピークが認められ，この値は，反射測定やエレクトロレフレクタンスより得られた結果とほぼ一致した．

また HgTe と HgSe の表面に水銀酸化物が存在すると仮定して，酸化膜補正を行い，表面酸化膜の影響を検討した．

第 3 章　参 考 文 献

(1) D.H.Dickey and J.G.Mavroides, Solid State Commun.**2**(1964) 213

(2) M.Cardona, J.Appl.Phys.**36**(1965)2181

(3) R.J.Archer, Phys.Rev.**110**(1958)354

(4) A.N.Saxena, Appl.Phys.Letters **7**(1965)113

(5) D.T.F.Marple and H.Ehrenreich, Phys.Rev.Letters.**8**(1962)87

(6) S.Roberts, Phys.Rev.**114**(1959)104

(7) R.J.Archer, J.Opt.Soc.Am.**37**(1962)970

(8) 土井，応用物理**25**(1956)85

(9) D.K.Burge and H.E.Bennett, J.Opt.Soc.Am.**54**(1964)1428

(10) K.Vedam, W.Knausenberger and F.Lukes, J.Opt.Soc.Am.**59**(1969) 64

(11) J.Shewchun and E.C.Rowe, J.Appl.Phys.**41**(1970)4128

(12) 土井，機械試験所報告，第２７号（１９５８）

(13) P.Drude, Ann.Physik **1**(1900)566

(14) A.Moritani, H.Sekiya, K.Taniguchi, R.Makabe, C.Hamaguchi and J.Nakai, Japan.J.Appl.Phys.**10**(1971)1410

(15) H.R.Philipp and E.A.Taft, Phys.Rev.**113**(1959)1002

(16) M.Candona and D.L.Greenaway, Phys.Rev.**133**(1964)A1685

(17) C.E.Leberknight and B.Lustman, J.Opt.Soc.Am.**29**(1939)59

(18) L.E.Smith and R.R.Stromberg, J.Opt.Soc.Am**56**(1966)1539

第 4 章　HgTe と HgSe のエレクトロレフレクタンス

4・1　緒言

HgTe と HgSe の光学的性質に関する研究はあまり多くない．Cardona達[(1)~(3)]は HgTe と HgSe の吸収係数，反射率および電解液法によるエレクトロレフレクタンスの実験を行い，エネルギーバンド・パラメータを求めている．また Scouler と Wright[(4)]は室温および低温における優れた反射率の測定を行い，その結果は多くの文献に引用され，エネルギー帯構造の理論計算にも頻繁に用いられている．

この章では，電解液法とコンデンサ法で HgTe と HgSe のエレクトロレフレクタンスを測定し，第3章で得られた光学定数を用いて，その解析を行い，より精細なエネルギー帯構造のパラメータを求めた結果について述べる．とくにコンデンサ法では低温における実験を行う．[(5)] 低温においてはフォノンとの相互作用によるエネルギー準位の"ぼやけ"（thermal broadening）の効果が減じ，室温に比べて，より鋭い信号が得られるのは吸収係数や反射率の場合と同様である．

4・2　エレクトロレフレクタンスに関する理論の概略

エレクトロレフレクタンスとは電場による反射係数の変化の割合 $\Delta R/R$ を測定し，その結果を結晶のエネルギー帯構造を追究するのに用いる方法である．この $\Delta R/R$ の測定より求められる種々のパラメータ間の関係を図式的にまとめると図4・1のようになる．

この図からも判るように $\Delta R/R$ を解析するには結局電場による誘電率の虚数部 ε_2 の変化あるいは，吸収係数の変化を明らかにすればよいことになる．この

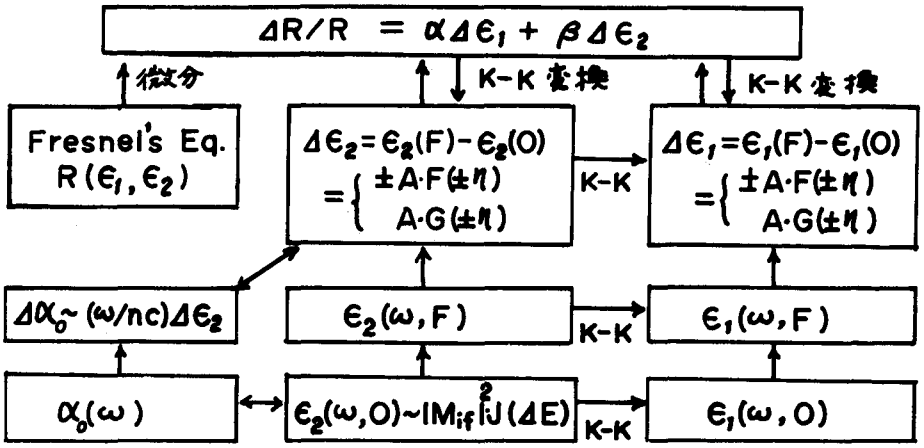

図４・１　エレクトロレフレクタンス信号ΔR／Rと誘電率の電場による変化分との関係．ここにα_0：吸収係数，F(η) G(η)はAiry関数を含んだ第１種および第２種エレクトロ・オプティカル関数[10]　c：光速　n：屈折率，F：電界強度

誘電率あるいは吸収係数の電場効果は，Franz, Keldyshをはじめとして数多くの論文が発表されてきた．この計算の一つの方法は均一電界が存在するときの伝導帯と価電子帯の固有関数をまず計算し，これを用いて誘電率の虚数部ε_2に含まれる遷移マトリックス要素の計算を行うやり方である．[6][7] また別の計算方法として，Thermalingam[8] やAspnes [9][10]が用いた方法で，Van Hoveの臨界点近傍でエネルギ・バンドが放物面をなしていると仮定するとともに，有効質量近似を用いて，計算する方法がある．以下簡単に図４・１によって説明してゆく．

4・2・1　誘電率とエネルギー帯間遷移

複素誘電率の虚数部 ε_2 は，

$$\varepsilon_2(\omega) \sim \int_{BZ} \frac{2}{(2\pi)^3} \left| \tilde{e} \cdot M_{if} \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)\, d^3k \qquad (4 \cdot 1)$$

と表わされる．ここで $\tilde{e}$ は光の伝播方向を表わす単位ベクトル，M_{if} は遷移マトリックス要素，E_i，E_f は遷移の対称となるエネルギー準位を表わしている．いま M_{if} が波数ベクトル k に対してなめらかに変化すると仮定すると

$$\varepsilon_2(\omega) \sim |\tilde{e} \cdot M_{if}|^2 \cdot J(\Delta E) \qquad (4 \cdot 2)$$

と書ける．ここに，$\Delta E = E_f - E_i = \hbar\omega$ で $J(\Delta E)$ は

$$J(\Delta E) = \int_{BZ} \frac{2\, d^3k}{(2\pi)^3} \delta(\Delta E - \hbar\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\Delta E = Const} \frac{dS}{\nabla_k(\Delta E)} \qquad (4 \cdot 3)$$

と表わされ，帯間遷移に寄与する二つのエネルギー帯に関する状態密度(joint density of states)と呼ばれる。(4・3)の最後の式は ΔE ＝一定の等エネルギー面での表面積分で表わされている．(4・3)より $\nabla_k(\Delta E) = 0$ を満足する k 点が $J(\Delta E)$ すなわち $\varepsilon_2(\omega)$ に大きく寄与することが分る，このような k 点は帯端または，Van Hoveの臨界点(critical Point)と呼ばれている．ところで $\nabla_k(\Delta E) = 0$ となる k 点上では，E_f と E_i が平行になる場合($\nabla_k E_f = \nabla_k E_i \neq 0$)と E_f と E_i の傾きがともに 0 になる場合($\nabla_k E_i = \nabla_k E_i = 0$)がある．前者はブリルアンゾーン内のどこにでも存在しうる．例えば＜111＞方向における $\Lambda_3 - \Lambda_1$ (E_1) 帯端がそれである．また後者は対称性からいって，ゾーンの中央(Γ点)や端に起る．図4・2に水銀カルコゲナイドのエネルギー帯構造を示し，本実験に現われる各帯端の位置と帯間遷移を表わすパラメータを図示している．

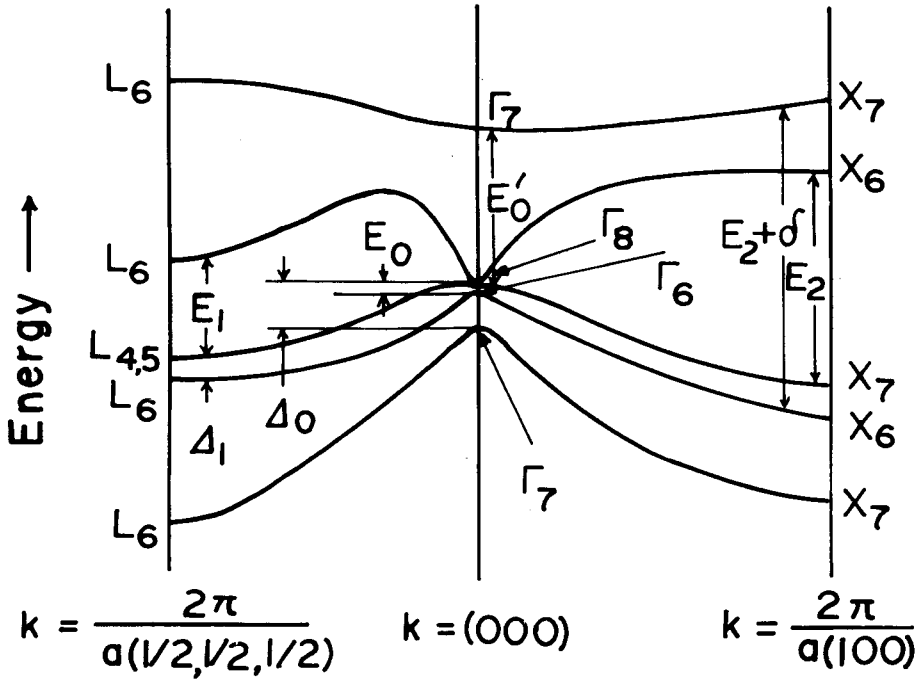

図４・２　水銀カルコゲナイドのバンド構造[15]・本研究に現われる帯端におけるエネルギー帯構造のパラメータを示してある．

J（ΔE）の帯端近傍における様子を調べるために，$k = k_0$で$\Delta E = E_f - E_i$を展開すると，

$$\Delta E = E_0 + \sum_{\alpha=1}^{3} a_\alpha (k_\alpha - k_0)^2 \qquad (4 \cdot 4)$$

となる．ここで$E_0 = \Delta E(k_0)$である．（４・４）よりa_αの符号により４種類の帯端が存在することが分る．すなわち，ΔEの極小点に対応するM_0型帯端（$a_1 a_2 a_3 > 0$），極大点に対応するM_3型帯端（$a_1 a_2 a_3 < 0$），鞍点（Saddle Point）に対応するM_1型帯端（$a_1 a_2 > 0$，$a_3 < 0$），および，

M_2 型帯端（$a_1 > 0$，a_2，$a_3 < 0$）である．

4・2・2　電場による誘電率の変化と $\Delta R/R$

Aspnes 達[10]は電場Fが印加された場合の複素誘電率の虚数部 ε_2 を次のようなAiry関数を含む形で表わした．

$$\varepsilon_2(\omega, F) \sim \int_{BZ} \frac{2}{(2\pi)^3} d^3k \left| \tilde{e} M_{if} \right|^2 \cdot \{ |\hbar\Omega|^{-1} \cdot Ai\left[\frac{\Delta E - \hbar\omega}{\hbar\Omega}\right] \} \qquad (4・5)$$

ここに

$$\hbar\Omega(k) = \left[\frac{e^2 F^2 \hbar^2}{2\mu_{/\!/}(k)}\right]^{\frac{1}{3}}; \quad \frac{1}{\mu_{/\!/}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2}{\partial k^2} \Delta E \qquad (4・6)$$

（4・5）式は（4・1）の δ 関数 $\delta(\Delta E - \hbar\omega)$ のかわりにAiry関数を置いた形になっている．すなわち電場の存在しなかった時には，フォトンエネルギー $\hbar\omega$ と等しい E_i と E_f のエネルギー準位間だけが吸収に関与していたのに対して，電場が加わることによって，このエネルギー準位間がAiry関数の形で変調されたことになる．M_0 帯端におけるこの様子を図4・3に示す．

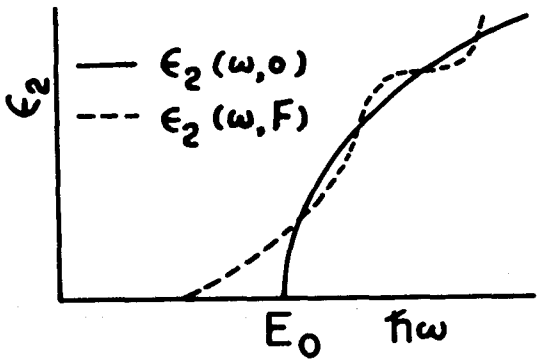

図4・3　M_0 帯端近傍でみられる $\varepsilon_2(\omega, 0)$ と $\varepsilon_2(\omega, F)$ の概形

Aspnes[10]は（4・5）の積分を行い，4種類の帯端について電場による誘電率の変化分 $\Delta\varepsilon_2(\omega, F)$ を二つのエレクトロ・オプティカル関数 $F(\eta)$，$G(\eta)$ で表わした．

すなわち

$$\Delta\varepsilon_2(\omega\cdot F)=\{\frac{\pm AF(\pm\eta)}{AG(\pm\eta)} \qquad (4\cdot 7)$$

ここに，$A=B\Omega^{1/2}/\omega$，$B=(2e^2/m^2\hbar^4)\cdot|\tilde{e}M_{if}|^2\cdot(8\mu_x\mu_y\mu_z)^{1/2}$ $\eta=(\Delta E-\hbar\omega)/\hbar\Omega$である．また各帯端における複素誘電率の実数部の変化分 $\Delta\varepsilon_1$ は $\Delta\varepsilon_2$ をKramers-Kronig 変換することにより求められ，やはりF（η），G（η）により表わされる．ところでM_1およびM_2の鞍点（Saddle Point）型の帯端に対しては，電場の方向と鞍型の主軸方向（たとえばM_I型においては負の還元質量の方向，すなわち（4・4）の$\alpha=3$の方向）とが平行に近いか（$M_{1/\!/}$，$M_{2/\!/}$），垂直に近いか（$M_{1\perp}$，$M_{2\perp}$）で$\Delta\varepsilon_2$（ω，F）の型が違ってくる．以上の様子を図4・4の破線で示してある．

実際には励起された電子の寿命がフォノンとの衝突などにより有限であるために，エネルギー準位の"ぼやけ"（lifetime broadening）が起り$\varepsilon(\omega,F)$は

$$\varepsilon_2(\omega,F)_{LB}=\int_0^\infty\frac{\Gamma\cdot\varepsilon_2(\omega',F)}{(\omega-\omega')^2+\Gamma^2}d\omega' \qquad (4\cdot 8)$$

となる．これはLorentz 型のBroadening である．このΓが0.5のときの$\Delta\varepsilon_1$，$\Delta\varepsilon_2$ が図4・4の実線で示されている．[11]

次にエレクトロレフレクタンス$\Delta R/R$と誘電率の変化分との関係を以下に述べる．

Fresnel の式より垂直に入射したときの反射率Rと反射物質の誘電率ε_1，ε_2との関係は，

$$R=\frac{(\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2)^{1/2}-\sqrt{2}\,\varepsilon_s^{1/2}[\varepsilon_1+(\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2)^{1/2}]^{1/2}+\varepsilon_s}{(\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2)^{1/2}+\sqrt{2}\,\varepsilon_s^{1/2}[\varepsilon_1+(\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2)^{1/2}]^{1/2}+\varepsilon_s} \qquad (4\cdot 9)$$

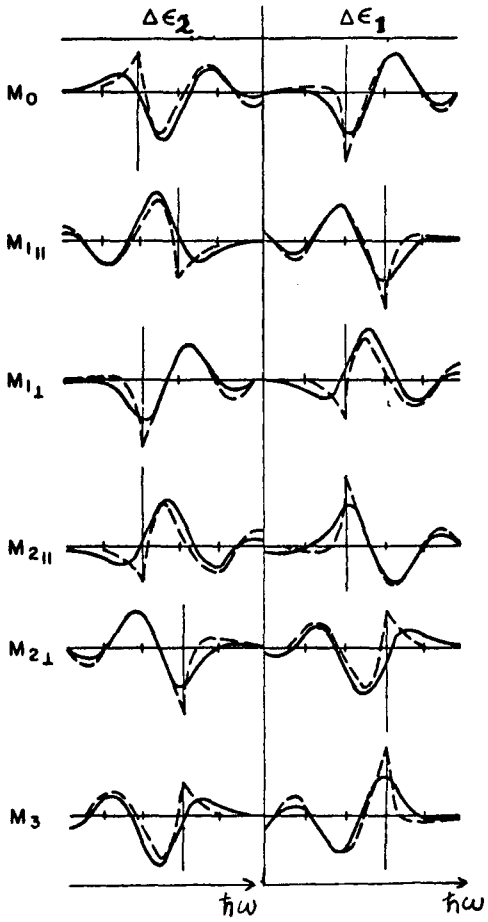

図４・４　各種帯端でみられる電場による複素誘電率の変化分 $\Delta\varepsilon_1(\omega, F)$ と $\Delta\varepsilon_2(\omega, F)$ の計算結果[11]-----：Broadening 効果を考慮しない場合，——：Broadening 効果を考慮した場合（$\Gamma = 0.5$）

となる．ただし ε_s は測定物質を取巻く媒質の誘電率の実数部である．（４・９）の全微分をとりＲで割ると，

$$\Delta R / R = \alpha(\omega)\,\Delta\varepsilon_1 + \beta(\omega)\,\Delta\varepsilon_2 \qquad (4 \cdot 10)$$

となる．ここに

$$\alpha(\omega)=\frac{\sqrt{2}\,\varepsilon_s^{1/2}[(\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2)^{1/2}+\varepsilon_1]^{1/2}[2\varepsilon_1-(\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2)^{1/2}-\varepsilon_s]}{[(\varepsilon_1-\varepsilon_s)^2+\varepsilon_2^2](\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2)^{1/2}} \tag{4・11}$$

$$\beta(\omega)=\frac{\sqrt{2}\,\varepsilon_s^{1/2}\cdot\varepsilon_2[2\varepsilon_1-(\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2)^{1/2}-\varepsilon_s]}{[(\varepsilon_1-\varepsilon_s)^2+\varepsilon_2^2](\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2)^{1/2}[(\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2)^{1/2}+\varepsilon_1]^{1/2}} \tag{4・12}$$

の関係が得られる．

またエレクトロレフレクタンスの信号$\Delta R/R$を次のようなKrame-rs-Kronig変換を用いることにより$\Delta\varepsilon_1(\omega, F)$，$\Delta\varepsilon_2(\omega, F)$のそれぞれの成分に分割することができる．[3]

$$\Delta\varepsilon_1=\frac{n}{2n_s}(n^2-n_s^2-3k^2)\frac{\Delta R}{R}+\frac{k}{n_s}(3n^2-n_s^2-k^2)\Delta\Theta \tag{4・13}$$

$$\Delta\varepsilon_2=\frac{k}{2n_s}(3n^2-n_s^2-k^2)\frac{\Delta R}{R}+\frac{n}{n_s}(3k^2+n_s^2-n^2)\Delta\Theta \tag{4・14}$$

$$\Delta\Theta(E_0)=\frac{E_0}{\pi}\int_0^\infty\frac{\left(\frac{\Delta R}{R}-\frac{\Delta R_0}{R}\right)}{E^2-E_0^2}dE \tag{4・15}$$

ここでn，kは測定物質の屈折率と消衰係数，n_sはこれをとりまく媒質の屈折率である．

通常Kramers-Kronig変換では積分領域は，すべてのエネルギー領域を取らねばならないが，（4・15）では問題にしている帯端の近傍のみで行えばよい．

4・3　実験方法および装置

図4・5に2.0～6eVのフォトンエネルギー範囲のエレクトロレフレクタン

スの実験に用いた測定系を示す．エレクトロレフレクタンスの測定には反射光の強さと電場によって変調を受けた変化分との比$\Delta R/R$を測定する必要がある．この$\Delta R/R$を測定する方法はいろいろあるが，ここでは反射光による光電子増倍管の出力が常に一定になるように，サーボ機構で光電子増倍管に加わる高電圧を制御しながら，電場による変化分ΔRを増幅する方法をとった．すなわち，変調信号を含んだ反射光$(R+\Delta R)I_0$による光電子増倍管の出力のうち直流分(RI_0)を真空管電圧計（PM18C－東亜電波）で増幅して，サーボ増幅器（日本サーボ）に入れる．（I_0は試料への入射光強度）．この出力で光電子増倍管の電源電圧を分割しているヘリポット（1MΩ，1W，バーンズ社）を駆動させて，光電子増倍管の直流出力を一定（＝200mV）に保つ．一方周波数f（100～1kHz）の交流電界で変調された交流分$I_0\Delta R$はロックイン増幅器で増幅される．この出力は波長マーカー信号が同時に記録されている記録計に記録される．I_0Rが一定になっているため記録計には$\Delta R/R$に比例した値が直接示されていることになる．

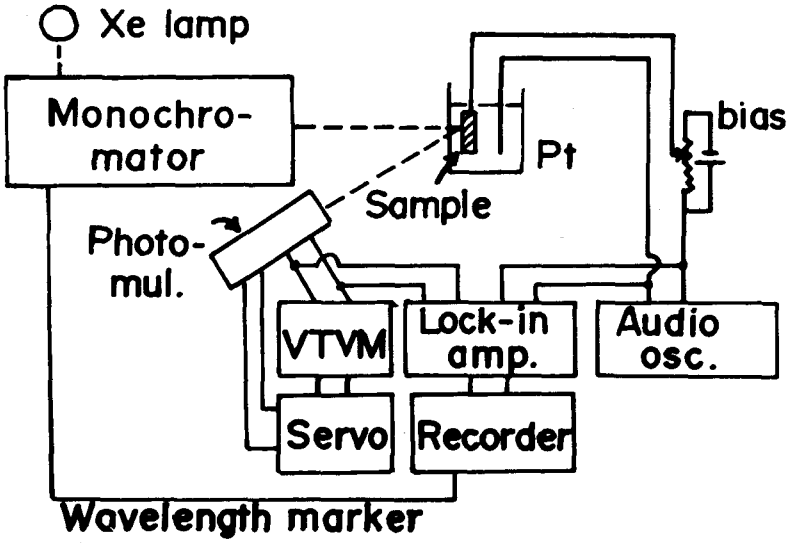

図4・5　1.8～6eVのフォトンエネルギー領域におけるエレクトロレフレクタンスの測定に用いた測定系

その他，光源としては，ＵＸＬ５００Ｄ Xe ランプ（５００Ｗ，ウシオ電機）を用いた．光電子増倍管は，Ｒ２７２（Ｓ－１９，浜松テレビ）を用いた．分光器はＳＳ－５０回析格子分光器（日本分光）を使用した．この分解能は５４６１Åで２～３Åあり，エレクトロレフレクタンスの測定には充分である．また回析格子としては測定波長領域に応じて，３００，６００，１２００本／mmのものを用いた．また，ロックイン増幅器として，ＰＡＲ（Princeton Applied Research）社のモデルＨＲ－８とＮＦ回路ブロック社のモデルＬＩ－５７２Ａを使用した．

電解液法においては，試料は劈開面を用いたが，劈開面の得られないものについては，カーボランダム，アルミナ（０.３μ）で研磨した後，CH_3OH+Br_2でエッチした．電解液としては０.１規定のNH_4Cl溶液を用いた．また対向電極として白金線を用いた．

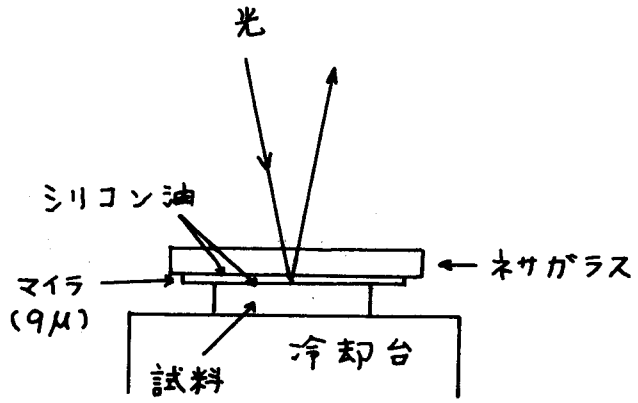

図４・６　コンデンサー法における試料構成

コンデンサ法では図４・６のように試料とネサガラスの間にシリコン油を塗ったマイラ（～９μ）を挿入し電界を加えた．この方法ではマイラによる電圧降下のために変調用交流電圧が１０００V_{p-p}程度必要であるし，クーロン力による機械的振動により[illegible]効果が起るので不便であるが，低温で測定できる

利点がある．

4・4　実験結果と検討

4・4・1　HgTeのエレクトロレフレクタンス

図4・7にHgTeの電解液法によるエレクトロレフレクタンスのレコーダ・トレイスを示す．このスペクトルはすでにCardona達[3]が行った実験結果と良く一致している．GeやGaAsなどのエレクトロレフレクタンスの結果から類推して，図中，矢印で示したピーク位置が，図4・2に示したそれぞれの帯端における帯間遷移エネルギーに対応しているといえる．これより得られた各帯端のエネルギー値を反射測定や吸収の測定より得られた結果と比較して表5・2に示した．図4・7で明らかなように$\Lambda_{4,5}-\Lambda_6$（E_1）帯端における遷移に対応する信号が他よりも，大きく，sharpであり，高エネルギー側に行くほど励起された電子の寿命が短くなり，lifetime broadeningによるエネルギー準位の"ぼやけ"が大になるために信号がbroadになっている．とくにE_2（X_7-X_6）の信号は小さく帯間遷移エネルギー（エネルギーギャップ）の決定にかなりの誤差が見込まれる．

HgTeのスペクトルをフォトンエネルギーになおして，第3章で求めた光学定数を使って，（4・13）～（4・15）のKramers-Kronig変換を行い$\Delta\varepsilon_1$，$\Delta\varepsilon_2$を求めた．ただし電解液の屈折率として，$n_s=1.33$を用いた．この結果を図4・8に示す．いま周波数f H_Zで変化しているHgTeの表面電界が最小のときの$\Delta R/R$の信号が最大のときのそれに対して無視できるとして，（この条件は次のコンデンサ法による実験結果から満足されていると考えられる）　図4・8のスペクトルと図4・4とを比較する．一般にある電界方向に対して，結晶構造が立方晶形である物質のE_1帯端（＜111＞方向に関

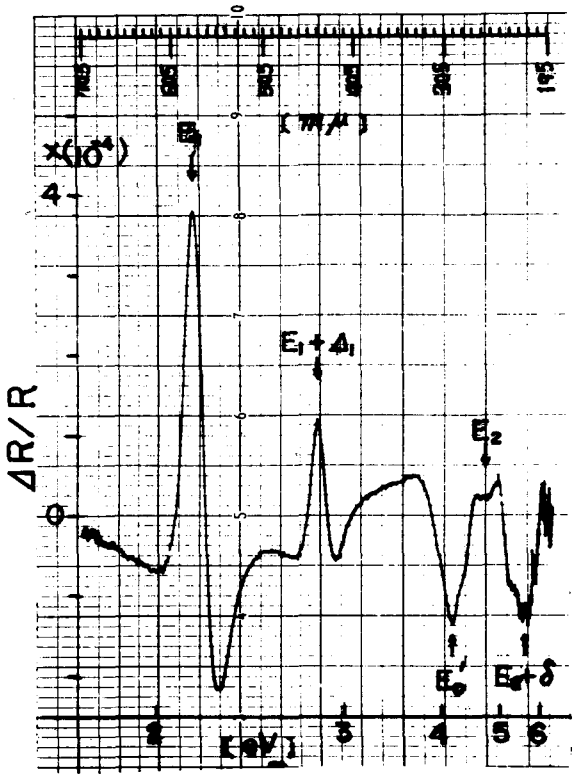

図４・７　HgTe のエレクトロレフレクタンス信号のレコーダ・トレイス

しては，$M_{1\perp}$型帯端が存在する場合，$M_{1//}$型帯端も同時に存在するが，横方向の有効質量より縦方向（＜１１１＞方向）の有効質量の方がかなり大きいので，[11]（CdTe では約１０倍）縦方向からの寄与（$M_{1//}$）は少なく，$M_{1\perp}$の寄与が大部分を占めることが予想される．ところが，図4・8においては，$\Delta\varepsilon_1$に対しては$M_{1\perp}$型，$\Delta\varepsilon_2$に対しては$M_{1//}$型がよく対応する．しかし$M_{1\perp}$型からバンドギャップを決めると妥当な値になるのに対して，$M_{1//}$型からこれを決めると若干大きな値になってしまう．以上のように$M_{1\perp}$型だけで説明できない原因として$M_{1//}$型の影響以外に thermal broadening と表面電界の不均一性が考えられる．後者の方はとくに HgTe（と HgSe）が

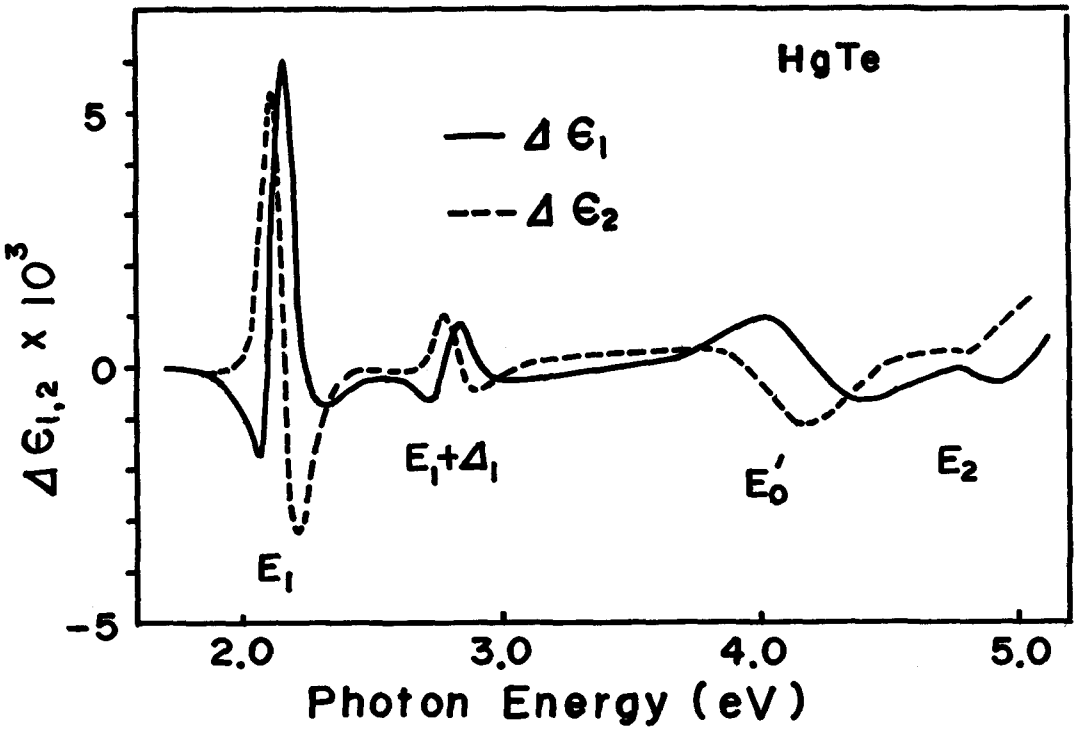

図4・8　エレクトロレフレクタンス信号をKramers-kronig変換して得たHgTeの $\Delta\varepsilon_1$ および $\Delta\varepsilon_2$

半金属であるために大きく影響すると思われる．コンデンサ法の場合にもそうであるが，これらの表面における電界はスクリーニング効果のために結晶内部にほとんど及んでいないと考えられるので，入射光はそれが結晶内を浸透する距離内で，著しく電界の変化した部分を透過することになる．Aspnes 達[12][13]はこの電界の不均一性によって $\Delta\varepsilon_1$ と $\Delta\varepsilon_2$ の混合が起ることを報告している．

またHgTeとHgSeのエレクトロレフレクタンスの信号が他の半導体に比べて比較的broad であるのもこの電界の不均一性が，大きな原因になっているものと思われる．$E_1+\Delta_1$ 帯端についても E_1 とほぼ同じことが言える．E_0' については $\Delta\varepsilon_2$ の スペクトルが $M_{1\perp}$ 型によく合うが，信号がbroadなので何と

も言えない．HgTe の電解液法によるエレクトロレフレクタンスの結果については第５章でも述べる．

ところで電解液法では高いフォトンエネルギー領域（～６ eV ）まで測定可能であるし，反射率を数Ｖの交流電圧で変調できるという利点があるが，一方低温にできないという欠点がある．低温での実験を行うために，４・３節で述べたコンデンサ法でエレクトロレフレクタンスを測定した．この方法ではネサガラスを用いるためフォトンエネルギーが約 3.7 eV 以下の領域でしか測定ができない．

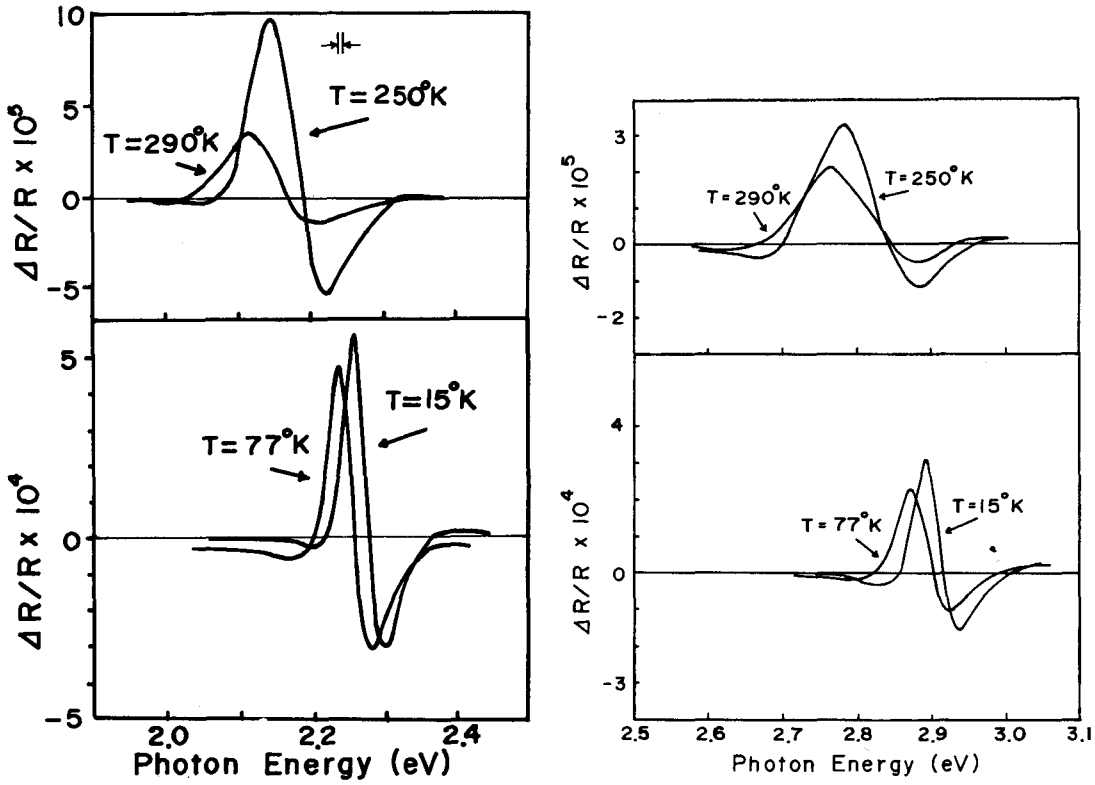

図４・９　HgTe の E_1 帯端近傍 (a)および $E_1+\Delta_1$ 帯端近傍 (b)

におけるエレクトロレフレクタンス信号の温度依存性

図４・９（ａ）と（ｂ）にE_1および$E_1+\Delta_1$近傍のエレクトロレフレクタンス・スペクトルを示す．図から明らかなように，Ｔ＝２９０°Ｋから７７°Ｋに至るまでは，温度によるbroadening 効果が著しくきき，$\Delta R/R$のピーク値は約１２倍にまでなっている．しかし７７°Ｋと１５°Ｋとではあまり変化がなく，この温度領域では，むしろ電界の不均一によるbroadeningなどによって信号が影響をうけていると考えられる．

図４・１０にこれらの実験から得られたE_1および$E_1+\Delta_1$帯端の温度依存性を示す．Ｔ＝１５°Ｋ～２５０°Ｋの範囲ではE_1および$E_1+\Delta_1$はほとんど同じ温度依存性を示していて，スピン軌道分裂Δ_1の温度依存性はほとんどないが，室温近くになるとΔ_1の値が大きくなる．この傾向はCardona 達[1]の反射の実験においても報告されており興味深い．

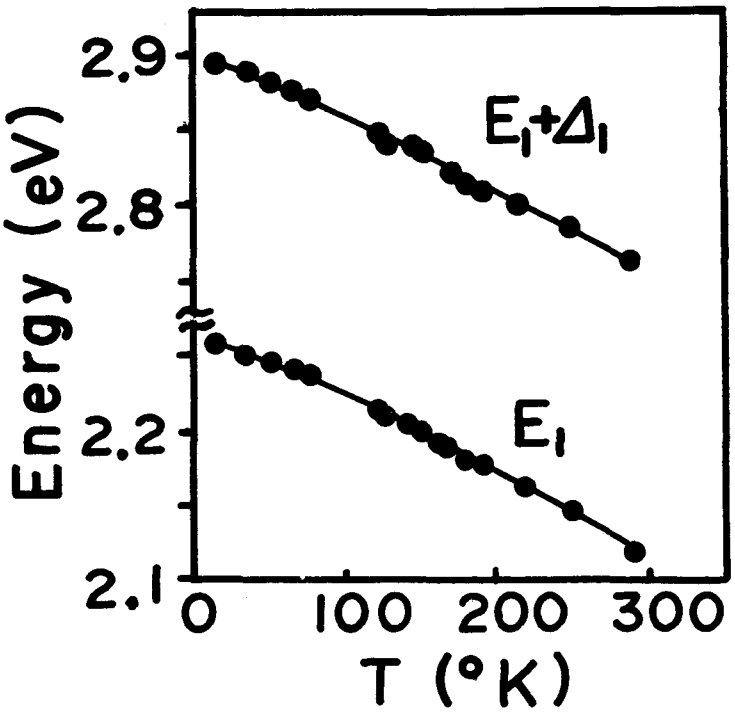

図４・１０　エレクトロレフレクタンスの測定より求めたＨｇＴｅのE_1および$E_1+\Delta_1$の温度依存性

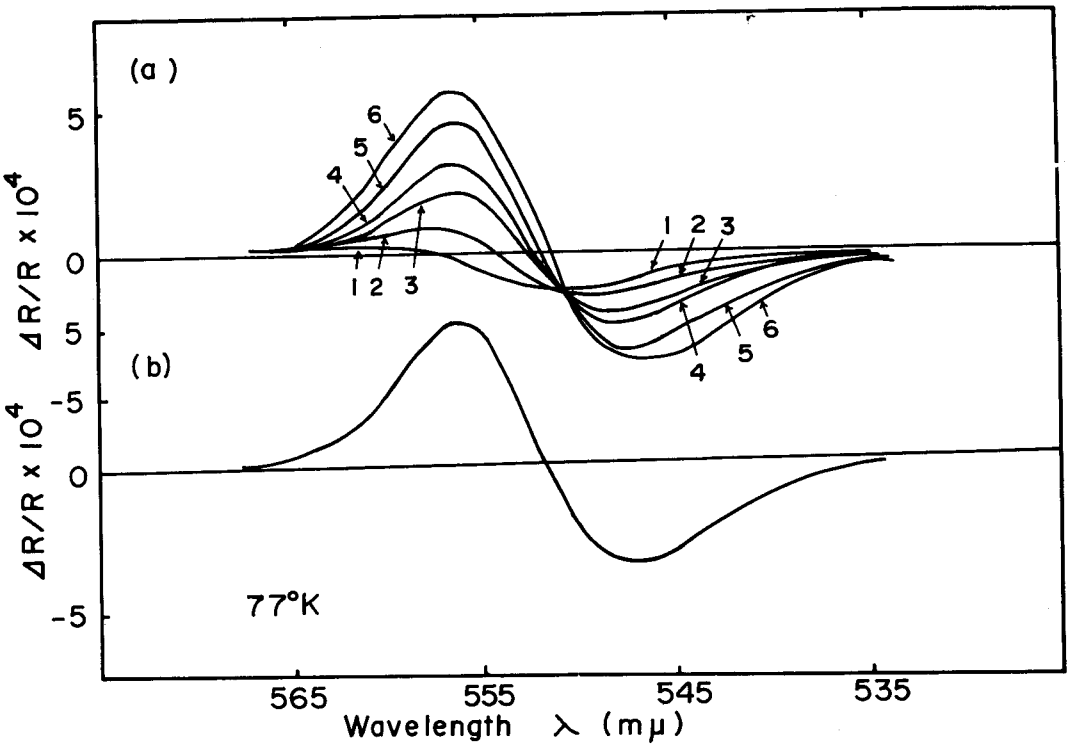

図４・11　E_1帯端近傍におけるエレクトロレフレクタンス信号の直流バイアス電圧依存性．(a) V_{AC}=1100V_{P-P}，V_{DC}，1：1480V, 2：1000V 3：600V 4：400V, 5：0V 6：-600V, (b) V_{AC}=2100V_{P-P}, V_{DC}=0V

図４・11 に HgTe の表面状態を調べるために直流バイアスを変化させて⊿R／Rを測定した結果を示す．図より電解液の場合と同じようにコンデンサ型においても外部より電場を印加しなくても表面準位などの存在による表面電場が存在することが知れる．HgTe に正の電圧 V_{DC} を加えてゆくとこの表面電場が小さくなり⊿R／Rの信号が小さくなる．V_{DC} ≃＋1000Vで⊿R／R の正のピークと負のピークの大きさが入れかわる．したがってこのバイアス近傍で表面電場が無視できる状態になっていると考えられる．そこで試料表面の電

場が零から最大電場まで変化するように，直流バイアス電圧と交流電圧を印加して変調を行うと図４・１１(b)のような形になり$\Delta R/R$の正のピークと負のピークの大きさの比は約1.5倍となった．この関係は図４・８の場合にもほぼ当はまっている．また図４・１１(a)から高電場側では，正のピークに対応するエネルギー値にはほとんど変化がみられず，正のピークが帯端に対応すると考えるのが妥当であることが分る．表４・１にこの実験で得られたE_1および$E_1+\Delta_1$の値を示す．

	HgTe		HgSe	
	E_1	$E_1+\Delta_1$	E_1	$E_1+\Delta_1$
室　温	2.12	2.78	2.85	3.17
77°K	2.24	2.86	2.94_6	3.22_3
15°K	2.25_7	2.89_4		

表４・１　エレクトロレフレクタンスの測定より求めたHgTeとHgSeの室温，77°K，15°KにおけるE_1および$E_1+\Delta_1$の値（eV）

４・４・２　HgSeのエレクトロレフレクタンス

HgSeの電解液法による結果を図４・１２に示す．E_1と$E_1+\Delta_1$に関しては図中矢印で示したピークが吸収測定と反射測定による結果とほぼ一致する．E_0'についてはCardona達[3]が求めた値よりも大きく$E_0'=5.44$ eVの値が得られた．また図４・１２において，４eV近傍に小さな信号が認められ，これは直流バイアス電圧によっても若干変化する．しかしHgSeにおいては，このフォトン・エネルギー近傍には帯端における直接帯間遷移がなく，また不純物やエキシトンに起因する遷移によるものとも考え難いので，現時点ではよく分っていない．

HgSeにおいても電解液法による結果をE_1帯端近傍でKramers-Kronig変換を行い，$\Delta\varepsilon_1$，$\Delta\varepsilon_2$のスペクトルを得た．それを図４・１３に示す．この

場合もHgTe の E_1 帯端とほぼ同じように $\Delta\varepsilon_1$ では $M_{1\perp}$ 型が $\Delta\varepsilon_2$ では $M_{1/\!/}$ 型がよく対応し，$M_{1/\!/}$ 型をとれば帯端のエネルギーギャップが大きくなるという結果が得られた．

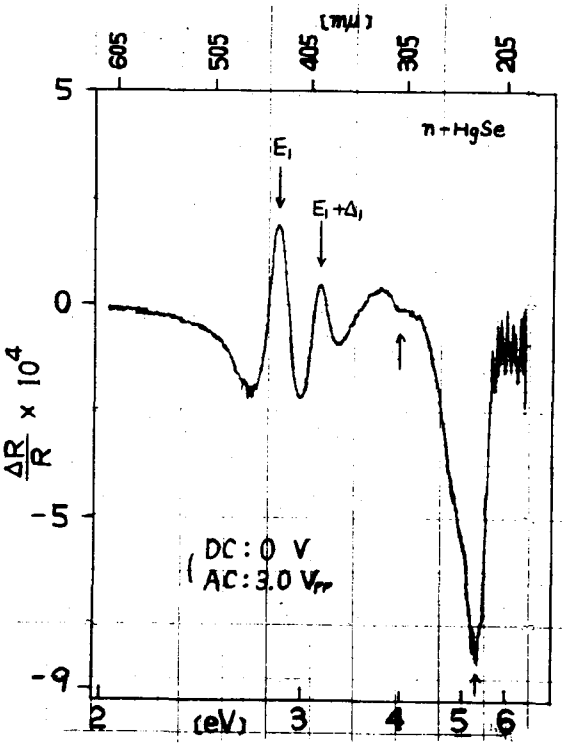

図４・１２　HgSe のエレクトロレフレクタンス信号のレコーダ・トレース

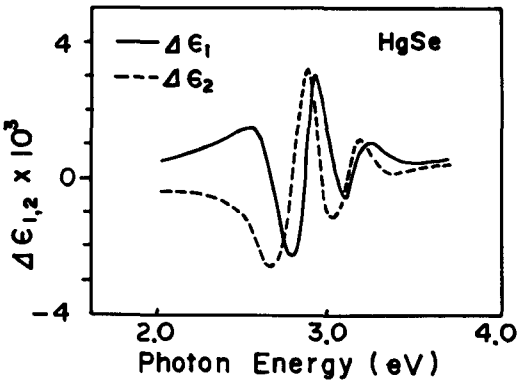

図４・１３　エレクトロレフレクタンス信号をKramers-Kronig変換して得たHgSe の $\Delta\varepsilon_1$ および $\Delta\varepsilon_2$

HgSe の場合には HgTe に比べてスピン軌道分裂Δ_1の値が小さく，室温ではE_1と$E_1+\Delta_1$ の信号が重なっている可能性がある．これを調べるためにコンデンサ法を用いて液体窒素温度で測定した[5]．結果を図４・１４に示す．また，図４・１５(a)(b)に ４つのピークのバイアス電圧依存性を示す．図４・１４ではE_1と$E_1+\Delta_1$がよく分解されており，また図４・１５から(2)(4)の負のピークは表面電場が増加するにともない高エネルギー側に移動しているのに対して，二つの正のピークはほとんど変化していないところから，室温において$E_1+\Delta_1$に対応するとした正のピークがE_1構造に付随したピーク(Satellite Peak)ではなくスピン軌道分裂帯端($E_1+\Delta_1$)に対応することが明らかである．ただしHgSe に負の直流バイアスを加えると表面電場が増加するということは

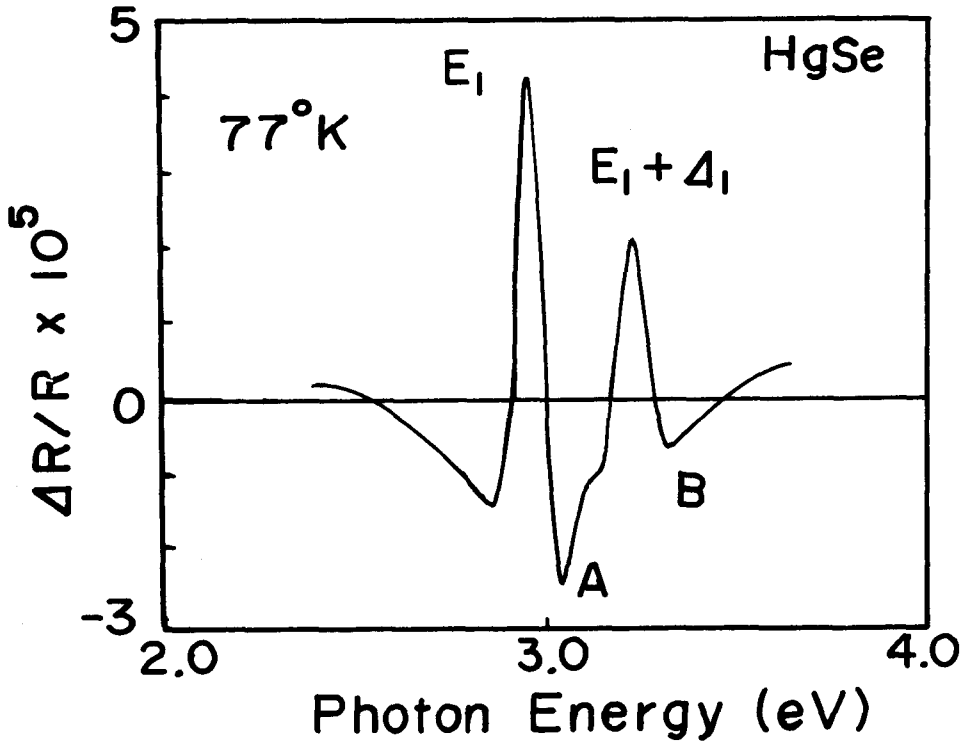

図４・１４　７７° KにおけるHgSe のE_1帯端近傍のエレクトロレフレクタンス信号

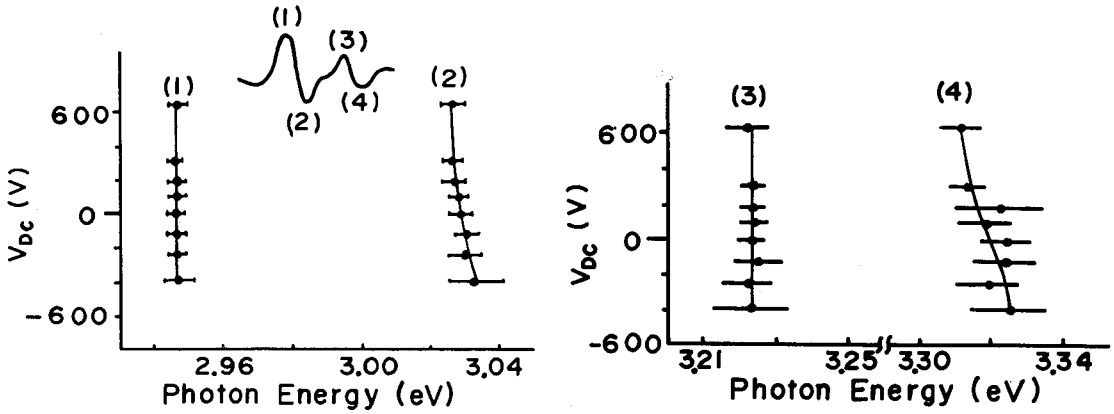

図４・１５　HgSeの７７°Kにおけるエレクトロレフレクタンス信号の各ピークの直流バイアス電圧依存性

$\Delta R/R$のバイアス電圧依存性とΔR_fとその第２高調波ΔR_{2f}を測定して$\Delta R_f/\Delta R_{2f}$の比を求めた結果より確認した．[14]

表４・１にこの実験で得られたE_1および$E_1+\Delta_1$の値を示す．

４・５　結言

本章ではエレクトロレフレクタンスに関する理論の概略を述べ帯間遷移と誘電率および電場による誘電率の変化とエレクトロレフレクタンスの関係などを明らかにした．

またHgTeとHgSeのエレクトロレフレクタンスを電解液法で測定し，バンド・パラメータE_1，$E_1+\Delta_1$　E_0'，E_2，$E_2+\delta$の値を求めるとともに，E_1（$\Lambda_{4,5}-\Lambda_6$）帯端近傍でKramers-Kronig変換を行いその帯端の型などについて論じた．またコンデンサ法を用いて低温でエレクトロレフレクタンスの実験を行い，低温におけるE_1と$E_1+\Delta_1$の値を求めた．

第 4 章　参 考 文 献

(1) M.Cardona and D.L.Greenaway, Phys.Rev. **131**(1963)98

(2) M.Cardona and G.Harbeke. J.Appl.Phys. **34**(1963)813

(3) M.Cardone, K.L.Shaklee and F.H.Pollak, Phys.Rev. **154**(1967) 696

(4) W.J.Scouler and G.B.Wright.Phys.Rev. **133**(1964)736

(5) A.Moritani, C.Hamaguchi and J.Nakai, J.Phys.Soc.Japan.投稿中

(6) J.Callaway, Phys.Rev. **130**(1963)549

(7) J.Callaway, Phys.Rev. **134**(1964)A998

(8) K.Tharmalingam,, Phys.Rev. **130**(1963)2204

(9) D.E.Aspnes, Phys.Rev. **147**(1966)554

(10) D.E.Aspnes , Phys.Rev. **153**(1967)972

(11) M.Cardona ,"Solid State Physics.Suppl. **11**"edited by F. Seitz. D.Turnbull and H.Ehrenreich(1969).Academic Press, New York and London.

(12) D.E.Aspnes and A.Frova , Solid State Commun. **7**(1969)155

(13) A.Frova and D.E.Aspnes, Phys.Rev. **182**(1969)795

(14) Y.Hamakawa, F.A.Germano and P.Handler, Phys Rev. **167**(1968) 709

(15) T.C.Harman , "*II−VI Compounds* " North Holland Publ.Co. Amsterdam (1967)767

第 5 章　$Cd_xHg_{1-x}Te$ のエレクトロレフレクタンス

5・1　緒言

最近 $Cd_xHg_{1-x}Te$ は物理学的にも応用的にも非常に注目を浴びてきた．応用面では高速度応答遠赤外検知器として炭酸ガスレーザ用に開発されつつある．[1] また混晶比 x を変えることにより 1.3 μ以上の任意の波長領域に最大感度を有する検知器を製作することもできる．一方物理的には，x ≲ 0.1 で Γ_6 と Γ_8 状態に対応するバンドが入換るという興味深い問題がある．[2] ところで $Cd_xHg_{1-x}Te$ の基礎吸収端におけるエネルギー・ギャップの混晶比依存性について吸収測定，光伝導特性，magneto-reflectivity などの実験により，多くの研究者[3]～[5] によって，報告がなされているが，吸収端以上の帯間遷移の混晶比依存性については，ほとんど報告されていない．[6][7] これらのエネルギー・ギャップの混晶比依存性を求めることにより，Γ 点における Γ_6 と Γ_8 の反転が基礎吸収端に影響するかどうかを調べるのも興味深い．

HgTe と CdTe は共に，閃亜鉛鉱型の結晶構造であり，格子定数[2] もあまり違わず，またどのような混晶比においても合金が存在する，[8] いわゆる全率固溶体である点などを考慮すると，混晶の結晶ポテンシャルを混晶比にしたがって平均化してしまう virtual-crystal 近似[9] からは，各バンド・ギャップは混晶比とともに，なめらかな変化をたどることが予想される．甲木と国宗[10] は $Cd_xHg_{1-x}Te$ のバンド構造を Pseudopotential 法で計算して，各バンド・ギャップが混晶比 x とともに直線的に変化するという結果を報告している．一方 Thompson と Woolley[11] は，Ⅲ－Ⅴ族半導体混晶の基礎吸収端の混晶比依存性を調べ，エネルギーギャップと混晶比間の経験式を得ている．彼らは，非周期的な結晶ポテンシャルに起因する項が，x (1 + x) の二次形式で与え

られると考え，$E_0 = a + bx + cx^2$ の関係式を得ている．ここで c は nonlinear 又は bowing parameter と呼ばれ，x = 0.5 における直線からのズレの4倍に等しい値である．最近 Van Vechten と Bergstresser[12] は dielectric two band model にもとずく計算より非周期的な結晶ポテンシャルを除いた virtual-crystal 近似においてもバンドギャップの非直線的な混晶比依存存性が存在し得ることを示し，bowing parameter c が非周期的ポテンシャルルに起因する extrinsic bowing parameter c_e と virtual-crystal 近似のみに起因する intrinsic bowing parameter c_i の和となることを報告告している．

本章では主としてエネルギー・ギャップの混晶比依存性に注目して，HgTe，CdTe および $Cd_xHg_{1-x}Te$ のエレクトロレフレクタンスを電解液法で測定した結果について述べ，上述の dielectric two band method を用いた若干の検討を行う．またこれまで実験的に求められていない HgTe のスピン軌道分裂 Δ_0 の測定結果についても，混晶比依存性などから，検討を加える．[13][14]

5・2　実験装置および方法

1.8～6 eV のフォトン・エネルギー領域の実験には第4・5図の装置を使用したが，0.45～1.8 eV の領域では検知器として PbS を用いるため，第4・5図のような帰還ループは PbS の追随性に問題があって，使用できない．そこで図5・1のように反射光の直流成分に比例する量として光源に含まれる120 Hz のリップル分を一方のロックイン増幅器で測定し，これが一定になるようにサーボ機構を通して分光器のスリットを制御する方法を用いた．従って変調分 ΔR を増幅するに使用されている他方のロックイン増幅器の出力がそのまま $\Delta R/R$ に比例する量となり，これが記録計に記録される．

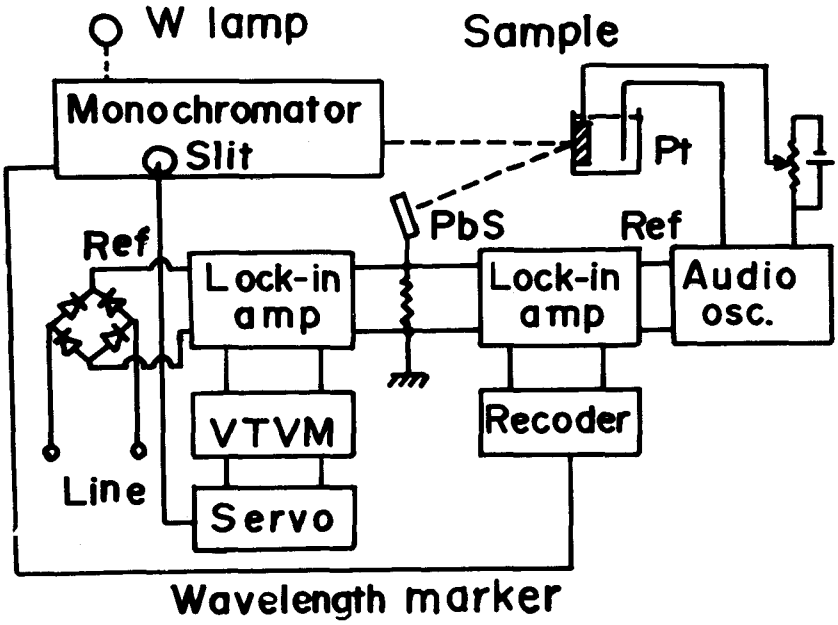

図5・1　0.45～1.8 eVのフォトンエネルギー領域における
エレクトロレフレクタンスの測定に用いた測定系

電解液は波長が1μ近傍からOH基による吸収が始まるのでそれ以上の波長領域では通常使用されないが，比較的その吸収係数が小さいため，光路長を短くすれば，電解液による影響は無視でき，長波長領域でも使用可能である.[15][16] ここでは，電解液セルの石英窓と試料の間に12μのマイラをスペイサーとして挿入することによって光路中における電解液の部分を短くした.

5・3　実験結果

5・3・1　エレクトロレフレクタンス・スペクトル

図5・2の(a)～(d)に1.8～6 eVのフォトンエネルギー領域における HgTe, $Cd_{0.20}Hg_{0.80}Te$, $Cd_{0.30}Hg_{0.70}Te$, $Cd_{0.35}Hg_{0.65}Te$, $Cd_{0.45}$

$Hg_{0.55}Te$, $Cd_{0.7}Hg_{0.3}Te$, $Cd_{0.97}Hg_{0.03}Te$, CdTe のエレクトロレフレクタンス・スペクトルを示してある．HgTe と CdTe のスペクトルは CdTe における 5.8 eV 近傍のピークを除いては以前 Cardona 達[17]が報告した結果と良く一致している．図5・2より x = 0.97 を除いた混晶（$0 < x \leqq 0.7$）のスペクトルは CdTe よりもむしろ，HgTe のスペクトルに類似していることが分る．

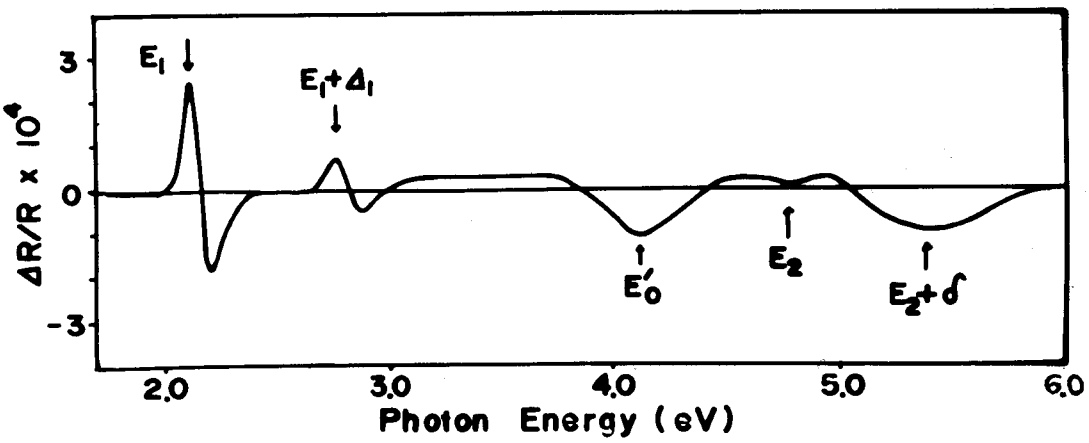

図5・2　1.8～6 eV のフォトンエネルギー領域におけるエレクトロレフレクタンス信号　(a) HgTe,

図5・3の(a)～(c)に 0.4～2 eV のフォトン・エネルギー領域における HgTe, $Cd_{0.12}Hg_{0.88}Te$, $Cd_{0.20}Hg_{0.80}Te$, $Cd_{0.29}Hg_{0.71}Te$, $Cd_{0.50}Hg_{0.50}Te$, $Cd_{0.67}Hg_{0.33}Te$ のエレクトロレフレクタンス・スペクトルを示してある．図から明らかなように，この範囲には二つのピークが見られ，その符号は HgTe や混晶の E_1 帯端における正のピークと一致している．一般に混晶（とくに x が大きい範囲の混晶）を使用した場合には HgTe や CdTe に比べて，雑音が大きく，信号が小さいので，高いフォトンエネルギー領域にある E_2 および $E_2+\delta$ の信号はしばしば観測できなかった．また信号の形もしばしば再現性の乏しい結果が得られた．これは電解液と試料が印加電界のもとで化学反

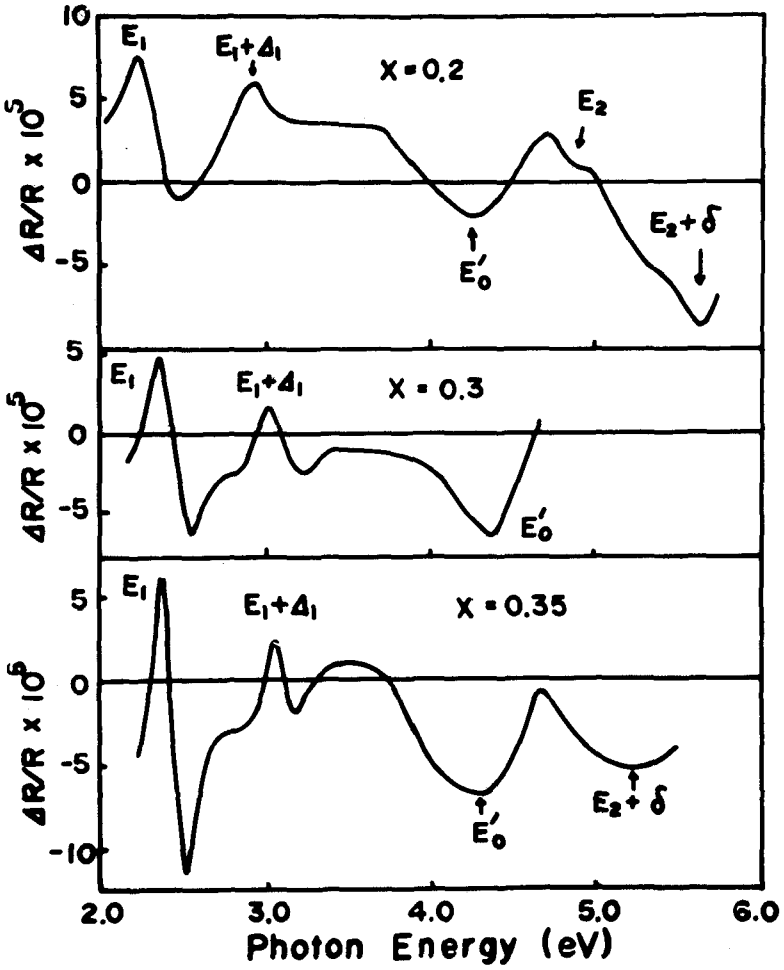

図５・２（b）　$Cd_xHg_{1-x}Te$

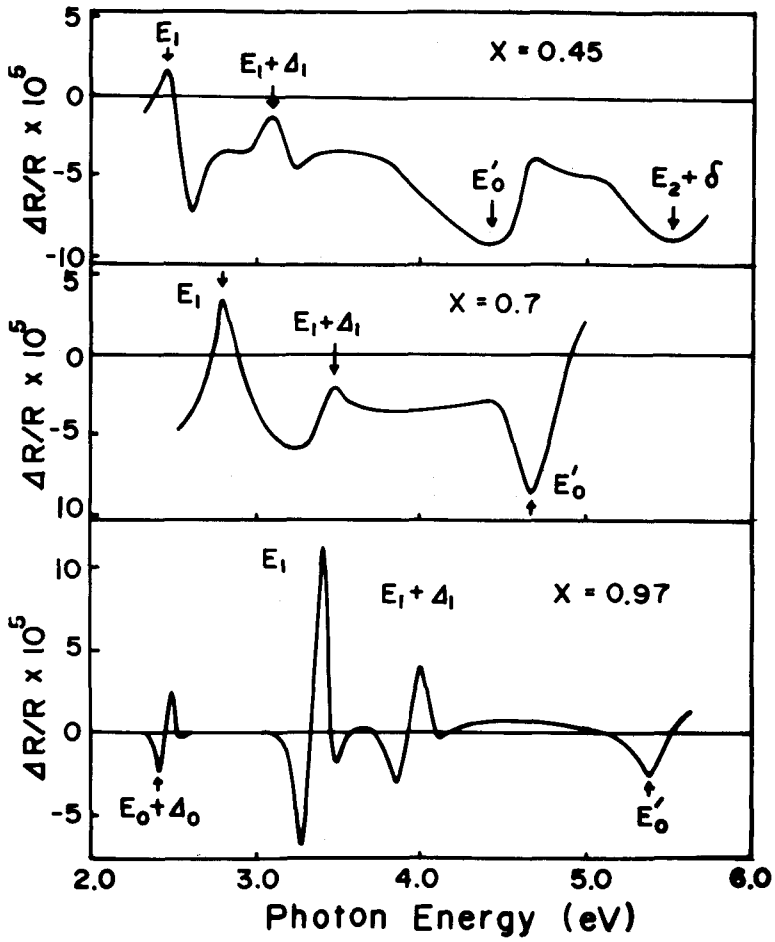

図５・２（c）　$Cd_xHg_{1-x}Te$

応を起して，表面の反射率が下がるためで外部から大きい交流電圧や直流バイアス電圧を加えれば加えるほどこの表面損傷は著しくなる．このため混晶にはなるべく小さい変調用交流電圧を用い，多くの場合直流バイアスは加えなかった．また混晶においては４章で述べた熱によるbroadeningや表面電界の不均一によるbroadening　以外に混晶の不均一性や混晶生成時の"ひずみ"などによるbroadening　効果によって信号が両端の物質（HgTe, CdTe）より小さ

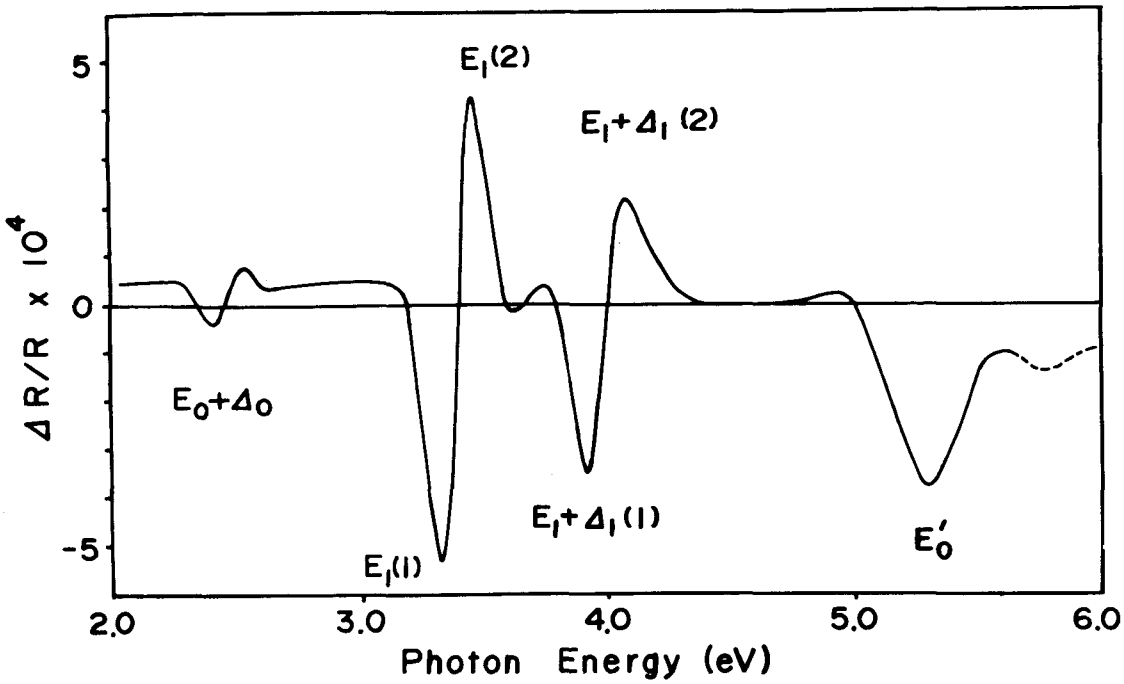

図５・２(d)　CdTe

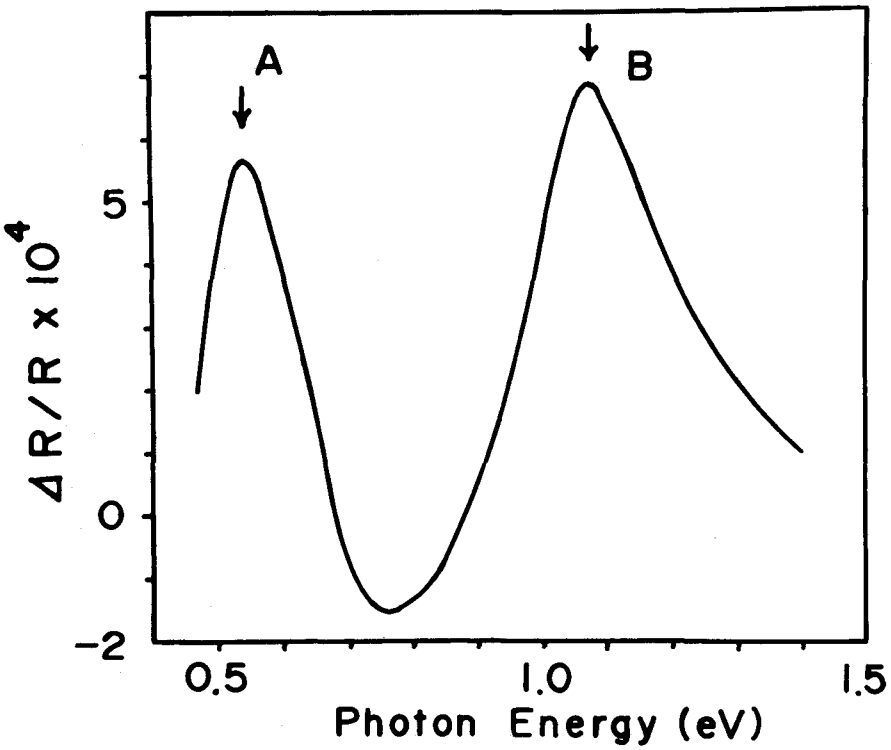

図５・３　0.45～1.8 eVのフォトンエネルギー領域におけるエレクトロレフレクタンス信号(a)HgTe

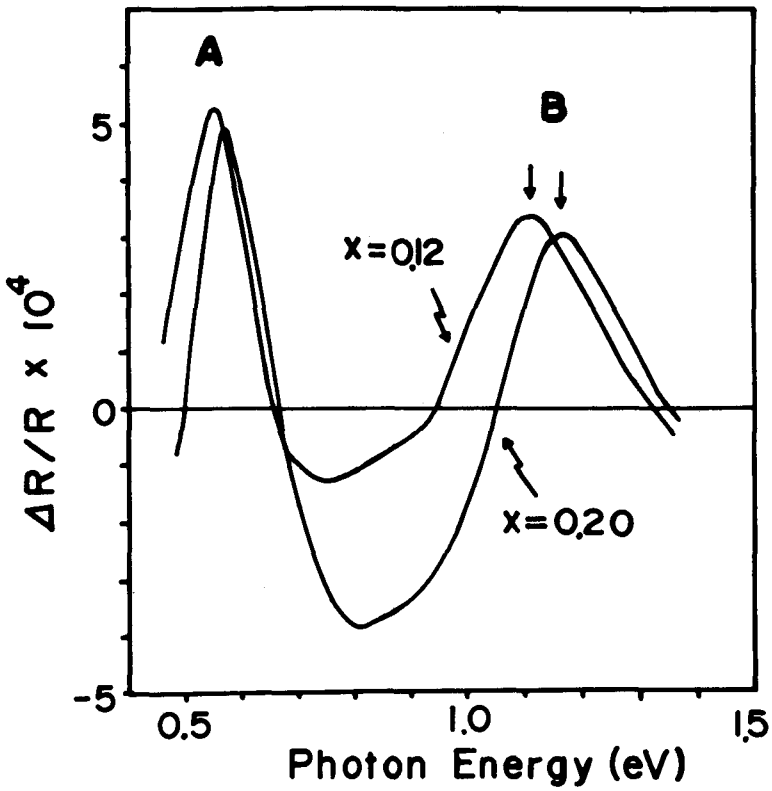

図５・３（b）　$Cd_xHg_{1-x}Te$

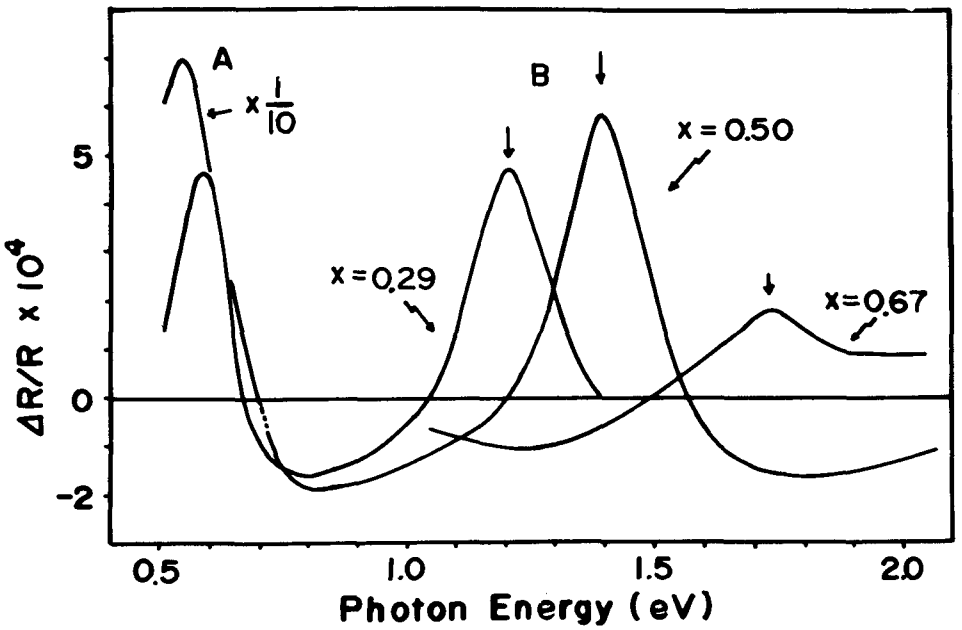

図５・３（c）　$Cd_xHg_{1-x}Te$

くなることが考えられる．

5・3・2　$E_0+\Delta_0$およびΔ_0

図5・3（a）のHgTeのスペクトルにおける二つのピークA，Bに対応するフォトン・エネルギー値は0.56 eVと1.08 eVである．これら二つのピークは図5・3（b），（c）にも見られる．この二つのピークA，Bに対応するエネルギー値の混晶比に対する変化の様子を図5・4に示す（●）．図5・4より明らかなように，混晶比xを0（HgTe）から1（CdTe）へと増加してゆくにつれて，ピークBの方は，ほぼ放物線的に変化して$Cd_{0.97}Hg_{0.03}Te$やCdTeの$E_0+\Delta_0$の値につながる．のに対してピークAの方はほとんど変化していない．Williams[18]も$Ga_xIn_{1-x}As$のエレクトロレフレクタンスの測定で$E_0+\Delta_0$に対応する信号として，図5・3と同じような，broadで構造のない，単なる一つのピークだけからなるスペクトルを得ている．これらA，Bの信号が真に帯間遷移によるものか，あるいは電解液や光学系の影響かどうかを調べるために低温でコンデンサ法を用いて実験を行ったが，やはり同じような結果が得られた．以上の事実よりピークBを$x>0.1$の範囲では$\Gamma_7-\Gamma_6$間の遷移（$E_0+\Delta_0$）に起因する信号とみなすことができる．ところが$x<0.1$では，Γ_6とΓ_8が反転しているので，この信号は$\Gamma_7-\Gamma_8$間の遷移（Δ_0）によるものと考えるのが妥当である．というのは選択側からは$\Gamma_7-\Gamma_8$は許容遷移であるし，[19] 反転した後は，フェルミレベルの位置を考えると，xが0.1から0まで減少するにつれて，Γ_6レベルは電子で満され，$\Gamma_7-\Gamma_8$間の遷移確率は$\Gamma_7-\Gamma_8$間に比べて著しく減少すると考えられるからである．従ってピークBに対応するエネルギーが$x<0.1$の範囲ではそのままスピン軌道分裂Δ_0の値を表わしていることになる．（図5・5参照）ただしフェルミレベルがΓ_8の伝導帯の底より上にあれば，このエネルギー値はΓ_7からフェルミ面までの遷移に

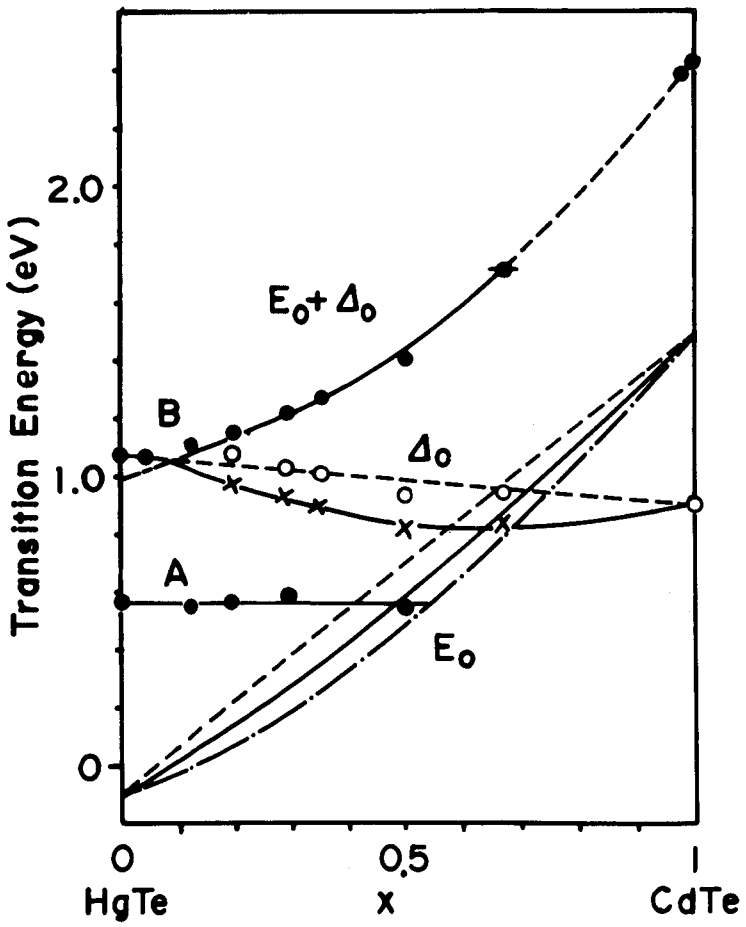

図５・４　$Cd_x Hg_{1-x} Te$のE_0，$E_0+\Delta_0$およびΔ_0の混晶比依存性

●：エレクトロレフレクタンスより得られたΔ_0（$0 \leqq x < 0.1$）および$E_0+\Delta_0$（$0.1 < x \leqq 1$）の混晶比依存性．----：直線的変化の場合，—— および╳：$r_V = 1.04\ r_{IV}$と仮定して得られたE_0の計算結果およびこれと$E_0+\Delta_0$の実験値より得られたΔ_0の値，－・－および○：$r_V = 1.08\ r_{IV}$と仮定して得られたE_0の計算結果およびこれと$E_0+\Delta_0$の実験値より得られたΔ_0の値．

対応することになるが，P型のHgTeにおいては，フェルミレベルはΓ_8近傍の価電子帯の頂上より上には存在しないと考えられる．伝導帯の底から，この価電子帯の頂上までは約0.02 eVあり，この値は実験誤差限界と一致している．

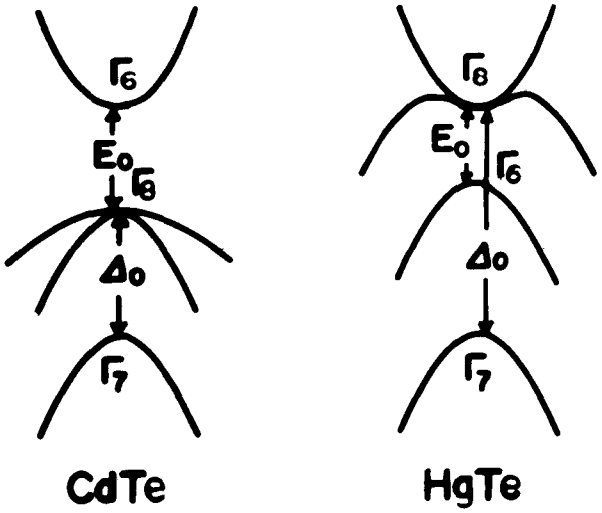

図5・5　CdTe(a)とHgTe(b)のΓ点近傍におけるエネルギー帯構造

HgTeのスピン軌道分裂Δ_0の理論計算値は幾人かの研究者[(10)(20)～(22)]によって報告されている．これらの値を実験値とともに表5・1に示す．これら両者の値はほぼ一致しており，このことからもピークBをΔ_0に対応する信号であるとするのが妥当であることが分る．一方ピークAに関してはそれが，Γ_6－Γ_8間の直接遷移によるものか他の原因（自由電子による吸収，電解液の影響など）によるものか，現在のところ何ともいえない．図5・4にはE_0とΔ_0の混晶依存性も示してあるが，これについては5・4節で述べる．

5・3・3　E_1および$E_1+\Delta_1$

図5・2から分るように，混晶（$0<x\leqq 0.7$）のE_1帯端近傍におけるスペクトルはHgTeのそれに類似している．そして第4章で述べたようにHgTe

Sobolev[21]	1.20(Ions)0.98(Atoms)
Cardona[20]	1.21
Verie[22]	1.10
Katsuki[10]	0.89(77K)
Present Work	1.08±0.02

表5・1　スピン軌道分裂Δ_0の理論値と実験値（eV）

のE_1帯端においては最初の正のピークがバンド・ギャップによく対応している．しかしCdTe（図5・2(d)）では最初の負のピークが反射測定の結果とよく一致し，次の正のピークが吸収測定の結果とよく対応する．従ってCdTeではバンド・ギャップとして負のピークに対応するエネルギー値$E_1(1)$と正のピークに対応するエネルギー値$E_1(2)$の二つの可能性があり，従って$0.7<x<0.97$の範囲では$E_1(1)$のピークが育ってきて，混晶比依存性が二通りに別れると考えられる．これにともなって$E_1+\Delta_1$にも二通りの混晶比依存性が考えられる．この様な状況は$Ga_xIn_{1-x}As$[23]においても報告されている．図5・6にE_1および$E_1+\Delta_1$帯端におけるエネルギー・ギャップの混晶比依存性を示す（●）．ただし図には$E_1(1)$, $E_1+\Delta_1(1)$の場合だけを示してある．図にはGalazkaとKisiel[6]の反射測定の結果（×）とLudekeとPaul[7]の吸収測定の結果（○）も示してある．この図にみられるように本実験ではLudekeらの直線的変化とは異なりE_1と$E_1+\Delta_1$はほぼ放物線型の変化を示しており，また，Galazkaらが見出した$0<x<0.1$領域の異常な変化はみられなかった．そして$x\simeq0.1$前後でなめらかな変化を示しているところからΓ点におけるバンドの反転の影響は受けていないと考えられる．L点近傍のバンドの変化の様子を図5・7に示す．Γ点とL点のcompatibility relationは$\Gamma_8\leftrightarrow L_4, L_5, L_6$，$\Gamma_6\leftrightarrow L_6$なのでxが0から増加していって反転を起すと$\Gamma_6$

は価電子帯側のL_6状態から伝導帯側のL_6状態につながってゆき，L点（Λ点）には何ら変化は起らないことになる．

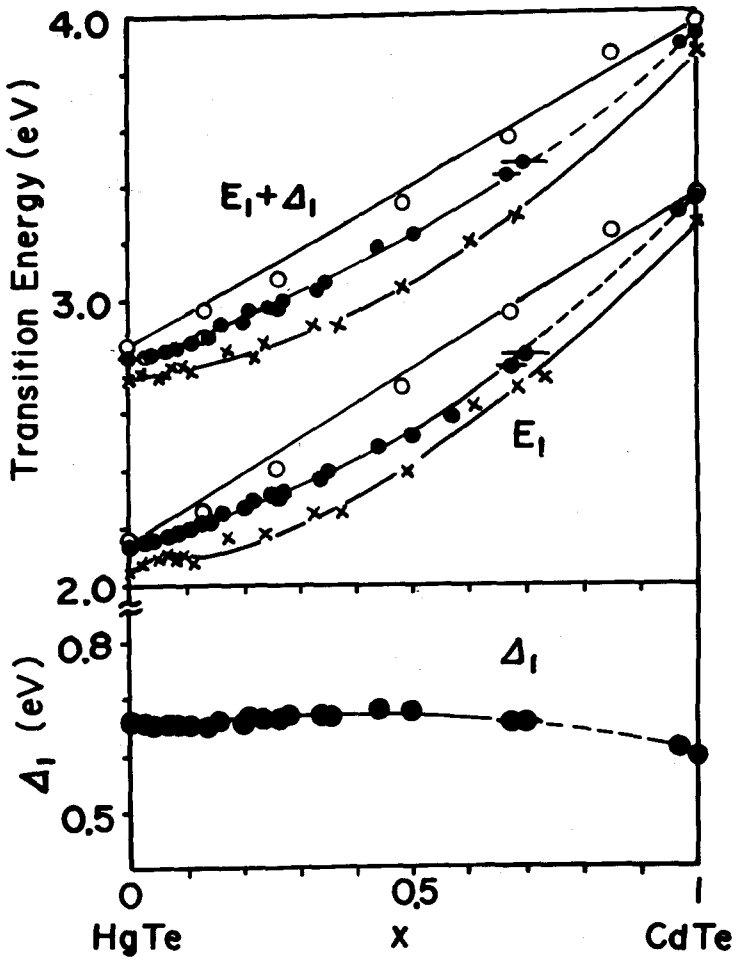

図5・6　E_1，$E_1+\Delta_1$およびΔ_1の混晶比依存性，●：エレクトロレフレクタンスより得られた値，○：吸収測定より得られた値[7]，×：反射測定より得られた値[6]

このようにして得られたE_1と$E_1+\Delta_1$の混晶比依存性を用いることにより逆に混晶比が未知の結晶についてエレクトロレフレクタンスを測定することにより簡単にかつ非破壊的に混晶比が求められることになる．とくにE_1近傍の

信号は他に比べてsharp であり，使用波長もほぼ可視領域にあり測定しやすい．また試料面に当る入射光ビームを小さくしてやれば，その混晶の試料表面の不均一性に関する情報をも得ることができると思われる．

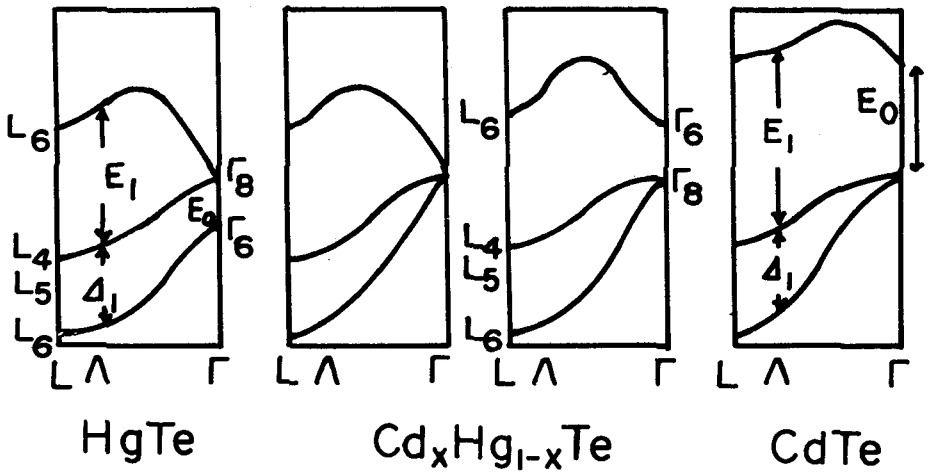

図５・７　$Cd_xHg_{1-x}Te$ のＬ点近傍のエネルギー帯構造の変化の様子

図５・６には Δ_1 の混晶比依存性も示してある．Δ_1 は $0 \leqq x \leqq 0.7$ の範囲ではほとんど変化せず一定であるとみなせる．この理由としてｘの増加とともに Λ 線上（＜１１１＞方向）の帯端の位置が移動してゆくことが考えられる．[24]

５・３・４　E_0'，E_2 および $E_2+\delta$

E_0'　E_2 $E_2+\delta$ の混晶比依存性を図５・８に示す．図には比較のためにLudekeとPaul の吸収測定の結果も示してある（×）．CdTe については彼らの E_2 に対応するエネルギー値は本実験における E_0' とほとんど一致している．しかしながら図５・８はCdTe のエレクトロレフレクタンスから得られる５・３４ eVの信号は E_0' とみなすべきであることを示している．E_0' との混晶比依存性において $0 < x < 0.3$ の範囲で若干の放物線的変化からのズレがみられる．これについては説明が困難であるように思われるが，E_0' の遷移が起る場所が Γ 点近

傍であり，かなり広いkベクトルの範囲にあることを考慮すると，図5・5のHgTeのバンド構造に示されているように，Γ_8近傍の価電子帯（higher-lying valence band）の形がxの増加とともに変るため遷移する場所が移動することも考えられる．

E_2は$0 \leqq x < 0.4$の範囲では混晶比xとともにほぼ直線的に変化している．これを延長するとCdTeでは$E_2 \simeq 5.6$ eVの値が得られる．

$E_2+\delta$もほぼxとともに直線的に変化している．これをCdTeまで延長すると$E_2+\delta$の値として約5.8 eVが得られるが，この値はCdTeのエレクトロレフレクタンスより得られた5.77 eVにおける信号のピークとほぼ一致している．

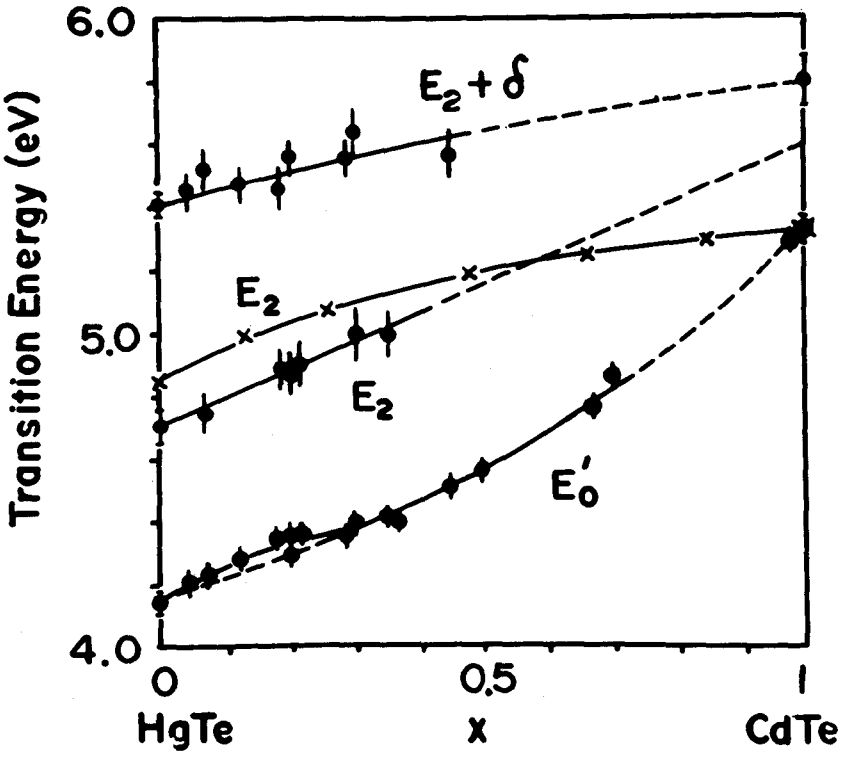

図5・8　エレクトロレフレクタンスより得られたE_0'，E_2および$E_2+\delta$の混晶比依存性．(×)は吸収測定より得られた結果[7]

Hengehold と Fraime[25] は $CdS_{1-x}Se_x$ の反射測定より，フォトン，エネルギーの小さい遷移においては，バンド・ギャップは x とともに下に凸の放物線型の変化を示すが，高エネルギーの場合の遷移では直線かまたは上に凸の放物線型の変化になることを報告している．$Cd_xHg_{1-x}Te$ についても，このことが言えるようである．これらの結果については dielectric two band method を用いて，5・4節で検討する．

比較のために吸収測定反射測定およびエレクトロレフレクタンスより得られた HgTe と CdTe の各バンド ギャップの値を表5・2に示す．

	CdTe					HgTe				
	E_1	$E_1+\Delta_1$	E_0'	E_2		E_1	$E_1+\Delta_1$	F_0'	E_2	$E_2+\delta$
Cardona[29]	3.32	3.88	5.16	5.40	—	2.09	2.71	4.03	4.84	—
Ludeke[7]	3.39	3.99	—	5.32	—	2.15	2.85	—	4.84	—
Cardona[17]	3.28	3.87	5.30	—	—	2.12	2.78	4.14	4.79	5.24
Galazka[6]	3.28	3.86	—	—	—	2.06	2.73	—	—	—
Present work	3.31	3.91	5.34	~5.56	~5.77	2.12	2.78	4.14	4.70	5.40

表5・2　おもなエネルギーギャップの実験値（eV）

5・4　検討

5・4・1　エネルギー・ギャップの混晶比依存性

5・1節でも述べたように最近 Van Vechten[26] は $A_N B_{8-N}$ （N＝1～4）形式の半導体のバンド構造を計算する方法として dielectric two band method を確立し，これを Van Vechten と Bergstresser[12] は半導体混晶に適用し，各帯端におけるエネルギーギャップの混晶比依存性を計算して，エ

ネルギーギャップと混晶比間の経験式

$$E_i = a + bx + cx^2 \qquad (5・1)$$

に理論的な説明を与えている．ここにa，bは両端（0，1）のE_iの値から決められる．彼らは直線的な変化からのズレを表わすbowing parameter cがintrinsic parameter c_iとextrinsic parameter c_eの和で表わされるとした．前者は結晶ポテンシャルを混晶比に従って平均化するvirtual-crystal 近似から得られる．後者については混晶の置換原子，たとえば，$Cd_xHg_{1-x}Te$では，CdとHgが完全に不規則的に配列していると考え，実際のポテンシャルにはvirtual-crystal 近似におけるポテンシャルに加えて，これらの置換原子によるポテンシャルの"ゆらぎ"があり，この"ゆらぎ"が電子を散乱することにより非直線性が生じるとしている．このポテンシャルの"ゆらぎ"の大きさは$MF_{1-x}G_x$の混晶においては，

$$C_{FG} = be^2Z\ |1/r_F - 1/r_G|\ e^{-kR} \qquad (5・2)$$

と表わされる．そして電子の散乱確率から考えて，extrinsic bowing parameter c_eは

$$c_e = C_{FG}^2 / A \qquad (5・3)$$

で表わされる．ここに

b，A：定数

Z：価電子数

r_F，r_G：原子F，G，が位置する周期律表の"列"の第Ⅳ族原子の共有結合半径

k：価電子のFermi-Thomas 半径

R：r_Fとr_Gの平均値

またバンドギャップE_iは

$$E_i = E_{ih}\,[1+(C/E_{ih})^2]^{1/2} \quad \text{又は} \qquad (5\cdot4)$$

$$E_i = [E_{ih} - (D_{av}-1)\,\Delta E_i]\,[1+(C/E_{ih})^2]^{1/2} \qquad (5\cdot5)$$

と表わされる．ここに $(D_{av}-1)\,\Delta E_i$ はdバンドの影響を考慮したもので（5・5）式は，dバンドの影響をうける E_0 および E_1 に関して用いられる．

また，E_{ih}：ホモポーラ・エネルギーギャップ

C：ヘテロポーラ・エネルギーギャップ

E_{ih}，C，D_{av}，ΔE_i の各値はVan VechtenとPhillips[27] により与えられておりこれより計算することができる．Intrinsic bowing parameter c_i は（5・4）又は（5・5）式から求まり，例えば（5・4）を用いると，

$$\frac{1}{4}c_i = \frac{1}{2}[E_{ih}^{CdTe}\{1+(C^{CdTe}/E_{ih}^{CdTe})^2\}^{1/2} + E_{ih}^{HgTe}\{1+(C^{HgTe}/E_{ih}^{HgTe})^2\}^{1/2}] - \frac{1}{2}(E_{ih}^{CdTe}+E_{ih}^{HgTe})\,[1+\{(C^{CdTe}+C^{HgTe})/(E_{ih}^{CdTe}+E_{ih}^{HgTe})\}^2]^{1/2} \qquad (5\cdot6)$$

より求めることができる．virtual-crystal のポテンシャルは結晶全体で，対称性を持っているのに対して，不規則に配列しているためにおこるポテンシャルは非対称的で周期的ではなく，short-rangeの効果を及ぼす．したがって，c_e の値は帯端の位置によらず一定であると考えられる．

PhillipsとVan Vechten[27] は水銀化合物の格子定数の異常を指摘し，これらの結晶は圧縮を受けているため，みかけの格子定数より大きく見積った値を計算に使用すべきであると報告している．そして r_V として周期律表の第4列の第Ⅳ族元素（Sn）の共有結合半径 r_{IV} より4％大きい値を仮定している．ここでもこの条件のもとで $Cd_xHg_{1-x}Te$ の E_0，E_1，および E_0' について計算を行った．結果を図5・9に実線で示す．図5・9にはSchmitとStelzer[5] が求めた基礎吸収端 E_0 のデータも示してある（×）．図より明らかなように計

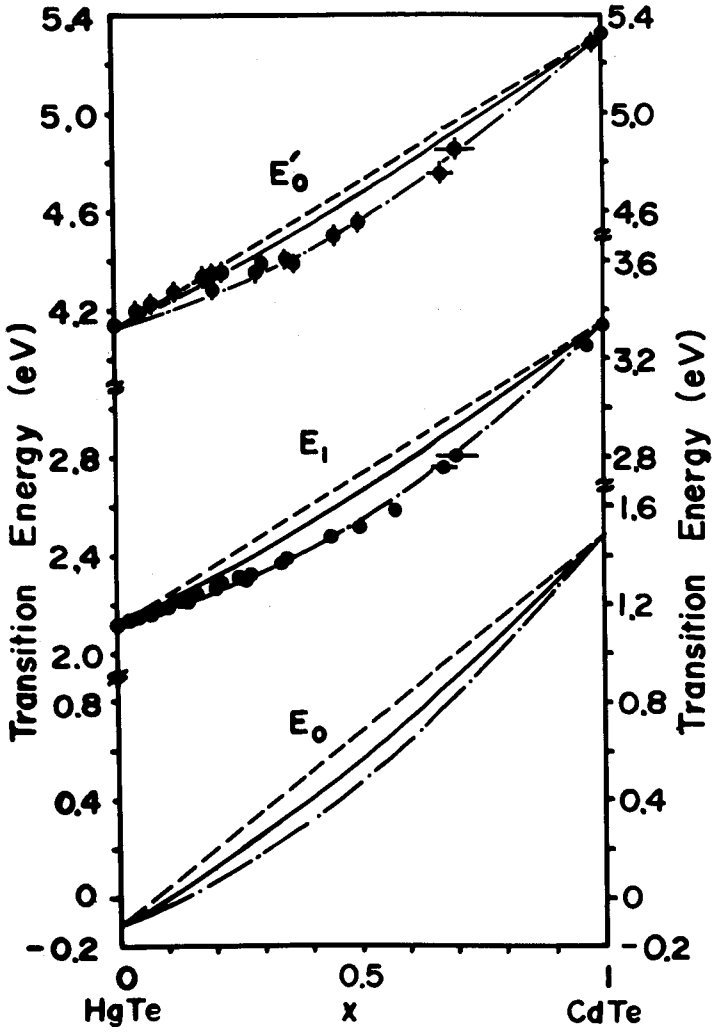

図５・９　E_0，E_1 および E_0' の混晶比依存性．----：直線的変化，

—：$r_V = 1.04\ r_{IV}$ と仮定して得られた計算結果，

—·—·：$r_V = 1.08\ r_{IV}$ と仮定して得られた計算結果，

×：Schmit と Stelzer[5] のデータ

●：エレクトロレフレクタンスより得られた値

算結果はE_0についてはSchmitらの結果とよく合っているが，E_1とE_0' については本実験結果と相当の開きがある．このE_0に対する計算値を用いて，図5・4の$E_0+\Delta_0$の実験値からΔ_0の混晶比依存性を求めると，図5・4の（×）のようになり，x＝0.5におけるΔ_0の値はHgTeとCdTeのそれよりも小さくなって，下に凸にわん曲した形となり他の混晶について測定された結果と比較すれば異常な結果を示している．E_0の混晶比依存性として直線的変化を採ると，この傾向は増大することになる．そこでE_1とE_0' における理論値と実験値を一致させるために，仮定された値を再検討する必要がある．bの値はNaCl型閃亜鉛鉱型，ウルツ型を通じて，1.5の値から上下，10％以内の変動に収まっている．[26] Aの値はZnS－Te系の混晶から決定されたものでA≈0.98 eVの値をもっている．この値も若干不確実な値といえる．しかし（5・2），（5・3）式より共有結合半径r_F，r_GがC_{FG}ひいては，c_eに最も敏感な量であることが分る．そこで第5列の共有結合半径r_Vを第4列のそれより8％大きくとって計算すると，図5・9の一点鎖線のようになり実験値と良い一致を示す．またこの仮定を用いて計算したE_0の混晶比依存性と図5・4の$E_0+\Delta_0$の実験値からΔ_0の混晶比依存性を求めると図5・4の（○）になり，Δ_0がほぼ直線的に変化していることが分る．

実験と計算から得られたE_0，E_1，E_0' に対するbowing parameterを表5・3に示す．この表から明らかなように，共有結合半径の変化はヘテロボーラエネルギーギャップにはほとんど影響を与えず，従ってintrinsic parameter c_iの変化は無視できる．また表より$Cd_xHg_{1-x}Te$においては，バンドギャップの直線性からのズレは大部分非周期的ポテンシャルに起因しており，virtual crystalポテンシャルからの寄与は小さいことが分る．甲木たちのPseudoPotential 法による計算結果は前者を考慮していないので，int-

rinsic bowingに関しては，この計算結果と，あまり大きな差異は無いといえる．

	c_i		c_e		c_{calc}		c_{exp}
r_V	$1.04r_{IV}$	$1.08r_{IV}$	$1.04r_{IV}$	$1.08r_{IV}$	$1.04r_{IV}$	$1.08r_{IV}$	
E_0	0.22	0.22	0.22	0.67	0.44	0.89	—
E_1	0.16	0.16	0.22	0.67	0.38	0.83	0.84
E_0'	0.02	0.02	0.22	0.67	0.24	0.69	0.70

表５・３　bowing parametersの理論値と実験値（eV）

５・４・２　$\Gamma_7-\Gamma_8$（Δ_0）帯端近傍のエレクトロレフレクタンス・スペクトル

本実験よりHgTeのスピン軌道分裂Δ_0の値として1.08±0.02 eVの値が得られたが，この値は，これまで実験的には求められていないので，最初に測定された実験値といえる．この値の実験誤差は信号のピークの巾と，ピークに対応するエネルギー値のバラツキから決められた．誤差範囲が比較的大きいのは，主に信号がbroadであることによる．

さて，ここで（４・１１）（４・１２）で表わされるHgTeとCdTeの$\alpha(\omega)$ $\beta(\omega)$をフォトン・エネルギーの関数として，第３章で得られた光学定数[28]を用いて計算した結果を図５・１０に示す．破線がHgTeで実線がCdTeである．この図よりαとβは$h\nu=E_1$近傍で交わっており，$h\nu<E_1$では$\alpha>\beta$，$h\nu>E_1$では$\alpha<\beta$であり，従って$E_0+\Delta_0$帯端近傍では$\Delta R/R$の信号はほぼ$\Delta\varepsilon_1$だけで表わされるとしてよいことが分る．このことは５・１節に述べたことから，混晶にも当てはまると考えられる．図５・２の$Cd_{0.97}Hg_{0.03}Te$およびCdTeにおける$E_0+\Delta_0$に対応する$\Delta R/R$の形と図４・４のΔE_1と比較してみると，$E_0+\Delta_0$帯端はM_0型とみなせる．これはGaAsなどにおける結果

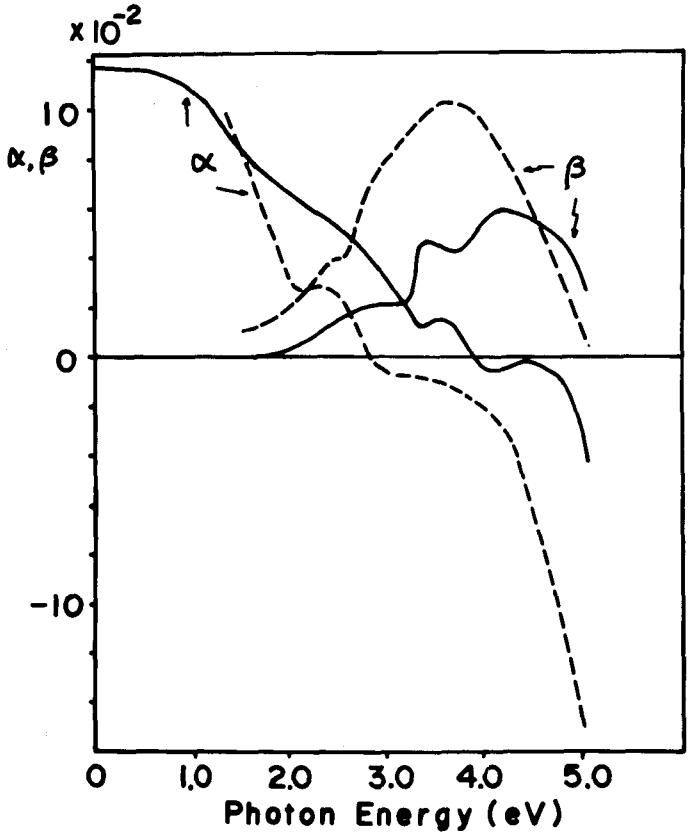

図５・１０　電解液（ n_s ＝ 1.３３ ）中に浸した場合の HgTe (---)

および CdTe（ ── ）の $\alpha(\omega)$ と $\beta(\omega)$

と一致する．しかし，HgTe をはじめとして多くの混晶では，$E_0 + \Delta_0$ の信号は broad で構造のない単なる一つのピークからなるスペクトルとなっている．この原因としては第４章で述べた，種々の broadening 効果が考えられるが，HgTe や x の小さい混晶については，Γ_7 レベルに励起された自由正孔の寿命は自由電子の数が多いために再結合の確率が大きくかなり短いことが考えられ，lifetime broadening 効果が大きく寄与していると思われる．

５・５　結言

HgTe と CdTe および $Cd_xHg_{1-x}Te$ のエレクトロレフレクタンスをフォトン

エネルギー0.5～6 eVの範囲にわたって電解液法で測定した．HgTeとCdTeの結果については表5・2にまとめてある．また主要なバンドギャップ（$E_0+\Delta_0$，E_1，$E_1+\Delta_1$　E_0'，E_2，$E_2+\delta$）の混晶比依存性を求め，$E_0+\Delta_0$ E_1 $E_1+\Delta_1$，E_0' はほぼ放物線的な変化を示し，E_2，$E_2+\delta$ は $0<x<0.5$ の範囲でほとんど直線的な変化を示すことが明らかになった．そして混晶比依存性からCdTeのE_2および$E_2+\delta$の値を見積ることができた．またこれまで実験的に求められていないHgTeのスピン軌道分裂Δ_0の信号を観測し，混晶比依存性およびΓ_6，Γ_8のバンドの反転よりこの信号がΔ_0に起因するものであることを確認した．

これらバンド・パラメータの混晶比依存性についてdielectric two band methodで計算を行い，bowing parameterを求め，実験値と比較した．これより周期律表の第5列の共有結合半径が第4列のそれより8％大きく見積るべきであるとの提案を行った．また直線性からのズレのほとんどは混晶の全く不規則的に置換している原子の非周期的ポテンシャルの寄与によるものであることが分った．これらのbowing parameterは表5・3にまとめてある．

第 5 章　参 考 文 献

(1) D.Long and J.L.Schmidt , *Semiconductors and Semimetels* **5** (1 9 7 0) 175

(2) T.C.Harman, "*II–VI Compounds*"North Holl and Publ.Co.Amstardam(1967)767

(3) C.Verie, "*II–VI Semiconducting Compounds*"Intern.Cont., Providence W.A.Benjamin Inc., New York(1967)1124

(4) T.C.Harman, "*II–VI Semiconducting Compounds*" Intern.Conf. Providence W.A.Benjamin Inc., New York(1967)982

(5) J.L.Schmit and E.L.Stelzer, J.Appl.Phys.**40**(1969)4865

(6) R.R.Galagka and A.Kisiel, Phys.Status Solidi **34**(1969)63

(7) R.Ludeke and W.Paul, J.Appl.Phys.**37**(1966)3499

(8) J.B.Blair and R.Newhnam, "*Metallurgy of Elemental and Compound Somiconductors*" **12**(1961)393

(9) R.H.Parmenter, Phys.Rev.**97**(1955)587

(10) S.Katsuki and M.Kunimune, J.Phys.Soc.Japan **31**(1971)415

(11) A.G.Thompson and J.C.Woolley, Can.J.Phys.**45**(1967)255

(12) J.A.Van Vechten and T.K.Bergstresser, Phys.Rev.**1**(1970)33 3351

(13) A.Moritani, K.Taniguchi, C.Hamaguchi, J.Nakai, R.Ueda, O, Ohtsuki and Y.Ueda, J.Phys.Soc.Japan **31**(1971)945

(14) A.Moritani, K.Taniguchi, C.Hamaguchi and J.Nakai., J.Phys. Soc.Japan. 投稿中

(15) F.Lukes and E.Schmidt, Phys.Letters **23**(1966)413

(16) D.E.Aspnes and M.Cardona, Phys.Rev.**173**(1968)714

(17) M.Cardona, K.L.Shaklee and F.H.Pollak, Phys.Rev.**154**(1967) 696

(18) E.W.Williams, Phys.Rev.**172**(1968)998

(19) J.C.Birman, J.Electrochem. Soc.**107**(1960)409

(20) M.Cardona, Solid State Phys. Suppl.**11**(1969)70

(21) V.V.Sobolev, Optics and Spectroscopy **18**(1965)456

(22) C.Verie, Advances in Solid State Phys.edited by O.Madelung.(1970)1

(23) A.G.Thompson and J.C.Woolley, Can.J.Phys.**45**(1967)2597

(24) M.Cardona, Solid State Phys. Suppl.**11**(1969)283

(25) R.L.Hengehold and C.R.Fraime, Phys.Rev.**174**(1968)808

(26) J.A.Van.Vechten, Phys Rev.**187**(1969)1007

(27) J.C.Phillips and J.A.Van Vechten, Phys.Rev.**2**(1970)2147

(28) A.Moritani, H.Sekiya, K.Taniguchi, J.Nakai, C.Hamaguchi and R.Makabe, Japan.J.Appl.Phys.**10**(1971)1410

(29) M.Cardona and D.L.Greenaway Phys.Rev.**131**(1963)98

第6章　結　論

水銀カルコゲナイドと $Cd_xHg_{1-x}Te$ の光学的性質に関する実験を行い，これらのエネルギー帯構造のパラメータ等について第2章から第5章まで述べてきたが得られた結論を総括すると次のようになる．

(1) HgTe，HgSe，CdTeの結晶を縦型ブリッヂマン法で製作した．HgTe においては，Hg を若干過剰に配分した方が良い結果が得られ，Te を過剰にすると，Te の巻き込みなどが起り，しばしば非晶質の状態になった．また HgTe と CdTe を混合することにより縦型ブリッヂマン法で，ほとんど全ての混晶比にわたる $Cd_xHg_{1-x}Te$ 混晶を製作することができた．$Cd_xHg_{1-x}Te$ のうち，　x の大きい混晶についてはとくに蒸気圧が高いことに対する対策を講じ，二重封入法などを用いて，製作することに成功した．

(2) これまで測定されていなかった HgTe と HgSe の光学定数 n と k を偏光解析法によりフォトンエネルギー 1.8 ～ 3.5 eV の領域でフォトン・エネルギーの関数として求めた．消衰係数 k のスペクトルには HgTe および HgSe において E_1 ($\Lambda_{4,5}-\Lambda_6$)，$E_1+\Delta_1$ ($\Lambda_6-\Lambda_6$) に対応するピークが認められ，それぞれ，$E_1=2.18$ eV，$E_1+\Delta_1=2.80$ eV および $E_1=2.92$ eV，$E_1+\Delta_1=3.12$ eV の値を得た．これらは反射率の測定やエレクトロレフレクタンスの結果とほぼ一致している．また HgTe においては，Cardona 達の反射率のデータを Kramers-Kronig 変換することによって n と k を求め偏光解析より得られた結果と比較し，よく類似した傾向を得ることができた．また得られた n と k より反射率を計算し実測した反射率との比較を行いよく類似した傾向を得た．また HgTe と HgSe の表面に，水銀 酸化物が存在すると仮定して酸化膜による影響を吟味し，酸化膜が存在しない場

合よりnは小さく，kは大きくなることを見出した．

(3) HgTeとHgSeのエレクトロレフレクタンスを電解液法により測定し，室温におけるE_1 $E_1+\Delta_1$，E_0'，E_2，$E_2+\delta$の各バンド・パラメータの値を求めた．HgTeでは$E_1=2.12$ eV　$E_1+\Delta_1=2.78$ eV　$E_0'=4.14$ eV　$E_2=4.70$ eV　$E_2+\delta=5.40$ eV，HgSeでは$E_1=2.85$ eV，$E_1+\Delta_1=3.17$ eV　$E_0'=5.44$ eVが得られた．また，これらをKramers-Kronig変換し，$\Delta\varepsilon_1$，$\Delta\varepsilon_2$を求め，$\Delta\varepsilon_1$は$M_{1\perp}$型に$\Delta\varepsilon_2$は$M_{1/\!/}$型によく合う結果が得られ，かつ電界の不均一による影響を論じた．

(4) HgTeとHgSeについてコンデンサ法を用いて低温におけるエレクトロレフレクタンスの実験を行い，77°KのE_1と$E_1+\Delta_1$の値として，それぞれ$E_1=2.24$ eV $E_1+\Delta_1=2.86$ eVおよび$E_1=2.946$ eV　$E_1+\Delta_1=3.223$ eVを得た．また信号の温度依存性からthermal broadeningと電界の不均一によるbroadeningが$\Delta R/R$の大きさを制限していることがわかった．

(5) $Cd_xHg_{1-x}Te$のエレクトロレフレクタンスを電解液法により測定して，おもなエネルギーギャップの混晶比依存性を求めた．$E_0+\Delta_0$，E_1，$E_1+\Delta_1$ E_0'は混晶比とともにほぼ放物線的に，E_2，$E_2+\delta$はほぼ直線的に変化することを見出した．

(6) E_2，$E_2+\delta$の混晶比依存性からCdTeのE_2および$E_2+\delta$の値を$E_2\cong 5.56$ eV，$E_2+\delta\cong 5.77$ eVと見積った．

(7) E_1，E_0'などの混晶比依存性をdielectric two band methodによる計算結果と比較し，周期律表の第5列の共有結合半径が第4列のそれより8%大きく見積れば良いことが分った．またE_1　E_0'における混晶比依存性の直線性からのズレは大部分，混晶の非周期的なポテンシャルの寄

与に依っており，virtual crystal ポテンシャルからの寄与は小さいことが分った．

(8) Γ点におけるΓ_6とΓ_8のバンドの反転はブリルアンゾーンの他の帯端には影響を与えないことが分った．

(9) HgTeのスピン軌道分裂Δ_0の値を実験的に求め，室温における値をΔ_0 = 1.08±0.02 eVと決定した．

(10) E_1の混晶比依存性より逆に$Cd_xHg_{1-x}Te$混晶の混晶比xをエレクトロレフレクタンスを測定することにより簡単にかつ非破壊的に決定できることからエレクトロレフレクタンスが赤外検知器製作等に有用な手段となることを明らかにした．

謝　　辞

本研究を開始して以来まとめるまで，終始懇切な御指導と御鞭撻を賜わった大阪大学工学部中井順吉教授に深甚の謝意を表します．

また論文作成にあたって，御懇篤なる御討論と御指導を頂くとともに種々の御高配を賜わった大阪大学工学部犬石嘉雄教授，川辺和夫教授，三石明善教授に深甚の謝意を表します．

本研究の全過程を通じて懇切かつ適切な御指導と御助言を頂いた大阪大学工学部浜口智尋助教授に心から感謝致します．

さらに本研究に関して，御指導，御教示を賜わった大阪大学工学部，菅田栄治名誉教授，尾崎弘教授，喜田村善一教授，故寺田正純教授，同電子ビーム研究施設裏克己教授，塙輝雄教授，大阪大学産業科学研究所，中村勝吾教授，松尾幸人教授に心から感謝いたします．

また本研究の各過程で示唆に富む御討論をいただいた大阪大学基礎工学部浜川圭弘助教授，大阪大学工学部六田嘉明氏に深く感謝致します．

なお本研究を行うにあたって種々の御援助を頂いた白川二助手，福地真一助手をはじめ，大阪大学工学部電子工学教室中井研究室の諸兄，とくに直接実験ならびに計算に協力を得た，高橋常夫，谷口研二，関家秀樹，笹谷幸裕，近藤和夫の諸君に心より感謝致します．

また本研究を行うにあたり種々の御援助を頂いた株式会社富士通研究所電子デバイス部の植田陽一氏，大槻修氏，植田隆一氏ならびに大阪工業技術試験所の真壁遼治氏に深く感謝致します．