

Title	極低温における半導体中の電子遷移の測定(D状態の研究)
Author(s)	成田, 信一郎
Citation	大阪大学低温センターだより. 26 P.3-P.6
Issue Date	1979-04
Text Version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/4171">http://hdl.handle.net/11094/4171</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

# 極低温における半導体中の電子遷移の測定 (D<sup>-</sup>状態の研究)

成 田 信 一 郎 ( 豊 中 )

## i) 極低温

極低温 (Very low temperature) とは何度から何度の範囲をいうのかという質問に対し、これに精確な解答を与えてくれる人はあまり見つからない。理化学辞典によれば、極低温の定義は歴史的に変化してゆくと書かれているが、この辞典では約 4 K 以下というように述べられている。しかし現在 <sup>4</sup>He で実現する約 1 K までの温度は低温と呼ばれるので、おそらく極低温というのは 1 K 以下の温度と考えてよいと思う。現在低温はミリ度、マイクロ度が世界各地で実現していて、種々の実験に供せられていることを思えば、<sup>3</sup>He によって実現する約 0.3 K の低温はまことに珍らしくないと思うが、半導体の研究に対してはこの温度域は必ずしも古くはない。例えば極低温の磁気抵抗効果等は最近になって行われてきた。本来物理測定を低温で行う理由は系が熱分布によって著しく乱されないことを望む場合で、格子温度、電子温度、スピン温度等がお互いに影響しあって系を作っている。一般に電子によるエネルギー単位は比較的大きく離れていて、そのエネルギー間遷移を光等の手段によって測定するときは、今までは 1.5 K 以上の温度で測定して充分であった。

## ii) 半導体の光学的測定に極低温の必要な理由

半導体中の電子のエネルギー単位はスピンを考えなければ比較的大きく (数 meV - 数 eV) そのために温度としては 1.5 K 以上、光の波長は可視、近赤外、遠赤外としてもせいぜい 500 μm 以下の波長域で大体用が足りていた。最近のサブミリ波 - ミリ波分光の発達は 500 μm 以上のミリ波にもかかる波長域にも多くの問題があることが見出され、一方これを観測するためには、1 K 以下の極低温が必要になってきた。例えば InSb 中の不純物準位は磁場のないときには伝導帯の下、1~2 meV の位置にある。これは 4.2 K では完全に空になってしまう。この場合は単に伝導帯、不純物準位間のエネルギー差を温度に換算するだけでは適当でない。すなわち伝導帯、不純物準位の状態密度の大きな差を勘算に入れなければならない。不純物準位に電子を安定させるためには如何に低温が必要であるかが分る。また InSb のみならず、多くの半導体のいくつかの励起状態と伝導帯とのエネルギー差は充分に小さく、この研究には極低温が必要となってくる。また最近半導体、絶縁体中の励起子、励起子分子、あるいは電子-正孔液滴 (Droplet) の研究が盛んになってきたが、これ等の解離エネルギーは数 meV 以下のものが多く、この方面にも極低温の必要さが増えつつ多くなってきた。

またサブミリ波 + ミリ波分光の発達は 20 μm - 数 mm の波長領域で感度のよい検知器の必要性が増えつつ感じさせるようになってきた。これに対しては半導体ボロメーターがその波長特性のなだらかさから推奨されるが、このボロメーターも出来るだけ低温に保つことが必要で、<sup>3</sup>He の極低温が増えつつ意味をもつこととなり、これを用いた優秀な研究がなされるようになった。特に我々の研究室でこ

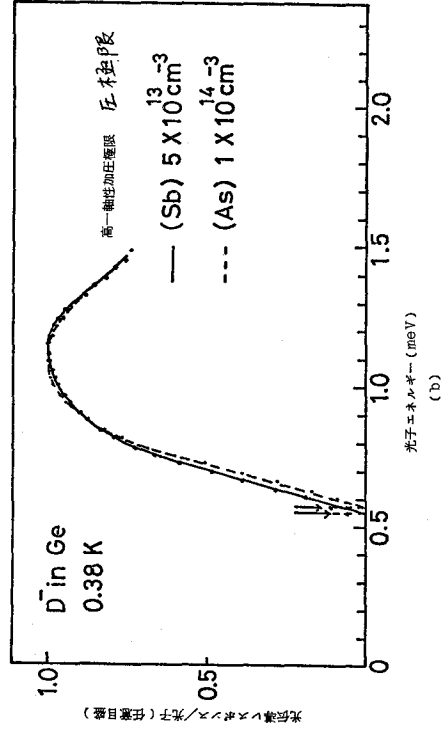
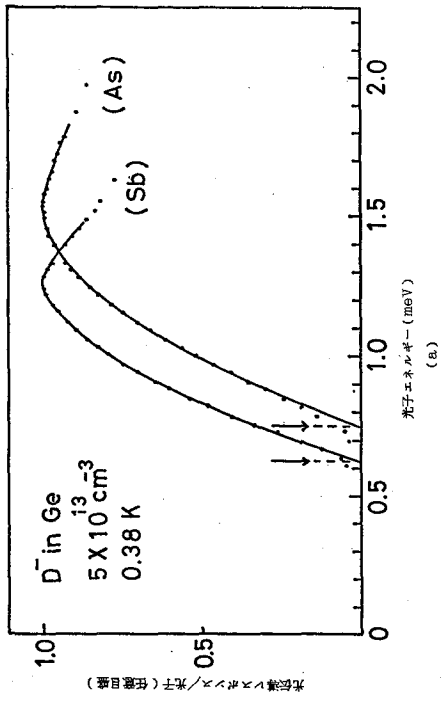
の  $^3\text{He}$  低温が必要になったのは  $D^-$  状態の研究に対してである。

### iii) $D^-$ 状態の測定

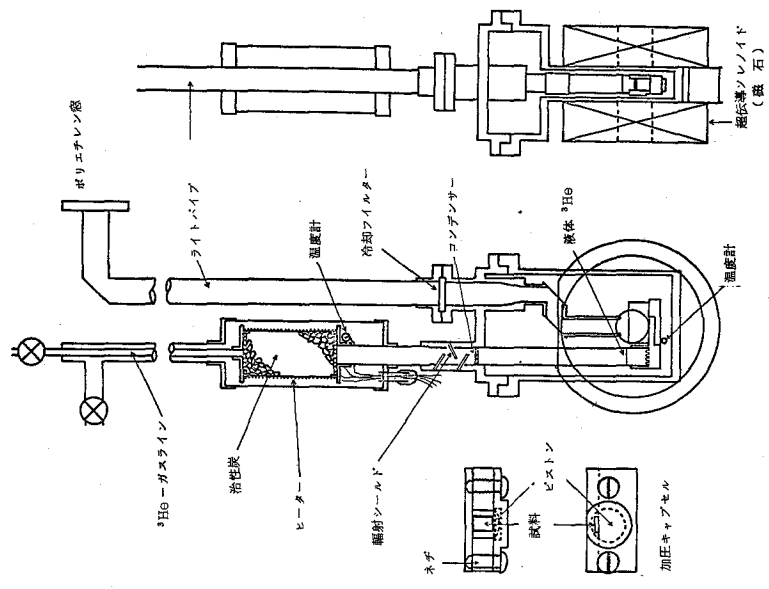
水素原子にもう一つの電子が束縛されたものを  $H^-$  イオンと呼ぶ。これは恒星からの光のスペクトル中にこの  $H^-$  ガスによると思われる光吸収が見出され、 $H^-$  の重要性が天文物理学で問題となった。(1943年)。その後  $H^-$  に対する変分計算が多く行われて、プロトンに二つの電子が束縛される束縛状態が可能となることが確立され、第2電子の束縛エネルギーとして  $0.0555\text{Ry}$  (リュードベリ) がもっとも信頼出来る値として考えられている。Ge, Si等の半導体中の不純物単位はしばしば水素原子模型で類似される。例えばSi中に入った隣原子は結合にあづかる電子は4ケで隣は5価であるので1ケの電子が余る。この電子は  $P^+$  イオンのまわりを廻る軌道を持ち、水素原子との類似がなり立つ。このようにしてこのドナー(Donor)にもう一つの電子が束縛される状態  $D^-$  状態が果して存在するかどうかに興味をもたれた。Dean等の発光スペクトルによる観察、Gershenson等の後進波管を用いた光伝導スペクトルの測定、また我々のグループのラメラ格子干渉分光器による測定等がそれである。n型Geの場合、実効リュードベリは約  $10\text{meV}$  であるので  $D^-$  状態における第2電子の束縛エネルギーは  $H^-$  との類似よりは約  $0.5\text{meV}$  が予想されるが、これ等の研究より見出された値はどれも大きく約3倍の  $1.5\text{meV}$  に近いものであった。このように大きなエネルギーが観測されるのは  $1.5\text{K}$  以上で孤立した  $D^-$  状態が容易に実現せず、 $D^-$  複合体となって始めて観測されて、大きな束縛エネルギーになるであろうことに気がついた。このように低い電子遷移エネルギーを見るためには分光器としては我々の使ったラメラ格子分光器が唯一の測定器であろう。また  $D^-$  軌道が大きいために(約  $50\text{\AA}$ ) 出来るだけ不純物濃度の低い(Sb, Asの場合  $5 \times 10^{13}\text{cm}^{-3}$ ) 試料を用い温度を極低温にして  $D^-$  状態への電子のトラッピングを容易にする必要がある。またGeの伝導帯は4ケの谷をもつのでこの多谷効果(many-Valley effect)をさけるために結晶の  $[111]$  軸方向に一軸性応力を充分に加えてValleyを単一化することも考えた。このようにして得られたデータを第1図(a, b)に示す。(a)は4ケのValleyの場合、(b)は一軸性応力による単1Valleyの場合である。特に(b)の場合はそのthresholdより求める束縛エネルギーは約  $0.55\text{meV}$  で  $H^-$  の類似よりの理論的予測値  $0.055\text{Ry}^*$  (実効リュードベリ) によくあった値となる。

### iv) 極低温の光学的測定用のクライオスタット

$^3\text{He}$  によって温度を  $0.35\text{K}$  附近にして、サブミリ波+ミリ波の測定をするためにはそれ用の特別のクライオスタットを用いた。最初のもは吹田の低温センターの山本氏からお借りした。現在用いているのは試料に磁場のかかるようにしたもので、これを第2図に示す。光学系が固定されていて、クライオスタットを可動にする必要があるので、特にこのような活性炭吸着によるものが便利である。詳しい説明は山本氏の書かれた文献を参照されたい。我々のクライオスタットの特長は試料にヘルムホルツ型の超伝導磁石により約  $25\text{KG}$  までの磁場がかかることである。これに室温輻射および測定用の光が入る。極低温部に入るエネルギーを出来るだけ少くしなければならない。この入力  $32\mu\text{Joule/}$  毎秒以下でなければ7時間以上の測定は不可能である。幸いに我々の干渉分光器による測定はこの条件を満足している。さらに励起光を用いる実験、遠赤外レーザーを用いる実験では時間パルスを用い、入力の繰返しを少なくするような工夫が必要となるであろう。また液体  $^3\text{He}$  の量(現在  $1\text{cc}$ ) を出来るだけ多くする等も考えられる。



第1図 SbまたはAsをドープしたGeの孤立したD<sup>-</sup>状態による低波長の光伝導スペクトル(φ)応力なしで各の場合  
 thresholdよりBの束縛エネルギーはSbで0.625meV, Asで0.75meV. (a) [111]  
 一結晶軸に一軸性応力を加えた場合  
 どちらの不純物に対してD<sup>-</sup>電子の束縛エネルギーは~0.55meV.

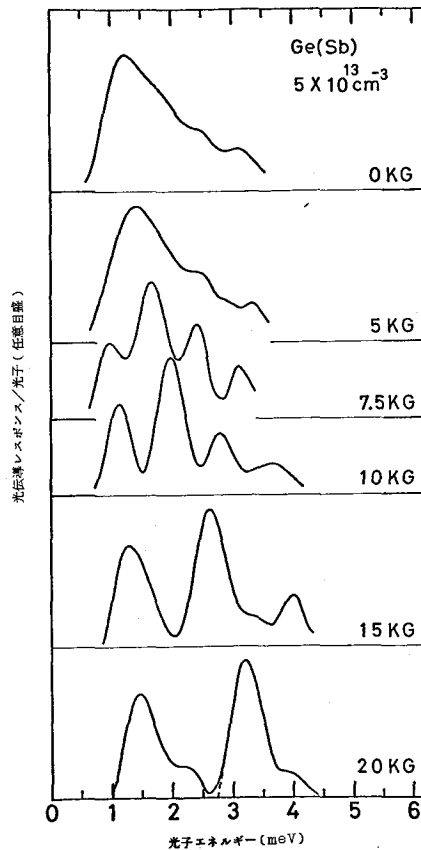


第2図 <sup>3</sup>He 温度 (~0.85K) での長波長(ミリ波サブミリ波)光伝導測定のためのクライオスタットの中心部の概略図。ヘリウムホールツ型の超伝導磁石により試料には2.5KGまでの磁場がかけられる。左側は一軸性応力加圧のためのキャパセル。

### V) 磁場中の D<sup>-</sup> 状態

光学的機器は一般に移動がかなり困難であるので、低温で強磁場でサブミリ波+ミリ波といった実験はあまり多く行われていない。上記のクライオスタットにより、D<sup>-</sup> 状態をさらに詳しく研究するために、孤立した D<sup>-</sup> 状態の磁場中での光伝導スペクトルを観測した。H<sup>-</sup> に対して二つの電子はスピンシングレット状態にあり、その励起状態は非束縛状態であることが証明されている。D<sup>-</sup> の孤立した状態で単一谷の場合は H<sup>-</sup> との類似がよく成り立つ。この場合磁場によるスピン偏極により低温では磁場の増加により、信号は減衰する。多谷の場合も Ge(As) では同じことが起るが、Ge(Sb) ではスピントリプレットが束縛状態になり、磁場の増加により、シングレット→トリプレット遷移が最低状態に対して起るので、磁場による減衰が起らない。第 3 図は磁場中の孤立した不純物状態にある Ge(Sb) の D<sup>-</sup> スペクトルの磁場依存性を示す。ピークが分れるのは磁場によって伝導帯がランダウ準位に分離するためで、我々は D<sup>-</sup> 状態より各ランダウ準位への電子遷移をみていることが知られる。

このような低い温度での小さいエネルギー遷移の実験はこれから半導体分野において、新しい知見を多くもたらすであろう。



第 3 図 ほとんどの D<sup>-</sup> が孤立状態にある Sb をドープした Ge の長波光伝導スペクトルの磁場依存性。結晶にはストレスがかかっておらず (多谷の場合)、磁場は結晶の [100] 軸に平行、分離したピークの間隔は正確に伝導帯のランダウ準位分離と一致する。