The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ZnSiP2の光吸収とルミネッセンスに関する研究
Author(s)	西田, 英樹
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/33718
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

$ZnSiP_2$の光吸収とルミネッセンスに関する研究

西　田　英　樹

内　容　梗　概

本論文は、著者が大阪大学工学部電子工学科固体電子工学研究室においておこなった$ZnSiP_2$の光吸収とルミネッセンスに関する研究の成果をまとめたもので、５章から構成されている。

第１章　序　　論

本章では、三元化合物半導体の結晶構造の特徴と、その光電子材料としての応用面での有用性を述べた後、本研究で対象とした$ZnSiP_2$に関する研究の沿革と現状を概観している。また本研究を始めるに至った動機を述べ、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。

第２章　結晶成長および結晶構造

本章では、$ZnSiP_2$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。また結晶構造について触れ、その特徴を説明している。結晶はZn溶液法によって製作し、Ｘ線ディフラクトメータによる解析およびラウエ写真により単結晶であることを確認し、格子定数を求めている。さらに高圧溶融法による結晶成長を試み、大型単結晶の作製の可能性を示している。

第３章　光吸収特性

本章では、基礎吸収端付近のバンド構造、特に価電子帯の分裂を論じたのち、光吸収係数の測定方法および測定結果を示し、擬直接端の物性定数を求めている。

２Ｋにおける光吸収係数測定では、擬直接端のフリーエキシトン基底状態および第一励起状態の観測に成功し、これらのエネルギー差からバンドギャップエネルギー、エキシトン束縛エネルギー、還元有効質量を求めている。また吸収端近傍で、価電子帯の分裂に対応すると考えられる三つの顕著なエキシトン吸収ピークを観測し、これらのエネルギー差から価電子帯の非立方結晶場による分裂エネルギー、スピン軌道相互作用による分裂エネルギーを

求め、従来の結果と比較検討している。さらに、77Kにおける擬直接端の吸収係数スペクトルと、エキシトン効果を考慮した直接遷移の理論吸収曲線とのベストフィットを試み、擬直接端が直接端と同様の光吸収特性を有すること、および遷移強度は通常の直接端に比してかなり小さいことを明らかにしている。ダイアモンドアンビルを用いた擬直接端の静水圧依存性の測定方法および室温における測定結果を示し、擬直接端の圧力係数が、III－V族化合物半導体の間接端のそれに極めて近いことを明らかにしている。

第4章　フォトルミネッセンス

本章では、フォトルミネッセンススペクトルおよび螢光励起スペクトルの測定方法を述べ、4.2Kにおける測定結果を示している。

as grown 結晶中に見られる束縛エキシトンによる発光線群に対して、同じ局在モードフォノンの関与した二重励起状態の存在を明らかにし、この原因を $GaAs_{1-x}P_x$、GaP などの例と比較して考察している。また as grown 結晶のフォトルミネッセンススペクトル中に観測された新たな発光線群について述べ、これが束縛エキシトンの消滅による発光線とそのフォノンレプリカであることを示している。さらに熱処理結晶のフォトルミネッセンススペクトル中に新たな発光線群を観測し、これが擬直接端のフリーエキシトン準位への励起により著しく発光強度を増すことから、この発光線群は擬直接端に関係した束縛エキシトンの消滅による発光線とそのフォノンレプリカであることを明らかにしている。これらの測定結果から、$ZnSiP_2$のフォトルミネッセンスが、光吸収の測定によって明らかにされているバンド構造に基づいて矛盾なく説明できることを指摘している。

第5章　総　　括

本章では第2章から第4章までの研究成果を総括し、結論を述べている。

目　　次

記号表 …… (3)

第1章　序　　論 …… 1
　　参考文献 …… 5

第2章　結晶成長および結晶構造 …… 9
　2.1　序 …… 9
　2.2　$ZnSiP_2$の結晶成長 …… 10
　　2.2.1　溶液法による結晶成長 …… 10
　　2.2.2　高圧下における単結晶製作 …… 12
　2.3　X線解析と結晶構造 …… 16
　　2.3.1　X線解析 …… 16
　　2.3.2　結晶構造 …… 19
　2.4　結　　言 …… 21
　　参考文献 …… 22

第3章　光吸収特性 …… 24
　3.1　序 …… 24
　3.2　電子エネルギー帯構造 …… 26
　3.3　実験方法 …… 33
　3.4　実験結果と検討 …… 38
　　3.4.1　擬直接端近傍の光吸収係数スペクトル …… 38
　　3.4.2　光吸収係数スペクトルの偏光依存性 …… 43
　　3.4.3　静水圧下の吸収係数スペクトル …… 49
　3.5　結　　言 …… 54
　　参考文献 …… 56

第4章　フォトルミネッセンス …… 59
4.1　序 …… 59
4.2　測定装置および測定方法 …… 61
4.2.1　試　　料 …… 61
4.2.2　フォトルミネッセンスの測定方法 …… 61
4.2.3　螢光励起スペクトルの測定方法 …… 63
4.3　実験結果と検討 …… 64
4.3.1　$ZnSiP_2$結晶のフォトルミネッセンススペクトル …… 64
4.3.2　N系列発光線 …… 65
4.3.3　S系列発光線 …… 74
4.3.4　擬直接端に関係した発光遷移の観測 …… 79
4.4　結　　言 …… 86
参考文献 …… 87

第5章　総　　括 …… 89

謝　　辞 …… 91

記　号　表

a	結晶のａ軸方向の格子定数
a_0	エキシトン有効ボーア半径
a_B	水素原子のボーア半径
b	変形ポテンシャル
c	①真空中の光速度
	②結晶のｃ軸方向の格子定数
$\boldsymbol{c}$	結晶のｃ軸方向を表わすベクトル
d	試料の厚さ
e	電子の電荷
$\boldsymbol{E}$	光の電界ベクトル
E_0	①価電子帯のエネルギー差
	②ゼロフォノン線の発光エネルギー
E_1, E_2	①価電子帯のエネルギー差
	②発光線のエネルギー
E_n	エキシトン準位のエネルギー
E_g	バンドギャップエネルギー
f_{cv}	振動子強度
f_i	化合結合のイオン化率
G	ブロードニングパラメータ
h	プランク定数
$\hbar$	$h/(2\pi)$
hkl	ミラー指数
H_{LS}, H_{LS}'	スピン軌道相互作用を表わすハミルトニアンマトリクス
I	透過光強度
I_A', I_B', I_C'	A′, B′, C′エキシトンによる吸収強度
I_0	入射光強度
$I_{\hbar\omega_n}$	$\hbar\omega_n$フォノンによるラマン散乱強度

$\boldsymbol{k}$	電子の波数ベクトル
m_0	伝導帯底における電子の有効質量
$m_e{}^*$	電子の有効質量
$m_h{}^*$	ホールの有効質量
n	整数
N	屈折率
P	圧力
P_x, P_y, P_z	直交座標系で表わした軌道関数
R	反射率
R_{ex}	エキシトンの束縛エネルギー
R_H	水素原子のリドベルグ定数
t	時間
T	①基底関数の変換マトリクス ②入射光強度と透過光強度の比
u	ユニットステップ関数
$u_{\pm 1}$, u_0	軌道関数
x	①カルコパイライト型結晶格子の内部座標 ②組成比
X, X', X''	ローカルモードフォノンのエネルギー
α	①スピン関数 ②光吸収係数
$\alpha_\perp$, $\alpha_{/\!/}$	$\boldsymbol{E}\perp\boldsymbol{c}$ および $\boldsymbol{E}/\!/\boldsymbol{c}$ に対する光吸収係数
$\alpha_{\theta=0^\circ}$, $\alpha_{\theta=90^\circ}$	$\theta=0^\circ$および $\theta=90^\circ$配置における光吸収係数
β	スピン関数
γ	光の入射方向と結晶のc軸とのなす角
δ	デルタ関数
Δ_{CF}	結晶場による価電子帯の分裂エネルギ

$\Delta(N)$	原子Nの電子軌道のスピン軌道相互作用による分裂エネルギー
Δ_{SO}	スピン軌道相互作用による価電子帯の分裂エネルギー
$\Delta\lambda$	波長の変化分
ε	誘電率
ε_0	真空の誘電率
λ	光の波長
μ	還元有効質量
ν	光の振動数
θ	①X線ディフラクトメータによる回折角の½ ②試料平面内でa軸に垂直な方向と入射光の電界ベクトルとのなす角 ③光の電界ベクトルと結晶のc軸とのなす角
ω	格子振動の角振動数

第1章　序　　論

半導体材料はIV族元素半導体 Ge および Si から化合物半導体へと発展し，今やIII－V族およびII－VI族化合物は半導体工業において欠かすことのできない存在となっている。

物性定数のより広い選択の幅と，これまでにない特徴をそなえた新しい半導体材料を求めて，二元化合物からさらに三元化合物へと体系的な探索が進められた結果，ダイヤモンド類似構造を持ったI－III－VI_2族およびII－IV－V_2族化合物の存在の可能性が Goodman と Douglas[1], Goodman[2]により予言され，その半導電性が議論された。[3]

これらの三元化合物は一原子当りの平均原子価が4価で，それらの多くが sp^3 混成軌道による四面体構造を持ち，カルコパイライト型と呼ばれる結晶構造を有している。これはジンクブレンド型結晶構造の超格子構造であるところから、その最も単純な類似三元化合物として注目されており，現在までに五十種余りの化合物が報告されている。[4]

カルコパイライト型構造を有する半導体は，ジンクブレンド型構造を有する半導体，例えば GaP, GaAs, $GaAs_{1-x}P_x$など，にはない結晶構造の異方性を有し，特に光学的な異方性の応用が期待されている。[5]

これらのカルコパイライト型構造を有する化合物のうち，$ZnSiP_2$はIII－V族類似化合物であること，バンドギャップエネルギーが可視光領域にあたること，光学的異方性を有し非線形光学材料として有望であることなどの理由で注目を集めている。また一方ではこのような応用面に対する興味ばかりでなく，ジンクブレンド型構造に比較した結晶構造の対称性の低下によってもたらされるバンド構造の変化など，物性的見地からも興味が持たれている。

ここで，$ZnSiP_2$結晶に関する過去の研究を概観してみる。[4,6,7]

1950年代後半にその存在が確められた $ZnSiP_2$結晶は，1960年代中頃からソ連の研究者らにより光電子材料として着目され，特に Goryunova ら[8], Belle ら[9]による光伝導の測定，Alekperova ら[10]による光吸収係数スペクトルの測定など，その物性に関する本格的な研究が開始された。つづいて1970年代初頭には，ベ

ル電話研究所の Abrahams と Bernstein[11,12]が格子定数および z 軸方向の圧縮比，各原子間の距離，各原子間の結合角度などを詳細に求め，$ZnSiP_2$の結晶構造をはじめて明確に示した。これによって，結晶格子中でP原子の位置が正規の位置からわずかにずれており，この結果 Zn—P 間の結合と Si—P 間の結合の相互作用によって，$ZnSiP_2$の結晶格子は z 軸方向にわずかに圧縮されていることが明らかとなり，その後の $ZnSiP_2$に関する物性研究の進展に寄与したところが大きい。

Shay ら[13]は，このような結晶構造が一軸性圧力の加わったジンクブレンド型結晶の場合と比較し得る点に着目し，Hopfield[14]の提唱した擬立方モデル (quasicubic model) をカルコパイライト型結晶に拡張して適用し，バンド構造を検討した。その結果によれば，$ZnSiP_2$においても非立方結晶場とスピン軌道相互作用により，Γ 点における価電子帯の縮退が解けて三つに分裂することが明らかになっている。これによって，光吸収係数スペクトル[9]，エレクトロレフレクタンススペクトル[15]中に現われる三つのピークは分裂した価電子帯に対応するものであることが解明された。

Shay らは，$ZnSiP_2$結晶の最小バンドギャップは，カルコパイライト型結晶構造の対称性の減少によるブリルアンゾーンの縮少の結果，類似二元化合物(GaP, AlP) の間接端が $ZnSiP_2$では直接端に折り返された結果生じたものであると指摘した。そして，その遷移強度が二つの陽イオン (Zn, Si) の擬ポテンシャルの差に依存するところから，これを擬直接端(pseudodirect gap)と名付けた。[15] この擬直接端は二元化合物半導体には見られず，三元化合物独特のもので，以後その性質に関しては特別の関心が払われることとなった。

近年，Humphreys と Pamplin[16]は擬直接端の光吸収係数スペクトル中に観測される三つの吸収ピークを擬直接端に付随するフリーエキシトンに起因するものであるとし，Elliott[17]の提唱したエキシトン吸収の理論との比較を試みている。その結果，直接エキシトン吸収の理論曲線を実験結果と一致させることに成功している。彼らはこの方法によってバンドギャップエネルギー，エキシトン束縛エネルギー，還元有効質量などを求めている。

擬直接端のバンドパラメータは，このほかにも光吸収[18-21]，光伝導[22,23]，光起電力[24]測定によってたびたび報告されているが，近年白川ら[25]によって 2 Kにお

ける光吸収係数スペクトル中にフリーエキシトンの励起準位が観測されたことによって，信頼性の高い実験値が得られるに至った。

このほかにも，静水圧下の光吸収係数測定[26-28]により擬直接端とIII－V族化合物の間接端の圧力係数の類似性が指摘されている。

一方，バンド構造を擬ポテンシャル法によって理論的に計算する試みもGoryunovaら[29]，Pasemannら[30,31]により成されており，またHubnerとUnger[32]はスピン軌道相互作用による分裂エネルギーの計算法を提案している。近年，Cordtsら[33]は広いエネルギー範囲にわたって詳細なバンド構造を計算しているが，Ambrazevičiusら[34]の反射スペクトルの測定結果などとはまだ隔たりが見られる。このようにバンド構造を理論的に計算する試みはかなり進展しているものの，実験値との間には満足できる程の一致は見られるに至っていない。

$ZnSiP_2$結晶中の不純物や格子欠陥についての調査も続けられている。Alekperovaら[10]は陰極線ルミネッセンスを測定し，成長法や加えた不純物による発光ピークの変化を調べているが，得られた情報は多いとは言えない。その後，Shayら[35]により陰極線ルミネッセンススペクトル中に束縛エキシトンによる等間隔の鋭い発光線群が発見され，$ZnSiP_2$のルミネッセンスに対する新たな関心が喚起された。これらの発光線群に関して，その後Shahらのグループによりフォトルミネッセンスの詳細な測定が成されている。[36,37]これにより，それらの発光線群がイオン化不純物あるいはアイソエレクトロニックトラップに起因するものであることが明らかにされたが，Shah[38]による螢光励起(luminescence excitation)スペクトルの測定結果は，$ZnSiP_2$結晶の最小バンドギャップが擬直接端であるにもかかわらず，これらの発光が間接遷移の結果生じていることを示唆し，$ZnSiP_2$が間接遷移型の物質ではないかという疑問が提出された。しかし，これに対して最近新たに擬直接端における発光遷移が著者らにより観測され[39]，またShahの測定した螢光励起スペクトルについても，発光中心をアイソエレクトロニックトラップに束縛されたエキシトンであるとすれば，光吸収係数測定により求まっているバンド構造に基づいてこれらの励起，発光の過程が矛盾なく説明できることが示された。[40]このほかにも，$ZnSiP_2$結晶では初期の研究段階で鋭い発光線が観測され，[41,42]しかも最小バンドギャップが擬直接端という他の二元化合物半導体には見られない特別な事由により注目されている。また，エ

レクトロルミネッセンスが Siegel ら[43]により室温において測定され，2.0eV 付近および1.8eV 付近に発光帯が観測されている。しかし，やはり高純度結晶の育成が困難なため現在の段階ではこれらの発光の原因となる不純物あるいは欠陥を同定するまでに至っていない。

$ZnSiP_2$結晶の電気的特性に関しても多くの報告がなされている。Siegel と Ziegler ら[44-47]は故意にドープしない p 型および n 型の試料の導電率，ホール係数，移動度，キャリア密度などを求め，成長法の差によるそれらの値の違いを検討している。このような比較は Gorban ら[48]によってもなされている。また，III族元素 Ga, In, Al などを不純物として加える試みが Springthorpe と Monk[49]，Siegel と Ziegler ら[50-52]によりなされ，これらのIII族原子が Zn を置換して浅いドナー準位を形成することが明らかにされている。このほかにも$ZnSiP_2$結晶上に Si をエピタキシャル成長させたヘテロ接合ダイオードが Bertoti[53]により試作され，電子材料としての応用が探索されている。

本研究は，このような段階にある$ZnSiP_2$結晶に関して，基礎吸収端付近のバンド構造，およびフォトルミネッセンスについての基礎的な知見を得ることを目的として行われた。本論文の構成は以下のようになっている。

第 2 章では，まず Zn 溶液法による$ZnSiP_2$単結晶の製作法を述べ，得られた結晶のX線解析の結果を示す。また，高圧タンマン炉を用いた$ZnSiP_2$の溶融状態からの直接凝固による結晶製作の試みについて述べ，その結果に基づき大型単結晶育成についての展望を簡単に示す。さらに，カルコパイライト型の結晶構造の特徴について述べる。

第 3 章では，光吸収係数スペクトルとバンド構造について述べる。光吸収係数スペクトルには擬直接端に付随したフリーエキシトンによる吸収が見られる。これからバンドギャップエネルギー，エキシトン束縛エネルギー，還元有効質量などの物性定数を求め，他の報告との比較検討を行う。また，エキシトン吸収ピークの偏光依存性，静水圧依存性を検討する。

第 4 章では，$ZnSiP_2$結晶のフォトルミネッセンスについて述べる。束縛エキシトンによる発光線の螢光励起スペクトル中に二重構造の励起状態が観測される理由を考察する。また，新たに発見された二種類の発光線について述べる。

第 5 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1章 参 考 文 献

1) C. H. L. Goodman and R. W. Douglas : Physica XX **11** (1954) 1107.

2) C. H. L. Goodman : Nature **179** (1957) 828.

3) C. H. L. Goodman : J. Phys. Chem. **6** (1958) 305.

4) J. L. Shay and J. H. Wernick : *Ternary Chalcopyrite Semiconductors, Growth, Electronic Properties and Applications* (Pergamon, Oxford, 1975).

5) V. D. Prochukhan and Yu. V. Rud' : Sov. Phys. —Semicond. **12** (1977) 121.

6) A. S. Borshchevskii, N. A. Goryunova, F. P. Kesamanly and D. N. Nasledov : Phys. Status Solidi **21** (1967) 9.

7) 磯村滋宏：応用物理 **43** (1974) 1184.

8) N. A. Goryunova, F. P. Kesamanly, D. N. Nasledov, V. V. Negreskul, Yu.V. Rud' and S. V. Slobodchikov : Sov. Phys. —Solid State **7** (1965) 1060.

9) M. L. Belle, Yu. A. Valov, A. N. Goryunova, L. B. Zlatkin, A. N. Imenkov, M. M. Kozlov and B. V. Tsarenkov : Sov. Phys. —Dokl. **10** (1966) 641.

10) E. E. Alekperova, Yu. A. Valov, N. A. Goryunova, S. M. Ryvkin and G. P. Shpenkov : Phys. Status Solidi 32 (1969) 49.

11) S. C. Abrahams and J. L. Bernstein : J. Chem. Phys. **52** (1970) 5607.

12) S. C. Abrahams and J. L. Bernstein : J. Chem. Phys. **55** (1971) 796.

13) J. L. Shay, E. Buehler and J. H. Wernick : Phys. Rev. B **2** (1970) 4104.

14) J. J. Hopfield : J. Phys. Chem. **15** (1960) 97.

15) J. L. shay, B. Tell, E. Buehler and J. H. Wernick : Phys. Rev. Lett. **30** (1973) 983.

16) R. G. Humphreys and B. R. Pamplin : J. Phys. **36** (1975) C3—159.

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

18) G. C. Bhar and R. C. Smith : Phys. Status Solidi a **13** (1972) 157.

19) G. Babonas, G. Ambrazevicius, V. S. Grigoreva, V. Neviera and A. Sileika : Phys. Status Solidi b **62** (1974) 327.

20) A. V. Raudonis and A. Yu. Shileika : Sov. Phys. —Semicond. **9** (1975) 1014.

21) I. S. Gorban, V. A. Gorynya, V. V. Lugovskii and I. I. Tychina : Sov. Phys. —Solid State **16** (1974) 1029.

22) P. W. Kruse and R. G. Shulze : J. Electronic Materials **3** (1974) 431.

23) G. Kuhnel, W. Siegel and E. Ziegler : Phys. Status Solidi a **30** (1975) K 25.

24) T. Shirakawa, K. Okamura and J. Nakai : Phys. Lett. A **73** (1979) 442.

25) T. Shirakawa, K. Okamura, H. Nishida and J. Nakai : Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) L 618.

26) G. Babonas, R. Bendorius and A. Sileika : Phys. Status Solidi b **62** (1974) K 13.

27) T. Shirakawa, K. Okamura, T. Hibi, J. Nakai and H. Nishida : Phys. Lett. A **83** (1981) 446.

28) T. Shirakawa and J. Nakai : *Proc. Int. Symp. Physics of Solids under High Pressure, West Germany, 1981* (North-Holland, Amsterdam, 1981) p. 149.

29) N. A. Goryunova, A. S. Poplavnoi, Yu. I. Polygalov and V.A. Chaldyshev : Phys. Status Solidi **39** (1970) 9.

30) L. Pasemann : Phys. Status Solidi b **56** (1973) K 69.

31) L. Pasemann, W. Cordts, A. Heinrich and J. Monecke : Phys. Status Solidi b **77** (1976) 527.

32) K. Hubner and K. Unger : Phys. Status Solidi b **50** (1972) K 105.

33) W. Cordts, A. Heinrich and J. Monecke : Phys. Status Solidi b **96** (1979) 201.

34) G. Ambrazevicius, G. Babonas and A. Sileika : Phys. Status Solidi b **95** (1979) 643.

35) J. L. Shay, R. F. Leheny, E. Buehler and J. Wernick : J. Luminescence **2** (1970) 851.

36) R. E. Nahory, J. Shah, R. C. C. Leite, E. Buehler and J. H. Wernick : Phys. Rev. B **1** (1970) 4677.

37) J. Shah and E. Buehler : Phys. Rev. B **4** (1971) 2827.

38) J. Shah : Phys. Rev. B **6** (1972) 4592.

39) H. Nishida, T. Shirakawa, M. Konishi and J. Nakai : Jpn. J. Appl. Phys. **22** (1983) 272.

40) H. Nishida, T. Shirakawa, M. Konishi and J. Nakai : *Proc. Int. Conf. Ternary and Multinary Compounds, Italy, 1983,* Nuovo Cimento, Accepted for publication.

41) R. G. Humphreys, P. E. Simmonds, S. Suga and M. Bettini : *Proc. 13th Int. Conf. Physics of Semiconductors, Rome, 1976* (Tipografia Marves, Rome, 1976) P. 1023.

42) H. Nishida, K. Okamura, M. Kinoshita, T. Shirakawa and J. Nakai : Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) 1167.

43) W. Siegel, H. Becherer, G. Kuhnel and E. Ziegler : Phys. Status Solidi a **41** (1977) 75.

44) E. Ziegler, W. Siegel and G. Kuhnel : Phys. Status Solidi a **18** (1973) 483.

45) W. Siegel and E. Ziegler : Phys. Status Solidi a **21** (1974) 639.

46) E. Ziegler, W. Siegel and A. Heinrich : Phys. Status Solidi a **24** (1974) K 79.

47) W. Siegel, A. Heinrich and E. Ziegler : Phys. Status Solidi a **35** (1976) 269.

48) I. S. Gordan, G. A. Grishchenko, A. P. Sakalas and I. I. Tychina : Phys. Status Solidi a **35** (1976) 571.

49) A. J. Springthorpe and R. W. Monk : Phys. Status Solidi a **1** (1970)

K 9.

50) W. Siegel, E. Ziegler, E. Buhrig and H. A. Schneider : Kristall und Technik **9** (1974) 1013.

51) E. Ziegler and W. Siegel : Kristall und Technik **10** (1975) 1057.

52) E. Ziegler, W. Siegel, G. Kuhnel and E. Buhrig : Phys. Status Solidi a **48** (1978) K 63.

53) I. Bertoti : J. Mater. Sci. **5** (1970) 1073.

第2章　結晶成長および結晶構造

2.1　序

II－IV－V_2族三元化合物の合成の可能性がGoodman[1]により指摘されて後，最初の$ZnSiP_2$結晶がFolberth[2]により合成され，格子定数，格子のz軸方向の圧縮比等が報告されている。その後，Goryunovaら[3]，Belleら[4]，Borschchevskiiら[5]は$ZnSiP_2$結晶がカルコパイライト型の結晶構造を持つことを報告している。AbrahamsとBernstein[6,7]は$ZnSiP_2$結晶の結晶構造に詳細な検討を加え，格子定数からZn－P間およびSi－P間の原子間距離および各原子間の結合角を詳細に求めている。

$ZnSiP_2$の結晶成長法に関する詳細な報告はBuehlerとWernick[8]によりなされており，$ZnSiP_2$結晶の融点，あるいは高温における分解圧力などが明らかにされている。彼らはZnP_2をZnとPの原料とし，化学輸送法によりSiの棒状単結晶表面に最大5×2×1 ㎟ の$ZnSiP_2$単結晶を成長させた。Bertoti[9]はSn溶液を用いて最大8×2×1 ㎟ の単結晶を合成している。これらの結晶は自然の成長面として（110）面あるいは（$\bar{1}\bar{1}2$）面を持ち，〈111〉方向に成長している。また，Spring-ThorpeとPamplin[10]，MughalとRay[11,12]，Mughalら[13]も$ZnSiP_2$結晶の成長法を報告しているが，現在に至るまで大型の単結晶は得られていない。

このほか，$ZnSiP_2$結晶を基板とし，Siをエピタキシャル成長させた例[9]，逆にSi上に$ZnSiP_2$をエピタキシャル成長させた例[14]が見られる。$ZnSiP_2$結晶と他の結晶の混晶として$ZnSiAs_{2-x}P_x$がGallayら[15]およびStroudとClark[16]により報告されている。$ZnSiP_2$結晶中の格子欠陥についてはPasemannら[17]の報告がある。

本章では$ZnSiP_2$結晶の成長について述べ，得られた結晶の結晶性をX線解析によって調べた結果を述べる。

2.2 $ZnSiP_2$の結晶成長

2.2.1 溶液法による結晶成長

$ZnSiP_2$結晶は融点が1370°Cであり,[8] 構成元素の一つであるPの高温での蒸気圧が極めて高いことから,ブリッジマン法[18]のような当量組成の溶融物からの直接凝固は一気圧下では不可能である。従って，融点の低い金属を溶媒として用いる溶液法[8-11,13]あるいは塩素やヨウ素を輸送気体とする化学輸送法[4,8,10,12,13]がもっぱら用いられる。[19] ここでは歪みや本質的欠陥が少ない良質の単結晶が得られると期待され，かつ安全性の高い溶液法によって$ZnSiP_2$結晶を成長させた。溶媒として使用する金属にはSn, Zn, In, Biなどが考えられる。中でもSnは$ZnSiP_2$の溶解度が1200°Cにおいて約20 mole%と大きく,[11] 溶媒としてしばしば用いられており,育成方法が詳しく報告されている。[8-11,13] 著者らはまず，Snを溶媒として用い$ZnSiP_2$結晶を育成することを試み,0.3×1×4 ㎣ 程度の針状結晶を得た。しかし,結晶内部にはSnと思われるinclusionが見られ，透明度が悪く，またフォトルミネッセンススペクトルにはブロードな発光帯が見られるのみで，しかも試料毎にそのピークのエネルギー位置が異なっており，光吸収特性およびフォトルミネッセンスの測定には不適当であると判断された。次いで$ZnSiP_2$の構成元素の一つであるZnを溶媒として選び，Sn溶液法を参考にした何度かの育成の結果赤色透明な結晶が得られるに至ったので，その後の育成ではもっぱらZnを溶媒として用いた。Zn溶液法による育成はHumphreysとPamplin,[20] Siegelら,[21] Becherer ら,[22] Kuhnel ら,[23] の報告にも見られるにもかかわらず現在まで育成方法の詳細は明らかにされていない。以下に$ZnSiP_2$結晶をZn溶液法により育成する方法について述べる。

結晶成長に使用した材料には全て元素を用い，純度はZnとPが99.9999%, Siが9Nであった。これらの材料をZn溶液に対し$ZnSiP_2$が3 mole%となるように秤量し,HF：HNO_3＝1：1混合液にて1時間エッチングし蒸留水にて十分洗浄後1000°Cで約10時間焼出しした厚さ1.5 ㎜,直径18 ㎜の石英管に,底部からP, Si, Znの順に入れ，5×10^{-7}Torrの真空度で封入する。このとき，PはSiに対して化学当量比よりも13 mole%多く加える。Znに対するSiの溶解度は1200°Cにおいて8 mole%と報告されているが[8]

Zn に対する $ZnSiP_2$の溶解度は不明であり，上記の濃度は試行錯誤の結果経験的に決められたものである。またPの量が化学当量比よりも 5 mole %あるいは10 mole %少ない場合には，得られた結晶の形状は大きいものの，全体に黒く，その表面は金属光沢を有することが多い。また化学当量比のPを用いた場合，得られた結晶は赤色透明であったが，0.2×0.3×1 ㎣ 程度の小さいものが多い。Sn 溶液法では12～14 mole %過剰なPが用いられており[11]Zn 溶液法でも良質の結晶を得るために過剰なPが必要であった。

石英アンプルを，図2.1に示す温度分布と構造を持った縦型電気炉に，アンプル上端が最高温度位置となるように吊り下げ，炉の最高温度を50℃／hにて600℃まで上昇させる。その温度で24時間保持し，Zn とPを十分反応させる。その後20℃/h の速度で1200℃まで上昇させ，24時間反応させた後，約6.5℃/h の降下速度で680℃まで炉の温度を徐々に下げる。この温度降下速度は Sn 溶液法で用いられる10℃～2.5℃/h の値にならって決められたが，それ以上降下速度を遅くしても得られる結晶の形状，品質共に際立った改善は認められない。また680℃における $ZnSiP_2$結晶の析出割合は予測でき

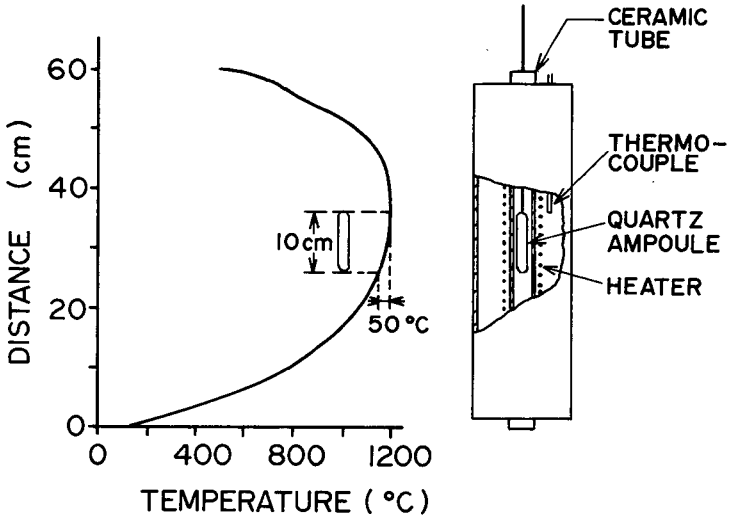


図2. 1　$ZnSiP_2$結晶の成長に使用した縦型電気炉の構造と炉内の温度分布曲線

ないものの，結果から判断する限りほぼ100％に近い $ZnSiP_2$ が析出していると考えられる。その後，収縮率の差による石英管の破損を防ぐため400℃までは33℃/h で温度を降下させ，その後は自然冷却させる。この間の時間と温度の関係を図2.2に示す。最高温度に保っている間，アンプルには攪拌の

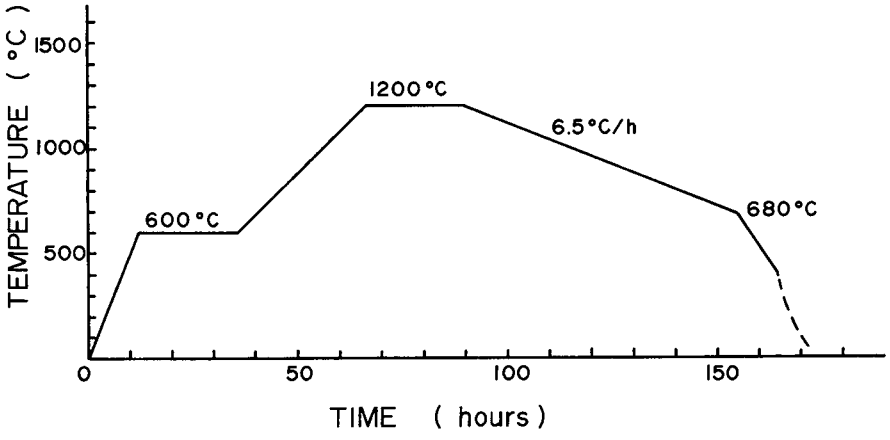


図2. 2　結晶製作の温度―時間プログラム
温度降下時，400℃に達した後は自然冷却

ため吊り下げに使用したカンタル線を通じて60Hz の機械的振動を加えた。

取り出された $ZnSiP_2$ 結晶を含む Zn の塊を HCl にて溶解することにより，$ZnSiP_2$ 結晶が得られる。典型的な結晶は，赤色透明な針状あるいは平板状結晶で，大きさは１×１×５㎜³ 程度であった。

この方法は Sn 溶液法による場合も含めて，育成の最適条件を体系的に調べたうえで決められたものではなく，試行錯誤の結果経験的に得られたものであり，確立されているとは言い難い。

2.2.2　高圧下における単結晶製作

$ZnSiP_2$ 結晶は350℃で分解を始め[8]，高温における解離圧が高い（1500℃で約40気圧）ために，当量組成の溶融物から直接単結晶を凝固させる場合には，解離圧以上の圧力を常に加えておくことが必要となる。図2.3に示す炉はタンマン（Tammann）炉と呼ばれ，高圧下における結晶製作を目的に

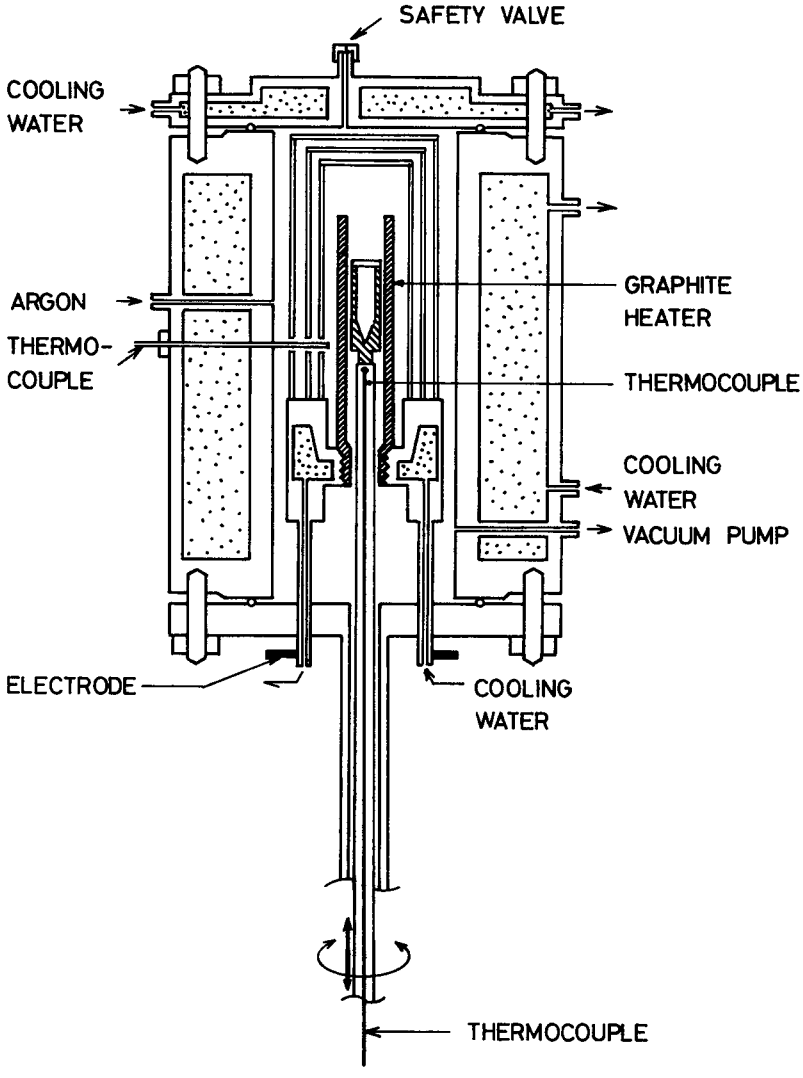


図2. 3　タンマン炉の構造

製作されている。[24,25] 以下にタンマン炉の機能を概略する。

炉の本体はステンレス製で水冷されており，炉内には三重の断熱材で覆われた円筒型のグラファイト製発熱体がある。その中央にるつぼが置かれる。このるつぼは長い鉛直軸の上部に取り付けられており，その軸を通して炉の外部からるつぼに回転,上下操作を加えることが可能となっている。

炉内の温度は発熱体側面に取り付けられた熱電対により監視され，温度コントローラにより制御される。るつぼ下の鉛直軸内に置かれた熱電対により，るつぼ下6.5 cm位置の温度が検出され，るつぼを上下させることにより炉内の温度分布を測定することも可能である。炉は気密に造られており，アルゴンガスにより最高約120気圧，2500℃の高温高圧状態が得られる。

著者らは，タンマン炉を用いて，解離圧以上の圧力下で $ZnSiP_2$の1500℃の溶融状態から徐冷法（タンマン法）により単結晶を凝固させることを試みた。以下にその手順を述べる。

単結晶製作の原料には，あらかじめ Zn 溶液法にて成長させた結晶を粉末にして用いた。るつぼは，一般には高純度のグラファイトが用いられるが，カーボンの混入を防ぐ目的で直径 9 mm，長さ約 8 cmの先端を尖らせた石英るつぼを用い，高温で軟化する石英るつぼを支持する目的でグラファイト製るつぼを外側に用いた。るつぼは，るつぼ内の材料に直接圧力が加わるように上端を開管とし，B_2O_3をふたとして用いた。この B_2O_3は融点450℃，沸点2300℃であり，その間は液状となってるつぼ内外の雰囲気を遮断するとともに結晶材料への圧力印加を可能にする。使用したるつぼの形状を図2.4に示す。結晶粉末約 4 g と B_2O_3を入れたるつぼを炉心部のるつぼ台に固

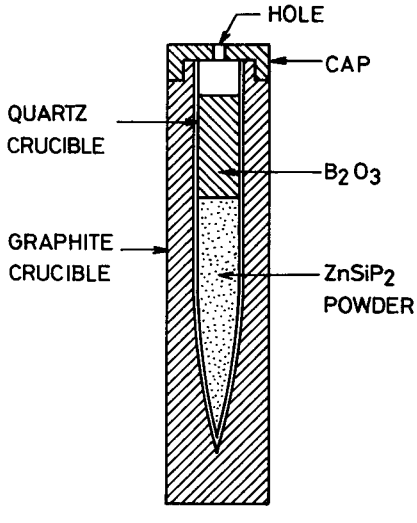


図2. 4　使用したるつぼの形状

定し炉を密閉する。一旦炉内を排気した後アルゴンガスを35気圧に充塡する。室温においてこの圧力で密閉すれば，炉の内部が1500℃に達した時炉内の圧力は約50気圧となり，$ZnSiP_2$の1500℃における解離圧約40気圧を上回ることとなる。約2時間かけて炉内最高温度を1500℃まで上昇させ（この時の発熱体側面温度は1340℃），るつぼをほぼ最高温度位置に置いてこの温度を6時間維持し，$ZnSiP_2$粉末を融かした。その後るつぼの位置を少し下げて，るつぼ内に適正な温度勾配が生じる位置に置いた。この目的は，温度降下時にるつぼ下端から結晶の凝固を始めさせるためである。この時の炉内の温度分布とるつぼ位置を図2.5に示す。次に炉内の発熱体側面温度を1340℃から1200℃まで3℃/h，1200℃から1000℃まで18℃/h，さらに800℃まで33℃/h，600℃まで70℃/hの降下率で下げ，その後は炉の運転を停止し自然冷却した。これらの温度降下率は，結晶の融点付近では十分小さく，また融点を通過した後は比較的大きくなるよう決められた。

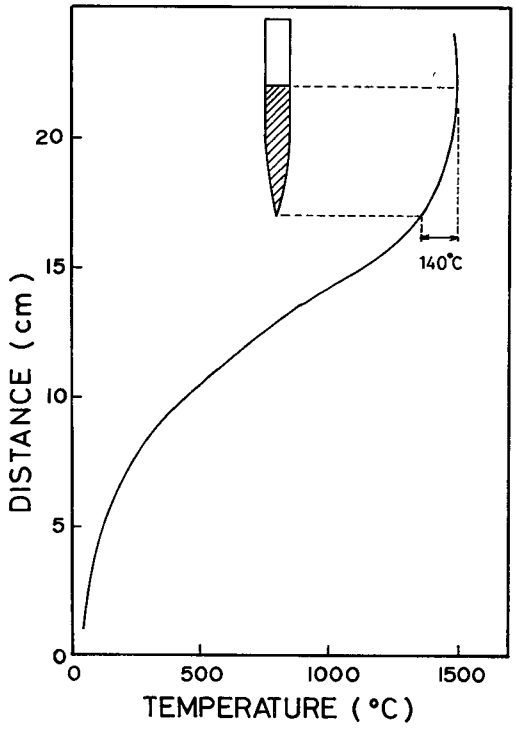


図2.5　タンマン炉の温度分布とるつぼ位置

こうして約80時間後に取り出された $ZnSiP_2$ は暗赤色透明の塊状を呈し，原料として用いた $ZnSiP_2$ 粉末は一度融けて再凝固したことが明白であった。大きなグレインの発達は見られなかったが，偏光顕微鏡による観察の結果部分的には結晶化が認められた。また内部には Si あるいは Zn の析出が認められ，Pのわずかな解離の可能性が示唆された。大きな単結晶の得られなかった理由として，圧力印加時の融点が下がり，その温度における温度変化率が大きすぎたこと等が考えられる。しかし，原料からのPの蒸発はわずかであり，圧力印加および B_2O_3 の使用が適当であることが確認され，高温高圧下での $ZnSiP_2$ 単結晶の製作の可能性が予見される結果が得られた。

2.3　X線解析と結晶構造

2.3.1　X線解析

2.2節によって得られた針状結晶を粉末にして，Cu—Kα_1線（波長1.5418Å）によりX線ディフラクトメータで測定した結果を図2.6に示す。図2.6中に観測される各回折線の角度 2θ と相対強度を表2.1にまとめた。表2.1中に示した回折線の面指数は，ブラッグの法則に従い次式により決定した。

$$\sin\theta=\frac{n\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2(a/c)^2}}{2a} \quad \cdots\cdots (2.1)$$

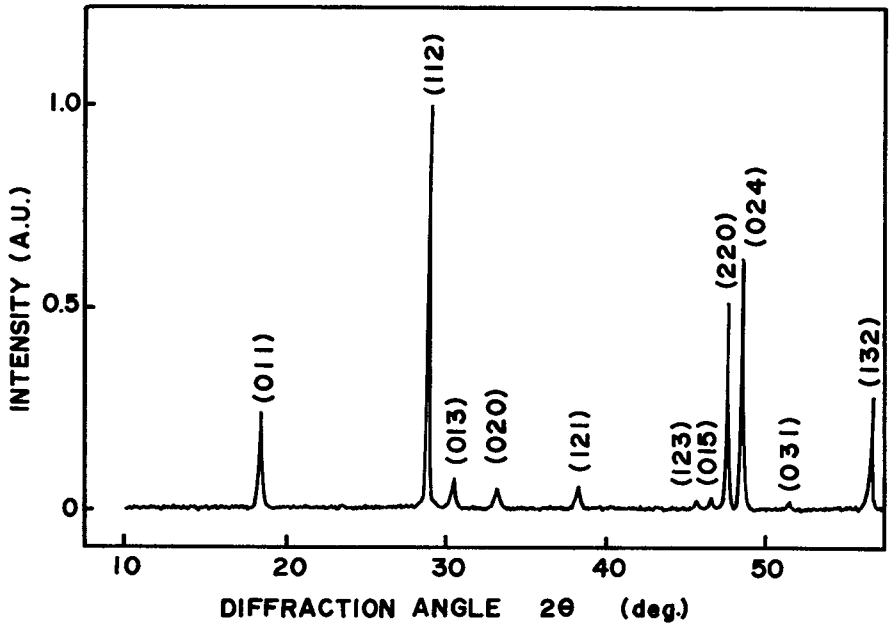
ここで

(hkl)：ミラー指数

λ　：入射X線の波長

格子定数として $a=5.400$Å，および $c=10.441$Å を用いた。[19] 得られた回折線は，点群 D_{2d} の消滅則[26]に従い結晶がカルコパイライト型構造を持つことを示している。

単結晶のX線回折の結果，格子定数 $a=5.412$Å，$c=10.467$Å，$c/a=1.934$ が求められた。この結晶は $(\bar{1}\,\bar{1}\,2)$，$(0\,\bar{1}\,1)$ および $(\bar{1}\,0\,1)$ 面を側面として有し，〔111〕方向に成長しており，その外形を図2.7に示す。



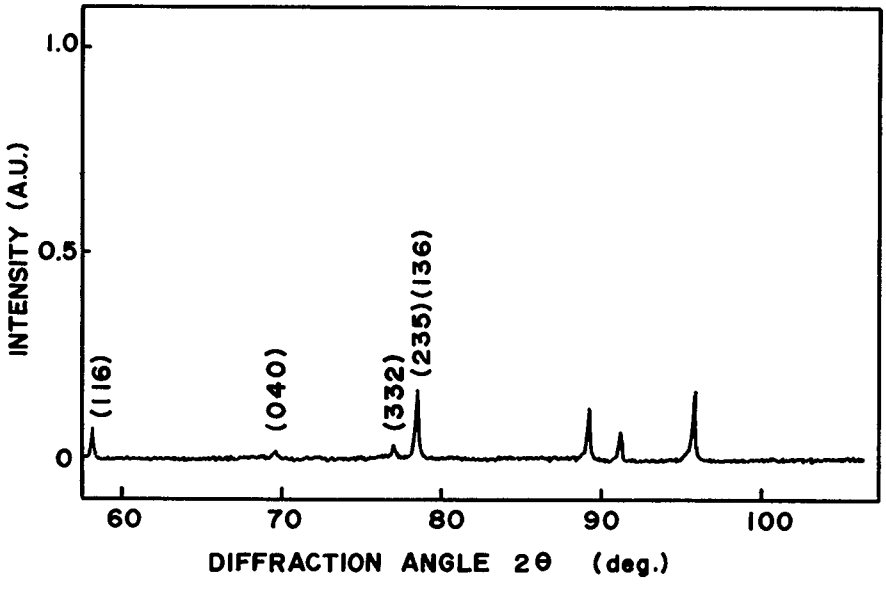


図2. 6　$ZnSiP_2$結晶粉末のX線ディフラクトメータによる回折角と回折線強度の関係
使用したX線は，Cu—Kα_1線

表２．１　回折線のミラー指数と2θ

hkl	2θ	Relative intensity	*hkl*	2θ	Relative intensity
011	18.48	0.24	024	48.45	0.62
112	28.94	1.00	031	51.45	0.01
013	30.52	0.08	132	56.64	0.28
020	33.14	0.05	116	58.19	0.08
121	38.21	0.06	040	69.55	0.01
123	45.67	0.02	332	77.02	0.03
015	46.58	0.03	136	78.50	0.17
220	47.57	0.51	235		

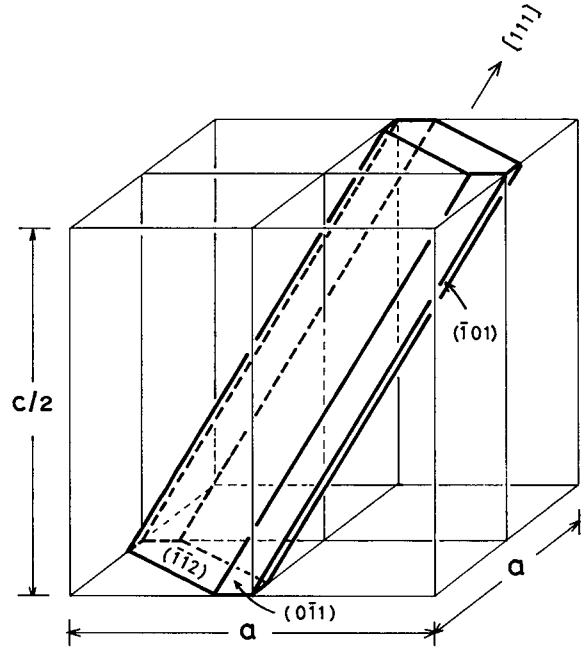


図2．7　Zn溶液法により成長した$ZnSiP_2$結晶の典型的な外形と成長方向および成長面

2.3.2　結晶構造

$ZnSiP_2$の結晶構造（カルコパイライト型構造）を図2.8に示す。[6] 図中には比較のためにジンクブレンド構造を持つ GaP の結晶構造も合わせて示している。カルコパイライト型構造においては，Zn および Si 原子はそれぞれ四つの P 原子と四面体構造で結合しており，一方 P 原子は二つの Zn 原子および二つの Si 原子と四面体構造で結合している。この構造は，GaP 結晶中の Ga 原子を Zn 原子および Si 原子で周期的に置換した形となっている。P 原子に対する Zn および Si 原子の配置が規則的でなければ，この構造はジンクブレンド型構造となる。このような四面体配位は，これらの原子間の結合が主に sp^3混成軌道によるものであることをうかがわせ，$ZnSiP_2$結晶が半導体的性質を持つことが理解される。

カルコパイライト型構造は，ジンクブレンド型構造と比較して次に掲げる三つの相違点を持っている。

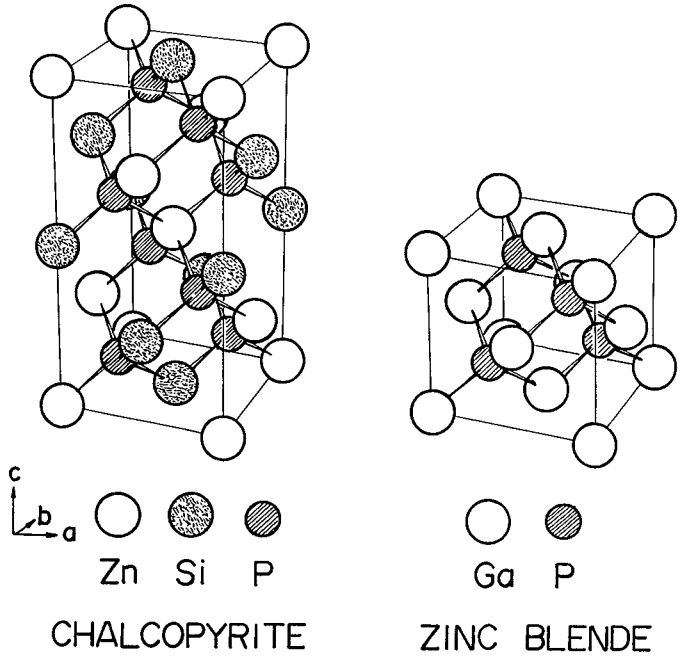


図2.8　$ZnSiP_2$（カルコパイライト型）の結晶構造と，二元類似化合物GaP（ジンクブレンド型）の結晶構造

(1) 単位胞がc軸方向で二倍である。

(2) P原子は，Zn原子，Si原子の規則的な配置による正方晶歪のため，(1/4，x，1／8) の位置にあり，$x=0.2691$である。[7]

(3) Si原子は正規の四面体構造に結合する強い傾向があり，その結果Zn—P間の結合がゆがめられ，c軸方向の圧縮が生じる。[19]

$ZnSiP_2$結晶の (001) 面における反射ラウエ写真を図2.9に示す。$ZnSiP_2$結晶は点群D_{2d}に属し，c軸は四回回転軸となる。図2.6中のスポットはほぼ正方形に並び，四回対称となっている。

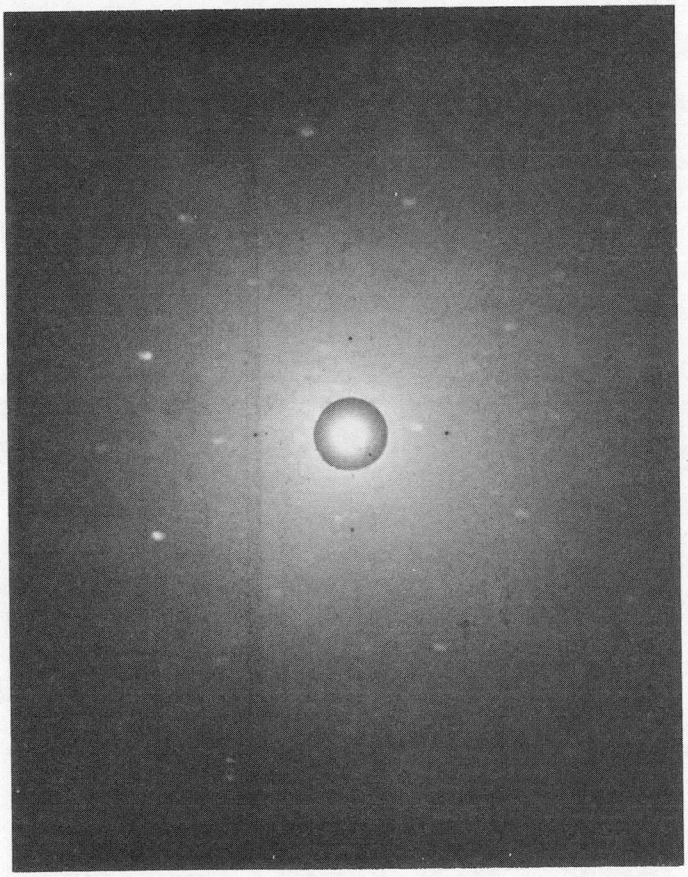


図2.9　$ZnSiP_2$結晶の（0 0 1）面による反射ラウエ写真

2.4 結　　言

$ZnSiP_2$結晶のZn溶液法およびタンマン法による結晶成長法について述べ，Zn溶液法により得られた結晶のX線ディフラクトメータによる解析について述べた。溶液法による結晶成長では核生成の制御が不可能であり，大型単結晶は得られていない。Zn溶液法による結晶育成にあたっては，600℃にて予備加熱を行なうこと，最高温度までの昇温速度は25℃/h以下とすることが必要であり，温度降下速度は7.5℃/h程度以下であれば，得られる結晶の質に変化がなくなる。タンマン法を用いた単結晶製作を試験的に行なった結果，この方法による大型単結晶育成の可能性が示された。ディフラクトメータによる回折線に，それぞれミラー指数が決定された。また，カルコパイライト型結晶構造の特徴について述べた。

第2章 参 考 文 献

1) C. H. L. Goodman : Nature **179** (1957) 828.

2) O. G. Folberth and H. Pfister : *Semiconductors and Phosphorus* (Vieweg, Braunschweig, 1958) P. 474.

3) N. A. Goryunova, F. P. Kesamanly, D. N. Nasledov, V. V. Negreskul, Yu. V. Rud' and S. V. Slobodchikov : Sov. Phys. —Solid State **7** (1965) 1060.

4) M. L. Belle, Yu. A. Valov, A. N. Goryunova, L. B. Zlatkin, A. N. Imenkov, M. M. Kozlov and B. V. Tsarenkov : Sov. Phys. —Dokl. **10** (1966) 641.

5) A. S. Borshchevskii, N. A. Goryunova, F. P. Kesamanly and D. N. Nasledov : Phys. Status Solidi **21** (1967) 9.

6) S. C. Abrahams and J. L. Bernstein : J. Chem. Phys. **52** (1970) 5607.

7) S. C. Abrahams and J. L. Bernstein : J. Chem. Phys. **55** (1971) 796.

8) E. Buehler and J. H. Wernick : J. Cryst. Growth **8** (1971) 324.

9) I. Bertoti : J. Mater. Sci. **5** (1970) 1073.

10) A. J. Spring-Thorpe and B. R. Pamplin : J. Cryst. Growth **3** (1968) 313.

11) S. A. Mughal and B. Ray : J. Mater. Sci. **8** (1973) 1523.

12) S. A. Mughal and B. Ray : J. Cryst. Growth **21** (1974) 146.

13) S. A. Mughal, A. J. Payne and B. Ray : J. Mater. Sci. **4** (1969) 895.

14) V. V. Vlasenko, V. N. Lozovskii and V. P. Popov : Sov. Phys. — Crystallogr. **20** (1976) 662.

15) J. Gallay, A. Deschanvres, S. Gaillard and C. Alibert : J. Phys. **36** (1975) C3-123.

16) R. F. Stroud and W. C. Clark : J. Phys. D **9** (1976) 21.

17) M. Pasemann, P. Klimanek and H. Oettel : Phys. Status Solidi a **22** (1974) K 1.

18) 犬塚，高林：半導体材料と単結晶の製造，日刊工業社 (1965).

19) J. L. Shay and J. H. Wernick : *Ternary Chalcopyrite Semiconductors, Growth, Electronic Properties and Applications* (Pergamon, Oxford, 1975).

20) R. G. Humphreys and B. R. Pamplin : J. Phys. **36** (1975) C3—159.

21) W. Siegel, H. Becherer, G. Kuhnel and E. Ziegler : Phys. Status Solidi a **41** (1977) 75.

22) H. Becherer and P. Kristen : Phys. Status Solidi b **75** (1976) K19.

23) G. Kuhnel, W. Siegel and E. Ziegler : Phys. Status Solidi a **30** (1975) K 25.

24) S. Shionoya, Y. Kobayashi and T. Koda : J. Phys. Soc. Jpn. **20** (1965) 2046.

25) H. Kukimoto, S. Shionoya, T. Koda and R. Hioki : J. Phys. Chem. Solids **29** (1968) 935.

26) M. J. Buerger : *International Tables for X-ray Crystallography, 1* (Kynoch, Birmingham, 1952).

第3章　光吸収特性

3.1 序

半導体の電子エネルギー帯構造を調べるうえで，光吸収係数測定は光反射特性の測定と並んで有力な手段である。特に基礎吸収端近傍の吸収係数スペクトルの測定は，電子の遷移過程や禁制帯幅などの重要な情報を与える。また基礎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の興味のみならず，エキシトン準位を介しての発光や誘導放出など応用面でも期待される重要な課題である。

光吸収係数スペクトルの測定による$ZnSiP_2$結晶の電子エネルギー帯構造の調査は，Belleら[1]による報告が最初のものである。彼らは基礎吸収端付近の光吸収スペクトルを測定し，吸収端の立ち上がりの鋭さからこれを直接バンド間遷移による吸収であるとした。また、彼らはバンドギャップエネルギー付近に三つの吸収ピークを発見しているが，これらの起源については議論していない。BharとSmith[2]，ClarkとStroud[3]らも$ZnSiP_2$の吸収スペクトルの測定を行ない，およそのバンドギャップエネルギーを求めているが，彼らは吸収端付近の微細構造は観測していない。Bendoriusら[4]はII—IV—V_2族化合物の静水圧下の吸収スペクトルを測定し，圧力増加に伴うスペクトルのエネルギー位置の移動の方向が異なる二つのグループが存在することを明らかにし，この移動の方向は，II—IV—V_2族化合物に類似なIII—V族化合物の最小バンドギャップが間接端（Γ_{15}^{v}—X_1^{c}）であるか，直接端（Γ_{15}^{v}—Γ_1^{c}）であるかに依存するとした。さらに，実験結果から$ZnSiP_2$の最小バンドギャップは類似III—V族化合物の間接端に対応する直接端あるいは間接端であると指摘した。Shayら[5-7]は幾つかのカルコパイライト型半導体のエレクトロレフレクタンスの測定を行ない，観測された三つの構造を価電子帯の分裂によるものであるとし，この分裂をHopfield[8]の擬立方モデルを適用することにより説明した。さらに類似二元化合物中の間接端に対応する三元化合物の直接端を「擬直接（pseudodirect）端」と名付けた。光吸収測定においても，Babonasら[9,10]が77Kにおいて波長変調吸収スペクトルを測定し，価電子帯の分裂による三つの

構造を確認し，これらが擬直接端での電子の遷移によるものであることを明らかにした。彼らは分裂した三つの価電子帯のエネルギー差から非立方結晶場による分裂エネルギーとスピン軌道相互作用による分裂エネルギーとを求めており，これらの値は理論的に予想されていた値とよく一致している。Gorbanら[11]は吸収端付近に観測された三つの吸収ピークを，$n=1$ エキシトン準位と結晶場により二つに分裂したエキシトンの2p準位への遷移に帰しているが，この見解はその後は支持されていない。Humphreysら[12]は124Kにおいて吸収係数スペクトルを測定し，観測される三つの構造は分裂した三つの擬直接端に付随するエキシトンの基底準位への遷移に起因するものであると説明し，エキシトン効果を考慮に入れた理論吸収スペクトルとのベストフィット計算を行ない，エキシトンの束縛エネルギー22meV，バンドギャップエネルギー2.136eV等を求めている。これらの物性定数は，著者ら[13-15]による$ZnSiP_2$の基礎吸収端に関する一連の詳細な光吸収係数スペクトル測定の結果，フリーエキシトン基底状態に加えて励起状態のピークが観測されたことによって，信頼性の高い実験値が得られている。

このほか光電導[16]，光起電力[17]，温度変調吸収スペクトル[18]においても擬直接端を反映する構造が観測されている。

一方Goryunovaら[19]やPasemann[20]はカルコパライト型結晶のバンド構造の計算を試み，$ZnSiP_2$の伝導帯の最低点はΓ点あるいはT点であること，および価電子帯の最高点はΓ点であることを示している。しかし彼らが計算によって得たバンドギャップエネルギーは，光吸収係数測定により得られている値とはかなり異なっている。さらに近年では高エネルギーバンドの同定にも興味が持たれており，Cordtsら[21,22]は擬ポテンシャル法を用いた広いエネルギー範囲のバンド計算を試みている。しかしこの結果も，Ambrazeviciusら[23]による反射率の測定結果とは十分には一致していない。

本章では，まず第2節で$ZnSiP_2$の電子帯構造について概略を述べ，第3節で光吸収係数スペクトルの測定系および方法について述べた後，第4節では擬直接端のフリーエキシトン励起準位の測定結果に基づいて擬直接端のバンドパラメータを求めている。さらに，光吸収スペクトルの偏光依存性をバンドの選択則に基づいて検討し，エキシトン吸収の理論曲線と実験結果のベ

ストフィット計算を試みている。また擬直接端の静水圧依存性を測定し，その性質をIII－V族化合物半導体のそれと比較検討し，擬直接端の性質を明らかにしている。

3. 2　電子エネルギー帯構造

$ZnSiP_2$結晶は図2．8に示すテトラゴナルシステムを持っており，ジンクブレンド型構造を持つGaP結晶中のGa原子を二つの陽イオン（Zn，Si）で置換した構造を持っている。従ってカルコパイライト型構造を持つ$ZnSiP_2$結晶の電子エネルギー帯構造は，ジンクブレンド型構造を持つIII－V族半導体，特にGaPのそれに似ると期待される。カルコパイライト型構造においてはz軸方向の格子定数はx軸方向のそれの2倍であるので，カルコパイライト型構造を持つ結晶中のブリルアンゾーンの体積はジンクブレンド型構造を持つ結晶中のそれの1/4の大きさとなる。図3．1にカルコパイライト型構造とジンクブレンド型構造のそれぞれのブリルアンゾーンを比較して示す。この結果，ジンクブレンド型ブリルアンゾーン中の多数の点がカルコパイライト型ブリルア

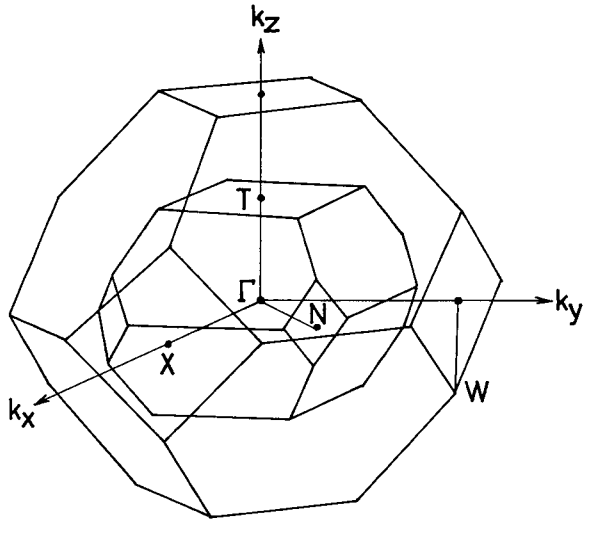


図3．1　カルコパイライト型結晶とジンクブレンド型結晶のブリルアンゾーンの比較[5)]

ンゾーン中の一つの点にマッピングされることとなる。例えば，ジンクブレンド型ブリルアンゾーン中のΓ(0，0，0)，X(0，0，$2\pi/a$)，W(0，$2\pi/a$，π/a)，W($2\pi/a$，0，π/a)はカルコパイライト型ブリルアンゾーンではいずれもΓ(0，0，0)に移される。それゆえ，カルコパイライト型構造を持つ化合物のおよその電子エネルギー帯構造は，ジンクブレンド型ブリルアンゾーン中のエネルギー準位をその1/4の範囲に折り返すことによって得ることができる。[24]Cordtsら[22]は擬ポテンシャル法を用いた詳細な電子エネルギー帯構造の計算を行ない，$ZnSiP_2$に対して図3．2に示す電子エネルギー帯構造を報告している。彼らはT，Γ，N点で計算を実行した。

$ZnSiP_2$結晶をはじめとするカルコパイライト型構造を持つII－IV－V_2族半導体の基礎吸収端近傍の電子エネルギー帯構造は，Shayら[5-7]によるエレクト

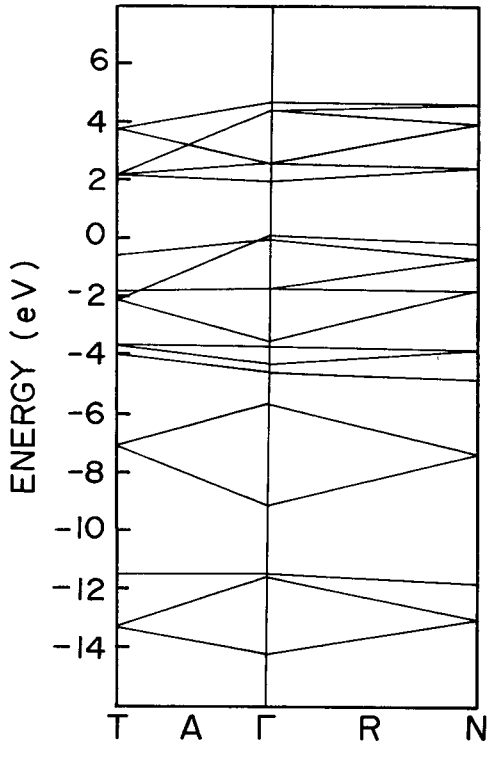


図3．2　$ZnSiP_2$結晶のバンド構造[22]

ロレフレクタンススペクトルの測定によって同定されている。彼らは一貫して，Γ点における価電子帯の分裂はHopfield[8]が一軸性の変形を加えたジンクブレンド型結晶の価電子帯の分裂を説明するために提案した擬立方モデル（quasi-cubic model）を用いて説明できることを示している。[25] カルコパイライト型結晶では，原子配置はジンクブレンド型結晶のそれとほとんど同じであるが，次の三点が非立方結晶場として働く。

(1) 二種の陽イオン（ZnとSi）の交互の規則的な配列によりユニットセルがz軸方向でジンクブレンド型の二倍になっている。これは二つの陽イオンの擬ポテンシャルの差に比例した影響を及ぼす。

(2) 陰イオン（P）がユニットセル中の（1/4，1/4，1/8）位置に存在せず，わずかに変形している。

(3) カルコパイライト型の結晶格子は，z軸方向にわずかに圧縮されている（$c/a \neq 2$）。

ここでHopfield[8]の擬立方モデルに従い，六重に縮退したp状態がスピン軌道相互作用と非立方結晶場によってそれぞれ二重に縮退した三つの準位に分裂することを導出してみる。

ジンクブレンド型結晶中の価電子帯（p状態）の軌道関数は，スピン軌道相互作用によって$P_{3/2}$状態，$P_{1/2}$状態の二つに分裂している。$P_{3/2}$状態を基準にした$P_{1/2}$状態のエネルギーをΔ_{so}とすれば，スピン軌道相互作用を表わすハミルトニアン（$\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s}$）のマトリクスは次のように表わされる。

$$H_{LS}=\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_{SO} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_{SO} \end{pmatrix} \begin{matrix} \left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle \\ \left|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \\ \left|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \\ \left|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle \\ \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \\ \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \end{matrix} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (3.1)$$

また，それぞれの固有関数は次式で表わされる。

$$\left|\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}\right\rangle = u_1\alpha \quad \cdots\cdots (3.2a)$$

$$\left|\frac{3}{2},\ \frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}\,u_0\alpha + \sqrt{\frac{1}{3}}\,u_1\beta \quad \cdots\cdots (3.2b)$$

$$\left|\frac{3}{2},\ -\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}\,u_{-1}\alpha + \sqrt{\frac{2}{3}}\,u_0\beta \quad \cdots\cdots (3.2c)$$

$$\left|\frac{3}{2},\ -\frac{3}{2}\right\rangle = u_{-1}\beta \quad \cdots\cdots (3.2d)$$

$$\left|\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right\rangle = -\sqrt{\frac{1}{3}}\,u_0\alpha + \sqrt{\frac{2}{3}}\,u_1\beta \quad \cdots\cdots (3.2e)$$

$$\left|\frac{1}{2},\ -\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}\,u_{-1}\alpha - \sqrt{\frac{1}{3}}\,u_0\beta \quad \cdots\cdots (3.2f)$$

ここでα，βは上向きおよび下向きスピンの固有状態を表わし，$u_{\pm1}$，u_0は三重に縮退しているｐ状態のそれぞれの固有状態を表わす軌道関数である。結晶にｚ軸方向の圧力が加わった場合を考察するため，極座標系で表わされた軌道関数$u_{\pm1}$，u_0を次式のごとく直交座標系で表わされた軌道関数P_x, P_y, P_zに変換する。

$$u_1 = (-P_x - iP_y)/\sqrt{2} \quad \cdots\cdots (3.3a)$$

$$u_{-1} = (P_x - iP_y)/\sqrt{2} \quad \cdots\cdots (3.3b)$$

$$u_0 = P_z \quad \cdots\cdots (3.3c)$$

（３．３）式を（３．２）式に代入することにより，次のような基底関数の変換式が得られる。

$$\begin{pmatrix} \left|\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}\right\rangle \\ \left|\frac{3}{2},\ \frac{1}{2}\right\rangle \\ \left|\frac{3}{2},\ -\frac{1}{2}\right\rangle \\ \left|\frac{3}{2},\ -\frac{3}{2}\right\rangle \\ \left|\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right\rangle \\ \left|\frac{1}{2},\ -\frac{1}{2}\right\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{1}{2}} & -i\sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{1}{6}} & -i\sqrt{\frac{1}{6}} & \sqrt{\frac{2}{3}} \\ \sqrt{\frac{1}{6}} & -i\sqrt{\frac{1}{6}} & \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & -i\sqrt{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{1}{3}} & -i\sqrt{\frac{1}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{3}} \\ -\sqrt{\frac{1}{3}} & i\sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_x\alpha \\ P_y\alpha \\ P_z\beta \\ P_x\beta \\ P_y\beta \\ P_z\alpha \end{pmatrix} \quad \cdots\cdots (3.4)$$

この変換マトリクスをTと置けば，基底関数を$P_x\alpha$，$P_y\alpha$，$P_z\beta$，$P_x\beta$，$P_y\beta$，$P_z\alpha$にとった時のハミルトニアンマトリクスH_{LS}'は次のように表わされる。

$$
\begin{aligned}
H_{LS}' &= (T^{-1}H_{LS}^{t}T)^{t} \\
&= \left\{ \begin{bmatrix}
-\sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{1}{6}} & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{1}{3}} \\
i\sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & i\sqrt{\frac{1}{6}} & 0 & 0 & -i\sqrt{\frac{1}{3}} \\
0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}} \\
0 & -\sqrt{\frac{1}{6}} & 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{3}} & 0 \\
0 & i\sqrt{\frac{1}{6}} & 0 & i\sqrt{\frac{1}{2}} & i\sqrt{\frac{1}{3}} & 0 \\
0 & \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{1}{3}} & 0
\end{bmatrix}
\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_{SO} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_{SO}
\end{bmatrix} \right. \\
&\quad \times \left. \begin{bmatrix}
-\sqrt{\frac{1}{2}} & -i\sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{1}{6}} & -i\sqrt{\frac{1}{6}} & \sqrt{\frac{2}{3}} \\
\sqrt{\frac{1}{6}} & -i\sqrt{\frac{1}{6}} & \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & -i\sqrt{\frac{1}{2}} & 0 \\
0 & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{1}{3}} & -i\sqrt{\frac{1}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{3}} \\
-\sqrt{\frac{1}{3}} & i\sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{3}} & 0 & 0 & 0
\end{bmatrix} \right\}^{t} \\
&= \begin{array}{c}
\begin{bmatrix}
\frac{\Delta_{SO}}{3} & i\frac{\Delta_{SO}}{3} & -\frac{\Delta_{SO}}{3} & 0 & 0 & 0 \\
-i\frac{\Delta_{SO}}{3} & \frac{\Delta_{SO}}{3} & i\frac{\Delta_{SO}}{3} & 0 & 0 & 0 \\
-\frac{\Delta_{SO}}{3} & -i\frac{\Delta_{SO}}{3} & \frac{\Delta_{SO}}{3}+\Delta_{CF} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \frac{\Delta_{SO}}{3} & -i\frac{\Delta_{SO}}{3} & \frac{\Delta_{SO}}{3} \\
0 & 0 & 0 & i\frac{\Delta_{SO}}{3} & \frac{\Delta_{SO}}{3} & i\frac{\Delta_{SO}}{3} \\
0 & 0 & 0 & \frac{\Delta_{SO}}{3} & -i\frac{\Delta_{SO}}{3} & \frac{\Delta_{SO}}{3}+\Delta_{CF}
\end{bmatrix}
\end{array}
\begin{array}{l}
P_x\alpha \\ P_y\alpha \\ P_z\beta \\ P_x\beta \\ P_y\beta \\ P_z\alpha
\end{array}
\end{aligned}
\qquad \cdots\cdots (3.5)
$$

ここでΔ_{CF}は非立方場による分裂エネルギーを表わし，今のところ$\Delta_{CF}=0$である。もし結晶にz軸方向のわずかな変形が加えられると，状態P_zは状態P_x, P_yと比べて異なったエネルギー変化を受け，このエネルギー変化の差がΔ_{CF}となる。Δ_{CF}がバンドギャップエネルギーE_gよりはるかに小さければ，pバンドと他のバンドの混合は無視でき（混合の割合は$(\Delta_{CF}/E_g)^2$程度），単にΔ_{CF}の項をP_z状態のエネルギーに加えるだけでよい。従って全体のハミルトニアンは（3．5）式で表わされることとなる。（3．5）式から計算されるエネルギー固有値は

$$E_0=0 \quad \cdots\cdots (3.6)$$

$$E_1=\frac{\Delta_{SO}+\Delta_{CF}}{2}-\left[\left(\frac{\Delta_{SO}+\Delta_{CF}}{2}\right)^2-\frac{2}{3}\Delta_{SO}\Delta_{CF}\right]^{\frac{1}{2}} \quad \cdots\cdots (3.7)$$

$$E_2=\frac{\Delta_{SO}+\Delta_{CF}}{2}+\left[\left(\frac{\Delta_{SO}+\Delta_{CF}}{2}\right)^2-\frac{2}{3}\Delta_{SO}\Delta_{CF}\right]^{\frac{1}{2}} \quad \cdots\cdots (3.8)$$

となる。それぞれのエネルギー固有値に対応する固有関数を表3．1に示す。

表3．1　固有関数とエネルギー固有値

States	Energy
$[2]^{-\frac{1}{2}}\left\vert\begin{matrix}(P_x+iP_y)\alpha\\(P_x-iP_y)\beta\end{matrix}\right.$	E_0
$\left[2+\left(2-\frac{3E}{\Delta_{SO}}\right)^2\right]^{-\frac{1}{2}}\left\vert\begin{matrix}(P_x-iP_y)\alpha+\left(2-\frac{3E}{\Delta_{SO}}\right)P_z\beta\\(P_x+iP_y)\beta-\left(2-\frac{3E}{\Delta_{SO}}\right)P_z\alpha\end{matrix}\right.$	E_1
上式に同じ	E_2

以上により，六重に縮退したp状態はスピン軌道相互作用とz軸方向に加えられた変位によりそれぞれ二重に縮退した三つの準位に分裂することとなる。

一方，カルコパイライト型ユニットセルの圧縮の効果のみを考えると，Δ_{CF}はまた，z軸方向に沿った圧縮比c/aの関数として次のように表わすことができる。[6)]

$$\Delta_{CF}=\frac{3}{2}b\left(2-\frac{c}{a}\right) \quad \cdots\cdots (3.9)$$

ここで，bはジンクブレンド型二元化合物中の価電子帯の一軸性圧力下での分裂を表わす変形ポテンシャル，cおよびaはカルコパイライト型結晶の格子定数である。一般のIII－V族化合物においては$b=-1.0\sim-2.0$eVであり[26,27)]，多くのカルコパイライト型化合物では$b\simeq-1.2$eVである。[24)] $ZnSiP_2$結晶においては$(2-c/a)=0.066$および$b=-1.2$eVを用いれば$\Delta_{CF}=-0.12$eVと予想される。またΔ_{SO}の値は各原子のスピン軌道分裂エネルギーを用いて計算できる。[28)] II－IV－V_2族結晶のスピン軌道分裂エネルギーΔ_{SO}は

$$\Delta_{SO}=\frac{1-f_i}{2}\left(\frac{\Delta(\mathrm{II})+\Delta(\mathrm{IV})}{2}+\frac{1+f_i}{2}\Delta(\mathrm{V})\right) \quad \cdots\cdots (3.10)$$

ここに

f_i　　：化学結合のイオン化率

$\Delta(N)$　：原子Nのスピン軌道分裂エネルギー

となる。$\Delta(N)$の値は，Hermanら[29)]により$\Delta(Zn)=0.074$eV，$\Delta(Si)=0.0441$eV，$\Delta(P)=0.0753$eVと求められており，f_iの値はHubnerとUnger[28)]により，$f_i=0.345$と求められている。従って$ZnSiP_2$結晶に対しては，$\Delta_{SO}=0.07$eVと計算される。一般にこのようにして求めたΔ_{SO}の値は類似二元化合物のそれに非常に近い。これらのΔ_{CF}，Δ_{SO}の値より，$ZnSiP_2$結晶に対して予想される価電子帯の分裂エネルギーE_1，E_2は，$E_1=-0.104$eV，$E_2=0.054$eVとなる。

以上の点をまとめて，$ZnSiP_2$結晶の基礎吸収端付近の電子エネルギー帯構造を図3．3に示す。最低のエネルギーを持つ伝導帯Γ_6^cはジンクブレンド型構造をもつ類似二元化合物のX_1帯から引き出され，また最もエネルギーの高い

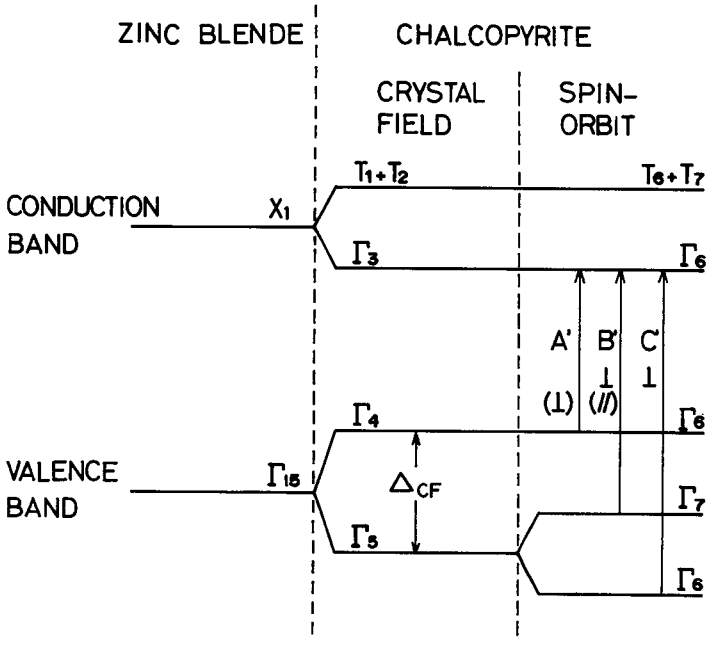


図3. 3　$ZnSiP_2$の擬直接端近傍のバンド構造と二元類似化合物（GaP）のバンド構造との対応関係

価電子帯はジンクブレンド構造を持つ化合物の価電子帯Γ_{15}^{v}から生じ，これは結晶場とスピン軌道相互作用により三つのバンド（Γ_6^v，Γ_7^v，Γ_6^v）に分裂している。[9]

「擬直接端」は，III－V族二元類似化合物（GaP/AlP）の間接端が，カルコパイライト型構造を持つ半導体中の直接端に変換するときに生じる。このとき直接遷移の強度が二種の陽イオンの擬ポテンシャルの差に依存するところから，この種の直接遷移は擬直接型遷移と呼ばれる。[5,24]

3. 3　実験方法

光吸収係数の測定に用いた試料は，いずれも 4 mm×1.5 mm × 1 mm 程度の as grown 結晶から得られ，不純物は特にドープされていない。試料には自然の成長面として得られる（$\bar{1}\,\bar{1}\,2$）面あるいは（$\bar{1}\,0\,1$）面を用い，結晶

の裏面を研磨して30μmから100μmの厚さにし，有機溶媒で洗浄した後HF：HNO_3＝1：1混合液にて1分間，続いてHFにて15分間エッチングして鏡面としたものを用いた。試料の厚さは，光学顕微鏡（Nikon OPTIPHOT）を用いて接眼レンズに付けられた目盛にて測定した。試料は試料ホルダにストレスが加わらないように取り付け，クライオスタット中に固定した。

光吸収スペクトルの測定は図3．4に示す構造をもったクライオスタットを用いて2Kで行なった。液体ヘリウム，液体窒素などの寒剤を用いる場合，寒剤中に発生する気体の泡は雑音の原因となる。図3．4に示したクライオスタットでは，光を通す窓の部分にだけ液体窒素の層がなく，従ってN_2ガスの泡による雑音はない。さらに著者らは，液体ヘリウム中に発生するHeガスの細

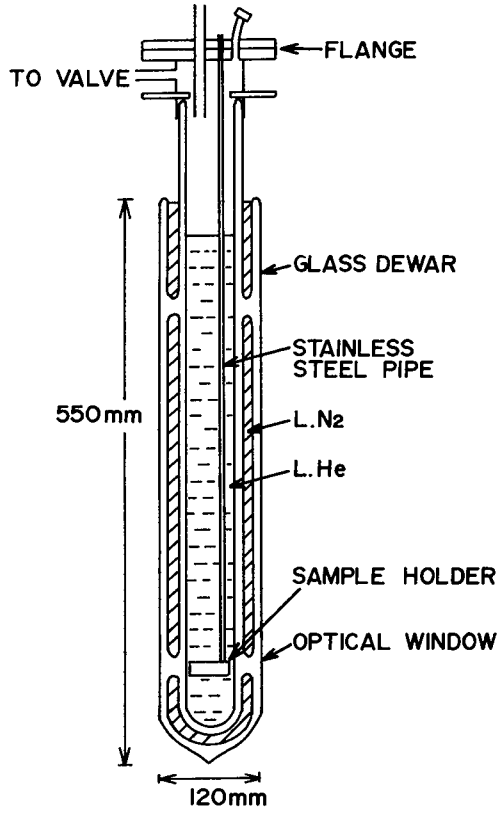


図3．4　2Kにおける光吸収係数測定用のクライオスタットの構造

かい泡による雑音を軽減するため，図３．５に示す試料ホルダを考案し使用した。これを用いれば，光は透明なアクリル棒の中を通り，Heガスの泡による

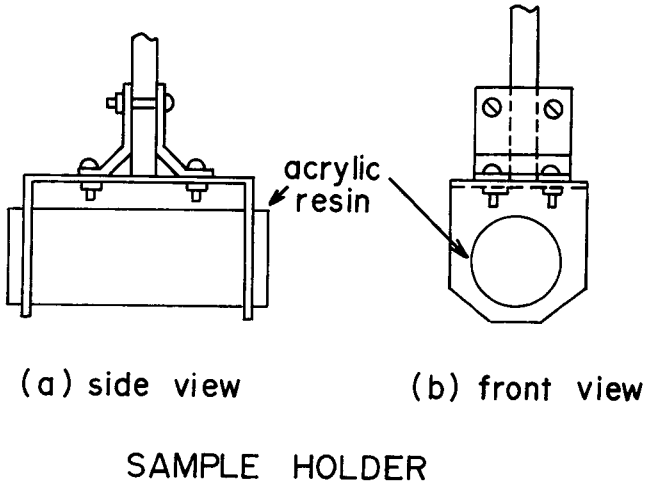


図3．5　試料ホルダの構造

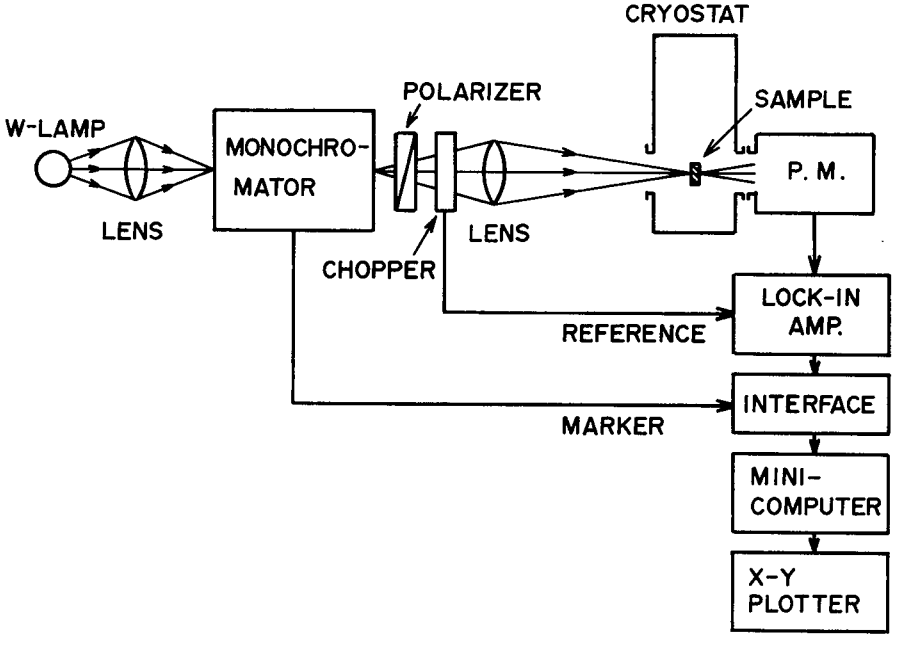


図3．6　光吸収測定系のブロックダイアグラム

影響を最小限にするので，S/N比を高めることができる。

測定系のブロックダイアグラムを図3．6に示す。定電流電源(菊水PAC—35—5型2台並列運転)で駆動された150Wハロゲンランプ(KONDO, JC24V—150W) の光をダブルモノクロメータ (Spex 14018) で分光し，さらにグラムトムソン型偏光子，チョッパ (270Hzで断続) を通した後，レンズ (f=60 mm) で集光して試料に照射した。透過光をS—20型光電子増倍管 (浜松テレビKK, R376)，ロックイン増幅器 (PAR—124A) で検出した。検出された信号はAD変換され，ミニコンピュータ (MELCOM70/25) の記憶ディスクに蓄積される。データ点数は1つのスペクトルについて4000点とし，分光器からのマーカ信号によって読み込みを開始する。20回程度測定を繰り返しデータを蓄積した後，平均することによってS/N比を高めることができる。透過光のスペクトルを測定した後，試料を光路からはずして入射光の波長特性を同様に測定した。

入射光強度 I_0 と透過光強度 I との比 T は，多重反射を考慮すれば次式で与えられる。

$$T \equiv \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad \cdots\cdots (3.11)$$

ここに

R ：試料の反射率

d ：試料の厚さ

α ：吸収係数

これより吸収係数は次式で求められる。

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{1}{2T} \left(\frac{1-R}{R} \right)^2 \left[-1 + \left(1 + \frac{4R^2T^2}{(1-R)^4} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad \cdots\cdots (3.12)$$

反射率 R は本実験の波長範囲では $R=0.28$〜0.32 であり，[23] ほぼ一定とみなせる。従って (3.12) 式による吸収係数の計算においては $R=0.30$ とした。吸収係数の計算結果はX—Yプロッタに出力させた。また測定に用いた試料の結晶面は ($\bar{1}$ 0 1) 面あるいは ($\bar{1}$ $\bar{1}$ 2) 面であるので，結晶のc軸は試料

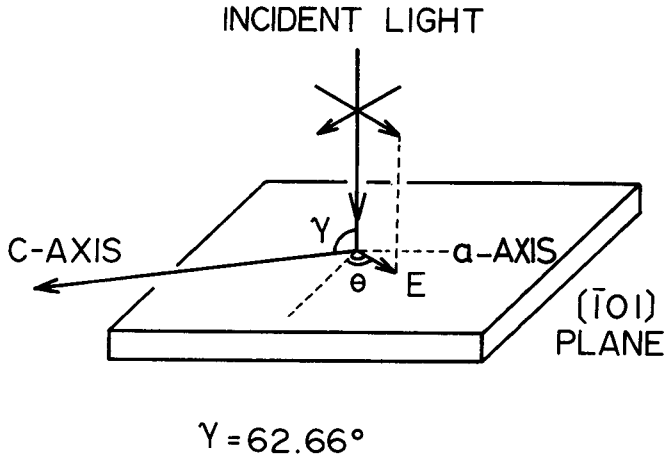


図3．7　光吸収測定に用いた試料の結晶軸と入射光との関係

面内にない。この場合の入射光の方向と結晶のc軸との関係を図3．7に示す。結晶の旋光性を無視すれば，この場合の吸収係数は次式で与えられる。

$$\alpha=\alpha_{\perp}(1-\sin^2\gamma\cos^2\theta)+\alpha_{/\!/}\sin^2\gamma\cos^2\theta \quad \cdots\cdots (3.13)$$

ここに

$\alpha_{\perp}$　：（入射光の電界ベクトル$\boldsymbol{E}$）$\perp\boldsymbol{c}$に対する吸収係数

$\alpha_{/\!/}$　：（入射光の電界ベクトル$\boldsymbol{E}$）$/\!/\boldsymbol{c}$に対する吸収係数

θ　：入射光の電界ベクトル$\boldsymbol{E}$と試料面内で結晶のa軸に垂直な方向とのなす角

γ　：光の入射方向と結晶のc軸とのなす角

（$\bar{1}$ 0 1）面の場合，$\gamma=62.66^{\circ}$ゆえ（3．13）式は次式のようになる。

$$\alpha=\alpha_{\perp}(1-0.789\cos^2\theta)+0.789\,\alpha_{/\!/}\cos^2\theta \quad \cdots\cdots (3.14)$$

（$\bar{1}$ $\bar{1}$ 2）面の場合，$\gamma=53.82^{\circ}$ゆえ

$$\alpha=\alpha_{\perp}(1-0.652\cos^2\theta)+0.652\,\alpha_{/\!/}\cos^2\theta \quad \cdots\cdots (3.15)$$

となる。従って，$\theta=0^{\circ}$と$\theta=90^{\circ}$に対する吸収係数$\alpha_{\theta=0^{\circ}}$および$\alpha_{\theta=90^{\circ}}$を測定す

ることによって$\alpha_{\perp}$，$\alpha_{/\!/}$を次式のごとく計算することができる。

（$\bar{1}$ 0 1）面に対しては

$$\alpha_{\perp}=\alpha_{\theta=90^{\circ}} \quad \cdots\cdots (3.16a)$$

$$\alpha_{/\!/}=(\alpha_{\theta=0^{\circ}}-0.211\alpha_{\theta=90^{\circ}})/0.789 \quad \cdots\cdots (3.16b)$$

（$\bar{1}$ $\bar{1}$ 2）面に対しては

$$\alpha_{\perp}=\alpha_{\theta=90^{\circ}} \quad \cdots\cdots (3.17a)$$

$$\alpha_{/\!/}=(\alpha_{\theta=0^{\circ}}-0.348\alpha_{\theta=90^{\circ}})/0.652 \quad \cdots\cdots (3.17b)$$

となる。

3. 4　実験結果

3. 4. 1　擬直接端近傍の光吸収係数スペクトル

2 Kにおける$\boldsymbol{E}\perp\boldsymbol{c}$に対する吸収係数スペクトルを図3．8に示す。三つの

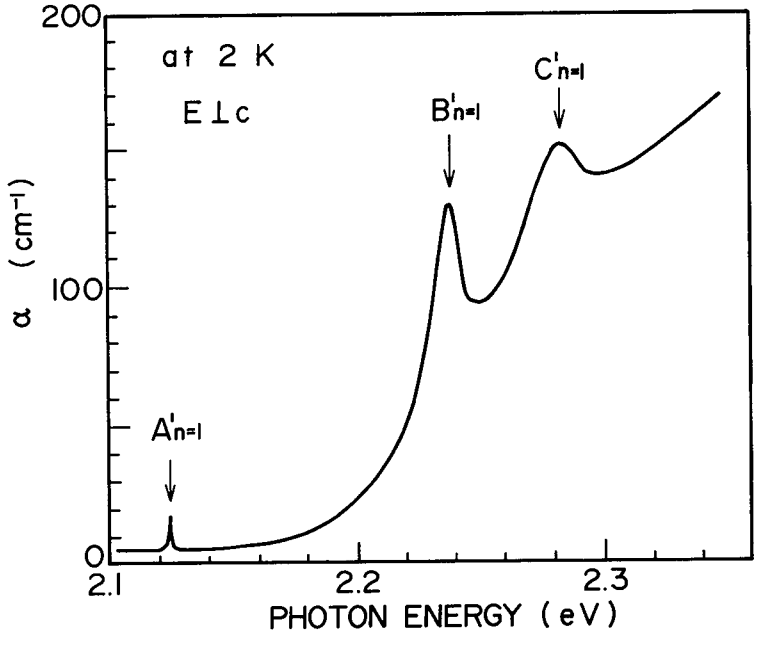


図3. 8　2 Kにおける，$\boldsymbol{E}\perp\boldsymbol{c}$に対する光吸収係数

吸収ピーク（$A'_{n=1}$，$B'_{n=1}$，$C'_{n=1}$）は三つの価電子帯（Γ_6，Γ_7，Γ_6）から伝導帯Γ_6に付随するエキシトン基底準位への遷移に対応することが，HumphreysとPamplin[12]により報告されている。エキシトンの基底状態はΓ_1の対称性を有しており，エキシトン吸収の選択則は図3．3に示した帯間遷移のそれと同じである。

ここで，図3．3に示された帯間遷移の選択則について簡単に述べておく。

D_{2d}の対称性を有する$ZnSiP_2$結晶では，スピン軌道相互作用がない場合，最も低いエネルギーを持つ伝導帯の既約表現はΓ_3と表わされ，価電子帯はΓ_4およびΓ_5と表わされる。[9] $\boldsymbol{E}/\!/\boldsymbol{c}$の光による$\Gamma_4$，$\Gamma_5$価電子帯からの遷移は$\Gamma_4\times\Gamma_4$，$\Gamma_4\times\Gamma_5$と表わされる。[30] これらを簡約した結果には表現Γ_3は含まれず，$\boldsymbol{E}/\!/\boldsymbol{c}$の光による$\Gamma_4\rightarrow\Gamma_3$および$\Gamma_5\rightarrow\Gamma_3$の遷移はいずれも禁止となっている。また$\boldsymbol{E}\perp\boldsymbol{c}$の光による$\Gamma_4$，$\Gamma_5$価電子帯からの遷移はそれぞれ$\Gamma_5\times\Gamma_4$，$\Gamma_5\times\Gamma_5$と表わされ，これらを簡約した結果から$\Gamma_4\rightarrow\Gamma_3$は禁止，$\Gamma_5\rightarrow\Gamma_3$は許容となることがわかる。

スピン軌道相互作用を考慮に入れると，$\boldsymbol{E}/\!/\boldsymbol{c}$の光による$\Gamma_6$，$\Gamma_7$価電子帯からの遷移はそれぞれ$\Gamma_4\times\Gamma_6$，$\Gamma_4\times\Gamma_7$と表わせる。これより$\Gamma_7\rightarrow\Gamma_6$の遷移のみ許容であることがわかる。また$\boldsymbol{E}\perp\boldsymbol{c}$の光による$\Gamma_6$，$\Gamma_7$価電子帯からの遷移はそれぞれ$\Gamma_5\times\Gamma_6$，$\Gamma_5\times\Gamma_7$と表わせ，これより$\Gamma_6\rightarrow\Gamma_6$，$\Gamma_7\rightarrow\Gamma_6$はいずれも許容となる。スピン軌道相互作用の存在によってはじめて許容となる遷移の選択則を，図3．3中では( )中に示している。

以上により，三つのエキシトン基底準位への遷移はいずれも$\boldsymbol{E}\perp\boldsymbol{c}$で許容となるが，これらの擬直接遷移はスピン軌道相互作用がない場合には一部のみの許容にとどまり，スピン軌道相互作用を考慮に入れて全てが許容となる。従って通常の直接端に比べて擬直接端での吸収係数は小さいことが予想される。

A′エキシトン（$\Gamma_6^v\rightarrow\Gamma_6^c$）近傍の詳細な測定結果を図3．9に示す。図3．9中の$A'_{n=2}$ピークは次の理由によりA′エキシトンの励起準位（$n=2$）への遷移に起因すると考えられる。(1) $A'_{n=1}$ピークとのエネルギー差は20meVであり，対応するフォノンエネルギーがない。(2) $A'_{n=1}$と$A'_{n=2}$の強度比はElliott[31]の理論値1/8より小さいが，種々のブロードニングを考慮すれば

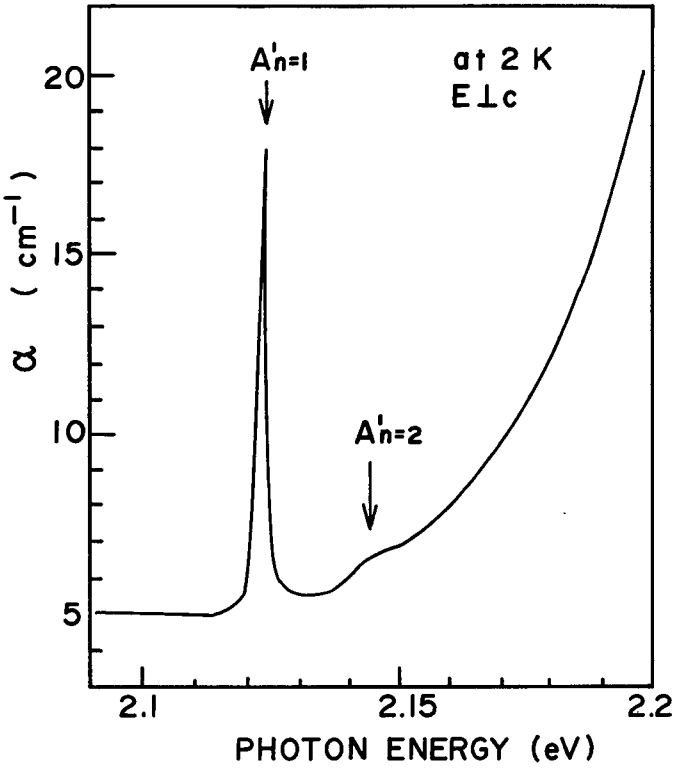


図3．9　A′$_{n=1}$ピーク付近の吸収係数

エキシトン理論に矛盾しない。

図3．8および図3．9に観測される吸収ピークのフォトンエネルギーを他の報告と比較して表3．2にまとめた。

A′エキシトンの基底準位（$n=1$）および励起準位（$n=2$）のエネルギーからこのエキシトンの束縛エネルギーおよび有効質量を求めた。ワニエエキシトンに水素モデルを仮定すると，エキシトン準位E_nは次式で与えられる。

$$E_n=E_g-\frac{R_{ex}}{n^2},\quad n=1,2,3,\cdots\cdots. \qquad (3.18)$$

ここに

表３．２　エキシトン吸収ピークのエネルギー値

$A'_{n=1}$ (eV)	$A'_{n=2}$ (eV)	$B'_{n=1}$ (eV)	$C'_{n=1}$ (eV)	Experiment	Temperature	Reference
2.123	2.143	2.240	2.28	Absorption	2 K	This work
2.120	2.137			Excitation	4.2K	This work
2.12		2.23	2.27	Absorption	77 K	Babonas (10)
2.136		2.252	2.294	Absorption	124 K	Humphreys (12)
2.121		2.232	2.273	Absorption	1.6K	Becherer (32)

E_g　：バンドギャップエネルギー

R_{ex}　：エキシトン束縛エネルギー

R_{ex}はまた次式により表わされる。

$$R_{ex}=\frac{\mu}{m_0}\left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right)^2 R_H=\frac{\mu e^4}{8\varepsilon^2 h^2} \quad \cdots\cdots (3.19)$$

ここに

$$R_H=\frac{m_0 e^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}=13.6\mathrm{eV}$$

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

R_H　：水素原子のリドベルグ定数

μ　：還元有効質量

m_0　：自由電子の質量

ε_0　：真空の誘電率

ε　：誘電率

h　：プランク定数

$\hbar$　：$h/(2\pi)$

m_e^*：電子の有効質量

m_h^*：ホールの有効質量

(3.18) 式よりA′エキシトン束縛エネルギーを求めると，$R_{ex}\simeq 27$meVとなる。この値はHumphreysとPamplin[12]がエキシトン吸収の理論曲線と実験値とのベストフィットにより求めた値22meVより大きな値である。エキシトン束縛エネルギーR_{ex}とHolah[33]が反射による光学フォノンの解析から求めた比誘電率$\varepsilon/\varepsilon_0=11$とを用いれば，(3.19)式より還元有効質量$\mu$が次式のごとく計算できる。

$$\mu=\frac{R_{ex}}{\left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right)^2 R_H}m_0 \quad \cdots\cdots (3.20)$$

$R_H=13.6$eVを用いて$\mu=0.24m_0$となる。表3.3にこれまでに報告されている還元有効質量を著者らの値とともに示す。著者らの値$\mu=0.24m_0$は，HumphreysとPamplin[12]がエキシトンによる光吸収スペクトルの実験値と理論値とのベストフィット計算により求めた値にほぼ近い。しかし，Pasemannら[21]が擬ポテンシャル法によるバンド計算によって求めた電子・正孔の有効質量$m_{e\perp}=0.27m_0$および$m_{h\perp}=0.53m_0$からμを

表3.3　還元有効質量μの値の比較

	μ	Temperature	Reference
Absorption	0.24 m_0	2 K	This work
Absorption	0.20 m_0	124 K	Humphreys (12)
Excitation	0.20 m_0	4.2 K	This work
Calculation	0.17 m_0		Humphreys (12)
Calculation	0.18 m_0		Pasemann (21)

$$\mu=(m_{e\perp}^{-1}+m_{h\perp}^{-1})^{-1} \quad \cdots\cdots (3.21)$$

として求めた値$\mu=0.18m_0$に比べやや大きな値である。

次に非立方結晶場およびスピン軌道相互作用により三つに分裂した価電子帯(Γ_6^v, Γ_7^v, Γ_6^v)と伝導帯Γ_6^cでは，還元有効質量はほぼ同じである[12,21]

とすれば，A′，B′およびC′エキシトンによる吸収ピークの間隔は三つに分裂した価電子帯のエネルギー間隔E_1, E_2を与える。式（3．7）および式（3．8）に実験によって得られた値$E_1=-0.117$eV, $E_2=0.040$eVを代入すれば，$\Delta_{CF}=-0.131$eV，$\Delta_{SO}=0.054$eVを得る。表3．4に，これまでに他の研究

表3．4　Δ_{CF}，Δ_{SO}のエネルギー値

Δ_{CF} (eV)	Δ_{SO} (eV)	Temperature	Reference
−0.131	0.054	2 K	This work
−0.13	0.07	77 K	Babonas (9)
−0.130	0.056	124 K	Humphreys (12)
−0.10	0.07	300 K	Kuhnel (16)
−0.12	0.07	77 K	Shirakawa (17)
−0.03	——	——	Pasemann (21)
−0.12	——	——	Shay (24)
——	0.07	——	Hubner (28)

者らによって波長変調吸収法[9]光吸収法[12]光電導[16]光起電力測定法[17]により実験的に求められた値，および擬ポテンシャル法により計算された値[21]などを著者らの値と比較して示した。

3.4.2　光吸収係数スペクトルの偏光依存性

基礎吸収端近傍における光吸収係数スペクトルの偏光依存性の測定は，図3．10に示す温度コントローラ付光学用クライオスタット（OXFORD CF−104）を用いて77Kで行われた。光学系および検出系は図3．6に示した2Kにおける吸収係数測定に用いたものと同一である。実験に用いた試料面は（$\bar{1}$01）面である。

A′エキシトンによる吸収強度の偏光依存性を図3．11に白丸で示す。光学遷移の選択則によれば，Γ_6^c伝導帯と最も高い価電子帯との間の遷移は$\boldsymbol{E}/\!/\boldsymbol{c}$で禁止である。それゆえ，吸収係数は（3．14）式で$\alpha_{/\!/}=0$とおいて

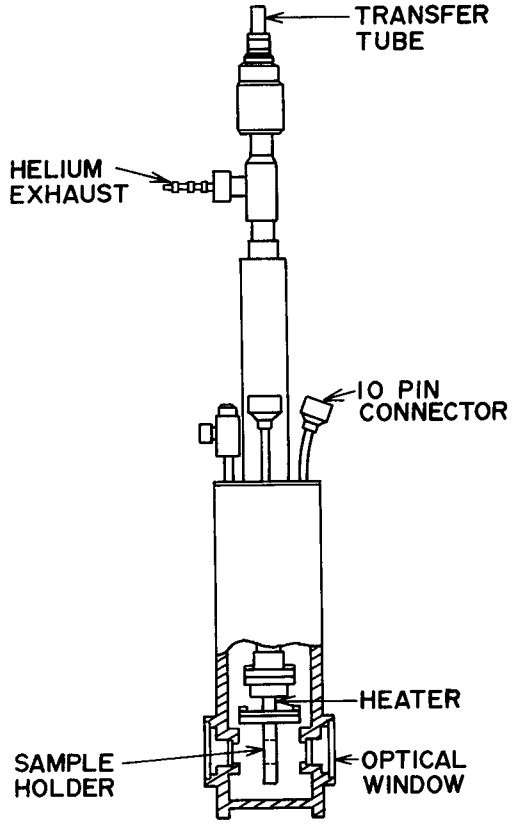


図3.10　光吸収の偏光依存性測定用クライオスタット。(OXFORD　CF—104)

$$\alpha=\alpha_{\perp}(1-0.789\cos^2\theta) \quad \cdots\cdots (3.22)$$

となる。上式による$\alpha/\alpha_{\perp}$の計算結果を図3.11中に実線で示す。実験結果は計算結果とよい一致を示し，光遷移の選択則を満足することがわかる。

図3.12に$\boldsymbol{E}\perp\boldsymbol{c}$，および$\boldsymbol{E}/\!/\boldsymbol{c}$に対する吸収係数スペクトルを示す。ここで$\boldsymbol{E}/\!/\boldsymbol{c}$に対する吸収係数スペクトルは，$\theta=180^{\circ}$配置で測定したスペクトルから（3.22）式に$\theta=180^{\circ}$を代入して得られる$\boldsymbol{E}\perp\boldsymbol{c}$に対する成分を除くことにより得られた。擬直接端における遷移は$\boldsymbol{E}/\!/\boldsymbol{c}$で禁止であるので，図3.

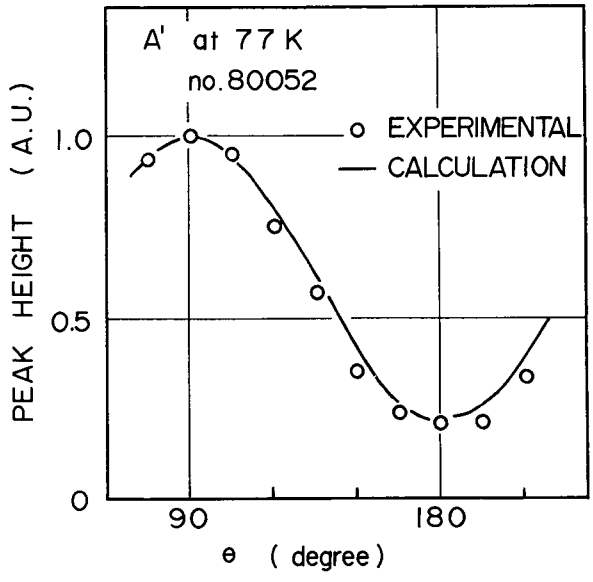


図3.11　$A'_{n=1}$エキシトンの遷移強度の偏光依存性
$\boldsymbol{E}\perp\boldsymbol{c}$（$\theta=90°$）で許容

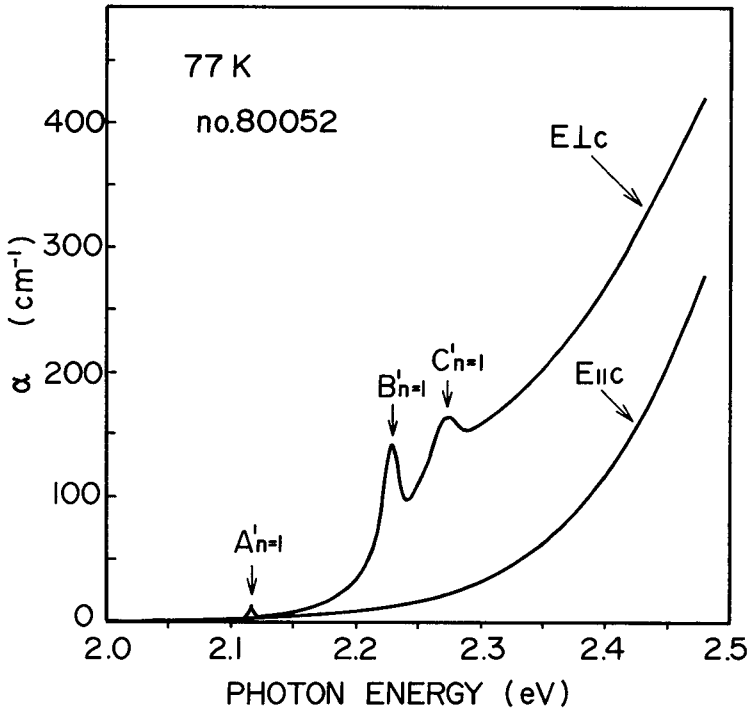


図3.12　$\boldsymbol{E}\perp\boldsymbol{c}$および$\boldsymbol{E}/\!/\boldsymbol{c}$に対する光吸収係数（77K）

12に示した$\boldsymbol{E}/\!/\boldsymbol{c}$に対するスペクトルは他の伝導帯と価電子帯の間の遷移によるものである。$ZnSiP_2$の伝導帯Γ_7^cと価電子帯の間の直接端は，室温で2.96eVであることがエレクトロレフレクタンススペクトルから知られている。[7] それゆえ，2.3eV付近より立ち上がる$\boldsymbol{E}/\!/\boldsymbol{c}$に対するスペクトルは価電子帯から$T_6^c+T_7^c$伝導帯への遷移(間接遷移)に帰することができる。$T_6^c+T_7^c$伝導帯は$\Gamma_6^c$伝導帯と同様にジンクブレンド型構造をもつ半導体の$X_1$伝導帯がカルコパイライトブリルアンゾーン内に折り返されたものである。$\boldsymbol{E}/\!/\boldsymbol{c}$に対するスペクトルが，間接型の遷移ゆえに偏光方向に依存しないと仮定すれば，$\boldsymbol{E}\perp\boldsymbol{c}$に対するスペクトルから$\boldsymbol{E}/\!/\boldsymbol{c}$に対するスペクトルを差し引くことにより，擬直接端での遷移のみによる吸収係数スペクトルを得ることができる。その結果を図3.13に示す。図3.13に示された実験結果をElliott[31]によるエキシトン吸収の理論と比較することを試みた。

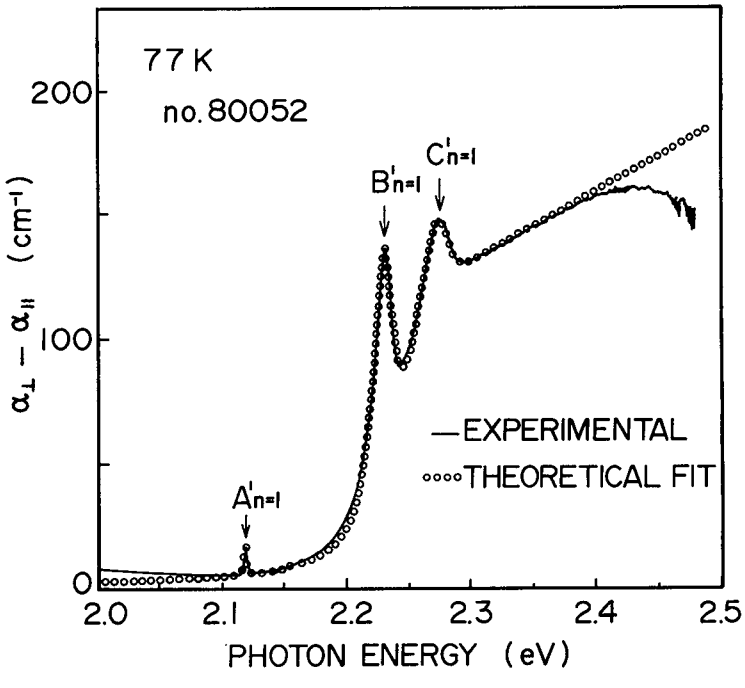


図3.13　擬直接遷移のみによる吸収係数と，エキシトン効果を考慮した理論吸収曲線によるフィッティング

Elliott[31]の理論によれば，ワニエエキシトンと直接許容バンド間遷移による吸収係数は次式で表わされる。

$$\alpha(h\nu)=\frac{(2\mu)^{\frac{3}{2}}e^2 f_{cv}}{Nc\hbar^2 m_0}\left\{\sum_n 4\pi R_{ex}^{\frac{3}{2}}\frac{\delta(h\nu-E_n)}{n^3}\right.$$

$$\left.+\frac{2\pi R_{ex}^{\frac{1}{2}}u(h\nu-E_g)}{1-\exp\left[-2\pi\left(\frac{R_{ex}}{h\nu-E_g}\right)^{\frac{1}{2}}\right]}\right\} \quad \cdots\cdots (3.23)$$

ここで

$h\nu$	：入射光のフォトンエネルギー
μ	：還元有効質量
f_{cv}	：振動子強度
N	：屈折率
c	：真空中の光速度
m_0	：自由電子の質量
R_{ex}	：エキシトン束縛エネルギーあるいは有効リドベルグ定数
E_g	：バンドギャップエネルギー
n	：正整数
$\delta(h\nu-E_n)$	：デルタ関数
$u(h\nu-E_g)$	：ユニットステップ関数

実験値と比較する理論曲線はSellとLawaetz[34]により提案された方法で，ローレンツ関数$\Gamma/\pi\,[(h\nu)^2+\Gamma^2]$を用いてブロードニングが施された。ここで$\Gamma$は半値幅の1/2である。

ベストフィット計算はブロードニングパラメータ$G=\Gamma/R_{ex}$および$A'_{n=1}$，$B'_{n=1}$，$C'_{n=1}$ピーク強度の種々の組合せについて試みられ，その際，2KにおけるA'エキシトンの$n=1$および$n=2$量子状態のエネルギーから求められた$R_{ex}=27$meVおよび$\mu=0.24m_0$が用いられた。[13] 最終的に調整された理論曲線を図3.13中に白丸で示し，この計算に用いられたブロードニングパラメータGおよびバンドギャップエネルギーE_gの値を表3.5に示す。この理論曲線は図3.14に示したA'，B'およびC'エキシトンに対する三本の曲線と一本の直線から成る。この直線の起源は明らかではないが，GaPに対し

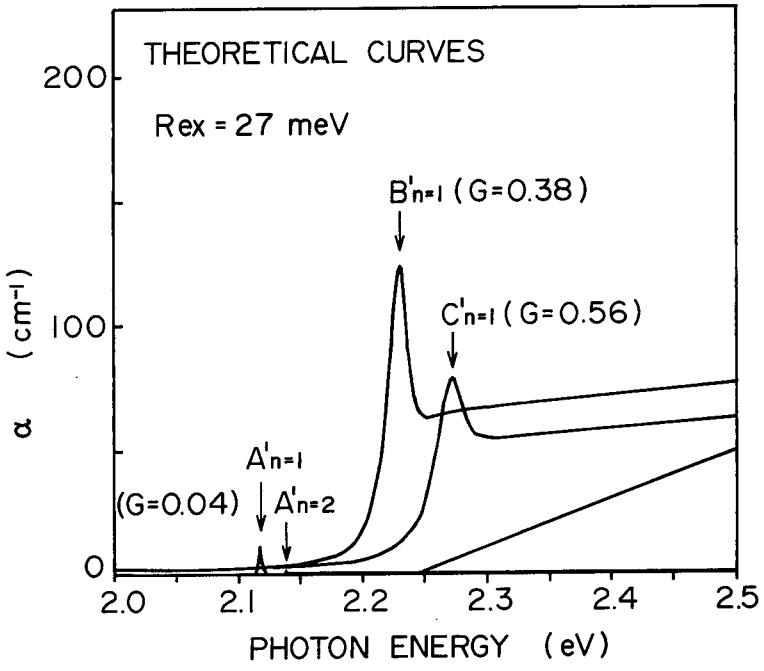


図3.14　A′, B′, C′エキシトン吸収に対する三本の理論曲線

て行われたフィッティングにおいても同様の直線が加えられており[34]バンドが放物線状でないことが理由とされている。しかし，$ZnSiP_2$においては主に間接端での吸収の偏光依存性を無視した結果生じたと考えられる。

擬立方モデルによれば，A′, B′およびC′擬直接端における吸収強度をそれぞれI_A', I_B'およびI_C'とすると，I_B'に対するI_A'およびI_C'の比は

$$\frac{I_A'}{I_B'}=\frac{2}{2+\left(2-\frac{3E_1}{\Delta_{SO}}\right)^2} \quad \cdots\cdots (3.24)$$

$$\frac{I_C'}{I_B'}=\frac{2}{2+\left(2-\frac{3E_2}{\Delta_{SO}}\right)^2} \quad \cdots\cdots (3.25)$$

となる。ここでE_1, E_2は図3．3に示された価電子帯Γ_7^vと二つのΓ_6^vの間のエネルギー差である。実験によって求められたE_1, E_2, Δ_{SO}の値を(3．24)

式および（3.25）式に代入することによって計算されたA′，B′およびC′ピークの相対的吸収強度と，ベストフィット計算に使用した相対的吸収強度比とを表3.5に示す。両者はよく一致している。

表3.5　理論曲線の計算に用いられたパラメータ

	A′	B′	C′
E_g (eV)	2.145	2.257	2.229
G	0.04	0.38	0.56
Ratio of peak height	0.012	1	0.85
Values from eq.s (3.24), (3.25)	0.027	1	0.98

エキシトン吸収の理論曲線と実験値との比較の結果，擬直接端近傍の吸収係数スペクトルはジンクブレンド構造をもつ半導体の直接端近傍の吸収係数スペクトルに似ており，（3.23）式により表わされることが明らかとなった。しかし，帯間遷移の選択則から予想されたように，$ZnSiP_2$結晶の吸収係数はIII－V族半導体の持つ値（約$10^4 cm^{-1}$）と異なり，非常に小さい（200 cm^{-1}以下）。

3.4.3　静水圧下の吸収係数スペクトル

静水圧下の光吸収スペクトルの測定には，ダイヤモンドアンビルセルを使用した。図3.15に製作したダイヤモンドアンビルセルの構造を，図3.16にダイヤモンドアンビル部分を示す。ダイヤモンドは0.2カラット，ブリリアンカットされた宝石用のものの先端を研削し，直径1㎜の平面を出したものが用いられた。ダイヤモンドは厚さ3.0 ㎜のタングステンカーバイドの台座にアラルダイトで固定した。ガスケットには厚さ100μmまたは200μmのステンレス板に直径0.3 ㎜～0.6 ㎜の穴をあけたものを使用した。このガスケットの穴に試料とルビーを置き，圧力媒体で穴を満たす。圧力媒体として，メタノール：エタノール＝4：1混合液を用いた。圧力はルビー

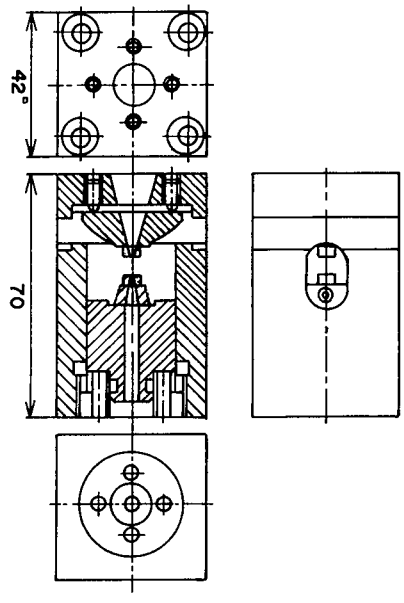


図3.15　吸収係数の静水圧依存性測定用のダイアモンドアンビルセルの構造

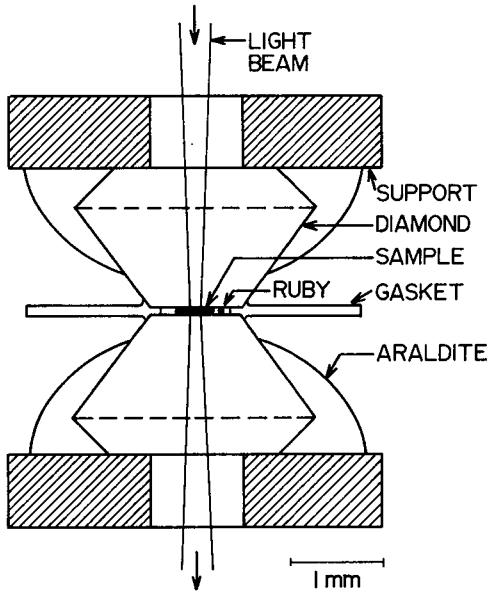


図3.16　ダイアモンドアンビル部分の拡大図

螢光法を用いて測定した。ルビーのR_1線（694.2nm）は印加圧力とともに移動し，その移動量$\Delta\lambda$（nm）から次式により圧力P（kbar）が決定できる。[35]

$$P=27.4\times\Delta\lambda \quad \cdots\cdots (3.26)$$

ルビー励起用の光源としてArイオンレーザ（NEC GLS3000）を用いた。吸収係数測定用の光学系は2Kにおける吸収スペクトル測定で用いたものと同一であった。実験は室温（300K）において行なわれた。エキシトンによる吸収ピークは，束縛エネルギーが大きい（R_{ex}=27meV）ためにかなり

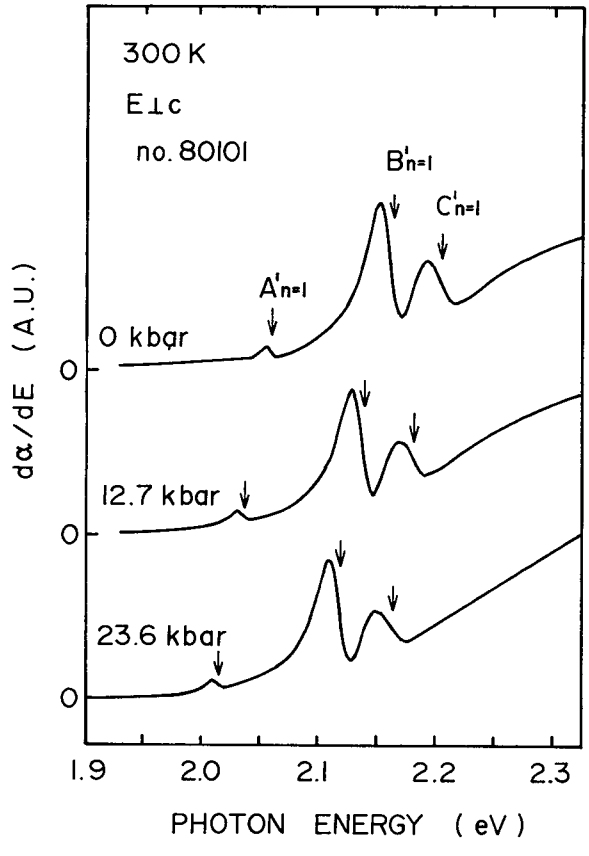


図3.17　静水圧下の光吸収係数の，フォトンエネルギーによる一階微分スペクトル

ブロードにはなるものの，300Kにおいても観測される。ピークのエネルギーの正確な値を得るために，ミニコンピュータ（MELCOM 70/25）を用いた数値計算により，吸収曲線のフォトンエネルギーに対する微係数（$d\alpha/d(h\nu)$）を求めた。

1 bar, 12.7kbar および23.6 kbar において測定された三つのスペクトルを図3.17に示す。静水圧による吸収ピークのエネルギーの移動を図3.18に示す。この実験の圧力範囲内では，三つの擬直接端のエネルギーは静

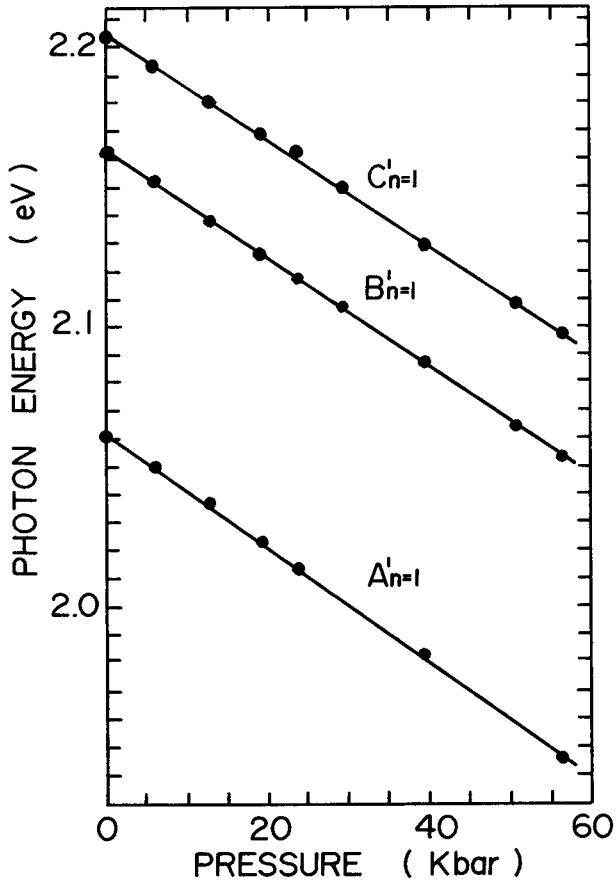


図3.18　擬直接端のエキシトン吸収ピークの静水圧依存性
$A'_{n=1}$, $B'_{n=1}$, $C'_{n=1}$ピークの圧力係数は，それぞれ-2.05×10^{-6}eV/bar, -1.92×10^{-6}eV/bar, -1.88×10^{-6}eV/bar

水圧とともに直線的に減少する。エキシトン束縛エネルギーが圧力に依存しないと仮定すると，擬直接端A′, B′およびC′のエネルギーの圧力係数dE_g/dPとして，それぞれ-2.05×10^{-6}eV/bar, -1.92×10^{-6}eV/barおよび-1.88×10^{-6}eV/barを得る。これらの値はBabonasら[10]が4 kbarまでの静水圧下で行なった実験から求めた$(-2.0\pm0.3)\times10^{-6}$eV/barの値とよく一致している。Bendoriusら[4]の求めた圧力係数は吸収係数400cm^{-1}に対するエネルギー値の圧力変化に基づいており，他のバンドの影響を受けるので擬直接端の圧力係数にはあたらない。

ジンクブレンド構造をもつ半導体中のバンドギャップエネルギーの圧力係数は，伝導帯の極値における波動関数の対称性に依存する。III－V族半導体に対しては，$(\Gamma_{15}^v-\Gamma_1^c)$，$(\Gamma_{15}^v-L_1^c)$ および $(\Gamma_{15}^v-X_1^c)$ に対する典型的な圧力係数はそれぞれ$(8.5\sim15)\times10^{-6}$eV/bar, $\simeq5.0\times10^{-6}$eV/barおよび$(-1.0\sim-1.5)\times10^{-6}$eV/barである。[35] ここで求めた$ZnSiP_2$結晶の三つの擬直接端の圧力係数は，III－V族半導体の間接端 $(\Gamma_{15}^v-X_1^c)$ のそれに非常に近い値である。この結果は，$ZnSiP_2$結晶の伝導帯Γ_6^cがジンクブレンド型構造を持つ半導体の伝導帯X_1^cに由来しているとするこれまでの説明を実験的に裏付ける。

擬立方モデルにより，価電子帯の結晶場による分裂エネルギーΔ_{CF}およびスピン軌道相互作用による分裂エネルギーΔ_{SO}が計算できる。 Δ_{CF}の静水圧による変化を図3.19に示す。Δ_{CF}の圧力係数は約0.14×10^{-6}eV/barと求まった。変形ポテンシャルbがこの実験で使用された圧力範囲内では変化しないと仮定すると，格子定数の比c/aの圧力依存を知ることができる。いま，一気圧下でのΔ_{CF}を図3.19から$\Delta_{CF}=-0.114$eVとし，$c/a=1.934$[24]を用いると，一気圧下での変形ポテンシャルは$b=-1.16$eVと決定される。従って$56.0^{+0.3}$kbarの静水圧下では，$b=-1.16$eVと図3.19中の$\Delta_{CF}=-0.122$eVとを用いて$c/a=1.929$となる。この結果は，格子のz軸方向の圧縮比$(2-c/a)$が圧力増加とともに増加することを示している。スピン軌道分裂エネルギーΔ_{SO}は圧力変化に対してほとんど変わらない。Δ_{SO}の圧力係数は約0.04×10^{-6}eV/barと求まった。

電子エネルギー帯構造をより深く理解するためには，圧力下でのX線回

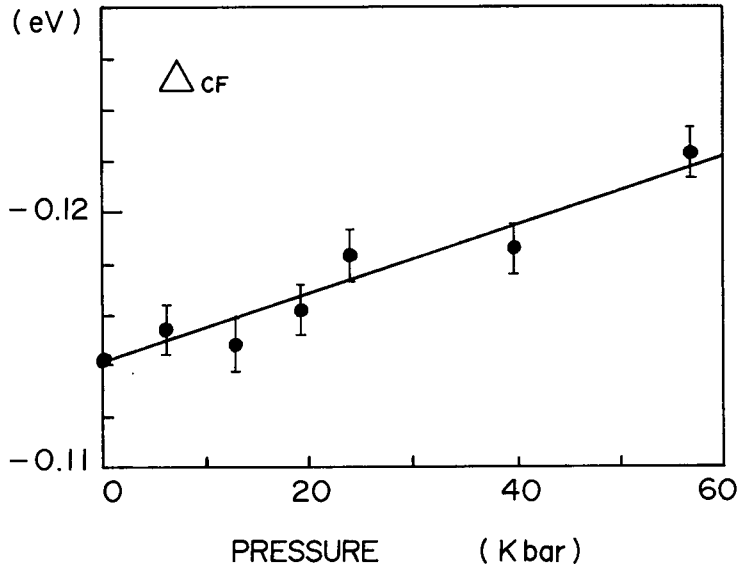


図3.19　結晶場による価電子帯の分裂エネルギーΔ_{CF}の静水圧依存性
圧力係数は0.14×10^{-6}eV/bar

析による格子定数の比c/aの測定に加えて，より高い圧力下で吸収係数スペクトルを測定することが必要である。

3.5　結　　言

本章では，$ZnSiP_2$結晶の基礎吸収端近傍の光吸収係数スペクトルを測定し，次の結果を得た。

(1)　2Kにおける吸収係数スペクトルで，擬直接端($\Gamma_6^v-\Gamma_6^c$)に付随するエキシトンの基底状態($n=1$)への遷移によるピークに加えて，励起状態($n=2$)に対する吸収ピークを観測した。また，エキシトンに水素モデルを適用して，二つの吸収ピークのエネルギー差から，エキシトンの束縛エネルギー，還元有効質量，禁止帯エネルギー等が得られた。

(2)　低温における基礎吸収端近傍の吸収係数スペクトル中に観測される三つの吸収ピークは擬直接端の偏光依存性を満足し，($\Gamma_6^v-\Gamma_6^c$)，($\Gamma_7^v-\Gamma_6^c$)

および(Γ_6^v—Γ_6^c)の遷移に対応するエキシトンによる吸収ピークであるとされた。これらのうち，高エネルギー側の二つのエキシトンは室温においても観測される。また，擬直接端の遷移強度は，通常の直接端の遷移強度と比較すると約1/100程度であった。

(3) 三つのエキシトンによる吸収ピークのエネルギーから，伝導帯の結晶場による分裂エネルギーΔ_{CF}およびスピン軌道相互作用による分裂エネルギーΔ_{SO}を求めた。

(4) 本実験で求めたエキシトン束縛エネルギーおよび還元有効質量の値を用いて，Elliottによるエキシトン吸収の理論に基づき，理論吸収スペクトルと実験値とのベストフィット計算を行ない，よい一致を見た。

(5) 静水圧下の光吸収係数スペクトルから，擬直接端(Γ_6^v—Γ_6^c)，(Γ_7^v—Γ_6^c)および(Γ_6^v—Γ_6^c)の圧力係数が得られた。これらの圧力係数は，ジンクブレンド型構造を持つ類似二元化合物の間接端 (Γ_{15}^v—X_1^c) のそれに極めて近い値を示し，$ZnSiP_2$結晶の擬直接端がIII—V族化合物の間接端に由来するとする従来の説明を裏付けた。

第3章　参考文献

1) M. L. Belle, Yu. A. Valov, A. N. Goryunova, L. B. Zlatkin, A. N. Imenkov, M. M. Kozlov and B. V. Tsarenkov : Sov. phys. -Dokl. **10** (1966) 641.

2) G. C. Bahr and R. C. Smith : phys. Status Solidi a **13** (1972) 157.

3) W. C. Clark and R. F. Stroud : J. phys. C **6** (1973) 2184.

4) R. Bendorius, V. D. Prochukhan and A. Sileika : phys. Status Solidi b **53** (1972) 745.

5) J. L. Shay, E. Buehler and J. H. Wernick : phys. Rev. B **2** (1970) 4104.

6) J. L. Shay, E. Buehler and J. H. Wernick : phys. Rev. B **3** (1971) 2004.

7) J. L. Shay, B. Tell, E. Buehler and J. H. Wernick : Phys. Rev. Lett. **30** (1973) 983.

8) J. J. Hopfield : J. Phys. Chem. Solids **15** (1960) 97.

9) G. Babonas, G. Ambrazevicius, V. S. Grigoreva, V. Neviera and A. Sileika : Phys. Status Solidi b **62** (1974) 327.

10) G. Babonas, R. Bendorius and A. Sileika : Phys. Status Solidi b **62** (1974) K 13.

11) I. S. Gorban, V. A. Gorynya, V. V. Lugovskii and I. I. Tychina : Sov. Phy. -Solid State **16** (1974) 1029.

12) R. G. Humphreys and B. R. Pamplin : J. Phys. **36** (1975) C3-159.

13) T. Shirakawa, K. Okamura. H. Nishida and J. Nakai : Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) L 618.

14) T. Shirakawa, K. Okamura, T. Hibi, J. Nakai and H. Nishida : Phys. Lett. A **83** (1981) 446.

15) T. Shirakawa and J. Nakai : *Proc. Int. Symp. Physics of Solids under High Pressure, West Germany, 1981* (North-Holland, Amsterdam, 1981) p.149.

16) G. Kuhnel, W. Siegel and E. Ziegler : Phys. Status Solidi a **30** (1975) K 25.

17) T. Shirakawa, K. Okamura and J. Nakai : Phys. Lett. A **73** (1979) 442.

18) A. V. Raudonis and A. Yu. Shileika : Sov. Phys. -Semicond. **9** (1975) 1014.

19) N. A. Goryunova, A. S. Poplavnoi, Yu. I. Polygalov and V. A. Chaldyshev : Phys. Status Solidi **39** (1970) 9.

20) L. Pasemann : Phys. Status Solidi b **56** (1973) K 69.

21) L. Pasemann, W. Cordts, A. Heinrich and J. Monecke : Phys. Status Solidi b **77** (1976) 527.

22) W. Cordts, A. Heinrich and J. Monecke : Phys. Status Solidi b **96** (1979) 201.

23) G. Ambrazevicius, G. Babonas and A. Sileika : Phys. Status Solidi b **95** (1979) 643.

24) J. L. Shay and J. H. Wernick : *Ternary Chalcopyrite Semiconductors, Growth, Electronic Properties and Applications* (Pergamon, Oxford, 1975).

25) J. E. Rowe and J. L. Shay : Phys. Rev. B **3** (1971) 451.

26) A. Gavini and M. Cardona : Phys. Rev. B **1** (1970) 672.

27) J. D. Wiley : Solid State Commun. **8** (1970) 1865.

28) K. Hubner and K. Unger : Phys. Status Solidi b **50** (1972) K 105.

29) F. Herman, C. D. Kuglin, K. F. Cuff and R. L. Kortum : Phys. Rev. Lett. **11** (1963) 541.

30) 犬井，田辺，小野寺：応用群論，裳華房（1980）.

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

32) H. Becherer, H. -H. Liebscher, P. Kristen and H. A. Schneider : Freiberg Forschungsh B **207** (1980) 113.

33) G. D. Holah : J. Phys. C **5** (1972) 1893.

34) D. D. Sell and P. Lawaetz : Phys. Rev. Lett. **26** (1971) 311.

35) G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett and R. A. Forman : J. Appl. Phys. **46** (1975) 2774.

36) R. Zallen and W. Paul : Phys. Rev. **155** (1967) 703.

第4章　フォトルミネッセンス

4.1　序

半導体結晶中の不純物や格子欠陥がつくる発光中心の種類や励起状態の性質を調べるのに，ルミネッセンスおよび螢光励起スペクトル (luminescence excitation spectrum) の測定は有力な手段である。特にフォトルミネッセンスは半導体中の微量な不純物や欠陥に対して非常に敏感であり，それらの種類を同定し，濃度を測定することも可能である。さらに非破壊であること，位置に対する分解能も高いことなどの点で電気的測定にはない長所を持っている。螢光励起スペクトルは光吸収係数測定と同様の情報を与えるが，薄い平板状の試料を必要とせず，励起光源として色素レーザが利用されるようになった近年しばしば用いられる。この方法によれば，発光中心の直接の励起による調査のみならず，基礎吸収の励起によりバンドエッジでの電子エネルギー帯構造に関する情報を得ることも可能である。一方束縛エキシトンによるルミネッセンスは，単に物性的な興味のみならず，発光ダイオードなどへの応用面でも重要である。

$ZnSiP_2$結晶のルミネッセンスに関する最初の報告は Alekperova ら[1]によるものである。彼らは Zn 溶液法，気相成長法により種々の不純物を加えて成長させた結晶の陰極線ルミネッセンスを測定し，加えた不純物や成長法の異なる試料の発光スペクトルを報告している。彼らは，観測された発光帯をIII—V族燐化合物や赤燐の発光と比較して考察しているが，再結合中心に関する詳細な情報は得ていない。陰極線ルミネッセンスに関しては，その後 Becherer ら[2-5]も報告しており，結晶の完全性，均一性や種々の成長法に特有の不純物，再結合中心などを検討している。また，Siegel ら[6]はエレクトロルミネッセンスと陰極線ルミネッセンスの関連性を報告している。しかしこれらはいずれも再結合過程や再結合中心については論じていない。

$ZnSiP_2$結晶のフォトルミネッセンスに関する報告は極めて少ないが，最初の重要な研究が Nahory ら[7]によってなされた。彼らは化学輸送法によって成長させた結晶を用いて低温におけるフォトルミネッセンススペクトルを測定

し，6400Å付近および6700Å付近に中心を持つ発光帯に加えて，その高エネルギー側のすそに多数の鋭い発光線を発見した。また彼らは発光スペクトルの個々の成分の時間分解スペクトル，減衰特性を種々の温度で測定し，それらの起源を考察しているが明確な結論は得ていない。この鋭い発光線群は Shay ら[8]により陰極線ルミネッセンスにおいても観測されており，それらが束縛エキシトンによる発光であることが明らかにされ，活性化エネルギーが28meV と求められている。なお，これに先だって Akopyan ら[9]が $ZnSiP_2$結晶のフォトルミネッセンスとして，2.15eV から1.85eV の範囲のスペクトルを報告しているが，彼らの測定結果は後に Wardzynski[10]が報告している ZnP_2のフォトルミネッセンススペクトルと全く同じであり，Akopyan ら[9]が用いた結晶は ZnP_2である可能性が高いことが Rubenstein と Dean[11]により詳細に指摘されている。Shah と Buehler[12]は Nahory ら[7]が発見した束縛エキシトンによる鋭い発光線の Zeeman 効果を測定し，磁場中で発光線が三本に分裂することから，発光中心はイオン化不純物あるいはアイソエレクトロニックトラップに束縛されたエキシトンであると同定している。しかし，当時バンド構造が不明確であったため詳しくは論じていない。さらに Shah[13]は，この発光線の螢光励起スペクトルを測定し，$ZnSiP_2$が間接ギャップ物質と考えられることを指摘している。しかし，この結論は光吸収係数の測定により得られている結果[14-17]とは一致しない。著者らは同様の螢光励起スペクトルを詳細に測定し，束縛エキシトンの二重励起状態の観測にはじめて成功した。[18] このほか Humphreys ら[19]は2.07eV から1.97eV の範囲のフォトルミネッセンススペクトルを測定し，数本の発光線を報告している。著者らは，2.1eV から1.7eV のエネルギー範囲のフォトルミネッセンススペクトルを測定し，Nahory ら[7]および Humphreys ら[19]により報告されている発光線群に加えて，新たに二種類の発光線群を観測している。[20,21]

本章では，第2節でフォトルミネッセンススペクトルおよび螢光励起スペクトルの測定装置と方法を述べ，第3節以下ではフォトルミネッセンススペクトルの測定により得られた知見を述べる。さらに螢光励起スペクトルとフォトルミネッセンススペクトルとを比較検討し，遷移過程を前章で得られたバンド構造に基づいて考察する。

4.2　測定装置および測定方法

4.2.1　試　　料

フォトルミネッセンスおよび螢光励起スペクトルの測定にはas-grown結晶および真空中で熱処理した結晶を用い，不純物は故意にドープしていない。as-grown結晶は HF：HNO_3＝1：1混合液で1分間，HF で10分間エッチングし，蒸留水およびメチルアルコールにて洗浄した後試料として用いた。真空中の加熱処理では，フォトルミネッセンスを測定した試料の中から適当なものを選び，トリクロルエチレン，アセトン，メチルアルコールおよび蒸留水で洗浄した後，5×10^{-7}Torr の真空度で石英管に封入した。種々の温度で数時間加熱した後取り出した結晶が，そのまま試料として用いられた。これらの試料は真空グリスを用いて試料ホルダに固定された。試料の典型的な大きさは1×1×2 ㎣ 程度である。

4.2.2　フォトルミネッセンスの測定方法

フォトルミネッセンスの測定は図4.1に示す光学測定用ガラスクライオスタットを用いて，主に液体ヘリウム温度にて行われた。フォトルミネッセンス測定系のブロックダイアグラムを図4.2に示す。励起光には主に Krイオンレーザ（Coherent Model CR-3000K）の476.2nm線を用いたが，一部の測定では色素レーザ（Coherent Model CR-595）により種々の波長の光を用いた。励起光はクラッセンフィルタにより分光され，不要輻射が除かれた後チョッパで270Hz に断続されて試料に照射された。ルミネッセンス光はレンズで集光され，ダブルモノクロメータ（Spex 14018），S-20型光電子増倍管（浜松テレビ KK，R-376），およびロックイン増幅器（PAR-124A）により検出された。フォトルミネッセンスの減衰特性測定には，ロックイン増幅器のかわりに BOX CAR 積分器（PAR Model 62）が，またチョッパとして AO モジュレータ（500Hz）が用いられた。励起光およびルミネッセンス光の偏光に関する実験は行なわなかった。

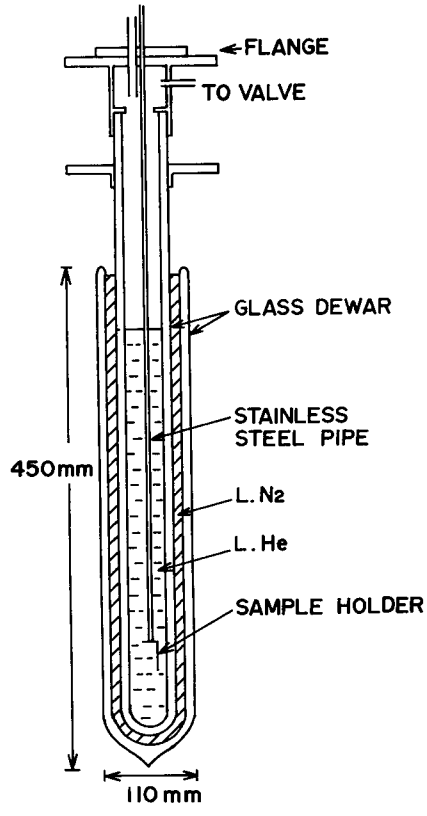


図4. 1　4.2K におけるフォトルミネッセンス測定用のクライオスタットの構造

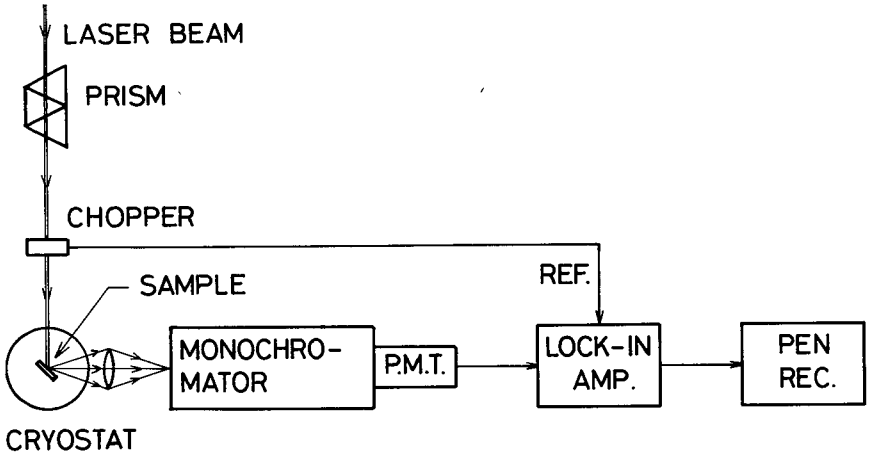


図4. 2　フォトルミネッセンス測定系のブロックダイアグラム

4.2.3　螢光励起スペクトルの測定方法

螢光励起スペクトルは，分光器の波長をモニターしたい波長に固定し励起光の波長を変化させることによって得られる。螢光励起スペクトルの測定系を図4.3に示す。励起光源には，Kr^+イオンレーザ(Coherent CR-3000

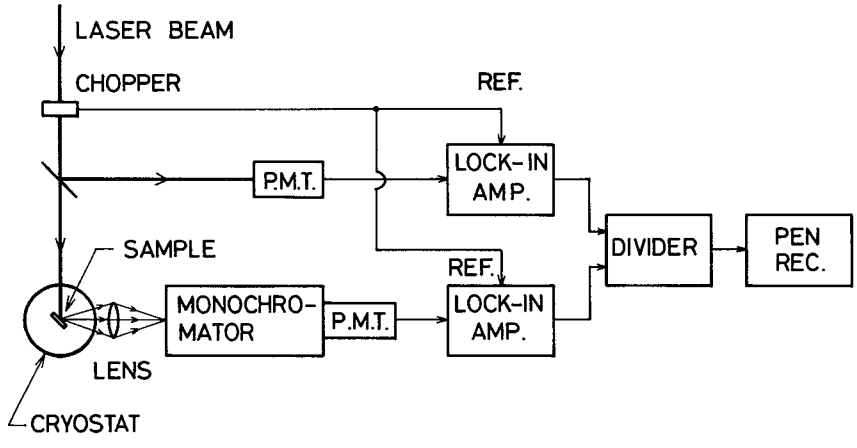


図4.3　螢光励起スペクトル測定系のブロックダイアグラム

K)で励起された色素レーザ(Coherent CR-595)を用い，色素には$ZnSiP_2$の基礎吸収端付近を発振可能領域とするローダミン6Gを使用した。色素レーザの空洞内に置かれた複屈折プリズムを減速装置付きのステッピングモーターで回転させることにより，励起光波長を連続的に変えた。ルミネッセンス光はダブルモノクロメータ（Spex 14018），S-20型光電子増倍管（浜松テレビKK，R-376），およびロックイン増幅器（PAR124A）で検出された。励起光の波長変化に伴う強度変化の影響を除くため，励起光強度を別のS-20型光電子増倍管（浜松テレビKK，R-376）とロックイン増幅器（PAR HR-8）で監視し，割算回路（Teledyne Philbrick 4454）を用いてルミネッセンス光強度を励起光強度で規格化した。螢光励起スペクトルの測定は液体ヘリウム温度で行なわれた。

4.3　実験結果と検討

4.3.1　$ZnSiP_2$結晶のフォトルミネッセンススペクトル[20)]

第2章により育成した$ZnSiP_2$のas-grown結晶の4.2Kにおける典型的なフォトルミネッセンススペクトルを図4.4に示す。このスペクトルには多くの構造が見られるが，次の六種に大別される。

発光線については

(a)　2.10eVから2.00eVにかけて見られるL系列発光線

(b)　1.99eVから1.92eVにかけて見られるN系列発光線

(c)　1.91eVから1.85eVにかけて見られるS系列発光線

発光帯については

(d)　2.03eV付近にピークをもつB_L発光帯

(e)　1.94eV付近にピークをもつB1発光帯

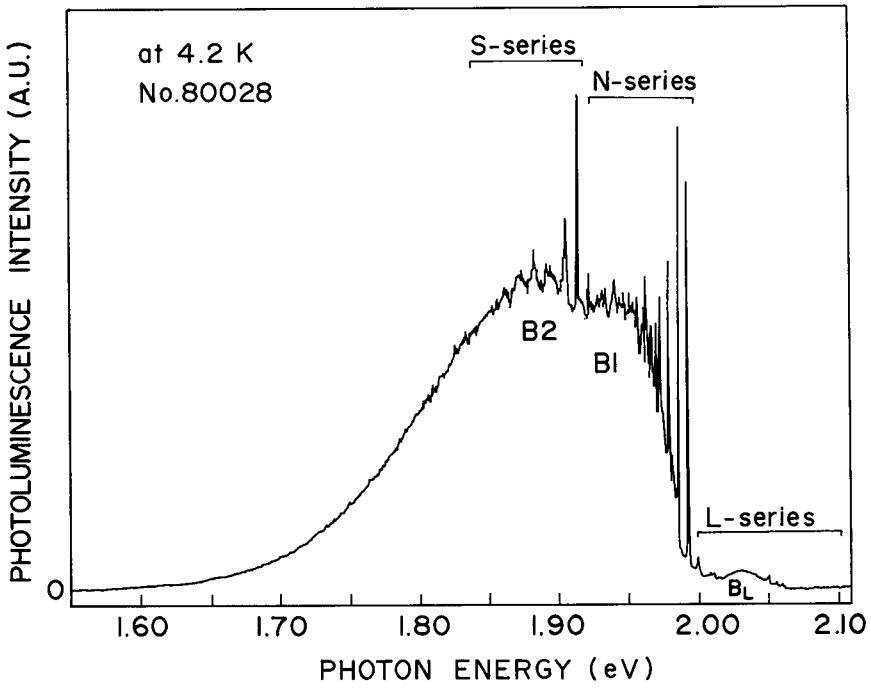


図4.4　Zn溶液法により成長したas grown $ZnSiP_2$結晶の一般的フォトルミネッセンススペクトル

(f) 1.85eV 付近にピークをもつ B2 発光帯

が見られる。なお，バンド端付近を詳細に測定したが帯端発光は観測されていない。

これらの発光線および発光帯のうち最も高エネルギー側に現われるLシリーズ発光線は，Humphreys ら[19]が著者らと同じく Zn 溶液を用いて育成した結晶でも観測しており，それらのうちの二本は，磁場による分裂を調べた結果に基づき，イオン化不純物あるいはアイソエレクトロニックトラップに束縛されたエキシトンによる発光であると同定されている。著者らの測定によれば，L系列の各発光線はその相対強度が試料に依存するので，多くの異なった原因による発光線で構成されていると考えられる。ZnCl を用いた化学輸送法による結晶中にはこのL系列発光線が見られないので，[7] Zn 溶液法による結晶に特有の欠陥に起因する発光であると考えられるが，詳細な検討は今後に残されている。N系列線は Shay ら[8]，Nahory ら[7] およびHumphreys ら[19]の結晶にも見られる。

以下にN系列線とS系列線を中心にして，過去の測定結果と著者の実験結果を比較しながら検討する。

4.3.2 N系列発光線

N系列発光線は Shay ら[8]が最初に発見し報告しているが，著者らの結晶にも観測される。著者らが測定したN系列発光線のフォトルミネッセンススペクトルを図4.5の左側に示す。また同図の右側には，発光線 N_2の波長に分光器の波長を固定し，励起光の波長を走査することにより得られた螢光励起スペクトルを示し，観測されたピーク系列を N′系列吸収線と名付けた。発光スペクトル中および励起スペクトル中に現われる各ピークのフォトンエネルギーをそれぞれ表4.1および表4.2にまとめた。この発光スペクトルは GaP に見られる Cd と O の複合体に束縛された束縛エキシトンによる発光スペクトル[22,23]との類似性が指摘されている。これらの発光には局在フォノンモード $X=6.5$meV および格子フォノンモード $\hbar\omega_{LO}=23$meV の二つのモードのフォノンが関与しており，N_2線以下は N_1線のフォノンレプリカである。

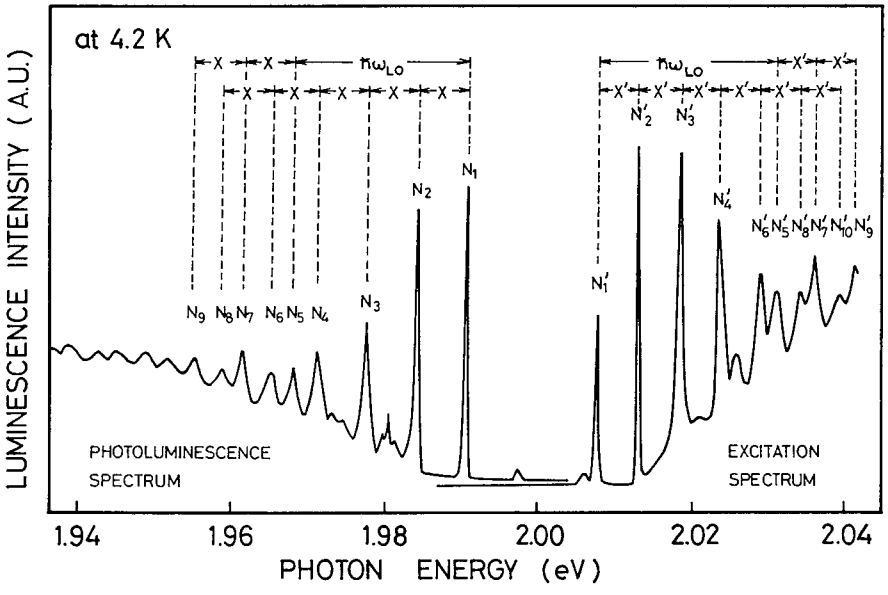


図4. 5　N系列フォトミルネッセンススペクトル（左側）とN_2線の螢光励起スペクトル（右側）
$\hbar\omega_{LO}=23$meV，$X=6.5$meV，$X'=5.3$meV

表４．１　N系列発光線のエネルギー値

N series lines	This work at 4.2K (eV)	Nahory (7) at 1.8K (eV)	Assignment	
N_1	1.9900	1.9904	E_0	
N_2	1.9833	1.9837	E_0-X	
N_3	1.9769	1.9772	E_0-2X	
N_4	1.9705	1.9709	E_0-3X	
N_5	1.9672	1.9677		$E_0-\hbar\omega_{LO}$
N_6	1.9643	1.9646	E_0-4X	
N_7	1.9605	1.9609		$E_0-\hbar\omega_{LO}-X$
N_8	1.9581	1.9579	E_0-5X	
N_9	1.9544	1.9547		$E_0-\hbar\omega_{LO}-2X$

表4.2　N′系列吸収線のエネルギー値

N′ series lines	Energy (eV)	Assignment	
N_1'	2.0086	$E_0+2\hbar\omega_0$	
N_2'	2.0135	$E_0+2\hbar\omega_0+X'$	
N_3'	2.0186	$E_0+2\hbar\omega_0+2X'$	
N_4'	2.0237	$E_0+2\hbar\omega_0+3X'$	
N_5'	2.0312		$E_0+2\hbar\omega_0+\hbar\omega_{LO}$
N_6'	2.0288	$E_0+2\hbar\omega_0+4X'$	
N_7'	2.0358		$E_0+2\hbar\omega_0+\hbar\omega_{LO}+X'$
N_8'	2.0339	$E_0+2\hbar\omega_0+5X'$	
N_9'	2.0414		$E_0+2\hbar\omega_0+\hbar\omega_{LO}+2X'$
N_{10}'	2.0390	$E_0+2\hbar\omega_0+6X'$	

図4.5の右側の螢光励起スペクトルは，フォトルミネッセンススペクトルとほぼ鏡映対称となって現われ，その吸収線の間隔から N_2' 線から N_{10}' 線までの各吸収線は $X'=5.3$meV フォノンおよび $\hbar\omega_{LO}=23$meV フォノンによるフォノンレプリカである。フォトルミネッセンススペクトル中の $X=6.5$meV フォノンは螢光励起スペクトル中では $X'=5.3$meV となり，基底状態と励起状態ではエネルギーが異なることから，このモードのフォノンは局在モードフォノンであることが明らかにされている[13]。N_1発光線と N_1' 吸収線のエネルギー間隔は18.6meV であり，発光ピーク列と吸収ピーク列との間には重なりがない。これらのフォトルミネッセンススペクトルおよび螢光励起スペクトルの測定結果は，Nahory ら[7]，Shah[13]による測定結果に一致している。

Shah[13]はこのようなフォトルミネッセンススペクトルと螢光励起スペクトルの関係が，Frank-Condon シフトでは説明できないとし，これらの遷移は間接型の遷移であると結論している。このように，フォトルミネッセンスの測定からは $ZnSiP_2$結晶が間接型のバンドギャップを持つように思わ

れるが，一方光吸収スペクトルの測定結果によれば，$ZnSiP_2$は擬直接型のバンドギャップを持つことが明らかになっている。[14-17]

著者らはN_2発光線の螢光励起スペクトルをさらに詳細に測定し，新しい吸収線の系列（N″系列）を見い出し，N系列線に対応する遷移について新しい知見を得た。測定結果を図4.6の右側に示す。図4.6の螢光励起スペクトルに現われるN″系列吸収線のエネルギーを表4.3に掲げる。

図4.6の左側には，N″系列の吸収線N_2''のエネルギーに対応する$h\nu=1.995$eVの励起光を用いて得られたフォトルミネッセンススペクトルを示す。ここで図中にRと記したピークは，発光スペクトル中においては励起光エネルギーを，あるいは螢光励起スペクトル中においては分光器の波長を変えることによりエネルギー位置が移動するところから，表4.4中に示した$ZnSiP_2$結晶の格子フォノンモード[24]のうち$\hbar\omega_1$, $\hbar\omega_2$, $\hbar\omega_3$モードのフォノンによるRaman散乱光であることが確認されている。図4.6中の発光線の

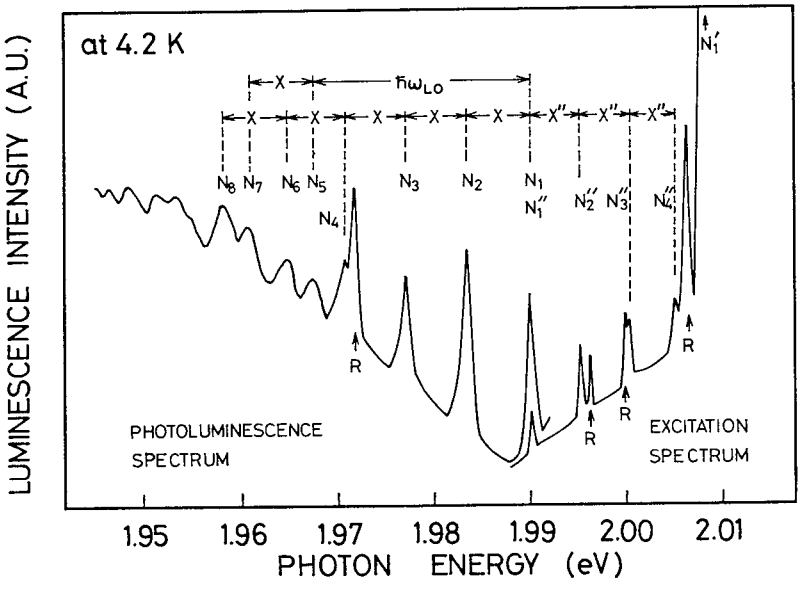


図4. 6　N_2線の詳細な螢光励起スペクトル（右側）とN_2''線のエネルギーで励起したフォトルミネッセンススペクトル（左側）
$\hbar\omega_{LO}=23.0$meV，$X=6.5$meV，$X'=5.1$meV

表４．３　N″系列吸収線のエネルギー値

N″ series lines	Energy (eV)	Assignment
N''_1	1.9899	E_0
N''_2	1.9952	E_0+X''
N''_3	2.0001	E_0+2X''
N''_4	2.0051	E_0+3X''

表４．４　フォノンエネルギーと相対強度[24)]

Phonon modes	Phonon energy (meV)	Relative strength
$\hbar\omega_1$	13.0	30
$\hbar\omega_2$	16.3	30
$\hbar\omega_3$	23.0	100
$\hbar\omega_4$	33.5	3
$\hbar\omega_5$	41.6	2
$\hbar\omega_6$	42.7	15
$\hbar\omega_7$	43.7	10
$\hbar\omega_8$	44.9	7
$\hbar\omega_9$	44.9	5
$\hbar\omega_{10}$	59.2	2
$\hbar\omega_{11}$	63.4	5
$\hbar\omega_{12}$	63.4	2
$\hbar\omega_{13}$	66.4	10
$\hbar\omega_{14}$	66.4	20

エネルギーは表4.1に示されたN系列発光線のエネルギーに完全に一致する。このことはN″系列吸収線もまた，N系列発光線の励起状態に対応するものであることを示している。ただし，N″系列吸収線の強度はN′系列吸収線の強度の約1/100であった。

N″系列吸収線はN系列発光線にほぼ鏡映対称となり，このような発光線，吸収線の関係はフォノンの関与した直接型の遷移を暗示する。螢光励起スペクトル中の吸収線 N_1'' とフォトルミネッセンススペクトル中の発光線 N_1 のエネルギーは共に1.990eV で実験誤差の範囲内で一致しており，それらがゼロフォノン線であることを示している。表4.3に，N系列発光線で考えられている対応関係にならって，N″系列の各吸収線とフォノンエネルギーとの対応関係を付記した。この結果は，N_2''，N_3'' および N_4'' 線が N_1'' 線のフォノンレプリカとして説明できることを示している。表4.3から，N″系列吸収線に見られる局在モードフォノンのエネルギーは $X''=5.1$meV となり，N′系列における局在モードフォノンのエネルギー $X'=5.3$meV と実験誤差内で一致している。従って，N系列においても N′系列と同じ局在モードフォノンが関与していると考えられる。

このようにしてN系列の発光には二種類の励起状態が同時に関与していることが明らかとなった。励起スペクトル中の N′系列は間接端に関係した励起準位に対応し，励起スペクトル中の N″系列は擬直接端に関係した励起準位に対応すると考えられる。以下に，二つの励起状態が同時に観測される理由を考察する。

Shah ら[12]による $ZnSiP_2$ 結晶のN系列発光線の Zeeman 効果の測定結果によれば，N系列発光線はイオン化不純物あるいはアイソエレクトロニックトラップに束縛された束縛エキシトンによる発光であると推定される。

まず，ひとつの不純物が禁止帯中に二つの準位を生ずる例として，$GaAs_{1-x}P_x$ 中のN原子の場合があげられる。[25-27] $GaAs_{1-x}P_x$ においては，x のある範囲でひとつの格子位置を占めた孤立したN原子により，直接端，間接端にそれぞれ関係した不純物レベル N_Γ, N_X が生じると考えられている。Hsu ら[27]によれば，これらは孤立したN原子に束縛された二種類のエキシトンにより生ずるとされており，励起光強度が弱い場合には $N_\Gamma \rightarrow N_X$ への急速な

緩和のために発光線は一本となるが，励起光強度が強い場合には N_Γ, N_Xの二本の発光線が観測されている。彼らが検討した二つのモデルは $ZnSiP_2$における N 系列発光線に対して観測される二つの励起状態に対する説明にも関連があるように思われる。

一般に半導体中の donor like な不純物あるいは欠陥の作る準位は伝導帯の極小値の下に形成され，波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ の狭い範囲に局在する。$ZnSiP_2$ 結晶の場合，エネルギーの極めて近い極小値をもつ伝導帯 Γ_6^C と $T_6^C+T_7^C$ が存在し（図3.3）しかも第3章で述べたごとく，これらはいずれもジンクブレンド型結晶の X_1^C伝導帯に対応している。従って伝導帯 Γ_6^C と $T_6^C+T_7^C$ の電子の有効質量がほぼ等しいと仮定し，等価でない格子位置を占める同種の不純物あるいは欠陥が存在するとすれば，非常に類似の波動関数をもつ準位が図4.7 a に示すごとく，Γ 点と T 点に別々に形成される可能性が考

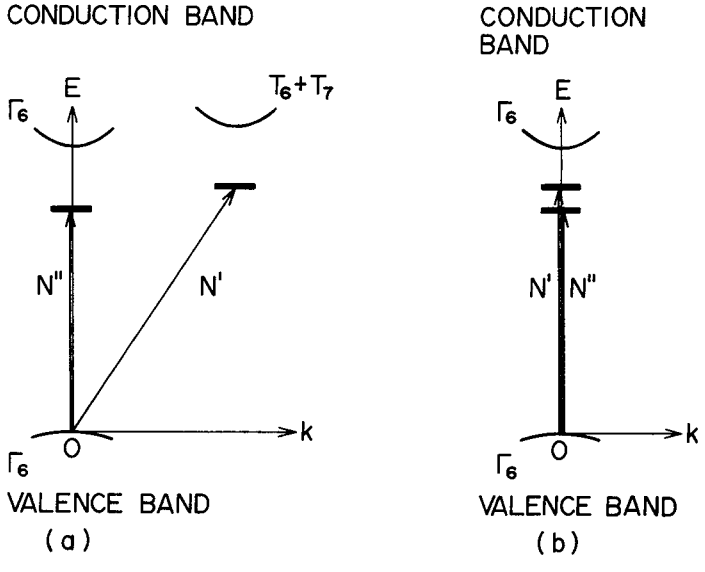


図4. 7　二系列の励起準位の存在を説明するための試みのモデル (1)
N′は螢光励起スペクトル中のN′系列線に対応する吸収，N″はN″系列線に対応する吸収を表わす。
(a)　異なる格子位置に束縛されたエキシトン
(b)　同じ格子位置に束縛された二種類のエキシトン

えられる。図4.7aにおいて矢印はそれぞれ励起スペクトル中に見られるN′系列およびN″系列吸収線に対応する。ただし，このモデルにおいては十分低温であり，しかも波動関数の重なりが無視される程度に不純物間の距離が遠い場合には，励起光強度が弱い時に二種類の発光線系列が観測されるはずである。しかし，実験によれば現在までのところ，そのような発光線系列は観測されていない。

また，$ZnSiP_2$結晶においてひとつの格子位置を占めた不純物あるいは欠陥に二つのエキシトンが束縛されることが可能であれば，$GaAs_{1-x}P_x$で検討されたもうひとつのモデルの適用がやはり考えられる。図4.7bに示したこのモデルでは束縛エネルギーの異なる二つのエキシトンによって二つの準位が生じ，一方の準位からもう一方へ急速な非発光遷移が可能であるとしている。しかし，この場合に対しても励起光強度が十分弱い場合には発光線系列は一種類であるが，励起光強度が強くN″系列吸収線に対応する励起状態が飽和に達すると，二種類の発光線系列が観測されるはずである。ところが実験ではそのような発光線は観測されていない。

次に，N系列に関係した発光中心がアイソエレクトロニックトラップに束縛されたエキシトンであれば，電子の波動関数は$\boldsymbol{k}$空間で広がっていることが予想され，その結果Γ点およびT点の両方に存在確率をもつ可能性が考えられる。GaP中のN原子あるいはBi原子ではこのような現象が知られており，不純物原子と母体原子との電気陰性度の違いおよびそれらの大きさの差による格子の歪みという短距離形のポテンシャルによってまず電子（あるいはホール）が不純物原子に捕えられ，次いで通常のクーロンカで正孔（あるいは電子）を捕え，束縛エキシトンを形成すると考えられている。[28]この場合，束縛エキシトンは短距離形のポテンシャルによって束縛されているため，$\boldsymbol{k}$空間に還元するとエキシトンの波動関数は広い範囲に広がっていることとなる。従って図4.8に示すごとくT点の準位が広がっており，Γ点にも存在確率を持つ可能性がある。

上記のいずれのモデルにおいても，通常，フォノンの吸収，放出を伴う間接遷移確率は直接遷移率よりもはるかに小さいので，最低の伝導帯がΓ点に存在する場合には電子の遷移は直接端におけるものが支配的となる。し

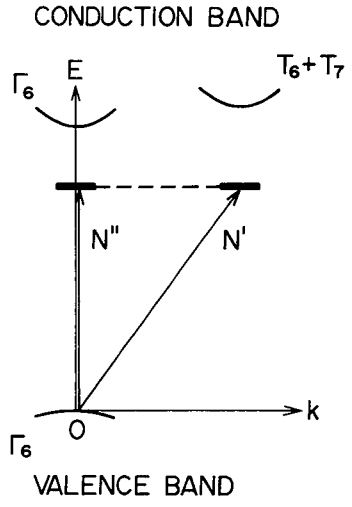


図4. 8　二系列の励起準位の存在を説明するための
試みのモデル(2)
N′, N″は螢光励起スペクトル中のN′系列線,
N″系列線にそれぞれ対応する吸収を表わす。

かし, $ZnSiP_2$結晶において注目しなければならないことは, Γ_6^C伝導帯と Γ_6^V価電子帯の間の遷移に対応する吸収係数が GaAs 結晶でみられるような通常の直接端の吸収係数の値(～$10^4 cm^{-1}$)に比べると非常に小さく(約1/100), 遷移確率が小さいことである。[15] そのため, $ZnSiP_2$では直接端, 間接端両方に付随する励起準位が同時に観測されたものと考えられる。

著者は二つの準位が生じる理由に対して, 図4.7, 図4.8に示したモデルのうち, 次の理由によりアイソエレクトロニックトラップに束縛された束縛エキシトンによる発光のモデルが有力であると考える。(1)フォトルミネッセンススペクトル中では, ただひとつの発光線系列のみが観測される。(2)励起スペクトル中に現われる二つの吸収線系列で同じ局在モードフォノンが関係しているが, 局在モードフォノンが顕著に観測されることはこの束縛エキシトンの波動関数が, エキシトンを束縛している中心に集中していると考えられる。(3)励起スペクトル中に現われる二つの吸収線系列での各吸収線の相対的強度がおよそ同じである。(4)間接端と擬直接端のエネル

ギー差は，光吸収係数の測定結果から約200meV であることが明らかとなっている。[15]しかし，二系列の励起状態の存在に対する原因の解明は現段階では決して十分とは言えない。

4.3.3　S系列発光線[20]

S系列発光線は1.91eV から1.85eV の範囲に観測され，1.85eV 付近にピークを持つ発光帯 B2 の高エネルギー側のすそに重畳している。S系列発光線は著者らの実験ではじめて観測され，以前に報告されているスペクトルには見出されない。B2 発光帯はそのピークエネルギーが Nahory ら[7]が報告している sample #25のそれとほぼ一致するが，そのスペクトルは発光線を伴っていない。また著者らの測定においても，S系列発光線とB 2 発光帯の相対的強度は試料に依存し，一定していない。従って，現段階ではS系列線と B2 発光帯とは成因が異なると考えた方がよいであろう。一部の結晶のフォトルミネッセンススペクトルにおいては，図4.9に示すごとくS系列発光線と B2 発光帯が優勢であり，一方N系列発光線や B1 発光帯が非常に小さい。このことはS系列発光線とN系列発光線とは独立であることを示している。

S系列発光線に関する1.92eV から1.82eV の範囲の詳細な測定結果を図4.10に示す。S系列の各発光線のエネルギーを表4.5に示す。S系列発光線のそれぞれのエネルギー位置は，完全に再現性がある。

$ZnSiP_2$結晶は，カルコパイライト構造の格子の対称性の減少により多くのフォノンモードを持っていると期待され，実際に表4.4に示すごとく，14の光学フォノンモードが Raman 散乱測定により観測されている。発光スペクトルにおいてもこれらのフォノンレプリカが現われることが予想され，事実，N系列発光線においては$X=6.5$meV と$\hbar\omega_{LO}=23$meV のエネルギー間隔で等間隔に並んでおり，フォノンレプリカを考慮することにより説明されている。これらのフォノンのうち，$X=6.5$meV フォノンは Raman 散乱測定では観測されていない局在モードフォノンであり，$\hbar\omega_{LO}$は表4.4中に示された$\hbar\omega_3$フォノンに一致する。しかしながら，Raman 散乱中で観測された他のモードに関係したフォノンレプリカはN系列線では見られない。

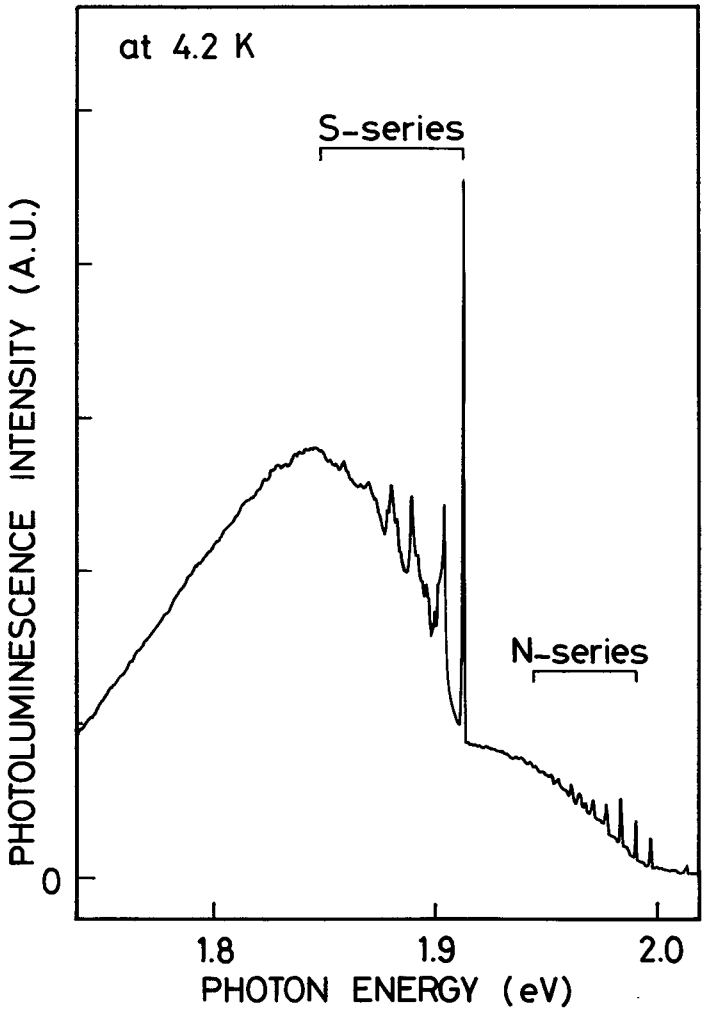


図4. 9　$ZnSiP_2$結晶のフォトルミネッセンススペクトル

S系列中のそれぞれの発光線のエネルギー間隔を，表4.4中に示されたフォノンのエネルギーと試みに比較した。その結果を図4.10中に示す。図4.10中に示されたフォノンのうち$\hbar\omega_3=23$meVのフォノンはすでにN系列のフォノンレプリカ中に観測されているもので，このフォノンのRaman散乱強度は最も強い。[23] $\hbar\omega_1=13$meVと$\hbar\omega_2=16.3$meVのフォノンは次に大きな散乱強度を持っており，これらのフォノンの散乱強度比は $I_{\hbar\omega_1}$: $I_{\hbar\omega_2}$:

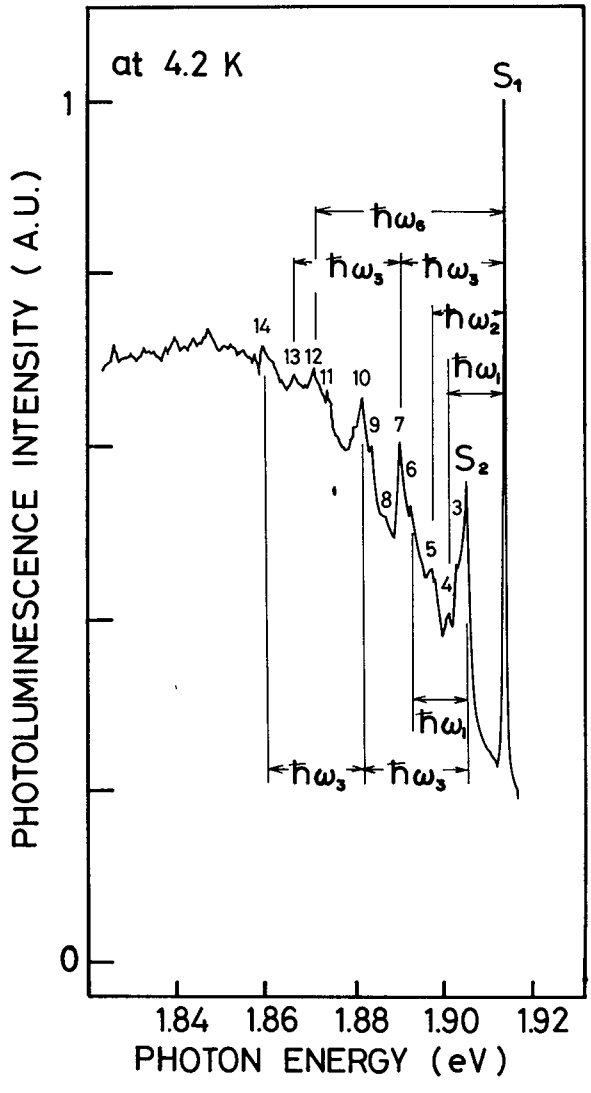


図4.10　S系列線の詳細なフォトルミネッセンススペクトル
$\hbar\omega_1=13$meV，$\hbar\omega_2=16.3$meV，$\hbar\omega_3=23$meV

$I_{\hbar\omega_3}=3:3:10$である。[23] 図4.10に示したように，S系列の多くの発光線はそれぞれS_1線とS_2線のフォノンレプリカであるように思われるが，フォノンとの相互作用は強くはない。S系列線中には$X=6.5$meV フォノンのフォノンレプリカは見られない。それゆえ，N系列線中に見られる局在フォ

表4.5　S系列発光線のエネルギー値

S series lines	Energy (eV)	Assignment
1	1.9120	E_1
2	1.903	E_2
3	1.902	
4	1.900	$E_1-\hbar\omega_1$
5	1.896	$E_1-\hbar\omega_2$
6	1.892	
7	1.889	$E_1-\hbar\omega_3$
8	1.884	
9	1.882	
10	1.880	$E_2-\hbar\omega_3$
11	1.873	
12	1.869	
13	1.867	$E_1-2\hbar\omega_3$
14	1.859	$E_2-2\hbar\omega_3$

ノンモード$X=6.5$meVはN系列の発光中心に特有のものである。

次に，S系列発光線とB2発光帯のフォトルミネッセンス強度の減衰特性の測定結果を図4.11に示す。S_1発光線，B2発光帯の強度は，ドナーアクセプタペア発光で見られるようなt^{-n}型の減衰特性ではなく，時定数約150μsecのほぼ指数関数的な減衰特性を示し，減衰中のピークのエネルギー位置の移動は観測されない。また，S_1発光線およびB2発光帯の発光強度の温度依存性を図4.12に示す。S_1発光線およびB2発光帯ともに活性化エネルギーは約50meVと求まる。

S系列発光線は故意に不純物をドープしない結晶から得られた試料中で

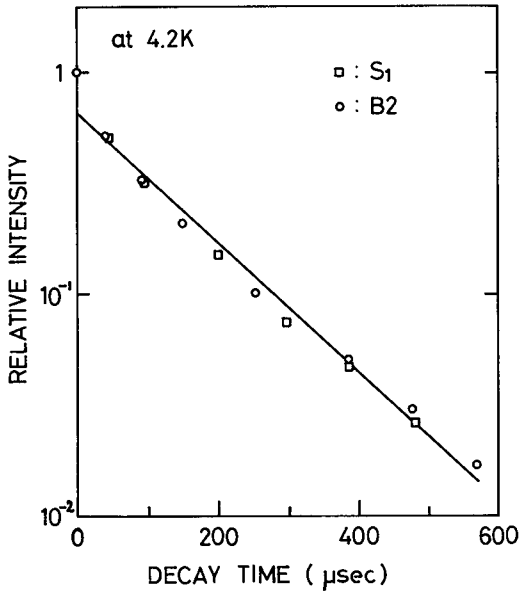


図4.11　S_1発光線およびB 2 発光帯の発光強度の減衰特性

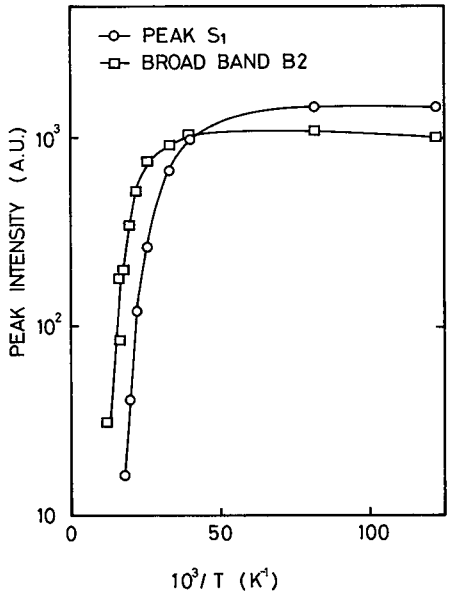


図4.12　S_1発光線およびB 2 発光帯の発光強度の温度依存性
活性化エネルギーは約50meV

常に観測され，おそらくやや深い発光中心に束縛されたエキシトンに関係した発光のように思われる。しかし現段階では，これらの発光線の原因解明は不十分である。

4.3.4　擬直接端に関係した発光遷移の観測[21)]

as-grown 結晶を真空中で加熱処理した試料の代表的なフォトルミネッセンススペクトルを図4.13に示す。このフォトルミネッセンススペクトルは，

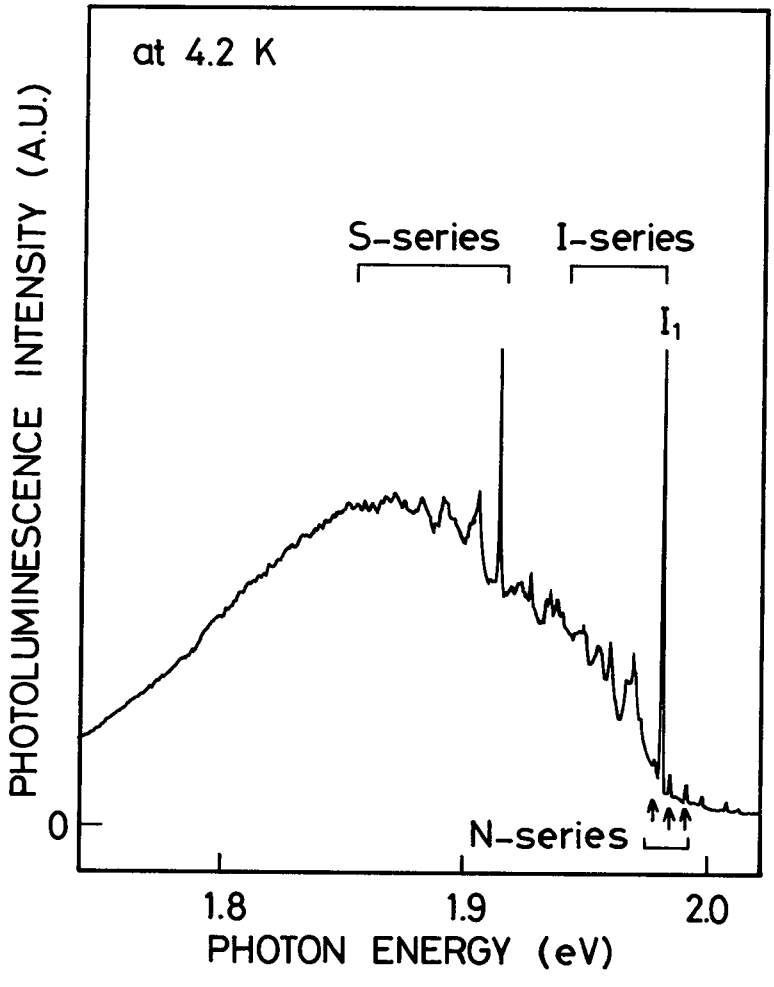


図4.13　真空中にて加熱処理した$ZnSiP_2$結晶のフォトルミネッセンススペクトル
励起光は$h\nu=2.120$eV

フォトンエネルギー $h\nu=2.120$eV の励起光を用いて測定された。図4.13中のS系列およびN系列発光線は図4.4に示されたものと同一である。

これらの発光線に加えて1.980eV における鋭い発光線 (I_1) と，低エネルギー側の数本の発光線がN系列発光線とほぼ同じ範囲に観測される。しかしながら，Nahory ら[7]により報告されているスペクトル中には対応する発光線はなく，N系列線に対する I_1 線の強度比は試料にかなり依存する。それゆえ，これらの発光線の原因はN系列のそれとは異なると考えられる。これらの発光線は著者らの実験ではじめて観測され，I系列線と名付けら

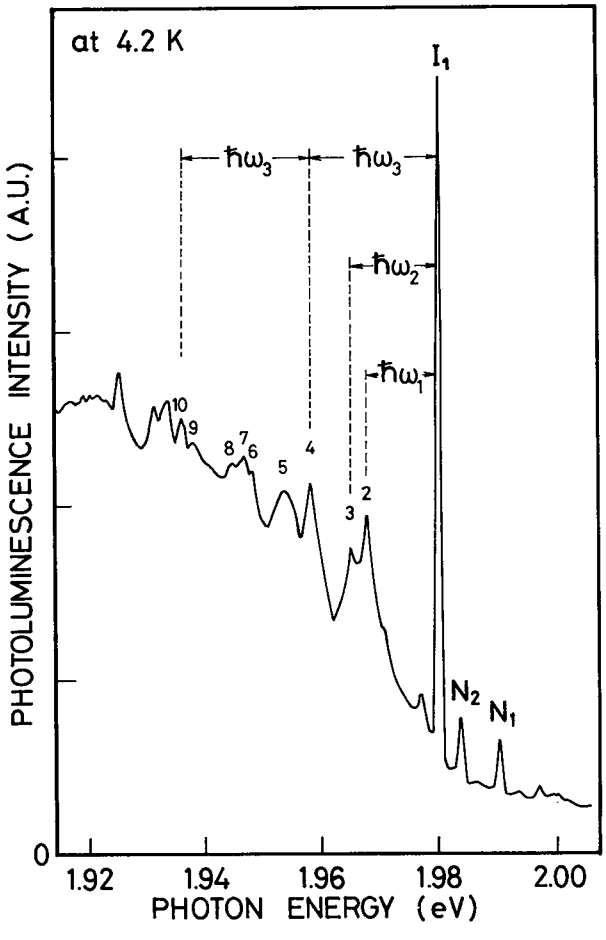


図4.14　I系列発光線のフォトルミネッセンススペクトル
$\hbar\omega_1=13$meV，$\hbar\omega_2=16.3$meV，$\hbar\omega_3=23$meV

れた。I系列線は400℃で20時間加熱された試料で最も強く現われ，as-grown結晶中には図4.4，図4.9に示すごとくほとんど観測されない。この温度での加熱処理は，他の発光線の強さには影響しない。

I系列線のより詳細なスペクトルが図4.14に示される。また，観測されるピークのエネルギーを表4.6にまとめた。これらのラインの強度はサンプ

表4.6　I系列発光線のエネルギー値

I series lines	Energy (eV)	Assignment
1	1.9799	E_0
2	1.9675	$E_0-\hbar\omega_1$
3	1.9648	$E_0-\hbar\omega_2$
4	1.9580	$E_0-\hbar\omega_3$
5	1.9532	
6	1.9478	
7	1.9466	
8	1.9445	
9	1.9830	
10	1.9359	$E_0-2\hbar\omega_3$

ルと熱処理条件に依存するが，I_1線に対するI系列線の強度比は変わらない。それゆえ，I系列線のI_1線からのエネルギー間隔を，Raman散乱測定により報告されているフォノンのエネルギー（表4.4）と比較した。その結果を図4.14中および表4.6に示す。図から明らかなように，I系列のいくつかのラインはI_1線のフォノンレプリカであると同定された。

三種類の格子フォノン$\hbar\omega_1=13$meV，$\hbar\omega_2=16.3$meV，$\hbar\omega_3=23$meVがI系列の発光に関係している。これらの三種類のフォノンはS系列の発光にも関与しており，$\hbar\omega_3=23$meVのLOフォノンはN系列中にも観測され

る。他の発光線系列同様，I系列線でも $ZnSiP_2$の多くのフォノンモードのうち，これら三つのフォノンモードを除く他のフォノンレプリカは観測されない。

I系列線の最も著しい特徴は，発光強度の励起光フォトンエネルギーに対する依存性に見られる。I_1線の波長に分光器の波長を固定し，励起光の波長を走査することによって得られた1.98eVから2.16eVのエネルギー範囲の螢光励起スペクトルが図4.15の右側に示される。禁止帯エネルギーに近い2.120±0.002eVと2.137±0.002eVに二つの鋭い吸収ピークが見られる。図4.15の左側には比較のために，フォトルミネッセンススペクトルがプロットされている。螢光励起スペクトル中の二つのピークは，これらのピークのエネルギー位置が実験的な精度の範囲内で光吸収スペクトル中の二つの吸収ピークに一致し，しかも $A'_{n=1}$ピークに対する $A'_{n=2}$ピークの強

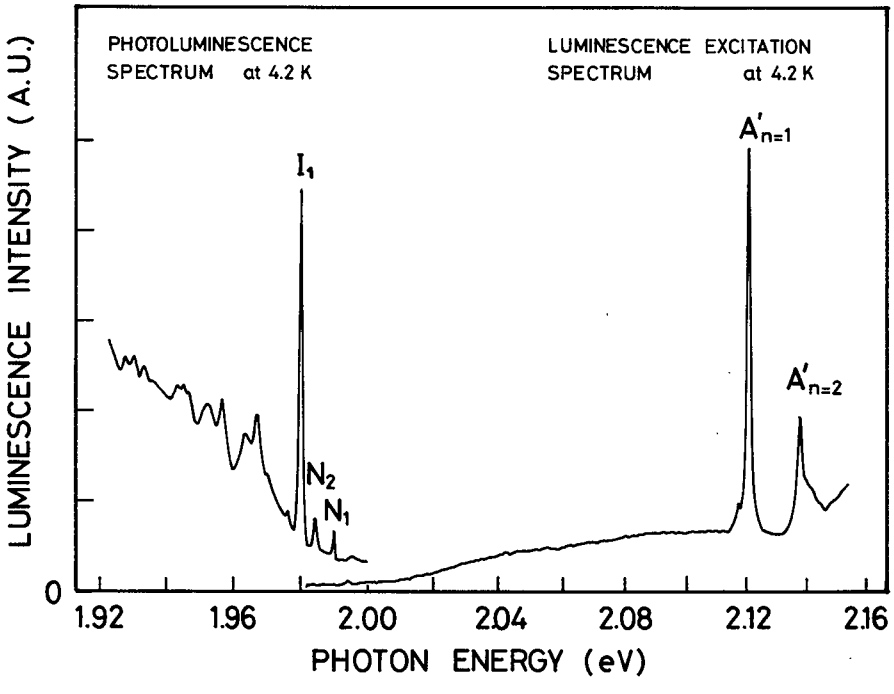


図4.15　I系列発光線のフォトルミネッセンススペクトルと I_1線の螢光励起スペクトル

度比が理論的に予想される値におよそ一致することから，擬直接端に付随するA′エキシトンの基底状態（$n=1$）と励起状態（$n=2$）への遷移に対応する吸収によって生じたピークであると考えられる。(100) 面を用いたこの$A'_{n=1}$ピークの偏光依存性を図4.16に示す。図4.16に示した偏光依存

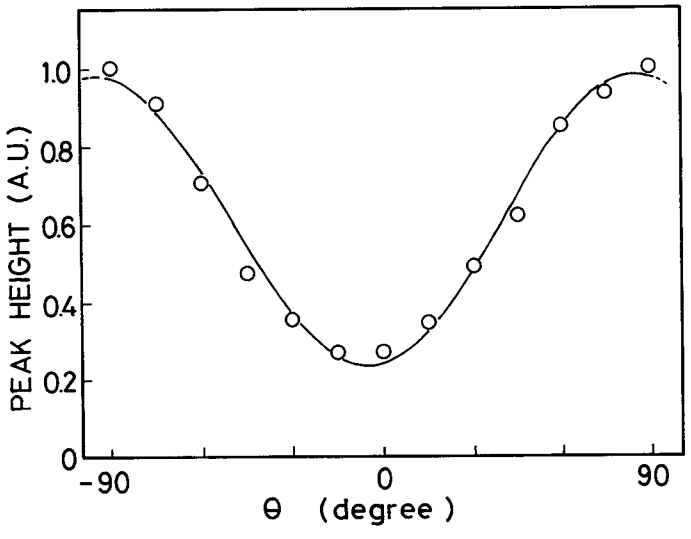


図4.16　螢光励起スペクトル中の$A'_{n=1}$ピークの偏光依存性

性は入射光の電界ベクトルと結晶のc軸とがほぼ垂直のとき，$A'_{n=1}$ピーク強度が最大となっており，擬直接端における遷移の選択則に一致している。$A'_{n=1}$ ピークおよび$A'_{n=2}$ピークのエネルギーは光吸収測定により得られている値との比較のため，表3.2に掲載した。

図4.17に$A'_{n=1}$吸収ピークに近いエネルギーを持った励起光に対して得られた三つのフォトルミネッセンススペクトルを示す。I_1発光線の強度は2.120eVの励起光に対して著しく増大し，この事実はI系列線がA′擬直接端に付随したフリーエキシトンに密接に関連していることを示す。

これらの実験結果から，I系列発光線の発光遷移過程に対するモデルを図4.17に提案する。図中でF.E.は最も低い伝導帯Γ_6^Cバンド端に付随したフリーエキシトンの基底状態を示す。価電子帯Γ_6^Vは図3.3に示した三つの価

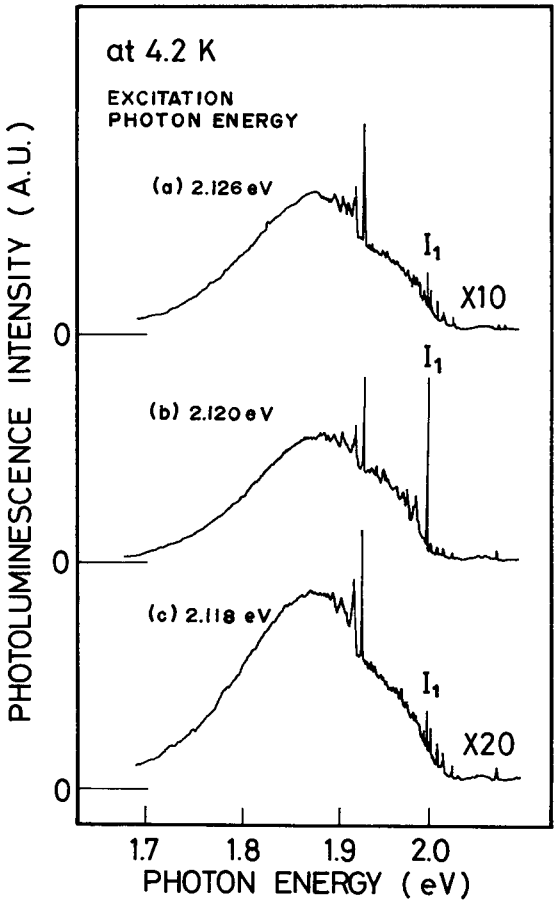


図4.17　三種類のわずかに異なるエネルギーで励起したフォトルミネッセンススペクトル
(a)　励起光の$h\nu=2.126$eV　(b)　励起光の$h\nu=2.120$eV
(c)　励起光の$h\nu=2.118$eV

電子帯のうちの最も高いものである。このモデルでは光励起により形成されたフリーエキシトンが浅い不純物準位に束縛され，I系列の発光はこれらの束縛エキシトンの減衰により生じる。

このモデルは光吸収係数測定により得られたバンド構造に基づいており，擬直接端に付随したフリーエキシトン準位への電子の励起によって起こる発光強度の増大をよく説明する。しかし，エキシトンを束縛する中心ある

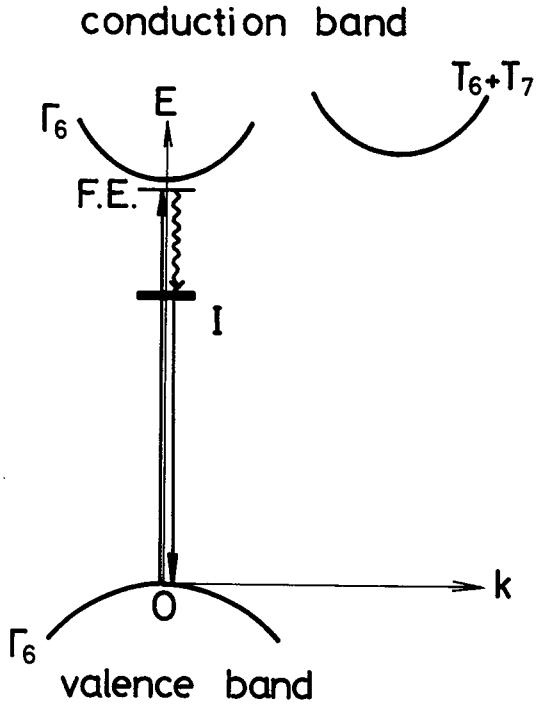


図4.18　I系列線の発光遷移に対する試みのモデル
F.E.は擬直接端のフリーエキシトン準位を表わす。

いはエキシトン束縛エネルギーなどについての詳細は不明である。

最後に図4.15中に示された螢光励起スペクトル中に現われる $A'_{n=1}$ および $A'_{n=2}$ ピークのエネルギーから擬直接端のフリーエキシトンの束縛エネルギー，バンドギャップエネルギーを得ることができる。水素モデルを適用し，$E_{n=1}=2.120$eV, $E_{n=2}=2.137$eV を(3.18)式中に代入することにより $R_{ex}=22.7$meV, $E_g=2.143$eV を得る。このエキシトン束縛エネルギーを過去の報告と比較すると，光吸収係数スペクトルから求められた $R_{ex}=22$meV[29]によく一致する。さらに，このエキシトン束縛エネルギーの値とバンドギャップエネルギーから，(3.18)式によりフリーエキシトンの $n=3$ 励起状態のエネルギーを $E_{n=3}=2.140$eV と計算することができる。図4.15中の2.140eV付近に見られるショルダーは，エネルギー位置と強度比から $n=3$

励起状態に対応するように思われるが，フォノンの関係した吸収である可能性も存在し，今後の検討を待たねばならない。

エキシトン束縛エネルギー $R_{ex}=22.7$meV と $\varepsilon/\varepsilon_0=11$[30]とを用いて，還元有効質量 $\mu=(m_e^{*-1}+m_h^{*-1})^{-1}$を (3.20) 式により $\mu=0.20m_0$と計算することができる。この結果は，電子の有効質量 m_e^* とホールの有効質量 m_h^*はともに$0.20m_0$より大きいことを示している。螢光励起スペクトルによって明らかにされたこれらの値も，比較のため表3.3中に掲載された。さらにエキシトン有効ボーア半径 $a_0=(m_0/\mu)(\varepsilon/\varepsilon_0)$が水素原子のボーア半径 $a_B=0.529$Åを用いて，$a_0=29.1$Åと見積もられた。

4.4 結　　言

本章では，$ZnSiP_2$結晶のフォトルミネッセンスおよび螢光励起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) フォトルミネッセンス中に新たな二種類の発光線を1.91eV から1.85eV のエネルギー範囲および1.98eV から1.94eV のエネルギー範囲に観測した。これらは束縛エキシトンの消滅による発光線とそのフォノンレプリカとみられるが，エキシトンを束縛する中心に関する詳細は不明である。

(2) 1.91eV における発光線のバンドギャップ付近の励起スペクトル中に，擬直接端のフリーエキシトンの基底状態および励起状態に対応する鋭い吸収線を見い出した。これより禁止帯エネルギー，励起子束縛エネルギー等の物性定数を求め，光吸収係数測定により得られた値と比較した。

(3) 1.990eV から1.92eV のエネルギー範囲に現われる発光線の螢光励起スペクトルには，同じローカルモードのフォノンレプリカを伴う二系列の吸収線が観測された。これらの吸収線はそれぞれ擬直接端および間接端に付随した励起準位による吸収に対応すると考えられ，一つの発光線系列に対する二つの励起準位の存在は $\boldsymbol{k}$ 空間における電子の波動関数の広がりを考えることにより説明された。

(4) フォトルミネッセンスの測定結果は，以前の報告とは異なり光吸収係数測定により求まっている電子帯構造に基づいて合理的に説明できることを示した。

第4章 参 考 文 献

1) E. E. Alekperova, Yu. A. Valov, N. A. Goryunova, S. M. Ryvkin and G. P. Shpenkov : Phys. Status Solidi **32** (1969) 49.

2) H. Becherer, H. —H. Liebscher and H. A. Schneider : Kristall und Technik **10** (1975) 1075.

3) H. Becherer and P. Kristen : Phys. Status Solidi b **75** (1976) K 19.

4) H. Becherer, E. Buhrig, K. Hein, M. John, P. Kristen, H. A. Schneider, W. Siegel and K. Winkler : Kristall und Technik **13** (1978) 1053.

5) H. Becherer, H. —H. Liebscher, P. Kristen and H. A. Schneider : Freiberg Forschungsh B **207** (1980) 113.

6) W. Siegel, H. Becherer, G. Kuhnel and E. Ziegler : Phys. Status Solidi a **41** (1977) 75.

7) R. E. Nahory, J. Shah, R. C. C. Leite, E. Buehler and J. H. Wernik : Phys. Rev. B **1** (1970) 4677.

8) J. L. Shay, R. F. Leheny, E. Buehler and J. H. Wernick : J. Luminescence **2** (1970) 851.

9) I. Kh. Akopyan, S. S. Grigoryan and A. S. Yakovlev : Sov. Phys.—Solid State **8** (1967) 2910.

10) W. Wardzynski, A. Wojakowski and W. Zdanowicz : Phys. Lett. A **29** (1969) 547.

11) M. Rubenstein and P. J. Dean : J. Appl. Phys. **41** (1970) 1777.

12) J. Shah and E. Buehler : Phys. Rev. B **4** (1971) 2827.

13) J. Shah : Phys. Rev. B **6** (1972) 4592.

14) G. Babonas, G. Ambrazevicius, V. S. Grigoreva, V. Neviera and A. Sileika : Phys. Status Solidi b **62** (1974) 327.

15) T. Shirakawa, K. Okamura, H. Nishida and J. Nakai : Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) L 618.

16) T. Shirakawa, K. Okamura, T. Hibi, J. Nakai and H. Nishida : Phys. Lett. A **83** (1981) 446.

17) T. Shirakawa and J. Nakai : *Proc. Int. Symp. Physics of Solids under High Pressure, West Germany, 1981* (North-Holland, Amsterdam, 1981) P. 149.

18) H. Nishida, T. Shirakawa, M. Konishi and J. Nakai : *Proc. 5th Int. Conf. Ternary and Multinary Compounds, Italy, 1982.* Nuovo Cimento, Accepted for publication.

19) R. G. Humphreys, P. E. Simmonds, S. Suga and M. Bettini : *Proc. 13th Int. Conf. Physics of Semiconductors, Rome, 1976* (Tipografia Marves, Rome, 1976) P. 1023.

20) H. Nishida, K. Okamura, M. Kinoshita, T. Shirakawa and J. Nakai : Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) 1167.

21) H. Nishida, T. Shirakawa, M. Konishi and J. Nakai : Jpn. J. Appl. Phys. **22** (1983) 272.

22) C. H. Henry, P. J. Dean and J. D. Cuthbert : Phys. Rev. **166** (1968) 754.

23) T. N. Morgan, B. Welber and R. N. Bhargava : Phys. Rev. **166** (1968) 751.

24) I. P. Kaminow, E. Buehler and J. H. Wernick : Phys. Rev. B **2** (1970) 960.

25) G. G. Kleiman : Phys. Rev. B **15** (1977) 802.

26) D. J. Wolford, R. E. Anderson and B. G. Streetman : J. Appl. Phys. **48** (1977) 2442.

27) W. Y. Hsu, J. D. Dow, D. J. Wolford and B. G. Streetman : Phys. Rev. B **16** (1977) 1597.

28) たとえば R. A. Faulkner : Phys. Rev. **175** (1968) 991.

29) R. G. Humphreys : Inst. Phys. Conf. Ser. **35** (1977) 105.

30) G. D. Holah : J. Phys. C **5** (1972) 1893.

第5章　総　　括

II－IV－V_2族化合物半導体である$ZnSiP_2$結晶の単結晶製作法，結晶構造の特異性，光吸収特性，フォトルミネッセンスなど，主にこの結晶の基礎的な物性について第2章から第4章にかけて述べた。以下に，本研究で得られた結果を総括する。

(1)　単結晶製作には主にZn溶液法を用いた。この方法では核生成の制御が困難で大型結晶は得られないが，良質の単結晶を得るためにはPを13mole%程度過剰に加えることおよび冷却速度を7.5°C/h程度以下とすることが望ましい。

(2)　タンマン法による単結晶成長を試み，高圧印加により揮発性元素の解離を防止すれば当量組成の溶融物からの単結晶の成長が可能なことを示した。

(3)　Zn溶液法により得られた単結晶のX線解析の結果，格子定数$a=5.412$Å，$c=10.467$Å，$c/a=1.934$が求められ，この結晶がカルコパイライト型結晶構造を持つことが確認された。この結晶は（$\bar{1}\,\bar{1}\,2$）面，（$0\,\bar{1}\,1$）面，（$\bar{1}\,0\,1$）面を自然の成長面として側面に有している。

(4)　粉末法によるX線解析の結果観測された回折線にカルコパイライト型結晶のミラー指数を決定した。

(5)　2Kにおける吸収係数スペクトルで，擬直接端（Γ_6^v—Γ_6^c）に付随するフリーエキシトンの基底状態（$n=1$）による吸収ピークに加えて，励起状態（$n=2$）による吸収ピークを観測した。この二つのピークのエネルギー差から，バンドギャップエネルギー$E_g=2.150$eV，エキシトン束縛エネルギー$R_{ex}=27$ meV，還元有効質量$\mu=0.24m_0$が得られた。

(6)　基礎吸収端近傍の，低温における吸収係数スペクトル中に見られる三つの吸収ピークは擬直接端の偏光依存性を満足し，三つの価電子帯（Γ_6^v，Γ_7^v，Γ_6^v）から伝導帯Γ_6^cへの遷移に対応するエキシトン吸収によるものと結論された。高エネルギー側の二つのエキシトンは室温においても観測される。また擬直接端の遷移強度は，通常の直接端の遷移強度の約1/100程度であった。

(7)　エキシトンによる三つの吸収ピークのエネルギーから，価電子帯の結晶場による分裂エネルギー$\Delta_{CF}=-0.131$eVおよびスピン軌道相互作用による分裂

エネルギー$\Delta_{SO}=0.054$eVを求めた。

(8) 光吸収係数測定から求まったエキシトン束縛エネルギーと還元有効質量などを用いて，エキシトン効果を考慮に入れた吸収曲線の理論値と実験値のベストフィット計算を行ない，一致させることができた。

(9) 静水圧下の光吸収係数スペクトルから，擬直接端($\Gamma_6^v-\Gamma_6^c$)，($\Gamma_7^v-\Gamma_6^c$)，($\Gamma_6^v-\Gamma_6^c$) の圧力係数がそれぞれ-2.05×10^{-6}eV/bar, -1.92×10^{-6}eV/bar, -1.88×10^{-6}eV/barと求まった。これらの圧力係数はIII－V族化合物半導体の間接端 ($\Gamma_{15}^v-X_1^c$) のそれに極めて近い値であり，$ZnSiP_2$の擬直接端がIII－V族化合物の間接端に由来するとする従来の説明を実験的に裏付けた。

(10) 4.2Kにおけるフォトルミネッセンススペクトル中に新たな二種類の発光線を，1.91eVから1.85eVまで，および1.98eVから1.94eVまでのエネルギー範囲に観測した。これらは束縛エキシトンの消滅による発光線およびそのフォノンレプリカとみられるが，エキシトンを束縛する中心に関する詳細は不明である。

(11) 1.98eVにおける発光線の螢光励起スペクトル中には，バンドギャップエネルギー付近に擬直接端のフリーエキシトンの基底状態および励起状態に対応する鋭い吸収線が見られる。これより禁止帯エネルギー，エキシトン束縛エネルギー等の物性定数を求め，光吸収係数測定により得られた値と比較しほぼ一致することを確めた。

(12) 1.99eVに見られる発光線の螢光励起スペクトルを測定し，この発光線には二つの励起状態が関係していることを示した。この原因を$\boldsymbol{k}$空間における電子の波動関数の拡がりによるものとして説明した。

(13) フォトルミネッセンスの測定結果は，以前の報告と異なり光吸収係数測定により求まっている電子帯構造に基づいて合理的に説明できることを示した。

謝　　辞

本研究遂行の機会を与えて下さり，本論文をまとめるにあたって終始懇切なる御指導と御鞭撻を賜わりまし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。

論文作成にあたり，懇切なる御指導を頂くとともに種々の御高配を賜わりました大阪大学工学部犬石嘉雄教授，三石明善教授，塙輝雄教授，ならびに大阪大学産業科学研究所中村勝吾教授に深謝の意を表します。

本研究の全過程を通じて，終始適切なる御指導と御助言を頂いた大阪大学工学部白川二博士に心から感謝の意を表します。

さらに本研究の各過程で，有意義なる御討論ならびに御指導を頂いた森谷明弘博士をはじめ，種々の御援助を頂いた大阪大学工学部電子工学科中井研究室の諸兄に感謝の意を表します。

最後に，本研究の遂行および本論文をまとめるにあたって終始御便宜を賜わり，激励頂いた鳥取大学教育学部西田五佐夫教授に深く感謝の意を表します。