OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	層状半導体GaSeおよびGaTeの電気的光電的特性に関する研究
Author(s)	龍山, 智栄
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2772
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

層状半導体GaSeおよびGaTeの電気的光電的特性に関する研究

昭和46年12月

龍山智栄

大阪大学

論文目録

報告番号 甲第1445号　　龍山智栄

主論文　層状半導体GaSeおよびGaTeの電気的光電的特性に関する研究

(主論文のうち印刷公表したもの)

1. Some Optical Properties of Layer Type Semiconductor GaTe
(層状半導体GaTeの光学的特性)

Journal of the Physical Society of Japan
29巻1号
昭和45年7月5日

1. GaTe, GaSeの光吸収, 光伝導と抵抗の異方性.

電子通信学会, 半導体・トランジスタ研究会 SSD70-32
昭和45年11月2日

1. Electrical and Optical Properties of GaSe
(GaSeの電気的, 光学的特性)

Japanese Journal of Applied Physics 10巻12号
昭和46年12月5日

(主論文のうち未公表のもの)

なし

層状半導体GaSeおよびGaTeの電気的光電的特性に関する研究

内 容 梗 概

本論文は筆者が大阪大学大学院工学研究科博士課程（電子工学専攻）在学中に行った層状半導体 GaSe，GaTeの電気的，光電的特性に関する研究をまとめたもので全体は以下の六章にわけて構成されている。

第 一 章	序 論
第 二 章	単結晶製作と結晶構造
第 三 章	電気伝導度と移動度
第 四 章	光吸収と光反射特性
第 五 章	光伝導と電界発光
第 六 章	総 括

以下，各章についてその概要を述べる。

第 一 章

本章では層状半導体に関する研究の沿革と現状を概観するとともに，GaSe，GaTeの特徴について述べ，その電気的，光電的特性を解明することの重要性を明らかにしている。

第 二 章

本章では GaSe，GaTe の単結晶製作法と得られた結晶をX線解析した結果について述べている。またこれらの結晶構造について触れその結合の特徴を説明している。結晶はいずれもブリッジマン法によって製作し，X線ラウエ写真，ディフラクトメーターによる解析から単結晶であることを確認し，GaSe は六方晶系，GaTeは単斜晶系に属することを確め，また，層間距離を求めている。

第　三　章

本章では，比抵抗，Hall係数，キャリア濃度，移動度の温度依存性より不純物準位の活性化エネルギーを求め，キャリアの散乱機構を検討している。またへき開層に平行方向と垂直方向での電気伝導度の異方性について言及し，電気伝導度の電界依存性について述べている。GaSe，GaTeとも結晶は p 型で，Hall 移動度 μ_H が 100°K から 300°K まで $\mu_H = A\left[\exp(\hbar\omega/kT)-1\right]$ の形の温度依存性を示すことから，この温度範囲ではキャリアの散乱は *homo polar optical mode* の格子振動に支配されていることを明らかにしている。またへき開層に垂直方向の電気伝導度 $\sigma_{\perp}$ の電界依存性は $\sigma_{\perp} = \sigma_0(\beta E^{1/2}/kT)$ に従うことを示している。この β の値から，この方向での電界依存性は anomalous Poole-Frenkel 効果によると考えているが，この時誘電率の値は 5.4 と求まり，他の光学的測定より求められた誘電率の値に近いことから，この結論を与えている。

第　四　章

本章では，光吸収係数，光反射率の測定結果を示し，バンド構造について考察している。

光吸収の測定では，吸収端近傍で顕著な線スペクトルを観測し，これはエキシトン吸収によるものであると考えている。このエキシトン吸収に結晶構造の異方性を反映する二次元的性格が現われているかどうか検討しているが確認されていない。また反射率の吸収端近くでの急激な変化もやはりエキシトンの効果によるものと考えている。高エネルギー領域（フオトンエネルギー 3～6 eV）での反射スペクトルには GaSe，GaTe のいずれにも 2 つのピークを観測している。このピークを Cardona，Herman の法則によって解析しているが，Ⅳ族半導体からの摂動の大きさを表わすパラメーター λ の値として 1.5 を得ている。この値は，Ⅲ－Ⅴ族，Ⅱ－Ⅵ族半導体の中間的な値であることから，バンド構造もそれらの半導体との類推によって考えられる可能性を指摘している。

第　五　章

本章では光伝導におよぼすエキシトン吸収の影響を論じ，GaSe の電界発光の測定結果について述べている。光伝導スペクトルは光吸収の過程をエキシトン吸収とバンド間遷移による吸収にわけて解析している。また電界発光では77°K で可視赤色発光を観測し，この発光は注入された電子とアクセプタレベルのホールとの再結合によるものであるとしている。

第　六　章

本章では第二章より第五章にわたる研究を総括し，結論を述べている。

目　　次

第一章　序論 …… 1

参考文献 …… 5

第二章　単結晶製作と結晶構造 …… 10

2－1節　序 …… 10

2－2節　GaSe，GaTeの状態図と結晶製作 …… 11

2－3節　X線解析と結晶構造 …… 13

2－4節　結言 …… 18

参考文献 …… 19

第三章　電気伝導度と移動度 …… 21

3－1節　序 …… 21

3－2節　実験方法 …… 22

3－3節　比抵抗，Hall係数，キャリア濃度 …… 24

3－4節　移動度と散乱機構 …… 30

3－5節　GaSeの電気伝導の異方性 …… 38

3－6節　結言 …… 47

参考文献 …… 49

第四章　光吸収と光反射特性 …… 51

4－1節　序 …… 51

4－2節　実験方法 …… 52

4－3節　光吸収とエキシトン …… 55

4－4節　光反射特性とバンド構造 …… 63

4－5節　結言 …… 72

参 考 文 献 …… 73
第 五 章　光伝導と電界発光 …… 77
5－1節　序 …… 77
5－2節　光伝導におよぼすエキシトンの効果 …… 78
5－3節　GaSe の電界発光 …… 89
5－4節　結　言 …… 95
参 考 文 献 …… 96
第 六 章　総　括 …… 99

謝　辞 …… 102
研究業績 …… 103
発表論文 …… 103
学会報告 …… 103
記 号 表 …… 104

第　一　章

序　論

Schockley，Bardeen，Brattainによるトランジスタの発明以来，Ge，Si を始めとする半導体がエレクトロニクス，および固体物性の中心的存在を占めるようになってすでに久しい。そしてこの間，Ge，Siでは得られない特性を補う形でⅢ－Ⅴ族[1]，Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体[2][3]の研究も著しく発展した。Ⅲ－Ⅴ族の（特に電子の）高移動度，Ⅱ－Ⅵ族の大きな禁制帯幅はそれぞれを代表する特性である。

ところでⅣ族の単体半導体から，Ⅲ－Ⅴ族さらにⅡ－Ⅵ族化合物半導体と移るにつれ，結晶の対称性が低くなり，それとともに物性定数も異方性を示すようになってくる。たとえば，Ⅲ－Ⅴ族，Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体のキャリアの移動度は，Ge，Si では見られない極性光学モード[4]の格子振動が支配的になる。また屈折率，誘電率[5]も異方性を無視しては解析出来ない。さらにまた，Ge，Si 等でも，最近表面弾性波の研究[6]が盛んになるにつれて，表面に垂直方向の運動の量子化[6]が要求されるようになり，移動度も，表面伝導においては二次元的性質[7][8]をも導入して考慮されるようになって来た。また表面準位の問題も，表面が，二次元的構造を持つと考えることによって，その準位の深さを解明しようとする試みもある。

周期律表のⅢA 族とⅥA 族のうちのある元素を１対１（化学当量比）の割合で化合物をつくると，結晶構造が層状構造をなす化合物半導体が得られる。このうち層状半導体といわれるものは，GaS，GaSe，GaTe，InSeであるこれら物質は，c 軸方向（へき開面に垂直方向）にY(Ⅵ)－M(Ⅲ)－M(Ⅲ)－Y(Ⅵ) よりなる４つの層が共有結合で強く結合した基本層をつくり，この基本層が Van der Waals 力で積み重なった結晶構造を持っている。このため，基本層間は容易に剝離することが出来，１μm以下の厚さの単結晶を得ること

も困難ではない。このような結晶構造のため，電気的，光学的物性に与える異方性の影響が注目されるのである。

層状構造をなす物質としては，他にグラファイト[9]～[13]が代表的である。これについてはやはり伝導現象やバンド構造などの物性の異方性が広く研究されている。また Bi_2Te_3[14] や MoS_2[15] なども層状構造を持っている。

ここでGaSe，GaTe に関する研究の現状について概観しておく。まず，結晶構造は Schubert と Erhard[16]，Schubert ら[17]，Semiletov[18]～[20]によって調べられ，GaSe は六方晶系，GaTe は単斜晶系に属している。層状構造による積層欠陥の問題は Basinski ら[21]により調べられている。

Phillips[22]はこれら物質の結合に寄与するイオン性の役割が普通の A^NB^{8-N}（N＝1, 2, 3）構造の半導体と大きく異なることを示し，エキシトニックインスタビリティ[23]の影響について考察しているが非常に興味ある問題である。

光吸収[24]～[30]ではGaSe，GaTe のいずれのスペクトルにも吸収端において常温でもすでに鋭い吸収ピークが見られる。この吸収ピークは直接許容エキシトン[31]によるものと考えられている。さらにこれらのピークに果して，結晶構造を反映する二次元効果が認められるかどうかが問題であるが，第1，第2ピークは普通の三次元エキシトンによって解析出来るものと思われる。[30][32] また第3ピークに関しては二次元効果の反映であるとする考え[33][34]や，フォノンの影響[35]であるとする意見などがあり，はっきりしていない。

ところでMakovskii ら[36]によれば，Br をドープしたGaSe の光吸収係数はBr が不純物帯をつくっているようなスペクトルを示すといわれるが，これに関してはその後，詳細は明らかでない。

光伝導は Bube[37][38]，Brebner と Fischer[28]が測定しているが，p-type 光伝導，thermal and optical クエンチング現象などがZnTe とよく似ていることを示した。[37][38] しかし，エキシトンの効果は見出されていない。光伝導スペクトルに与えるエキシトン吸収の影響は著者によって明らかにされた。[30][39][40]

電界発光についてはAkhundovら[41]～[43]により調べられているが，エキシトン準位を介しての発光以外の発光の準位は確定しているとは言い難い。また発光スペクトルからフォノンのエネルギーを求めようとする試み[44]もなされ，赤外吸収[45][46]，赤外反射スペクトル[47]より求められたフォノンのエネルギーとの比較も行われている。電界発光はすべてGaSeのもので，GaTeについての報告はない。GaSeを電子線で励起して，レーザー発光[48]させたという報告もある。

バンド構造はFischer[49]，BassaniとPastori Parravicini[50]およびKamimuraとNakao[51]～[53]により検討されている。KamimuraとNakaoはGaSeとGaSのバンドをσバンドとπバンドに分け，πバンドのみを取り出して強結合近似によってバンド構造を求め，二次元的効果のおよぼす影響について考察している。彼等によれば，価電子帯の正孔，伝導帯の電子は二次元的性質を持つとされている。また，高エネルギー領域（フオトンエネルギー3～6 eV）で見られる光反射率のピークを二次元状態密度[51][53][54]の対数発散の結果であるとしている。さらにKamimuraら[55][56]はGaSeで二次元間接エキシトン吸収を反映すると見られる吸収スペクトルを報告した。ところでⅣ族，Ⅲ－Ⅴ族，Ⅱ－Ⅵ族，Ⅰ－Ⅶ族にわたるバンド間遷移の対応性を研究したものにHerman[57]，Cardona[58]の理論がある。この理論がGaSe，GaTeなどにも当てはまるかどうかは，そのバンド構造を検討する上に重要なことと思われるので，この点についても本文で考察する。

移動度，比抵抗等の電気的特性にどの程度異方性が現われるかはやはり興味深いところである。Fivaz[59]，FivazとMooser[60][61]はGaSeの移動度μが$\mu\alpha(T/T_0)^{-2.1}$の温度依存性（$T>T_0$）を持つことを示し，これが自由キャリアと層に垂直方向に偏極された光学フォノンとの強い相互作用によるものであるとしている。FischerとBrebner[62]はGaSe，GaTeのいずれも移動度が$\mu\alpha T^{-3/2}$の温度依存性を示すことより，音響型格子振動による散乱が支配的であると報告した。またIsmailovら[63]もやはり$\mu\alpha T^{-1.6}$という結果から音響型格子振動とキャリアの散乱が移動度に寄与しているとした。以上

はいずれも電流を層に平行方向に流したものであって，層に垂直方向での電気伝導機構について触れたものはきわめて少ない。わずかにAbdullaev ら[64][65]が電気伝導度の電界依存性を測定し，GaSe，GaTe とも層に垂直方向の伝導機構はPoole-Frenkel 効果[66] により支配されるとしている。しかし著者の測定[40]ではanomalous Poole-Frenkel 効果[67] によるとするのが妥当と思われる。

本論文は以下，次のような研究をまとめたものである。

第二章ではまずGaSe，GaTe の結晶製作と得られた結晶のX線解析について述べる。単結晶製作上の条件，結晶構造を明らかにする。

第三章は電気的特性について述べる。結晶がp型であることの原因を考察し，キャリアの散乱機構はGaSe，GaTe ともホモ極性光学型（*homo polar optical mode*）の格子振動によって説明出来ることを示す。またGaSeの層に垂直方向の電気伝導度の電界依存性がanomalous Poole-Frenkel 効果によって支配されていることを示す。

第四章は光学的特性とバンド構造について述べる。光吸収，光反射スペクトルにはエキシトン吸収によるピークが見られる。これから禁制帯幅，エキシトン束縛エネルギー等の物性定数を求め，他の報告との比較検討を行う。また，これらに結晶構造の異方性を反映する特性が見られるかどうかについて検討する。さらに反射スペクトルのピークをHerman，Cardona の法則によって解析出来る可能性を示す。

第五章は光伝導と電界発光について述べる。エキシトン吸収に対応するフォトンエネルギーで光伝導が極大になったり，極小になったりすることについて，表面再結合速度，バルクの寿命などのパラメーターによって考察する。電界発光については詳細な実験は行われなかったが若干述べる。

第六章は本論文の総括で，得られた成果と結論について述べる。

第一章 参考文献

(1) "*Semiconductor and Semimetals*" ed. by R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic Press, N. Y. vol. 1 (1966) ~ vol. 6 (1970).

(2) "*Physics and Chemistry of* Ⅱ-Ⅵ *Compounds*" ed. by M. Aven and J. S. Prener, North-Holland Publishing Company (1967).

(3) Brian Ray : "Ⅱ-Ⅵ *Compounds*", Pergamon Press (1969).

(4) H. Ehrenreich: J. Phys. Chem. Solids **8** (1959) 130.

(5) M. Cardona and G. Harbeke: Phys. Rev. **137** (1965) A1467.

(6) 川路紳治：応用物理 **40** (1971) 679.

(7) T. Sato, Y. Takeishi and H. Hara: Japan J. appl. Phys. **8** (1969) 588.

(8) S. Kawaji and Y. Kawaguchi: *Proc. Intern. Conf. Physics Semiconductors, Kyoto*, 1966, J. Phys. Soc. Japan **21** (1966) Suppl. p. 336.

(9) J. G. Capter, R. H. Huebner, R. N. Hamm and R. D. Birkhoff : Phys. Rev. **137** (1965) A 639.

(10) E. A. Taft and H. R. Phillipp: Phys. Rev. **138** (1965) A 197.

(11) C. A. Coulson and H. Taylor: Proc. Phys. Soc. **A 65** (1952) 815.

(12) W. M. Lomer: Proc. Roy. Soc. **A 227** (1955) 330.

(13) F. J. Corbato: *Proceedings of the Third Conference on Carbon* (London, 1959) p. 173.

(14) I. B. Cadoff and E. Miller: "*Thermoelectric Materials*

and Devices", Reinhold, New York (1960).

(15) R.F. Frindt and A. D. Yoffe: Proc. Roy.Soc. **273** (1963) 70.

(16) K. Schubert and D. Erhald: Naturwissenschaften **40** (1953) 604.

(17) K. Schubert, E.Dörre and M. Kluge: Z. Metallkde **46** (1955) 216.

(18) S. A. Semiletov: Soviet Physics-Crystallography **3** (1959) 292.

(19) S. A. Semiletov and V. A. Vlasov: Soviet Physics-Crystallography **8** (1964) 704.

(20) S. A. Semiletov: Soviet Physics-Crystallography **6** (1962) 428.

(21) Z. S. Basinski, D. B. Dove and E. Mooser: Helv. phys. Acta **34** (1961) 373.

(22) J. C. Phillips: Phys. Rev. **188** (1969) 1225.

(23) B. I. Halperin and T. L. Rice: "*Solid state Physics*" ed by F. Seitz, D. Tarnbull and H. Ehrenreich, vol. 21, Academic Press, New York (1968).

(24) P. Fielding, G. Fischer and E. Mooser: J. Phys. Chem. Solids **8** (1959) 434.

(25) J. L. Brebner, G. Fischer and F. Mooser: J. Phys. Chem. Solids **23** (1962) 1417.

(26) V. I. Gramatskii and V. P. Mushinskii: Soviet Physics -Solid State **6** (1965) 2784.

(27) G. A. Akhundov, N. A. Gasanova and M. A. Nizametdinova: Phys. Status Solidi **15** (1966) K 109.

(28) J. L. Brebner and G. Fischer: *Proc. Intern. Conf. Physics Semiconductors, Exeter*, 1962, p. 760.

(29) J. L. Brebner: J. Phys. Chem. Solids **25** (1964) 1427.

(30) C. Tatsuyama, Y. Watanabe, C. Hamaguchi and J. Nakai: J. Phys. Soc. Japan **29** (1970) 150.

(31) R. J. Elliott: Phys. Rev. **108** (1957) 1384.

(32) F. Bassani, D. L. Greenaway and G. Fischer: *Proc. Intern. Conf. Physics Semiconductors, Paris*, 1964, p. 51.

(33) M. Shinada and S. Sugano: J. Phys. Soc. Japan **20** (1965) 1274.

(34) M. Shinada and S. Sugano: J. Phys. Soc. Japan **21** (1966) 1936.

(35) 仁科雄一郎： 日本物理学会分科会予稿集 (1967. 秋) 13 a-k-1.

(36) F. A. Makovskii, R. S. Matyshev and E. P. Usachev: Soviet Physics - JETP **3** (1969) 223.

(37) R. H. Bube and E. L. Lind: Phys. Rev. **115** (1959) 1159.

(38) R. H. Bube and E. L. Lind: Phys. Rev. **119** (1960) 1535.

(39) 竜山，渡辺，中井： 日本物理学会，応用物理学会連合講演会予稿集 (1969-4) 2p-GD-13.

(40) C. Tatsuyama, C. Hamaguchi, H. Tomita and J. Nakai: Japan. J. appl. Phys. **10** (1971) 1698.

(41) G. A. Akhundov, I. G. Aksyanov and A. G. Bagirov: Opt. and Spect. **21** (1966) 67.

(42) G. A. Akhundov: Opt. and Spect. **18** (1965) 420.

(43) G. A. Akhundov and A. G. Bagirov: Soviet Physics - Semiconductors **4** (1970) 805.

(44) Y. Nishina, N. Kuroda and T. Fukuroi: *Proc. Intern. Conf. Physics Semiconductors, Moscow*, 1968 (Nauka, Leningrad, 1968) vol. 2, p. 104.

(45) N. Kuroda, Y. Nishina and T. Fukuroi: J. Phys. Soc. Japan **24** (1968) 214.

(46) N. Kuroda, Y. Nishina and T. Fukuroi: J. Phys. Soc. Japan **28** (1970) 981.

(47) P. C. Leung, G. Andermann, W. G. Spitzer and C. A. Mead: J. Phys. Chem. Solids **27** (1966) 849.

(48) N. G. Basov, O. V. Bogdankevich, A. N. Pechenov, G. B. Abudullaev, G.A.Akhundov and E. Yu. Salaev: Soviet Physics – Doklady **10** (1965) 329.

(49) G. Fischer: Helv. phys. Acta **36** (1963) 317.

(50) F. Bassani and G. Pastori Parravicini: Nuovo Cimento B **50** (1967) 95.

(51) 上村，中尾： 物性 **7** (1966) 291.

(52) H. Kamimura and K. Nakao: *Proc. Intern. Conf. Physics Semiconductors, Kyoto*, 1966, J. Phys. Soc. Japan **21** (1966) Suppl. p. 27.

(53) H. Kamimura and K. Nakao: J. Phys. Soc. Japan **24** (1968) 1313.

(54) L. Van Hove: Phys. Rev. **89** (1953) 1189.

(55) H. Kamimura, K. Nakao and Y. Nishina: Phys. Rev. Letters **22** (1969) 1379.

(56) 上村，中尾，仁科： 物性 **10** (1969) 527.

(57) F. Herman: J. Electronics **1** (1953) 103.

(58) M. Cardona: Phys. Rev. **129** (1963) 169.

(59) R. Fivaz: J. Phys. Chem. Solids **28** (1967) 839.

(60) R. Fivaz and E. Mooser: Phys. Rev. **136** (1964) A 833.

(61) R. Fivaz and E. Mooser: Phys. Rev. **163** (1967) 743.

(62) G. Fischer and J. L. Brebner: J. Phys. Chem. Solids **23** (1962)1363.

(63) F. I. Ismailov, G. A. Akhundov and O. R. Vernich **17** (1966) K 237.

(64) G. B. Abdullaev, E. S. Guseinova and B. G. Tagiev: Phys. Status solidi **20** (1967) 421.

(65) G. B. Abdullaev, E. S. Guseinova and B. G. Tagiev: Phys. Status solidi **16** (1966) 203.

(66) J. Frenkel: Phys. Rev. **54** (1938) 647.

(67) J. G. Simmons: Phys. Rev. **155** (1967) 657.

第　二　章

単結晶製作と結晶構造

§2－1　序

Ga－Se，Ga－Te　系の結晶についての最初の報告は Klemm と Vogel[1] によるものと思われる。彼等は室温で GaSe，Ga_2Se_3，GaTe，Ga_2Te_3 が安定に存在しうることを見出した。Hansen と Anderko[2] は Ga－Te 系には 600 °C 前後の温度で $GaTe_3$ が存在することを見出し，Newman ら[3] はこれは六方晶系に属することを指摘した。Hahn と Klinger[4] によれば Ga_2Te_3 は ZnS 型の立方晶系に属し，その格子定数は 5.886Å である。GaTe は単斜晶系で Hahn[5]，Schubeut ら[6]，Semiletov と Vlasov[7] により格子定数が報告されている。また Semiletov と Vlasov[7] はこの系には GaSe，GaS と同様な六方晶系の GaTe も，Ga と Te の合金を室温に保たれたセルロイド上にすばやく蒸着した時に存在することを観測しているが不安定で，100 °C 位で熱処理すると単斜晶系に変わることを見出している。GaSe には層の積み重なりの状態によって α，β，ε－GaSe の三種類ある。[8] Schbert ら[9] は六方晶系 ε－GaSe と菱面体晶系の α－GaSe について報告し，Jellinek と Hahn[10] は六方晶系の β－GaSe について調べている。Goryunova と Grigoreva[11] によれば Ga_2Se_3 は Ga_2Te_3 と同じく，ZnS 型結晶構造をなし，その格子定数は 5.420Å である。GaSe の積層欠陥は Basinski ら[12] によって研究されているが，それによれば六方晶系と菱面体晶系が混合したような積層欠陥が生じ易い。

またこれらと他の結晶との混晶として，GaSe－ZnSe 系，[13] GaTe－ZnTe 系，[13] Hg_3Te_3－Ga_2Te_3，[14] Ga_2Te_3－In_2Te_3 [15] についても状態図などが若干報告されている。さらに Goryunova ら[16] は Ⅲ－Ⅴ族と GaSe，GaTe との混晶も調べている。

本章では，GaSe，GaTe の大きな単結晶を得る結晶製作条件について述べ，出来た結晶の結晶性をX線解析によって調べた結果を述べる。

§2—2 GaSe，GaTeの状態図と結晶製作

GaSe の状態図を示した文献が見当らないので，ここでは GaTeだけのものを図2－1[17]に示す。融点 835 °C の層状構造の GaTe（Te の重量％，64.67）と融点 792 °C の ZnS 構造の Ga_2Te_3（Te の重量％，73.3）が室温で安定な結晶として存在しうることはすでに述べた通りである。したがって GaTe を作るには石英アンプルに真空封入した Ga と Te の素材を 835 °C 以上の温度に上げてやる必要がある。GaSe[17]についても GaTe の場合と同様に安定な結晶状態は層状構造の GaSe（融点 960 °± 10 °c，Se の重量％ 53.11）と ZnS 構造の Ga_2Se_3（融点 1020 °C以上，Se の重量％ 62.94）である。したがって GaSe を作るには Ga_2Se_3 が出来るのを防ぐため，GaSe の融点からあまり温度を上げすぎないようにすることが要求される。

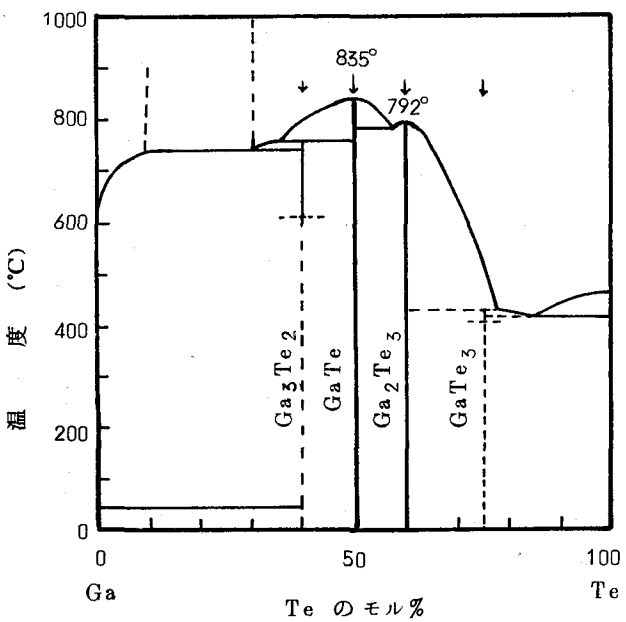

図2－1 Ga—Te の状態図[17]

半導体単結晶の製法[18]にはメルト法，エピタキシャル法など数多いが，それぞれ目的に応じて用いられている。GaSe，GaTe の単結晶製作にはブリッヂマン法[19][20]，トランスポートリアクション法[21]が用いられる。

ここでは大きな結晶を得る必要からブリッヂマン法によって製作した。[22]

GaTe を縦型ブリッヂマン法により製作する場合について述べる。まず市販の 99.999% の Ga と Te を化学当量比で 1 : 1 (Te の重量% 64.67) の割合で混合し，これを充分に洗浄焼出しをした石英アンプル (15 mm ϕ × 10 cm) に 10^{-5} Torr の真空度で真空封入する。この石英アンプルを図 2 － 2 に示すように縦型電気炉に入れ，550 ℃で 24 時間予備加熱する。その後さらに 850 ℃ まで上げて 1 日間反応させたのち，約 5 0 時間かけて 400 ℃ まで，石英アンプルを降下させることによって，温度を下げる。その後は自然冷却するのを待って取り出す。この間の時間と温度の関係を図 2 － 3 に示す。

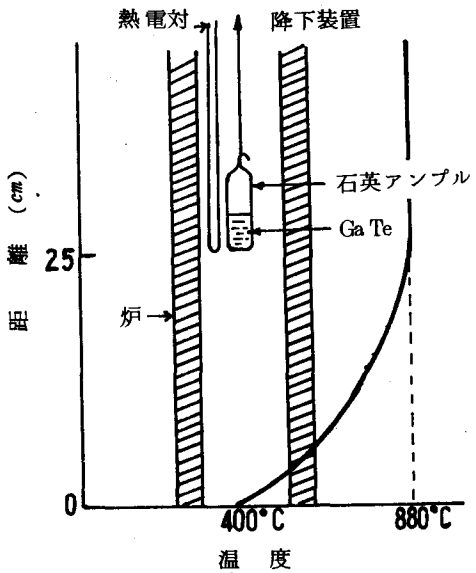

図 2 － 2　垂直ブリッジマン型電気炉と温度分布

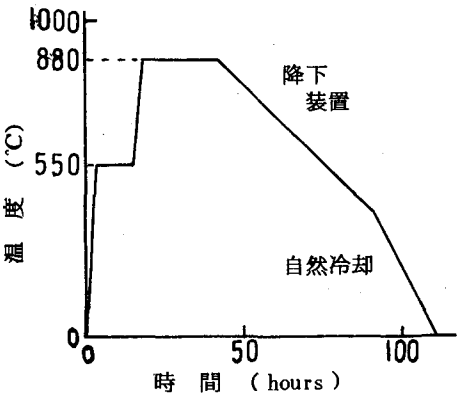

図 2 － 3　結晶製作の温度－時間プロセス

降下装置：石英アンプルを降下することにより温度を下げる。
自然冷却：放置して，温度を下げる。

縦型ブリッヂマン法で結晶を作る場合，他の結晶では図 2 － 4 (a) (b) のように石英アンプルの先端をとがらしたり，くびれをつくったりして成長方向をそろえるための工夫をするが，GaTe，GaSe の場合は (c) のように石英アンプルの先端は平らにした方が大きい結晶を得やすく，尖らすと放射状に成長しやす

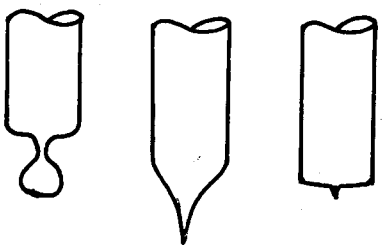

図２－４　垂直炉で単結晶製作のために用いられるアンプルの先端の形状
(a), (b). 一般の場合
(c) 本実験の場合

いという特徴がある。石英アンプルの直径方向が結晶のｃ軸（へき開面に垂直方向）になる。最良の時は全体（15㎜φ×15㎜）がほぼ１個のｇｒａｉｎ となっているものも得られた。

GaSe は主に水平ブリッヂマン法により作った。この場合，封入，温度プロセスは GaTe の時と大体同じで，融点の違うことを考慮して予備加熱を650 ℃で，反応温度は 980 ℃とした。石英アンプルの両端（～10㎝）の温度差は約 30 ℃でアンプルの水平面に対する傾角は約 10 °である。結晶は石英アンプルの一端に，やはりアンプルの直径方向がｃ軸方向になるように成長する。

§２－３　Ｘ線解析と結晶構造

２－２節によって作られた結晶のＸ線ラウエ写真を図２－５と図２－６に示す。図２－５は GaTe の背面反射ラウエ写真であり，図２－６は GaSe の透過ラウエ写真である。GaSe のスポットはほぼ正六角形に並び，結晶構造が六方晶系であることを示しているのに対し，GaTe では六方対称を示さず，単斜晶系[(7)]である。図２－７は GaSe の，図２－８は GaTe のディフラクトメーターによる回折線強度分布である。試料の層状へき開面を回折面として，２θが 100 ° から 10 °までの範囲で調べたところ，層状格子面の１次，２次，３次……と高次の回折パターンが得られた。このディフラクトメーターの結果から，層状面間の平均距離として GaTe では 7.452Å，GaSe では 7.985 Å が得られる。これらより，結晶は単結晶化しているが，ラウエ写真のスポットからもわ

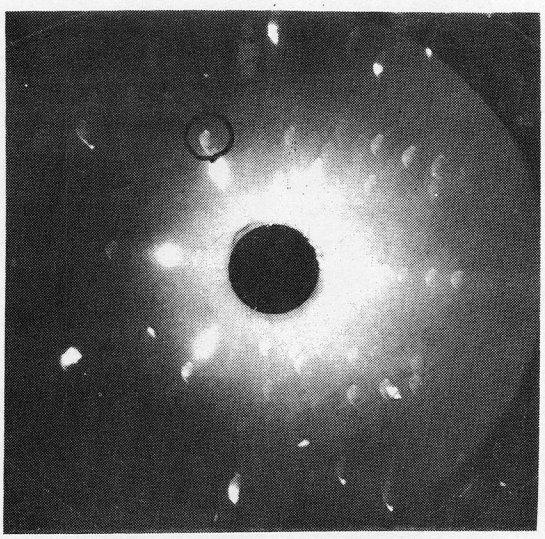

図２－５　GaTe のX線背面反射ラウエ写真

反射面はへき開面

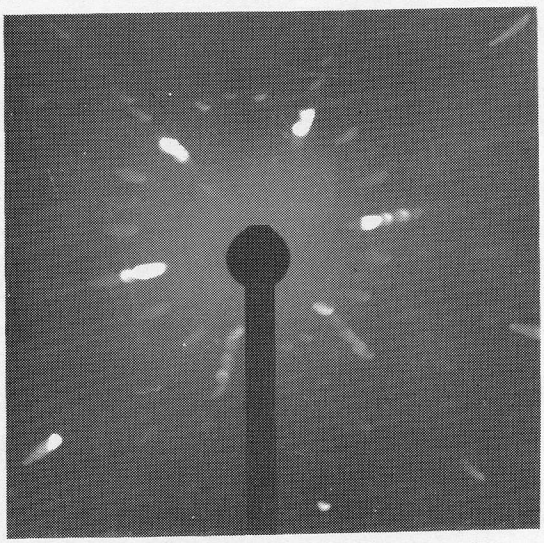

図２－６　GaSe のX線透過ラウエ写真

X線はへき開面に垂直入射

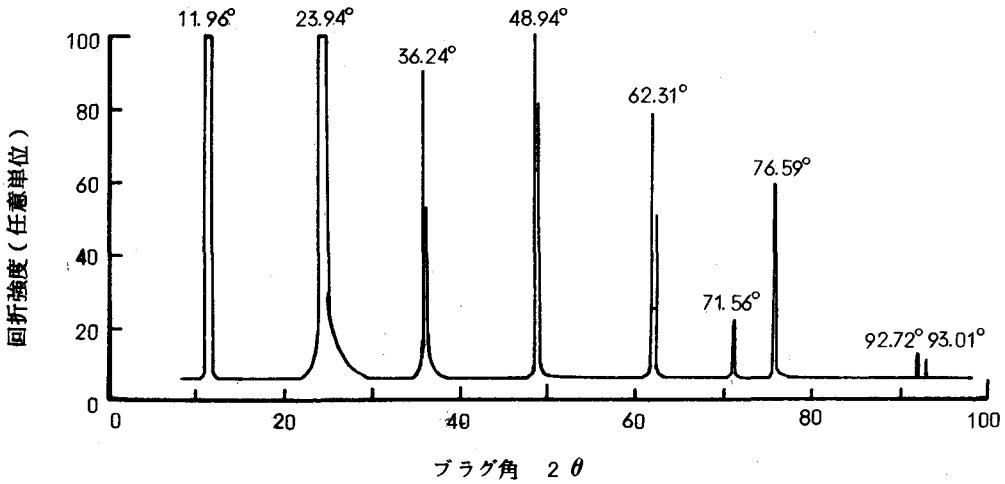

図２－７　GaTe のX線ディフラクトメータによる回折角と回折強度の関係

使用したX線は　Cu－$K\alpha$ 線

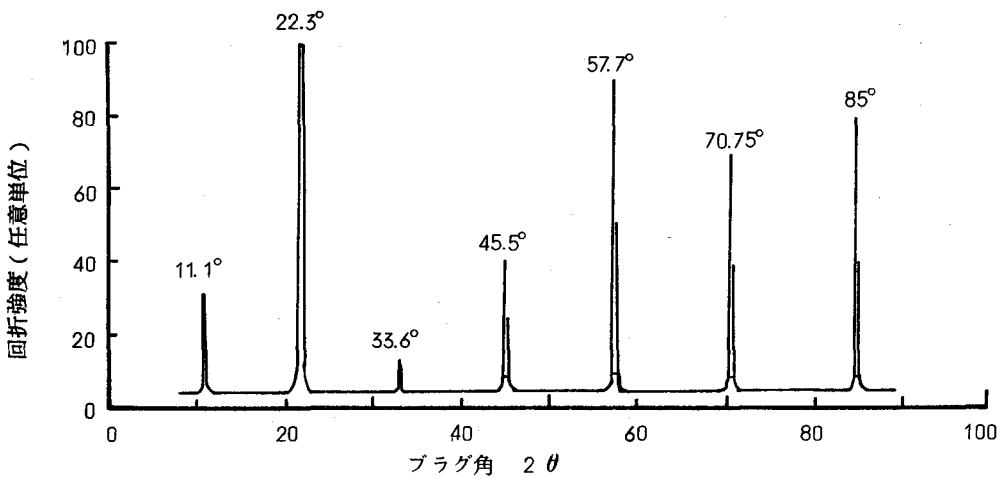

図２－８　GaSe のX線ディフラクトメータによる回折角と回折強度の関係

使用したX線は　Cu－$K\alpha$ 線

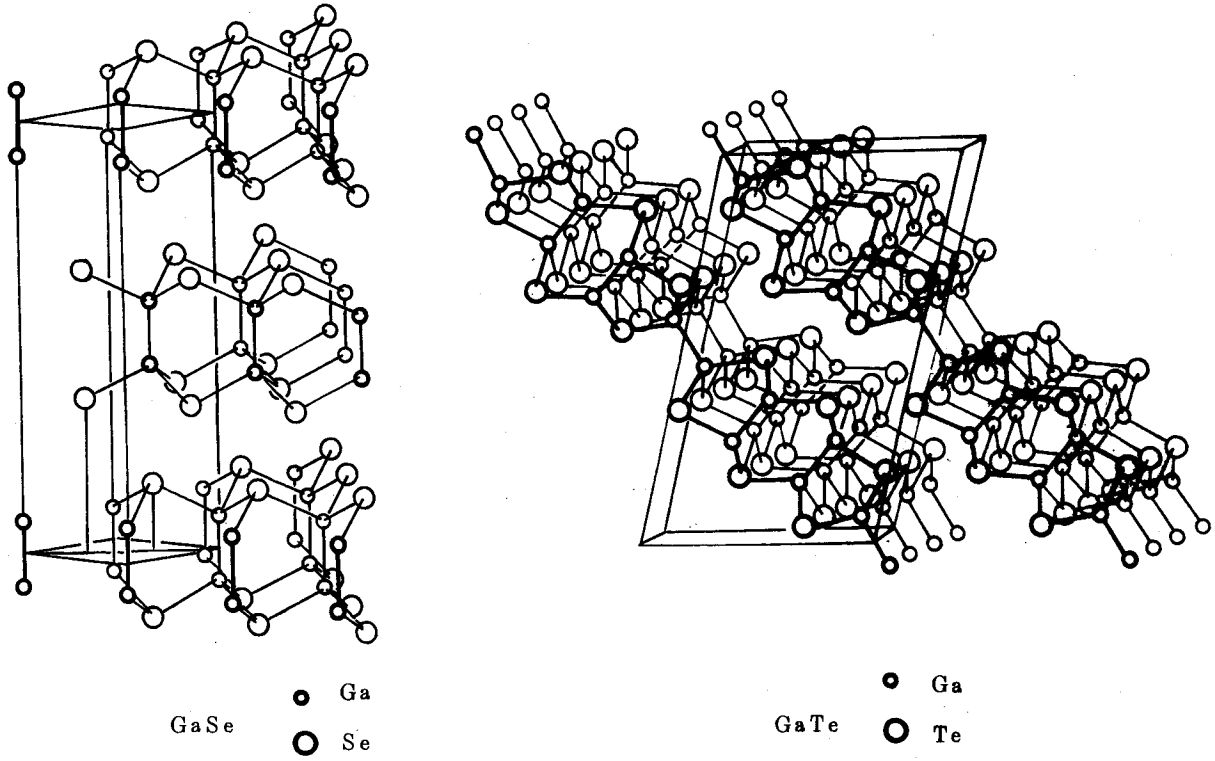

図２－９　　GaSe と GaTe の結晶構造[19]

かるように結晶の層状面に垂直方向に結晶格子の積層欠陥が生じていることが考えられる。図２－９にPearson[23]によるGaTeとβ－GaSeの結晶構造を示す。また原子の並び方をc軸に平行な断面をとってみると図２－１０のようになる。α－GaSe（菱面体晶系）では図２－１１のようになってβ－GaSeとは異なった積層状態である。[23] この層内では結合は強い共有結合である[24]が層間の結合は弱いVan der Waals力による[24]と信じられている。これがまた，積層欠陥を生じ易いことの原因にもなる。GaSeではα，β 構造がたがいに積層不整を生ずることがBasinskiら[12]およびBoelsterliとMooser[25]により確かめられているが，GaTeの積層欠陥について論じた文献は見当らない。層間のVan der Waals力は，そのへき開の様子からGaTeの方がGaSeより強いものと思われる。

また，Ga，Se(Te) の最外殻電子は主量子数を除いて s^2p，s^2p^4 と表わされるからSe(Te)の電子が１個Gaに移りGa(sp^3)Se(s^2p^3)，あるいはGa(sp^3)Te(s^2p^3)となると考えれば，Gaは sp^3 混成軌道を持ち，Se(Te)は s^2 を準閉殻として p^3 軌道を構成し，半導体的性質を持つことが理解される。

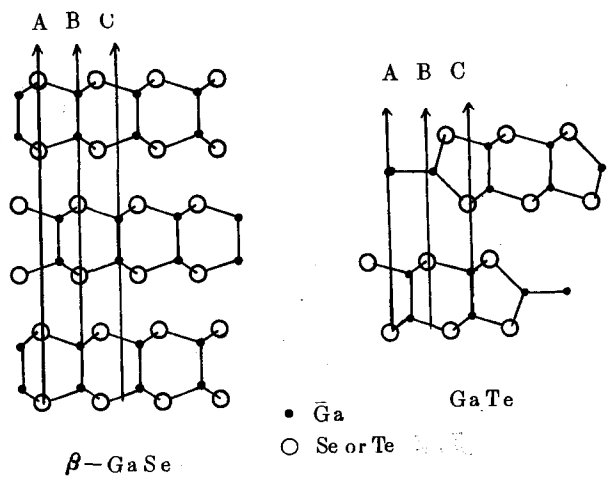

図２－10　β－GaSe（六方晶系）とGaTe（単斜晶系）の積層の状態[19]

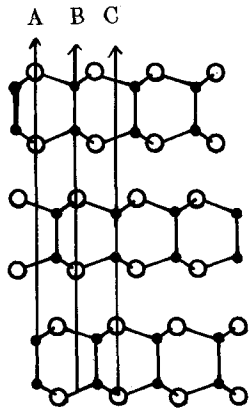

図2－11　α－GaSe（菱面体晶系）の積層の状態[19]

§2－4　結　　言

GaSe，GaTe のブリッヂマン法による結晶製作法について述べ，得られた結晶のX線ラウエ写真とディフラクトメーターによる解析について述べた。単結晶は縦型炉を用いる場合，素材を入れる石英アンプルの先端は平にした方が一様に大きく成長しやすい。GaSe では，Ga_2Se_3 が出来ないよう，温度制御に注意を払う必要がある。また温度降下はなるべくゆっくり（＜15°C/hour）と行うことが望ましい。ラウエ写真から結晶不整を生じていることが予想され，ディフラクトメーターによる回折線ピークの間隔から，層面間隔が求められた。またこれらの結晶構造の特徴について述べた。

第二章 参考文献

(1) W. Klemm and H.U. Vogel: Z. anorgan und allgem Chem. **219** (1934) 45.

(2) I. Hansen and K. Anderko: Structures of Binary alloys Ⅰ－Ⅱ, Moscow (1962).

(3) P. C. Newman, J. C. Brice and H. C. Wright: Phillips Res. Repts. **16** (1961) 41.

(4) H. Hahn and W. Klinger: Z. anorgan und allgem Chem. **259** (1949) 135.

(5) H. Hahn: Angew. chemie **65** (1953) 538.

(6) K. Schubert *et. al*: Naturwissenschaften **41** (1954) 448.

(7) S. A. Semiletov and V. A. Vlasov: Soviet Physics－Crystarography **8** (1964) 704.

(8) J. L. Brebner and E. Mooser: Physics Letters **24 A** (1967) 274.

(9) K. Schubert, E. Dörre. and M. Kluge: Z. Metallkunde **46** (1955) 216.

(10) F. Jellinek and H. Hahn: Z. Naturfors **16** (1961) 713.

(11) N. A. Goryunova and V. Grigoreva: Soviet Physics－Tech. Phys. **1** (1956) 2094.

(12) Z. S. Bassinski, D. B. Dove and E. Mooser: Helv. phys. Acta **34** (1961) 373.

(13) N. A. Goryunova, V. A. Kotavich and V. A. Frank－Kamenetski: Dokl. Akad. Nauk SSSR **103** (1955) 659.

(14) B. Ray, P. M. Spencer and P. A. Younger: J. Phys. D. Appl. Phys. **3** (1970) 37.

(15) K. M. Mushinskaya and V. G. Tyrziv: Soviet Physics--Semiconductors 3 (1970) 825.

(16) N. A. Goryunova, F. P. Kesamanly and D. N. Nasledov: "*Semiconductor and Semimetals*" ed.by R.K.Willardson and A. C. Beer, Academic Press, N. Y. vol. 4 (1968) p. 422.

(17) M.Hansen: "*Constitution of Binary Alloys*" McGraw-Hill, New York, 1965.

(18) 犬塚，高林："半導体材料と単結晶の製造"日刊工業社(1965)。

(19) A. Beck and E. Mooser: Helv. phys. Acta **34** (1961) 370.

(20) R. H. Bube and E. L. Lind: Phys. Rev. **115** (1959) 1159.

(21) R. Fivaz and E. Mooser: Phys. Rev. **163** (1967) 743.

(22) C. Tatsuyama, Y. Watanabe, C. Hamaguchi and J. Nakai: J.Phys. Soc. Japan **29** (1970) 150.

(23) W. B. Pearson: Acta cryst. **17**, 1 (1964) 13.

(24) P. Fielding, G. Fischer and E. Mooser: J. Phys. Chem. Solids **8** (1959) 434.

(25) H. U. Boelsterli and E. Mooser: Helv. phys. Acta **35** (1962) 538.

第　三　章

電気伝導度と移動度

§3－1　序

電気伝導度 σ と Hall係数 R_H を測ると $\mu_H = \sigma R_H$ として Hall移動度が得られる。この移動度の温度依存性からキャリアが結晶内で受けている散乱機構を明らかにすることができる。半導体の散乱機構に関しての最初の重要な研究はSiの多結晶についてPearsonとBardeen[1]によってなされた。さらにDebyeとConwell,[2] Willardson[3]ら，あるいはPearsonとSuhl[4]らによりGe，Siの単結晶について移動度の解析が行われ，$\mu \alpha T^{-n}$ の n が音響型格子振動[5]から予想される1.5より大きい理由として，光学型の格子振動がキャリアの散乱に寄与しているものと考えられるようになった。

Ⅲ－Ⅴ，Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体になるとGe，Siでは考えられなかった極性光学型の格子振動[6]がキャリアの散乱を支配するようになる。またⅡ－Ⅵ族では圧電散乱[7]も効いてくる。

等極性光学型の格子振動による散乱に対しては $\mu \alpha T^{-2.5}$ となるのに対し，極性光学型の場合は $\mu \alpha (\theta_D/T)^{-1/2}\{\exp(\theta_D/T)-1\}$ となる。

ここに θ_D はDebyeの特性温度である。このようにキャリアの散乱には結晶構造が敏感に反映する。

本章ではGaSe，GaTe のキャリアの散乱機構およびGaSeの電気伝導度の異方性について検討する。GaSe，GaTeの電気伝導度およびHall係数が測定された最初の報告はおそらくFieldingら[8]によるものと思われる。しかしこの実験はGaTeの伝導を n 型であるとするなど充分なものではなかった。

1962年，FischrとBrebner[9]はGaTe，GaSeの電気的特性を測定し，150°K以上の温度領域での散乱機構は音響型格子振動による散乱であるとした。1967年になってFivazとMooser[10]は n 型，p 型のGaSeの移動度を測

定し，それらがいずれも 200°K 以上の温度範囲で $\mu\alpha T^{-2.1}$ の温度依存性を持つとした。そしてこの原因をホモ極性光学型 (*homo polar optical mode*) 格子振動による散乱であるとして，そのフオノンエネルギーを 40 meVと 求めた。一方 Ismailovら[11]も GaSe の Hall係数を測定し，200°K 以上の温度で $\mu\alpha T^{-1.6}$ となることから，散乱は音響型格子振動によるものであるとしている。

以上はいずれも電流を層に平行方向に流したものであって，層に垂直方向での電気伝導度，移動度の測定はきわめて少ない。電気的特性の異方性を考えるにあたってこのことはまことに不充分である。

GaSe，GaTe の層に垂直方向での電気伝導度の電界依存性を測定したものに Abdullaevら[12][13] の報告がある。彼等はこれを Poole-Frenkel 効果[14] によるとしている。その根拠として，誘電率の値が5になることを上げているが，Poole-Frenkel の式では彼等の実験結果からは20になるはずで，単なる Poole-Frenkel 効果とするのは誤まりであると思われる。著者も伝導度の電界依存性を測定したが，anomalous Poole－Frenkel 効果とするのが妥当と考えられる。

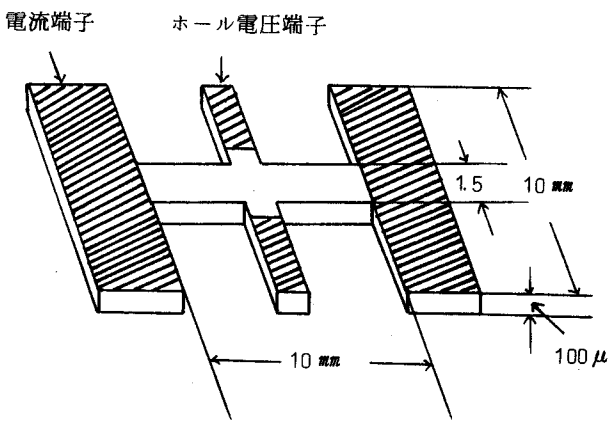

図３－１　比抵抗，Hall 効果を測定するための試料の形状

§３－２　実験方法

比抵抗と Hall係数の測定に用いた試料の形状は図３－１に示すようなものである。電極はまず

Znを真空蒸着し，さらにその上にPtを電子ビームで蒸着し，水素ガス雰囲気中で430℃で数分間熱処理したものを用いた。Ptを蒸着するのはZnが熱処理の時，丸くなってかたまってしまうのを防ぐためである。測定温度領域で電圧－電流特性はほぼオーミックであった。

この試料を図３－２に示すような液体ヘリウム用熱伝導型クライオスタット（東理社製）に入れる。

試料は低温接着材（7031, INSULATING VARNISH AND ADHESIVE －GE）を用いて，試料ホルダーにはりつけた。図において，ニードルバルブを閉じて液体窒素タンクに液体窒素を投入すると，室温から～100°Kまでほぼ10時間かかってゆっくり冷却する。測定は，連続的に冷却していく途中，適当な温度で行なった。さらに液体窒素温度まで試料を冷却したい時は液体ヘリウム用タンクに液体窒素を入れて，ニードルバルブを開く。測定装置のブロックダイヤグラムを図３－３に示す。

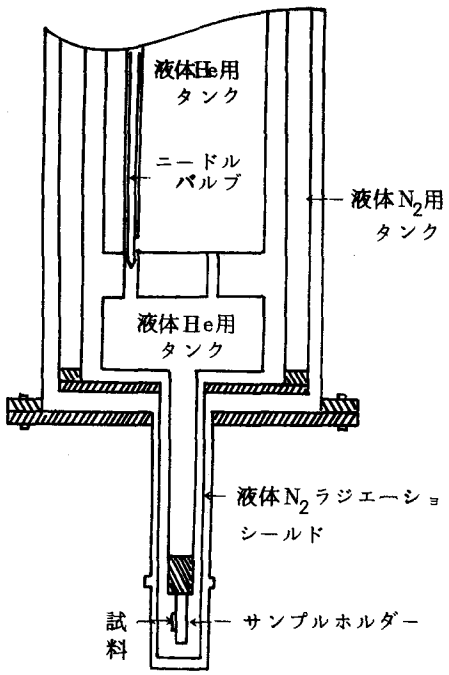

図３－２　比抵抗，Hall 効果測定用クライオスタットの構造

ホール端子の位置非対称による不平衡電圧は平衡用の電池によりバランスを取った。電流は試料の層状のへき開面に平行に流し，磁界は～2000 ガウスでへき開面に垂直に印加し，磁場を反転させて両方向でのHall 出力電圧の平均値をもってHall電圧とした。Hall 電圧測定には振動容量型微少電圧計（

TAKEDA RIKEN TR － 84 B ）を用いた。

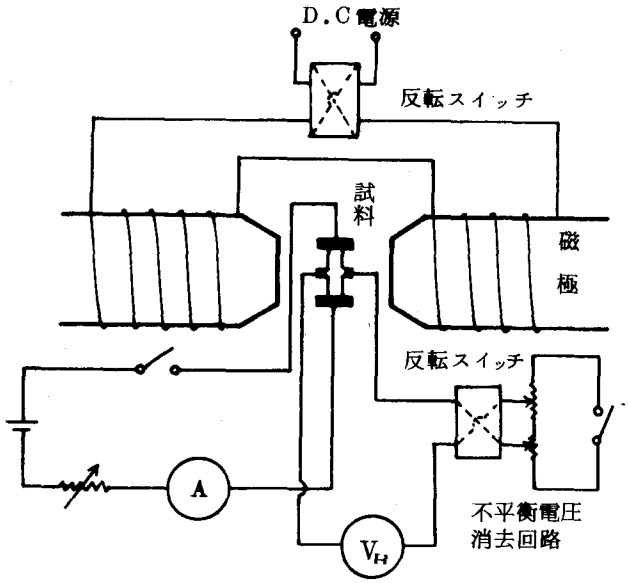

図３－３　Hall係数，比抵抗測定回路

§３－３　比抵抗，Hall係数，キャリア濃度[16][17]

GaTeの比抵抗，Hall係数を図３－４に，GaSeの比抵抗，Hall係数を図３－５にそれぞれ代表的な試料２個づつについて測定した結果を示す。Hall係数 R_H は全測定温度領域ですべて正で結晶は常に p 型伝導を示した。図３－６はキャリア濃度 p を

$$p = A \frac{1}{e R_H} \qquad (3-1)$$

によって計算したホール濃度の温度依存性を表わしている。

（３－１）式で e は自由電子の電荷量，A はHall移動度 μ_H とドリフト移動度 μ_D の比 μ_H/μ_D であるが，ここでは $A=1$ と仮定した。

キャリア濃度の温度依存性から，アクセプタレベルのエネルギーを計算する

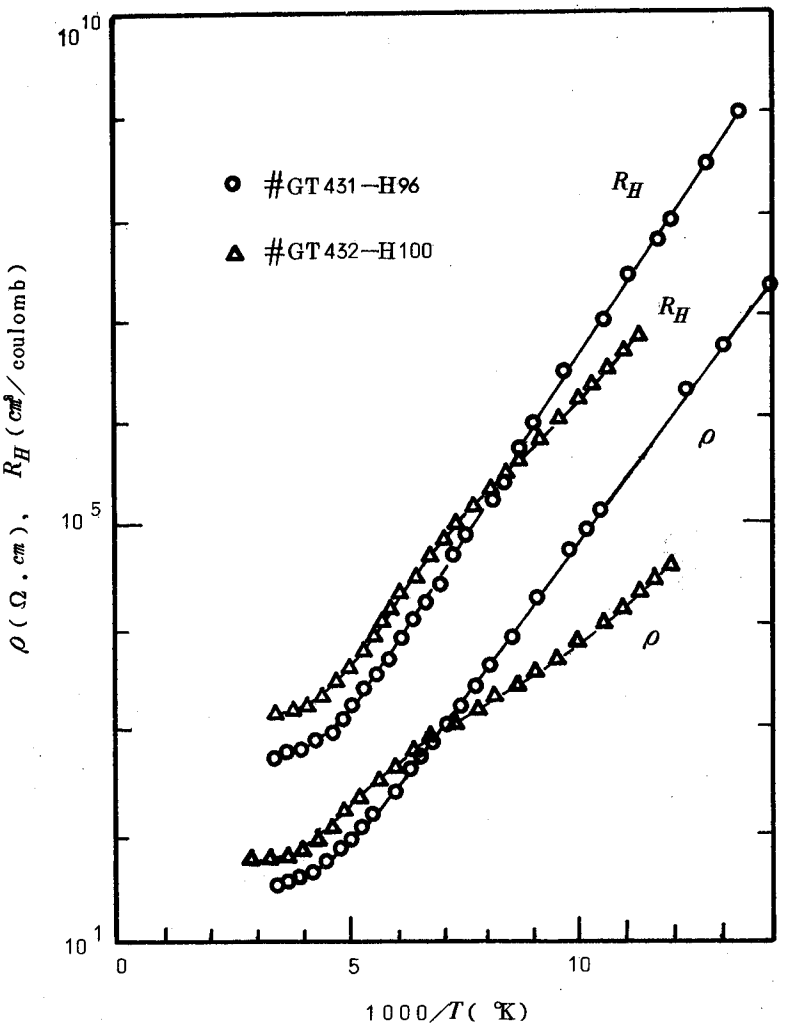

図3－4　GaTe　の比抵抗，Hall係数

ρ　：　比抵抗

R_H　：　Hall係数

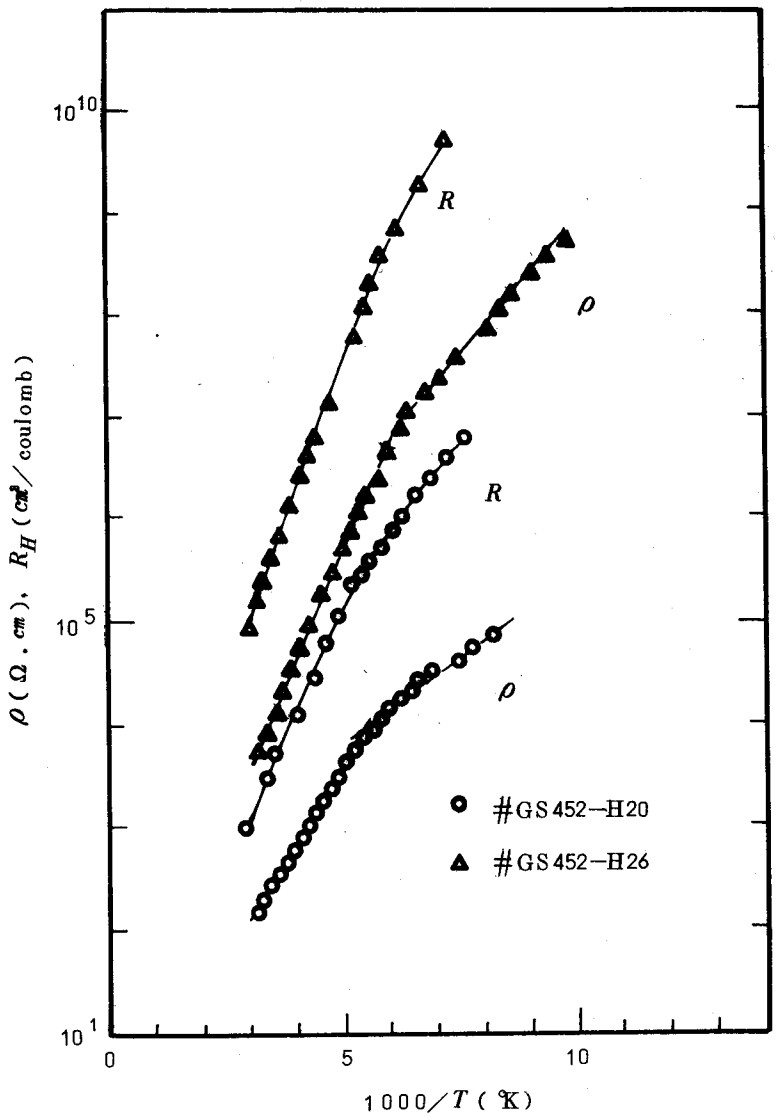

図３－５　GaSe の比抵抗と Hall 係数

ρ ： 比抵抗

R_H ： Hall 係数

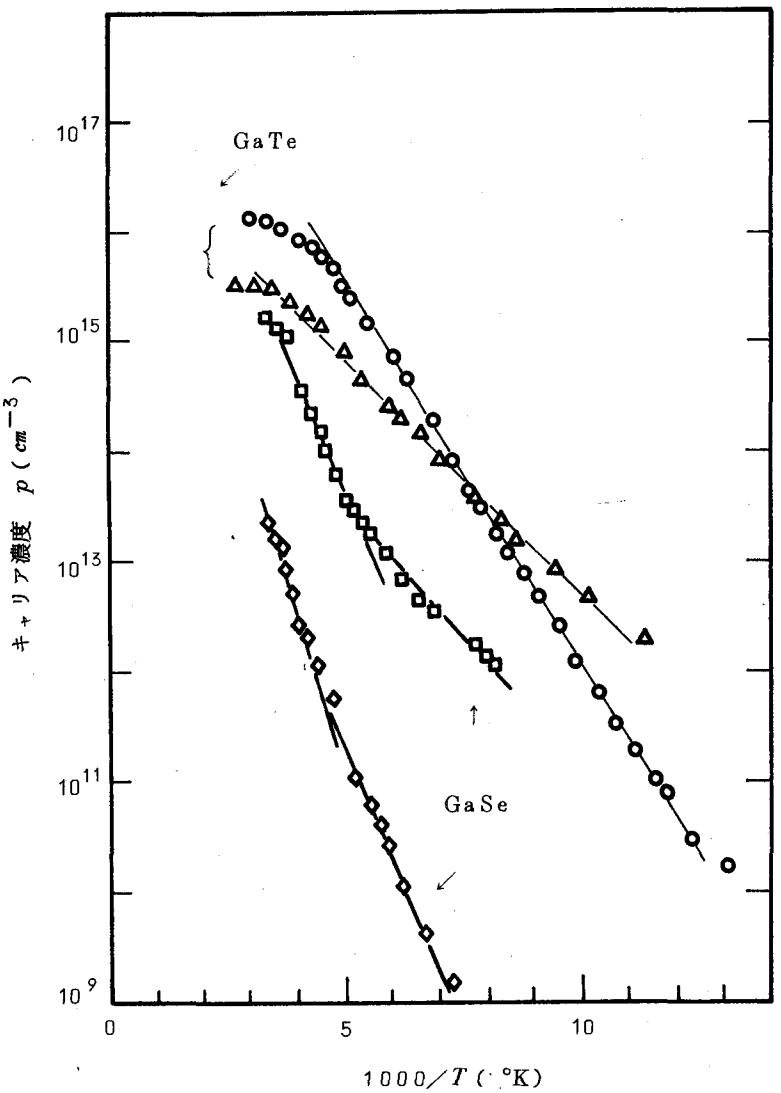

図３－６　GaSe、GaTeのキャリア（ホール）濃度の温度依存性

GaTe　○ #GT431－H 96
　　△ #GT432－H100

GaSe　□ #GS452－H 20
　　◇ #GS452－H 26

ことができる。価電子帯の有効状態密度 N_V を温度によらず一定と仮定すればキャリア濃度 p は

$$p = p_o \exp\left(-\frac{\triangle E}{kT}\right) \qquad (3-2)$$

ここに

$\triangle E$ ；価電子帯の頂上よりはかったアクセプタレベルのエネルギー

k ；ボルツマン定数

T ；絶対温度

と表わせるから，図3－6よりGaTeでは$\triangle E = 0.13$ eV(#GT 431－H96) 0.083 eV(#GT432－H10.0)となる。

GaSeは200°K付近で折れ曲がりを示し，1つの試料について2つのアクセプタレベルが存在しているものと思われる。この値は高温側($T > 200$°K)から0.29 eV(#GS 452－H26)と0.20 eV(#GS 452－H 20)，低温側($T < 200$°K)から0.19 eV(#GS 452－H26)と0.095 eV(#GS 452－H20)という値が2つの試料について得られる。FivazとMooser[10]はGaSeで$T > 200$°Kにおいて，0.3 eV，Znをドープすると0.16 eVになると報告している。また，Ismailovら[11]は0.05 eV，0.14～0.24 eVの間になるといっている。このように報告者によって値は異なるが，その条件をはっきり抑えた報告はなく，明確なことはいえない。

ここで，伝導の型について考察してみる。n型のGaSeはFivazとMooser[10]によれば，Geを多量にドープするか，あるいは何もドープしないでも長時間(400時間以上)かけて気相成長させた時に得られている。n型の結晶が得られたという報告はこの1例のみであり，通常の方法で成長させた時はGaSe，GaTeとも常にp型である。考えられることは組成の平衡からのずれで，空格子点あるいは格子間原子の存在[18][19]であろう。二つあるいは数種の蒸気圧の異なる素材よりなる化合物半導体(特にII－VI族)がいずれか一方の伝導の型しか示さないことはよく知られている。

これに不純物をドープしても自己補償作用(self－compensation)[20]～[23]

によって反対の型の伝導を示すことができない。空格子点および格子間原子のうち，一般に陰イオンの空格子点ができた時，あるいは陽イオンが格子間原子として入りこんだ時には禁制帯内にドナーを形成し，陽イオンの空格子点ができた時と陰イオンが格子間原子になった時，アクセプタを形成する。

たとえば，ZnTe[24]のZn空格子点は2個の正孔をとらえて中性になり，これが熱的に励起されてp型伝導を示す。またCdS[25]ではCdが最後まで格子間原子として残り，n型のものを生ずると考えられている。

GaとSe，Teの蒸気圧を温度の関数として，図3－7[26]に示す。これから空格子点を生ずるとすればSeまたはTeであろうと考えられる。しかし，上記の考え方よりすればSeまたはTeの空格子点はn型として作用するはずであり，したがって空格子点がp型の根拠であるとすることはできない。これらが格子間原子として入るならばp型伝導を示す。Se，Teの原子半径はGaの原子半径より小さい[27]からこの可能性はある。ところでMandelら[27]は主にII－VI族化合物半導体の自己補償作用

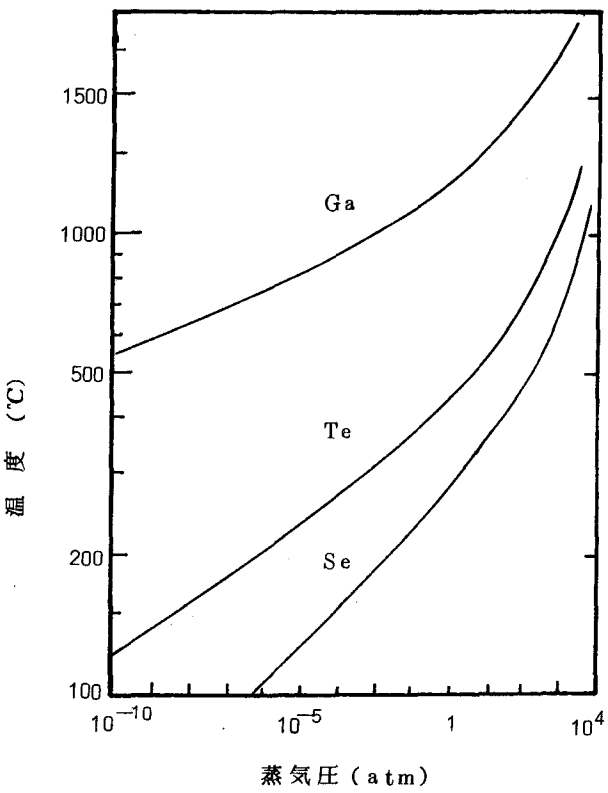

図3－7　Ga，Se，Teの蒸気圧の温度依存性[26]

について研究し，完全な自己補償作用がおこるには，空格子点あるいは格子間原子の第１イオン化レベルとともに，第２イオン化レベルが決定的な要因であることを示した。これはMをⅡ族原子，NをⅥ族原子とする時，MN化合物のそれぞれの原子半径R_M，R_Nで関係づけられ，

$1.06 \leqq R_M/R_N \leqq 1.12$ の時，n型，p型とも可能であるが

$R_M/R_N < 1.06$ の時はp型のみ

$R_M/R_N > 1.12$ の時はn型のみ

しか得られない。たとえばZnTeは$R_M/R_N = 0.99$であるのでp型しか得られず，CdSでは$R_M/R_N = 1.42$であるのでn型のみということになる。これに対し，CdTeでは$R_M/R_N = 1.12$となってn型もp型も得られることになる。これは実験事実とも一致している。同じことがGaSe，GaTeでもいえるとすれば，GaSeではGa，Seのそれぞれの原子半径[27]は1.26，1.14 Åであるから$R_M/R_N = 0.96$であり，GaTeではTeの原子半径[27]が1.32 Åであるから$R_M/R_N = 0.96$となる。これからするとGaSeではn型，p型ともに得られるはずで，GaTeではp型のみということになる。先にも触れたように，FivasとMooser[10]は長時間かけて結晶をつくった時，n型のGaSeを得ている。したがってGaSeではn型，p型とも実際に得られているということができる。しかしGaSeについても，GaTeについても種々の不純物をドープして自己補償作用を調べたり，Se，Teの蒸気中で熱処理して蒸気圧とキャリア濃度，伝導度の関係などをもっと詳しく測定することが望まれる。

§３—４　移動度と散乱機構

GaSeとGaTeの移動度の温度依存性をそれぞれ図３－８と図３－９に示す。ここに移動度μ_Hは図３－４，図３－５のHall係数R_Hと比抵抗ρより

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \qquad (3-3)$$

として求めたHall移動度を表わす。測定温度範囲はおよそ100°K～300°Kであるが，この範囲ではキャリアはだいたい単一の散乱機構に支配されている

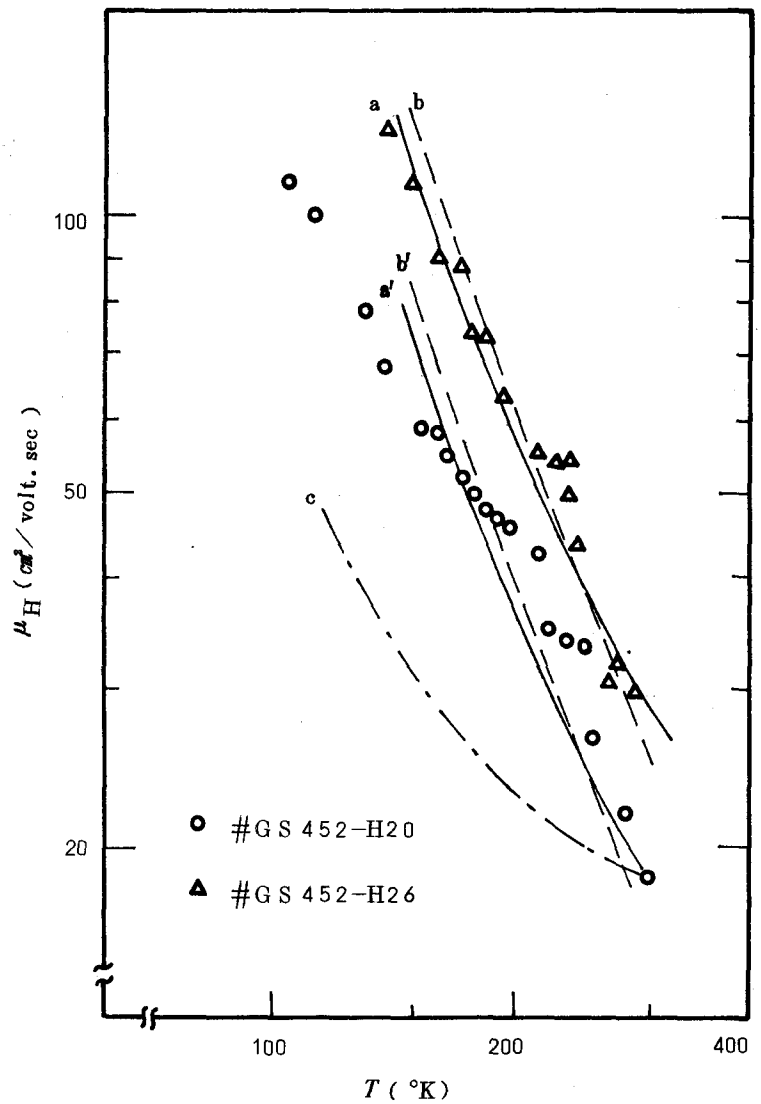

図３－８　GaSe のHall 移動度μ_Hの温度依存性

a，a′ は(I)型のホモ極性光学型

（本文（3−12），（3−12′）式），$\hbar\omega/k$=341(°K)

b，b′ は(II)型のホモ極性光学型

（本文（3−13），（3−13′）式），$\hbar\omega/k$=441(°K)

c　は　2次元極性光学型

（本文（3−14）式），$\hbar\omega/k$=364(°K)

による計算値を示す。

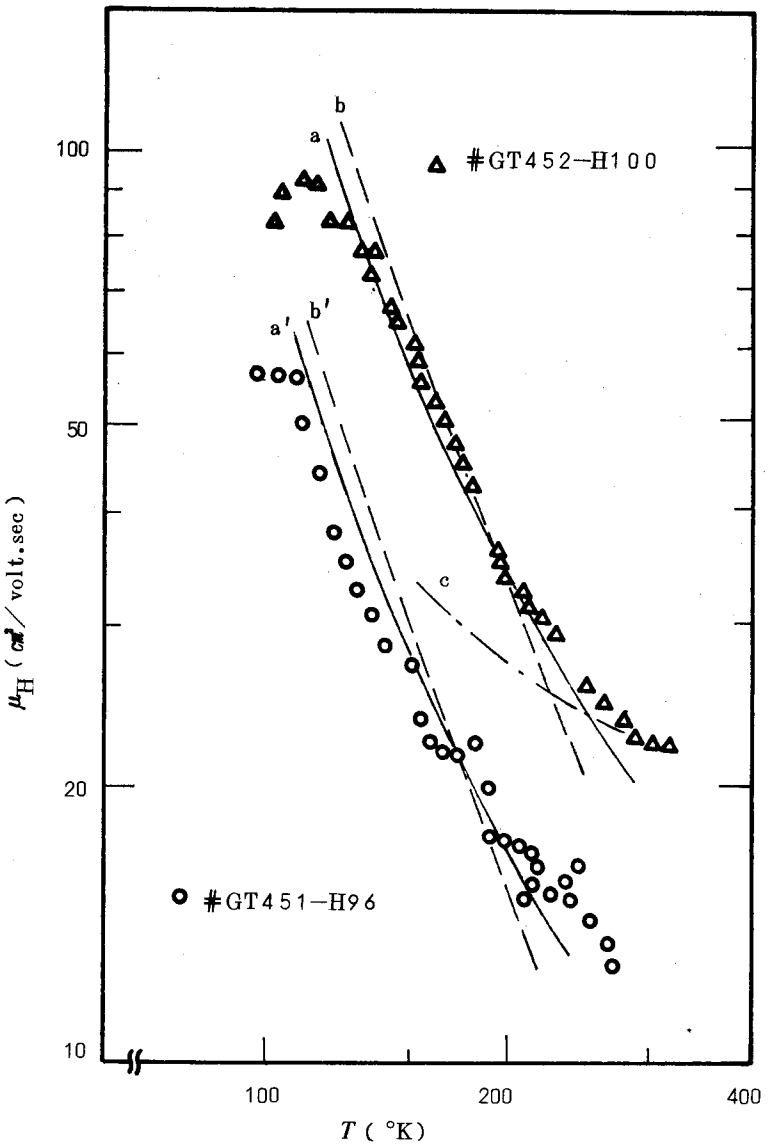

図３－９　GaTeのHall移動度μ_Hの温度依存性

a、a′ は(I)型のホモ極性光学型
（本文（3−15），（3−15′）式），$\hbar\omega/k$=264(°K)

b，b′ は(II)型のホモ極性光学型
（本文（3−16），（3−16′）式），$\hbar\omega/k$=342(°K)

c　は　2次元極性光学型
（本文（3−17）式），$\hbar\omega/k$=283(°K)

による計算値を示す。

ことが予想される。

Wright と Mooradian[28] によれば GaSeのへき開層に垂直方向（ c 軸方向）の格子振動にはホモ極性光学型（ *homo polar optical mode* ）といわれる２つの型の格子振動が存在する。図２－１０においてGaSeの層に垂直方向の原子の並びは，Se－Ga－Ga－Se，Se－Ga－Ga－Se，…… というようになっているが，ホモ極性光学型振動とは図３－１０(I)のように相隣なるSeとGaの一組の原子が同相で振動するもの，および(II)のように反対位相で振動するものである。この振動は本質的には極性光学型であるが，層の境界面を鏡面として隣り合う基本層の原子はたがいに鏡映の関係にあり，重心の位置は変位しない。したがって事実上原子変位による双極子は形成されず，層の厚みが変調されることになる。このためこの振動では変形ポテンシャルがキャリアの散乱に寄与することになる。

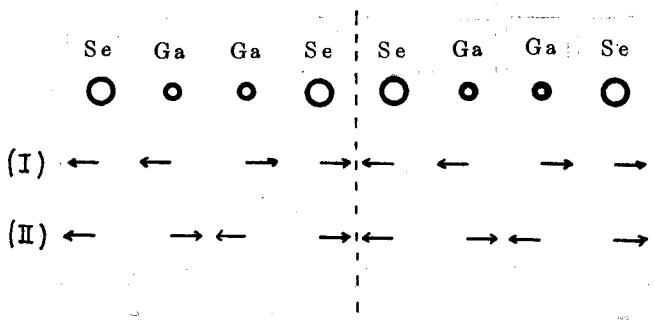

図３－１０ GaSe の格子振動（*homo polar optical mode*）[10]

(I) では基本層内のGaとSeが同相で振動し，
(II) では反対位相で振動する。

この格子振動のフオノンエネルギーは，(II)型に対してはWrightとMooradian[28]のGaSeのラマン散乱の実験から38 meV，また(I)型に対してはLeung[29]の赤外反射の実験から29.4 meVである。(II)型のフオノンエネルギーが(I)型のフオノンエネルギーより大きいのは，(I)型ではGaとGaの間隔が変わり，(II)型ではGaとSeの間隔が変わるが，Ga－Gaの結合よりGa－Seの結合の方が強いことによる。[10] キャリアがへき開層に平行方向に動くとき，このようなホモ極性光学型格子振動による散乱に対して，移動度はFivazとMooser[10]によれば

$$\mu = \frac{9}{g^2 \hbar\omega} \quad \frac{m}{m_x} \quad (e^{\hbar\omega/kT} - 1) \qquad (3-4)$$

ここに

g ；カップリング定数

m ；自由電子の質量

m_x ；キャリアの有効質量

$\hbar\omega$ ；格子振動のフオノンエネルギー

と表わされる。

また，層間の結合力が弱いことを考慮すれば．層に平行方向の振動は2次元的であると考えられるが，2次元極性光学型格子振動による場合の移動度はやはりFivazとMooser[10]によると

$$\mu = \frac{e}{m_x \omega} \quad \frac{1}{2\pi r} \quad \frac{kT/\hbar\omega}{1+(\frac{1}{2})!(kT/\hbar\omega)^{1/2}} \quad (e^{\hbar\omega/kT} - 1) \qquad (3-5)$$

ここに

r ；カップリング定数

$(\frac{1}{2})! = \Gamma(1+\frac{1}{2}) = 0.886$

となる。2次元音響型格子振動では

$$\mu \alpha \frac{1}{T} \qquad (3-6)$$

になる。[10]

測定の温度領域が $kT > \hbar\omega$ と高い場合には，（３－４），（３－５）式を $T = T_0$ で展開すれば近似的に（３－４）式は

$$\mu = \mu_0 \left(T/T_0 \right)^{-n} \qquad (3-7)$$

$$n = \frac{(\hbar\omega/kT_0)\exp(\hbar\omega/kT_0)}{\exp(\hbar\omega/kT_0)-1} \qquad (3-8)$$

となり（３－５）式は

$$\mu = \mu_0 \left(T/T_0 \right)^{-n} \qquad (3-9)$$

$$n = \frac{(\hbar\omega/kT_0)\exp(\hbar\omega/kT_0)}{\exp(\hbar\omega/kT_0)-1} - 1 \qquad (3-10)$$

となる。彼等は300°Kから700°Kの範囲でのGaSeの移動度の温度依存性は（３－７）式に従い，またこの時 $n = 2.1$ となることから（３－８）式より $\hbar\omega = 40$ meV と求め，これからキャリアの散乱はⅢ型のホモ極性光学型格子振動によるものであるとしている。

著者の実験結果がこのような格子振動のうちのどの型によっているか検討してみる。ただし，２次元音響型では（３－６）式から $\mu \propto T^{-1}$ であるが，これが不適当であることは明らかである。

また，測定温度領域は100°K～300°Kであり，$kT < \hbar\omega$ であるから，ホモ極性光学型には（３－４）式を，２次元極性光学型には（３－５）式を用いる方が妥当であると考えられる。

まずGaSeについて考える。散乱に寄与する格子振動のフオノンエネルギーとしては，ホモ極性光学型の場合，Ⅰ型の時はLeungら[29]が赤外反射より $E \parallel c$（層に垂直方向）に対して求めた29.4 meV（角振動数 $\omega = 237\ cm^{-1}$，温度 $T = 341$°K に相当）を，またⅢ型の時はWrightとMooradian[28]による38 meV（同じく $\omega = 306\ cm^{-1}$，$T = 441$°K）を用いる。また２次元極性光学型に対しては次のように定める。すなわちLeungら[29]によれば $E \perp c$（層に平行方向）の時のレストシュトラール振動数 ω_T，高周波誘電率 ε_∞，低周波誘電率 ε_0 はそれぞれ230.7 cm^{-1}，7.3および10.6である。これからライデン・

ザックス・ラーラーの関係[60]

$$\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty} = \frac{\omega_l^2}{\omega_T^2} \qquad (3-11)$$

より $\omega_l = 254\ cm^{-1}$ となる。これはエネルギーで 31.4 meV，温度では 364°K に相当する。したがって（3－4）式では $\hbar\omega/k = 341$ または 441，（3－5）式では $\hbar\omega/k = 364$ を用いる。このような値を用いて，温度 T に対して移動度を計算した結果が図3－8の a，a'，b，b'，c であり，それぞれ

$$a\ ;\ \mu = 26.8\left[\exp\left(\frac{341}{T}\right)-1\right] \qquad (3-12)$$

$$a'\ ;\ \mu = 8.6\left[\exp\left(\frac{341}{T}\right)-1\right] \qquad (3-12')$$

$$b\ ;\ \mu = 6.6\left[\exp\left(\frac{441}{T}\right)-1\right] \qquad (3-13)$$

$$b'\ ;\ \mu = 5.0\left[\exp\left(\frac{441}{T}\right)-1\right] \qquad (3-13')$$

$$c\ ;\ \mu = 18.7\ \frac{\frac{T}{364}}{1+0.886\left(\frac{364}{T}\right)^{1/2}}\left[\exp\left(\frac{364}{T}\right)-1\right] \qquad (3-14)$$

を表わす。すなわち，a，a'，は(I)型のホモ極性光学型による場合であり，b，b'，は(II)型のホモ極性光学型，c は2次元極性光学型格子振動による場合である。ここで式にかかる係数としては実験値に近い計算値を与えるように選んである。c は明らかに不適当である。a，a'および b，b' では a，a' の方が，b，b' より実験値に近い温度依存性を与えている。したがって GaSe の c 軸に垂直方向（へき開層に平行方向）の移動度は(I)型のホモ極性光学型格子振動による散乱によって支配されていると考えられる。Fivaz と Mooser[10] は(II)型であるとしているが，これは彼等の測定温度領域が 300°K から 700°K と高いことによるものと思われる。

次に GaTe についても同じように考えてみる。しかし，GaTe の格子振動のフオノンエネルギーを求めた報告がないので，GaS，GaSe，GaTe の禁制帯

幅の変化の割合と，各々の対応するフオノンエネルギーの変化の割合が比例していると仮定して求めることにする。GaSe の $E \perp c$ の時のレストシュトラール振動数 ω_T は先にも述べたように 230.7 cm^{-1} である。一方 GaS の ω_T は 310 cm^{-1} [61]である。また GaS [62], GaSe，GaTe の 300°K における禁制帯幅エネルギーはそれぞれ 2.58 eV，2.045 eV，1.695 eV である。これから GaTe の ω_T は 179 cm^{-1}と計算される。ここでさらに GaTe の $\varepsilon_0/\varepsilon_\infty$ の値が GaSe の場合と等しいと仮定すれば GaTeの ω_l は 197 cm^{-1} となる。したがって2次元極性光学型格子振動のフオノンエネルギーは 24.4meV，温度にして $\hbar\omega/k = 283$°K となる。また(I)型および(III)型のホモ極性光学型に対してはそれぞれ 22.8meV ($\omega = 184\ cm^{-1}$，$\hbar\omega/k = 264$°K)，29.5meV ($\omega = 238\ cm^{-1}$，$\hbar\omega/k = 342$°K) が得られる。これらの値を用いて計算した結果が図3－9の a，a'，b，b'，c であり，

それぞれ

$$a\ ;\ \mu = 11.9\left[\exp\left(\frac{264}{T}\right)-1\right] \qquad (3-15)$$

$$a'\ ;\ \mu = 6.6\left[\exp\left(\frac{264}{T}\right)-1\right] \qquad (3-15')$$

$$b\ ;\ \mu = 7.2\left[\exp\left(\frac{342}{T}\right)-1\right] \qquad (3-16)$$

$$b'\ ;\ \mu = 3.5\left[\exp\left(\frac{342}{T}\right)-1\right] \qquad (3-16')$$

$$c\ ;\ \mu = 24.7\ \frac{\frac{T}{283}}{1+0.886\left(\frac{283}{T}\right)^{1/2}}\left[\exp\left(\frac{283}{T}\right)-1\right] \qquad (3-17)$$

を表わす。a，a'はやはり(I)型のホモ極性光学型，b，b'は(III)型のホモ極性光学型，cは2次元極性光学型格子振動による場合である。各々の式の係数は，計算値が実験値になるべく近くなるように選んである。この場合にも c は不適当であり，a，a' の方が b，b' より実験値に近い温度依存性を与えている。

すなわち，GaTe の移動度も(I)型のホモ極性光学型格子振動による散乱が支配的であると考えられる。

§3－5　GaSeの電気伝導の異方性[17]

GaSe，GaTe の電気伝導の異方性について特に注目して行った実験の報告された例は見当らない。ここでは GaSeの比抵抗の異方性と，電気伝導度の電界依存性について述べる。結晶の c 軸方向（へき開層に垂直方向）の比抵抗を測定するための試料の形状は図3－11に示すようなものである。電極は Hall効果測定の時と同じように Zn と Pt を蒸着して熱処理した。また図に示すように表面の漏洩電流の影響を除くため，周囲にも Zn と Pt を同時に蒸着してガードリングをつけた。c 軸に垂直方向（へき開層に平行方向）の場合の試料は矩形で 5×1.5×0.1 mm（電極間隔 1.5 mm，厚さ 0.1 mm）である。

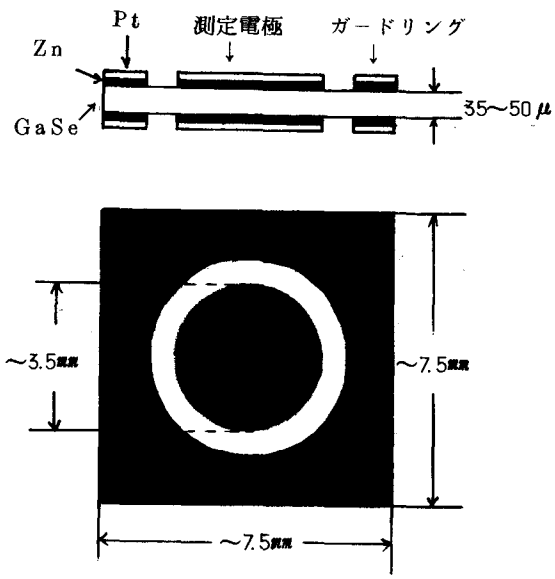

図3－11　c 軸方向の伝導度を測定するための試料の形状

このような試料を用いて測定した結果を図 3－12 に示す。測定電圧は両方向とも 1.5 V $D.C$ であり，c 軸に垂直方向の時は 15V/cm，平行方向の時は 300 V/cm で測定したこ

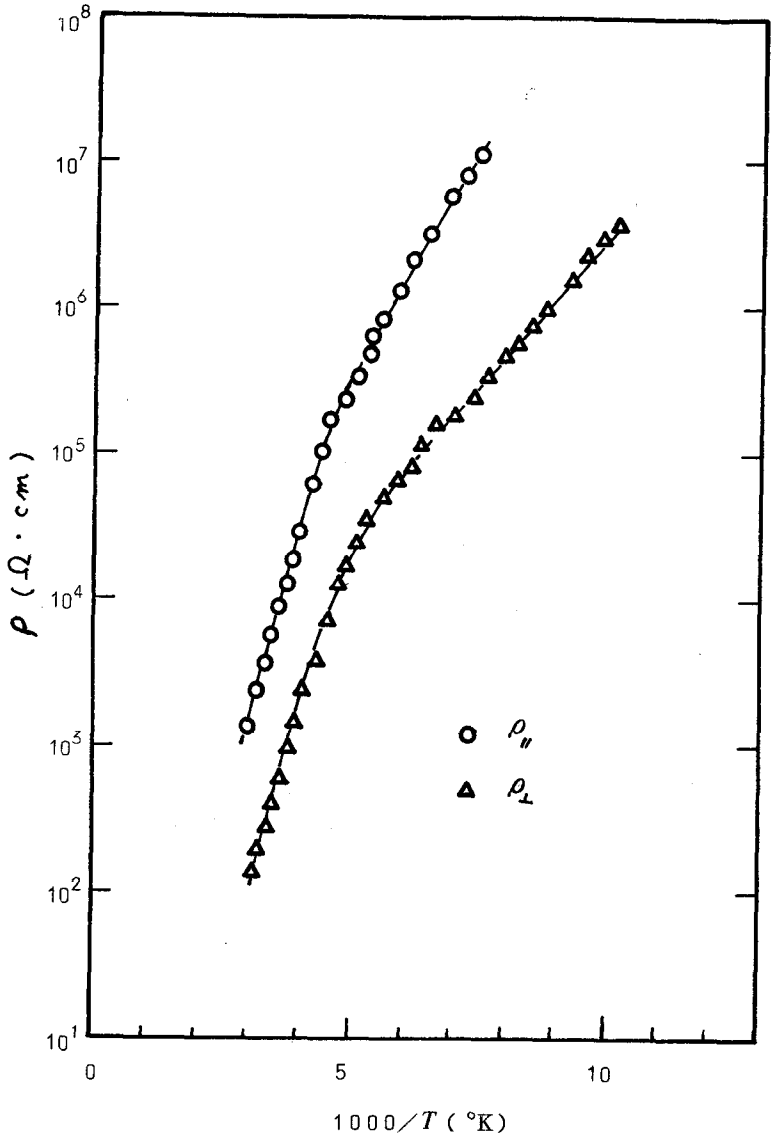

図３－12　GaSe の比抵抗の異方性

$\rho_{//}$ ： c軸方向の比抵抗

$\rho_{\perp}$ ： c軸に垂直方向の比抵抗

とになる。図からわかるように，c 軸に平行方向の比抵抗 $\rho_{//}$ と垂直方向の比抵抗 $\rho_{\perp}$ の比 $\rho_{//}/\rho_{\perp}$ の値はほぼ 10～50 であり，この比は低温になる程大きい。公配は高温側でほとんど等しく，低温側でわずか異なっている。

次に c 軸に平行方向と垂直方向の電気伝導度の電界依存性について述べる。測定回路は図３－13 に示してあるが，ジュール熱による試料の温度上昇を防ぐため，パルス幅 15 μ sec，繰り返し周波数 40Hz のパルス（HP－112A）を用い，印加電圧，電流ともシンクロスコープで観測し，V－I 特性を写真にとった。電圧は 50 V まで印加出来る。試料にかかる電界はこの電圧で制限されるので，c 軸に平行方向の場合（図３－11 と同じ構造）均一電界がかかるとすれば 10^4 V/cm まで測定出来るが c 軸に垂直方向の場合は，電極間隔が 1.5 mm と広いのでほぼ 400 V/cm までしか測定出来なかった。

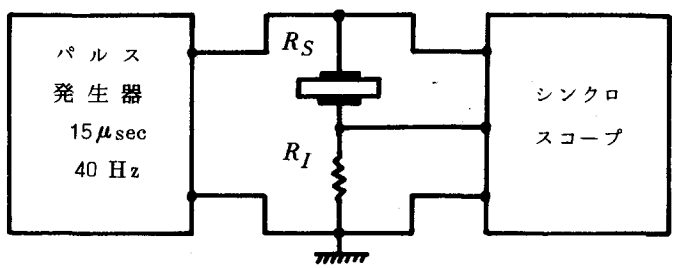

図３－13 伝導度の電界依存性測定用回路

R_S：試料　　R_I：電流測定用抵抗

測定結果を図３－14 と図３－15 に示す。図３－14 は c 軸に垂直の場合，図３－15 は c 軸に平行の場合の電気伝導度 σ の電界依存性を $E^{1/2}$ に対して $log\ \sigma$ の形で示したものである。ただし σ と E はいずれも試料に均一の電界がかかると仮定した時の値である。　図３－14 の c 軸に垂直方向の時は測定電界の範囲内では，ほぼオーミックと見られるのに対し，図３－15 の c 軸に平行方向の場合は $log\ \sigma$ は $E^{1/2}$ に比例して変化している。

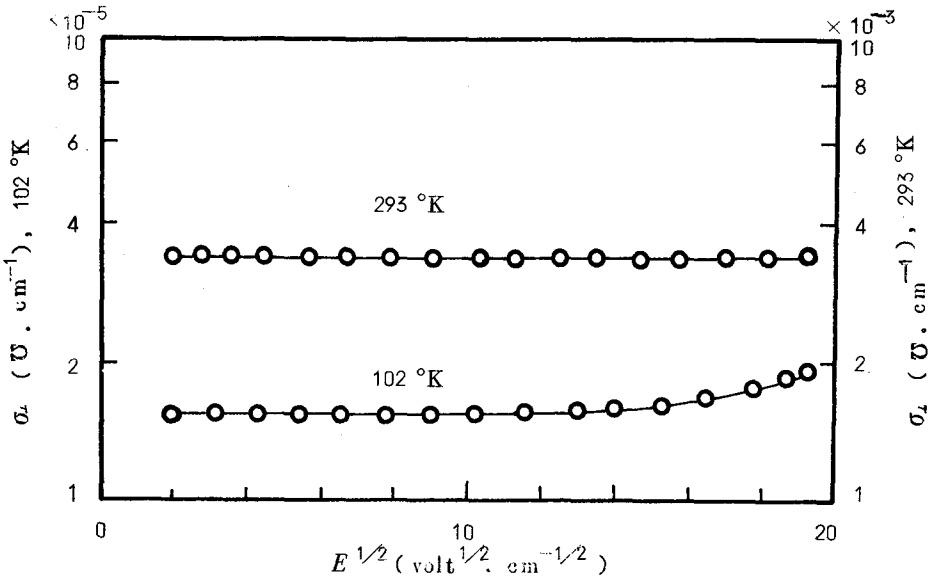

図３－14　GaSe のc軸に垂直方向の伝導度$\sigma_{\perp}$ の電界依存性

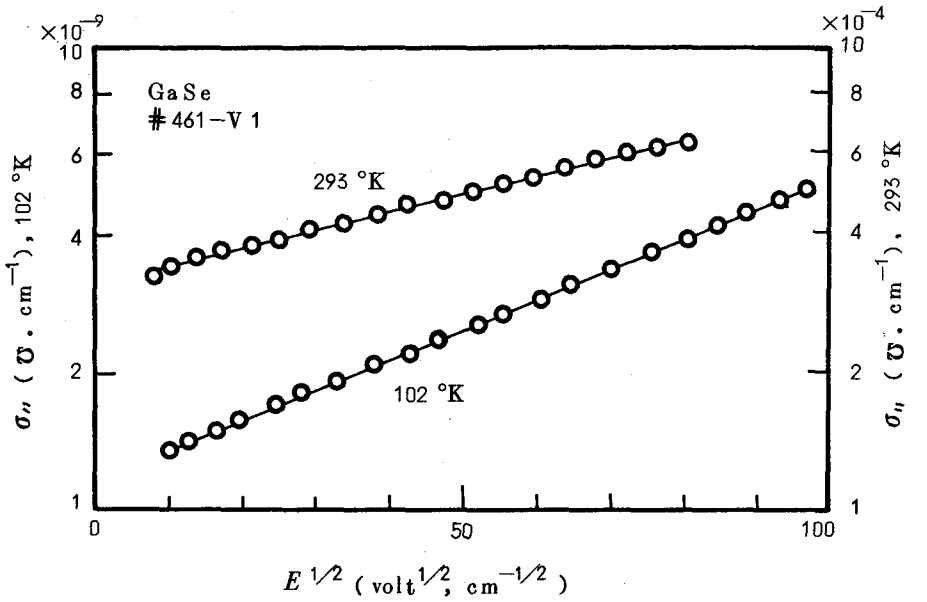

図３－15　GaSe のc軸に平行方向の伝導度$\sigma_{//}$ の電界依存性

図 3 － 16 は c 軸に平行方向の伝導度の電界依存性の同様な測定を図 3 － 15 とは厚さの異なる試料について行った結果を示したものである。

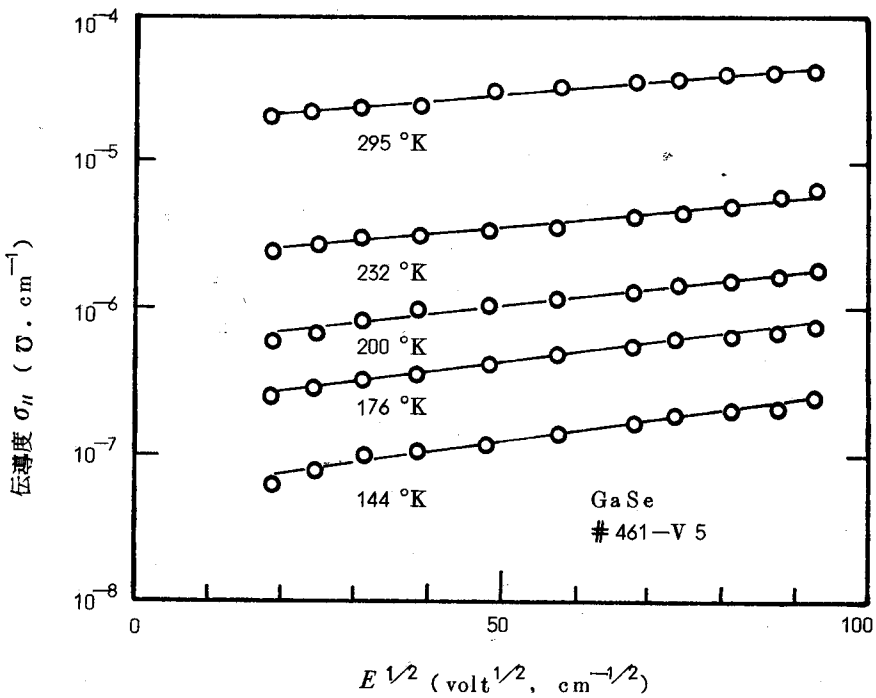

図3－16　GaSe の c 軸に平行方向の伝導度 $\sigma_{//}$ の電界依存性

ここでもやはり，$log\sigma$ は $E^{1/2}$ に比例している。

電気伝導度の対数が電界の $1/2$ 乗で増加する現象には Schottky 効果[15] によるものと Poole-Frenkel 効果[14] による場合がある。伝導度 σ はこの両方の機構に対して

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\beta E^{1/2} / kT) \qquad (3-18)$$

ここに

σ_0：電界が零の時の伝導度

E ：電界強度

k ：ボルツマン定数

T ：絶対温度

で表わされるが係数 β はSchottky効果の時は

$$\beta_s = \frac{\sqrt{e^3}}{2\sqrt{\pi \varepsilon_0 \varepsilon_\infty}} \qquad (3-19)$$

ここに

e ：自由電子の電荷量

ε_0：自由空間の透電率

ε_∞：物質の高周波誘電率

であるが，Poole－Frenkel 効果の時は

$$\beta_p = \frac{\sqrt{e^3}}{\sqrt{\pi \varepsilon_0 \varepsilon_\infty}} \qquad (3-20)$$

となる。すなわち

$$\beta_p = \frac{1}{2}\beta_s \qquad (3-21)$$

の関係がある。Schottky効果は電極におけるSchottky障壁が電界により低くなることによるものであり，Poole－Frenkel 効果は結晶内のトラップにクーロン力でトラップされたキャリアに対するトラップの深さが電界により低くなることに起因するものである。実験より係数 β の値がわかると，それから ε の大きさが求まる。この ε の値が（3－19）式と（3－20）式でどちらが妥当な値を与えるかを検討すれば，伝導度の電界依存性がSchottky効果によるのか，あるいはPoole－Frenkel 効果によるのかがわかる。

しかし，Poole－Frenkel 効果と同じ結晶内効果でも見かけ上Schottky効果と同じ電界依存性になる時がある。それは *"anomalous"* Poole－Frenkel 効果といわれるものでSimmons[15]により提唱された。Simmons によれば図3－17のようにドナーとトラップがそれぞれ一種類だけ存在し，トラップレベル E_t ，フェルミレベル E_F，ドナーレベル E_d が $E_t < E_F < E_d$ の関係にあ

る時，伝導度は

$$\sigma = \sigma_o \exp\left(\frac{\beta_s E^{1/2}}{kT}\right) \qquad (3-22)$$

の形で電界に依存し，Schottky効果と同じ電界依存性になる。図3－17は電子に対してのものであるが正孔についても同様なことがいえる。

またトラップの存在は必ずしも必要ではないが，これは次のようにして示される。

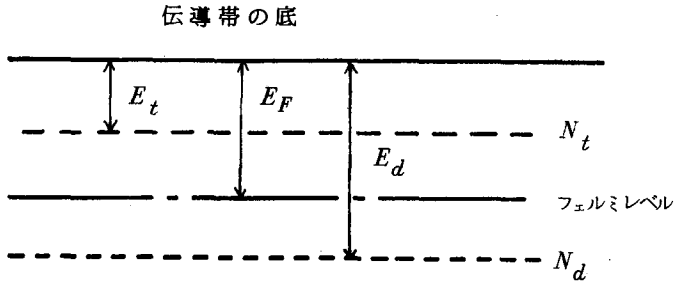

図3－17 “anomalous” Poole－Frenkel 効果
を説明するためのエネルギーダイヤグラム
（浅い中性トラップと深いドナーレベルを考える）[15]

$$E_t < E_F < E_d$$

図3－18のように一種類のアクセプタだけが存在し，アクセプタレベル E_A とフェルミレベル E_F が $E_A > E_F$ の関係にあるとする。本実験はこの場合に相当する。この時価電子帯にあるホールの数 p_o は

$$p_o = N_A \exp\left(-\frac{E_A - E_F}{kT}\right)$$

$$= N_V \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right) \qquad (3-23)$$

ここに

N_A ；アクセプタ密度

N_V ；価電子帯の有効状態密度

E_A ；価電子帯よりはかったアクセプタレベルのエネルギー

となる。これより

$$E_F = \frac{E_A - kT\log\left(\frac{N_A}{N_V}\right)}{2} \qquad (3-24)$$

になるがこれを（3－23）式に代入すれば

$$p_0 = (N_A N_V)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_A}{2kT}\right) \qquad (3-25)$$

となる。

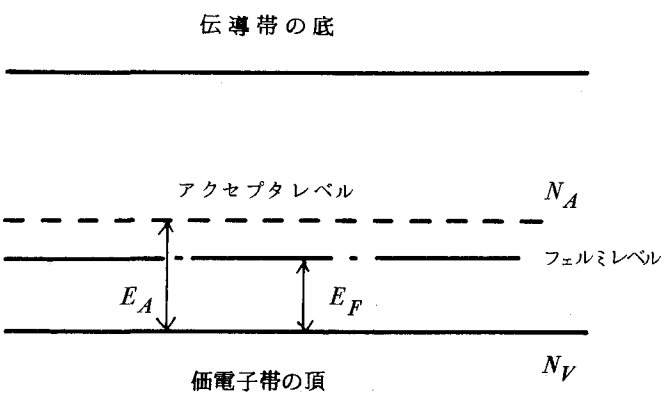

図3－18 “anomalous” Poole－Frenkel 効果
を説明するためのエネルギーダイヤグラム

（一種類のアクセプタレベルのみを考えたとき）

$$E_F < E_A$$

結晶に電界がかかってE_Aが Poole－Frenkel 効果によって，$E_A - \beta_p E^{1/2}$に下がったとすると

$$p = (N_A N_V)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_A - \beta_p E^{1/2}}{2kT}\right)$$

$$= p_o \exp\left(\frac{\beta_p E^{1/2}}{2kT}\right) \qquad (3-26)$$

となって伝導度 σ は

$$\sigma = e\mu p$$

$$= e\mu p_o \exp\left(\frac{\beta_p E^{1/2}}{2kT}\right)$$

$$= \sigma_o \exp\left(\frac{\beta_p E^{1/2}}{2kT}\right)$$

となるが，ここで（3－21）式の関係を用いれば

$$\sigma = \sigma_o \exp\left(\frac{\beta_s E^{1/2}}{kT}\right) \qquad (3-27)$$

が得られる。これは，Schottky 効果に対する表式と全く同じである。

図 3－15 から β の値を求めると 293 °K では 2.6×10^{-23}（volt$^{-1/2}$·cm$^{1/2}$ Joule）となり，102 °K では 2.4×10^{-23}（volt$^{-1/2}$·cm$^{1/2}$·Joule）となる。この値は Schottky 効果（（3－19）式）と " *anomalous* " Poole－Frenkel 効果（（3－27）式）の場合には 293 °K において $\varepsilon_\infty = 5.7$，102 °K において 6.6 を与え，Poole－Frenkel 効果（（3－20）式）では $\varepsilon_\infty = 23$（293 °K）と 26（102 °K）となる。ところで Leung ら[29] は赤外反射の測定より $\boldsymbol{E} /\!/ c$，すなわち入射光の電気ベクトルが結晶の c 軸と平行の時，ε_∞ として 7.1 を得ている。この値と今求めた値を比較するならば c 軸に平行方向の電気伝導度の電界依存性は Schottky 効果かまたは " *anomalous* "，Poole－Frenkel 効果に支配されているといえる。

しかし，もし Schottky 効果であるとするならば電界は電極附近に集中してかかることになり，試料の厚さを変えれば当然 β の電界依存性も異なってくるはずであるが，図 3－15（試料の厚さ 50 μm）と図 3－16（試料の厚さ 35 μm）では図 3－19 に示すようにほぼ等しい β と ε_∞ の値が求まる。

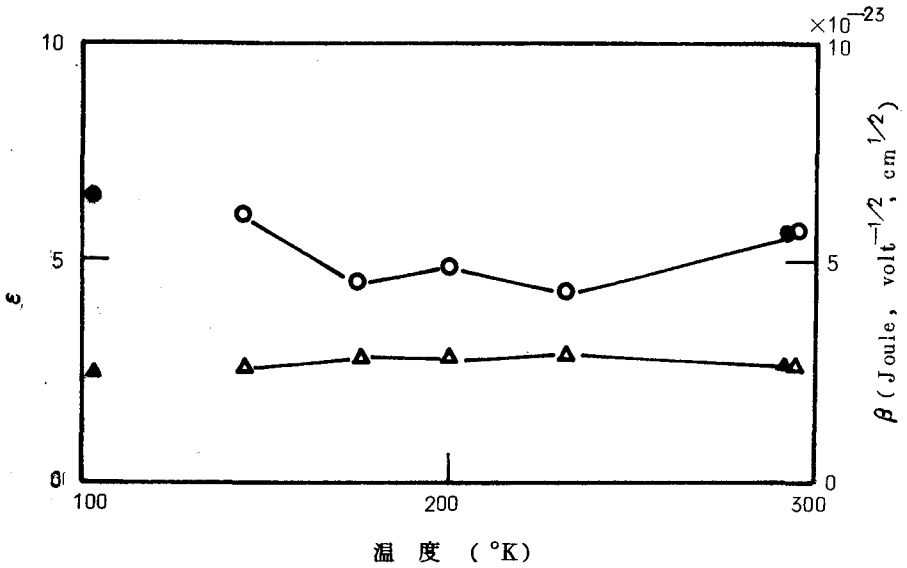

図3－19　伝導度$\sigma_{//}$の電界依存性より求めた係数
係数 β；○●　と　誘電率 ε；△▲

○△　#461－V5
●▲　#461－V1

図3－19にはβとε_∞を示してあるが，これからε_∞の平均値として5.4が得られる。したがってc軸に平行方向の電気伝導度の電界依存性は"*anomalous*" Poole−Frenkel 効果によっているとするのが妥当である。

§3－6　結　　言

GaSe，GaTe の電気的特性を結晶構造の特異性がどのように反映されているかに注目しながら，比抵抗，Hall 係数，移動度の温度依存性及び GaSe の電気伝導度の電界依存性について述べてきたが，これらから得られた結果をまとめておく。

(1)　GaSe，GaTe とも結晶はp型伝導を示した。これは Se および Te が格子間原子として入りこんでいることによると思われる。また GaSeではp型と

ともにn型の結晶も得られる可能性のあることをMondelらのII－VI族化合物に対する考察を適用して示した。

(2) GaSe，GaTe ともキャリアの散乱はホモ極性光学型格子振動によって支配されているものと思われる。これは結晶構造の特異性を反映したものである。

(3) GaSeのc軸に平行方向と垂直方向の電気伝導度の比は 10～50 である。これは伝導が二次元的であるとするには小さすぎる。

(4) GaSeのc軸に平行方向の電気伝導度の電界依存性は“*anomalous*” Poole－Frenkel 効果によって説明できる。この依存性より求められた誘電率の値はおよそ 5.4 であった。

第三章　参考文献

(1) G.L.Pearson and J.Bardeen: Phys. Rev. 75(1949)865.

(2) P. P. Debye and E. M. Conwell: Phys. Rev. 93(1954)693.

(3) R. W. Willardson, T. C. Harman and A.C.Beer: Phys. Rev. 96 (1954)1512.

(4) G.L.Pearson and H.Suhl: Phys. Rev. 79(1950)289.

(5) W.Shockley. *"Electrons and Holes in Semiconductors"*, D.Van Nostrand Company, INC. (1950).
川村肇訳 "半導体物理学" 上 p. 274, 吉岡書店. (1957).

(6) H.Ehrenreich: J.Phys. Chem. Solids. 8(1959).130.

(7) J. D.Zook: Phys. Rev. 136A(1964)869.

(8) P. Fielding, G.Fischer and E. Mooser: J. Phys. Chem. Solids 8(1959)434.

(9) G. Fischer and J. L. Brebner: J. Phys. Chem. Solids 23 (1962)1363.

(10) R. Fivaz and E. Mooser: Phys. Rev. 163(1967)743.

(11) F. I. Ismailov, G. A. Akhundov and O. R. Vernich: Phys. Status solidi 17(1966) K 237.

(12) G. B. Abdullaev, E. S. Guseinova and B.G.Tagiev: Phys. Status solidi 16(1966)205.

(13) G.B.Abdullaev, E.S.Guseinova and B.G.Tagiev: Phys. Status solidi 20(1967)421.

(14) J. Frenkel: Phys. Rev. 54(1938)647.

(15) J. G. Simmons: Phys. Rev. 155(1967)657.

(16) 竜山，浜口，富田，宮部，中井：電気関係学会関西支部連合大会シンポジ

ウム，半導体・トランジスタ研究会資料（1970−11）SSD 70−32．

(17) C. Tatsuyama, C. Hamaguchi, H.Tomita and J. Nakai: Japan. J. appl. Phys. 10(1971) 1698.

(18) R. F. Brebrick: J. Phys. Chem. Solids 4(1958)190.

(19) R. F. Brebrick: J. Phys. Chem. Solids 18(1961)116.

(20) G.Mandel: Phys. Rev. 134(1964) A 1073.

(21) R. S. Title, F. Morehead and G.Mandel: Phys. Rev. 136(1964) A 300.

(22) G.Mandel, F.Morehead and P. R.Wagner: Phys. Rev. 136 (1964) A 826.

(23) F. Morehead and G.Mandel: Phys. Rev. 137(1965) A 924.

(24) M. Aven and B. Segall: Phys. Rev. 130(1963)81.

(25) S. S. Devlin: “ II−VI *Compounds*” Chap. 11, p. 552, ed. by M. Aven and J. S. Prener, North Holland Publishing Company (1967).

(26) 柳井，伴野：“半導体の物性工学”p. 468，オーム社（1967）．

(27) L. Pauling: “*The Nature of the Chemical Bond*” p. 246, Cornell University Press, Ithaca, New York (1960).

(28) B. Wright and A. Mooradian: Bull. Am. Phys. Soc. 11 (1966)812.

(29) P. C. Leung, G. Andermann, W. G. Spitzer and C. A. Mead : J. Phys. Chem. Solids 27(1966)849.

(30) R. H. Lyddane, R. G. Sachs and E. Teller: Phys. Rev. 59 (1941)673.

(31) N. Kuroda, Y. Nishina and T. Fukuroi: J. Phys. Soc. Japan 28(1970) 981.

(32) G. Fischer: Helv. Phys. Acta 36(1963)317.

第　四　章

光吸収と光反射特性

§4－1　序

固体のバンド構造を知る中心的手段は光吸収，光反射特性を調べることである。吸収測定は主に吸収端の遷移の型や禁制帯幅などの重要なバンドパラメーターを与える。とくに吸収端近傍でのエキシトン吸収は固体の基礎励起状態として物理的に興味深いだけでなく，エキシトン準位を介しての発光[1][2]や，誘導放出[3]など応用面でも重要な課題である。

GaSe，GaTe の光吸収についてはかなり調べられている。Fielding ら[4]は 1959 年に GaSe と GaTe の光吸収を測定し，吸収係数スペクトルのピークの位置から，300°K における禁制帯幅をそれぞれ，2.01 eV, 1.66eV と求めた。Brebner ら[5] は GaTe の吸収端は直接遷移であると指適し，また，吸収端の線スペクトルはエキシトン吸収によるものではなく，結晶の欠陥によるものであるとしている。1964 年になって Bassani ら[6] は GaSe，GaS の光吸収と光反射スペクトルを報告し，77°K における GaSe の 2 つの吸収ピークからエキシトンの束縛エネルギーを 37 meV，禁制帯幅を 2.139 eV と求めた。またバンド構造を考えるにあたって層間の結合力が弱いことから，単一層のみに注目するという考え方を提唱した。Kamimura と Nakao[7] はこの考え方を取り入れて GaSe と GaS のバンド構造を強結合近似によって求め，二次元的効果の影響について論じた。また彼等が観測した GaSe の間接遷移での吸収係数の立上がり[8]はこのバンド構造によって説明できる間接二次元エキシトン吸収を反映したものであるとしている。

GaSe の磁気光効果は Aoyagi ら[9], Halpern [10] によって測定された。Halpern[10]はまた吸収端に現われる吸収ピークを層間の Van der Waals 力からおこっているものとしているが詳しくは論じていない。Brebner ら[11]は ε，

α－GaSeの磁気光効果を測定し，Shinadaら[12]はこれを理論的に解析している。

光反射スペクトルはBassaniら[6]が12 eVまで測定しており，このような高いエネルギーまでの唯一のデータである。バンド構造もこのデータをもとに解析されている。Akhundovら[14]～[16]も光吸収，光反射について一連の測定を行っている。彼等はまた入射光の電気ベクトルがc軸に平行な場合と垂直な場合について反射スペクトルを報告した。[17][18] それによれば，吸収端ではほとんど変化がなく，高エネルギーでは両方向で異なったスペクトルを与える。

また，このような物質の光学的特性におよぼす強電場効果[19][20]は興味深いが最近GaSeのエキシトン吸収におけるエレクトロリフレクタンス[21][22]およびGaSe，GaTeのエレクトロアブソープション[22]について報告されている。さらにGaS[23]では高エネルギーでの測定も行われている。

本章では，GaSe，GaTeの吸収端付近での吸収係数の測定からバンドパラメーターを求め二次元的特性の反映が見られるかどうかを検討する。またⅢ－Ⅴ族，Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体の反射スペクトルのピークを与えるフォトンエネルギーの値と，これら物質の反射スペクトルにピークが出るフォトンエネルギーの値との関連を調べ，バンド構造について考察する。

§4－2 実験方法

光吸収の測定に用いた試料はいずれも*as grown*のもので不純物は特にドープしていない。結晶は容易にへき開することができるため，他の半導体と違ってエッチング等は必要でなく，適当な厚さにへき開して測定用試料とすることができる。試料の大きさは7×7 *mm* 厚さはGaSeで15～50 μm，GaTeで2～30 μmである。この試料の両端には電極をつけ，光伝導も同時に測定できるようにした。試料は適当な大きさの穴のあいた試料ホルダーにストレスがかからないように取りつけ，図4－1のような構造のクライオスタットに入れる。このクライオスタットの特徴は光を通す窓を液体窒素用デュアをくりぬいてつ

けたこと。したがって液体窒素用デュアと液体ヘリウム用デュアとが一体になっていることである。このような窓をつけることによって，光はクライオスタットを通過するとき，４枚のガラス（パイレックスガラス）壁を通るだけになり，ガラスによる光の減衰を最少限にし，試料にあたる光の強度を強くすることができる。さらに光は液体窒素を通過しないので液体窒素の気泡の影響による雑音を防げる。測定用回路のブロックダイヤグラムを図４－２に示すが，タングステン光源からの光をチョッパーで８Hzに断続し，モノクロメーター（Jasco，CT−50）によって分光された光を試料に当て，透過光を光電子増倍管（浜松テレビKK,R−376）で検出し，ロックイン増幅器（P. A. R. HR−8）で増幅して記録計（横河電機KK 3042）に書かせた。測定の分解能は光のエネルギーに換算して３meV以内である。試料のない時のロックイン増幅器の出力をI_1，試料を入れた時の出力をI_2とすれば，試料の透過率Tは

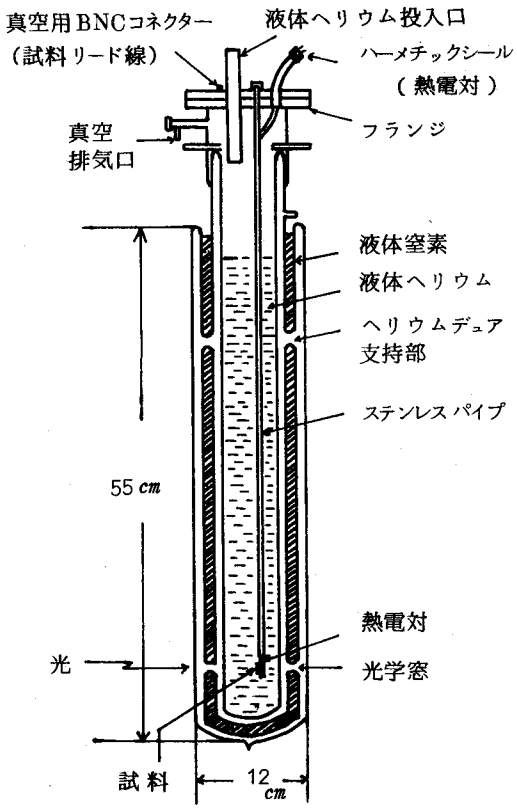

図４－１　光学測定用ガラス製
クライオスタットの構造

$$T=\frac{I_2}{I_1} \qquad (4-1)$$

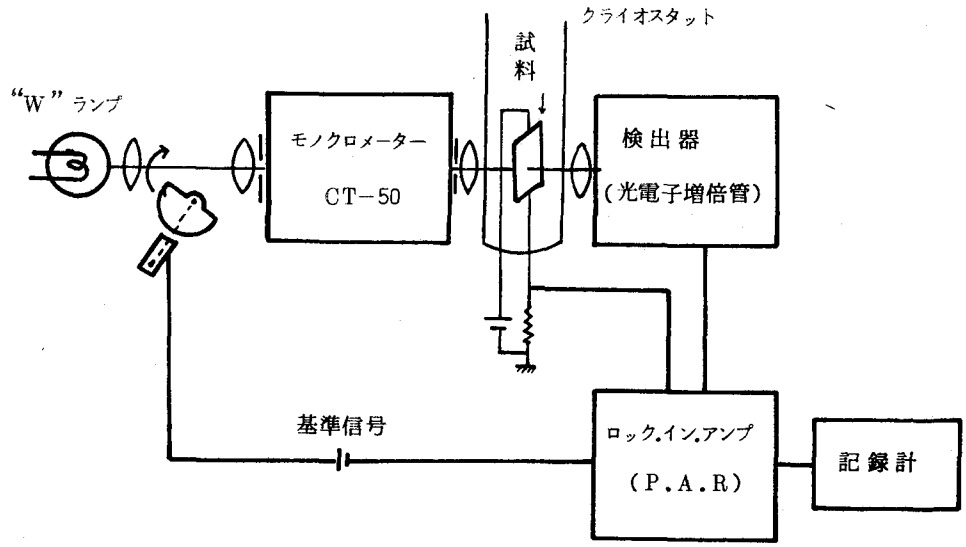

図4－2　光吸収，光伝導測定回路　ブロックダイアグラム

で与えられる。さらに反射率Rがわかれば試料の吸収係数αはdを試料の厚さとして

$$\alpha=\frac{1}{d}\log\frac{(1-R)^2+\sqrt{(1-R)^4+T^2R^2}}{2T} \qquad (4-2)$$

によって求められる。

反射率は標準反射面として反射率既知のアルミニューム蒸着鏡を用い，図4－3のように入射角6°以内でほぼ試料のへき開面に垂直に光を当てて測定した。光はやは

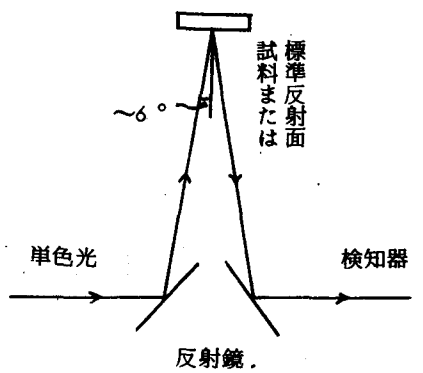

図4－3　垂直反射率の測定方法

り 8 Hz に断続し，光電子増倍管で検出して，ロックイン増幅器で増幅して記録計に書かせた。I_S を試料を入れた時の出力，I_{Al} を標準反射面を用いた時の出力，R_{Al} をアルミニュームの反射率[24]とすれば試料の反射率 R は

$$R = \frac{I_S}{I_{Al}} \cdot R_{Al} \qquad (4-3)$$

で与えられる。なお，光はすべて偏光していない光を用いている。

§4－3　光吸収とエキシトン[25][26]

GaSeの透過率を図4－4に，GaTeの透過率を図4－5に示す。

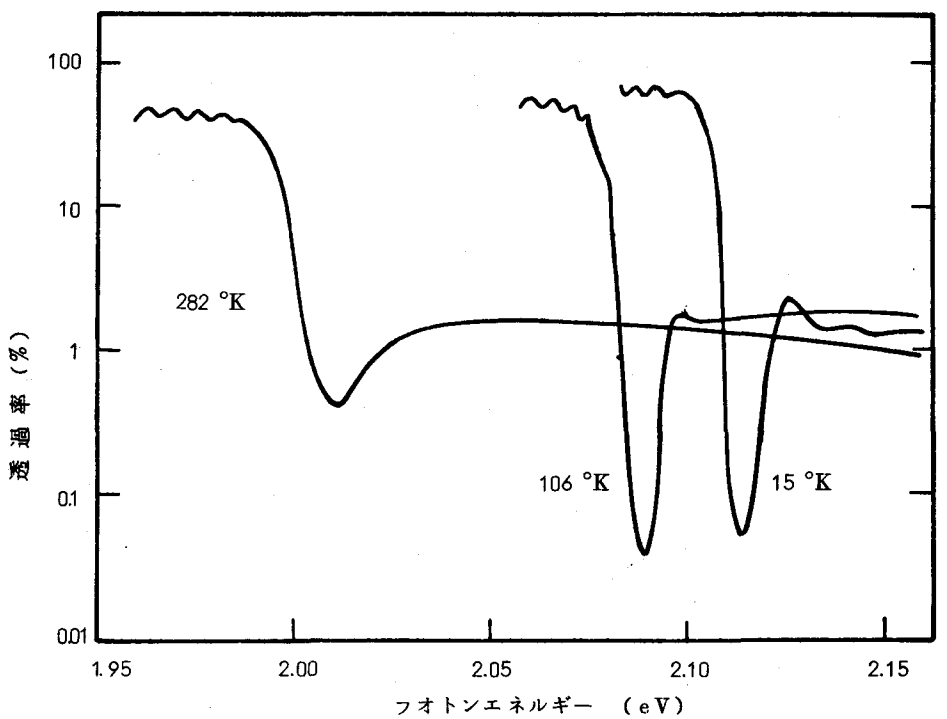

図4－4　GaSe の光透過率スペクトル
（試料の厚さは 35 μm）
鋭い谷構造はエキシトン吸収に対応している。

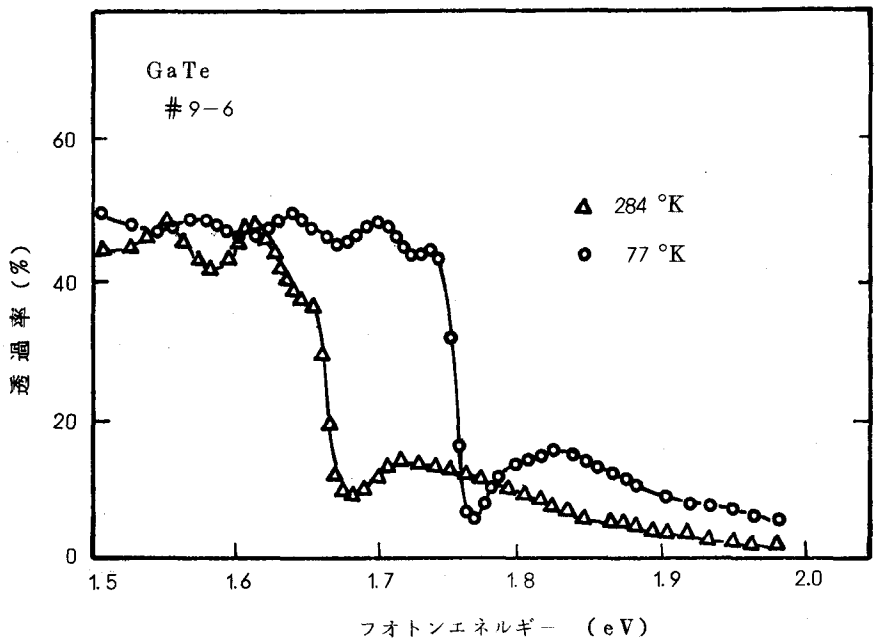

図4－5　GaTe の光透過率スペクトル
試料の厚さは 2.8.μm

またこの結果から（4－2）式より，GaSe で $R=0.25$，GaTe で $R=0.3$ として計算した吸収係数をそれぞれ図4－6と図4－7に示す。これからわかるように吸収端でのピークの吸収係数はGaTe の方がGaSe より大きい。GaSe では35 μm 位の厚さが透過率を測定するのに丁度よいが，GaTe では10 μm 以上の厚さになると，透過光が減り，吸収端での微細構造は調べ難くなる。吸収端にはいずれにも特徴的な線スペクトルが見られる。このようなスペクトルの観測される原因として，不純物，フオノン，エキシトン吸収などが考えられるが，フオノン，不純物いずれも一般にこのように大きな吸収係数を持つことはなく，図に見られるスペクトルはエキシトン吸収によるものと考えられる。
直接許容遷移にエキシトンの効果を考えた場合[27][28]吸収端以下のフオトンエネ

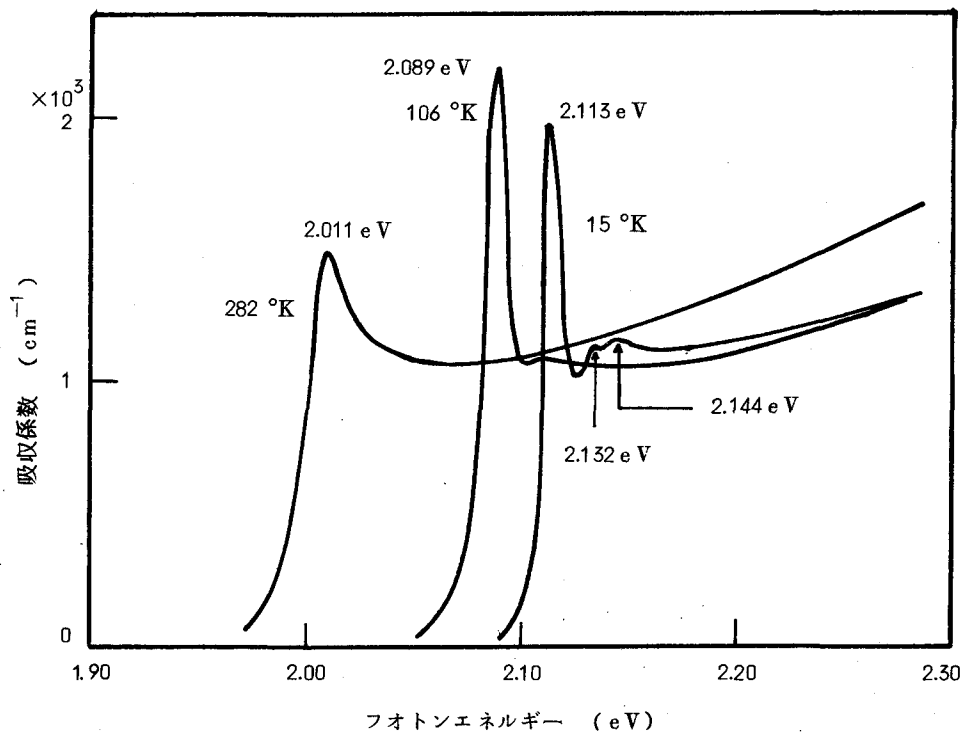

図4－6　GaSe の吸収端近くでの光吸収係数

ルギー

$$h\nu = E_g - \frac{G}{n^2} , \quad n = 1, 2, 3, \cdots\cdots \qquad (4-4)$$

ここに

h ；プランク定数

ν ；入射光の振動数

E_g ；禁制帯幅エネルギー

G ；エキシトンの束縛エネルギー

または有効リドベルグ定数

に対応する位置に線スペクトルの系列が現われる。またその吸収線の強度は n^{-3} に比例する。

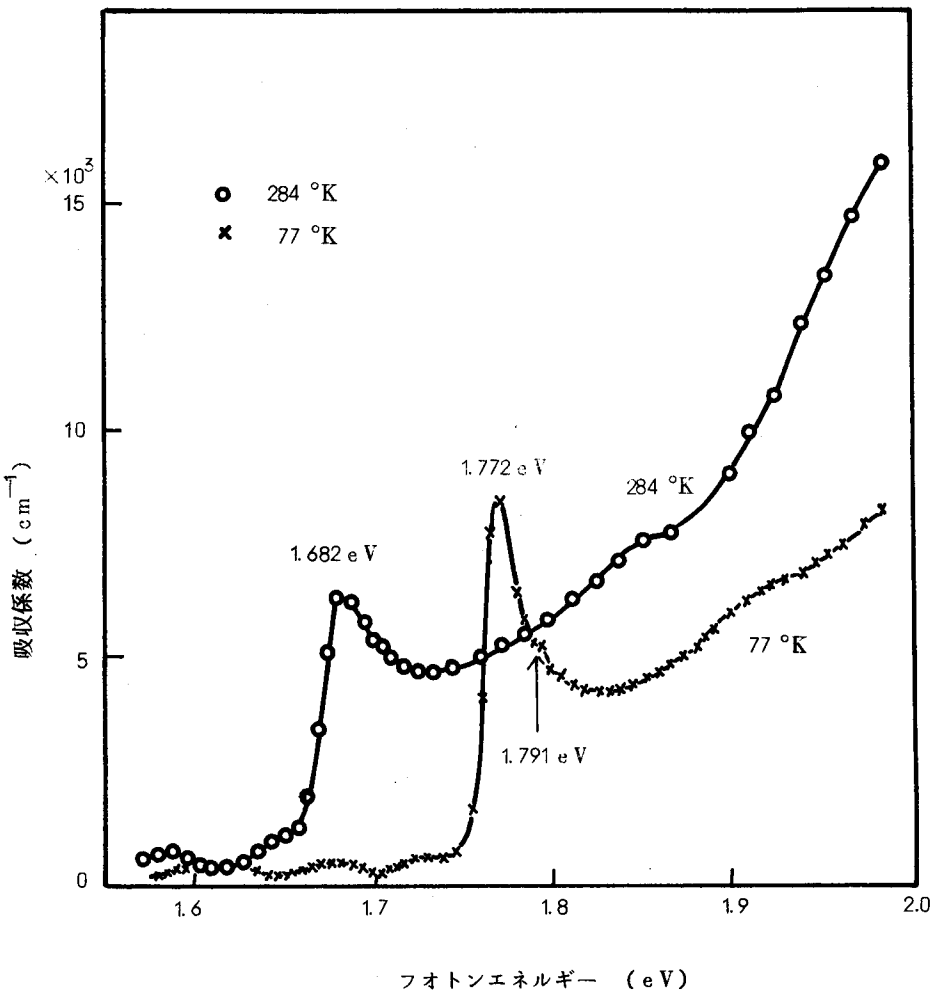

図４－７　GaTe の吸収端近くでの光吸収係数

E_g 以上のエネルギーでは連続スペクトルになり

$$\alpha \propto \frac{\exp\left(\frac{\pi}{\sqrt{x}}\right)}{\sinh\left(\frac{\pi}{\sqrt{x}}\right)} \qquad (4-5)$$

$$x = \frac{h\nu - E_g}{G} \qquad (4-6)$$

で吸収係数が増加する。また $h\nu - E_g \gg G$ のフォトンエネルギー領域では吸収係数は

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \qquad (4-7)$$

となってエキシトンを考えない場合の普通の直接許容遷移[29]の時と等しいエネルギー依存性を与える。この関係を $x = (h\nu - E_g)/G$ に対して示せば図4－8[60]のようになる。α_0 はエキシトン効果を考慮した場合の $h\nu = E_g$ における吸収係数を表わす。

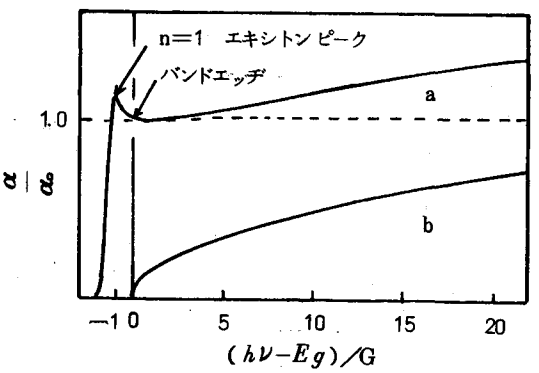

図4－8　直接許容遷移における吸収係数
a　エキシトン効果を考慮した時
b　エキシトン効果を考慮しない時

ところでRalph[61]およびShinada と Suguno[62]は二次元エキシトン吸収係数を計算した。二次元エキシトンとはエキシトンの波動関数を

$$H\Phi = E\Phi \qquad (4-8)$$

$$H = -\frac{h^2}{2\mu_\perp}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) - \frac{h^2}{2\mu_{//}}\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{e^2}{\varepsilon r} \qquad (4-9)$$

と表わし，$\mu_{//} \to \infty$ とおくことに対応する。ここに r（x,y,z）は電子－正孔の相対座標であり，$\mu_\perp$ と $\mu_{//}$ はそれぞれ x y 面内，z 方向（c 軸方向）に対

する電子－正孔の還元有効質量である。$\mu_{//} \to \infty$はしたがってz方向の還元有効質量が無限大である（二次元）ことを表わし，その方向へはエキシトンは移動できないことを意味する。Eは伝導帯の底を基準としたエネルギー，εは誘電率である。$E < o$の時（この時は入射光のエネルギーが禁制帯幅エネルギーより小さい），エネルギー固有値は不連続になり，二次元エキシトン吸収の線スペクトルは三次元エキシトン（4－4）式に対応して

$$h\nu = E_g - \frac{G}{(n+\frac{1}{2})^2}, \quad n = 0,1,2, \cdots\cdots \qquad (4-10)$$

を満足するフオトンエネルギーのところに現われ，その吸収線の強度は$(n+\frac{1}{2})^{-3}$に比例する。またE_g以上のフオトンエネルギーに対しては吸収係数は連続スペクトルになり

$$\alpha \propto \frac{(x+x_o)\exp(\frac{\pi}{\sqrt{x}})}{\cosh(\frac{\pi}{\sqrt{x}})} \qquad (4-11)$$

$$x = \frac{h\nu - E_g}{G}$$

$$x_o = \frac{E_g}{G} \qquad (4-13)$$

で与えられる。[62] この結果を$E_g = 17000\ cm^{-1}$（2.11 ev）としてGをパラメーターにしてxに対してプロットすると図4－9[62]のようになる。すなわちGが適当な値のとき禁制帯幅より少し大きいフオトンエネルギーのところに吸収係数は小さな“ *hump* ”を持つような形になる。図3－6のGa Seの15°Kにおける吸収係数の3つのピークがこのような二次元エキシトンによると仮定してみよう。低エネルギー側から第1，第2，第3ピークとすると（4－10)式において$n = 0$で，$h\nu = 2.113$ eV，$n = 1$で2.132 eVであるから，$E_g = 2.134$ eV$(= 17210\ cm^{-1})$，$G = 0.005$ eV$(= 40.3\ cm^{-1})$を得る。第3ピークは2.144 eVにあり，E_gより高いエネルギー値に来ているが，これがShinadaとSuganoのいう“ *hump* ”にあたるとするとき，2.144 eVに

相当する x を求めると $x=(h\nu-E_g)/G$ であるから $x=20$ になる。したがって図4－9の“ $hump$ ”よりはるかに高いエネルギー側に来ており，このピークを二次元エキシトン吸収による“ $hump$ ”とすることには無理があるように思われる。　この第3ピークはおそらくエキシトンに何かフオノンの関与した吸収であろうと考えられるが詳細な検討は今後に残されている。

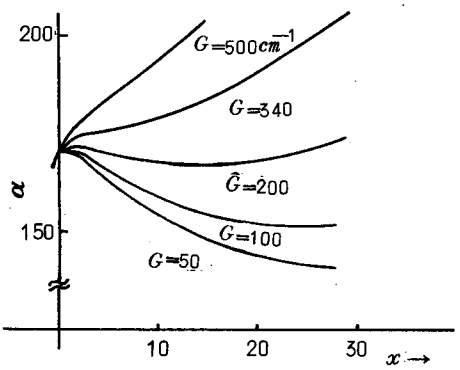

図4－9　Shinada と Sugano による二次元エキシトン吸収係数の x 依存性

さて図4－6，図4－7は図4－8と比較すればよく似た形になっている。したがって，（4－4）式すなわち普通の三次元水素原子模型によって実験結果を解析する。まずGa Seでは図4－6の15°Kのデータでは $n=1$ の時2.113 eV，$n=2$ の時2.132 eVであるから $E_g=2.138$ eV，$G=0.025$ eVと求まる。またGa Teの場合，図3－7の77°Kの結果で $n=1$ の時1.772 eV $n=2$ の時1.791 eVであるから，$E_g=1.797$ eV，$G=0.025$ eVとなる。またエキシトンの束縛エネルギー G は水素原子模型での有効リドベルグ定数であり，水素原子のリドベルグ定数 Ry と次のような関係にある。すなわち

$$G=\frac{\mu}{m\varepsilon_0^2}\cdot Ry \qquad (4-14)$$

ここに

μ は電子－正孔の還元有効質量で

$$\frac{1}{\mu}=\frac{1}{m_e}+\frac{1}{m_h}$$

m_e ：電子の有効質量

m_h ：正孔の有効質量

m ：自由電子の質量

ε_0 ：低周波誘電率

である。したがって μ は

$$\mu = \frac{m\varepsilon_0^2}{R_y} \cdot G \qquad (4-15)$$

となり，R_y は 13.6 eVであるから，ε_0 がわかれば μ が求められる。GaSe の ε_0 は $\boldsymbol{E}\perp c$（入射光の電気ベクトル $\boldsymbol{E}$ と結晶の c 軸方向が垂直の時）に対しては $\varepsilon_{0\perp}=10.2$，$\boldsymbol{E}\parallel c$ の時 $\varepsilon_{0\parallel}=7.6$ であるから[63]から $\varepsilon_0=(\varepsilon_{0\perp}\varepsilon_{0\parallel})^{1/2}=8.81$ となる。この値を用いればGaSe の電子正孔の還元有効質量 μ_{GS} は $0.143m$ と求まる。GaTe の ε_0 としては，$\boldsymbol{E}\perp c$ と $\boldsymbol{E}\parallel c$ に分離した測定結果がないので，著者[25]が多重干渉法より求めた値，7.3 を用いると $\mu_{GT}=0.089m$ となる。

電子，正孔の有効質量に異方性を考慮した時[64][65] c 軸に平行方向，垂直方向の有効質量をそれぞれ $m_{e\parallel}$，$m_{h\parallel}$，$m_{e\perp}$，$m_{h\perp}$ とすれば c 軸に平行方向の還元有効質量 $\mu_{\parallel}$ は $\mu_{\parallel}^{-1}=m_{e\parallel}^{-1}+m_{h\parallel}^{-1}$ で与えられ，垂直方向の場合は $\mu_{\perp}^{-1}=m_{e\perp}^{-1}+m_{h\perp}^{-1}$ で与えられる。この両者の還算質量 μ_0 は $\mu_0^{-1}=\frac{2}{3}\mu_{\perp}+\frac{1}{3}\mu_{\parallel}$ と表わされるが，先に求めたGaSe，GaTe の還元有効質量 μ_{GS}，μ_{GT} はこの μ_0 に相当する。

したがって異方性の度合を検討するには $m_{e\parallel}$，$m_{h\parallel}$，m_e，m_h がそれぞれ分離して求められなければならないが現在までの実験からは不可能である。

表４－１に著者と他の研究者によって報告されているバンドパラメーターを掲げておく。この表のうち，Halpern[10] の第１，第２，第３ピークに相当するフオトンエネルギーの値は著者が彼の測定結果から読みとったものである。また還元有効質量 μ の値は磁気光吸収の測定から求められたものである。Halpern[10] はまた還元有効質量の異方性の度合として $\mu_{\parallel}/\mu_{\perp}=5$ という結

果を出している。

	測定者	温度 (°K)	第1ピーク (eV)	第2ピーク (eV)	第3ピーク (eV)	E_g (eV)	G (meV)	μ (m)
GaSe	著者	77	2.100	(2.132)				
		15	2.113	2.132	2.144	2.138	25	0.143
	Brebner *et al*[36]	4.2	2.1144	2.1293	2.1320	2.1343	19.9	
	Halpern[10]	1.5	2.110	2.126	2.141	2.130	21	0.313
	Bassani *et al*[6]	77	2.102	2.130		2.139	37	
GaTe	著者	77	1.772	1.791		1.797	25	0.098
		4.2	1.778	1.798				
	Brebner *et.al*[5]	77	1.777	1.761		1.755		
		4.2	1.779	1.795		1.775		

表4－1　光吸収測定より求められたバンドパラメーター
ただし、Halpernの第1，第2，第3ピークの値は著者が彼の測定結果から読みとった値である。また，$\mu = 0.313$ は磁気光吸収より求められた値である。

図4－7のGaTeの吸収係数は1.9 eV附近で吸収端とは別の立上がりを示している。これはGaSeでは見られないが，GaTeの結晶構造が，GaSeとは異なっていることを反映して，遷移が可能になる点がブリルアン領域の中に存在しているものと思われる。

図4－10はGaSe，GaTeのエキシトン吸収の第1ピークのフオトンエネルギーを温度に対してプロットしたもので100°Kから300°Kまで，両者ともほぼ等しい温度変化をしており，その温度係数の値は -4.71×10^{-4} eV／°Kである。

§4－4　光反射特性とバンド構造[25]

GaSe，GaTeの吸収端附近における光反射率スペクトルを図4－11に示す。GaSeの1.95 eV，GaTeの1.6 eV近傍での反射率の急激な変化は図4－6，図4－7のエキシトン吸収による吸収係数の変化に対応している。

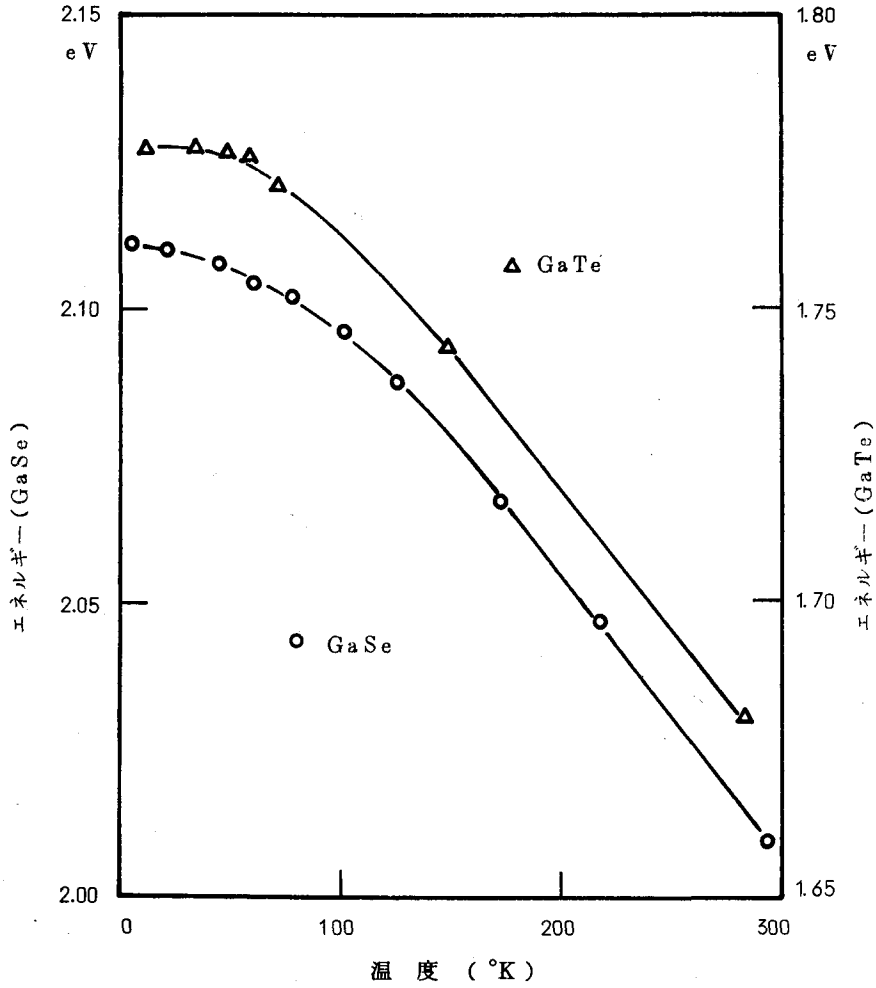

図4－10　GaSe，GaTe のエキシトン第1ピークの
エネルギーの温度依存性

直線部分では
$\partial E/\partial T = -4.71\times10^{-4}$ eV／°K

室温における吸収端でのこのような反射率の変化は（Ge，Si）[67][68]，（GaAs InSb）[39][40]，ZnTe[41] などではほとんど見られず，（CdTe，CdS）[42] 等エキシトンの束縛エネルギーが大きくなるにつれて現われてくるがこれはブリルアン領域のM_0点[43] に対する電子－正孔の相互作用の結果によるものである。

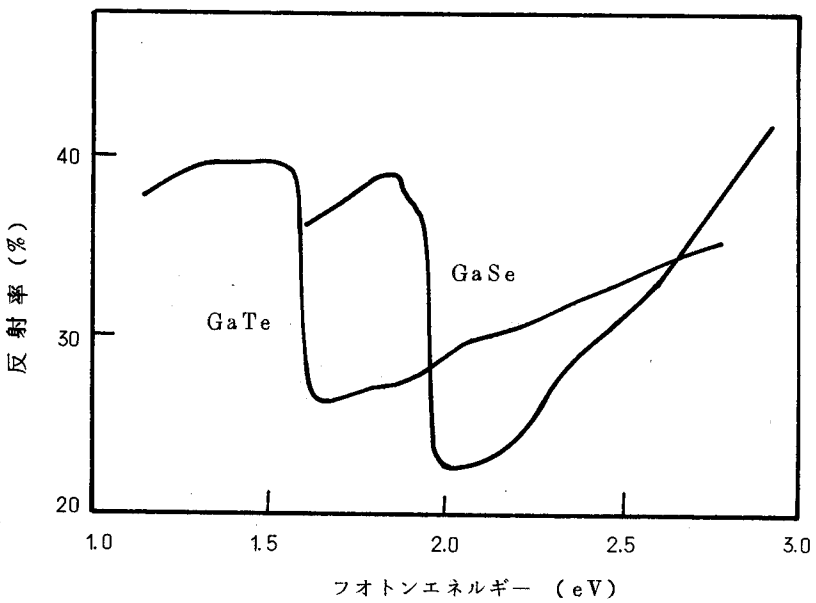

図4－11　GaTe，GaSe の吸収端近傍の反射率
測定は室温

この反射率の測定結果から，屈折率と誘電率を求める。屈折率を$n-ik$と複素数の形で書けば，反射率Rは空気の屈折率を1として

$$R=\frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \qquad (4-17)$$

と書ける。ここにkは吸収率で，光の波長λ，吸収係数αと

$$k=\frac{\lambda\alpha}{4\pi} \qquad (4-18)$$

の関係にある。複素誘電率は

$$\varepsilon_1-i\varepsilon_2=(n-ik)^2 \qquad (4-19)$$

から，実数部，虚部はそれぞれ

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \qquad (4-20)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \qquad (4-21)$$

となる。kの小さい領域では

$$n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}} \qquad (4-22)$$

$$\varepsilon_1 = n^2 \qquad (4-23)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \qquad (4-24)$$

と表わせる。図 4－11 のエネルギー領域では，吸収係数はGa Se で $2\times10^3 cm^{-1}$（フオトンエネルギー 2.3 eVにおいて），Ga Te で $1.5\times10^4\ cm^{-1}$（同じく 2 eV において）程度であるから，それぞれ k は 0.01，0.07 程で，ε_2は無視できる程小さい。

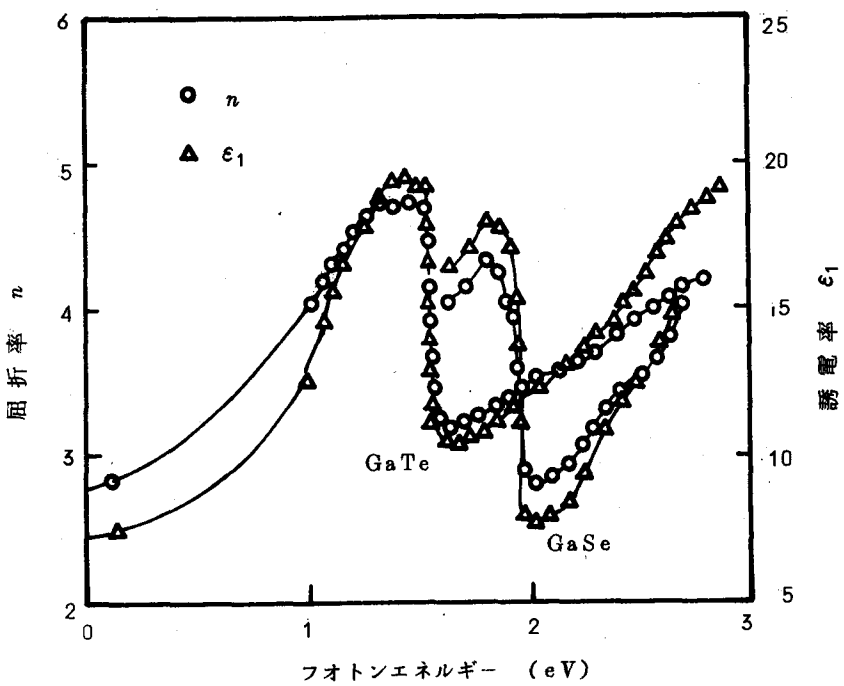

図4－12　反射率より求めた GaSe，GaTe の屈折率と誘電率　測定は室温

図 4－11 より（4－22）式によって n を求め，さらにこの n から（4－23）式によって ε_1 を求めて，n と ε_1 をフオトンエネルギーに対して描けば図 4－12 を得る。Ga Te の場合の $\lambda = 10\mu$（$h\nu = 0.12$ eV）における n の値は厚さが既知の試料より透過光の多重干渉を利用して求めたものである。
これを縦軸にまで外挿して $n = 2.7$，低周波誘電率として 7.3 が得られる。4－3節で Ga Te のエキシトンの束縛エネルギーから電子－正孔の還元有効質量を求める時にはこの値を用いた。

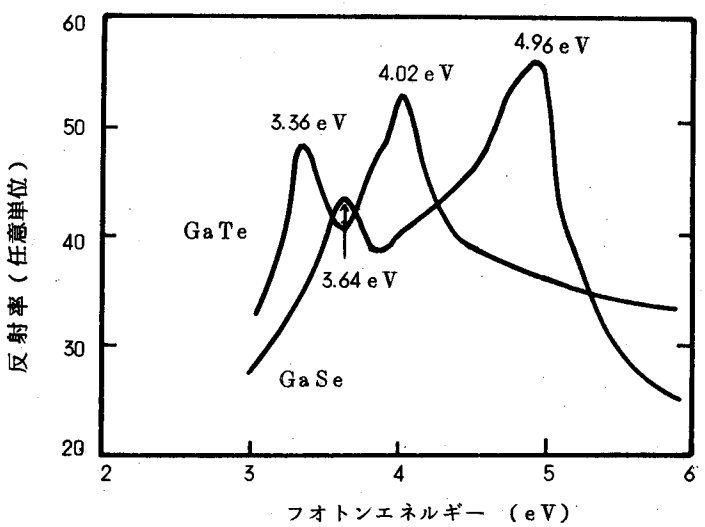

図4－13 GaSe，GaTe の高エネルギー領域での反射スペクトル

3～6 eV までの高エネルギー領域での反射スペクトルは図 4－13 のようになる。Bassani ら[6]によって求められた 12 eV までの Ga Se と Ga S の反射スペクトルを図 4－14 に示す。図 4－13 では Ga Se，Ga Te のそれぞれに2つづつの反射率のピークが見られるが図 4－14 の Ga Se の 5.9 eV，Ga S の 6.9 eV に相当する点は観測されない。
ここでこれらのピークがブリルアン領域のどの点から生じているのかを考察し

てみる。KamimuraとNakao[8]は図4－15のようなバンド構造を提出している。これは次のような考えで導かれている。まず層状物質では各原子は3個の同等な sp^2 混成軌道と層面に垂直な1個の π 軌道を持ち，sp^2 混成軌道に収容された電子が隣接原子の sp^2 軌道と共有結合（σ結合）をつくり，Y－M－M－Yの1つの基本層を形成し，残りの電子が π 軌道によって基本層内を周回し，層状半導体の諸性質に寄与するとする。このような観点から，π バンドのみに注目し，これを強結合近似で求めたのが図4－15である。このバンドの特徴は，伝導体の底は K_3^+ にあり，価電子帯の頂は Γ_2^- にあり，価電子帯の正孔伝導帯の電子はともに二次元的性格を持つとする。また図3－14の3.63，4.9 eV のピークはM点における二次元状態密度の対数発散[43]に帰せられる。さらに結晶が p 型になることについては伝導帯の電子が非常に重い有効質量（3.9 m）を持つためであるとしている。しかし，たとえば3.63 eV，4.9 eVのピークが果たして二次元的性格を持つかどうかはさらに実験的裏付けが必要と思われる。

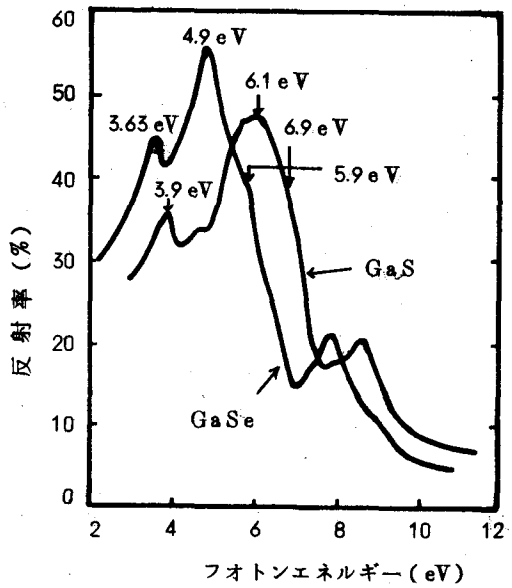

図4－14 Bassaniら[6]による GaSe，GaSの反射率

著者はこの反射スペクトルのピークを，Ⅳ族，Ⅲ－Ⅴ族，Ⅱ－Ⅵ族化合物のバンド構造との関連において考察する。Cardona[44]は極性結晶（Ⅲ－Ⅴ，Ⅱ－Ⅵ，Ⅰ－Ⅶ族化合物）の禁制帯エネルギーは等極性結晶（Ⅳ族）の禁制帯エネルギーを用い，摂動パラメーター λ を導入することによって次式で表わされ

ることを示した。

$$E_p = E_{np}\left\{1+\frac{4\lambda^2|\langle V_p\rangle|^2}{E_{np}}\right\}^{1/2} \qquad (4-25)$$

ここにE_p，E_{np}は同じ電子配置の極性，等極性結晶の禁制帯エネルギー，$4\lambda^2|\langle V_p\rangle|^2$は注目する準位に関する摂動ポテンシャルの行列要素の2乗である。λはⅣ族結晶からの摂動の大きさを表わすパラメーターで，Ⅳ族，Ⅲ－Ⅴ族，Ⅱ－Ⅵ族結晶に対してそれぞれ0,1,2,3なる値をとる。

（4－25）式は$4\lambda^2|\langle V_p\rangle|^2/E_{np}\ll 1$に対しては

$$E_p = E_{np} + 2|\langle V_p\rangle|^2\cdot\lambda^2 \qquad (4-26)$$

となり，Herman[45]の導いた式と一致する。[46]

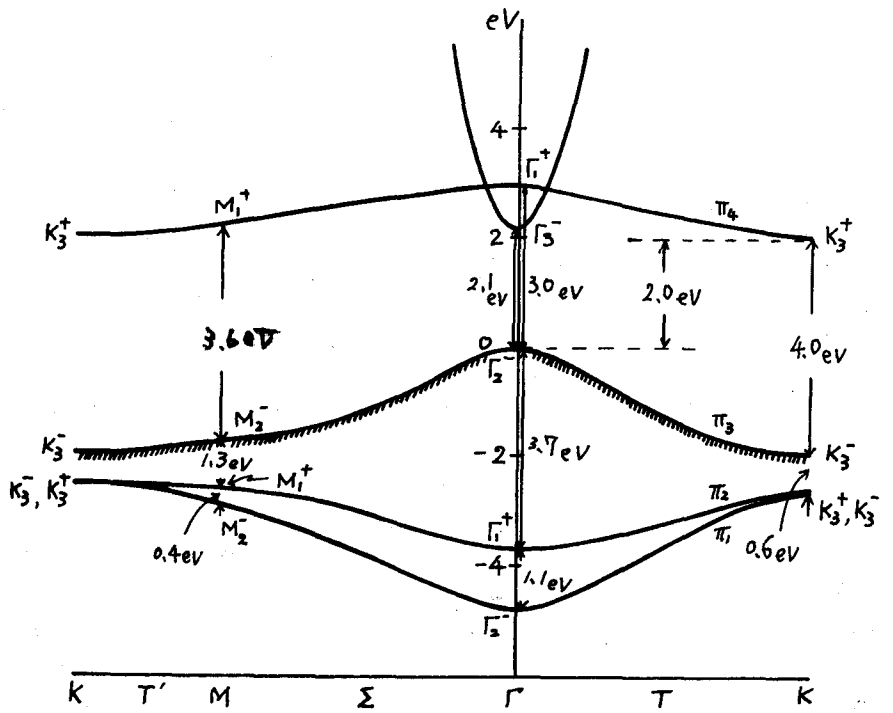

図4－15　Kamimura, Nakao による GaSe のバンド構造[7]

また同じ電子配置とは次のような意味である。

たとえばGeの最外殻電子配置は$4s^2p^2$であり，これがダイヤモンド構造をつくるとその電子配置は$4sp^3$となる。またGaAsについて考えるとGa，Asの最外殻電子配置はそれぞれ$4s^2p$，$4s^2p^3$であり，これがZnS型構造をつくるとGa（$4sp^3$）As（$4sp^3$）なる電子配置を構成する。

さらにZnの最外殻電子は$3d^{10}4s^2$であり，Seのそれは$4s^2p^4$であるが，これがZnSeをつくるとZn（$3d^{10}4sp^3$）Se（$4sp^3$）という電子配置になる。このようにGe－GaAs－ZnSeはいずれもその共有結合の電子配置が$4sp^3$であることから，同じ電子配置（same isoelectronic sequence）を持つとされる。さらにこの系列の構成原子は周期律表でみてすべて同じ列に並んでいることから“平行な”電子配置（horizontal sequence）[46]とも呼ばれる。一方，α－SnGe，GaSb，ZnTeはたがいに構成原子が一列づつづれているることから“斜めの”電子配置（skew sequence）[46]と呼ばれ，それらの共有結合の電子配置は（$4sp^3$）（$5sp^3$）からなっている。

これら以外の化合物についても同じようなことが言える。さてGaSe，GaTeの電子配置はGaSeではGa（$4sp^3$）Se（$4s^2p^3$），GaTeではGa（$4sp^3$）Te（$5s^2p^3$）であると考えると，GaSeはGe－GaAs－ZnSeと，またGaTeはα－SnGe－GaSb－ZnTeと，電子配置はそれぞれ全く同じではないが，かなり似ているといえる。そこで吸収端に相当するフオトンエネルギーをE_0図4－13の低エネルギー側のピークをE_1（Geではブリルアン領域内の$\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$の遷移に相当する），高エネルギー側のピークを$E_0'$（同じく$\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{15}$）と考えれば，表4－2のような結果になる。

これをGaSeは（Ge[47]－GaAs[48]－GaSe－ZnSe[49]），GaTeは（α－SnGe[47]－GaSb[46]－GaTe－ZnTe[41]）という系列でλ^2に対してプロットしてみると図4－16ように，GaSe，GaTeのピークを$\lambda = 1.5$の所に持ってきた時，それぞれ$E-\lambda^2$をほぼ満足していることがわかる。

つまりⅢ－Ⅴ族とⅡ－Ⅵ族の中間的な値をとるといえる。したがって，GaSe，

GaTeの結晶構造が特異であるにもかかわらず，バンド構造はⅢ－Ⅴ族，Ⅱ－Ⅵ族化合物のバンド構造とかなり類似した性格を持っている可能性があると思われる。

E(eV)	E_0	E_1	E_0'	E_2
GaSe	2.1	3.64	4.96	5.9
GaTe	1.7	3.36	4.02	—

表4－2　各反射ピークのエネルギー値
GaSe の E_2 の値は Bassani ら[6] の結果より引用したもの

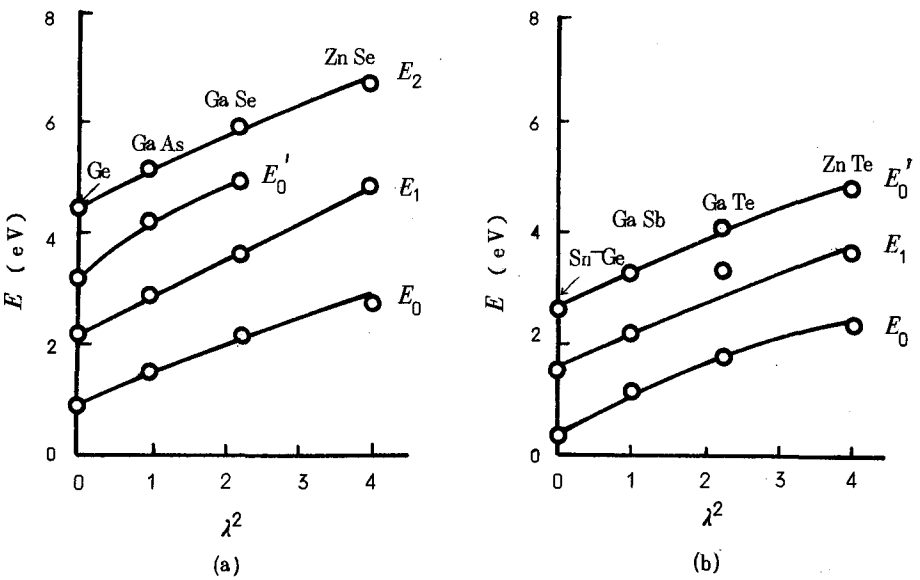

図4－16　反射ピークのエネルギー値と摂動パラメーター λ との関係
(a) GaSe　(b) GaTe

§4—5 結　言

本章ではGa Se，Ga Teの光吸収，光反射スペクトルの測定結果について述べたが次のような結果が得られた。

(1) Ga Se，Ga Teとも室温でも既に吸収端に顕著な吸収ピークが見られた。これは直接許容エキシトン吸収によると考えられ，Elliottの理論によりエキシトンの束縛エネルギー，電子－正孔の還元有効質量，禁制帯エネルギー等の物性定数が得られた。

(2) このエキシトン吸収に二次元的性質が見られるかどうかは不明であった。

(3) Ga Teでは吸収端より高いエネルギーで吸収係数が立上がりを見せる点があり，吸収端とは別の吸収が見られたが詳細は不明である。

(4) 吸収端近くで反射率の急激な変化が観測されたが，これもエキシトン吸収によるものと考えられる。

(5) 3～6 eVの範囲で反射スペクトルにはGa Se，Ga Teのいずれにも2つのピークが認められた。これをCardona，Hermanの法則によって解析したところ，摂動パラメーターとして$\lambda = 1.5$の値が得られた。

第四章　参考文献

(1) D. G. Thomas, R. Dingle and J. D. Cuthbert : " *Proc. Intern. Conf.* II－VI *Semicond. Comp.*, 1967 " p. 863.

(2) C. E. Bleil and I. Broser : J. Phys. Chem. Solids 25(1964)11.

(3) V. S. Vavilov and *E.* L. Nolle : " *Proc. Intern. Conf. Physics Semiconductors, Moscow*, 1968 " ed. by. S. M. Ryvkin (Nauka, Leningrad, 1968) p. 600.

(4) P. Fielding, G. Fischer and E. Mooser : J. Phys. Chem. Solids 8 (1959) 434.

(5) J. L. Brebner, G. Fischer and E. Mooser : J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 1417.

(6) F. Bassani, D. L. Greenaway and G. Fischer : *Proc. Intern. Conf. Physics Semiconductors, Paris*, 1964, p. 51.

(7) H. Kamimura and K. Nakao : J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 1313.

(8) H. Kamimura, K. Nakao and Y. Nishina : Phys. Rev. Letters 22 (1969) 1379.

(9) K. Aoyagi, A. Misu, G. Kuwabara, Y. Nishina, S. Kurita, T. Fukuroi, O. Akimoto, H. Hasegawa, M. shinoda and S. Sugano : *Proc. Intern. Conf. Physics Semiconductors, Kyoto*, 1966, J. Phys. Soc. Japan 21(1966) Suppl. p. 174.

(10) J. Halpern : *Proc. Intern. Conf. Physics Semiconductors, Kyoto*, 1966, J. Phys. Soc. Japan 21(1966) Suppl. p. 180.

(11) J. L. Brebner, J. Halpern and E. Mooser : Helv. phys. Acta 40 (1967) 385.

(12) M. Shinada, O. Akimoto, H. Hasegawa and K. Tanaka : J. Phys.

Soc. Japan 28 (1970) 975.

(13) F. Bassani and G. Pastori Paravicini : Nuovo Cimento B 50 (1967) 95.

(14) N. A. Gasanova and G. A. Akhundov : Optika i Spectroskopiya 18 (1965) 731.

(15) M. L. Belle and N. A. Gasanova : Optika i Spectroskopiya 18 (1965) 730.

(16) N. A. Gasanova and G. A. Akhundov : Optika i Spectroskopiya 20 (1966) 353.

(17) N. A. Gasanova, G. A. Akhundov and M. A. Nizametdinova : Phys. Status solidi 17 (1966) K 115.

(18) M. A. Nizametdinova : Phys Status solidi 19 (1967) K 117.

(19) W. Franz : Z. Naturforsch 13 a (1958) 484.

(20) L. U. Keldysh : Soviet Physics－JETP 7 (1958) 788.

(21) Y. Suzuki, Y. Hamakawa, H. Kimura, H. Komiya and S. Ibuki : J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 2217.

(22) M. I. Karaman and V. P. Mushinskii : Soviet Physics－Semiconductors 4 (1970) 964.

(23) M. Grandolfo, F. Somma and P. Vecchia : Phys. Rev. B 3 (1971) 3485.

(24) 今村，伝田，山香：“半導体物性測定法” p. 236，日刊工業社，(1965)

(25) C. Tatsuyama, Y. Watanabe, C. Hamaguchi and J. Nakai : J. Phys. Soc. Japan 29 (1970) 150.

(26) 竜山，宮部，富田，浜口，中井：日本物理学会年会予稿集 (1970－9) 5 a－G－3.

(27) R. J. Elliott : Phys. Rev. 108 (1957) 1384.

(28) R. J. Elliott : Theory of Excitons I in “*Pororons and*

Excitons " ed. by C. G. Kuper and G. D. Whitfield. Plenum Press, New York, 1963.

(29) L. I. Schiff : " *Quantum Mechanics* ", McGraw-Hill, New York, 1955.
井上健訳 " 量子力学 " 29, 35節, 吉岡書店, (1961).

(30) J. O. Dimmock : Tbeory of Exciton State *in* " *Semiconductors and Semimetals* vol. 1 " ed. by R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic Press, New York and London, 1967, p. 291.

(31) H. I. Ralph : Solid State Communications **3** (1965) 303.

(32) M. Shinada and S. Sugano : J. Phys. Soc. Japan **21** (1966) 1936.

(33) P. C. Leung, G. Andermann, W. G. Spitzer and C. A. Mead : J. Phys. Chem. Solids **27** (1966) 849.

(34) G. Dresselhaus : Phys. Rev. **106** (1957) 76.

(35) J. J. Hopfield and D. G. Thomas : Phys. Rev. **122** (1961) 35.

(36) J. L. Brebner and E. Mooser : Phys. Letters **24 A** (1967) 274.

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

(38) H. R. Philipp and E. A. Taft : Phys. Rev. **120** (1960) 37.

(39) H. Ehrenreich, H. R. Philipp and J. C. Philipp : Phys. Rev. Letters **8** (1962) 59.

(40) H. R. Philipp and H. Ehenreich : Phys. Rev. Letters **8** (1962) 92.

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

(42) M. Cardona : J. appl. Phys. **36** (1965) 2181.

(43) L. van Hove : Phys. Rev. **89** (1953) 1189.

(44) M. Cardona : Phys. Rev. **129** (1963) 69.

(45) F. Herman : J. Electronics **1** (1955) 103.

(46) M. Cardona and D. L. Greenaway : Phys. Rev. **125** (1961) 1291.

(47) M. Cardona, K. Shaklee and F. H. Pollack : Phys. Rev. **154** (1967) 696.

(48) D. C. Reynolds, C. W. Litton and T. C. Collins : Phys. Status solidi **12** (1965) 3.

(49) M. Aven, D. T. F. Marple and B. Segall : J. appl. Phys. Suppl. **32** (1961) 2261.

第　五　章

光伝導と電界発光

§5－1　序

光伝導および電界発光現象は半導体における重要な課題の1つである。とくにⅡ－Ⅵ族化合物半導体は禁制帯幅が広いことから可視領域でのオプエレクトロニクスへの応用と相まって，数多く研究されて来た。[1]～[3]またGaAs，[4]GaP[5]などのⅢ－Ⅴ族での研究もめざましく発展している。

しかし，GaSe，GaTeの光伝導については，二，三の報告[6][7]を除いてほとんど見当らない。著者が光伝導を測定した最初の目的は，励起キャリアと縦方向光学型振動（$L.O.$フオノン）との相互作用による振動的光伝導[8]～[10]を観測し，$L.O.$フオノンのエネルギー，電子と正孔の有効質量の比等を求めることであった。この現象を観測することはできなかったが，吸収端のエキシトン吸収に対応して，光伝導スペクトルに極大が出たり，極小が出たりする現象が見出された。[11]このような現象はすでにCdSでGrossら[12]～[14]およびColbowら[15]により観測され，ルミネッセンス，熱刺激電流[14]，表面電場[15]等との関係において考察されている。

またTitov[16]は吸収をエキシトン吸収とバンド間遷移による吸収とに分け，その両者からの光伝導への寄与の度合および表面再結合速度の大小によって，スペクトルがどのように変るかを論じたが，実際のスペクトルとの比較検討を行っておらず，検討不充分のまま残されている。

電界発光については，Akhundovら[17]～[19]がかなり系統的に測定しているがエキシトン準位を介しての発光以外の発光については不明である。

またNishinaら[20]はGaSeの電界発光でエキシトン再結合発光を観測し，発光スペクトルから，それに関与するフオノンエネルギーも求めている。

本章では光伝導におよぼすエキシトン吸収の影響について，光吸収と光伝導

のスペクトルを比較しながら解析する。電界発光の詳しいデータは不充分であるが，得られた結果について若干述べる。

§５－２　光伝導におよぼすエキシトンの効果[11) 21)～23)]

光伝導の測定は図４－２に示す方法により，光吸収測定と同時に行った。試料に直列に試料より充分小さな抵抗を入れ，試料の暗抵抗と，光照射時における抵抗値との差を，この抵抗の両端間の電位降下の変化としてロックイン増幅器で検出した。照射光は８ Hz で変調されているが変調光で測定した場合と

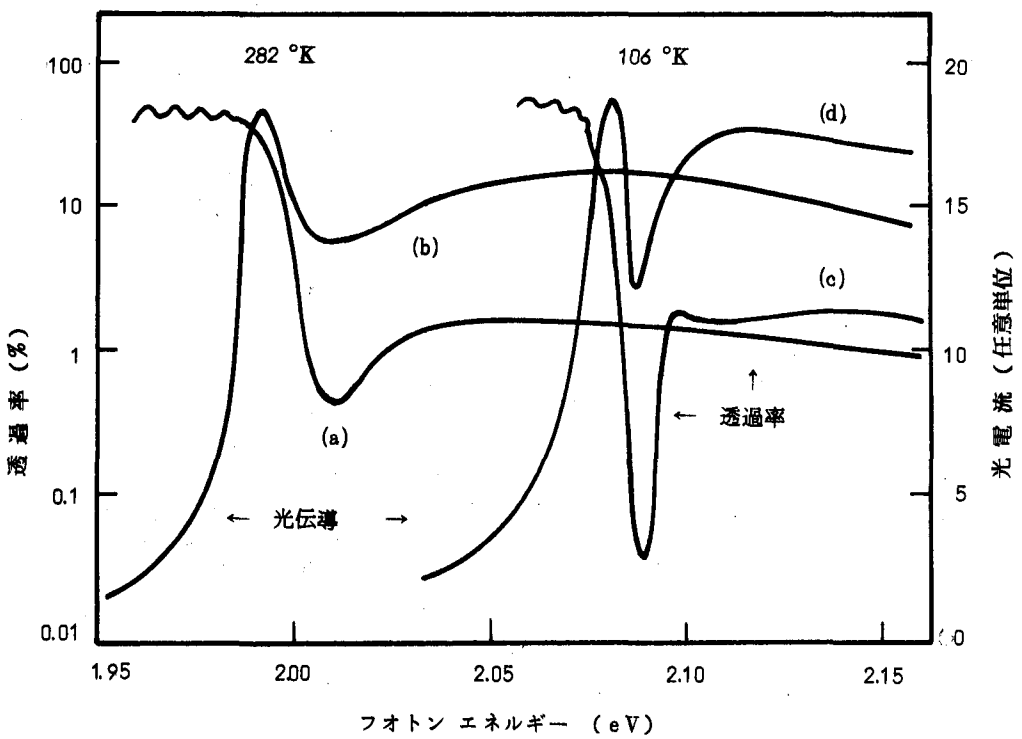

図５－１　GaSe の透過率と光伝導（試料の厚さは 35 μm）
(a) (b) は 282 °K での透過率と光電流
(c) (d) は 106 °K での透過率と光電流

直流光で測定した場合の光伝導スペクトルの形状には変化はなかった。

図５－１と図５－２はそれぞれGa Se，Ga Teの基礎吸収端附近における光伝導スペクトルを透過率とともに室温と低温で測定した結果を示したものである。図５－３にはGa Teの77°Kにおける図５－２の試料と，別の試料との測定結果である。これらの図では透過率スペクトルの谷に相当するフオトンエネルギーで光伝導にも極小が現われている。また図５－４にGa Seの他の試料による液体窒素温度と液体ヘリウム温度での光伝導スペクトルを示すが，ここでは77°Kにおいては透過スペクトルの谷に対応して光伝導は極小を示しているのに，4.2°Kでは逆に極大となっている。

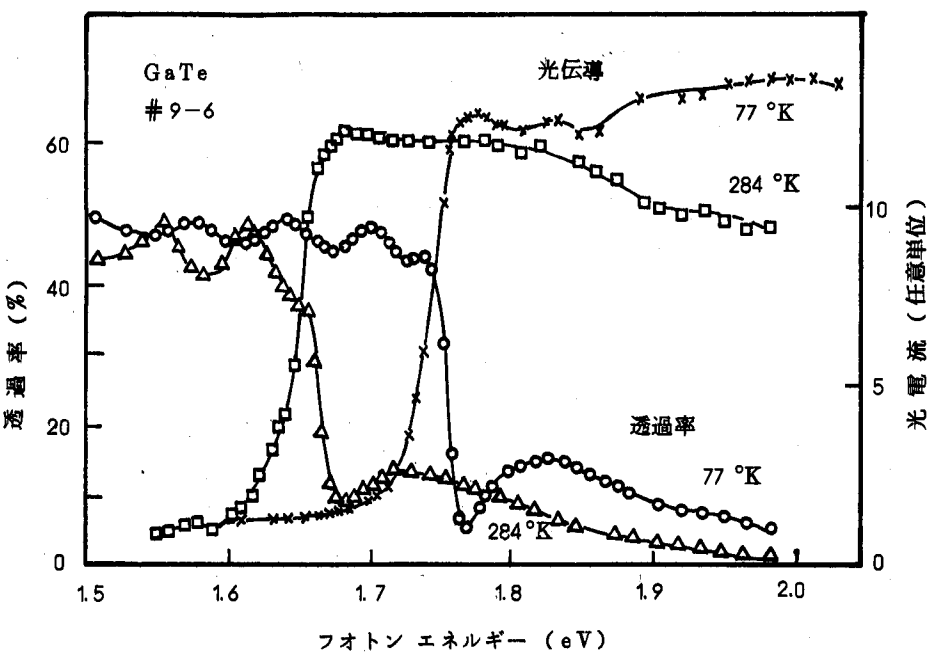

図５－２　GaTe の透過率と光伝導スペクトル
（試料の厚さは 2.8 μm）
△，○ はそれぞれ 284 °K，77 °Kの透過率
□，× はそれぞれ 284 °K，77 °Kの光電流

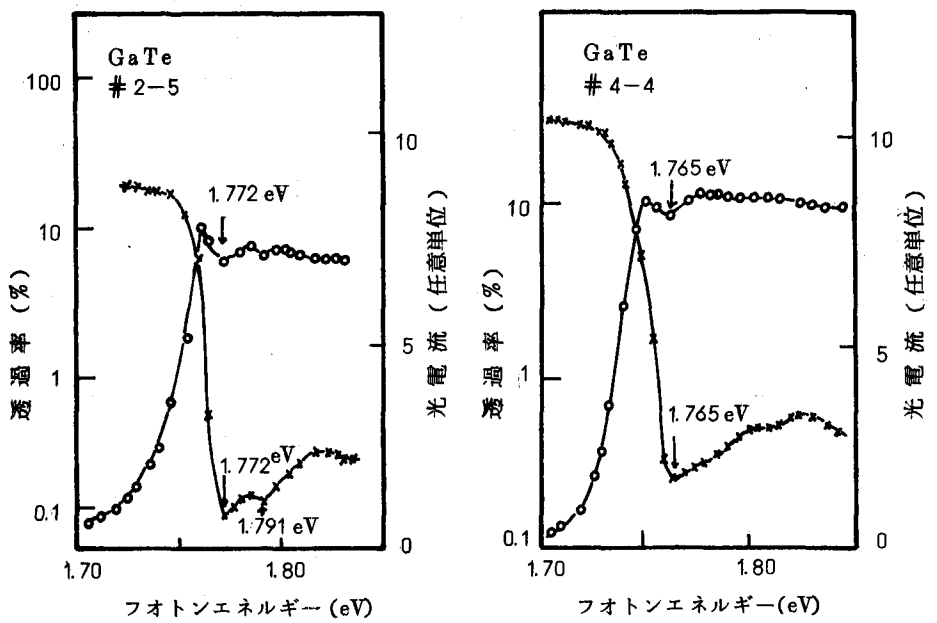

図5－3　GaTe の 77 °Kにおける光伝導と透過率

○ 光伝導　　× 透過率

(a) as grown　試料の厚さ 15 μm

(b) Sn－dope　試料の厚さ 13 μm

図には 77 °K での透過率は示してないが，4.2 °K でのスペクトルとほぼ同じ形で，谷のエネルギー値が光伝導スペクトルの極小のところに示した矢印の位置に来るように移動する。さらに図 5－5 は 4.2 °K，77 °K の両方の温度で，矢印で示すように，透過スペクトルの谷に対応して，光伝導スペクトルに極大が現われる例である。このように透過率スペクトルが谷になるフオトンエネルギー値で光伝導スペクトルが極大になったり極小になったりする。ところで透過スペクトルの谷構造は 4－3 節でも述べたように，エキシトン吸収によると考えられるから，この光伝導スペクトルに見られる極大および極小構造もエキシトン吸収を反映したものと思われる。

エキシトンは電子－正孔がクーロン力で結びついた状態であるため，電気的には中性で電気伝導には本来寄与しないものである。

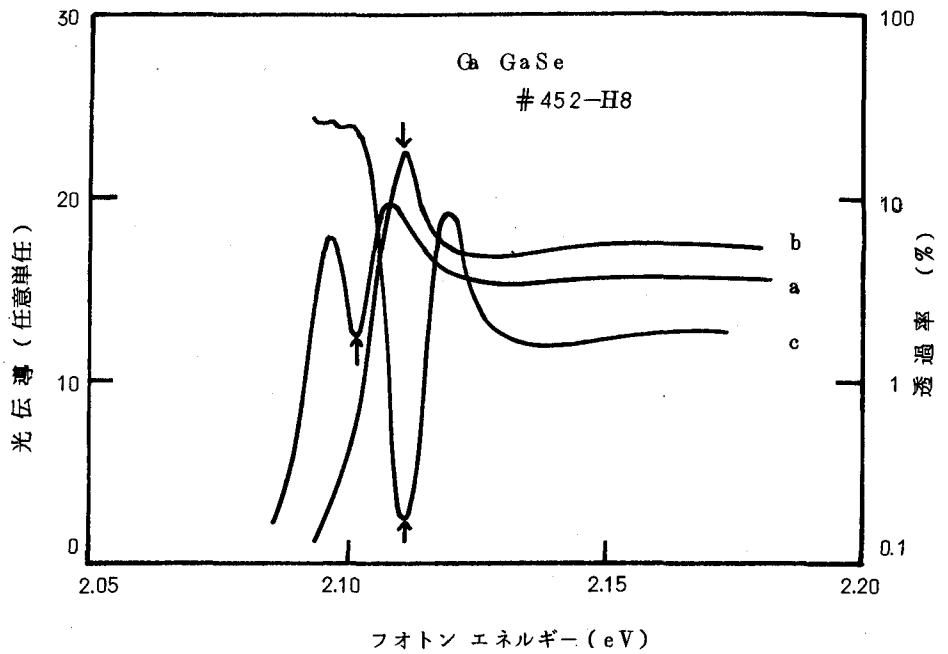

図５－４　GaSe の光伝導スペクトルと透過率

(a)　77 °K における光伝導

(b)　4.2 °K における光伝導

(c)　4.2 °K における透過率

矢印はいずれもエキシトン吸収に対応するエネルギーのところである。77 °K ではエキシトン吸収に対応して光伝導には極少値が出ているが，4.2 °K では極大値になっている。

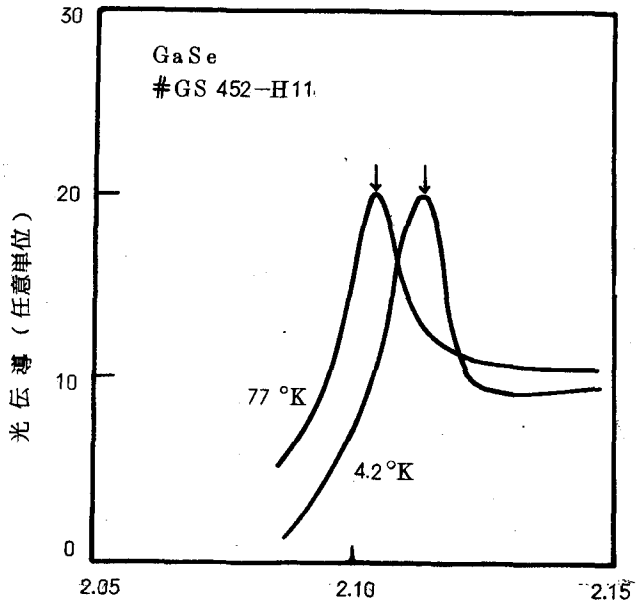

図5－5　77 °K、4.2 °K のいずれの温度でも，エキシトン吸収に対応したエネルギー（矢印）で光伝導が極大値を示す例

結晶内に光励起で生成されたエキシトンが光電流として観測されるには，エキシトンが何らかの理由，たとえばエキシトン同士の衝突[24][25]やエキシトン－フオノン相互作用[26][27]，あるいは欠陥による散乱[28]や電界によるイオン化[29][30]等によって，解離して自由電子，自由正孔を生じなければならない。したがって光伝導スペクトルがエキシトン吸収に対応したフオトンエネルギー値で極大を示す場合においては，エキシトンは何らかの原因で解離すると考えるのが妥当である。この解離の機構については現在のところ不明であるが，エキシトンの束縛エネルギーは4－3節で求めたように25 meVと大きいので，フオノンエネルギーは77 °Kでも約6 meVであるから，少なくとも熱的に解離しているとは考え難い。光伝導がエキシトン吸収に対応して，スペクトルに極小を示す場合は，光吸収によって生じたエキシトンは解離せずに消滅してしまうか，ある

いは解離しても表面の影響などですぐに再結合してしまうことによると考えられる。

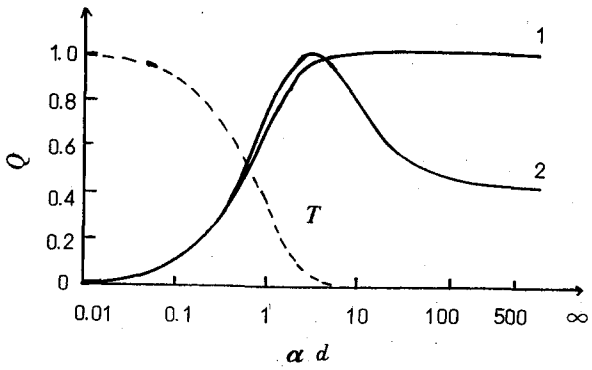

図5－6　光学濃度に対する光伝導の一般形[62]

α：　吸収係数
d：　試料の厚さ
Q：　光伝導の効率
T：　透過率
1：　表面再結合速度の小さい時
2：　表面再結合速度の大きい時

さて，エキシトン吸収を考えない時の光伝導スペクトルの一般的形状はDevore[61]によって求められたが図5－6[62]のようになる。ここで横軸は光学濃度で，吸収係数に比例した量を表わし，縦軸は入射光で規格化した光電流を表わす。曲線Tは透過率，1は表面再結合速度の小さい時，2は表面再結合の影響の大きい時のスペクトルである。すなわち，表面再結合速度が大きいとき吸収係数あるいは試料の厚さがある値より大きくなると励起が表面に限られるため，発生したキャリアが表面で失われる確率が大きくなる結果，光伝導は減少する。したがって図5－1から図5－5においてはエキシトン吸収のエネルギー値で吸収係数が一番大きいから，表面再結合の影響が大きいとすれば光伝導スペクトルは77°Kでも4.2°Kでも極小を示すと考えられる。

本実験では数個の試料について測定したが，4.2°Kではいずれも極大を示した。

これはGaSeが容易にへき開できて，きわめて清浄な表面が得られることを考慮すれば，表面の影響よりもむしろ別の機構を考えるべきであると思われる。

さて，エキシトン吸収を考慮した場合の光伝導スペクトルをTitov[16]と同じような考えで導いてみる。

図5－7のような一様に光照射される厚さlの光伝導体を考える。光吸収係数αを

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \qquad (5-1)$$

と表わす。ここにα_0はエキシトン吸収を除いた吸収係数であり，α_1はエキシトンによる吸収係数である。照射面より距離xだけ入った所での光の強さは照射面での強度をI_0とすれば，$I_0 e^{-\alpha x}$である。この光により生成されるキャリアの数は

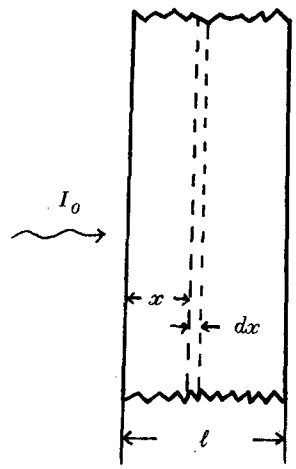

図5－7　光励起によって生ずる過剰キャリアを計算するために一様に照射される光導電体を考える。

$$I_0 (\alpha_0 \beta_0 + \alpha_1 \beta_1) e^{-\alpha x} \qquad (5-2)$$

と表わせる[61]。ここにβ_0はエキシトン吸収以外の吸収により生成されるキャリアのうち，光伝導に寄与するキャリアの割合（これをバンド間遷移に対する量子効率と呼ぶ）であり，β_1はエキシトンが解離して自由キャリアになる割合（これをエキシトン吸収に対する量子効率と呼ぶ）である。したがって，xなる位置において生成される自由キャリアnに対する拡散方程式は，定常状態を考えて

$$\frac{d^2 n}{dx^2} - \frac{n}{D\tau} = -\frac{I_0}{D}(\alpha_0 \beta_0 + \alpha_1 \beta_1) e^{-\alpha x} \qquad (5-3)$$

ここに　D；拡散定数

τ；自由キャリアの寿命

である。ただしバンド間遷移およびエキシトン吸収にもとづく発生キャリアの拡散定数，寿命はそれぞれ等しいものと仮定してある。

また，両側面での表面再結合速度Sを等しいとすれば

$$\frac{dn}{dx}\Big|_{x=o}=\frac{S}{D}n(o) \qquad (5-4)$$

$$\frac{dn}{dx}\Big|_{x=l}=-\frac{S}{D}n(l) \qquad (5-5)$$

である。$n(o)$，$n(l)$はそれぞれ$x=o$，$x=l$でのnの値である。結晶全体での生成キャリアの数Nは

$$N=\int_0^l n(x)\,dx \qquad (5-6)$$

で与えられる。Nを$I_0\tau$で割って

$$Q=\frac{1}{I_0\tau}\int_0^l n(x)\,dx \qquad (5-7)$$

とすれば，Qは試料中の過剰キャリアの空間分布nから得られる総再結合粒子流を入射光強度I_0で規格化した量を表わし[63]，光伝導の相対的な大きさを意味する。(5－3)～(5－7)式よりQを求めれば

$$Q=\frac{(\alpha_0\beta_0+\alpha_1\beta_1)l}{(\alpha_0+\alpha_1)l}\cdot\frac{1-e^{-\alpha l}}{1+S\sqrt{\frac{\tau}{D}}\coth\left(\frac{l}{2\sqrt{D\tau}}\right)}$$

$$\times\left\{1+\frac{S\frac{l}{D}\left\{\frac{l}{\sqrt{D\tau}}\coth\left(\frac{l}{2\sqrt{D\tau}}\right)-\alpha l\coth\left(\frac{\alpha l}{2}\right)\right\}}{\frac{l^2}{D\tau}-\alpha^2 l^2}\right\} \qquad (5-8)$$

を得る。ここで

$$\alpha_0 l=z_0 \qquad (5-9)$$

$$\alpha_1 l=z_1 \qquad (5-10)$$

$$\alpha l=z_0+z_1=z \qquad (5-11)$$

$$S\sqrt{\frac{\tau}{D}} = \xi \qquad (5-12)$$

$$\frac{l}{\sqrt{D\tau}} = \eta \qquad (5-13)$$

とおけば，z_0，z_1，z はそれぞれバンド間遷移，エキシトン吸収，および両者を合わせた光学濃度を，ξ は表面再結合に比例した量を，η は試料の厚さに関係した量を，次元のない数で表わすことになる。これを用いれば Q は

$$Q = \frac{z_0\beta_1 + z_1\beta_1}{z_0 + z_1} \quad \frac{1 - e^{-z}}{1 + \xi \coth\frac{\eta}{2}} \times \left\{ 1 + \frac{\xi\eta\left\{\eta \coth\left(\frac{\eta}{2}\right) - z\coth\left(\frac{z}{2}\right)\right\}}{\eta^2 - z^2} \right\} \qquad (5-14)$$

となる。ここで表面再結合の影響が小さいということを仮定すれば $\xi \ll 1$ とおいて，(5－14)式は

$$Q = \frac{z_0\beta_0 + z_1\beta_1}{z_0 + z_1}(1 - e^{-z}) \qquad (5-15)$$

とおくことができる。すなわち Q はパラメーター z_0，z_1，β_0，β_1 によって定められる。このうち z_0，z_1 は試料の吸収係数と厚さより実験的に定められる。(5－15)式によってGa Seの光伝導スペルトルを導いてみる。吸収係数として図4－6の15°Kの第2，第3ピークを無視したものを考える。

試料として図5－4の場合をとると厚さは32 μm であるから，z の実験値は図5－8の丸印で示した曲線となる。これをエキシトン吸収 z_1 と，それ以外の吸収 z_0 に分解すると

$$z_0 = 1.65\sqrt{x+2} \qquad (5-16)$$

$$z_1 = 4.67\,e^{-x^2} \qquad (5-17)$$

とおいた時

$$z = 4.67\,e^{-x^2} + 1.65\sqrt{x+2}$$

は実験曲線に近い形を与える。ここにXは入射フオトンエネルギーと，エキシ

トン吸収に対応するフオトンエネルギーとの差を表わす。図５－９はこのような z_0，z_1 に対して β_0，β_1 を適当に選んだ時の Q の形状を示したものである。

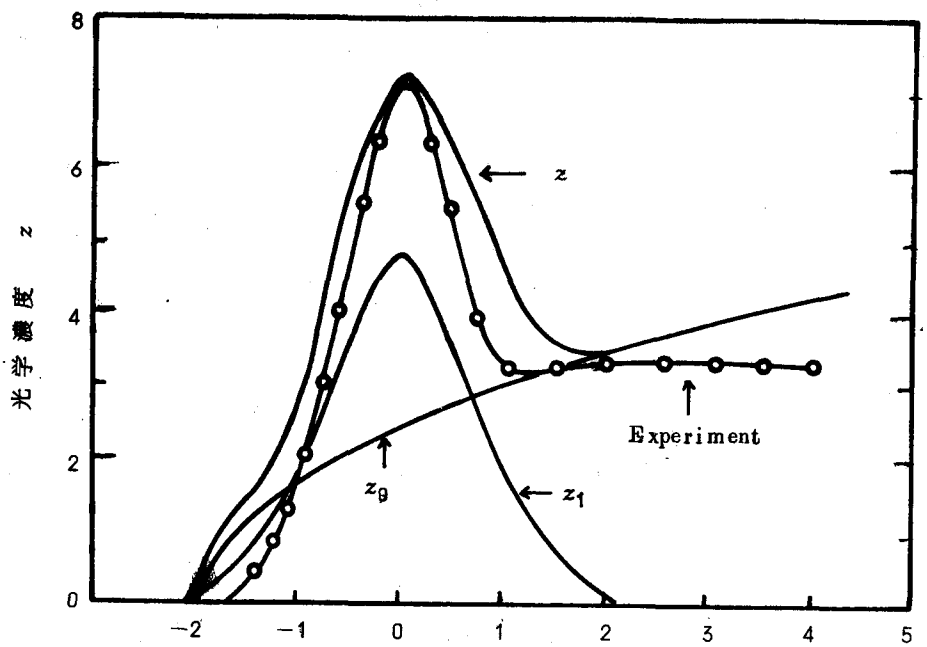

図５－８　吸収係数の分解表示

$z_0 = 1.65\sqrt{X+2}$

$z_1 = 4.67\,e^{-x^2}$

$z = z_0 + z_1$

$h\nu_0$ ： エキシトン吸収に相当するフオトンエネルギー

この結果から

i） $\beta_0 < \beta_1$の時，すなわちバンド間遷移に対する量子効率がエキシトン吸収に対する量子効率より小さい時，光伝導スペクトルはエキシトン吸収に対応したフオトンエネルギーで極大になり

ii） $\beta_0 < \beta_1$の時，極小になることがわかる。しかし，エキシトンの解離の機構については現在のところ不明であるので，β_0とβ_1がどのようにしてその大小関係が決まるかに関しては詳細は不明である。

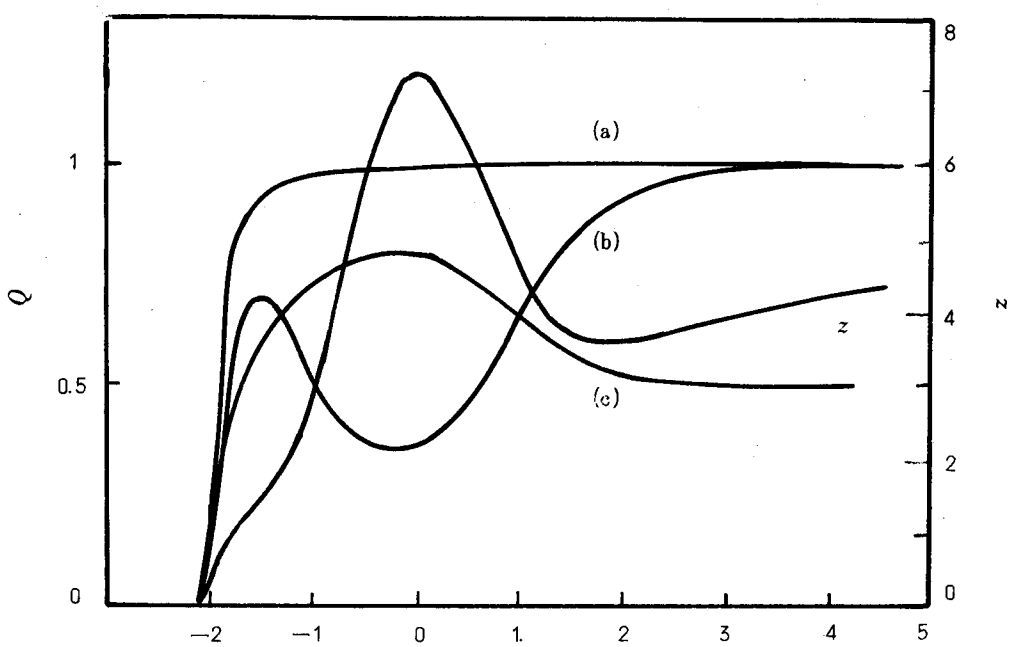

図5－9　（5－15）式で

$z = 4.67e^{-x^2} + 1.65\sqrt{x+2}$

として求めた光伝導スペクトル

(a) $\beta_0 = 1.$　$\beta_1 = 1.$　(b) $\beta_0 = 1.$　$\beta_1 = 0.$

(c) $\beta_0 = 0.5.$　$\beta_1 = 1$

§５－３　GaSeの電界発光

電界発光スペクトルを測定するための回路のブロックダイヤグラムを図5－10 に示す。

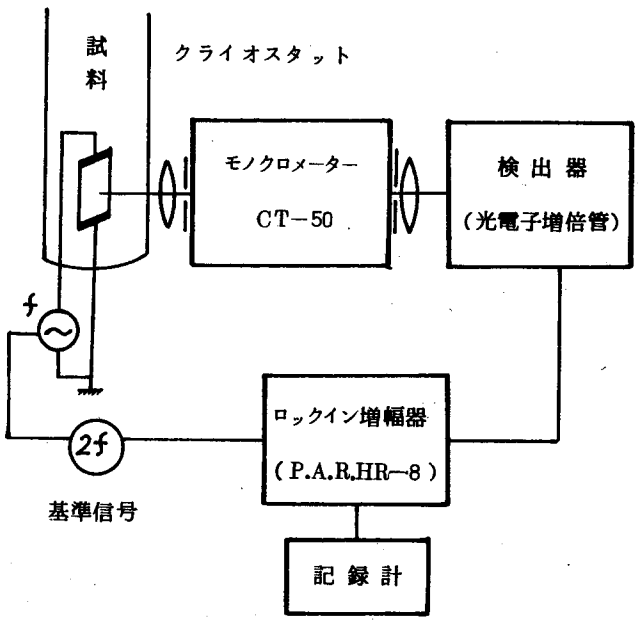

図５－10　電界発光スペクトル測定回路

試料は厚さ 30～50 μm にへき開し，１辺の長さ７㎜の正方形に切ったものでその１つの面上に電極としてＩｎを２ケ所真空蒸着した。

２つの電極の間隔は１～３㎜である。電圧は交流電圧を印加し，発光スペクトルを調べるためモノクロメーターで分光し，光電子増培管で検出してロックイン増幅器で増幅したのち，記録計に書かせた。検出用の基準信号は印加電圧の２倍の周波数を用いた。また，発光強度の電圧，電流依存性はクライオスタットを直接検出器の前に持ってゆき，分光せずに測定した。

図５－11 (a)は 1600Ｖ *peak to peak*（500Ｈｚ）を印加した場合の電界発光スペクトルの１例である。(b)，(c)は透過率と光伝導スペクトルを比較のため示したものである。測定温度はいずれも 77°Ｋである。

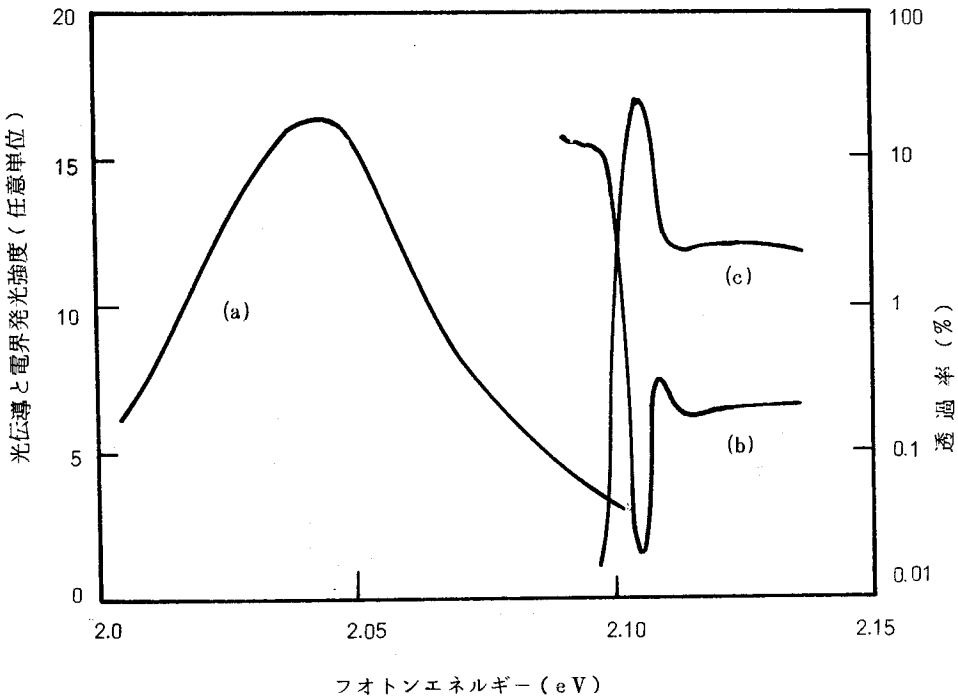

図5－11　GaSe の (a) 電界発光 (b) 透過率
(c) 光伝導スペクトル
測定温度は 77 °K　電界発光は 1600 Vp－p
500 Hzの交流印加した時のスペクトルを示す

透過率，光伝導がエキシトン吸収に対応して，それぞれ極小，極大を示しているのに対し，発光スペクトルのピークは 2.04 eV にあり，エキシトン吸収のエネルギーより低エネルギー側に来ている。したがってこれはバンド間，およびエキシトン再結合による発光ではなく，禁制帯内の発光中心を介しての再結合による発光である。発光のピークのエネルギー 2.04 eV は禁制帯幅エネルギーより 0.08 eV 小さく，これは第三章で求めたアクセプタレベルの 1つ，0.095 eV に近い値である。また発光は可視赤色光で両端の電極近傍で強く起こって

いる。これらのことから，この発光は注入された電子がアクセプタレベルのホールと再結合することによるものと思われる。図５－12，図５－14は発光強度の印加電圧依存性を印加電圧の周波数をパラメーターとしてプロットしたものである。また図５－13，図５－15 は同じく電流依存性である。

図５－13の試料の電極間隔は２㎜，図５－15の試料のそれは１㎜である。

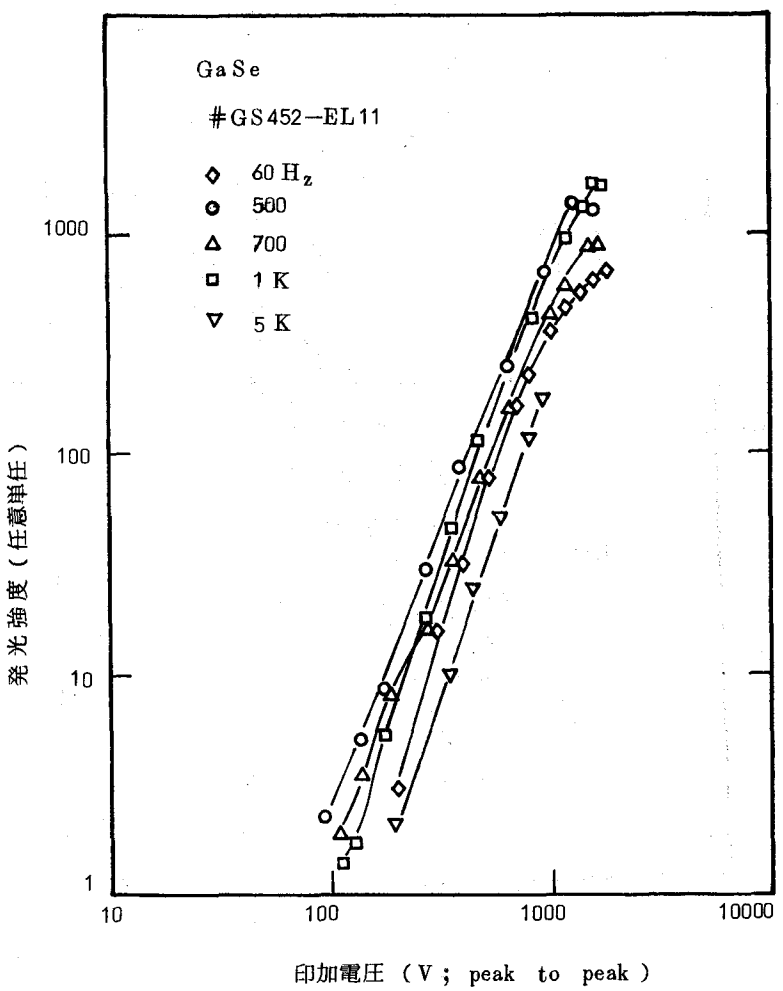

図５－12　GaSe の発光強度の電圧依存性
測定は液体 N_2 温度

図 5 － 13, 図 5 － 15 から見ると，発光強度 B は電流 J と

(i)　J の小さい時　$B \alpha J^2$

(ii)　J の大きい時　$B \alpha J$

の関係にある。注入された過剰キャリアが，不純物レベルを介して再結合するならば，発光強度 B の電流依存性 $B \alpha J^n$ の n は 1 以下になると考えられる[64]

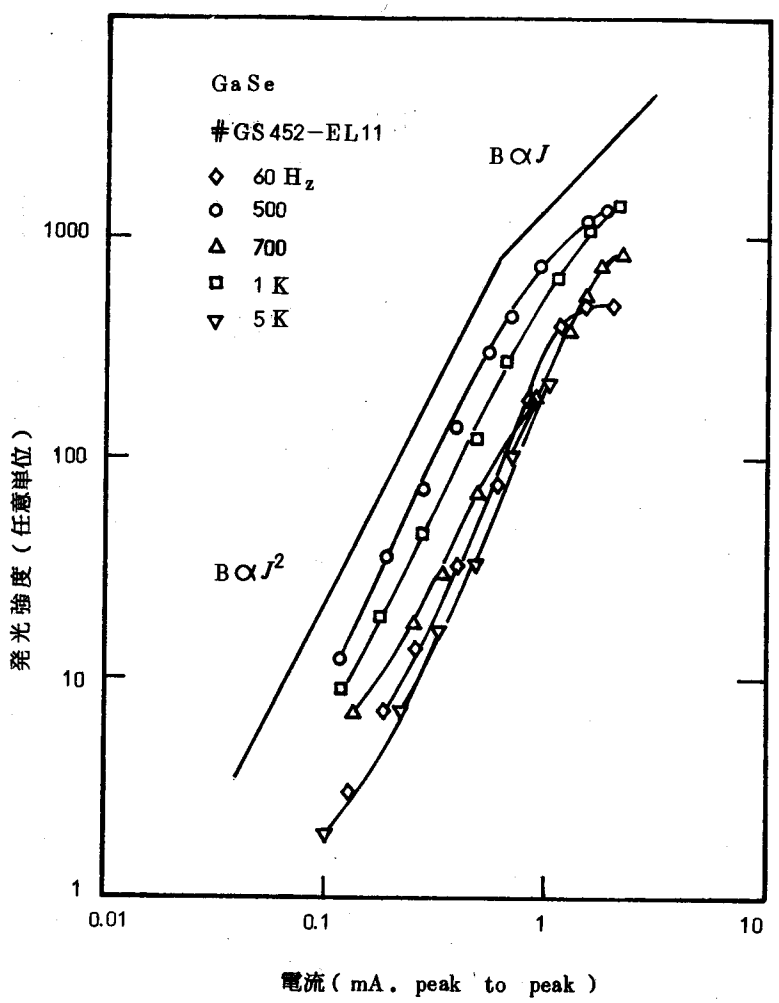

図5－13　GaSe の電界発光強度の電流依存性
測定は液体 N_2 温度

のに，電流の小さい時，２となっている。これについてのはっきりした原因は現在までの実験からは不明である。

なお，別の試料ではおそらくエキシトン準位を介しての発光と思われる橙色の発光も観測された。

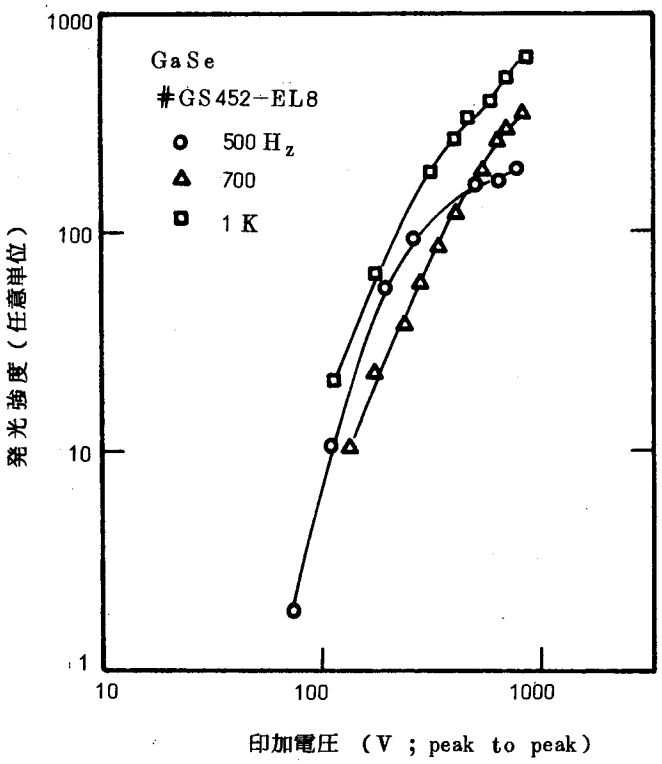

図５－14　GaSe の発光強度の電圧依存性
測定は液体窒素温度

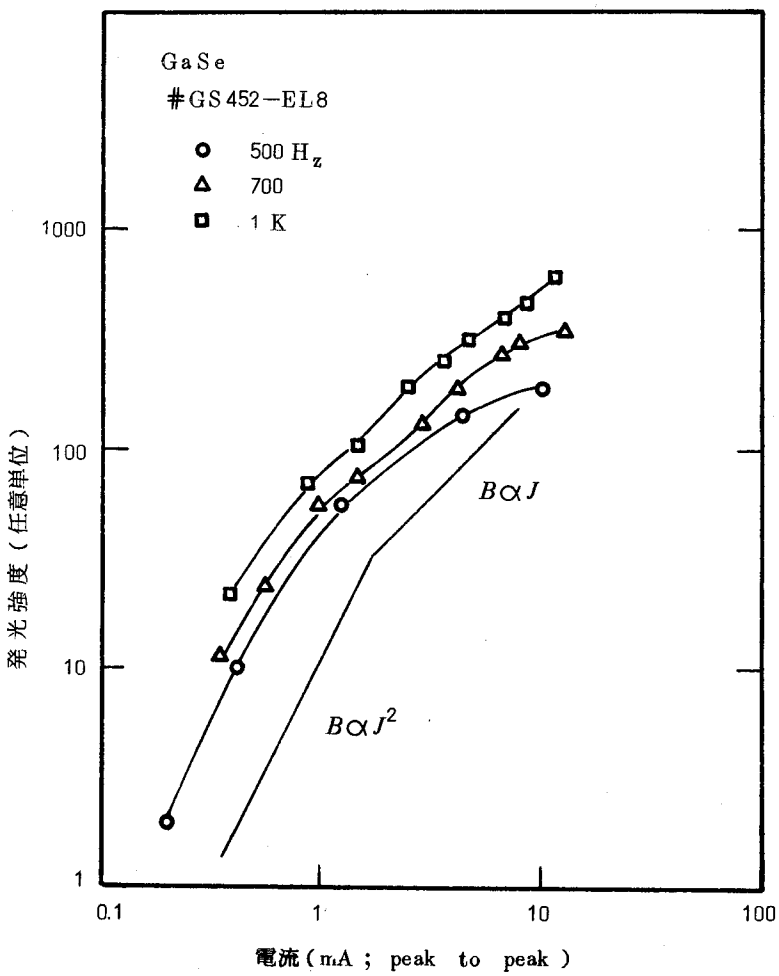

図5－15　GaSe の発光強度の電流依存性
測定は液体窒素温度

§5—4 結　言

GaSe，GaTeの光伝導を測定し，そのスペクトル分布を解析した。またGaSeの電界発光についてふれ，発光強度の電圧，電流依存性について述べた。ここで得られた結論をまとめると

(1) GaSe，GaTeとも光伝導スペクトルには，エキシトン吸収を反映する構造が見られた。

また，GaSeでは77°Kと4.2°Kでエキシトン吸収に対応するフオトンエネルギーで光伝導が極小になったり，極大になったりする現象が見られた。これはエキシトン吸収に対する量子効率がバンド間遷移に対する量子効率より大きい時に極大になり，その逆の場合は極小になる，ということが解析的に示された。

(2) Inを電極として蒸着したGaSeの電界発光は77°Kで可視赤色光が観測されたが，これは注入された電子が価電子帯の上，0.095 eVにあるアクセプタレベルのホールと再結合することによる発光と思われる。

(3) 発光強度Bと電流Jの関係はJの小さい時は$B \propto J^2$，Jの大きな時は$B \propto J$であったが，この理由は明らかでない。

第五章　参考文献

(1) "*Physics and Chemistry of* Ⅱ－Ⅵ *Compounds*" Chaps. 8, 9, 10, 12, and 13. ed. by M. Aven and J. S. PRener, North－Holland Publishing Company－Amsterdam(1967).

(2) Brian Ray : "Ⅱ－Ⅵ Compounds" Chaps. 4 and 5, Pergamon Press (1969).

(3) "*Proceedings of the International Conference on Luminescence*" ed. by F. Williams, North－Holland Publi－shing Company－Amsterdam (1970).

(4) I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Foy and S. Sumski : Appl. Phys. Letters **17** (1970) 109.

(5) J. S. Jayson, R. N. Bhargava and R. W. Dixon : J. appl. Phys. **41** (1970) 4972.

(6) R. H. Bube and E. L. Lind : Phys. Rev. **119** (1960) 1535.

(7) J. L. Brebner and G. Fischer : *Proc. Intern. Conf. Physics Semiconductors, Exeter*, 1962 p. 760.

(8) H. J. Stocker and H. Kaplan : Phys. Rev. **150** (1966) 619.

(9) R. E. Nahoby and H. Y. Fan : Phys. Rev. Letters **17**(1966) 251.

(10) R. W. Shaw : Phys. Rev. **B 3** (1971) 3283.

(11) 竜山，富田，浜口，中井：日本物理学会分科会予稿集（1971－4）9a－B－3.

(12) E. F. Gross and B. V. Novikov : J. Phys. Chem. Solids **22** (1961) 87.

(13) E. F. Gross, K. F. Lider and B. V. Novikov : Soviet Physics －Solid State **4** (1962) 836.

(14) F. I. Kreingold and B. V. Novikov : Soviet Physics－Solid State 6 (1964) 1268.

(15) K. Colbow, A. Jmaeff and K. Yuen : Canad. J. Phys. 48 (1970) 57.

(16) R. A. Titov : Soviet Physics－Solid State 5 (1964) 2553.

(17) G. A. Akhundov, I. G. Aksyanov and A. G. Bagirov : Optics and Spectrosc. 21 (1966) 67.

(18) G. A. Akhundov : Optics and Spectrosc. 18 (1965) 420.

(19) G. A. Akhundov and A. G. Bagirov : Soviet Physics－Semiconductors 4 (1970) 805.

(20) Y. Nishina, N. Kuroda and T. Fukuroi : Proc. Intern. Conf. Physics Semiconductors, Moscow, 1968 (Nauka, Leningrad, 1968) vol. 2, p. 104.

(21) 竜山，渡辺，中井：日本物理学会，応用物理学会連合講演会予稿集 (1969－4) 2P－GD－13.

(22) 竜山，宮部，富田，浜口，中井：日本物理学会年会予稿集 (1970－9) 5a－G－3.

(23) C. Tatsuyama, Y. Watanabe, C. Hamaguchi and J. Nakai : J. Phys. Soc. Japan 29 (1970) 150.

(24) A. A. Rogachev : *Proc. Intern. Conf. Physics Semiconductors, Moscow*, 1968 Nauka Leningrad, (1968) vol. 1, p. 407.

(25) V. M. Asnin, A. A. Rogachev and S. M. Ryvkin : Soviet Physics－Semiconductors 1 (1968) 1447.

(26) R. S. Knox : "*Theory of Excitons*" p. 174, Academic Press, New. York (1963)

(27) E. F. Gross, S. A. Permogorov and B. S. Razbin : Soviet Physics－Solid State 8 (1966) 1180.

(28) Z. S. Kachlivskii : Soviet Physics－Solid State 3 (1962) 1554.

(29) V. M. Asnin, G. L. Erist and A. A. Rogachev : Phys. Status solidi 29 (1968) 443.

(30) V. M. Asnin, A. A. Rogachev and S. M. Ryvkin : Soviet Physics Semiconductors 1 (1968) 1445.

(31) H. B. DeVore : Phys, Rev. 102 (1956) 86.

(32) A. Coret, J. Ringeissen and S. Nikitine : "*Localized Excitation in Solid*" ed. by R. F. Wallis, Prenum Press, New York (1968) p. 306.

(33) A. K. Jonscher : "*Principles of Semiconductor Device Operation*", G. Bell and Sons, LTD. (1960)
神山雅英訳"半導体工学の基礎" p. 45, コロナ社 (1963).

(34) S. Mayburg and J. Black : J. appl. Phys. 34 (1963) 1521.

第　六　章
総　括

ⅢA族とⅥA族の化合物である層状半導体GaSe，GaTe の結晶製作法，結晶構造の特異性や，その特異性から生ずるキャリアの散乱機構，電気伝導の異方性，および光吸収，光反射，光伝導，電界発光など主に物性の基礎的な面について第二章から第五章にわたって述べて来たが，以下に各章で得られた結論を列挙しておく。

(1) 単結晶製作にはGaSeは横型ブリッジマシン法を，GaTe は縦型ブリッジマン法を用いたが，大きな単結晶を得るには温度制御に注意するとともに，冷却速度を充分ゆっくり（＜15℃／*hour*）行なうことが望ましい。また縦型ブリッジマン法では，素材を入れる石英アンプルの先端は平にした方が大きく均一な単結晶を得やすいことがわかった。

(2) 結晶はGa をMとし，Se，Te をYとすれば *c* 軸方向にY－M－M－Yという4層よりなる基本層をつくり，この基本層が *c* 軸方向に積み重なった層状構造を持っている。基本層内の結合は共有結合であるが，基本層間は弱いVan der Waals 力による結合であるため，容易にへき開出来る特徴を持っている。

(3) ラウエ写真の斑点はGaSe では正六角形に並んだが，GaTe では正六角形からずれ，GaSe は六方晶系，GaTe は単斜晶系であることを裏づけた。

(4) ディフラクトメーターによる回折パターンから層と層との平均距離が求められたが，その値はGaSeで7.985Å，GaTeでは7.452Åであった。

(5) GaSe，GaTe とも結晶は100°Kから300°Kの 温度範囲で常に *p* 型であり，キャリア濃度の温度依存性から，価電子帯の頂上からのアクセプタレベルの深さが求められた。GaSe では，いずれの試料も高温側（＞200°K）と低温側（＜200°K）では異なった値を示したが，1つの試料では高温側からの0.29 eV，低温側から0.19 eV，また他の試料ではそれぞれ0.20eV

と0.095 eVであった。GaTeのキャリア濃度の温度依存性は77°Kから300°Kまで一定の公配を持ち，ある試料においては0.13 eV，また他の試料では0.083 eVという値が得られた。

(6) p型伝導を示す理由として，Se，Teの原子半径がGaより小さいことから，Se，Teが格子間原子として入っていることによると思われるが，詳細な検討は行なっていない。

(7) キャリアの散乱機構はGaSe，GaTeともにホモ極性光学型（*homo polar optical mode*）の格子振動によると考えると，移動度の温度依存性を最もよく説明しうることがわかった。これは結晶構造の特異性を反映したものである。

(8) GaSeの比抵抗はc軸に平行方向（へき開面に垂直方向）とc軸に垂直方向（へき開面に平行方向）で異なり，それぞれの方向の比抵抗の値を$\rho_{//}$，$\rho_{\perp}$とすれば$\rho_{//}/\rho_{\perp} \cong 10 \sim 50$であった。これは結晶構造の特異性から考えるとかなり小さな値である。

(9) GaSeのc軸に平行方向の電気伝導度$\sigma_{//}$の電界依存性は10^{2} V/cmから10^{4} V/cmまで$\sigma_{//} = \sigma_{0} \exp(\beta E^{1/2}/kT)$に従い，係数$\beta$より求めた誘電率$\varepsilon$の値から，この依存性は“*anomalous*”*Poole Frenkel*効果によるものと結論された。

(10) 光吸収スペクトルには吸収端に直接許容エキシトン吸収による吸収ピークが観測された。これから，禁制帯幅エネルギーE_g，エキシトンの束縛エネルギーG，電子－正孔の還元有効質量μが求められ，GaTeの77°Kでの値は$E_g = 1.797$ eV，$G = 0.025$ eV，$\mu = 0.089m$となり，GaSeの15°Kでの値は$E_g = 2.138$ eV，$G = 0.025$ eV，$\mu = 0.143m$であった。

(11) エキシトン吸収の第1ピークのフォトンエネルギーの温度依存性は100°Kから300°Kの温度範囲ではGaSe，GaTeともその温度係数は$\partial E/\partial T = -4.71 \times 10^{-4}$ eV/°Kであった。

(12) GaSeの15°Kの吸収係数には第3ピークが観測されたが，これは三次元

エキシトンシリーズの第3ピークとしては説明出来ない。このピークに二次元エキシトンの理論を適用してみたが，第1，第2ピークを二次元エキシトンとして求めたE_g，Gの値から予想される第3次ピークのエネルギー値は実験と一致せず，吸収端での直接許容エキシトン吸収に二次元効果の影響を考えることは困難であった。このピークはおそらく，フォノンの関与した吸収によるものと思われるが詳細は不明である。

(13) 光反射スペクトルは吸収端で急激に変化する特性を示したが，これもエキシトン吸収の効果によるものと考えられる。

(14) フォトンエネルギー3～6 eVの範囲での光反射スペクトルにはGaSeで3.64 eVと4.96 eVに，またGaTeでは3.36 eVと4.02 eVにそれぞれピークが2つづつ観測された。このピークをブリルアン領域内の2つの遷移E_1（Geでは$\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$に相当する），$E_0'$（Geでは$\Gamma_{25}' \rightarrow \Gamma_{15}$）に相当するものと考えると，Herman，Cardonaの理論より，摂動パラメーターとして$\lambda = 1.5$が得られた。このことから，GaSe，GaTeの結晶構造が特異であるにもかかわらず，バンド構造はⅢ－Ⅴ，Ⅱ－Ⅵ族のそれらとかなり類似性を持つ可能性があるものと思われる。

(15) 光伝導スペクトルはエキシトン吸収を反映して複雑な挙動を示す。すなわち770°Kでエキシトン吸収に対応して光伝導に極小が出るにもかかわらず4.2°Kでは逆に極大になり，また77°Kでも4.2°Kでもともに極大になる試料もある。このことから，エキシトンは77°Kでも4.2°Kでも何らかの原因で解離して自由キャリアを生ずるものと考えられる。この現象はエキシトン吸収に対する量子効率β_1とバンド間遷移に対する量子効率β_0との相対的な大小によって関係づけられ，$\beta_1 > \beta_0$のとき極大，$\beta_1 < \beta_0$のとき極小になることが示された。

(16) Inを電極としたGaSeの電界発光を77°Kで測定したところ，2.04 eVにピークを持つ赤色発光が観測された。このピークのエネルギーは禁制帯幅エネルギーより0.08 eV小さく，電気的に求められたアクセプタレベルの1

つ，0.095eVにかなり近い，発光はおそらく，注入された電子と，アクセプタレベルのホールとの再結合によるものと考えられる。

謝　　辞

本研究の遂行および本論文をまとめるにあたって終始親切に御指導，御鞭撻を賜わりました大阪大学中井順吉教授に深く感謝の意を表します。

本論文を執筆するにあたり種々御検討いただきました大阪大学犬石嘉雄教授，川辺和夫教授，三石明善教授に心から感謝申し上げます。

また筆者が大学院在学中暖かく激励して下さいました喜田村善一教授，尾崎弘教授，裏克己教授，塙輝雄教授に厚く御礼申し上げます。

さらに研究を進めるにあたり常に適切かつ有益な助言をして下さった大阪大学浜口智尋助教授に心から感謝致します。

また筆者が公私ともにお世話になった中井研究室の方々，および実験に協力して下さった学生の方々にあわせて心から御礼申し上げます。

また本論文作成に際し，御便宜を賜わり激励して下さいました富山大学宮下和雄教授に深謝致します。

最後に，本研究で光学的測定に用いたガラス製クライオスタットは大阪大学工作センターガラス工作室で特に製作していただいたもので，ここに同工作室の青柳博夫氏に厚く御礼申し上げます。

研究業績

発表論文

(1) "Some Optical Properties of Layer Type Semiconductor GaTe." J. Phys. Soc. Japan 29 (1970) 150.
C. Tatsuyama, Y. Watanabe, C. Hamaguchi and J. Nakai.

(2) "Electrical and Optical Properties of GaSe." Japan J. appl. Phys. 10 (1971) 1698.
C. Tatsuyama, C. Hamaguchi, H. Tomita and J. Nakai.

学会報告

(1) "層状半導体GaTeの光吸収と光伝導"
日本物理学会応用物理学会連合講演会 (2P−GD−13). 竜山, 渡辺, 中井, 昭和44年4月

(2) "GaTe, GaSe の光吸収と光伝導"
日本物理学会年会(5a−G−3). 竜山, 宮部, 富田, 浜口, 中井, 昭和45年9月

(3) "GaTe, GaSe の光吸収, 光伝導と抵抗の異方性"
電気関係学会関西支部連合大会, 半導体・トランジスタ研究会資料 (SSD 70−32). 竜山, 浜口, 富田, 宮部, 中井, 昭和45年11月

(4) "GaTe, GaSe の光伝導と光吸収"
日本物理学会年会(9a−B3), 竜山, 富田, 浜口, 中井, 昭和46年4月

(5) "GaTe, GaSe の伝導度の電界依存性"
日本物理学会年会(7a−F18), 竜山, 富田, 浜口, 中井, 昭和46年4月

記　号　表

B	電界発光強度
D	拡散定数
d	試料の厚さ
E	電界強度
$\boldsymbol{E}$	電気ベクトル
E_g	禁制帯幅エネルギー
E_t	価電子帯または伝導帯の帯端からのトラップレベルの深さ
E_F	価電子帯または伝導帯の帯端からのフエルミレベルの位置
$\triangle E$, E_A	価電子帯の頂上からはかったアクセプタレベルのエネルギー
E_p	極性結晶の禁制帯幅エネルギー
E_{np}	等極性結晶の禁制帯幅エネルギー
E_0	Geのバンド構造における$\Gamma_{25}' \rightarrow \Gamma_2'$の遷移に要するエネルギー
E_0'	同じく$\Gamma_{25}' \rightarrow \Gamma_{15}$
E_1	同じく$\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$
E_2	同じく$X_4 \rightarrow X_1$
e	自由電子の電荷量
G	エキシトンの束縛エネルギー
J	電流
k	①ボルツマン定数または ②光吸収率
ℓ	試料の長さ
m	自由電子の質量
m_e	結晶内電子の有効質量

m_h	正孔の有効質量
$m_{e//}$	c 軸に平行方向の電子の有効質量
$m_{h//}$	c 軸に平行方向の正孔の有効質量
$m_{e\perp}$	c 軸に垂直方向の電子の有効質量
$m_{h\perp}$	c 軸に垂直方向の正孔の有効質量
N	結晶内に光照射によって生じた過剰キャリアの総数
N_A	アクセプタ密度
N_V	価電子帯の有効状態密度
n	①屈折率
	②光照射によって結晶内の一点で生じた過剰キャリアの数
p	正孔濃度
p_0	熱平衡状態における正孔濃度
Q	光伝導スペクトルの計算値
R	光反射率
R_H	Hall 係数
R_M	M原子の原子半径
R_N	N原子の原子半径
R_y	水素原子のリドベルグ定数
$\boldsymbol{r}(x,y,z)$	電子ー正孔の相対座標
S	表面再結合速度
T	①絶対温度
	②光透過率
V	印加電圧
$<V_p>$	摂動ポテンシャルの行列要素
X	入射光のフォトンエネルギーとエキシトン吸収に対応するフォトンエネルギーの差
z	光学濃度

z_0	バンド間遷移に対する光学濃度
z_1	エキシトン吸収に対する光学濃度
α	光吸収係数
α_0	バンド間遷移に対する吸収係数
α_1	エキシトン吸収に対する吸収係数
β	$log\ \sigma$ の $E^{1/2}$ に対する変化の係数 ただし log は自然対数を表わす。
β_s	Schottky 効果の場合の β
β_p	Poole－Frenkel 効果の場合の β
β_0	バンド間遷移に対する量子効率
β_1	エキシトン吸収に対する量子効率
ε_0	①低周波誘電率
	②自由空間の透電率
ε_∞	高周波誘電率
$\varepsilon_{0\parallel}$	c 軸に平行方向の低周波誘電率
$\varepsilon_{0\perp}$	c 軸に垂直方向の低周波誘電率
ε_1	複素誘電率の実数部
ε_2	複素誘電率の虚数部
h	プランク定数
$\hbar$	プランク定数／2π
ξ	$= S\sqrt{\tau / D}$ で表面再結合速度に比例した量
η	$= l / \sqrt{D\tau}$ で試料の厚さに比例した量
θ	X線ディフラクトメーターの回折角
θ_D	デバイの特性温度
λ	①光の波長
	②IV族半導体からのポテンシャルの摂動を表わすパラメーター
μ	①移動度

	②電子－正孔の還元有効質量 $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$
μ_H	Hall移動度
μ_D	ドリフト移動度
$\mu_\perp$	c 軸に垂直方向の電子－正孔の還元有効質量
$\mu_{//}$	c 軸方向の電子－正孔の還元有効質量
ν	振動数
ρ	比抵抗
$\rho_{//}$	c 軸に平行方向の比抵抗
$\rho_\perp$	c 軸に垂直方向の比抵抗
σ	電気伝導度
σ_0	熱平衡時の電気伝導度
$\sigma_{//}$	c 軸に平行方向の電気伝導度
$\sigma_\perp$	c 軸に垂直方向の電気伝導度
τ	キャリアの寿命
ω	格子振動の角振動数
ω_l	縦方向光学型格子振動の角振動数
ω_T	横方向光学型格子振動の角振動数

本論文中の単位系はすべてMKS単位系を用いた。