

Se-Te合金の結晶作製とその
電氣的圧電的性質に関する研究

1972年6月

荒 木 和 男

Se-Te合金の結晶作製とその 電氣的压電的性質に関する研究

1972年6月

荒 木 和 男

DOC
1972
3
電氣系

内 容 梗 概

本論文は、Se-Te 合金単結晶の作製と、その電氣的圧電的性質および実用的見地から行なったSe多結晶の圧電的性質に関する研究をまとめたものであり、7章からなっている。

第1章では、Se-Te合金の基本的な性質ならびにこの物質に関する研究の沿革と現状について述べ、本研究の目的と位置づけを明らかにした。Se-Te合金の中では、純粋SeおよびTeは比較的良く研究されているが、Se-Te合金そのものは、最近注目されるようになった段階であまり研究されていない。本研究では、Se-Te合金の中に純粋SeおよびTeも含めているが、実質的には、Teはほとんど研究対象にしておらず、そのため第1章でも、Teに関しては必要最小限言及するにとどめた。

第2章では、Se-Te合金単結晶の作製および結晶成長条件について論じた。

Se-Te合金に関する研究の現段階からみるならば、種々の測定にかなり良質の大きな単結晶の作製が、この分野の研究の発展にとって不可欠の課題となっている。本研究では、回転引上げ法、変形Bridgman法、ゾーンメルティング法および変形気相法によって、Se-Te合金単結晶を作製することができたので、その作製法について詳細に述べ、結晶成長条件を明らかにしたりえて、結晶作製に関する考察を行なっている。その中で、Se-Te合金の結晶成長に関する諸特徴の多くは、鎖内結合が共有結合的であるのに対し、鎖間結合がvan der Waals力的であるという結合力の異方性と、その鎖状分子構造に帰因することを指摘した。

第3章では、第2章で作製したSe-Te合金単結晶の評価解析を行なっている。へき開面および化学腐蝕像の観察、X線解析、X線マイクロアナライ

ザーによる分析を行ない、結晶性、結晶構造、組成変動等について論じた。その中で、Se-Te合金は六方晶系に属し、Se、Teと同じ結晶構造をしており、格子定数 c は、Te組成とともに直線的に変化することを明らかにした。

第4章では、Se-Te合金単結晶の導電率 σ 、ホール係数 R_H 、ホール移動度 μ_H の測定、および高電界における非線形導電現象の観測結果について述べた。

まず、Se-Te合金の導電率 σ の温度特性を系統的に測定し、その結果に基づいて、従来からSeの導電機構に関して支配的である“Seのキャリア濃度は温度に無関係に一定で、導電率の温度特性は、キャリアの移動度が温度とともに指数関数的に増大するからであり、温度特性から求まる活性化エネルギーは、格子欠陥部分にできる障壁層をキャリアが飛び越えるのに必要なエネルギーである”という見解の根拠であるPlessnerらの測定結果および主張を事実をもって批判し、“Seのキャリア濃度は、温度とともに指数関数的に増大し、導電率の温度特性から求まる活性化エネルギーは、アクセプターレベルを反映している”ことを指摘している。また、ホール効果の測定結果をもとに、散乱機構について考察した。

Se-Te合金単結晶の高電界における非線形導電現象では、電圧-電流特性に2つの折れ曲りが存在することを明らかにしたうえで、“この2つの折れ曲りは、ともに圧電性を介した電気音響効果によっておこり、格子欠陥近傍を走行するキャリア、あるいは格子欠陥からはなれた部分を走行するキャリアと音波の相互作用である”という機構を提案し、これに基づいてドリフト移動度を算出し、Seに対する従来との測定結果とよく合うことを示した。

第5章は、本研究の主要部分であり、Se-Te合金単結晶の圧電的、弾性的性質をとり扱っている。従来、導電率が大きい圧電体の圧電的諸定数の測定は困難であるとされていたが、本研究では、差動トランスを用いた測定法で、Te組成80%以下の合金の圧電的諸定数を実験的に決定できた。

Se-Te合金単結晶の圧電定数および電気機械結合係数は、Te組成の増大

とともに直線的には変化せず、Te 組成 15~25% 付近で最小になり、Te 組成 30% 以上で組成とともに直線的に増大すること、および弾性定数も必ずしも組成と直線的関係がないことがわかった。また、これらの測定値をもとに、Se-Te 合金の体積圧縮率、異方性、結晶中の音速を算出した。さらに、Se および Te 組成が多い合金では、水晶や II-VI 族化合物圧電半導体よりも、圧電定数、電気機械結合係数が大きく、とくに圧電定数は水晶の数十倍にもなることを明らかにし、Se-Te 合金の圧電材料としての可能性および圧電性発生機構について簡単に論じている。

第 6 章では、実用的見地から行なった Se 整流器および Se 多結晶の圧電性に関する研究結果を述べている。Se 単結晶は非常に大きな圧電性を示すが、機械的にもろいため、圧電体として実用化するには、圧電性を示す程度に配向し、しかも、機械的強度が十分である“多結晶体”を作製する必要があると思われる。このため、まず Se 整流器の圧電性について研究し、その圧電性は、整流器を構成している Se 多結晶が障壁層付近の拡散電位の影響で配向しているために現われることを明らかにし、その発生機構について考察した。さらに、これを発展させて、Se 多結晶は、加圧、電界処理を施すか、延伸法で作製することにより、ある程度配向させることができ、このように適当な処理を施せば、かなりの圧電性を示すことを指摘した。

第 7 章は、本研究で得た主要な結論である。

目 次

第 1 章	序 論	1
1.1	Se-Te 合金の研究概況	1
1.2	本研究の目的	7
第 2 章	Se-Te 合金単結晶の作製	8
2.1	序	8
2.2	回転引上げ法による Te 単結晶の作製	10
2.2.1.	原 料	10
2.2.2.	引上げ装置	11
2.2.3.	回転引上げ法による単結晶の作製	14
2.2.4.	単結晶の成長条件とその検討	15
2.3	変形 Bridgman 法による Se-Te 合金単結晶の作製 - I	17
2.3.1.	原 料	17
2.3.2.	結晶作製用電気炉	19
2.3.3.	変形 Bridgman 法 - I による単結晶の作製	20
2.3.4.	単結晶の成長条件とその検討	22
2.4	変形 Bridgman 法による Se-Te 合金単結晶の作製 - II	27
2.4.1.	序	27
2.4.2.	変形 Bridgman 法 - II による単結晶の作製	27
2.4.3.	単結晶の成長条件とその検討	29
2.5	ゾーン・メルティング法による Se-Te 合金単結晶の作製	30
2.5.1.	序	30
2.5.2.	ゾーン・メルティング法による単結晶の作製	31
2.5.3.	単結晶の成長条件とその検討	31
2.6	変形気相法による高純度 Se 単結晶の作製	33

2.6.1. 序	33
2.6.2. 変形気相法による高純度 Se 単結晶の作製	33
2.6.3. 単結晶の成長条件とその検討	34
2.7. 結晶作製に関する考察	35
2.7.1. 成長条件	36
2.7.2. 成長条件の検討	38
第 3 章 結晶の評価, 解析	40
3.1. 序	40
3.2. へき開面の観察	40
3.3. 化学腐蝕像の観察	42
3.4. X線解析	44
3.4.1. 粉末結晶法	44
3.4.2. ラウエ法	48
3.5. X線マイクロアナライザー	50
第 4 章 Se-Te 合金単結晶の電気的性質	55
4.1. 序	55
4.2. 低電界における電気的性質	56
4.2.1. 測定方法	56
4.2.2. 導電率の温度特性	59
4.2.3. 導電率の電界依存性	62
4.2.4. ホール効果の測定	63
4.3. 高電界における電気的性質	64
4.3.1. Se-Te 合金中での圧電性を介した電気音響効果	64
4.3.2. 測定方法	75
4.3.3. Se-Te 合金の非線形導電現象	75
4.4. Se-Te 合金の電気的性質に関する考察	85
4.4.1. 導電率	85

4.4.2.	ホー ル 係 数	89
4.4.3.	移 動 度	90
4.4.4.	高 電 界 効 果	94
第 5 章	Se-Te 合金単結晶の圧電的性質	98
5.1.	序	98
5.2.	測 定 原 理	100
5.2.1.	振動姿態と圧電的諸関係	100
5.2.2.	Se-Te 合金単結晶の圧電的性質の測定	103
5.3	測 定 方 法	105
5.3.1.	圧電半導体振動子の電氣的等価回路とアドミッタンス線図	105
5.3.2.	差動トランスを用いた共振, 反共振周波数の測定方法	107
5.3.3.	機械的共振法による弾性定数の測定	108
5.3.4.	誘電率の測定	109
5.3.5.	試料の調整	110
5.4.	Se-Te 合金単結晶の圧電的, 弾性的性質	111
5.4.1.	共振および反共振周波数	111
5.4.2.	Se-Te 合金単結晶の誘電率	114
5.4.3.	圧 電 定 数	116
5.4.4.	電気機械結合係数	118
5.4.5.	弾性コンプライアンス定数	119
5.4.6.	弾性スチフネス定数	121
5.4.7.	体積圧縮率	122
5.4.8.	異 方 性	123
5.4.9.	Se-Te 合金中の音速	125
5.5.	Se-Te 合金の圧電的性質に関する考察	126
5.5.1.	圧電材料としての可能性	126
5.5.2.	圧電性発生機構について	128

第 6 章	Se 多結晶の圧電的性質	137
6.1.	序	137
6.2.	Se 整流器の圧電効果	138
6.2.1.	序	138
6.2.2.	試料	138
6.2.3.	測定方法	139
6.2.4.	測定結果	139
6.3.	Se 多結晶の圧電的性質	144
6.3.1.	序	144
6.3.2.	試料	145
6.3.3.	Se 多結晶の圧電直接効果	147
6.3.4.	Se 多結晶の圧電逆効果	151
6.3.5.	Se 多結晶の電気機械結合係数	153
6.3.6.	導電率	154
6.3.7.	X 線解析	155
6.4.	Se 整流器, Se 多結晶の圧電的性質に関する考察	157
6.4.1.	実験結果まとめ	157
6.4.2.	Se 整流器の圧電性に関する考察	158
6.4.3.	Se 多結晶の実用素子化について	162
第 7 章	結 言	164
	謝 辞	167
	引 用 文 献	168

第 1 章 序 論

1.1 Se—Te 合金の研究概況

Se は、1817 年、J. J. Berzelius によって発見され、硫黄によく似た物質として研究が重ねられてきた。

Se の電氣的性質に関する研究としては、非晶質 Se が非常に高抵抗であることが、J. J. Berzelius, P. Riess によって報告されたのが最初であり、その後 1851 年に、J. W. Hittorf が Se の抵抗は温度とともに減少するという半導体的性質を明らかにしている。さらに、1873 年には、W. Smith により光伝導の現象が発見され、1876 年、W. G. Adams と R. E. Day が光起電力の現象を観測した。翌 1877 年、Braun がその整流性を確かめ、1883 年、C. E. Frittz は、Se を使って面接触型の整流器を作っている。^{1)~4)}

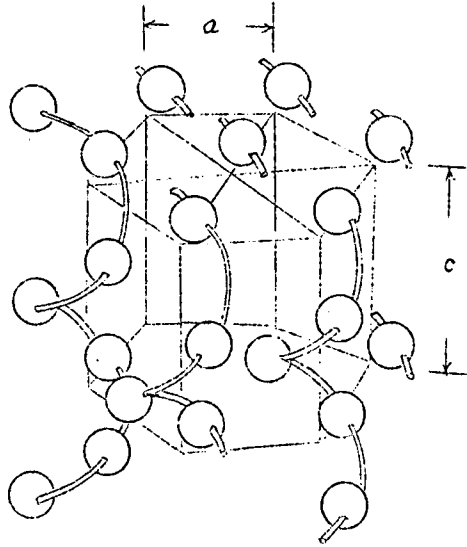
以上のような Se の諸性質は、光電池、整流器として工業的にも応用され、特に Se 整流器は 1930 年代頃から、工業用材料として重要な役割をはたしてきた。その後、1950 年頃から、Henkels⁵⁾ Plessner⁶⁾ らによって Se 単結晶の電氣的性質等の研究が進められた。このように、Se は単元素半導体であり、現在においても、その諸性質が興味のある研究対象であるにもかかわらず、その基本的物性、ならびに応用に関する知見は、その後新しく開発された Ge、Si や、金属間化合物半導体に比べてきわめて不十分である。その主要原因の 1 つは、Se 単結晶の作製が困難なことである。したがって、新たなる可能性を秘めたこの材料をさらに発展させるためには、まず単結晶の作製法を確立し、各種の物性研究に必要な良質の大きな単結晶を作製することが不可欠である。

Se の融点は約 220°C で、融点から急冷すると黒色の非晶質 Se となるが、融

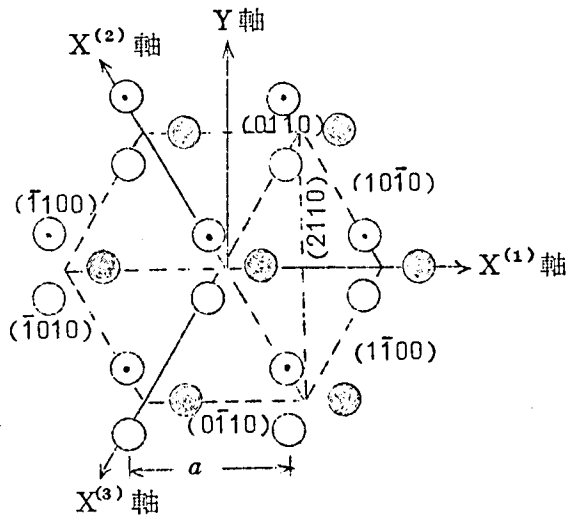
点から徐冷するか、融点以下で熱処理を施すと多結晶体となる。Braum⁷⁾、Henkels⁵⁾、Kozrev⁸⁾らは、気相成長法あるいは単純凝固法で単結晶を作製したが、これらの方法で得られる結晶は、一般に非常に小さいか、あるいは結晶成長速度がきわめて遅く非常に長時間を必要とする。しかし、1965年Harrisonが約5000気圧の高圧下で 10^{-4} cm/sec程度の結晶成長速度で大きな単結晶作製に成功して以来、種々の方法で良質のSe単結晶作製法が確立されるようになった^{10)~12)} 筆者らも、時を同じくして、比較的容易に大きな良質の単結晶を作製することができたので、Se-Te合金単結晶作製法とともに第2章で詳述する。

Seの結晶には、単斜晶系と六方(三方)晶系のものがあるが、六方晶系Seが安定であり、本研究ではこれを対象としている。Seは周期律表のⅦB族に属し、同族には、O、S、Te、Poがある。六方晶系Seの結晶構造を決定したのはvon Hippel¹³⁾で、図1.1に示す如く、3回らせん鎖が六角柱状に配列した構造をしていることを明らかにした。図1.1には、結晶学的な軸のとり方と、直交座標軸のとり方をあわせて示しておく。六方晶系Seは、点群 $D_3(32)$ 、空間群 $D_3^+(P3_121)$ あるいは $D_3^-(P3_221)$ で、格子定数は $a = 4.36 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.96 \text{ \AA}$ 、最近接原子間距離 $= 2.32 \text{ \AA}$ である。鎖内結合は共有結合で、鎖間はvan der Waals結合といくらかの金属結合とが混合したものであり、Z軸方向と、それに垂直な方向との結合力の異方性が大きい。このため、熔融状態でも3回らせん鎖からなる高分子的な鎖状分子を形成し^{14,15)}、これがSeの大きな粘性と、結晶成長が困難なことの原因とされている。この3回らせん鎖は、単結晶中でも完全なものではなく、不規則に切れてミセルを形成している。この鎖の端部の格子欠陥はアクセプタとしてはたらき、Seはp型の導電を示す。

Henkels⁵⁾によれば、Se単結晶のZ軸方向の導電率は、室温で $10^{-6} \sim 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 程度で、Z軸に垂直な方向ではその $\frac{1}{2}$ 程度になる。導電率の温度特性から測定した活性化エネルギーは、Z軸方向が0.30eV、これに垂直な



(a) Se (Se-Te合金) の結晶格子



(b) Z軸すなわち(0001)方向からみたSe(Se-Te合金)の結晶格子と結晶面

図 1.1 Se(Se-Te合金)の結晶構造

方向が 0.25eV 前後である。導電率は電界によっても変化し、室温以上では電界とともに減少し、室温以下では電界とともに大きくなる。キャリア密度は約 10^{14}cm^{-3} で移動度は $0.3\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であるとされている。その後、Plessner⁶⁾, Spear¹⁶⁾, Regal¹⁷⁾, Ishiguro¹⁸⁾~¹⁹⁾ ら多数の研究者が Se の電氣的性質を測定し、その導電機構にまで言及しているが、複雑な電氣的性質を十分に説明するにはいたっていない。

Se 単結晶の光学的性質は、Gobrecht により最初に研究された²⁰⁾彼は、偏光を用いて Se の光吸収の波長依存性を検討し、吸収端は 1.8eV 程度であること、および光学的性質には異方性があることを明らかにしている。さらに Prosser²¹⁾は光導電の波長依存性を測定し、光導電の異方性を示し、Sobrev²²⁾ Henrion²³⁾ らは、光吸収の測定結果から帯域構造を提案している。尚、光吸収より求めた禁制帯巾 1.8eV は、先に導電率の温度特性から求めた活性化エネルギー約 0.3eV と大きく異なるが、後者は、Se 鎖端部の格子欠陥によってできた障壁を越えるのに必要なエネルギーであるとされている。

Se 整流器が圧電性を示すことは、Numat²⁴⁾により報告され、その後、川村、田中、石黒らにより詳細な検討がなされてきたが²⁵⁾~²⁸⁾筆者らの研究により、Se 整流器の圧電性は Se 結晶自体の性質であり、Se 多結晶自体適当に処理すれば、圧電性を示すことが明らかになった(第6章)。これとは別に、Gobrecht らは²⁹⁾ Se 単結晶が大きな圧電性を示し、水晶の圧電性よりも大きいことを示した。その後、石黒、田中¹⁸⁾により研究が進められてきたが、結晶作製および測定技術の問題が障害となって、十分な知見は得られていない。六方晶系 Se は中心対称を欠いており、圧電性を示すことは十分考えられるが、単元素半導体であり、イオン性を持たず、また永久双極子もあるとしても非常に小さいので、従来の理論から判断すれば、その圧電性は非常に小さいはずである。したがって、Se 単結晶が水晶よりも大きな圧電性を示すことは、従来の圧電性発生機構では説明できない新たな現象であ

り、理論的観点からきわめて興味ある事実である。また、Seの圧電性が大きいことは、その半導体的性質とともに、圧電半導体としてのこの材料の可能性を増すものであり、応用的見地からも、その基本的な圧電的性質の解明が期待されている。本論文の第5章では、Seのみならず、Se-Te合金単結晶の圧電的、弾性的性質について詳述する。

Teは、融点が453°Cで、Seと同じく周期律表のⅥB族に属し、結晶構造も同じである。格子定数は $a = 4.44 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.91 \text{ \AA}$ 、最近接原子間距離=2.86 \AA である。TeはCdTe, ZnTe, HgTe, Bi₂Te₃など、化合物半導体の構成要素として非常に重要な材料であるが、現在までのところ単元素の状態では、Seほどの実用性は見出されていない。しかしながら、Seと異なり単結晶育成はそれほど困難ではなく、引上げ法により比較的容易に良質の単結晶を作製できる¹⁸⁾しかも、Seと同じ結晶構造をしており、同程度の圧電性を示すので、圧電性の応用という見地からは将来性がある。事実、Ishiguroらは²⁰⁾引上げ法でTe単結晶を作製し、その電気的性質を研究する中で、Teが電気音響効果を示すことを見出し、それを発展させて超音波増幅の実験に成功している。この超音波増幅は、キャリアが圧電性を介して音波系と相互作用することによっておこるが、この現象は理論的観点のみならず、物性研究の手段として、また超音波増幅素子としての応用的観点からも興味もたれている。

圧電半導体中で超音波増幅がおこるには

- 1) 圧電性を介した電気機械結合が強いこと。
- 2) キャリアを固体中の音速より速くドリフトできる位、高電界を印加でき、キャリアの移動度が大きいこと。
- 3) 結晶性の良い、かなり大きな単結晶を入手できること。

などの条件が満たされなくてはならない。Teは導電率が高く(約 $0.1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)高電界を印加しにくく、また、超音波増幅には、他の圧電素子を電気音響変換素子として使うため、Teと変換素子との間の接着による損失もあり、実

質的な増幅は行なわれないうい欠点をもっている。一方、Se単結晶中
 も電気音響効果がおこることは、J.Mort³¹⁾により確認されたが、Seは導
 電率が小さいため高電界を印加することができるが、移動度が小さいので、
 この点では超音波増幅素子として不利である。しかしながら、Se-Te合金
 単結晶を作製すれば、Se、Teの短所が適度に相補われ、常温超音波増幅素
 子等、新たな超音波増幅素子開発の可能性もある。

SeとTeは、図
 1.2のように任意
 の割合で合金を作
 る³²⁾しかし、Se含有
 量が多い合金では、
 Seと同様の理由
 で、また、Te含有
 量が多い合金では、
 過冷却、偏析等の
 ため、その単結晶

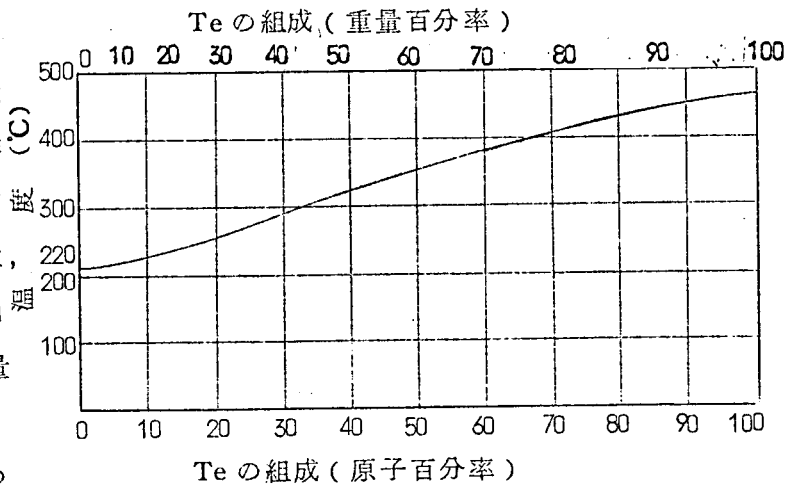


図 1.2 Se-Te系状態図

作製は困難であるとされている³³⁾しかし、Se-Te合金は、上述のように、
 超音波増幅素子としての可能性を秘めているばかりではなく、それ自体、圧
 電半導体として未開拓の分野であるとともに、Se、Teの諸性質を理解する
 には、Se-Te合金を系統的に研究した方が得策であるとの判断等から、最
 近盛んに研究が行なわれるようになった^{34)~37)}しかし、その研究段階はまだ
 単結晶作製段階にあり、その物理的性質の研究はほとんどなされていない。
 筆者は、筆者らのSe単結晶作製法が、Se-Te合金単結晶作製にも応用でき
 るという利点に着目して、Se-Te合金単結晶を作製し(第2章)、その高
 電界効果を中心に電氣的性質を測定し(第4章)、さらに、その圧電的、弾性
 的性質を測定した(第5章)。

1.2 本研究の目的

以上のような Se, Se-Te 合金の諸特徴は、理論的にも実用的にも興味深いものであるが、特に、その圧電的性質を中心とした諸性質は、新たな材料開発という見地から、きわめて可能性の高い性質である。本研究の目的は、

- (1) Se, Se-Te 合金単結晶の圧電的、弾性的性質を測定し、その材料としての可能性を探ること。
- (2) このためには、種々の測定に必要な良質の大きな Se, Se-Te 合金単結晶の作製が不可欠であるので、その作製法を確立すること。
- (3) Se-Te 合金の基本的物性解明の一助として、その電気的性質の測定を行なうこと。
- (4) Se の実用素子化の基礎的研究を行なうこと。

である。

なお、本研究において、Se-Te 合金の組成を表わす場合、すべて Te の原子百分率組成で表わした。

第2章 Se-Te 合金単結晶の作製

2.1 序

近年、固体物理学およびその応用に関する分野において、単結晶の作製技術およびそれに関連する結晶成長の問題は、その重要性をますます増大している。Ge, Si 等で代表される半導体エレクトロニクスが華々しく開花し、発展しているのも、結局は所要の大きさの完全で純粋な（あるいは、適度に不完全で不純な）単結晶の作製が可能になり、それら単結晶が実験材料として駆使し得ることに負うところが大きい。仮に、現実で使用される材料が多結晶体であったとしても、その物理的、化学的および機械的性質を理解するには、その多結晶体を構成している個々の結晶粒すなわち単結晶の挙動の解明が必要であり、また、そのことによって、その材料の新たな可能性を見出し、発展させることができる場合が多い。Se が早くからその半導体的性質に注目され、一定程度工業的にも応用されているにもかかわらず、材料としてその可能性が十分に開発されていないのも、Se 単結晶の作製が困難で、そのため基本的物性の解明すらきわめて不十分であることが主要な原因の一つである。こうして、Se 単結晶作製技術の開発は、この材料の発展にとって不可欠の課題となっている。

六方晶系 Se の単結晶作製法としては、気相成長法が古くからおこなわれているが⁷⁾この方法によって得られる単結晶は、一般的に言ってきわめて小さく、しかも、結晶性もあまり良くない。また、単純固化法によって単結晶を作製した例もあるが^{5), 8)} 10^{-7} cm/sec 程度の成長速度にしないと単結晶は得られず、 $1.7 \times 0.5 \times 0.5$ cm の結晶粒を得るのに3カ月以上を要している。このように、Se 単結晶の成長速度が遅く、単結晶作製が困難であるのは、

その鎖状構造に由来するものと考えられる。六方晶系 Se は、図 1.1 に示したように 3 回らせん鎖構造をとるが、この鎖状構造は、結合力の異方性のために熔融状態でも存在する。白井らの研究によれば¹⁴⁾ 230°C で、熔融 Se は平均 7×10^3 個の原子より形成された鎖状分子よりなっている。このため、Se の粘性は非常に大きく、固-液界面において、すでに結晶化している固体部分の影響をうけて、鎖状分子が規則的に配列することは困難になる。これが、Se の単結晶化が容易でない理由と考えられる。実際、筆者らと時を同じくして良質の単結晶作製法が開発されたが^{9)~11)}それらはすべてなんらかの方法により、熔融 Se の粘性が低い状態で凝固させることによって、単結晶作製に成功している。たとえば、Harrison⁹⁾ は、5000 気圧の高圧下で、 10^{-4} cm/sec というかなりの成長速度で、大きな単結晶作製に成功しているが、これは、熔融 Se が次のような性質を持つことを利用したものである。

① 圧力をかけると粘性が下がる³⁸⁾ (図 2.1)

② 圧力をかけると凝固点が上がる³⁹⁾ (図 2.2)

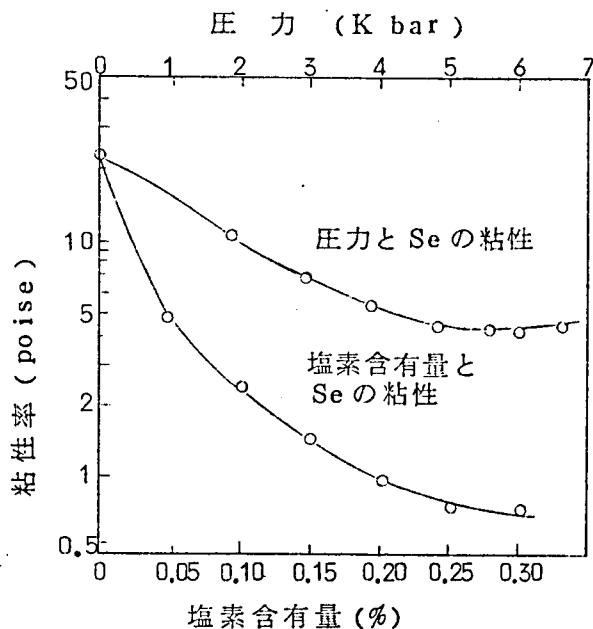


図 2.1 圧力および塩素含有量と Se の粘性

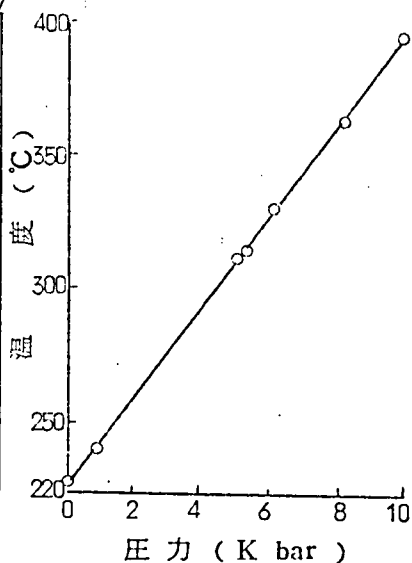


図 2.2 Se の融点と圧力

③温度が上昇するにつれて粘性が下がる。

すなわち、高圧にすること自体による粘性低下と、凝固点上昇による粘性低下とが重畳し、粘性が低い状態で結晶化が進行し、単結晶作製が容易になる。一方、Keezer^{10~11)}は、ハロゲンを添加した溶融Seから、引上げ法によってSe単結晶作製に成功しているが、これも、ハロゲンを添加することにより鎖状分子のSe鎖が分断され、粘性が下がることを利用したものである(図2.1)。また、従来の気相成長法にしても、結局は、気相Seの分子長が、溶融Seにおけるそれよりも短くなっている事実⁴⁰⁾が、結晶成長のカギをにぎっているものと思われる。

Te単結晶は、引上げ法、あるいは、凝固法によって比較的容易に作製することができる¹⁸⁾しかし、結晶成長方向の制御およびかなりの精度の温度制御が要求される。

SeとTeは、図1.2に示したように、任意の割合で固溶体を作る。Se-Te合金結晶は、Seの含有量が多い合金においてはSeと同様の理由で、また、Te含有量の多い合金においては、粘性の問題は軽減されるが、偏析あるいは過冷却の問題等のため、単結晶作製が困難であるとされている³³⁾。

筆者は、Se-Te合金の材料としての可能性を探る第一歩として、Se-Te合金単結晶(純粋Se, Teを含む)の作製を行なったので、これについて本章で報告する。

2.2 回転引上げ法によるTe単結晶の作製⁸⁾

2.2.1 原料

原料としては、三菱金属から購入した純度99.9999%のTeを使用した。この原料の分析結果を表2.1に示す。この原料の表面層の汚れを除去するために、化学処理を行なった。化学処理には、熱濃硫酸を使い、化学腐蝕作用によってTe原料の表面層を除去した。この際、化学腐蝕が進行すると、腐蝕液がピンク色を呈するが、熱濃硫酸の温度が高すぎたり、必要以上に長時間腐蝕を行ない暗赤色を呈するようになると、Teが酸化されて好ましくない。

したがって、腐蝕液が薄いピンク色を呈するようになったら、腐蝕を中断し、腐蝕液をかえて同様のことを数回くり返したほうが結果は良好である。このようにして、Te 表面層の汚れを除去した後、無イオン水で良く洗浄し、さらに、無イオン水中で超音波洗浄する。超音波洗浄により、腐蝕中、亀裂に入った硫酸等を除去することができる。このようにして、十分洗浄したTe原料を室内で十分乾燥させてから、真空ポンプで減圧した容器内で水分を除去した。この原料Teは純度が高いので、以上のような処理の他は、特別な精製を行わずに使用した。

表 2.1 Te 原料の化学分析表

Te	99.9999%
Se	(N.D)
Cu	VVW
Ag	N.D
Bi	N.D
Pb	N.D
Sb	N.D
Hg	N.D
As	N.D
Cl ₂	1.5ppm
O ₂	5.3ppm
S	0.2ppm以下

2.2.2 引上げ装置

引上げ法では、原料素材はるつぽに入られ、凝固温度よりわずかに高い温度に保たれる。一方、引上げ軸の先端には、あらかじめ方位のきめられた種結晶がとりつけられており、この種結晶を熔融した原料の中に浸して、原料と種結晶を十分になじませる。この後、引上げ軸を適当な回転数で回転させながら、ゆるやかに一定速度で引上げる。この場合、原料の温度が適当であると、熔融した原料が表面張力のため種結晶を中心にもりあがり、種結晶と引上げ軸による伝熱散逸のため種結晶に接触し

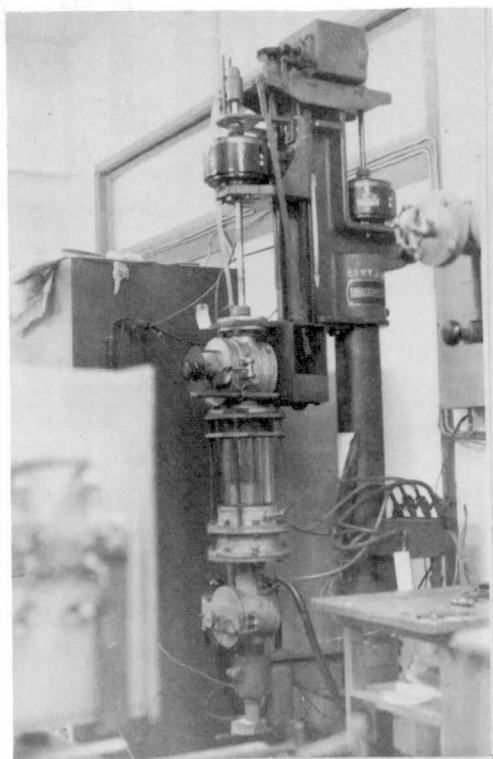


図 2.3 回転引上げ装置

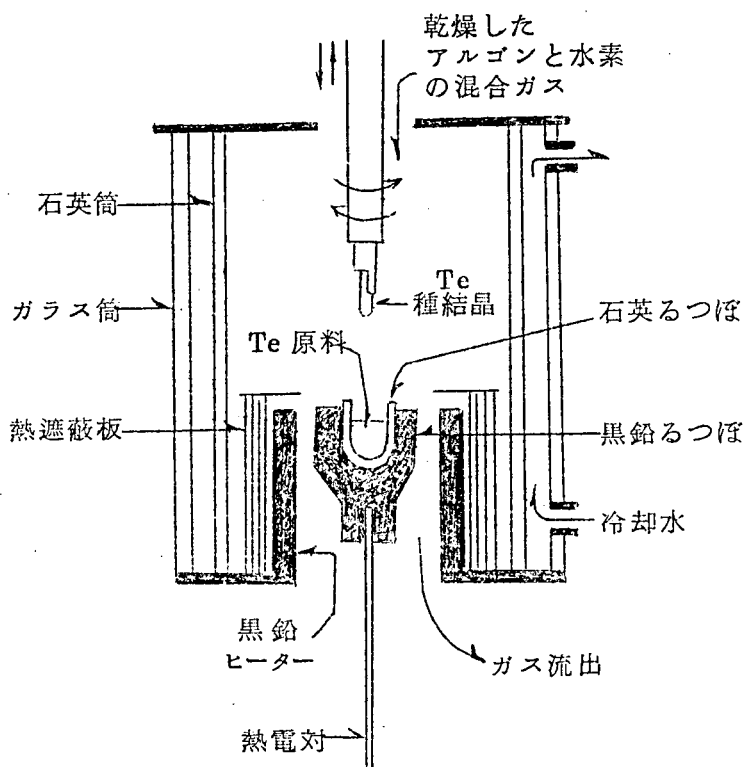


図 2.4 引上げ炉概略図

ている部分から種結晶の規則性にしたがって結晶化し、単結晶が得られる。

図 2.3 と図 2.4 には、本研究で使用した引上げ装置の全ぼう、および引上げ炉部分の略図を示す。Te 原料を入れるるつぼは高純度黒鉛からできているが、不純物との接触汚染をさけるため、このるつぼの中にさらに石英るつぼをはめこんで、この中に Te 原料を入れた。黒鉛るつぼの底には白金-白金ロジウム熱電対がさしこんであり、これが温度制御系へと接続され、るつぼの测温とともにその温度制御がなされる。加熱は、るつぼの外側にある円筒状黒鉛に切りこみを入れた抵抗加熱ヒーターによって行う。このヒーターの外

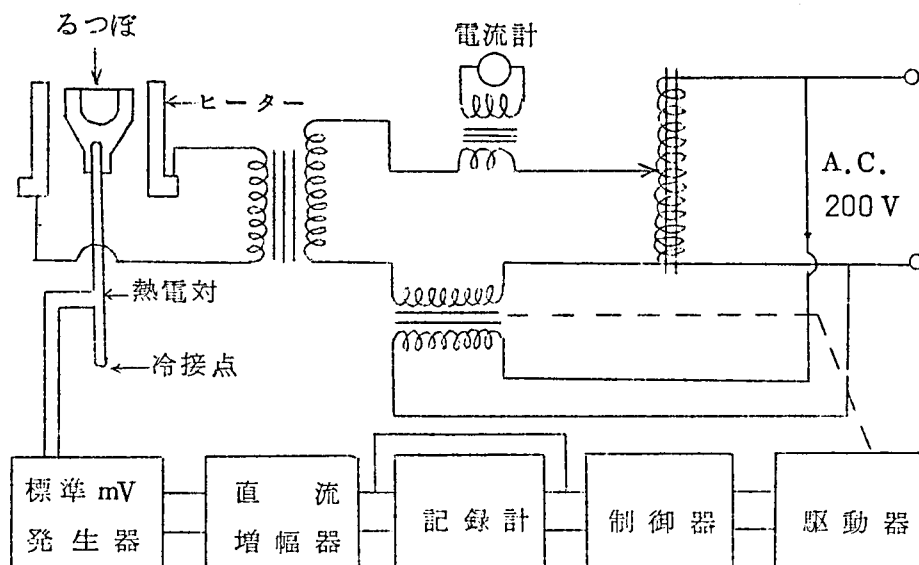


図2.5 回転引上げ装置の温度制御系

側には、チタンでできた熱遮蔽板があり、その外側は石英ガラスと硬質ガラスでできた炉壁となっている。この炉壁の部分には冷却水を流すことができ、炉内はこの冷却水を流した炉壁を通して観察できる。るつぼ上方には引上げ軸があり、モーターにより上下および回転が可能になっている。上下速度は約0.25~11mm/hr、回転速度は8~70r.p.m.の範囲で連続可変である。引上げ軸の先端には種結晶取り付け部があり、これにNi線で種結晶をとりつける。この引上げ炉内部全体は気密に保つことができ、適当なガスを流通させることもできる。

図2.5には温度制御系を示す。るつぼの底にさしこまれた白金-白金ロジウム熱電対の熱起電力出力と、標準ミリボルト発生器に設定された設定温度に対応する設定電圧との偏差が、直流増幅器で増幅され記録される一方、P. I. D.式調節計に入る。P. I. D.式調節計は、この偏差に応じて調節電流を

S.C.R.操作部に送る。S.C.R.操作部はこの調節電流に応じてヒーター供給電圧を調節し、熱電対出力と設定値間の偏差をなくすように働く。この調節計で、 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 程度の温度制御が可能である。

2.2.3 回転引上げ法による単結晶の作製

実際の引上げ操作を以下に述べる。

まず、適当量のTe原料を石英るつぼ内に入れ乾燥させる。種結晶はTe原料と同じ化学処理を行なった後、引上げ軸の先端に垂直にとりつける。引上げ軸を回転させた時、種結晶が偏心運動をしないように取りつけなければならぬ。種結晶の結晶性は、原料融液に浸るごく小部分だけ良好なものであれば良い。原料、種結晶を引上げ炉内に装填した後、密閉し、油回転ポンプで排気する。排気完了後は、乾燥アルゴンと水素との混合ガスを炉の上部から流入させ、下部から流出させる。こうして、炉内の空気を混合ガスで置換した後、再び炉を密閉して排気する。この操作を2、3回くり返した後、混合ガスを流しつづけておく。混合ガスは、水素20%程度の組成である。水素ガスを入れるのは酸化を防ぐためである。炉内の空気を混合ガスで置換した後、炉壁のガラス二重層に水を流して冷却し、ヒーター電流を流して加熱をはじめ。記録計によって、るつぼの温度上昇を監視しつつ、原料が融解するまで温度を上げ、Te原料の融解温度を確認する。この後、るつぼの温度を徐々に下げて、液面に樹枝状結晶が析出しはじめる温度を求め、再び温度を上げて析出した結晶を融かす。これらの温度を参考にして、引上げ時の温度を調節する。引上げ開始時は、原料融液の温度は融点より $1\sim 2^{\circ}\text{C}$ 高温が望ましいが、引上げが進行するにつれて、引上がった単結晶の大きさ、液面の高さ等により伝熱散逸が変わるので、融液温度を微調節しなければならない。原料融液の温度が高すぎると、種結晶を融液内に浸した時融けるし、逆に低すぎると、種結晶が融液に接触した瞬間に、種結晶とは無関係に急激に結晶が析出し、良い単結晶は得られない。

Te原料を融点より $1\sim 2^{\circ}\text{C}$ 高温に保った後、引上げ軸を回転させながら徐

々に下して原料融液中に浸す。この時の回転速度は20r. p. m. 下降速度は0.3mm/min程度である。原料融液中に種結晶を1~2mm程度没した後、下降を停止し、2~3分間放置して原料融液と種結晶をよくなじませる。その後、1cm/hr程度の速度で引きあげはじめる。この時、融液の温度を上下させて、成長する結晶の径の大きさを調節する。ただし、先に確認した結晶析出温度よりも低温にしてはならない。また、種結晶と引上げられた結晶との接続部にてできる結晶不整をとり除くため、引上げの初期に融液の温度を少しあげて、いったん結晶の径を細めてやった後に徐々に太らせてゆく。こうすると、この細められた部分で結晶不整が除去されて、その後良好な単結晶が得られる。成長する結晶を太らせるには、原料融液の温度を徐々に下げてやれば良い。

なお、Te原料を融解させたとき、液面に不純物等が浮いている場合があるが、これが酸化物であれば、水素ガスを多量に流すことにより除去できる。酸化物以外の時でも、それが少量であれば、融解状態で長時間放置すると蒸発してしまう。いずれにしても、不純物が浮いた状態で引上げを行なうと、結晶性が乱れる場合が多い。また、Teは融点付近の蒸気圧が 3×10^{-4} mmHgであり、蒸発がはげしくおこり、Te蒸気が炉壁に凝縮付着して壁を曇らせ、内部の観測を困難にする。付着したTeが多くない時は、投光器を用いて内部を照して炉内の観測をつづけることができるが、6~8時間もすると投光器で照らしても内部の観測ができないくらい曇る。このため、引上げ時間が制限され、得られる結晶の大きさも制限される。

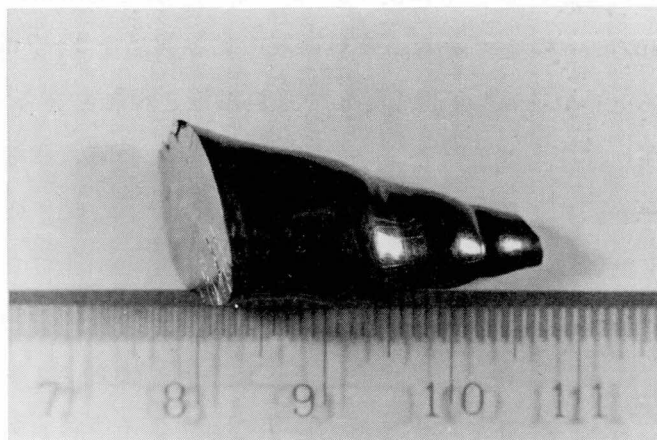
図2.6には、以上のようにして引き上げたTe単結晶を示す。

2.2.4. 単結晶の成長条件とその検討

結晶性等に関する総括的な考察は後にすることにして、ここでは回転引上げ法によるTe単結晶の成長条件について簡単な検討を行なう。

まず、引上げ速度は、可能なかぎり低速の一定速度が望ましい。しかしながら、上述のようにTe蒸気が炉壁に凝縮付着することにより引上げ時間は制限をうけるので、所要の大きさの単結晶を得るには、両者を勘案して引上げ

速度を決定しなければならぬ。筆者の場合、1 cm/hr 程度の引上げ速度で行なった場合が多いが、3 cm/hr 程度以上の速度にすると、種結晶と無関係に Z 軸方向に成長する場合が



多く、あまり良好な結果は得られなかった。 図 2.6. 回転引上げ法で作製した Te 単結晶

結晶の回転は、原料融液の温度分布および濃度分布を一様に保つ上で必要であるばかりでなく、Te 単結晶の結合力の異方性に由来する結晶の異方的成長の影響を除去し、できるかぎり一樣な太さの単結晶を作製するためにも必要である。ただし、回転速度が速すぎると、結晶性に悪影響をおよぼす。これは、結晶成長面の固-液界面で液体分子が固体(結晶)表面に規則的に配列するのを乱すからであると考えられる。また、回転速度が遅すぎると、結晶が異方的に成長し、回転にともないつぼの壁に接触したりして、引上げを続行することが不可能になる。筆者の場合、20 r. p. m. 前後が最良であった。

引き上げられる結晶の外形は、できるかぎりなめらかに変化していることが望ましい。引上げの途中で引上げ速度を変えたり、冷却速度の急激な変化によって結晶外形が急激に変化すると、その部分から結晶粒界が生じたりして良好な単結晶が得られない場合が多い。引き上げ方向は、Z 軸方向と Y 軸方向について行なった。Te は異方性が強く、Z 軸方向の結合力は共有結合的であるが、Z 軸垂直方向は van der Waals 力型の結合力で結びつけられている。このため、Z 軸方向の活性度が高く、この点では Z 軸垂直方向より

も、Z軸方向に結晶を成長させた方が有利である。しかしながら、実際にZ軸方向に成長させた場合、得られた結晶は、(10 $\bar{1}$ 0)面(Y面)がZ軸のまわりに微小角回転した結晶の集合体的な結晶となり、Z軸方向の結晶性は良いが、それと垂直方向の結晶性はあまり良くない。これは、上述の結合力の異方性に由来すると考えられる。すなわち、結晶をZ軸方向に成長させると、固一液界面付近の液体分子は、固体表面の分子から強い影響を受け、それに制約されてZ軸方向には規則的に配列するが、Z軸垂直方向の影響はあまり強くないので、この方向の原子配列は完全に規則正しくならないためと考えられる。一方、Z軸垂直方向に成長させると成長速度は遅くなるが、結晶成長過程で、Z軸方向にのびる原子鎖と結晶面との間の結合が修正されて、規則正しく配列するものと思われる。事実、Y軸方向に成長させた場合、他の条件を整えば、良好な単結晶が得られた。

2.3 変形 Bridgman 法による Se-Te 合金単結晶の作製 - I

本節では、回転引上げ法によって作製したTe単結晶を種結晶として、その上に純粋 Se および Se-Te 合金単結晶を変形 Bridgman 法で作製したので、以下に報告する。

2.3.1. 原料

Te は前節と同じものを同様に処理して使用する。Se は、三菱金属または、半井化学から購入した純度 99.999 % の Se を使用した。この Se 原料の化学分析表を表 2.2 に示す。Se 原料に含まれている不純ガスを除去するために、ガス出しを行なった。ガス出しは、まず 20mmφ 程度のバイレックス管の一端を封じて作製したアンプルを、重クロム酸の硫酸飽和溶液で 5~6 時間洗浄し、内壁に付着

表 2.2. Se 原料の化学分析表

Se	99.999 %
Cu	0.0000
Pb	0.0002
Sb	0.0000
Te	0.0000
Fe	0.0000
S	0.0000
As	0.0000
灰分	0.0005

した有機物等の汚れをとった後、無イオン水で十分に洗浄する。これをよく乾燥させた後、油回転ポンプで 10^{-3} mmHgの真空度に保ち、 500°C 前後でアンプルを空焼きする。このように処理したアンプルにSe原料を入れ、再び 10^{-3} mmHgの真空度に保ちながら加熱溶解し、泡立ちがとまるまでガス出しを行なう。なお、Se蒸気は有毒であるから、ガス出しの際、ドライアイスおよび液体窒素でトラップをしておかなければならない(図2.7)。このようにしてガス出しを行なったSeを原料として使用した。

Se-Te合金原料の作製は以下のようにして行なう。まず、上述のように処理を行なったSe原料、Te原料を所要の組成になるように秤量し、パイレックス管で作製したアンプルに入れ 10^{-3} mmHg程度の真空度に保ちながら封じきる。アンプルはあらかじめ上述の如く洗浄、ガス出しをしておく。このようにして準備したアンプルを、Teの融点 453°C 以上、パイレックスの軟化点 550°C 以下の温度の電気炉中に入れ、よく攪拌しながら数日間放置した

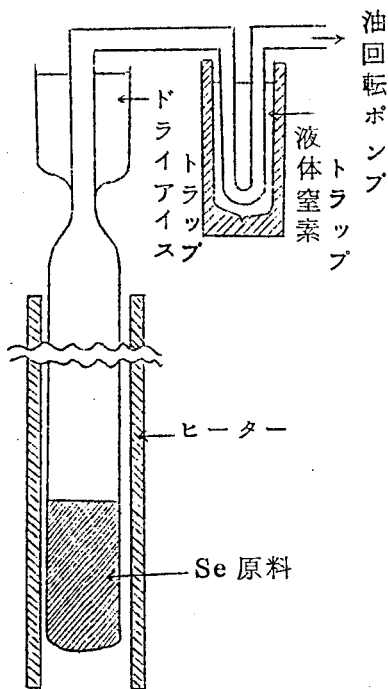


図2.7 Se原料ガス出し装置

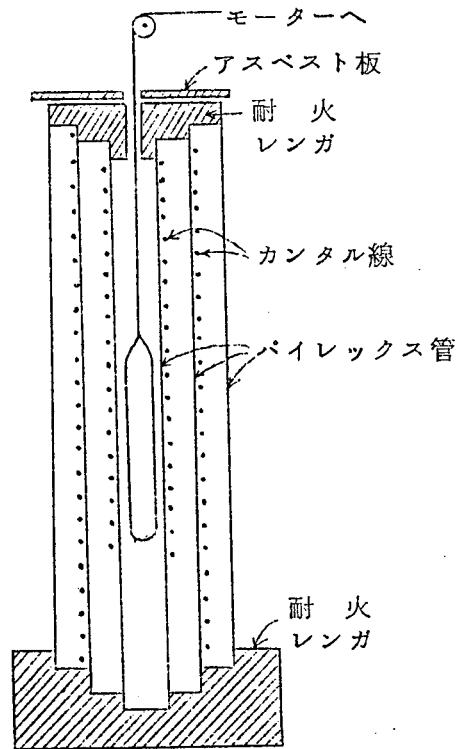


図2.8 透視型電気炉

後、急冷する。こうして作製した Se-Te 合金を原料として使用する。

2.3.2. 結晶作製用電気炉

結晶作製用電気炉は、次の2種類を使用した。1つは、透視型とでもいべきもので、その構造を図 2.8 に示す。炉の中心に発熱体としてカンタル線を巻いたパイレックス管があり、その外側に同心のパイレックス管で作製したもう一つのヒーターがある。これらのヒーターの外側を、さらに同心のパイレックス管で囲い風防とする。炉心管および風防の上端と下端は、アスベスト板、アスベスト糸、耐火レンガで遮蔽する。この種の炉は、結晶成長状態を外から観察できる利点を持っているが、外気温の影響を受けやすく、また高温に使用できない。したがって、もっぱら Se 含有量の多い合金単結晶作製用に使用する。

もう1つの電気炉は、図 2.9 に示す構造のものである。まず、アルミナ炉

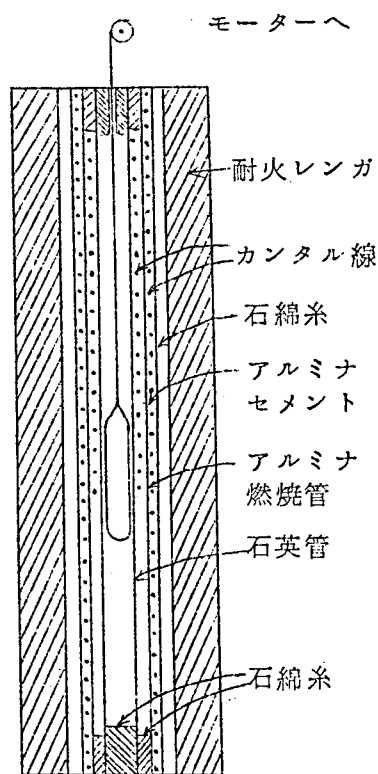


図 2.9 密閉型電気炉

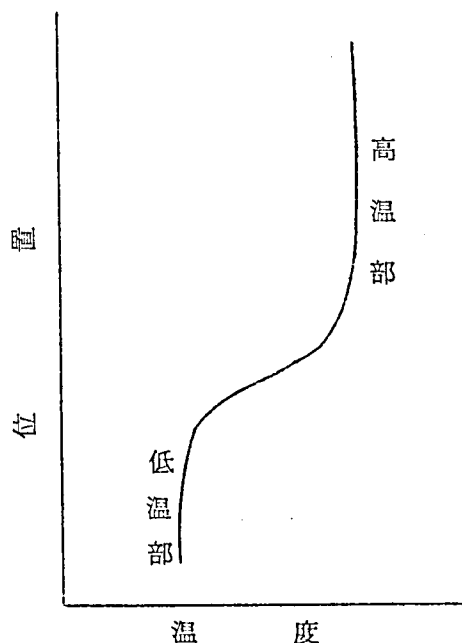


図 2.10 温度分布

心管にカンタル線を巻きつけ、そのカンタル線を覆うようにアルミナセメントをぬる。その上に石綿糸を巻きつけ、その外側を耐火レンガで覆う。このようにして作製した電気炉の炉心管の内部に、さらに石英にカンタル線を巻きつけたヒーターを挿入する。この種の電気炉は、堅固で高温に使用でき、外気の温度の影響もうけにくい、外からの観察ができない欠点がある。

上記、いずれの構造の電気炉であっても、温度分布は図2.10.のようになるように作製した。

2.3.3. 変形 Bridgman 法 - I による単結晶の作製

内径8~15mmφのバイレックス管の一端を封じて結晶作製用アンブルを作る。アンブルの底部は、Te単結晶基板が安定におさまるように成形する。使用するバイレックス管の径は、Te単結晶基板の断面の径によってきまる。作製したアンブルは既述のように洗浄、空焼きをする。次に、回転引上げ法で作製したTe単結晶を(10 $\bar{1}$ 0)面のへき開を利用して薄板状に切り出し、表面の汚れ、不純物等をとりのぞくため、既述のTe原料と同様の化学処理を行なう。こうして準備したTe単結晶基板を、結晶作製用アンブルの底部へ(10 $\bar{1}$ 0)面が水平になるように入れ、この上にSe、あるいはSe-Te合金の原料を入れて、油回転ポンプで10⁻³ mmHg程度の真空度に保ちながら封じ切る。図2.11.はできあがった結晶作製用アンブルの概略図である。

このようにして作製したアンブルを、図2.10.のような温度分布をもつBridgman型の電気炉の高温部に挿入し加熱する。高温部の温度は、原料Se、あるいはSe-Te合金の融点よりも20~30℃高温に保ち、低温部は融点よりも30~40℃低く保つ。このようにすると、熔融したSe、Se-Te

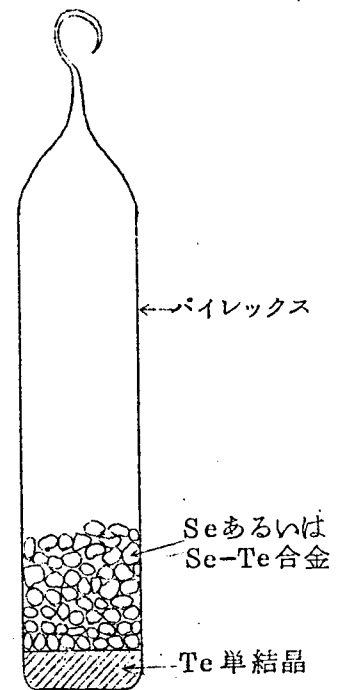
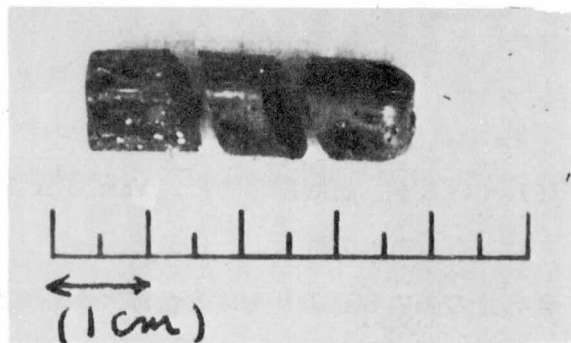


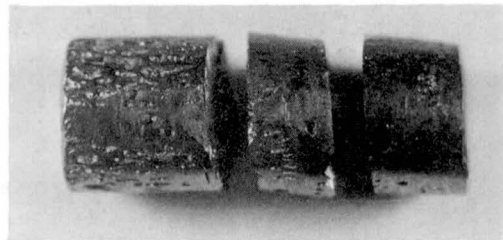
図2.11 結晶作製用アンブル

合金は、Te 単結晶との接触面を通してTe中へ拡散してゆき、接触面の近傍でTe との合金を作る。この時の合金の組成は、熱平衡状態では周囲の温度によってきまる(図 1.2)。このような状態で、アンプルを数日間高温部に保持して Se, Se-Te合金と Te単結晶基板とをなじませた後、アンプルを低速回転モーターで温度傾斜部を 1mm~30mm/day の速度で降下させる。この時、温度傾斜は 10~20°C/cm程度である。このようにすると、Te 単結晶基板上に Se, あるいは, Se-Te 合金単結晶が成長する。筆者らは、この方法で 15mmφ, 長さ 30mm程度の

Te 約 30%以下の Se-Te (Se を含む) 単結晶を作製することができた。図 2.12. には、得られた Se 単結晶, $Se_{25}Te_{15}$ 単結晶を示す。単結晶は $(10\bar{1}0)$ 面にそってへき開してある。なお、これら単結晶は良質である程 $(10\bar{1}0)$ 面にそってへき開しやすいので、アンプルから単結晶をとり出す際に、ショックを与えないように、パイレットスをフッ酸でとかしてとり出さねばならない。



(a)



(b)

図 2.12. 変形 Bridgman 法-I により作製した Se 単結晶(a)と $Se_{85}Te_{15}$ 単結晶(b)

2.3.4. 単結晶の成長条件とその検討

結晶成長に関する総括的な検討、および作製した結晶の評価、解析については、後でまとめて議論することにして、本節では、Te単結晶基板上へのSe-Te合金単結晶の成長条件を述べ、簡単な検討を行なう。

①結晶の成長方向について

本節で述べた方法で単結晶を作製するには、Teの $(10\bar{1}0)$ 面上に成長させる方が結果は良好である。もちろん、 (0001) 面上に成長させることもできるが、 $(10\bar{1}0)$ 面上に成長させたほうが良質の単結晶を得る確率のはるかに高い。しかも、本節の方法で単結晶作製に成功し得たTe約30%以下の合金は、 $1\text{mm}\sim 30\text{mm/day}$ の成長速度の範囲内では、Z軸方向よりもY軸方向に成長しやすい。これらの現象は、Se含有量の多い合金が融液状態で高分子的な鎖状分子を形成していることと関連があると思われる。

Teと同様に、Se-Te合金でも、鎖内結合は共有結合的で強い結合力で結ばれているが、鎖間結合力は、van der Waals力的で非常に弱い。しかも、この結合力の異方性は、一般的に言って、Se含有量の多い合金の方が、Te含有量の多い合金よりもはるかに大きい(第5章)。このため、Se含有量の多い合金は、熔融状態でも、Z軸方向に連なった高分子的な鎖状分子を形成していると考えられる。実際、2.1節で述べたように、Seでは、 230°C でこの鎖状分子は、平均 7×10^3 個のSe原子によって形成されている⁽¹⁴⁾。今、結晶を (0001) 面上、すなわちZ軸方向に成長させると、この高分子的な鎖状分子を、図2.13(a)のように鎖の長さ方向に規則正しく配列させなければならぬ。これは、力学的に不安定で、鎖状分子の傾きによる転位やZ軸を中心とした鎖状分子の回転による転位も入りやすく、良質の単結晶は得がたい。そればかりか、このような方向性をもたせること自体が容易ではなく、したがって、この方向には単結晶が成長しにくい。実際、Z軸方向に成長させた場合には、種結晶よりも結晶性が悪い場合が多く、 $(10\bar{1}0)$ 面がZ軸を中心として回転して生じた結晶粒界が生じやすい。これに対して、 $(10\bar{1}0)$

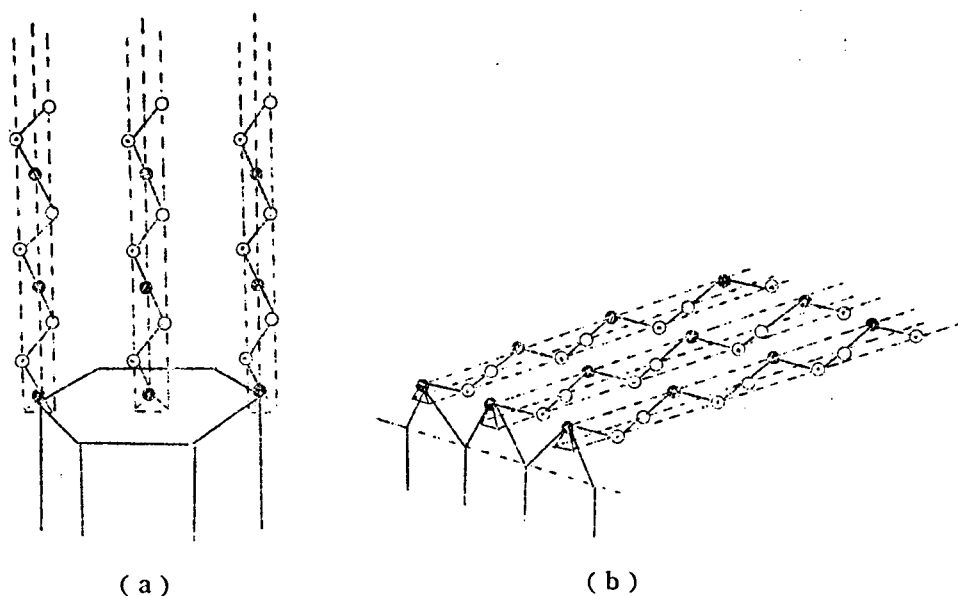


図 2.13. 結晶成長方向と鎖状分子

面上に成長させる場合には，図 2.13 (b) のように鎖状分子を規則的に配列させれば良いのであるから，この方がはるかに容易である。さらに，Z 軸のまわりの回転も含まずに規則的に配列した方が，力学的にも安定であると考えられる。しかも，この場合，すでに結晶化した $(10\bar{1}0)$ 面上に欠陥があっても，これが大きくないならば，長い鎖状分子がそれを覆うように成長することになり，欠陥も入りにくくなる。このことは，種結晶に用いた Te よりも，その上に成長した Se-Te 合金が，しばしば良質であったことから推測される。

なお，Te が 30% をこすあたりから，成長方向に関する上述の特徴は顕著でなくなり，Z 軸方向に成長しやすい傾向を示しはじめる。そして，Te が 50% 前後になると，明らかに Z 軸方向に成長しやすくなる。これは，鎖状分子の高分子性が小さくなり，結合力の差異が効いてくるためと思われる。

② 組成および温度について。

本節の方法では、Teが約30%までは、種結晶に用いたTe単結晶の方向性に一致した合金単結晶を作製することができたが、Te組成が、それ以上になると不確定要素に左右され、双晶になったり多結晶になったりして、良質の単結晶を得ることが困難になる。そして、Te組成が40%を越すあたりから、全く種結晶に無関係な方向に成長し、良質の単結晶は得られない。そして、後に述べるが(第3章)、偏析の傾向も顕著になってくる。

また、Te組成が30%以下の場合でも、高温部の温度が約300°C以上となると、単結晶作製が困難になる。たとえば、純粋Seを作製する場合、高温部の温度は、240°C~280°Cが最適で、300°C以上になると、双晶になったり多結晶になる場合が多い。これらの原因は次のように考えられる。

図1.2.のように、SeとTeは任意の割合で合金を作るが、Te組成が増すと、Se-Te合金融液中での鎖状分子長が短くなると考えられる。このことは、Te組成の増大とともに粘性が低下することにより裏づけられる^{33, 38)}(図2.14)。そのうえ、Te組成が増すとともに融点が高くなるため、高温部の温度を高めなければならないが、温度上昇によっても鎖状分子長は短くなる¹⁴⁾。この両方(Se-Te合金の場合)あるいは後者(純粋Seの場合)の効果のため、融液中の鎖状分子はもはや高分子的ではなくなる。このため、融液中の分子の活性、反応性が高くなり、その移動は容易となり、したがって、Te単結晶基板への拡散も容易になる。その結果、熱平衡状態では、Te単結晶

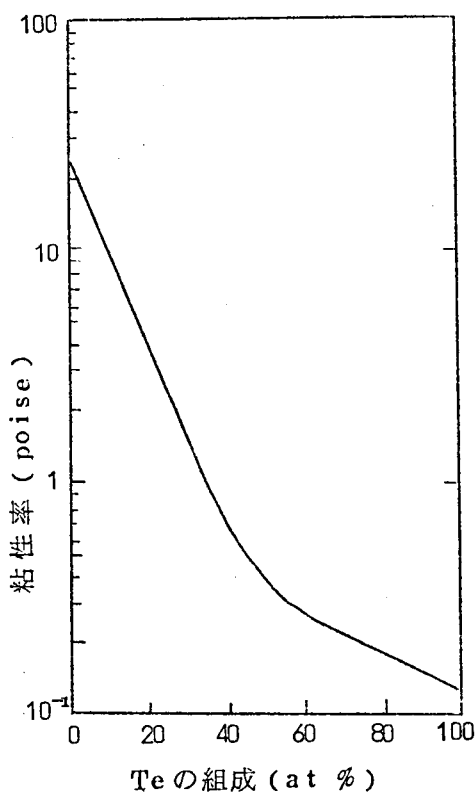


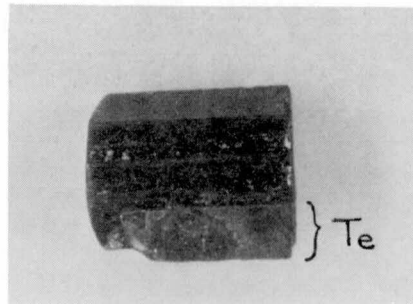
図2.14. Te組成とSe-Te合金の粘性

基板は、固一液界面近傍のみならず 基板全体にわたって周囲の温度によってきまる組成の合金となり、種結晶全体が融けるか、または、熔融に近い状態になる。こうして、Te 単結晶基板は、種結晶としての役割を十分はたさなくなり、そのため、種結晶の影響をあまりうけないか、または、全く種結晶とは無関係に結晶成長がおこる。因みに、図 2.15 には、高温部 260°C および 300°C で Se 単結晶を作製した後の Te 単結晶基板付近の研磨面を示すが、図 2.15(b) の場合は境界が確認できない。前者は良好な単結晶に、後者は双晶になった場合である。なお、第 3 章 5 節を参照されたい。

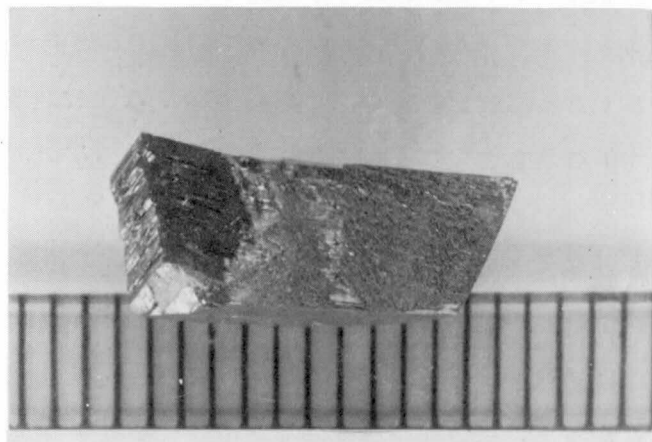
また、Te 組成 10~20% の合金単結晶の作製が最も容易であり、この組成の合金は単純 Bridgman 法によっても Y 軸方向に成長し、良質の単結晶作製が可能であった。これは、適度に高分子的であるために、既

述のように(2,3,4, ①), Y 軸方向に成長し、良質の単結晶となる条件を保持しながら、適度に高分子的ではなくなるために、粘性が下がり、結晶成長しやすくなるためと思われる。

また、偏析の問題も、結局は、高分子的でなくなった融液中の Se-



(a) 高温部 260°C の場合



(b) 高温部 300°C の場合

図 2.15. Te 種結晶基板付近のへき開面

Te 合金分子の移動が容易になったことに起因している。そして、偏析が顕著になったこと自体、単原子的分子になっている証拠でもある。なぜなら、高分子的であるかぎり、分子として移動するのであるから、偏析があったとしても、組成にはほとんど影響しないし、また、そのような分子の移動自身、粘性のため困難だからである。したがって、Se 含有量の多い合金において、偏析があまり問題にならないのも、その鎖状分子構造に由来する。

③ 結晶成長速度について

結晶成長速度は遅い程良質の単結晶が得られるが、それには装置的な限界や、所要の大きさの結晶を得るための時間的制約もある。筆者の場合、1mm/day 以上の成長速度で作製した。純粹 Se 単結晶の場合、10mm/day 以下の成長速度では良好な結果が得られたが、30mm/day 以上程度になると、大きな良質の単結晶を得るのは困難である。以上から、本節の作製方法における Se 単結晶の成長速度は、 10^{-5} cm/sec 程度であることがわかる。これは、kozrev の場合⁸⁾ の約 10^2 倍となっている。

Te 組成が増すと成長速度は大きくすることができる。しかし、Te 組成が約 20% をこすと、良質の単結晶を得るには、成長速度を遅くした方が無難である。そうしないと、Z 軸方向に成長する傾向が出てきたりして、結晶性が悪くなる場合が多い。Te 組成 20% 前後では、50mm/day でも良質の大きな単結晶を得ることができた。

④ アンブルの径について

結晶作製用アンブルの内径は 5mm 以上のものを使用した。アンブルの内径が 15mm ϕ 以下の場合には良好な結果を得たが、それ以上になると、しばしば多結晶になった。これは、径方向に温度傾斜ができるためと思われる。したがって、径方向の温度分布が平坦であるような状態を実現すれば、もっと太い単結晶作製が可能であろう。とはいうものの、径が大きくなれば、融液中の熱伝導の問題や、適当な温度分布をもった径の大きな電気炉作製技術の問題が生じ、その方から現実の結晶作製に制限が入ってくる。

2.4 変形 Bridgman 法による Se-Te 合金単結晶の作製 - II

2.4.1. 序

前節で述べた方法では、Te 組成が約 30% 以上の合金単結晶作製はきわめて困難であった。その主要な原因は、次の二点である。

① Te 組成が増すと融点が上昇し、高温部の温度を高くしなければならない。高温部の温度が高くなると、Te 種結晶全体がその温度できまる組成の合金となり融けるか、または、溶融に近い状態になり、種結晶としての役割を十分にはたさないこと。

② 結晶成長しやすい方向が Y 軸方向からずれ Z 軸方向に近づくこと。このため、Y 軸方向に結晶を成長させることが困難であること。

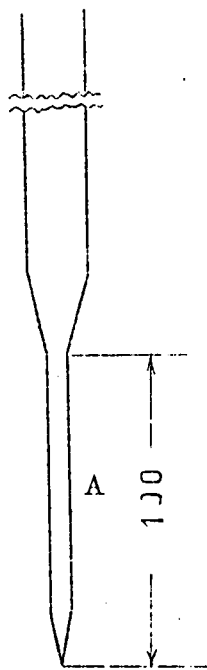
①の困難は長い種結晶を使い、その種結晶の下部を適当に低温（たとえば、Se の融点 220°C 付近）にすれば解決できる。この種結晶として、Te 単結晶を用いることもできるが、筆者は Te 組成が 10~20% の合金が非常に容易に良質の単結晶になることに着目した。この範囲の合金は、種結晶を用いなくても、単純 Bridgman 法で単結晶を作製することができ、しかも、その成長面は、Y 面か、あるいは、Y 面からやや傾斜したものになりやすい。筆者は、これを利用して①の困難を解決した。種結晶がその役割を十分にはたすならば、②の問題は基本的には成長速度の問題と考えられる。すなわち、成長速度を十分遅くしてやれば、種結晶の方向性と一致した合金単結晶が成長すると考えられる。筆者は以上の見解にたって、前節の Se-Te 合金単結晶作製法の改良を行ない、少なくとも、Te 組成約 45% 以下の良質の合金単結晶を作製することができたので以下に報告する。

2.4.2. 変形 Bridgman 法 - II による単結晶の作製

原料および電気炉は、前節と同じものを使用した。石英管で

図 2.16 のようなアンプルを作製し、王水と無イオン水で

図 2.16 結晶作製用
アンプル



洗浄後、 10^{-3} mmHg、約 800°C で空焼きをする。このアンプルのAの部分に、Te組成が約20%のSe-Te合金原料を入れ、 10^{-3} mmHgの真空度で封じ切る。次に、アンプルを図2.10のような温度分布を持つ電気炉の高温部へ挿入し、原料を熔融した後、30mm/day程度の速度で降下させる。この時、高温部は 300°C 前後、低温部は 200°C 前後にする。こうすると、先端より、凝固して、単純Bridgman法により結晶が成長する。先端の方は単結晶にならず多結晶であるが、アンプルのAの部分が細くて十分に長ければ、成長するうちに方向性がそろい、結晶の上部では良質の単結晶になることが多い。このようにして、Te組成が約20%の単結晶を作製した後、アンプルを炉からとり出し、アンプルの上端を切断して所要の組成のSe-Te合金原料を入れ、再び 10^{-3} mmHg程度の真空度で封じ切る。なお、アンプルをバイレックス管で作製せず石英管を使用しているのは、アンプルを炉からとり出した際、室温付近まで冷却されると、合金の体積変化がおこり、この時、バイレックス管であると割れることが多いからである。

さて、所要のSe-Te合金原料を封入したアンプルを、図2.10のような温度分布の電気炉中へ再び挿入する。高温部はSe-Te合金原料の融点より $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 高温で、低温部は $200\sim 220^{\circ}\text{C}$ 程度とする。この際、Te組成が20%の合金単結晶が種結晶の役割を果たすが、この単結晶の大部分が低温部にあるようにするため、アンプルのテーバー部の下端あたりがこの合金の融点になるようにアンプルの位置を調整し、数日間放置する。その後、低速でアンプルを降下させると、前節と同様の原理で、所要のSe-Te合金単結晶が成長する。このようにして、筆者は、Te組成が約45%以下の合金単結晶を作製した。図2.17には、その1例を示す。

2.4.3. 単結晶成長条件とその検討

①成長方向および成長速度

成長方向は、Y軸、あるいは、それが少々傾斜した方向が良く、成長速度は組成により若干差異があるが、10mm/day程度以下が望ましい。成長速度

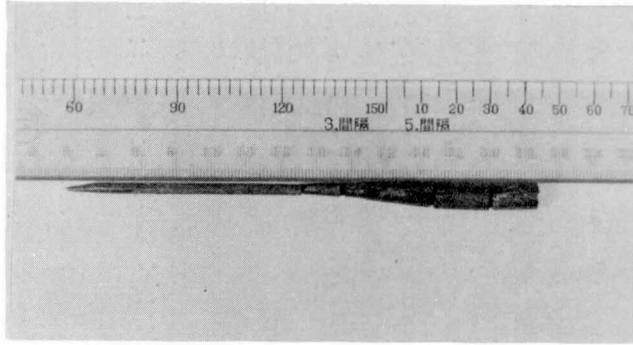


図 2.17 変形 Bridgman 法 - II で作製した Se - Te 合金単結晶 (Te 組成約 40%)

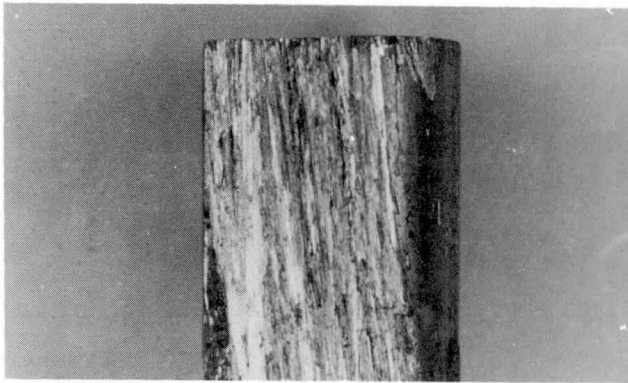


図 2.18 Z 軸方向に成長した Se - Te 合金

が大きすぎると、種結晶と無関係に Z 軸方向に成長する傾向が強くなる。Z 軸方向に成長した場合、Z 軸のまわりの回転によってできた結晶粒界が多数存在し、 $(10\bar{1}0)$ 面がはっきりと定まらない (図 2.18)。

② 温度について

高温部は合金の融点より $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 高く保ち、低温部は種結晶がとけない $200 \sim 220^\circ\text{C}$ 位が適当である。温度傾斜は、一般的に言って大きい方がよい。筆者の場合、約 $50^\circ\text{C}/\text{cm}$ まで温度傾斜をつけることができた。ま

た、結晶の径方向の温度分布は可能なかぎり平坦にすることが望ましい。径方向の温度分布が大きいと、その影響で図2.19.のように円錐状にZ軸が成長する傾向があり、単結晶作製は困難となる。このため、炉心管の径が一定ならば、結晶作製用アンプルの径を小さくする等の工夫をして、成長面の温度分布を平坦にした方がよい。

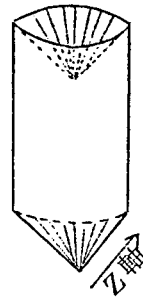


図2.19

③組成について

Te 組成が約45%以下の時は、成長速度、温度分布等が適切であれば、合金単結晶を得ることができたが、それ以上のTe組成の合金は、1mm/day以上の成長速度においては、種結晶とは無関係にZ軸方向に成長し良質の単結晶は得られなかった。これは、種結晶の融点と、成長させるべき合金の凝固点の差が大きくなりすぎるため、種結晶が融けているのに、それよりも高温側(上方)で、合金融液は凝固点以下になり、種結晶の影響を受けずに凝固がおこるためと考えられる。これは、種結晶の融点が成長させるべき合金の凝固点よりも低いことに根本的原因がある。したがって、たとえば、長いTe単結晶を種結晶に用いることにより単結晶作製は可能になるが、この作製法では偏析も比較的大きい(2%/cm程度)という問題等もあるので、Te組成約45%以上の合金は、次節で述べるゾーン・メルティング法で作製した。

2.5 ゾーン・メルティング法によるSe-Te合金単結晶の作製

2.5.1. 序

Bridgman法による結晶作製では、原料融液の体積が時間とともに減少する。このため、不純物濃度が問題になる場合や、合金結晶作製の場合には、不純物あるいは組成が不均一になりやすい。これをさけるには、結晶成長過程で、原料融液の体積を常に一定にすれば良い。このための一方法として、ゾーン・メルティング法がある。既述のように、Se-Te合金は、Bridgman法で作製した場合、Te組成が30%程度から偏析による組成変化が顕著にな

り、45%程度では組成変化は2%/cm程度になる。筆者は、偏析によるSe-Te合金の組成変化を軽減するため、ゾーン・メルティング法でSe-Te合金単結晶を作製したので、以下に報告する。なお、ゾーン・メルティング法では、高温になる領域が狭いので、種結晶融解の問題にとっても有利である。

2.5.2. ゾーン・メルティング法による単結晶の作製

Se-Te合金原料は既述のものを使用する。ゾーン・メルティング用の電気炉の構造を図2.20に示す。電気炉作製法は図2.9のものと同じであるが、炉は横型にし、アルミナ炉心管の内部に石英炉心管を入れ、これに1cmの長さのゾーンヒーターをとりつけている。この炉の典型的な温度分布を図2.20に示す。ゾーンヒーターによる高温部Bは、Se-Te合金原料の融点より20~30°C高温であり、平坦部Aは200°C前後、平坦部Cは300°C前後とする。このようにすると、高温部Bのみで合金原料は融けるので、結晶成長開始時と終了時をのぞいて原料融液の体積が一定になり、組成が均一になるこ

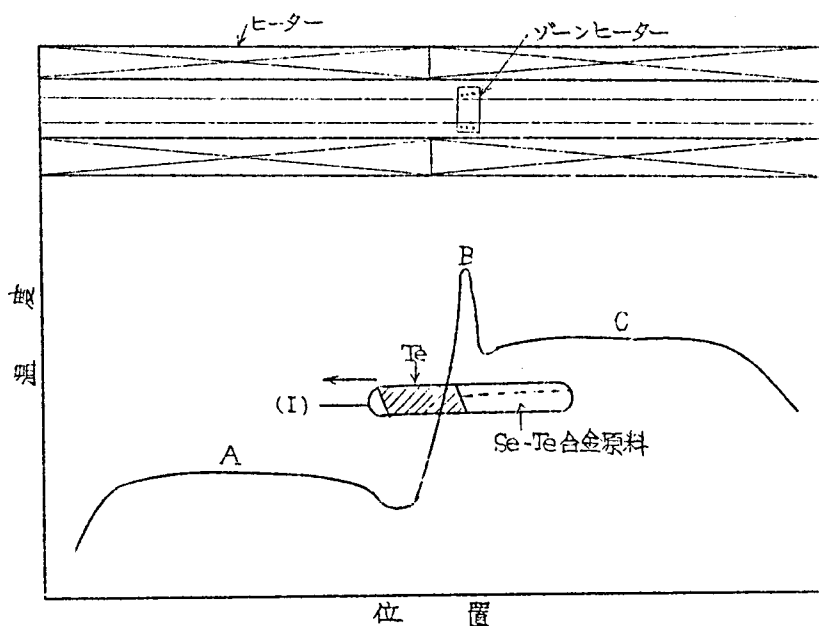


図2.20 ゾーンメルティング法用電気炉と温度分布

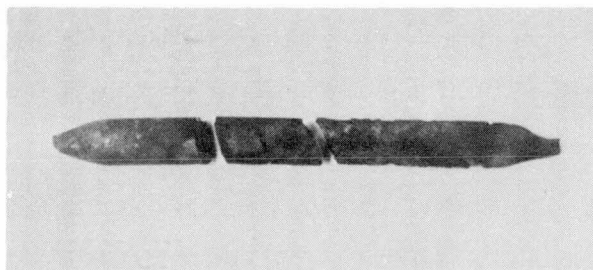
とが期待される。このような温度分布をした炉中の(1)の位置に、Te種結晶とSe-Te合金原料を封入したアンプルを挿入する。Te種結晶はとけないように適度の長さのものを使用する。Se-Te合金原料は、あらかじめ溶融固化しておく。このアンプルを矢印の方向に適当な速度で移動させると、Te単結晶と同じ方向性を持ったSe-Te合金単結晶が成長する。図2.21には作製した単結晶の1例を示す。


2.5.3. 単結晶の成長条件とその検討

①成長方向

Te組成が50%以上になると、明らかにZ軸方向に成長しやすくなる。

しかし、Z軸方向に成長させた場合、 $(10\bar{1}0)$ 面



のZ軸のまわりの回転に  2.21. ゾーンメルティング法で作製したSe-Te合金単結晶

よる結晶粒界ができて良い単結晶は得られない。したがって、Y軸方向に成長させることが、良い単結晶を得る1つの条件である。ただし、Teが45~75%のSe-Te合金は、Y軸方向に成長させても、 $(10\bar{1}0)$ 面がZ軸のまわりに微小角回転してできた結晶粒の集合となり、 $(10\bar{1}0)$ 面がX軸方向にわずかに波打っている。しかし、Z軸方向に成長させた場合よりもはるかに結晶性は良い。

②成長速度

成長速度を速くすると、Te種結晶と無関係に、Z軸方向に成長し、良質の単結晶にはならない。したがって、成長速度は遅い方がよい。Te組成が45~75%の合金は、5mm/day程度以下にしないとZ軸方向に成長してしまいが、Te組成が約80%以上になると、成長速度を大きくすることができ20mm/dayの成長速度でも良質の単結晶が得られる。これは、結合力の異方向性が減少してきたためと思われる。

③組成について

この方法では、Te組成が40%以上の合金単結晶を作製することができた。一つの単結晶内の組成は、結晶の両端部を除いて、中央部ではほぼ均一であった。筆者は、この方法で、長さ20mm程度の組成の均一な合金単結晶を得ることができた。組成の問題は、3章で詳述する。

2.6 変形気相法による高純度Se単結晶の作製

2.6.1. 序

2.1節で述べたように、Se単結晶は気相成長法でも作製できる。しかし、単純な気相成長法は、i)結晶が小さい、ii)結晶性がわるい、iii)結晶成長方向が制御しにくい等の欠点を持っている。一方、2.3節で述べた作製法は、上記欠点を改善してはいるものの、作製法からして、数百P.P.M.のTeを不純物として含んでいる。このTe不純物は、構造敏感な性質に対しては、大きな影響を持つ可能性もある。そこで、できるかぎり純粋で、しかも結晶性の良い大きなSe単結晶が要求される。筆者は、このため様々な試みを行なったが、2.3節で作製したSe単結晶を使って、気相から、高純度(Te 1P.P.M.以下)のSe単結晶を成長させることに成功したので、以下に報告する。

2.6.2. 変形気相法による高純度Se単結晶の作製

原料は既述のものを使う。パイレックス管でアンブルを作製し、既述のように浄化する。このアンブルにSe種結晶および原料を入れ、 10^{-3} mmHgの真空度で封じ切る(図2.22)。Se種結晶は2.3節の方法で作製したもので、数百P.P.M.のTeを含んでいる。この種結晶は(10 $\bar{1}0$)面にそってへき開し、#4000までの研磨粉で成形した後、約180°Cで数日間焼純してあり、アンブル中には、(10 $\bar{1}0$)面が水平になるように封入してある。こ

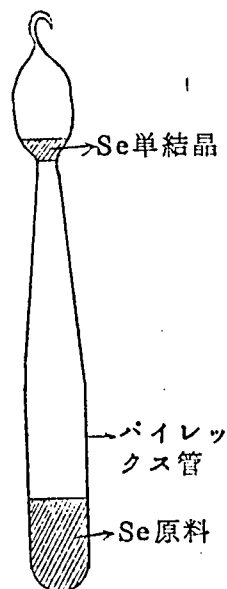


図2.22 結晶作製用アンブル

のアンブルを図2.23のような温度分布をした電気炉中へ挿入し、Se種結晶が最高温度部へくるように設置する。この時、種結晶がとけないように、最高温度部は180~200℃程度に設定しておく。電気炉は図2.8の構造のものを転用し、中心部のヒーターのみ上下を逆転させて使用する。このようにして、種結晶周辺に付着したSe小粉等を除去した後、アンブルを図2.23の(1)の位置に設置し、温度を徐々に上げて、高温部の温度が240~250℃、種結晶の下端部の温度が180~210℃になるように調節する。こうして、数日放置して、単結晶が成長しはじめた

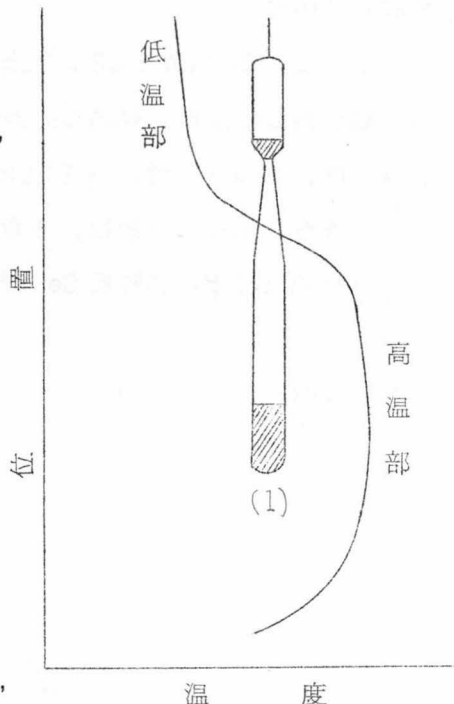


図2.23. 温度分布

の確認した後、アンブルを低速で上方へ移動させる。このようにすると、種結晶部の温度が適当であれば、種結晶の方向性に一致したSe単結晶が成長する。この際、Teは種結晶に含まれているもの以外は、他から供給されないから、Se単結晶の純度は飛躍的にあがる。

図2.24には、こうして作製したSe単結晶の1例を示す。

2.6.3. 単結晶の成長条件とその検討

(0001)面上に成長させることも試みたが、種結晶と無関係に針状結晶が成長した。(10 $\bar{1}$ 0)

面上に塊状結晶を成長させるには、成長面付近の温度が190~

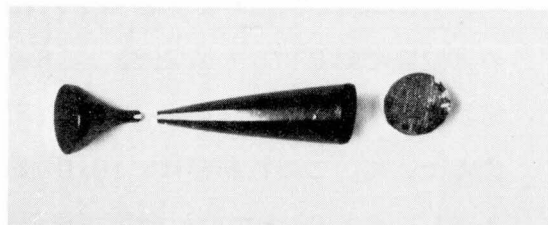


図2.24. 変形気相法によって作製した高純度Se単結晶

~205°C 程度が適当であった。それよりも低いと種結晶と無関係に針状結晶が成長して、良質の大きな単結晶は得られない。温度傾斜が小さすぎて原料 Se と種結晶付近の温度差があまりないと、結晶はほとんど成長しない。この温度差は、少なくとも 30~40°C は必要である。

アンプル移動速度が速すぎると結晶成長が追いつかず、大きな単結晶は得られない。筆者の場合、3mm/day 以下が適当であった。結晶の大きさは、5mmφ × 20mm 程度のもを作製することができたが、表 2.3 Se 単結晶の化学分析表

太さを 5mmφ 程度以上にすることはできなかった。これは、Se 蒸気の過飽和度と成長面の断面積によってきまるものと思われるが、その相関はつかめていない。表 2.3 には、作製した単結晶の化学分析結果を示す。

Te 濃度は 1 P.P.M. 以下であり、少なくとも、種結晶の $\frac{1}{100}$ 以下になっている。

2.7 結晶作製に関する考察

既に各節において作製方法ごとに簡単な検討を行な

Se	99.9999%
Cu	0.0000
Sb	0.0000
Pb	0.0001
Te	0.0000
Bi	0.0000
Fe	0.0000
S	0.0000
As	0.0000
Sn	0.0000

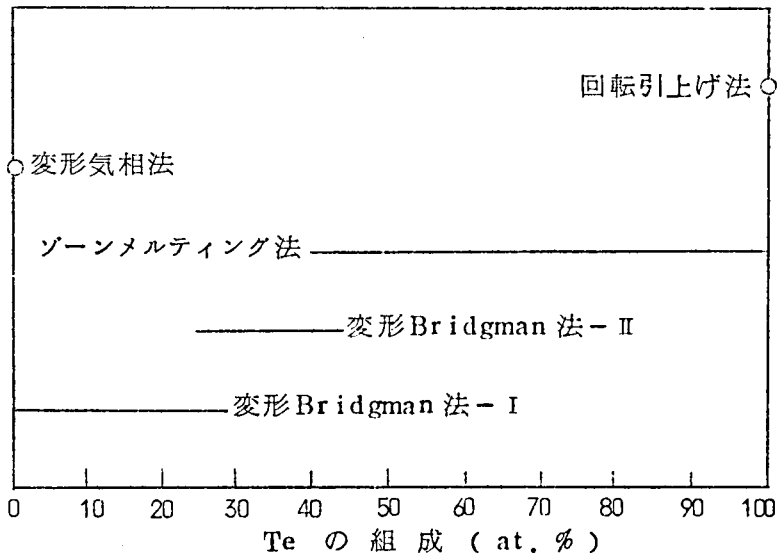


図 2.25 単結晶作製法と Se - Te 合金組成

ったが、本節では、全般にわたって、総括的な考察を行う。

2.7.1. 成長条件

結晶作製中に現象的に明らかになった事柄を列挙する。

①作製方法と合金単結晶組成

図 2.25 に、筆者が行なった作製方法と、作製した合金単結晶組成との関係を示す。ゾーン・メルティング法では、Te 組成が 40% 以上の合金の作製を行なったが、40% 以下の合金単結晶作製もこの方法で可能であろう。ただ、40% 以下の合金単結晶は、変形 Bridgman 法で既に作製していたので、敢えて試みなかった。同様のことが、変形気相法、回転引上げ法についても言える。これらの方法では、純粋 Se あるいは Te の作製を試みただけで、これらの方法で Se-Te 合金単結晶ができなかったということの意味しない。

②成長方向

結晶化しやすい方向と、良質の結晶性を与える成長方向とは、必ずしも一致しない。結晶化しやすい方向は、合金組成によって変わる。Te 組成が 30% 程度以下だと Y 軸方向に結晶成長しやすいが、Te 組成が 30% 程度以上から、Z 軸方向に成長しやすい傾向が強くなり、50% 前後から、完全に Z 軸方向に成長しやすくなる。これに対して、良い結晶性を与える成長方向は、例外なく Y 軸方向である。Z 軸方向に成長させると、結晶性があまり良くない。したがって、Z 軸方向に成長しやすい組成の合金単結晶を作製するには、Z 軸方向に成長するのをおさえ、いかにして Y 軸方向に成長させるかが中心の問題となる。ここで、種結晶の役割と、結晶成長速度とが決定的に重要になる。すなわち、種結晶を用いて成長方向を制御し、そのうえで、種結晶の方向性にしたがって結晶成長するように成長速度を制御してやらなければならない。

③種結晶

本章では、種結晶を用いた Se-Te 合金単結晶の作製法を中心にして述べた。しかし、Te 組成が 10~20% の合金は、種結晶を用いなくても、単純

Bridgman法でも単結晶作製が可能である。また、Te組成80%以上の合金を単純Bridgman法で作製した場合、Z軸方向に成長するが、それらの中には、かなり良質の単結晶になっているものもある。しかし、一般的に言えば、種結晶を用いたほうが単結晶作製が容易であり、良質の単結晶が得られる。

Te種結晶は、温度300°C程度以上でSeあるいはSe-Te合金融液と共存させると、種結晶全体が、Seとその温度できまる組成の合金を作るとけやすくなり、種結晶としての役割をはたさなくなる。このため、融点が280°C以上であるTe組成30%以上の合金を作製するには、種結晶がとけない工夫が必要である。これは、種結晶を長くすることにより解決できたが、ゾーンメルティング法により高温部を狭くすることも、ある程度有効である。

④成長速度

良質の単結晶を得るには、成長速度が重要な役割を演ずる。一般的に言って、成長速度を速くすると、Se含有量の多い合金では多結晶体となり、Teが30%程度以上の合金では、種結晶と無関係にZ軸方向に成長する傾向を示し、結晶性が悪くなる。良質の単結晶を得るための成長速度の上限界は、大ざっぱな傾向として図2.26のようになる。これは、Keezer等が粘性と過冷却の問題に着目して求めた結果と傾向としては一致しているが³⁾絶対値そのものは筆者の場合の方が大きい。Te組成が10~20%の合金単結晶は、50mm/dayの成長速度でも良質の単結晶が得られる。Te組成が80%以上の合金も成長速度を大きくするこ

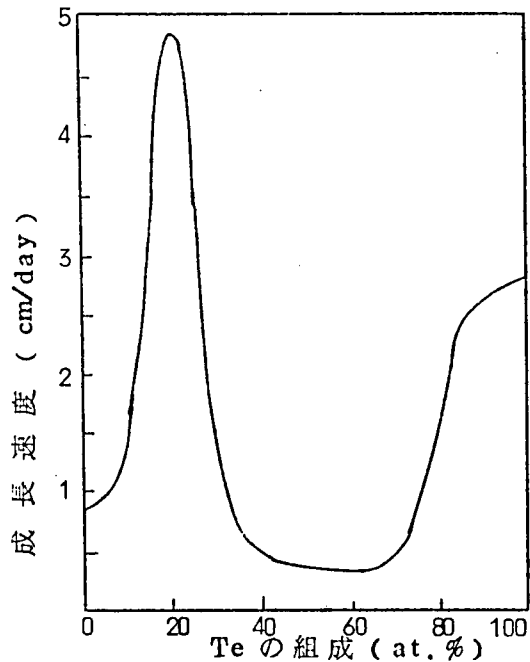


図2.26 Se-Te合金組成と結晶成長速度

とができ、20~30mm/dayで単結晶が成長する。しかし、それ以外の組成の合金は5mm/day程度以下にしたほうが良い。

⑤偏析および組成

Te 組成が30% 以下の合金では、偏析の影響はほとんどみられず、均質な単結晶が得られるが、それ以上の組成の合金を一端から単純固化によって作製すると、偏析による組成のずれが顕著になる。このため、ゾーン・メルティング法で作製して、組成の不均一を減少させることを試み、一定の成果を収めた。具体的には第3章で述べる。

2.7.2. 成長条件の検討

各節で作製法毎に検討を行ってきたが、ここでは結論的に要旨を述べる。

Se-Te 合金の結晶成長の特徴は、その多くがZ 軸方向とそれに垂直な方向との結合力の差異、および鎖状分子構造に由来する。

Se 含有量の多い合金融液は、高分子的な鎖状分子より形成されている。この鎖状分子の高分子性は、Te 組成の増加および温度上昇につれて減少し、単原子分子的になってくる。この傾向は、Te 組成30% あたりから現われ、Te 組成50% 前後で顕著になる。Keezerらによると、Se-Te 合金の凝固点での粘性は、図2.14 のようになり³³⁾ Te 組成50% 前後で粘性の減少傾向が変化しているが、これは上記の事情を反映しているものと思われる。

Se-Te 合金融液が、以上のような分子的特徴をもっているため、Se 含有量の多い合金では、

- ①粘性が大きく、結晶成長速度が遅く、単結晶作製が容易ではない。
- ②鎖状分子の長さ方向つまりZ 軸方向よりも、Y 軸方向に結晶成長しやすい。
- ③単原子分子的ではないので、偏析はおこりにくく、おこったとしてもそれによる組成変化は小さい。

一方、Te 含有量が多くなると、単原子分子的になるため、

- ①粘性が下がり、単結晶になる、ならないは別にして、結晶化しやすくなる。

② 結合力の異方性の影響をうけてZ軸方向に成長しやすくなる。

③ Se 原子, Te 原子が独自に移動する傾向が強くなり, 偏析による組成変化が顕著になる。

④ Te 種結晶中へのSe 原子の拡散速度が大きくなり, 種結晶全体が周囲温度でできる組成の Se-Te 合金となり, とけやすくなる。

また, Z軸方向に成長させるよりも, Y軸方向に成長させたほうが良質の単結晶になる理由は, 根本的には, 鎖内結合に比し鎖間結合が弱いことに由来する。すなわち, Z軸方向に成長させた場合, それと垂直方向の弱い結合力の影響をあまりうけず, (それとは無関係に) Z軸方向に原子が配列するため, Z軸に垂直方向の結晶性が悪くなる。Se含有量の多い合金では, 高分子的な鎖状分子であるため, 既述のような困難がこれにつけ加わる。

なお, Te 組成が10~20%の合金が比較的作製が容易で, 単純 Bridgman 法でも作製可能であるのは次の理由による。

① 鎖状分子が適度に高分子的であるので, Y軸方向に成長しやすく, 結晶性が良くなる条件を保持している。

② 適度に高分子的でなくなるため粘性が小さくなり, 成長速度を大きくできる。

また, Te 含有量が多くなると, 結合力の異方性は減少するが, これは Se 含有量の多い合金に比して鎖間結合力が相対的に強くなるためである(第5章)。このため, Te 組成80%以上の合金では成長速度を大きくできる。

第 3 章 結 晶 の 評 価 , 解 析

3.1 序

前章では Se-Te 合金単結晶作製法を述べたが、得られた結晶の評価解析については、あまり具体的に述べずに議論をすすめてきた。本章では、作製した結晶が、ほんとうに単結晶であるのか、単結晶であるとしても、その結晶性はどの程度か、また、その単結晶の構造的特徴はなにか等について検討する。このため、へき開面の観察、化学腐蝕像の観察、X線解析像、および X線マイクロアナライザーによる分析を行なったので以下に報告する。

3.2 へき開面の観察

Se-Te合金単結晶は、 $(10\bar{1}0)$ 面に沿って容易にへき開する。このへき開面が $(10\bar{1}0)$ 面であることは、最終的にはX線解析によって確かめられるが、次の点からも推定し得る。

1. 肉眼で観察しただけでも、Z軸が面に沿って規則正しく走っているのがわかる。

1. この軸を含んでへき開面と 60° 、 120° をなす面も容易にへき開し、同様なへき開面となる。

図 3.1(a),(b),(c),(d)には、へき開面 $(10\bar{1}0)$ および $(10\bar{1}0)$ 面のへき開によってできた三角、六角柱状結晶の1例を示す。図 3.1(a),(b)には、Z軸が平行に走っている様子がよく現われている。Se

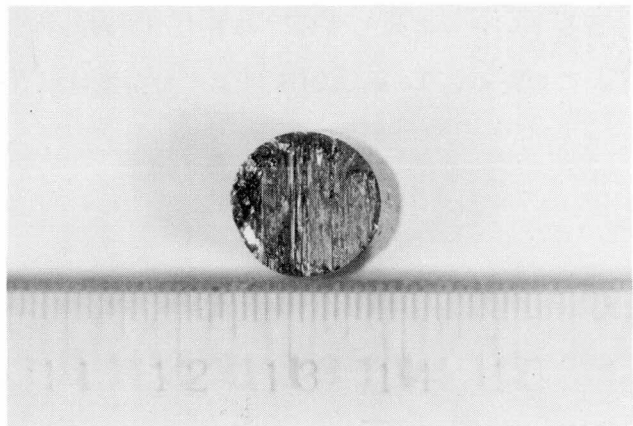


図 3.1(a) へき開面 $(10\bar{1}0)$ 面(純粋 Se)

含有量の多い合金単結晶では、へき開面が平坦なものが得られ、結晶性が非常に良いことがわかるが、Te組成が45~75%の合金では、へき開面はX軸方向に波打ってくる。これは、既述のように、

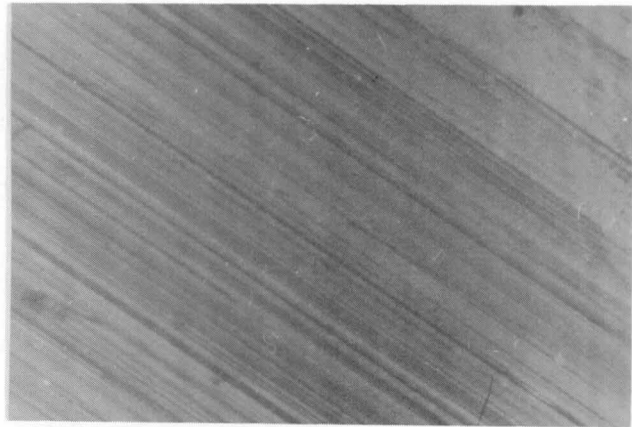


図3.1(b) へき開面(10 $\bar{1}0$)面(純粋Se)

(10 $\bar{1}0$)面がZ軸のまわりに微小角回転しているためである。Te組成が約80%を越すと、再び結晶性が良くなり、へき開面は平坦になる。図3.1(c), (d)のように、結晶が三角柱状、六角柱状にへき開することは、Se-Te合金の結晶構造を反映すると同時に、作製した結晶が良質のものである

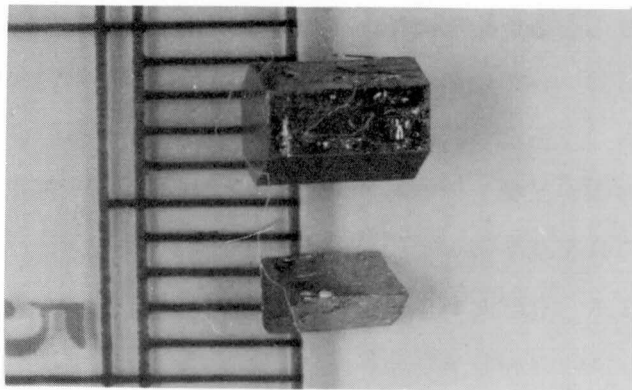


図3.1(c) 三角および六角柱状結晶
三角柱状結晶：Te組成30% 六角柱状結晶：Te組成20%

ことを示す。図3.2は、(0001)面の研磨面の顕微鏡写真である。60°あるいは120°で交わる線は、(10 $\bar{1}0$)面と(0001)面との交線である。

なお、Se-Te合金単結晶は、(10 $\bar{1}0$)面に沿っては容易にへき開するが、他の面

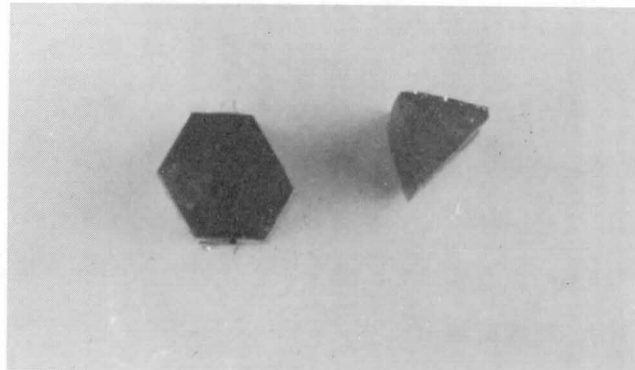


図3.1(d) 三角および六角柱状結晶断面

はへき開しにくい。
このため、たとえば、
(0001)面に沿って
へき開させようとして
ショックを与えると、
(0001)面に沿って
へき開せずに
(10 $\bar{1}$ 0)面に沿って
へき開する。この傾

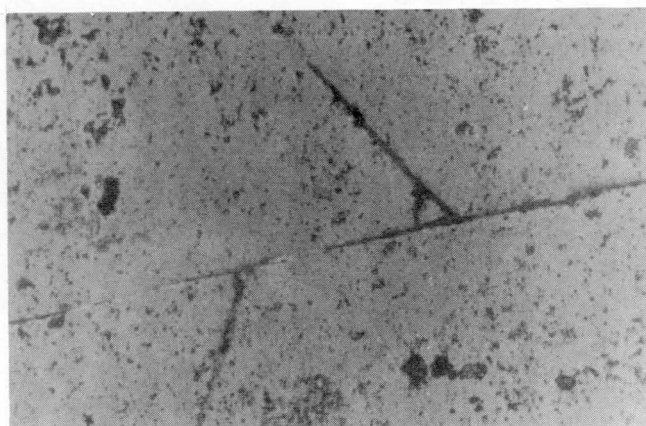


図3.2 (0001)面研磨面顕微鏡写真($\times 1200$)

多い合金単結晶において顕著であり、特に、Te組成20%前後の合金で著し
るしい。このようなSe-Te合金のへき開の性質は、結晶方位の決定および
適当な方位の試料を切り出す際に利用できる。すなわち、へき開面に垂直な
方向がY軸方向であり、2つのへき開面の交線の方向がZ軸方向であるから、
これを基準にして結晶の方位を指定できる。

3.3 化学腐蝕像の観察

Se-Te合金単結晶のへき開面あるいは鏡面研磨面を化学腐蝕し、その腐
蝕像を金属顕微鏡で観察した。研磨は、#1000、#1500、#2000、#4000
の研磨粉で順次研磨し、平坦な歪の少ない平面に仕上げた後、鏡面研磨粉で
鏡面に仕上げる。Se-Te合金は非常にもろくこわれやすいので、へき開お
よび研磨成形に際しては細心の注意が必要である。筆者は、サルチル酸フェ
ニルあるいはエポラックで試料を包み、研磨治具を用いたが、治具の回転速
度をおそくし、結晶に加わる圧力を極力少なくするとともに、水を十分に供
給して磨擦熱による結晶の変質をさける必要がある。

以上のようにして、鏡面に仕上げた試料を下記の腐蝕液で化学腐蝕させた。

- (1) 熱濃硫酸
- (2) 臭素5%とメタール95%の混液
- (3) HF, HNO₃, CH₃COOH混液(3:5:6)

図3.3(a),(b),(c),(d),(e)には、腐蝕像を示す。(a),(b),(c)は $(10\bar{1}0)$ 面の腐蝕像であり、(a)が化学腐蝕が浅い場合で、十分よく腐蝕すると、(b)および(c)のようになる。(1)および(3)の腐蝕液を使うと(b)のようになり、(2)の腐蝕液の場合には、(c)のような腐蝕像になる傾向が強い。いずれにしても、この図から結晶が多くの格子欠陥を含み、ミセルを形成していることが推定できる。

図3.3(d),(e)は、 (0001) 面の腐蝕像である。腐蝕液(1)、(2)で腐蝕した場合は、(d)のように六角状の腐蝕孔が現われ、腐蝕液(3)の場合は(e)のように三角状の腐蝕孔が現われた。両者とも、Se-Te合金の結晶構造を良く反映しており、この結晶が三方あるいは六方晶系に属していることを示している。また、この腐蝕孔が同一方

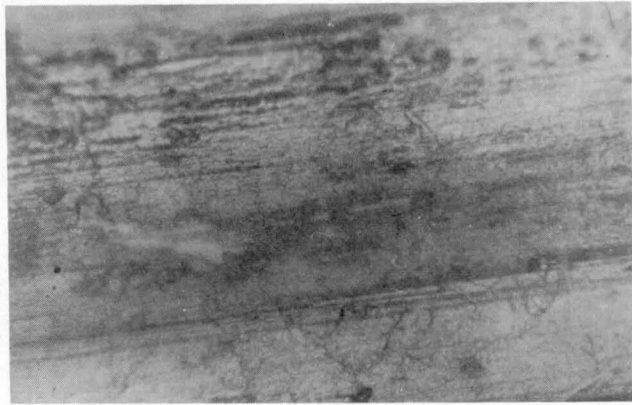


図3.3 (a) $(10\bar{1}0)$ 面の化学腐蝕像 ($\times 1500$)

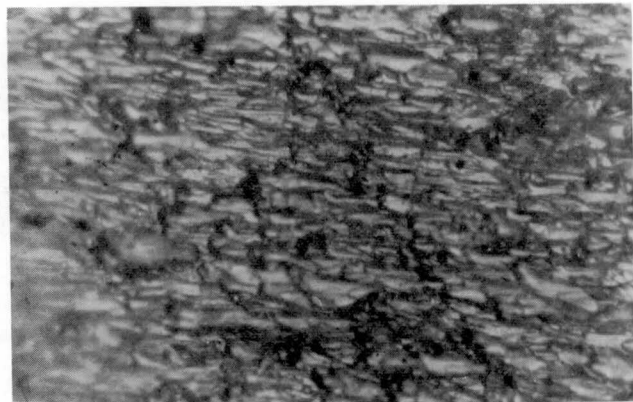


図3.3 (b) $(10\bar{1}0)$ 面の化学腐蝕像 ($\times 1500$)

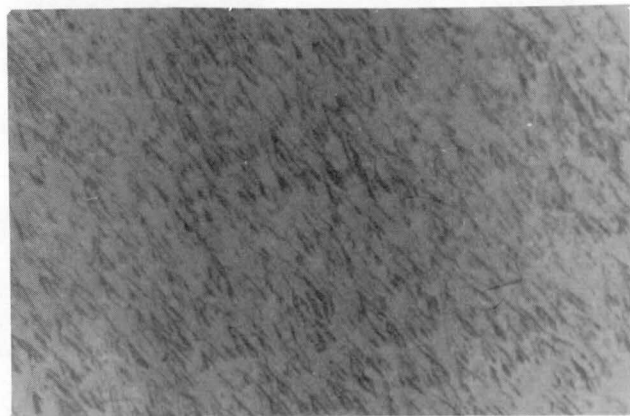


図3.3 (c) $(10\bar{1}0)$ 面の化学腐蝕像 ($\times 1500$)

向を向いていることから結晶性が良いことが推定できる。なお、X線マイクロアナライザーによる分析により偏析が明らかな結晶を、(2)の腐蝕液で腐蝕すると、図3.4のようになる。図は(10 $\bar{1}$ 0)面の場合であるが、暗い部分は明るい部分よりも腐蝕が進行している。(2)の腐蝕液がTeよりもSeの方をよく腐食することを考えれば、暗い部分は明るい部分よりもSe含有量の多い合金となっているものと思われる。

3.4 X線解析

3.4.1. 粉末結晶法

結晶に波長 λ の単色X線をあてると次のブラッグの条件を満たす時回折効果を生ずる。

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

$$(n=1,2,3,\dots)$$

(3-1)

ここで、 d は格子面間隔、 θ はこの格子面に対するX線の入射角および反射角である。もし、単結晶であれば、(3.1)式の条件を満たすことは非常にまれであるが、多結晶あるいは粉末結晶の場合には、個々の結

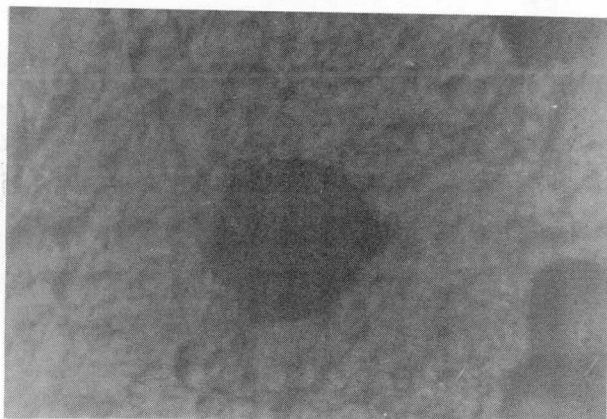


図 3.3(d) (0001) 面の化学腐蝕像 (×4000)

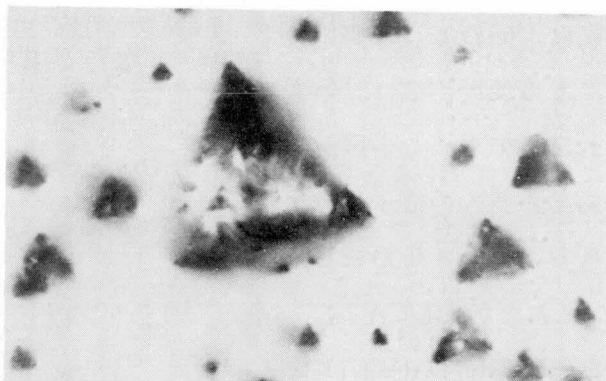


図 3.3(e) (0001) 面の化学腐蝕像 (×1200)

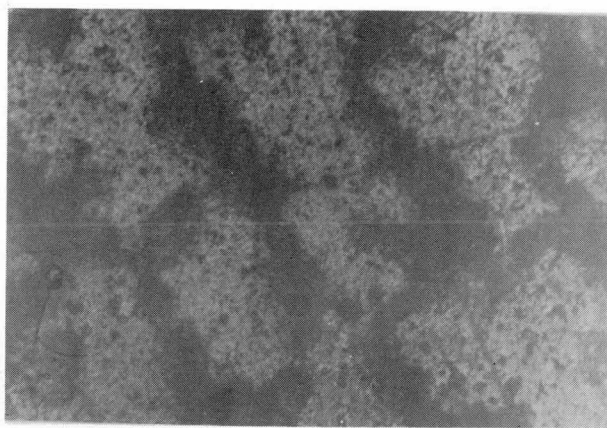


図 3.4 (10 $\bar{1}$ 0) 面化学腐蝕像 (×1200)
(偏析が顕著な場合)

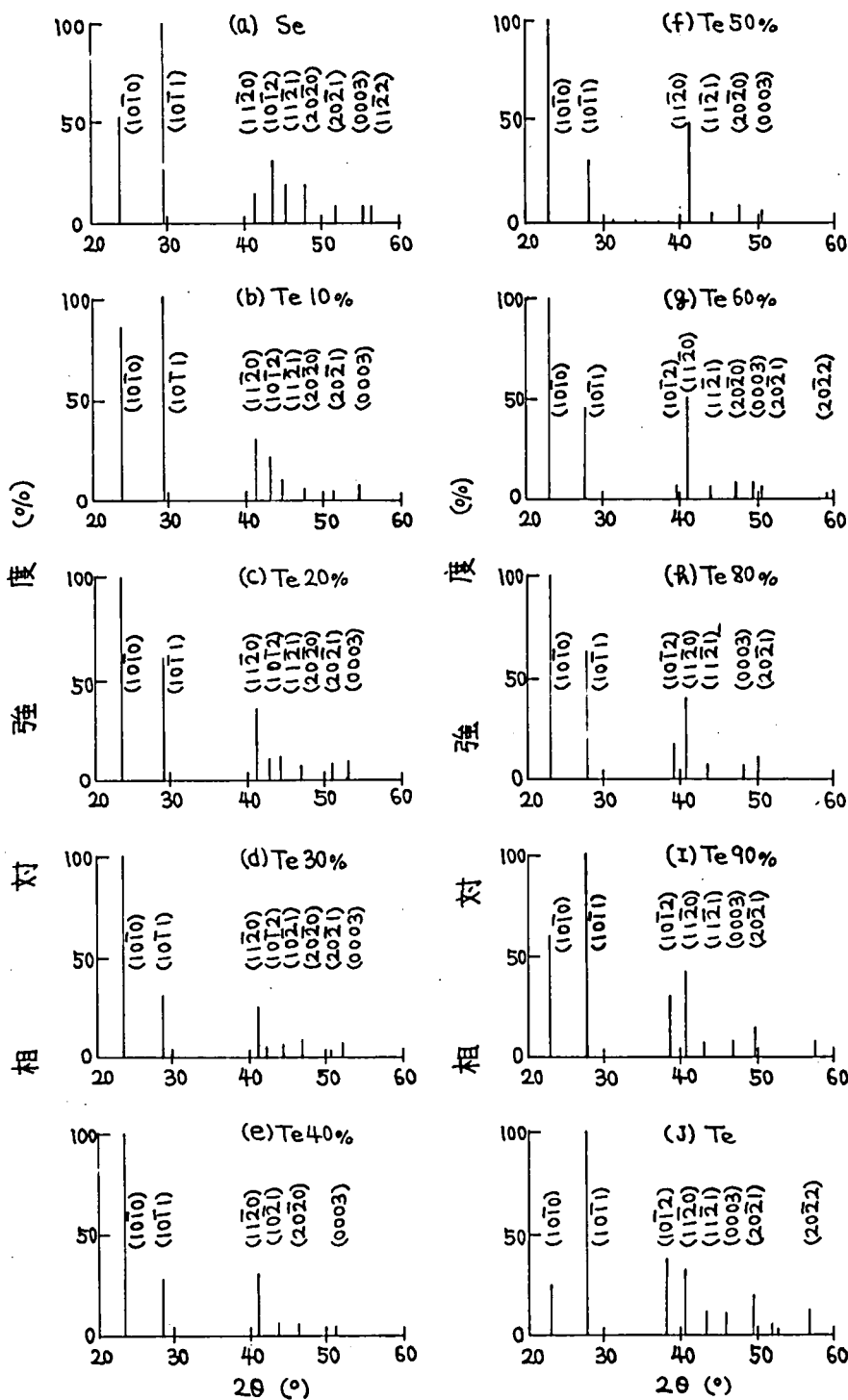


図 3.5 Se-Te 合金の X 線回折図形

晶粒はあらゆる方向を向いているから、その中には格子面間隔と入射角が、(3.1)式の条件を満たすものが必ず存在し、回折効果を生ずる。したがって、多結晶あるいは粉末結晶のX線回折線を測定することにより、その物質の種々の面間隔を決定できる。また、X線回折図形は物質特有のものとなるので、あらかじめ回折図形がわかっておれば、物質の同定ができる。本研究では、粉末結晶法によって、Se-Te合金のX線回折図形の測定を行ない、格子定数 a および c と組成の関係、および、それを利用して、Se-Te合金単結晶の組成の確認を行なった。X線は銅の K_{α} 線を用いている。

図3.5には、Se-Te合金のX線回折図形を示す。純粋SeおよびTeに対する回折図形は、ASTM(American Society for Testing Materials)カード記載のものによく一致する。この回折図形をもとにして、Se-Te合金の各面間隔を求めることができるが、(1120)面および(0003)面に対する回折線から求めた

格子定数 a および c と組成との関係を図3.6(a), (b)で示す。格子定数 a の組成による変化は小さいので、測定精度を上げるには、ゴニオメーターの回転速度をできる限り小さくする必要がある。本研究では、 $1/32^{\circ}/\text{min}$ で行なった。図から明らかのように、

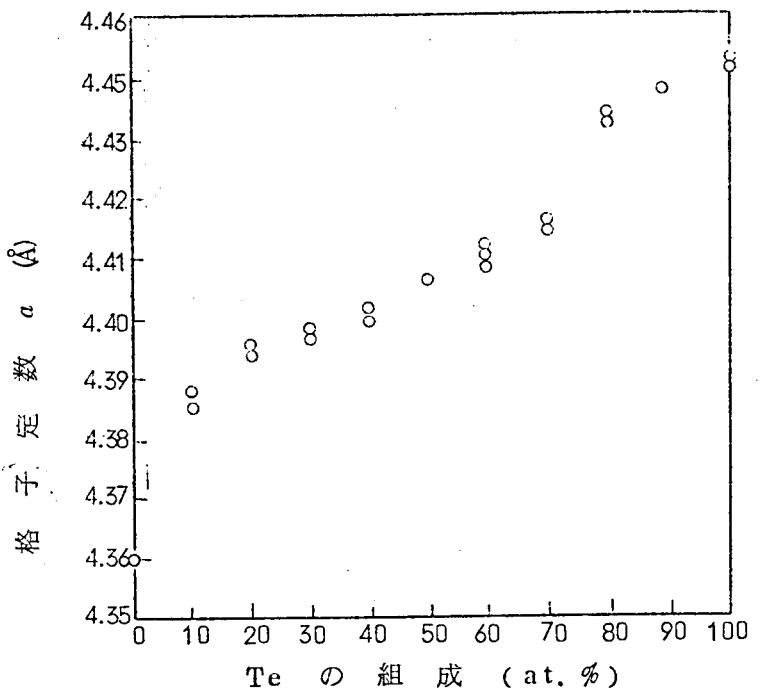


図3.6(a) Se-Te合金の格子定数 a

格子定数 a は Te 組成の増大とともに増加するが、必ずしも直線的には変化しない。これは、Z 軸垂直方向の結合力が弱く、導入された Te の原子径が直接的に原子間隔に反映されないためと考えられる。他方、格子定数 c は、Te 組成増大とともにほぼ直線的に変化する。これは、Z 軸方向の結合力は共有結合的であり、この方向の格子間隔は原子径に大きく依存しているからであろう。

格子間隔 a および c と Te 組成との関係を利用して、Se-Te 合金の組成を求めることができる。その際、上述のように、格子定数 a よりも c の方が Te 組成の変化によって大きく変ること、および、Te 組成とともに直線的に変化することを考慮すれば、(0003) 面に対する回折線を利用した方が有利であることがわかる。図 3.7 には、第 2 章で作製した Se-Te 合金単結晶の

(0001) 面に X 線を照射した時の、(0003) 面に対する回折線を示す。この回折線から求めた合金組成と Se-Te 合金原料の組成とがほぼ一致することから、得られた単結晶が所要の組成のものであることが確認できる。また、回折線のピークが鋭いことから、作製した Se-Te 合金が

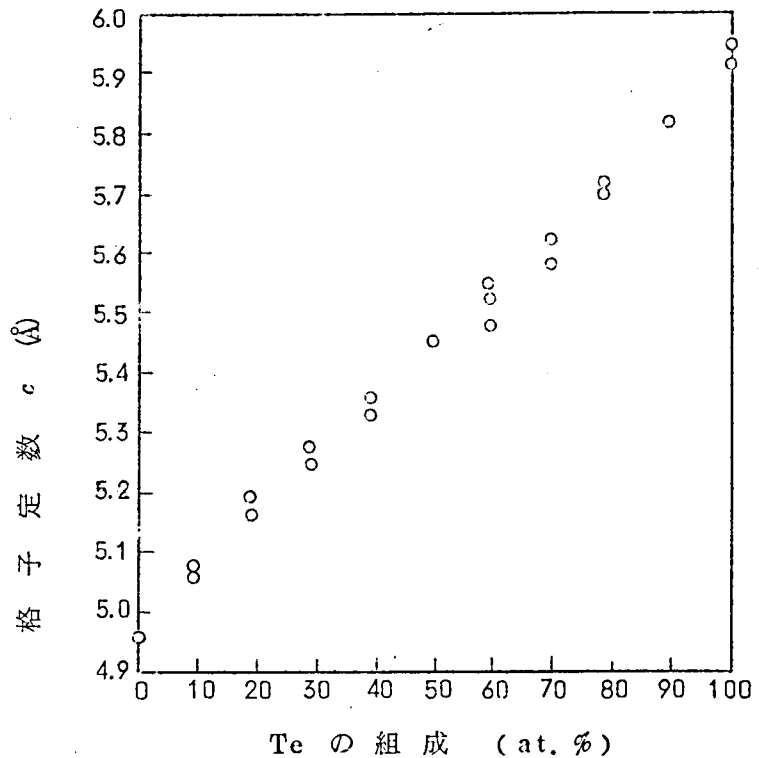


図 3.6 (b) Se-Te 合金の格子定数 c

結晶構造，結晶の対称性，結晶方位および軸率等の確認を行った。

図3.8にはSe-Te合金単結晶のへき開面のラウエ写真を示す。図から，Se-Te合金はへき開面の法線に関して2回対称軸を持っていることがわかる。図3.8と同様なラウエ写真が，へき開面の異なる部分で得られることから，結晶全体が単結晶になっていることが確認できる。また，異なる組成のSe-Te合金のへき開面が同様のラウエ写真を与えることから，Se-Te合金は全て同じ結晶構造をしていることも確認できる。図3.9には，へき開面に垂直な面を鏡面研磨し

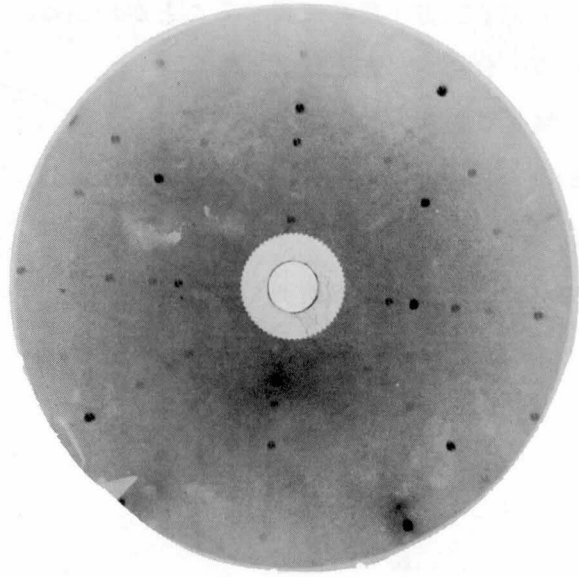


図 3.8 $(10\bar{1}0)$ 面のラウエ写真

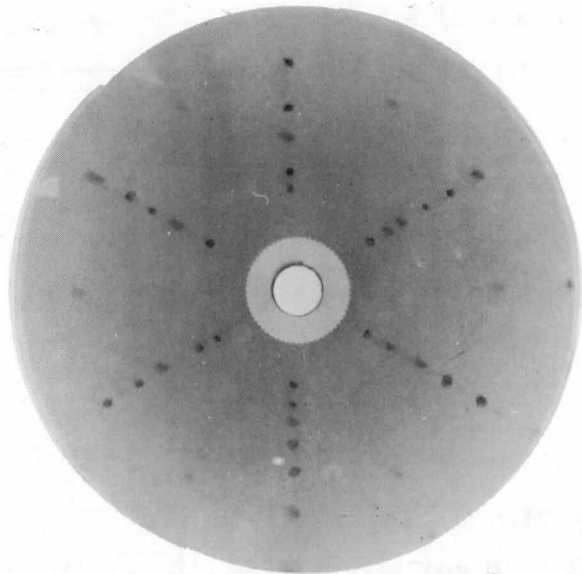


図 3.9 (0001) 面のラウエ写真

良質の単結晶になっており、顕著な偏析がおこっていないことがわかる。なお、この方法でSe-Te合金組成を決定するには、結晶の(0001)面をX線に対して傾くことなく正しく装填しなければならないが、筆者は、研磨治具を使って(10 $\bar{1}$ 0)面に垂直に研磨面を仕上げた後、これをエポラックでかため、エポラック全体を試料保持台として仕上げた。試料をエポラックでかためる際、研磨面が十分に平坦な平面と接するように置いてかためた。こうすることにより、かなりの精度で試料を装填できたものとする。

3.4.2. ラウエ法

粉末結晶法では、測定試料を回転させ、単色X線を用いたが、逆に、結晶を固定して連続X線の細いビームを一定方向から照射すると、結晶の各格子面は、それぞれ定まった入射角でX線の照射をうけるから、入射連続X線の中にブラッグの条件

(3.1)式が成立する波長成分があると回折効果が現われ、

いわゆるラウエ斑点を生ずる。このラウエ斑点は、結晶の格子面と1対1に対応し、得られた干渉図形は直接結晶の方位と関係づけられ、結晶の対称性、軸率の決定、結晶のひずみ等の研究に有用である。本研究ではラウ

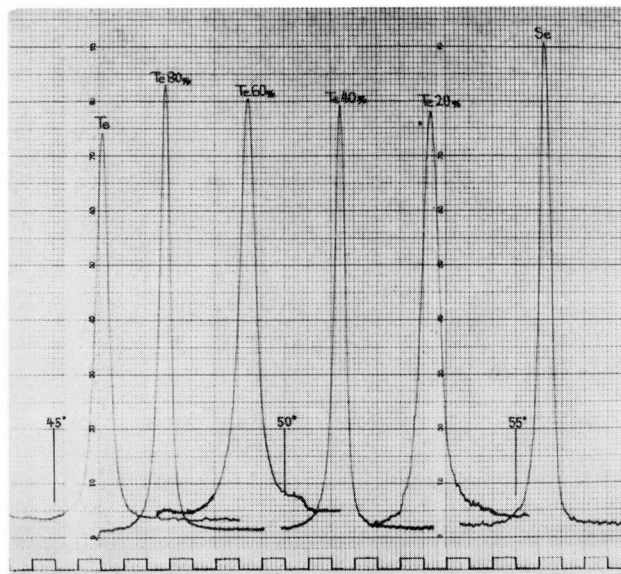


図3.7 (0003)面の反射X線回折図形

た後に撮ったラウエ写真を示す。この図から、Se-Te合金は6回対称性を
持ち、六方(三方)晶系に属することがわかる。

Se-Te合金が六方(三方)
晶系に属することを考慮して、
図3.8のラウエ斑点の指数配
当を行なると図3.10のよう
になる。この結果、へき開面
が(10 $\bar{1}$ 0)面であることがわ
かり、それに垂直な面は
(0001)面であることが確認
できる。以上を総合すると、
Se-Te合金は、純粋Seおよ
びTeと同じ結晶構造をしてい
ることがわかる。

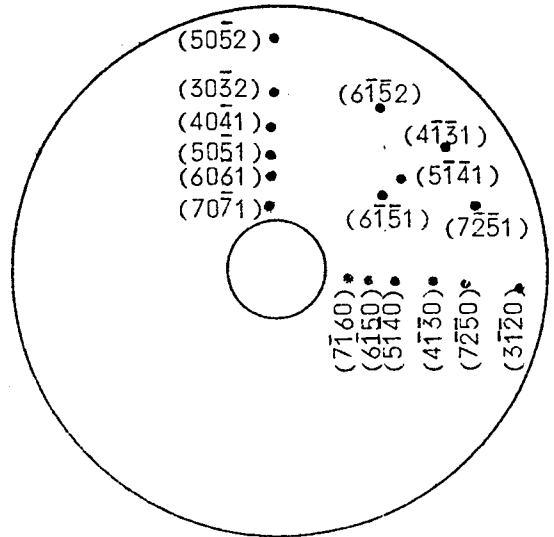


図3.10 (10 $\bar{1}$ 0)面ラウエ斑点の指数配当

なお、ラウエ写真から求めた軸率
c/aは、X線回折図形から求めた
値と若干の相異はあるが、ほぼ一
致している(表3-1)。

3.5 X線マイクロアナライザー

近年、固体研究の分野で、局
部的な微少領域の分析の必要性が増
大しつつあるが、X線マイクロア
ナライザーは、固体試料表面の任
意に選ばれた場所にある微少領域
の元素分析が行なえるところに特
徴がある。数 $\mu\phi$ に絞った電子線
を固体試料表面に照射すれば、数

表3.1 Se-Te合金の軸率c/a

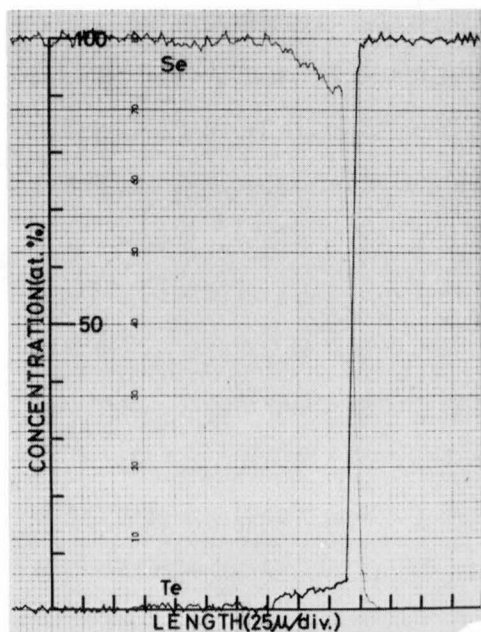
Se-Te合金 のTe含有量 (at.%)	軸 率 c/a	
	粉末結晶法	ラウエ法
0	1.138	1.133
10	1.156	1.154
20	1.177	1.177
30	1.190	1.185
40	1.210	1.211
50	1.235	1.233
60	1.248	1.242
70	1.268	1.268
80	1.286	1.287
90	1.312	1.310
100	1.337	1.334

立方ミクロンの微小領域から、そこに存在する元素に固有な波長の特性X線が発生するので、その波長と強度を測定することにより定性的および定量的な元素分析ができる。本研究では、X線マイクロアナライザーでSe-Te合金の微小領域の組成変化を調べると同時に、線分析により巨視的領域に関する知見も得ることができた。

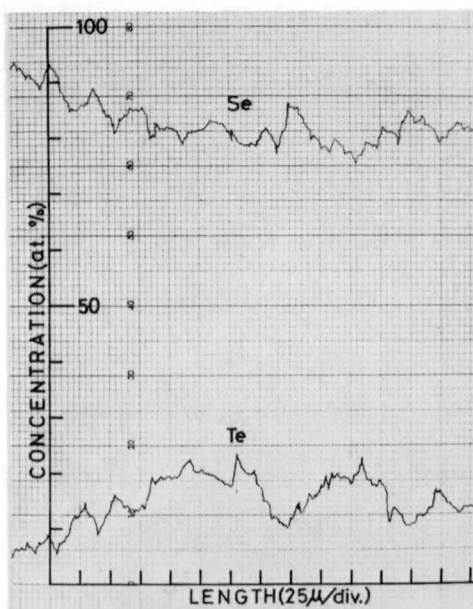
図3.11(a),(b)には、変形Bridgman法-IでSe-Te合金を作製した際の、種結晶近傍の組成変化の様子を示す。図3.11(a)は、Te基板が種結晶としての役割を十分にはたした場合で、図2.15(a)に対応し、図3.11(b)は、Te基板が熔融に近い状態になり、種結晶としての役割をはたさず、双晶が成長した場合で、図2.15(b)に対応する。図より明らかなように、(a)

(b) 高温部 300°Cの場合

図3.11. Te単結晶基板付近の組成(E.M.X.分析図)



(a) 高温部 260°Cの場合



の場合、Te 種結晶から数100 μ もはなれると、組成の均一な単結晶となっており、Te 種結晶自身は、Seとの境界面近傍以外では顕著な変化を示していない。合金のTe組成が増すか、あるいは結晶作成時の高温部の温度が高くなれば、Seとの境界面近傍でTe種結晶が浸食をうける領域は拡大するが、Te 組成が30%以下で、高温部の温度が適切であれば、図3.11(b)のように種結晶全体が合金になることはない。そして、種結晶から3~5mm以上はなれば、ほぼ組成の均一な単結晶になる。しかしながら、Te 組成が30%程度以上か、または、高温部の温度が300C程度以上になると、図3.11(b)のように、種結晶はSeと合金を作り、その役割をはたさなくなる。以上のX線マイクロアナライザーによる分析結果は、第2章での議論の根拠になっている(2.3.4.②)

図3.12は、Te 組成20%の合金の分析結果である。Te 組成が20%以下および80%以上の合金では、種

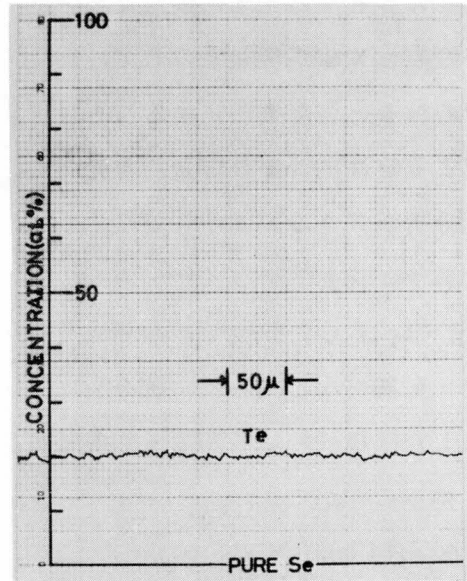


図3.12 Te組成20%の合金のE.M.X.分析図

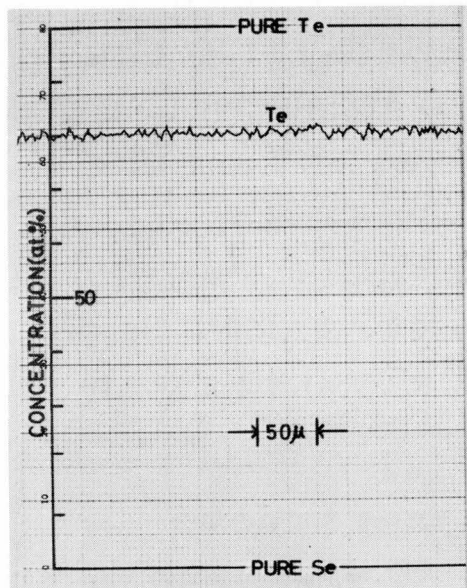


図3.13 Te組成80%の合金のE.M.X.分析図

結晶から3~5mm以上はなれると、図3.12のように組成はほぼ均一となり、組成変動は表面状態、雑音等で左右される誤差の範囲内になる(図3.13,図3.14)。しかし、Te組成が30%程度以上になると、図3.15のように、わずかではあるが、組成が変動する。さらに、変形Bridgman法-IIで作製したTe組成40%の合金では、10mmあたり2%程度の組成変動があるが、同じ組成の合金をゾーン・メルティング法で作製すると、約20mm

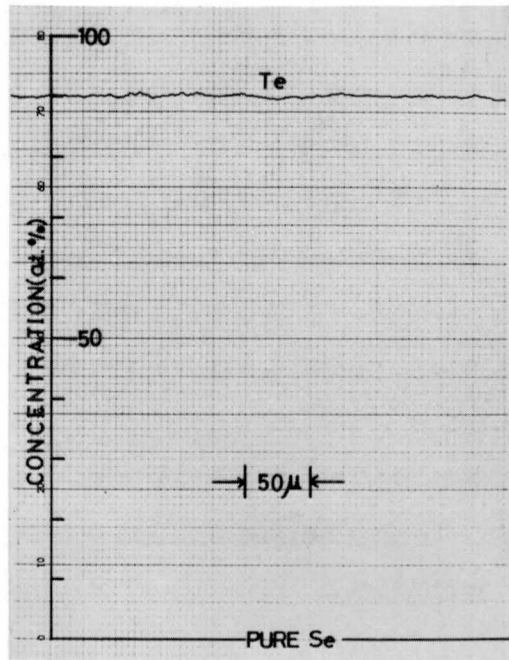


図3.14 Te組成90%の合金のE.M.X.分析図

にわたって組成がほぼ均一な合金になる(図3.16)。ただし、ゾーンメルティング法で作製した場合でも、Te組成60%および70%の合金では、図3.15に示したものと同程度の組成変動がある。また、それらの中には、図3.17に示すように、かなり大きな局所的

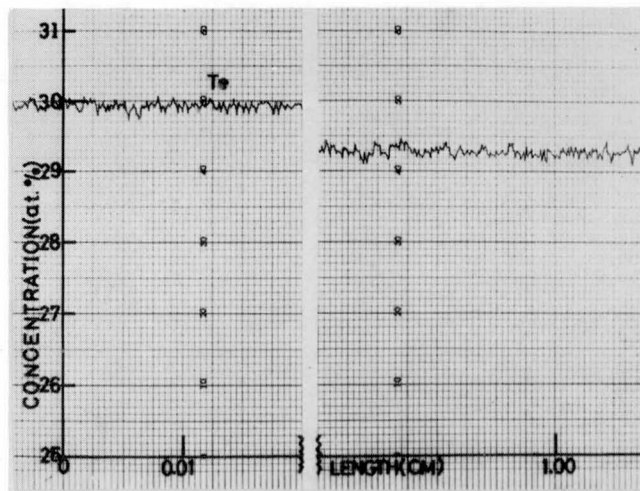


図3.15 Te組成約30%の合金のE.M.X.分析図

組成変動を示すものがあり、このような結晶を化学腐蝕すると、既述の図3.4のような腐蝕像が現われる。これからも、図3.4の腐蝕像が、局所的な偏析によるものであることがわかるが、その原因はつかめていない。

以上まとめると、Te 組成 20% 以下および 80% 以上の合金は、ほぼ均一な組成となっているが、Te 組成が 30%~70% の合金は、若干の組成変動がある。したがって、構造敏感な性質の測定では、十分にこのことを考慮する必要がある。本研究の主題の1つである Se-Te 合金の圧電的、弾性的性質（第5章）に関して言えば、これは構造敏感な性質ではないので、この程度の純度の結晶で十分にその特徴をつかむことができる。また、均一な組成の Se-Te 合金単結晶が作製されていない現段階から見れば、この程度の結晶の物理的諸性質の検討でも、十分に有用な知見を与えるものと考えられる。

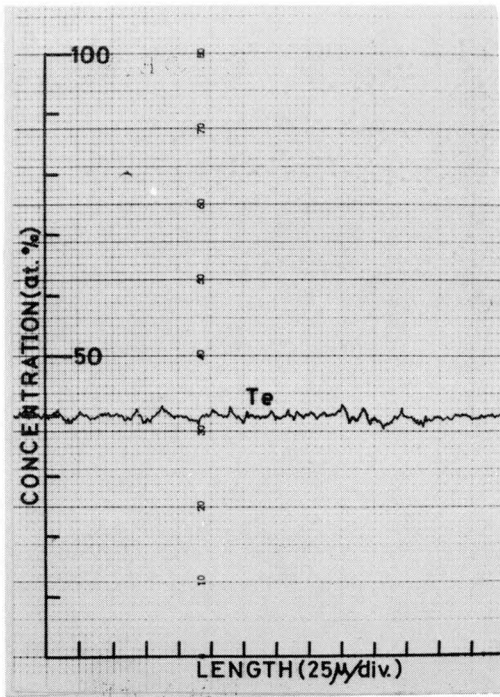


図3.16 ゾーンメルティング法で作製したTe組成40%の合金のE.M. X.分析図

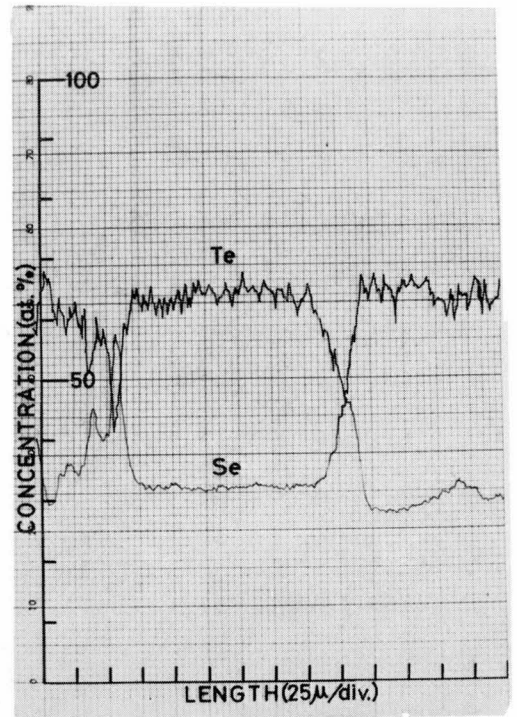


図3.17 偏析が顕著な合金のE.M. X.分析図

第4章 Se—Te 合金単結晶の電気的性質

4.1 序

Se 単結晶の電気的性質を最初に研究したのは、Henkels⁵⁾で、それ以後多くの研究者によって研究が進められているが、以下に、Se 単結晶の電気的性質を要約する。

(1) 室温での導電率は、Z 軸方向で $10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度で、Z 軸垂直方向では、その $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ になる。導電率は、温度とともに、 $\sigma \propto \sigma_0 \exp(-\frac{E}{2KT})$ にしたがって変化し、導電率の温度特性から求めた活性化エネルギーは、Z 軸方向で 0.24~0.34eV、Z 軸垂直方向で 0.23~0.25eV となる。

(2) 導電率は電界依存性を示し、その特徴は温度によって変化する。

(3) Hall 効果の測定から求めたキャリア濃度は、約 10^{14}cm^{-3} であり、300°K~400°K の温度範囲では、あまり変化しない。

(4) キャリアの移動度は、Hall 効果から求めると、

~ $1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であるが、電気音響効果³¹⁾あるいは、磁気抵抗の測定⁴³⁾から求めると、約 $30\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ となる。また、マイクロ波測定から求めた格子不整に影響されない移動度は、 $230\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ となる⁴⁴⁾

(5) Se の導電型は p 型で、n 型はみつからない。

(6) 導電率は時間とともに変化する。

(7) 光導電の減衰は低温では非常に緩慢で、77°K では、数時間放置しても元にもどらない。

(8) 光導電は室温付近ではあまり顕著ではないが、低温では顕著になり、暗中のそれより 1~3 桁大きくなる。

以上の如くであるが、導電率の温度特性から求めた活性化エネルギーは、0.30eV 程度であり、光学的測定によって求めた光吸収端は、約 1.8eV であ

る。したがって、普通の半導体からおしはかれば、この 0.30eV は不純物準位を示しているはずであるが、不純物準位であれば、(3)で述べたキャリア数が温度によって変化しないという事実と矛盾する。そこで、Plessnerらは、Se結晶中には格子不整によってできる障壁があり、活性化エネルギーは、キャリアがその障壁をとびこえるのに要する熱エネルギーの大きさを反映しているものと考えた。しかし、この導電機構は上記の(8)と矛盾するばかりでなく(低温で熱平衡キャリアが減少している)、後述するように、その他にもキャリア数が変化していることを示す事実があり、Seの導電機構として不十分である。これに対して、石黒らは、キャリア数が変化するとして新しい導電機構を提案し⁴³⁾ また、最近、Hemilaは、格子不整にポテンシャルの障壁ができる機構を考慮したモデルを提案し⁴⁵⁾ 両者ともかなり良くSeの電氣的性質を説明してはいるがSeの導電機構は、まだ十分には確立されていない。

純粋Se, Te以外のSe-Te合金単結晶の電氣的性質はあまり調べられておらず、わずかに、NussbaumらによってTe含有量の多い合金の二、三の電氣的性質について調べられている程度である^{36)~37)} しかし、第1章で述べたように、おもに超音波増幅の立場から、Se-Te合金は最近注目されるようになった。Se, Teは圧電半導体であり、電気音響効果による非線形導電現象が観測されているが、Se-Te合金単結晶は、圧電半導体として未開拓の分野であり、その基本的な性質の解明は、この材料の可能性を明らかにするばかりではなく、Seの導電機構等、Se, Teの物性理解の一助にもなり得る。

本研究では、Se-Te合金の非線形導電現象を中心に、その電氣的性質の測定をおこなったので以下に述べる。

4.2 低電界における電氣的性質

本研究では、Se-Te合金単結晶の基本的物性解明の一助に、低電界における導電率 σ 、ホール係数 R_H 、ホール移動度 μ_H 等の測定をおこなった。

4.2.1. 測定方法

既述のように、Se-Te合金単結晶は非常にもろく、 $(10\bar{1}0)$ 面にそって

容易にへき開するので、試料の切断、成形、その他試料調整には細心の注意が必要である。試料は、無歪切断器で、Z軸あるいはY軸方向に切り出し、これを研磨によって適当な形状、寸法に仕上げた。切断、研磨の際には、サルチル酸フェニルで試料をかため、無用な歪や応力がかからないように切断および研磨速度を十分遅くする等の配慮が必要である。研磨は、1000メッシュからはじめて4000メッシュの研磨粉で仕上げた。試料の方位は、(10 $\bar{1}$ 0)面(へき開面)や、(10 $\bar{1}$ 0)面どうしの交線(Z軸方向)を基準に定めた。十分に研磨成形した試料は、10⁻³Torrの真空度でパイレックス管に封入し、180°C(純粋Se)~300°C

(純粋Te)の温度で数日間焼純し、研磨成形の際導入された歪を除去した。なお、焼純の際、試料部が最低温部になるようにしないと、試料が昇華してしまいおそれがある。

図4.1には、電極の配置を示す。電極はオーム性でなければならないが、Se-Te合金のオーム性電極としては、Te蒸着後ニッケルメッキしたもの、あるいは、ニッケル蒸着電極が知られている。本研究では前者を多く使ったが、Te含有量の多い合金に対しては後者を使用した。図4.2には測定回路の概略図を示す。電源としては安定化電源を用い、

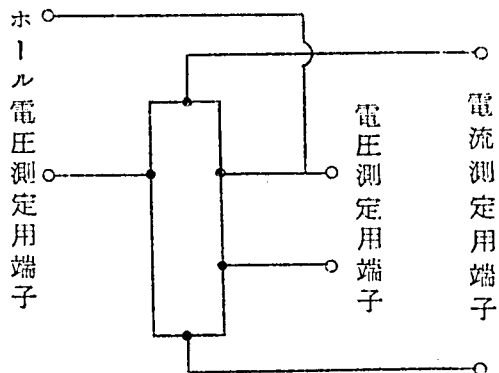


図4.1 電極配置

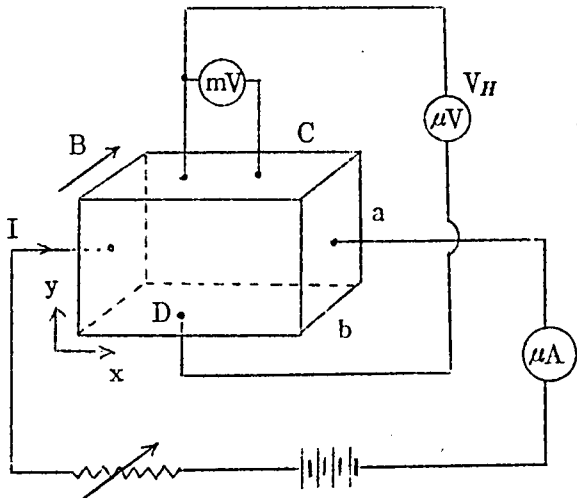


図4.2 測定回路略図

電流は振動容量形微小電流形 (10^{-12} Aまで測定可能), 電圧は真空管式電圧計, ホール電圧は, 高入力抵抗のマイクロボルト計で測定した。

図 4.3 は, 測定用クライオスタットを示す。これは, バイレックス管の一端を封じて作り, その先端部に試料を装填する。他端は, ガラス栓とのすり合せになっており, 内部に導入した中空の支持棒によって容器内部を真空中に減圧できる。試料の温度はアルメルク

ロメル熱電対で測定し, 試料充填部外側には, 加熱用ヒーターを巻いた。Se含有量の多い合金は導電率が小さいので, 低温における測定には, 電磁遮蔽を完全にしないと, 正確な測定はできない。このため, クライオスタット外部をアルミ箔でおおい, これを接地した。また, Se等は, 低温での光減衰が長いので, 室温で光を遮断した後, 冷却しなければならないので, 光の遮蔽を十分におこなった。測定温度範囲は, 77°K ~ 室温付近で寒剤として液体窒素を使った。温度調節は, 熱電対出力を監視しつつ加熱ヒーターへの供給電力を手動で制御しておこなった。

このような測定回路および装置で, 導電率の温度特性およびホール効果の測定をおこなったが, 次に簡単に測定原理を述べる。今, 電圧測定用端子間距離を l (cm) その電圧を V (ボルト), 試料の断面積を S (cm^2), 試料を流れ

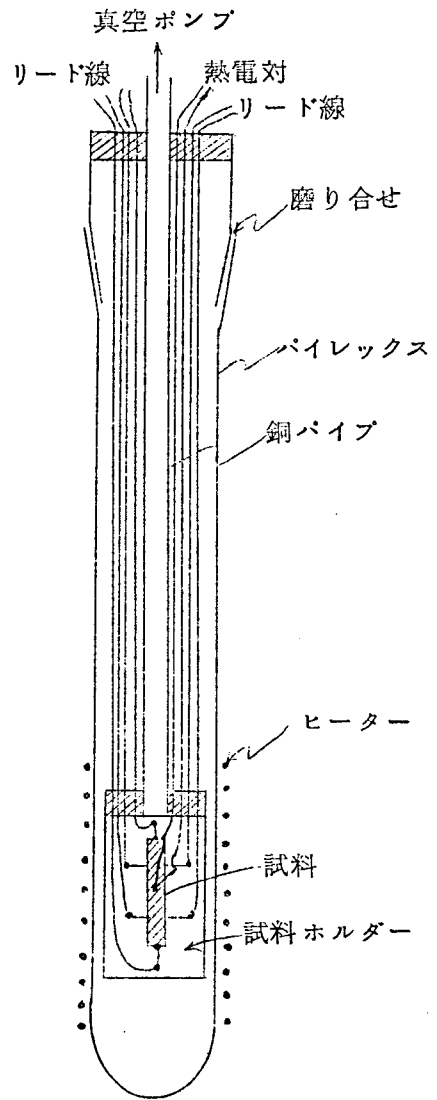


図 4.3 測定用クライオスタット

る電流を I (A), 磁界の強さを B (gauss), 試料の巾を b (cm) とすると, 次の関係式が成立する。

$$\sigma = \frac{l I}{S V} \quad (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}) \quad (4-1)$$

$$V_H = \frac{R_H I B \times 10^{-8}}{b} \quad (\text{ボルト}) \quad (4-2)$$

$$R_H \sigma = \mu_H \quad (4-3)$$

$$R_H = \frac{r}{qp} \text{ or } -\frac{r}{qn} \approx \frac{1}{qp} \text{ or } -\frac{1}{qn} \quad (4-4)$$

ここで, σ は導電率, V_H はホール電圧, R_H はホール係数, μ_H はホール移動度, p は正孔の密度 (p 型導電の場合), n は電子の密度 (n 型導電の場合), q は電気素量。 r はホール移動度 μ_H とドリフト移動度 μ の比 $r = \mu_H/\mu$ で, 散乱機構によって異なるが, いずれにしても 1 に近いので, 以下では $r \approx 1$ と考えて処理をする。

磁界をかけないときの電圧 V , 電流 I の測定値から, (4-1) 式を使って導電率 σ がわかり, 磁界 B をかけた時のホール電圧 V_H , 電流 I から, (4-2)

式により, ホール係数 R_H が符号をふくめて求まる。したがって, (4-3) 式より, ホール移動度 μ_H が求まり, (4-4) 式より, キャリアの種類 (正孔か電子か) とその密度がわかる。

4.2.2 導電率の温度特性

図 4.4 には, 試料の電圧-電流特性の一例を示す。各試料について室温, 77°K で電圧-電流特性を測定し, 図

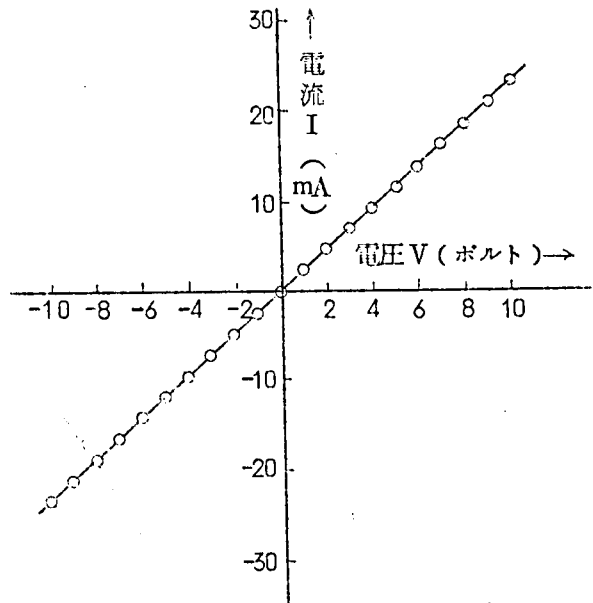


図 4.4 電圧-電流特性

のように電極がオーム性接触になっていることを確認した。Se含有量の多い合金の導電率を、光を照射したまま測定すると、図4.5のように、暗中で測定した導電率と著しく異なる。すなわち、室温では強光を照射しないかぎり光伝導は顕著ではないが、低温では光の照射によって導電率は著しく変化

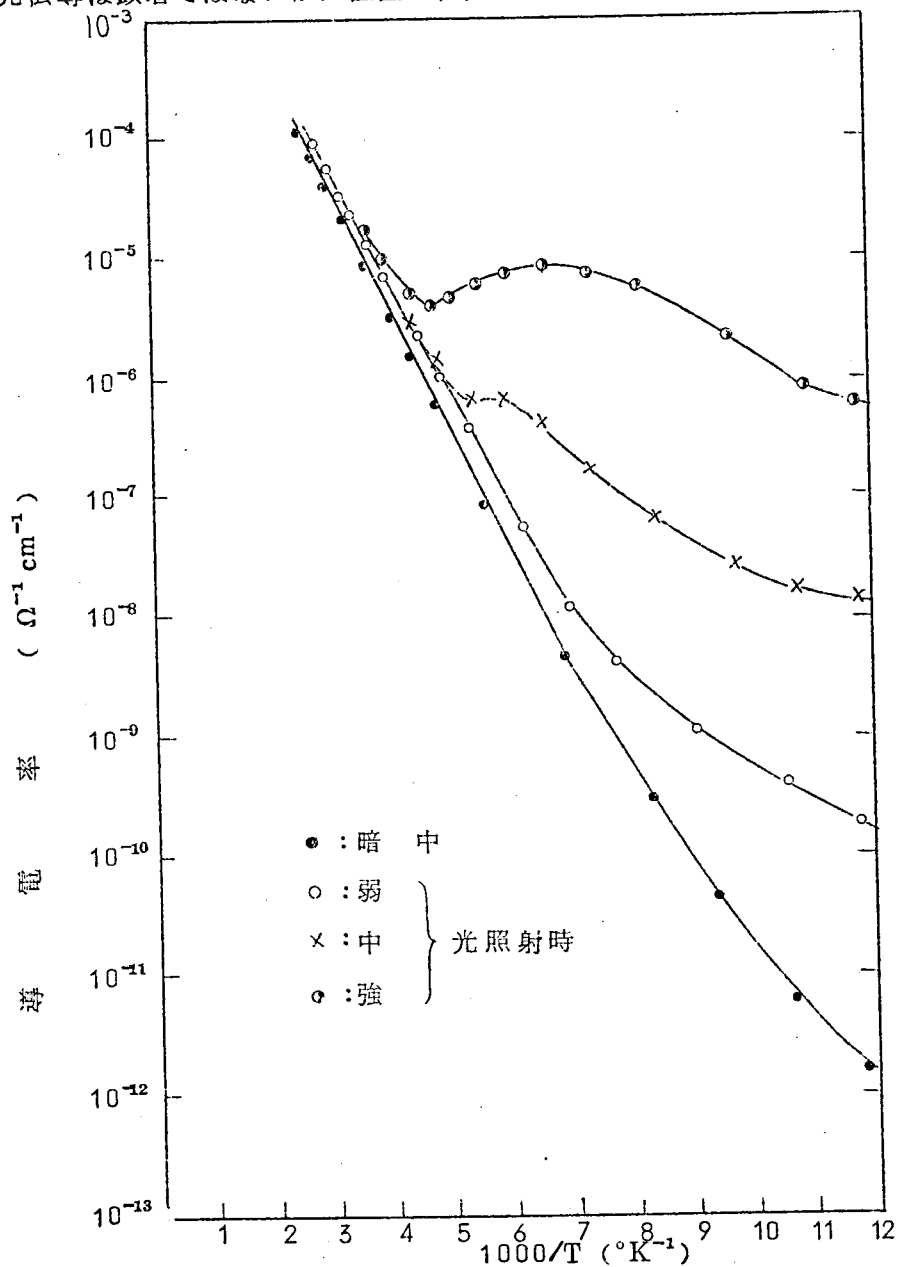


図4.5 光照射時の導電率の温度特性(純粋Se)

し、77°Kでは数桁大きくなる。また、低温での光減衰は長く、77°K付近まで光を照射したまま冷却し、その後光を遮断しても、導電率は数時間経過後も暗中の導電率にもどらない。これをもとにもどすには、室温以上に温度をあげた後、光を遮断した状態で冷却しなければならない。したがって、測定にあたっては、室温で光を完全に遮断した後、冷却しなければならない。なお、図4.5は純粋Seの場合であるが、この測定結果は、後にSeの導電機構を検討するうえで、重要な知見を与える(4.4.1)。

図4.6には、Se-Te合金単結晶の導電率の温度特性を示す。図4.6はZ軸方向の導電率であるが、Y軸方向はZ軸方向の $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ になる。両者とも傾向は類似しており、特徴的なことは、Te組成30%以下の合金はSe型の温度特性を示すのに対し、50%以上の合金はTe型の温度特性を示すことである。なお、図に示したものは代表例であり、Se-Te合金の導電率は試料によって多少のばらつきを示

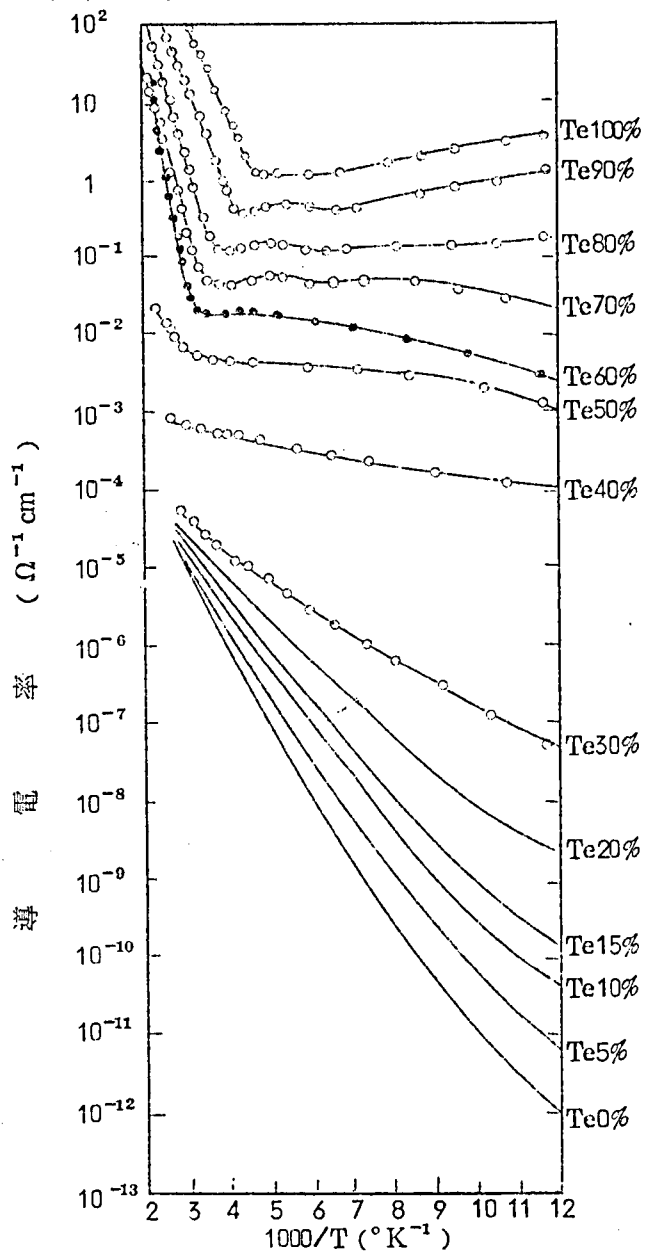


図4.6 Se-Te合金の導電率の温度特性

す。

図 4.7 には、室温における導電率の組成による変化を示す。室温における導電率は、組成とともに直線的に変化せず、Te 組成が数%のところでは最小になる。図 4.8 は、高温部の温度特性から求めた活性化エネルギーである。これも、組成とともに直線的には変化せず、Te 組成が 40% 前後までは Te 組成の増大とともに減少し、Te 組成 50% あたりでは不連続的に変化し、Te 組成 60% 以上では、Se の禁制帯幅 1.8eV と Te の禁制帯幅 0.335eV を結ぶ直線に漸近的に近づく。

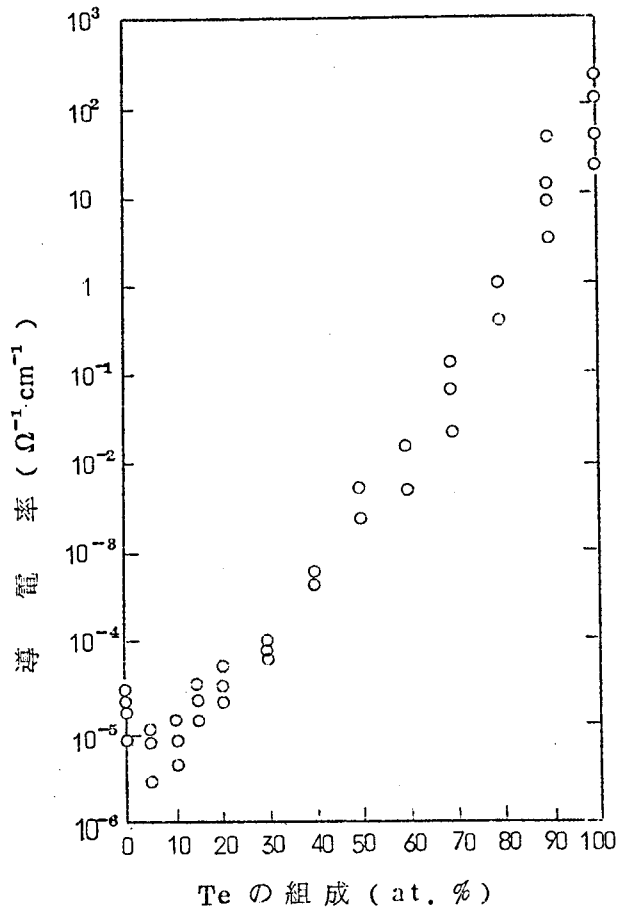


図 4.7 (a) 室温における Se-Te 合金の導電率 (Z 軸方向)

4.2.3 導電率の電界依存性

種々の電界で導電率の温度特性を測定すると、Te 組成が約 30% 以下の合金では、図 4.9 のように、電界によって若干異なった特性を示す。図より明らかのように、電界依存性は低温ほど著しく、高温になると小さくなる。以上の結果を温度をパラメーターにとって導電率と電界との関係で示すと、図 4.10 のようになる。ただし、このような導電率の電界依存性は試料によってばらつきがあり、一般的に言うと、結晶性が悪い、あるいは、研磨成形後焼純していないような試料では著しく、十分な処理をした試料では、数千V/cm

の電界までオーム則にしたがうものもある。この点から考えて、格子欠陥、あるいは試料の加工成形時に導入された歪等が重要な役割をはたしているものと思われる。

4.2.4. ホール効果の測定

Te 組成が 50% 以下の合金は、ホール電圧が小さすぎて測定できなかった。これは、おそらく、ホール移動度と導電率が小さすぎるためであろう。

図 4.11 には、ホール電圧の磁場依存性を示す。各試料について、このようにホール電圧の磁場依存性が直線的になってい

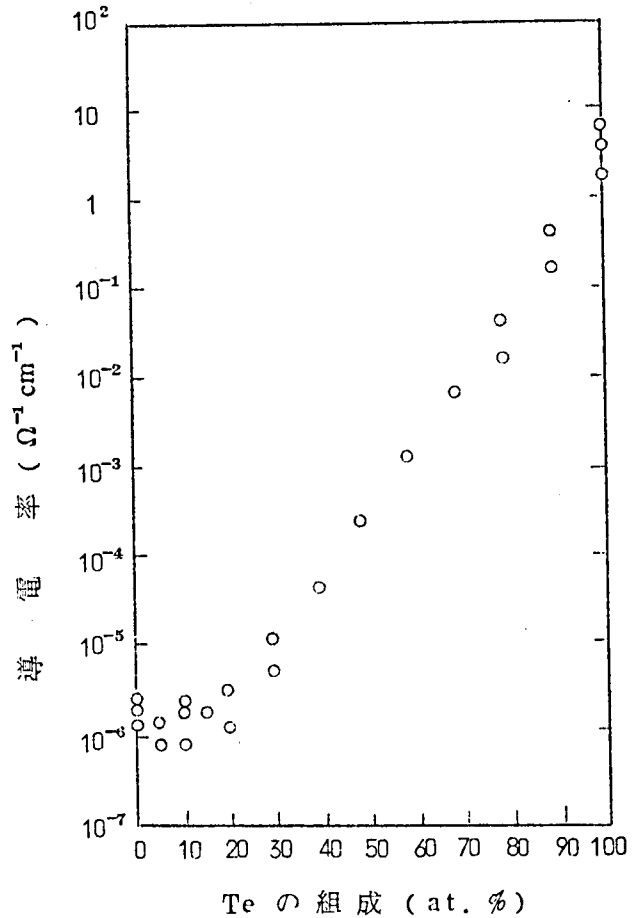


図 4.7 (b) 室温における Se-Te 合金の導電率 (Y 軸方向)

ることを確認してから測定をおこなった。

図 4.12 は、組成をパラメーターにしたホール係数の温度特性である。同じ組成の合金でも試料によって若干のばらつきがあるが、図には代表例を示した。特徴的なことは、低温側でホール係数は一定であり、高温側でホール係数の反転がおこっていることである。純粋 Te では、さらに高温にすると、再度、ホール係数の反転がおこる。ホール係数の反転温度は、Te 組成が減少するにつれて高温側へずれる傾向にある。

図 4.13 には、(4-4) 式から求めた 77°K におけるキャリア濃度と組成の

関係を示す。

図 4.14には、(4-3)式を使って導電率とホール係数から求めたホール移動度 μ_H を示す。特徴的なことは、Te 組成の減少とともに小さくなること、および、低温側では温度上昇とともに緩慢に減少するが、高温側では急激に減少することである。このあたりの詳細な検討は後でおこなう。図

4.15は、77°KにおけるSe-Te合金のホール移動度である。

4.3 高電界における電気的性質

低電界での電気的性質を測定した試料に高電界を印加して、その電気的性質を

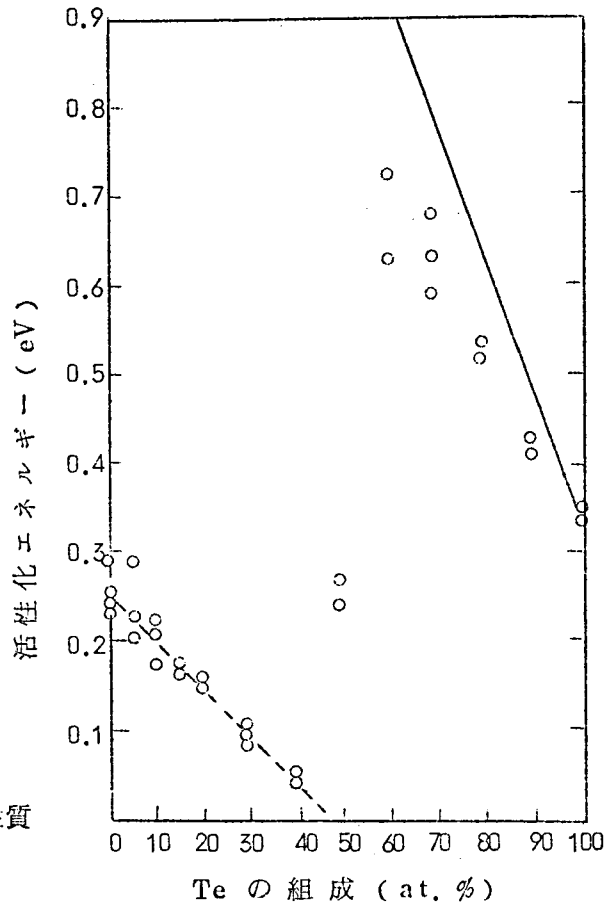


図 4.8 Se-Te合金の活性化エネルギー

測定した。目的は、Se-Te合金は圧電半導体であるので、圧電性を介した電気音響効果がおこる可能性があるが、その観測をおこない、移動度等の必要な知見を得るとともに、超音波増幅素子としての可能性を検討することである。

4.3.1 Se-Te合金中での圧電性を介した電気音響効果¹⁸⁾

超音波が増幅される現象は、強磁性体の磁氣的ボンピングによるもの、常磁性フォノン・メーザー、または、液体や固体の媒質中で、レーザー光が波長変化をうけてフォノンを生ずる誘導 Brillouin 散乱などがあるが、圧電

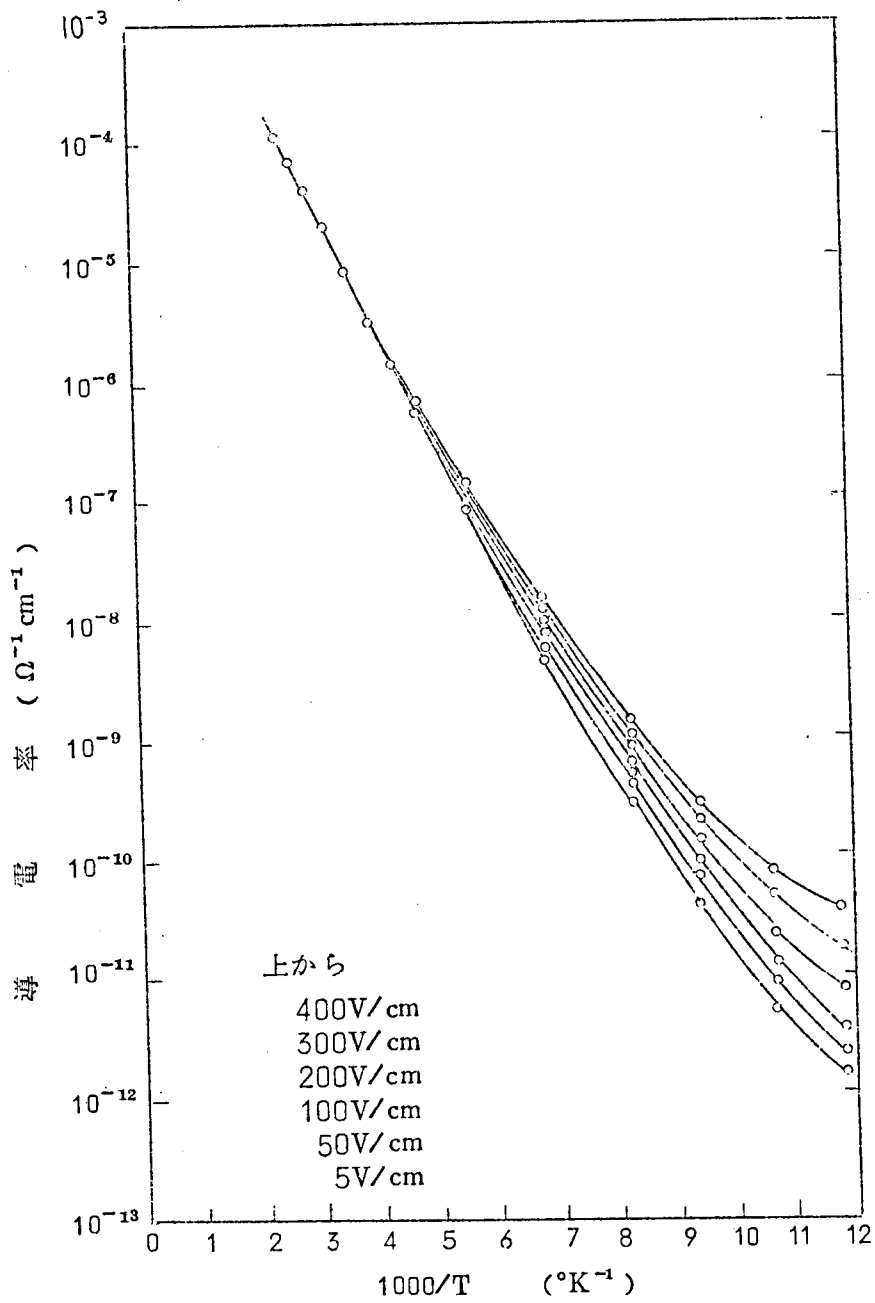


図 4.9 導電率の温度特性 (電界依存性)

半導体中での圧電性を介した電気音響効果による超音波増幅が最も有望と考えられている。

半導体中で直流電界を加えて、電子あるいは正孔などのキャリアの速度が音速をこえるようになると、超音波の増幅がおこる。この現象は、光導電性圧電半導体のCdS単結晶で、Hutson, McFee, Whiteが見出し^{46~48)} Hutsonらは理論的に解明している⁴⁷⁾ CdS以外の圧電半導体では、CdSe⁴⁹⁾ ZnO⁵⁰⁾ Te⁵¹⁾ 等でこの現象が観測されている。以下では、Hutsonらの理論にもとずいて、Se-Te合金単結晶中での圧電性を介した電気音響効果について検討する。

後述するように圧電結晶においては、応力 $[T_i]$ とひずみ $[S_j]$ の間には、一般に次の圧電関係式が成立する。

$$[T_i] = [C_{ij}][S_j] - [e_{ik}][E_k] \quad (4-5)$$

ここで、 $[]$ はマトリックスまたはベクトルで、 $[C_{ij}]$ は弾性マトリックス、 $[e_{ik}]$ は圧電マトリックス、 $[E_k]$ は電

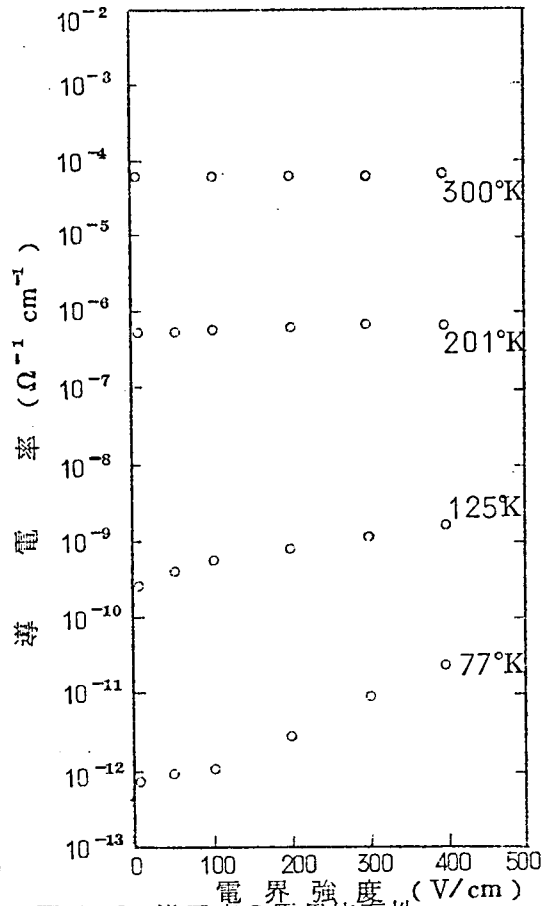


図 4.10 導電率の電界依存性

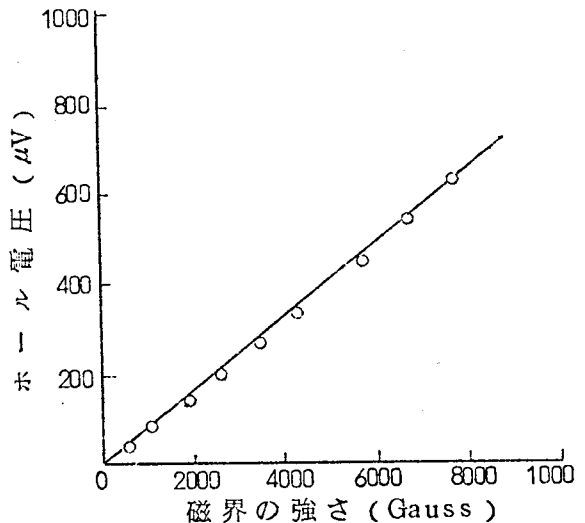


図 4.11 ホール電圧の磁場依存性

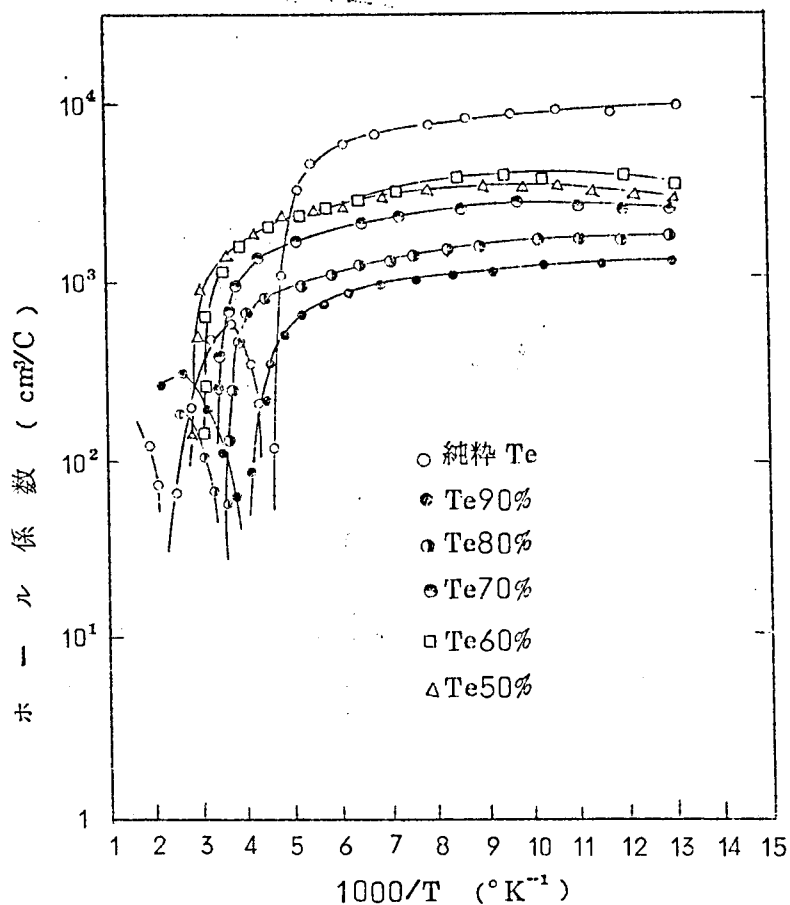


図 4.12 ホール係数の温度依存性

界ベクトルである。なお、 $i=1, 2, \dots, 6$, $k=1, 2, 3$ である。

今、変位の x , y , z 成分を各々 ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 , 応力を $T_1 (=X_x)$, $T_2 (=Y_y)$, $T_3 (=Z_z)$, $T_4 (=Y_z=Z_y)$, $T_5 (=Z_x=X_z)$, $T_6 (=X_y=Y_x)$ とすると、これらの間には、次の弾性方程式が成立する

$$\rho \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial t^2} = \frac{\partial T_1}{\partial x} + \frac{\partial T_6}{\partial y} + \frac{\partial T_5}{\partial z}$$

$$\rho \frac{\partial^2 \xi_2}{\partial t^2} = \frac{\partial T_6}{\partial x} + \frac{\partial T_2}{\partial y} + \frac{\partial T_4}{\partial z} \quad (4-6)$$

$$\rho \frac{\partial^2 \xi_3}{\partial t^2} = \frac{\partial T_5}{\partial x} + \frac{\partial T_1}{\partial y} + \frac{\partial T_3}{\partial z}$$

ところで、ひずみ S_i ($i=1, 2, 3, \dots, 6$) は次のように表わされる。

$$S_1 = \frac{\partial \xi_1}{\partial x}, \quad S_2 = \frac{\partial \xi_2}{\partial y}, \quad S_3 = \frac{\partial \xi_3}{\partial z}$$

$$S_4 = \frac{\partial \xi_3}{\partial y} + \frac{\partial \xi_2}{\partial z}, \quad S_5 = \frac{\partial \xi_1}{\partial z} + \frac{\partial \xi_3}{\partial x},$$

$$S_6 = \frac{\partial \xi_2}{\partial x} + \frac{\partial \xi_1}{\partial y} \quad (4-7)$$

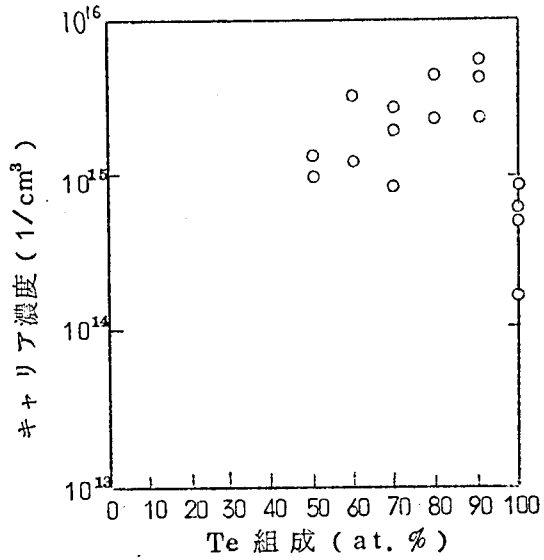


図4.13 77°Kにおけるキャリア濃度

また、 $[C_{ij}]$, $[e_{ik}]$ は、Se-Te合金の場合、結晶の対称性を考慮すると次のようになる(表5.1)。

$$[C_{ij}] = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) \end{pmatrix} \quad (4-8)$$

$$[e_{ik}] = \begin{pmatrix} e_{11} & -e_{11} & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{14} & -e_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

(4-5)~(4-8)式を組み合わせると、Se-Te合金の弾性方程式は次のようになる。

$$\rho \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial x^2} + C_{12} \left(\frac{\partial^2 \xi_1}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \xi_3}{\partial x \partial z} \right) + C_{14} \left(\frac{\partial^2 \xi_3}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \xi_2}{\partial x \partial z} \right) + C_{14} \left(\frac{\partial^2 \xi_1}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 \xi_3}{\partial y \partial x} \right) + C_{66} \left(\frac{\partial^2 \xi_2}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial y^2} \right) + C_{14} \left(\frac{\partial^2 \xi_1}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \xi_3}{\partial z \partial x} \right)$$

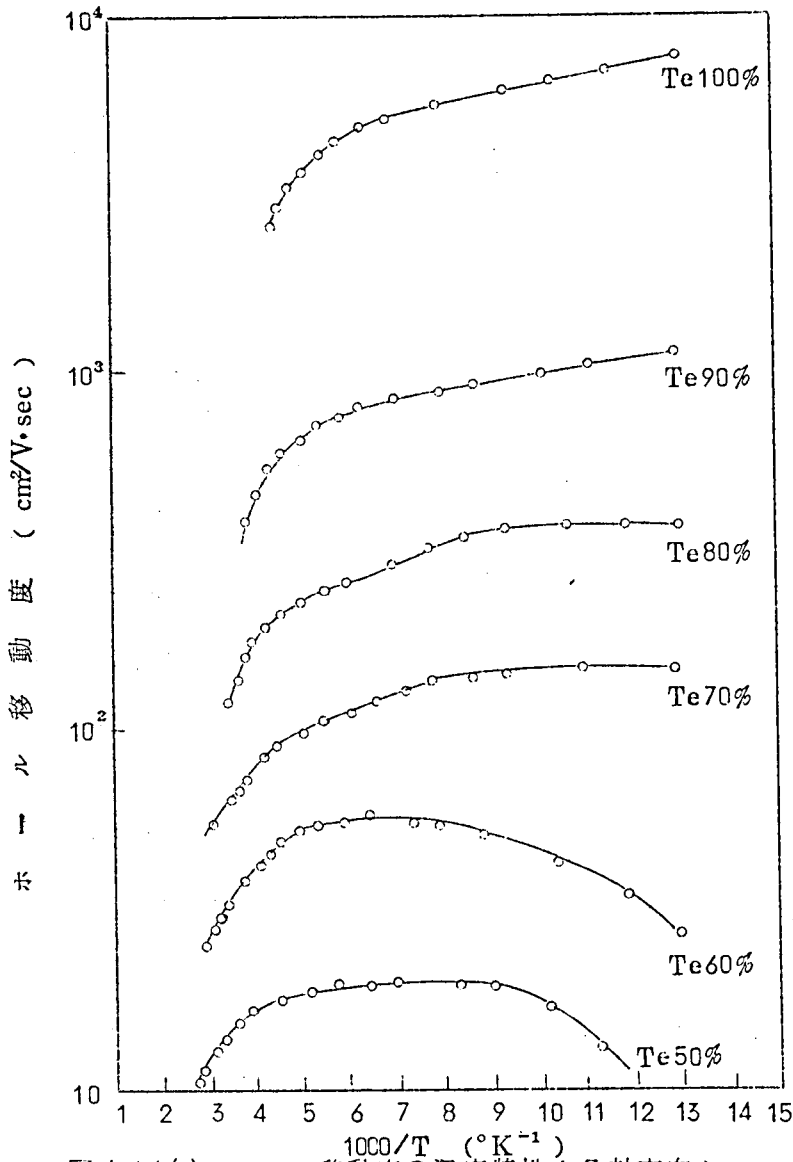


図 4.14 (a) ホール移動度の温度特性 (Z 軸方向)

$$\begin{aligned}
 & + C_{14} \left(\frac{\partial^2 \xi_2}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial z \partial y} \right) - \left(c_{11} \frac{\partial E_1}{\partial x} - c_{11} \frac{\partial E_2}{\partial y} - c_{14} \frac{\partial E_2}{\partial z} \right) \quad (4-9a) \\
 \rho \frac{\partial^2 \xi_2}{\partial t^2} = & C_{14} \left(\frac{\partial^2 \xi_1}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 \xi_3}{\partial x^2} \right) + C_{03} \left(\frac{\partial^2 \xi_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial y \partial x} \right) + C_{12} \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial x \partial y} + C_{11} \frac{\partial^2 \xi_2}{\partial y^2} \\
 & + C_{13} \frac{\partial^2 \xi_3}{\partial z \partial y} + C_{14} \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial x \partial z} - C_{14} \left(\frac{\partial^2 \xi_3}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \xi_2}{\partial y \partial z} \right) - C_{11} \frac{\partial^2 \xi_2}{\partial y \partial z}
 \end{aligned}$$

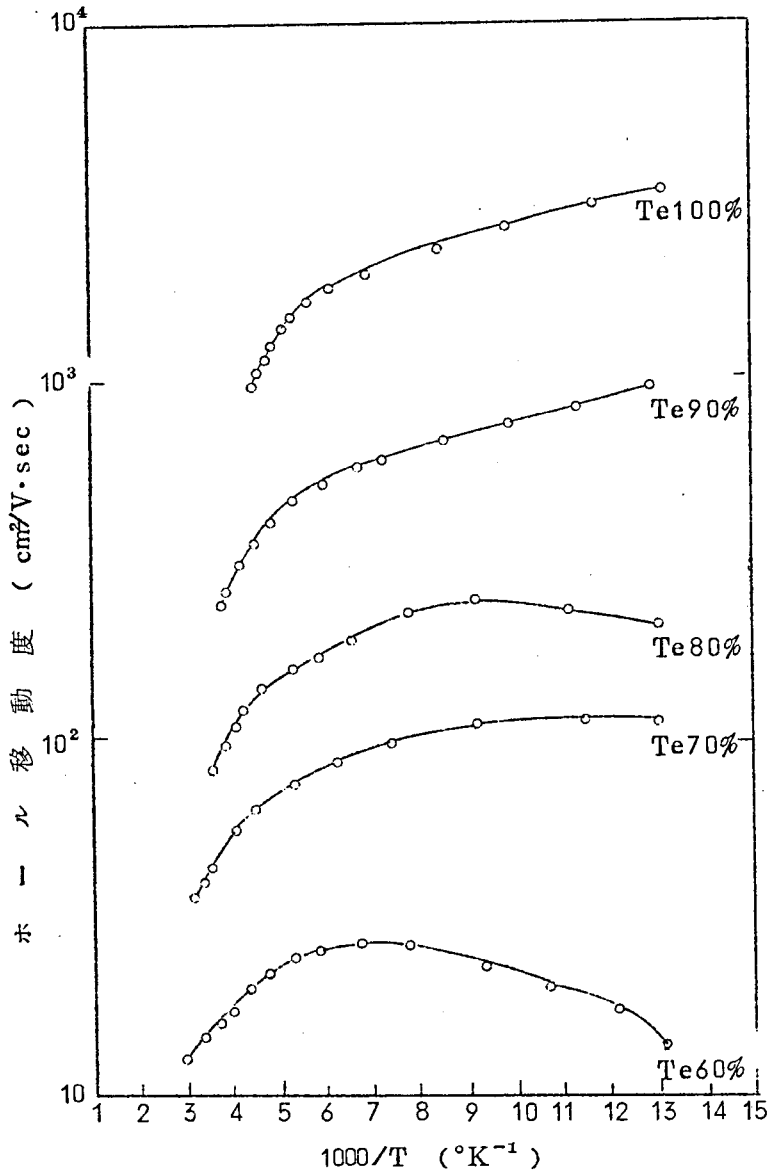


図4.14 (b) ホール移動度の温度特性 (Y軸方向)

$$+C_{44} \left(\frac{\partial^2 \xi_3}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 \xi_2}{\partial z^2} \right) - \left(-e_{11} \frac{\partial E_2}{\partial x} - e_{11} \frac{\partial E_1}{\partial y} + e_{14} \frac{\partial E_1}{\partial z} \right) \quad (4-9b)$$

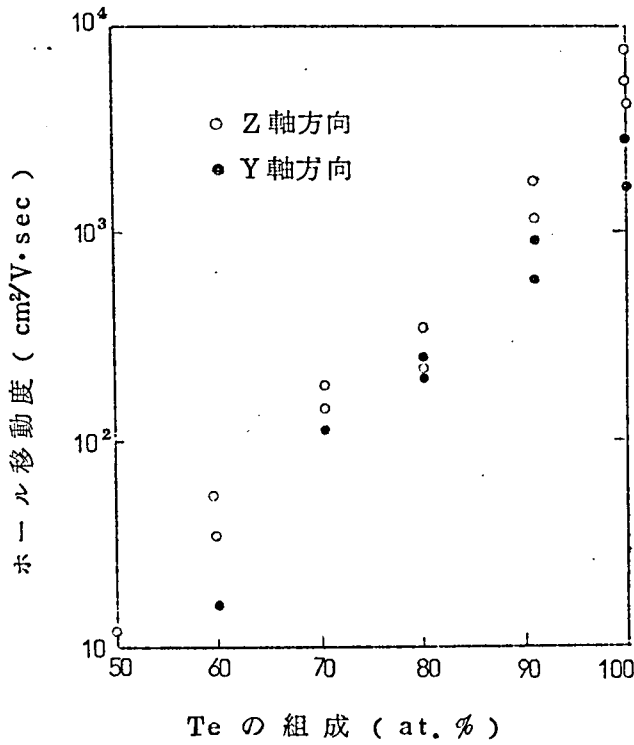


図15 77°KにおけるSe-Te合金のホール移動度

$$\begin{aligned}
 \rho \frac{\partial^2 \xi_3}{\partial t^2} = & C_{44} \left(\frac{\partial^2 \xi_1}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 \xi_3}{\partial x^2} \right) + C_{14} \left(\frac{\partial^2 \xi_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial y \partial z} \right) + C_{14} \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial x \partial y} - C_{14} \frac{\partial^2 \xi_2}{\partial y^2} \\
 & + C_{44} \left(\frac{\partial^2 \xi_3}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \xi_2}{\partial y \partial z} \right) + C_{13} \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial z \partial x} + C_{13} \frac{\partial^2 \xi_2}{\partial y \partial z} + C_{33} \frac{\partial^2 \xi_3}{\partial z^2} \\
 & - \left(-e_{14} \frac{\partial E_2}{\partial x} + e_{13} \frac{\partial E_1}{\partial y} \right) \quad (4-9c)
 \end{aligned}$$

ただし、 $C_{03} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12})$ 。

一方、電束密度 $[D_l]$ と誘電マトリックス $[\epsilon_{lk}]$ の間には次式が成立する。

$$[D_l] = [e_{il}] [S_i] + [\epsilon_{lk}] [E_k] \quad (4-10)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, 6 \quad l, k = 1, 2, 3.$$

(4-7), (4-8), (4-10) 式より、

$$D_1 = e_{11} \frac{\partial \xi_1}{\partial x} - e_{11} \frac{\partial \xi_2}{\partial y} + e_{14} \left(\frac{\partial \xi_2}{\partial z} + \frac{\partial \xi_3}{\partial y} \right) + \epsilon_{11} E_1 \quad (4-11a)$$

$$D_2 = -e_{14} \left(\frac{\partial \xi_3}{\partial x} + \frac{\partial \xi_1}{\partial z} \right) - e_{11} \left(\frac{\partial \xi_2}{\partial x} + \frac{\partial \xi_1}{\partial y} \right) + \epsilon_{11} E_2 \quad (4-11b)$$

$$D_3 = 0 \quad (4-11c)$$

ところで、Maxwell の関係式より、

$$\text{Curl}[\mathbf{E}_i] = -[\mu_o] \frac{\partial [\mathbf{H}_i]}{\partial t} \quad (4-12)$$

$$\text{Curl}[\mathbf{H}_i] = [\mathbf{J}_i] + \frac{\partial [\mathbf{D}_i]}{\partial t} \quad (4-13)$$

ここで、 $[\mathbf{J}_i]$ は電流密度、 $[\mathbf{H}_i]$ は磁界強度、 $[\mu_o]$ は透磁率テンソルである。導電性圧電体においては、

$$[\mathbf{J}_i] = q(n_o + n_s)[\mu](\mathbf{E}_o + \mathbf{E}_1) - [D_n] \text{grad } Q \quad (4-14)$$

$$\text{div}[\mathbf{J}_i] = -\frac{\partial Q}{\partial t} \quad (4-15)$$

ここで、 q は電気素量、 n_o は熱平衡状態のキャリア濃度、 $[\mathbf{E}_1]$ 、 $[n_s]$ は、それぞれ、弾性波の導入によって生ずる分極電界によって誘起される内部電界、およびキャリア濃度の平衡状態からのずれ（疎密）であり、 $[\mu]$ はキャリアの移動度、 $[\mathbf{E}_o]$ は外部から印加した直流電界、 $[D_n]$ はキャリアの拡散定数、 Q は空間電荷で今の場合 $Q = qn_s$ である。

今、圧電半導体中をX軸方向に波数 k で伝播する角周波数 ω の平面弾性波を考えると、その弾性波による格子変位 δR の各結晶軸方向の成分 (ξ_1 、 ξ_2 、 ξ_3) は次式で表わされる。

$$\xi_1 = \xi_{10} \exp \{ i(kx - \omega t) \}$$

$$\xi_2 = \xi_{20} \exp \{ i(kx - \omega t) \} \quad (4-16)$$

$$\xi_3 = \xi_{30} \exp \{ i(kx - \omega t) \}$$

この時、ひずみによって誘起される電界 E_1 、 E_2 、 E_3 、磁界 H_1 、 H_2 、 H_3 も

$\exp \{ i(kx - \omega t) \}$ の周期性を持つと考えられるので、(4-12) 式より、

$$\begin{aligned} J_1 - i\omega D_1 &= 0 \\ J_2 - i\omega D_2 &= -ik \frac{kE_2}{\omega\mu_0} \\ J_3 - i\omega D_3 &= -ik \frac{kE_3}{\omega\mu_0} \end{aligned} \quad (4-17)$$

(4-12) 式を (4-9)、(4-11) 式に代入すると、

$$\begin{aligned} -\omega^2 \rho \xi_1 &= -k^2 C_{11} \xi_1 - e_{11} ik E_1 \\ -\omega^2 \rho \xi_2 &= -k^2 C_{14} \xi_3 - k^2 C_{66} \xi_2 + e_{11} ik E_2 \\ -\omega^2 \rho \xi_3 &= -k^2 C_{44} \xi_3 - k^2 C_{14} \xi_2 \end{aligned} \quad (4-18)$$

$$\begin{aligned} D_1 &= e_{11} ik \xi_1 + \epsilon_{11} E_1 \\ D_2 &= -e_{14} ik \xi_3 - e_{11} ik \xi_2 + \epsilon_{11} E_2 \\ D_3 &= \epsilon_{33} E_3 \end{aligned} \quad (4-19)$$

今、 $[E_0]$ は X 軸に平行にかけられているとすると、(4-18)、(4-19) 式の第一式および (4-14)、(4-15) 式により、 J_1 、 n_s 、 E_1 、 D_1 を消去して $\exp \{ i(kx - \omega t) \}$ に比例する項のみ考えると、

$$-\rho\omega^2 = C' k^2 \quad (4-20)$$

ただし、

$$C' = C_{11} \left\{ 1 + \frac{e_{11}^2}{\epsilon_{11} C_{11}} \left[1 + \frac{i\sigma_{11}}{\epsilon_{11}\omega} \left(1 - \mu_{11} \frac{k}{\omega} E_0 + iD_{11} \frac{R^2}{\omega^2} \right)^{-1} \right]^{-1} \right\} \quad (4-21)$$

$$\sigma_{11} = qn_0 \mu_{11}$$

ここで、 ω が与えられると、 $k = i\alpha + (\omega/v_s)$ は複素係数を有する 4 次方程式の根となる。ただし、ここで、 α は音波の減衰率、 v_s は音速である。

今、 $|\alpha| < \omega/v_s$ 、 $e_{11}^2/\epsilon_{11} C_{11} < 1$ の条件下で、 α 、 v_s を求めると、

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{e_{11}^2}{\epsilon_{11} C_{11}} \frac{\omega_c}{v_s r} \left[1 + \frac{\omega_c^2}{r^2 \omega^2} \left(1 + \frac{\omega^2}{\omega_c \omega_D} \right)^2 \right]^{-1} \quad (4-22)$$

$$v_s = \left(\frac{C_{11}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{e_{11}^2}{2\epsilon_{11} C_{11}} + \frac{1 + \frac{\omega_c}{\omega_D r^2} + \frac{\omega^2}{\omega_D^2 r^2}}{1 + \frac{\omega_c^2}{r^2 \omega^2} \left(1 + \frac{\omega^2}{\omega_c \omega_D} \right)^2} \right] \quad (4-23)$$

ただし、

$$\sigma_{11}/\epsilon_{11} = \omega_c : \text{誘電緩和周波数}$$

$$v_s^2/D_n = \omega_D : \text{拡散周波数}$$

$$1 - (\mu_{11} E_0 / v_s) = r$$

(4-22), (4-23)式より明らかなように、縦方向の平面弾性波は走行するキャリアの影響をうけてその減衰率が変化し、音速は分散的になる。しかも、(4.22)式より α を $1-r = \mu_{11} E_0 / v_s$ に関してプロットすると、図4.16のようになり、 $\mu_{11} E_0 > v_s$ のときは、音波は負の減衰すなわち増幅される。これが超音波増幅であるが、 $\mu_{11} E_0 = v_s$ は電界 E_0 におけるキャリアのドリフト速度であるから、以上のことは次のように換言できる。“圧電半導体において、電界 E_0 を増してゆく時、キャリアのドリフト速度 v_d が結晶中を伝播する弾性波の速度 v_s (音速)よりも大きくなると、圧電性を介してキャリアのエネルギーは音波系に与えられ、超音波の増幅がおこる”。これをキャリアの側からみると、エネルギーの減少のためドリフト速度が小さくなり、結晶の電圧-電流特性が非線形になる。したがって、結晶中を伝播する弾性波の速度 v_s がわかって

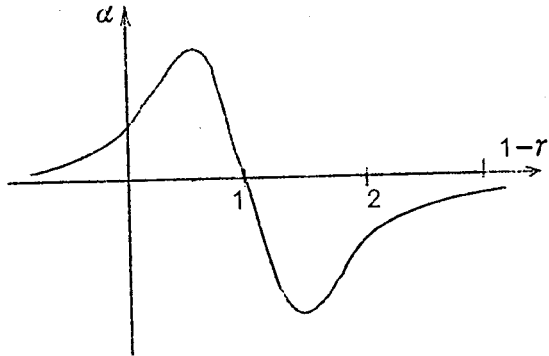


図4.16 減衰率 α

おれば、電圧-電流特性が非線形になりはじめる電界を求めることによって、キャリアのドリフト移動度を求めることもできる。

4.3.2. 測定方法

高電界での電氣的性質の測定をおこなうには、ジュール熱による試料の温度上昇をさけるためにパルス法によらなければならない。筆者は、ジュール熱による加熱効果を除去するため、パルス幅 $10\sim 70\mu\text{sec}$ の単一パルスを使った。図 4.17 には、測定回路を示す。使用した高圧パルス発生装置は最大 4000 V の負極性の電圧パルスを発生させることができ、その出カインピーダンスは $1\text{ k}\Omega$ で最大 4 A の電流をとることができる。この高圧パルス発生装置の出力端子に試料をつなぎ、それと直列に電流測定用抵抗をつないで接地した。この電流測定用抵抗と並列に過渡応答補償用コンデンサーを接続した。この試料および電流測定回路に並列に電圧測定回路を接続した。電圧、電流測定端子の電圧は、二現象のシンクロスコープで同時に測定した。測定温度範囲は $77\text{ K}\sim$ 室温であるが、寒剤には、液体窒素、ドライアイスメチル、ドライアイス、¹ 氷水を使用した。

4.3.3. Se-Te 合金の非線形導電現象

代表例として、純粋 Se 試料の室温における測定結果をのべる。

試料の Z 軸方向に電流を流すようにして電圧パルスの値を増してゆくと、

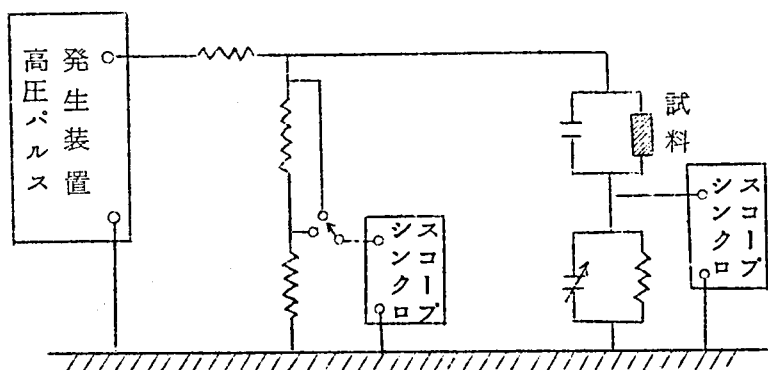
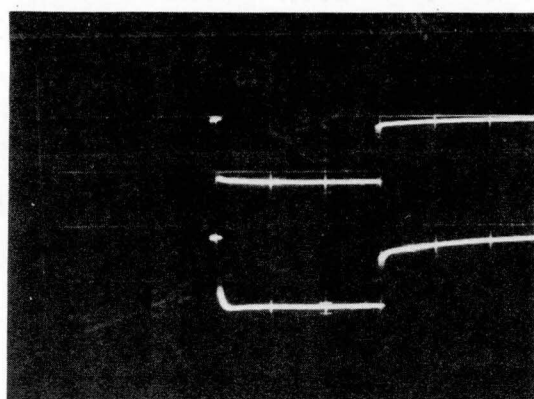
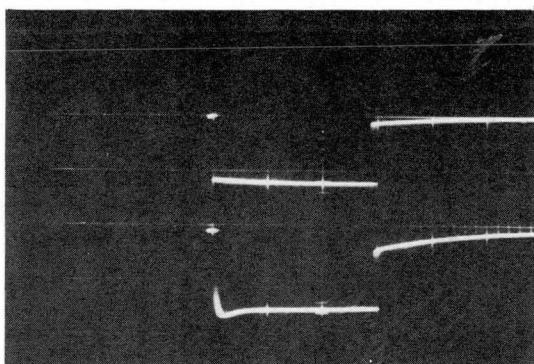


図 4.17 Se-Te 合金の高電界効果測定回路

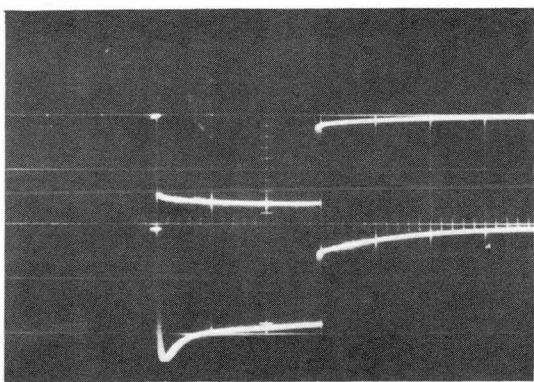
電流パルスは次第にひずみだす。その様子を図4.18に示す。これは2現象シンクロスコープを使って、電流パルス(下)と電圧パルス(上)を同時に観察したものであるが、低電界では電圧パルスと電流パルスは相似的である(a図)。しかし、電圧パルスの波高値が高くなると、電流パルスはパルス印加後数 μsec 後に減少しはじめ(b図)、さらに電圧を高くすると、この傾向は著しくなるが、この間、電圧パルスはほぼ一定である。ここで、パルス印加直後の電流の波高値を I_0 、パルス消滅直前の定常電流値を I_n として、 I_0 、 I_n を電界強度に対してプロットすると図4.19のようになる。図から明らかのように、A点のところから電流波形は一定でなくなり I_0 と I_n の2つに分かれるが、 I_0 は低電界の特性の延長上にあり、オーム則を満しており、 I_n はオーム則を満さない非線形電流になっている。しかも、この非線形電流 I_n はA点より高電界のB



(a)



(b)



(c)

図4.18 電圧、電流波形
上：電圧波形 下：電流波形
横軸： $10\mu\text{sec/cm}$

点で再び折れ曲っている。このようなSe単結晶の電流飽和現象は、J.Mortによって既に観測されているが、彼の観測したのはB点の折れ曲りに相当し、A点の折れ曲りは観測されていない。この現象の詳しい考察に入る前に、この現象が試料の本質的な性質をあらわしているものかどうかを検討する。検討すべき事柄として、次の諸点が上げられる。

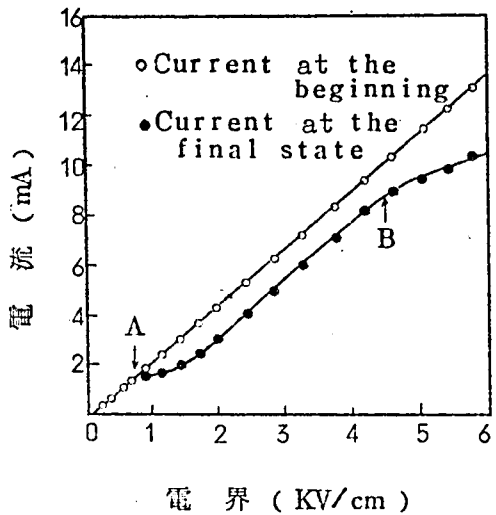


図4.19 電流の電界依存性
(Seの場合、室温、Z軸方向)

- (1) 観察した電流波形は、試料の誘電性あるいは回路の浮遊容量が微分回路を構成しているためにあらわれたのではないか。
- (2) ジュール熱による試料の加熱が関与しているのではないか。
- (3) 試料の不均一性が関与した現象ではないか。
- (4) 負のクリーブ現象が関与しているのではないか。

まず、(1)に関しては、まさにそのことを考慮して補償用コンデンサーを用いたのであり、シンクロスコープをみながら補償用コンデンサーを調節して、微分回路にも積分回路にもなっていないことを確認した上で測定している。また、試料の代りに試料とほぼ同じ抵抗値の炭素被膜抵抗をつないで測定しても、図4.18のような電流波形の異常はみられず、電圧と電流は常にホーム別にしたがって変化した。さらに、微分回路が構成されているのであれば、低電界の時から電流波形がひずんでいるはずであるが、そのようなことはない。以上から、観測された電流波形は、外部回路の影響をうけたものではないと断定できる。

次に、(2)のジュール熱による加熱の問題を考える。今、実際の測定条件に照応する合理的な値を使って、ジュール損による試料の温度上昇を見積もる。印加した電圧パルスをもとに1000ボルト70 μ sec幅の単一パルスであるとし、試料の抵抗を1M Ω とすると、試料に加えられた電力量は 7×10^{-5} jouleである。試料の比熱を 8×10^{-2} cal/gr. deg重さを0.1grとし、加えられた電力量がすべて試料の温度上昇に使われたと仮定すると、温度上昇を $t^{\circ}\text{C}$ として次式が成立する。

$$\frac{7 \times 10^{-5}}{4.2} = 8 \times 10^{-2} \times 0.1 \times t$$

これより $t \sim 2 \times 10^{-3}^{\circ}\text{C}$ となり、ジュール熱による試料の温度上昇は無視できることがわかる。また、電流波形が試料の温度上昇によるものであれば、図4.20のようになるはずであり、図4.18(b),(c)のような波形には決してならない。さらに、ジュール熱効果があれば、パルス幅を変えることにより、 I_n は変化するはずであるが、10~100 μ secの範囲でパルス幅を変えても、 I_n はほとんど変化しない。以上のことから、ジュール損による加熱効果の影響がないことがわかる。

(3)の試料の不均一性に関しては、試料の接地端子を入れ変えても同じ波形を得たことから、試料の不均一性によってあらわれた現象ではないことがわかる。

(4)に関しては、負のクリーブ現象ならば、もっと時定数が大きく、しかも、もっと低電界からもおこるはずである。したがって、負のクリーブ現象は関与していない。

以上の検討により、観測された電圧-電流特性の非線形性は、試料の本質的な性質であることが結論できる。それでは、この現象はどのように理解したら良いのである

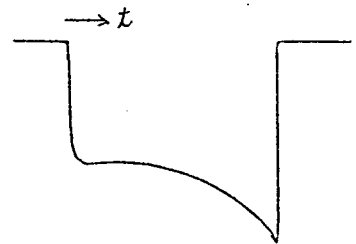


図4.20

うか。筆者は、Seが圧電半導体であることから考えて、圧電性を介した電気音響効果であると考え。因みに、電気音響効果であると仮定して、A点、B点の折れ曲り（以後キックA、キックBと呼ぶ）を生ずる電界（以後臨界電界 E_{CA} 、 E_{CB} と呼ぶ）からドリフト移動度（以後 μ_A 、 μ_B と呼ぶ）を求めると、

$\mu_A \approx 240 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、 $\mu_B \approx 40 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ となる。ところが、前者は、Heleskivi⁴⁴⁾らがマイクロ波測定で求めたSe鎖端部の格子欠陥の影響をうけないドリフト移動度 $230 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と非常に良く一致し、後者は、J.Mort が電気音響効果から求めた格子欠陥の影響をうけるドリフト移動度 $30 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ とオーダーとして合っている。このことは、筆者の仮定が正しかったことを裏づけているものと思われる。詳しい検討は後でおこなう。図4.21

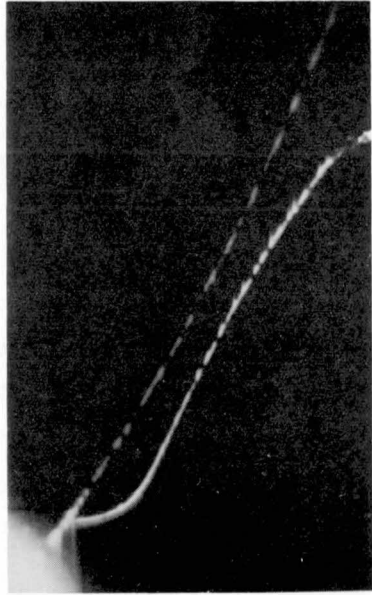


図4.21 電流の電界依存性
(Seの場合、77°K、Z軸方向)

は、ブラウム管上に直接描かせた純粋Seの電圧-電流特性である。

図4.22は、Se単結晶のY軸方向の電流の電界依存性である。Z軸方向と傾向は同じであるが、臨界電界 E_{CA} 、 E_{CB} がともに高電界側にずれている。 E_{CA} 、 E_{CB} からドリフト移動度 μ_A 、 μ_B を求めると、

$\mu_A \approx 110 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、
 $\mu_B \approx 10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ となる。

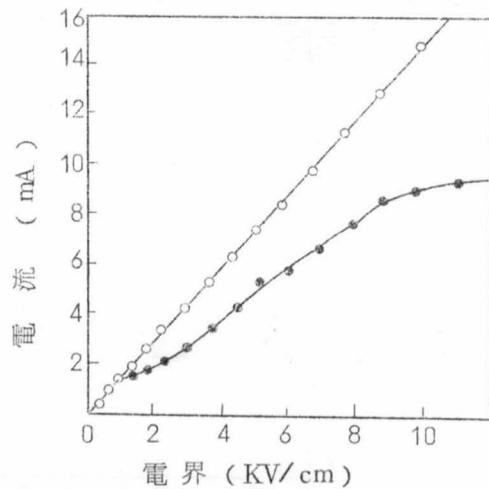


図4.22 電流の電界依存性
(Y軸方向)

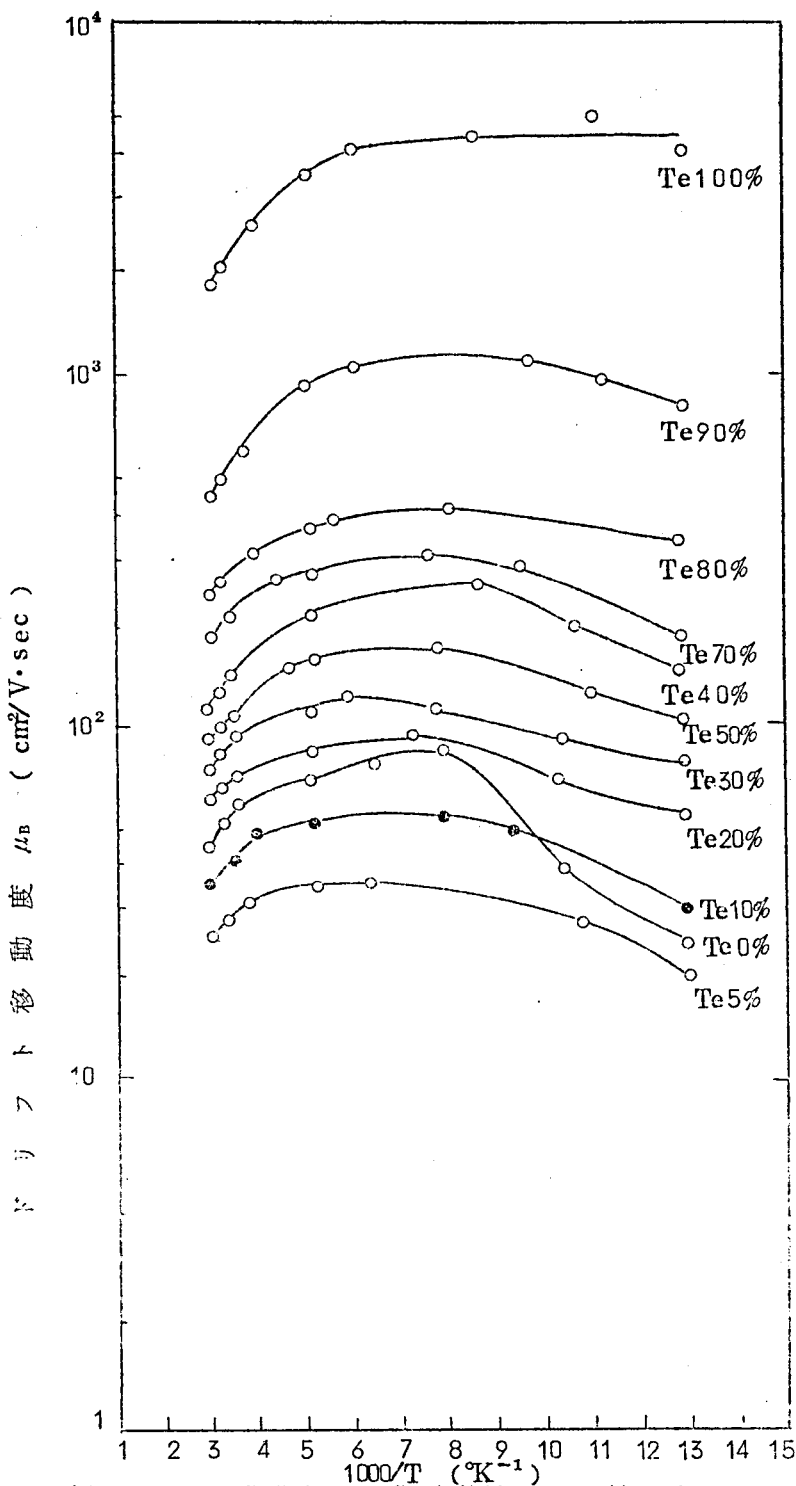


図4.23 (a) ドリフト移動度 μ_B の温度特性 (Z 軸方向)

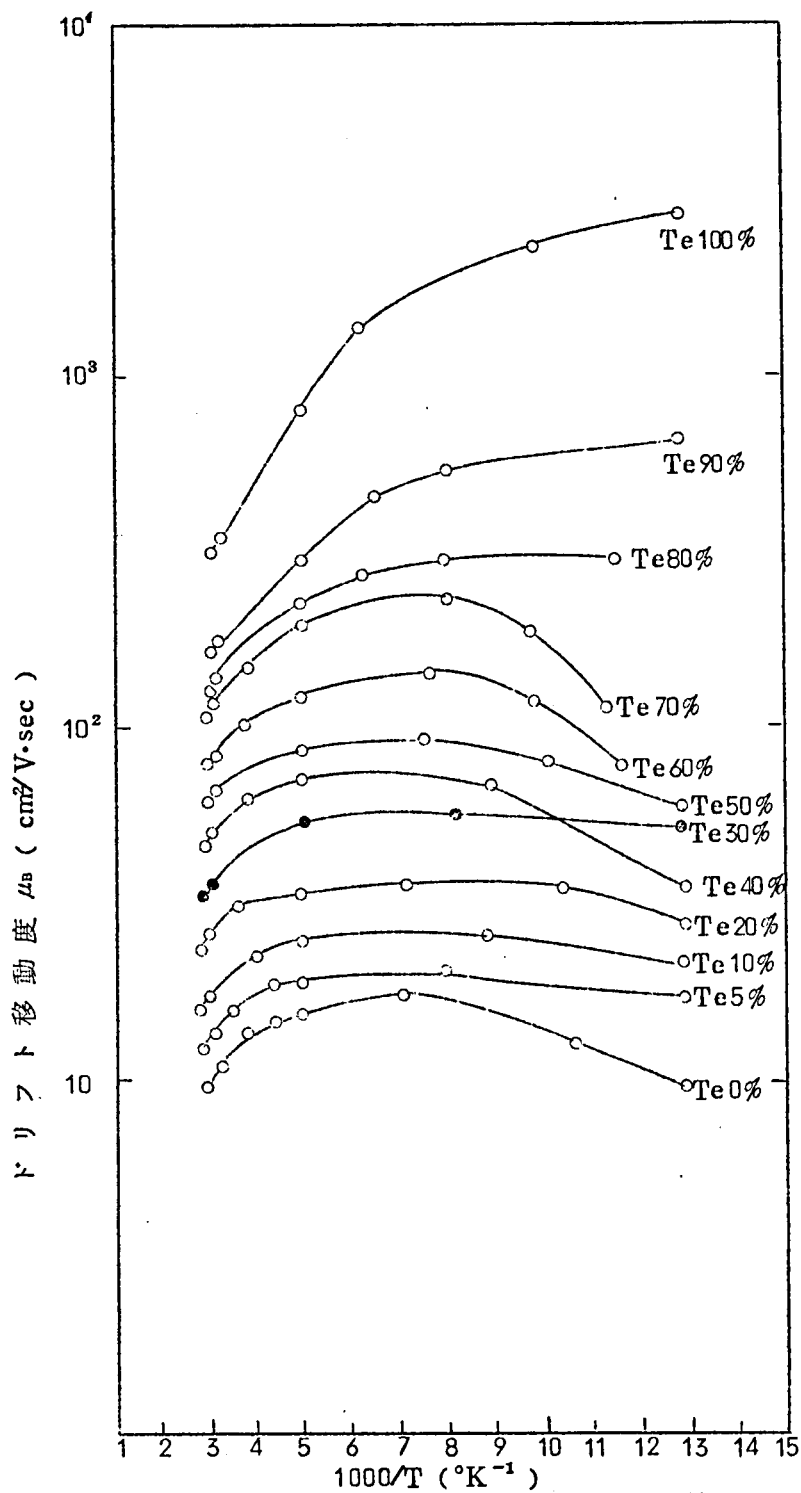


図 4.23 (b) ドリフト移動度 μ_D の温度特性 (Y軸方向)

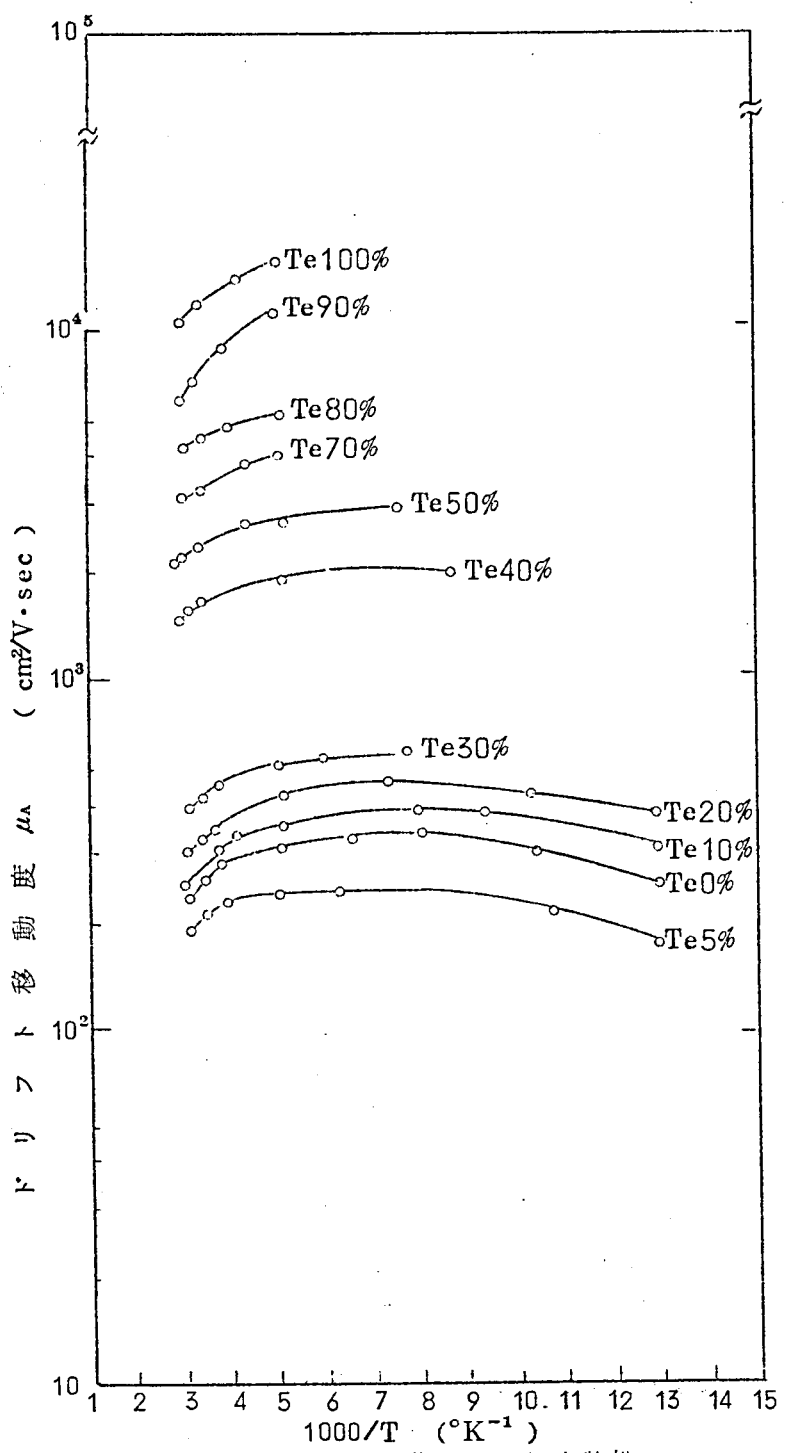


図 4.23 (c) ドリフト移動度 μ_A の温度特性 (Z 軸方向)

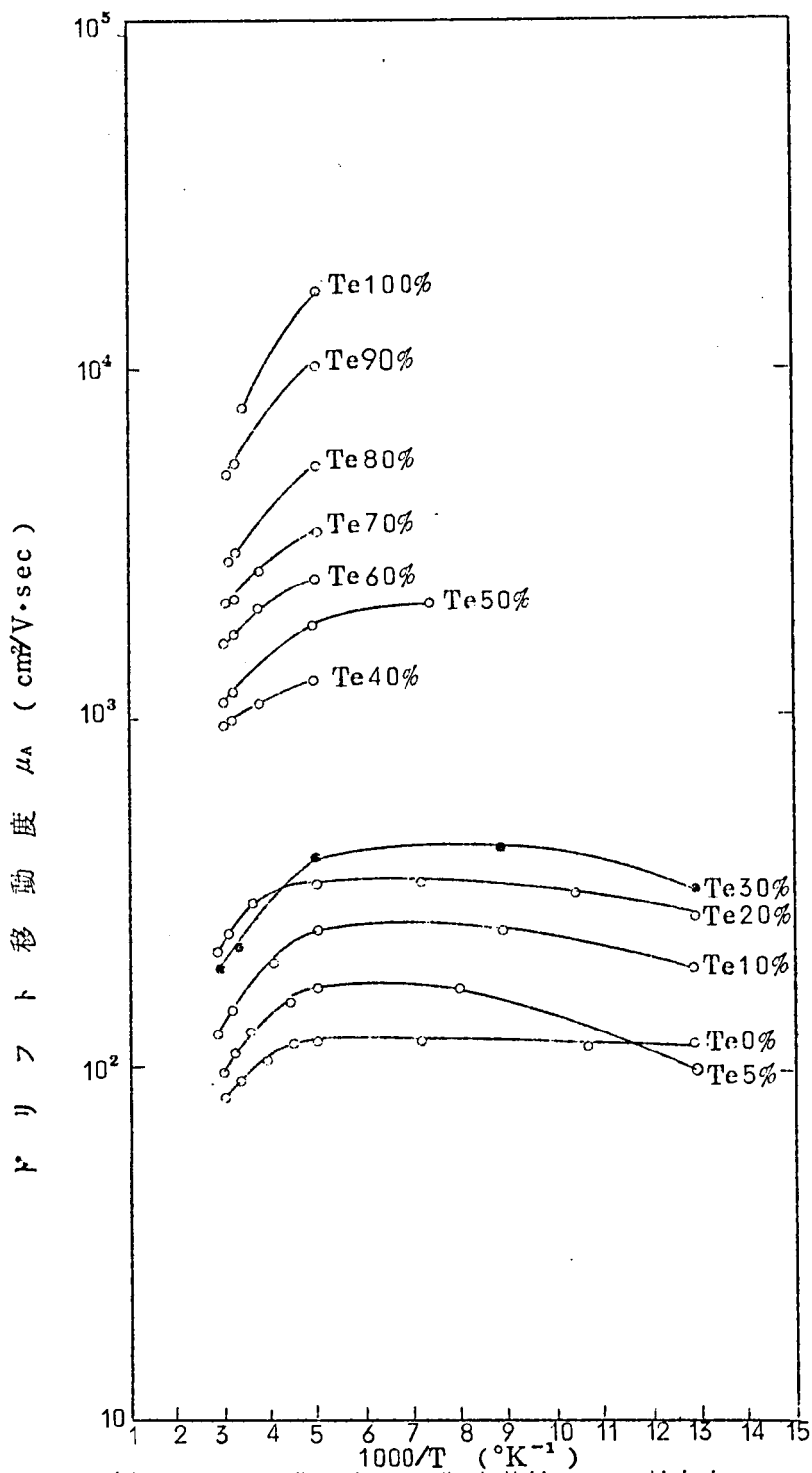
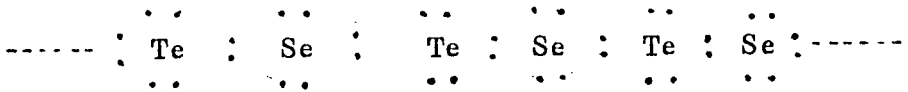
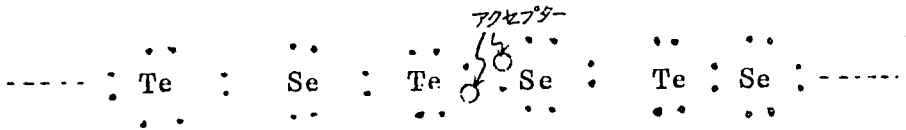


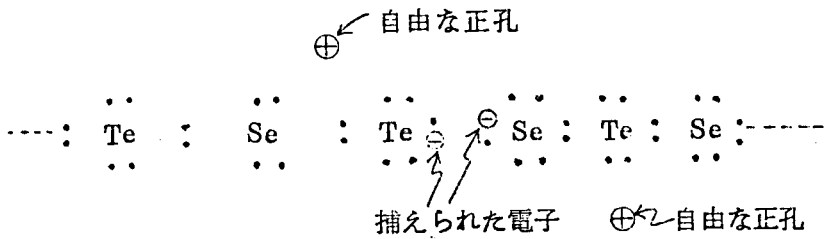
図 4.23 (d) ドリフト移動度 μ_{Δ} の温度特性 (Y 軸方向)



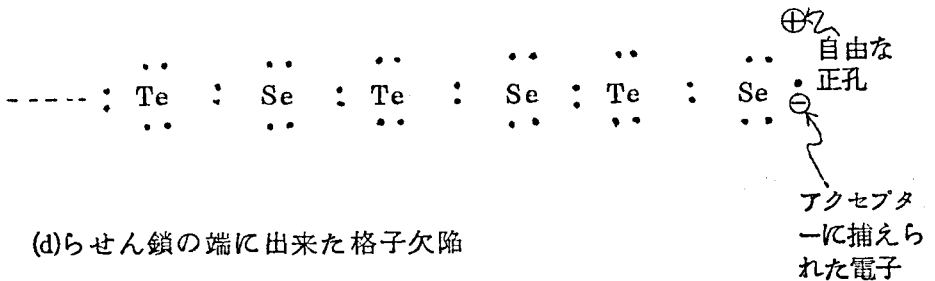
(a)完全らせん鎖中の Se-Te 合金の電子構造



(b)らせん鎖が切れてできた格子欠陥とアクセプター



(c)アクセプターが価電子帯から電子をとらえ格子欠陥が負にイオン化し，価電子帯に出来た正孔が，結晶中を自由に動きまわる。



(d)らせん鎖の端に出来た格子欠陥

図4.24 Se-Te合金の格子欠陥がアクセプターを作る様子

以上はSe単結晶の場合であったが、他のSe-Te合金単結晶の場合も同様の傾向を示す。ただし、Te組成が10%前後から60%前後の合金は、必ずしも再現性が良くなく、上記のような非線形性が観測される試料は少ない。これは、第5章に述べるように、この領域の合金の電気機械結合係数が小さいためであると思われる。その他のSe-Te合金では、研磨成形後十分焼純した結晶性の良い試料であれば、ほとんど確実に二つの折れ曲りが観測される。ただし、同じ組成の合金に関して数個の試料しか調べていないので断定的には言えないが、一般的な傾向として、Te組成が約20%以下の合金では、77°KでもキックA、キックBともに観測されたが、それ以上の組成の合金では、室温付近の高温でないと二つの折れ曲りは観測されず、77°K~200°Kでは、キックBしか観測されなかった。

図4.23には、第5章で測定した音速を使って、臨界電界 E_{cA} 、 E_{cB} から求めたドリフト移動度 μ_A 、 μ_B を示す。

4.4 Se-Te合金の電気的性質に関する考察

4.4.1 導電率

Te組成が多いSe-Te合金は、Teと同様な導電率の温度特性を示し、低温ではほぼ一定、ないしはわずかに温度とともに増減し、高温では指数関数的に急激に増大する。ホール係数の測定結果によると、低温でホール係数が一定であるので、キャリア濃度は一定である。したがって、低温における導電率の温度特性は、キャリアの移動度を反映している。これに対し、高温ではホール係数が急激に減少しはじめ、キャリアが熱的に励起されはじめたことを示す。これにともない、導電率が指数関数的に増大する。また、低温におけるホール係数は正であるので、p型導電であることがわかるが、このことは、結晶中にアクセプターが存在していることを示す。結晶中にアクセプターができる機構は、次のように考えることができる⁵²⁾

Se-Te合金では3回らせん鎖が存在するが、完全ならせん鎖は2対の共有結合を作り安定な閉殻構造を作っている。しかし、ひずみ等が加わって、

らせん鎖がきれて格子欠陥ができると、図4.24のようにこの部分に不対電子ができ、電子が不足した状態となり、これがアクセプターとしてはたらく。このアクセプターが価電子帯から電子をうけとると、格子欠陥が負に帯電すると同時に、価電子帯に正孔が生じ、結晶中を自由に動きまわることができる。Se-Te合金のらせん鎖間は、弱いvan der Waals力で結合しており、歪が入りやすいが、らせん鎖間のずれはらせん鎖にも影響を与え、格子欠陥ができ、上述のような機構でp型導電になるものと思われる。

Te組成が少ない(約30%以下)合金の導電率の温度特性は、ほぼSeと同様の傾向を示し、低温から指数関数的に増大する。ところで、Seの導電率の温度特性に関しては、基本的には2つの見解が対立しており、それがそのままSeの導電機構にまで持ちこまれている。1つの見解は、キャリア濃度は温度に無関係に一定であり、キャリアの移動度が温度とともに指数関数的に増大するために、指数関数的な導電率の温度特性を与えるとするものである。この見解は、Plessnerらのホール効果の測定結果に根拠をもっている。これに対応する導電機構は、種々の変形はあるにしても、基本的には障壁層モデルであり、これが現在のところSeの導電機構の主流となっている。もう1つの見解は、導電率の温度特性を支配しているのはキャリア濃度の温度変化であり、キャリアの移動度ではないとするものである。筆者は、以下に述べる根拠に基づいて、後者の見解が正しいと考える。

前者の見解は、Plessnerらのホール効果の測定結果より、キャリア濃度が温度によって変化しないという前提にたっているが、Plessnerらの測定結果には全幅の信頼がおけない。それは、Seの導電率が低く、移動度も小さいので、ホール効果の測定は容易ではなく、10KGaussの磁場を使ったとしても、ホール電圧は1 μ V以下となる。このように微小のホール電圧を精度よく測定するのは非常に困難であり、Plessnerらは、これをさけるために、長さ比べて断面積の大きな試料で測定している。しかし、このような試料では断面の電極の短絡効果のため、正しいホール測定はおこなわれず、

キャリア濃度の変化は遮蔽されてしまう。そのうえ、彼らは室温以上のごくかぎられた温度範囲でしか測定していないが、この温度範囲ではキャリアが熱的に変化したと考えてもせいぜい2倍程度であり、上述のような精度の悪い測定では誤差の範囲に入る。ましてや、この測定結果から、低温においてもキャリア濃度が一定であるとする根拠はなにもない。以上の理由により、キャリア濃度が温度によって変化しないという前提は再検討されなければならないと考える。

一方、Seのキャリア濃度が温度によって変化しているとみなせる証拠がいくつかある。その一つは、図4.5に示した光照射しながら測定した導電率の温度特性である。これによると、室温では光照射による導電率の変化はあまりみられないが、低温では顕著な変化をみせ、暗中よりも数桁大きくなることもある。この現象は、キャリア濃度が温度によって変化しないとして障壁層モデルを考えるかぎり説明できず、むしろ、低温で熱平衡キャリアが減少していると考えざるを得ない。さらに、電気音響効果から求めたドリフト移動度 μ_0 は、

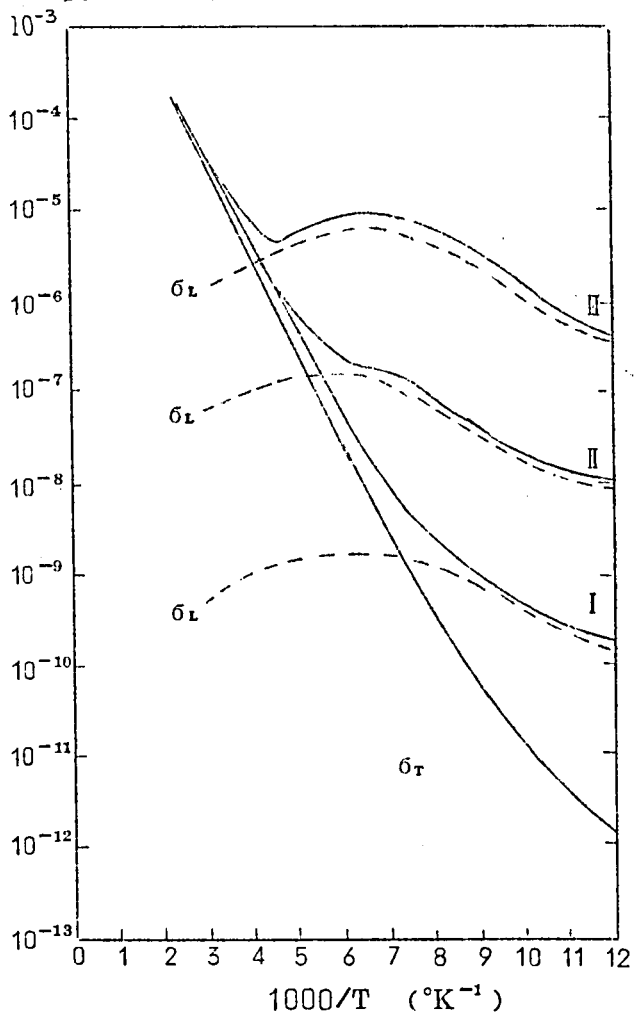


図4.25 光照射時の導電率の温度特性の説明

図4.23のような温度特性を持っており、指数関数的な変化をしない。以上から、Seのキャリア濃度は温度とともに指数関数的に増大すると考えるのが妥当であろう。このように考え、図4.23のドリフト移動度 μ_b の温度変化を考慮すると、図4.5の温度特性は次のように説明できる。

今、熱平衡キャリアの導電率への寄与を σ_T 、光によって励起されたキャリアの導電率への寄与を σ_L とすると、 σ_T 、 σ_L は μ_b の温度変化を考慮すれば図4.25のようになる。ただし、 σ_L は光の強度が増せば光によって励起されるキャリアが増すから、Ⅰ→Ⅱ→Ⅲのように光強度が増すにつれて大きくなる。実際の導電率 σ は、両者が合成されたものであり、これは図4.5のような温度特性となる。

以上要するに、Seのキャリア濃度は温度に無関係に一定であるのではなくて、温度とともに指数関数的に増大すると結論してよいであろう。このように考えると、Seの導電率の温度特性の高温部の傾斜から求めた活性化エネルギーは、アクセプターレベルということになる。

ところで、図4.8から明らかなように、Se含有量の多い合金の導電率の温度特性から求めた活性化エネルギーは、Te組成が約40%以下の範囲内で増大するにつれてなめらかに減少する。このことと上述のことから、これらの活性化エネルギーはアクセプターレベルであると考えられる。アクセプターは、Te含有量の多い合金の場合と同様の機構でできるものと思われる。一方、Te含有量の多い合金の活性化エネルギーは、SeとTeの禁制帯幅1.8eVおよび0.335eVを結ぶ直線と近似的に一致して変化し、Te組成50%付近で活性化エネルギーは不連続的に変化する。この事実から、“Se-Te合金のアクセプターレベルは、Te組成の増大につれて図48の破線のように減少し、禁制帯幅はSeの禁制帯幅1.8eVからTeの禁制帯幅0.335eVを結ぶ直線に近似的に一致して減少する”と仮定することは合理的であろう。このように考えると、Se-Te合金の導電率の温度特性は次のように理解できる。

Se 含有量の多い合金では、アクセプターレベルがある程度大きいので、これを活性化エネルギーとして、導電率は指数関数的な変化を示す。しかも、禁制帯幅が大きいので、測定温度範囲では真性領域に入らない。しかし、Te 組成が増大すると、アクセプターレベルが非常に小さくなり、導電率の温度特性は平坦に近くなる。そして、Te 組成が50%程度になると、アクセプターレベルが低温でもほとんど完全に占められる程度に小さくなる（縮退に近い状態）ので、低温でのキャリア濃度が一定になる。それと同時に、禁制帯幅もかなり小さくなるので、測定温度範囲内で真性領域に入る。こうして、Te 組成が50%程度以上では、Te 的な導電率の温度特性を示す。なお、Te 組成の増大につれて、禁制帯幅は小さくなるので、真性領域に入る温度は低温側へずれる。

4.4.2 ホール係数

測定し得たTe 組成50%以上の合金では、ホール係数は、低温側でほぼ一定で、高温になると急激に減少する。そして、Te 組成80%以上の合金では、ホール係数が正から負へ反転し、純粋Teでは、さらに高温の500°K付近で再度正へと反転する。この反転温度は、同じ組成の合金では、キャリア濃度が大きい結晶ほど高温側にずれ、組成の異なる合金では、Te 組成が増大するほど低温側にずれる傾向にある。このことから、次のことが推定できる。

まず、低温では、キャリアは正孔であり、その濃度はほぼ一定である。このことと前項で述べたことを考慮すると、Se-Te 合金中にはアクセプターが存在し、Te 組成50%以上の合金では、アクセプターレベルは価電子帯のごく近傍にある。一方、高温では、キャリアが熱的に励起されて真性領域に入り、正孔だけではなく電子も伝導に寄与してくる。この場合には、ホール係数は次式で与えられる。

$$R_H = \frac{r}{q} \frac{-n\mu_n^2 + p\mu_p^2}{(n\mu_n + p\mu_p)^2} \quad (4-24)$$

ここで、 r は散乱因子、 q は電気素量、 n は電子濃度、 p は正孔濃度、 μ_n

は電子の移動度、 μ_p は正孔の移動度である。ところで、電子の移動度 μ_n は、正孔の移動度 μ_p よりも大きいので、真性領域に入り電子が熱的に励起されてくると、その濃度 n と $(\mu_n/\mu_p)^2$ の積が正孔濃度 p よりも大きくなり、ホール係数は反転する。そして、低温の正孔濃度 p が大きいと、 $n(\mu_n/\mu_p)^2 > p$ となる n が大でなければならぬので、同一組成の合金ではホール反転温度は高温側へずれる。また、Te組成が増大するにつれて禁制帯幅が小さくなるので、低温で所要の電子密度 n に達することができるため、Te組成増大とともにホール反転温度は低温側へずれる。純粋Teで、500°K付近でホール係数が再度負から正へ反転するのは、伝導帯が2つの帯域にわかれていて、温度上昇につれて、電子が移動度の大きい下の帯域から上の帯域へ励起されるため、電子の平均的な移動度が低下するためと考えられている。

4.4.3 移動度

エネルギーの分散が等方的で、緩和時間 τ がキャリアのエネルギー E に依存しているという条件下で、電界が加えられたときの電流密度をボルツマンの輸送方程式からとき、移動度 μ を求めると次式のようになる。

$$\mu = \frac{q \langle v^2 \tau \rangle}{m^* \langle v^2 \rangle} \quad (4-25)$$

ここで、 m^* はキャリアの有効質量、 v はキャリアの速度である。一般に、有効質量の温度変化は微弱であるが、キャリアの運動エネルギーおよび緩和時間の温度依存性は大きく、そのため移動度も大きな温度依存性をもつ。ところで、 E 、 τ の温度依存性は散乱機構によって異なるため、移動度の温度変化を調べることにより散乱機構を決定できる。以下に、散乱機構と移動度の温度依存性との関連について簡単に述べる。

(1) 音響フォノンによる散乱⁵³⁾

Se-Te合金は、Ge、Siと同様に共有結合的であるので、中性原子の音響型振動によって散乱される可能性がある。最も大きな散乱は電子波長の $\frac{1}{4}$ よりも大きな波長をもった縦振動によるものである。このような音響フォノ

ンによって散乱をうけるときは、

$$\mu \propto T^{-3/2} \quad (4-26)$$

となる。

(2) 光学的フォノンによる散乱^{54~57)}

イオン性結晶では異符号の電荷をもったイオンが相対的に動いて電磁波を生ずる光学的振動をし、それによってキャリアは散乱をうける。縦方向の光学的振動は横方向のものより強い。音響フォノンのエネルギーは電子の平均エネルギーよりもかなり小さいが、光学的振動のとき、長波長のエネルギーは電子の平均エネルギーと同じ位で、 kT 程度のエネルギーを持つ。低温で $T < \hbar\omega_0/T = \theta_0$ のときは、

$$\mu \propto e^{\theta_0/T} \quad (4-27)$$

高温で $T > \theta_0$ のときは、

$$\mu \propto T^{-1/2} \quad (4-28)$$

となる。ただし、Se-Te合金はイオン性結晶ではないので、光学的フォノンによる散乱は考慮する必要がないと思われる。

(3) イオン化した不純物による散乱⁵⁸⁾

荷電粒子に対してキャリアが散乱する様子はラザフォード散乱として知られているが、半導体でイオン化した不純物粒子によってキャリアが散乱される場合、ラザフォード散乱と同様にとり扱うことができ、

$$\mu \propto T^{3/2} \quad (4-29)$$

となる。Se-Te合金の場合、既述のように格子欠陥その他の格子不整がアクセプターとしてはたらき、そこで電子がとらえられることによって負に帯電したイオンと同様になると思われるので、このような機構による散乱がおこる

可能性がある。

(4) 中性不純物による散乱

中性不純物による散乱は、孤立した水素不純物による散乱に似ており、移動度は温度に無関係となる。Se-Te合金では、局所的に偏った成分原子が中性不純物としてのはたらきをする可能性があり、この機構による散乱も起こり得る。

(5) 圧電分極による散乱⁵⁹⁻⁶⁰⁾

Se-Te合金のように圧電性物質中では、圧電分極による散乱の移動度への寄与が少しある。この場合、

$$\mu \propto T^{-1/2} \quad (4-30)$$

となる。

(5) 格子欠陥による散乱

不純物濃度が小さい半導体では、低温で格子欠陥による散乱が重要になる。欠陥分布が等方的であれば、散乱確率はその密度に比例する。欠陥密度は $T^{5/2}$ に比例すると考えられ、散乱自身は音響フォノンによる散乱と似た形になるので、

$$\mu \propto T \quad (4-31)$$

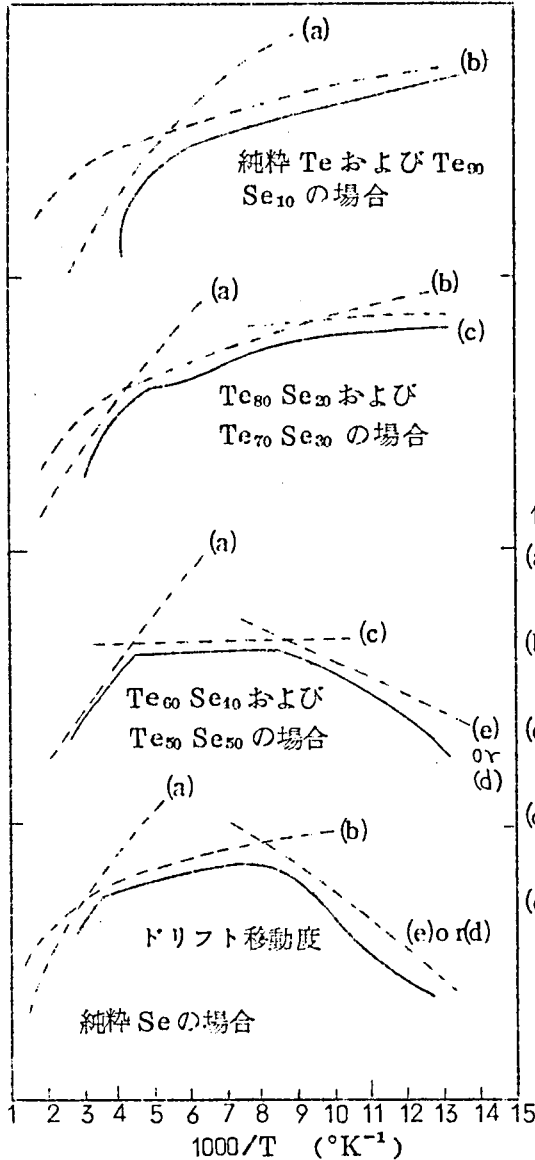
となる。既述のように、Se-Te合金では、格子欠陥はイオン化不純物的になる場合が考えられるが、電子がトラップされていない時には、この機構による散乱も起こり得る。

さて、実際に測定されたSe-Te合金の移動度の温度特性をみると、純粋TeおよびTe組成90%の合金では、低温でほぼ $T^{-1/2}$ に比例して変化し、高温では $T^{-3/2-5/2}$ に比例する。このことから、これらの結晶では低温で圧電分極により、高温では音響フォノンによって散乱されているものと思われる。Te組成が70%、80%の合金では、約150°K以下では平坦、150°K~室温付近ではほ

$T^{-3/2}$ に比例し、さらに高温ではほぼ $T^{-3/2}$ に比例する。このことは、150°K以下では、中性不純物による散乱があることを示し、150°K~室温付近では圧電分極により、さらに高温では音響フォノンにより散乱されている。Te組成50%、60%の合金では、低温部でTの正の累乗に比例する傾向を少し示した後に平坦になり、その後ほぼ $T^{-3/2}$ に比例する。このことは、低温では、

まずイオン化不純物あるいは格子欠陥により散乱され、その後、中性不純物および音響フォノンにより散乱されることを示していると思われる。図4.26には、Se-Te合金の移動度の温度特性と、散乱機構の関係を図式的に示しておく。

なお、高電界効果より求めた移動度の温度特性は測定点が少く、正確な議論はできないが、低温部では、イオン化不純物、中性不純物、圧電分極による散乱が



但し

- (a): 音響フォノンによる散乱
- (b): 圧電分極による散乱
- (c): 中性不純物による散乱
- (d): 格子欠陥による散乱
- (e): イオン化した不純物による散乱

図4.26 移動度と散乱機構

効いており、高温では音響フォノンにより散乱されているものと思われる（図4.26）。

4.4.4. 高電界効界

本項では、Se-Te合金の電圧-電流特性が非線形的になり、キंकA、キंकBがあらわれる理由について考察する。最初に、議論をSeの場合に限定しておこなう。

Se原子は結晶中で長いらせん鎖を形成し、この鎖状分子は、単結晶においても完全なものではなく、不規則にきれてミセルを形成している。そして、この鎖の端部に存在する格子欠陥のために、Se中のキャリアの移動度は全体として小さくなるものと思われる。すなわち、この格子欠陥からはなれたところを走行するキャリアの移動度は比較的大きいが、格子欠陥の近傍では、その影響をうけて移動度が非常に小さくなるため、これが律速過程となり、全体としては（巨視的な）移動度は小さくなる。事実、ホール測定によって得られる移動度（これは格子欠陥の影響をうける）は、 $\mu < 1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と非常に小さいが、Heleskivi⁴⁴⁾がマイクロ波を使って測定した格子欠陥の影響をほとんどうけない移動度は、 $230 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ となっている。したがって、Se結晶中には、キャリアにとって高速走行区間（格子欠陥からはなれたところ）と徐行区間（格子欠陥近傍）とがあるものと考えて差支えない。筆者は、ここにキंकAとキंकBが表われる原因があると考え。すなわち、電界を上げてゆくと、まず、格子欠陥からはなれたところを走行するキャリアのドリフト速度が音速と等しくなって、電気音響効果によりキंकAが表われる。そして、さらに電界を上げてゆくと、今度は格子欠陥近傍におけるキャリアのドリフト速度が音速に等しくなり、キंकBがあらわれる。キंकA、キंकBが表われる理由は定性的には以上で説明できる。次に、この見解の具体的な論拠を示す。

キंकA、キंकBが電気音響効果によるものだという仮定のもとに、臨界電界 E_{cA} 、 E_{cB} から移動度 μ_A 、 μ_B を求めると、 $\mu_A \sim 240 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、 $\mu_B \sim$

40 cm²/V·sec となる。前者は、Heleskivi らがマイクロ波を使って測定した格子欠陥の影響をほとんどうけない移動度 230 cm²/V·sec と良く一致しており、後者は、Se の電気音響効果、磁気抵抗効果、フォノンドラッグ、その他の測定で求めた Se の巨視的な移動度 (約 30 cm²/V·sec) とオーダー的に一致している。後者は、ホール効果の測定結果から求めた 0.1 cm²/V·sec より 2 桁以上大きい。上述のように、ホール効果以外の測定から求めた移動度のオーダーが 2 桁の大きさであること、既述のように Plessner らのホール効果の測定は信頼性に乏しいこと、およびホール効果は低電界で測定するが、高電界ではトンネル効果などのため移動度は大きくなり得ることを考慮すれば、Se の巨視的な移動度は数十 cm²/V·sec とみるのが妥当であろう。以上から、 μ_A 、 μ_n が格子欠陥の影響をうけない移動度および巨視的な移動度と良く一致することがわかるが、このことは筆者の見解を裏づけるものである。

これに対して、Se の導電率の非線形現象は過渡現象であり、その過渡現象の時定数が大きいためであるとする見解があるが、この見解は以下の理由で、少なくとも本研究で観測された現象には適用できない。

- (1) 報告されている過渡現象の時定数は、筆者の観測した現象の時定数 (過渡現象とみなした場合の話であるが ……) よりもはるかに大きい。
- (2) 導電率の過渡的变化は、ある電界で初期の導電率が低電界の導電率よりも大きくなり、その後時間経過とともに低電界の導電率へと漸近的にもどる現象であるが、筆者の観測した現象は、初期の導電率は低電界のもものと一致しており、それが数 μ sec 後に急激に小さくなるという現象であり、本質的に違う。つまり、前者は非オーミックな現象からオーミックな現象への復帰であるのに対し、後者はオーミックな現象から数 μ sec 後に急激に非オーミックな現象へと移行している。
- (3) 過渡現象は結晶によってはもっと低電界からおこるが、筆者の観測した現象は低電界ではおこらない。

(4)過渡現象は結晶性に関連している可能性もある。すなわち、結晶性が悪く格子欠陥の多い結晶では、格子欠陥近傍の空間電荷の挙動によって伝導現象が過渡的になることもあろう。

以上の理由で、本現象は過渡現象とは無関係であると考える。

これとは別に、キंकAは音波と正孔との相互作用ではなくて、少数キャリアである電子との相互作用ではないかという見解があるが、これにも納得できない。理由は、電子が導電に全く寄与していない低温でもキंकAは表われたが、もともと導電に寄与しない電子との相互作用であるならば、導電率に影響をおよぼすはずがないからである。

以上の検討より、次のように結論できる。

“Seの電圧-電流特性にみられる非線形現象は電気音響効果によるものであり、キंकAは、格子欠陥からはなれたところを走行するキャリアと音波の相互作用により、キंकBは、格子欠陥近傍を走行するキャリアと音波との相互作用によって生ずる。”

今まで、Seに限定してきたが、Se-Te合金に関しては、少なくとも、Te組成が20%以下の合金ではSeと同様の見解が成立する。その根拠は、次の如くである。

(1)第2章、第3章で述べたように、Te組成30%以下の合金では、Seと同様に高分子的な鎖状分子構造をしていると思われる。

(2)Te組成20%以下の合金では、電子が導電に寄与していない低温でもキंकAが観測される。

しかし、

(1)Te組成がもっと多い合金では高温でしかキंकAが観測されず、このような高温では、電子も導電に寄与し得ること。

(2) μ_n はTe組成とともに変化するが、Te組成30%あたりで不連続的に大きくなっていること。

を考慮すれば、Te組成が多い合金では、キंकAは電子と音波との相互作

用である可能性もある。しかし、この点に関しては本研究だけでは不十分で、
詳細な研究が必要である。

第5章 Se-Te合金単結晶の圧電的性質

5.1 序

ある種の結晶にひずみ S_i (応力 T_i) を適当な方向から加えると、結晶表面に電荷を生ずる。これとは逆に、適当な方向に電界をかけると結晶に変形を生じる。このような現象を圧電現象といい、前者を圧電効果、後者を圧電逆効果という。また、このように圧電性を示す結晶を圧電結晶と呼ぶ。

圧電現象は、水晶、ロッシェル塩、硫化カドミウム等のように、中心対称を欠き、イオン性のある結晶でよく観測されている。このことから、従来、圧電性の発生機構は、次のように考えられていた¹⁾すなわち、格子点に局在していた正負の電荷が、結晶に加えられたひずみによって相対的に変位し、このため電気双極子ができ、中心対称を欠くので、それが表面電荷として現象し(圧電効果)、逆に、外部電界が加えられると、格子点の正負の電荷に応じた電氣的な力が作用するために、結晶がひずむ(圧電逆効果)として、定性的には理解されてきた。

Se, Se-Te合金およびTe単結晶は六方晶系に属し、中心対称を欠いているので、圧電性を有することは可能であるが、単元素、あるいは、周期律表の同族の元素からできており、イオン性結晶のように格子点に電荷が局在しているとは考えられないので、上に述べた機構からすれば、その圧電性はそれほど大きくはないと推定される。ところが、Gobrechtらは、Se単結晶が非常に大きな圧電性を有しており、同族の水晶やCdSなどのⅡ-VI族化合物圧電半導体の圧電性よりも大きいことを報告している²⁾また、Te単結晶においては、電気音響効果による超音波増巾の現象が観測されているが、このことは、Te単結晶が大きな圧電性を有することを暗示している³⁾

このように、単元素半導体である Se, Te が大きな圧電性を示すことは、従来の圧電性の発生機構では説明できず、圧電性発生機構の問題に対して、新たな基本的問題を投げかけており、理論的観点から興味深いものである。また、Se, Se-Te 合金、および Te 単結晶が、現実に圧電性を示し、しかもそれが非常に大きいと推定されること自体、これらの結晶の半導体的性質と相俟い、超音波増幅素子や新たな電気音響変換素子等、材料開発という観点からも、独自の研究対象となっている。しかも、これらの圧電半導体は、超音波増幅等の応用面から重要であるばかりではなく、電子と結晶の弾性振動との相互作用（圧電的相互作用）が物性論の立場からも興味もたれており、その意味で、圧電半導体である Se, Se-Te 合金、および Te 単結晶の圧電的性質のみならず、弾性的性質の解明は、この分野の研究に大きく貢献するものと思われる。

それにもかかわらず、Se, Se-Te 合金および Te 単結晶の圧電的、弾性的性質は、系統的には十分に研究されておらず、Se および Te 単結晶に関して、若干の知見があるのみである^{20, 23)} その主要な原因として以下の 2 点が考えられる。

(1) 圧電性を測定し解明するには、かなりの大きさの良質の単結晶を必要とするが、Se, Se-Te 合金、Te 単結晶の作製が容易ではないこと。

(2) 圧電半導体であるがゆえに、他の多くの圧電結晶と比較して抵抗が小さく、圧電現象の観測がむずかしいこと。

この他に、Se-Te 合金が非常にもろく、こわれやすいため、適当な形状の試料を作製することが非常に困難なことも、多少影響していると思われる。

筆者は、第 2 章で述べた方法で作製した、Se, Se-Te 合金および Te 単結晶を使い、測定回路としては、差動トランスを使って圧電半導体の並列抵抗 R_0 。（図 5.3 (a)）の影響を打消すことによって、こ

これらの結晶の圧電的および弾性的性質を測定したので、これを報告し、あわせて、圧電材料としての可能性および圧電性発生機構について若干の考察を加える。

5.2 測定原理^{64~71)}

5.2.1. 振動姿態と圧電的諸関係

歪 S_n ($n=1, 2, \dots, 6$), 電気変位 D_i ($i=1, 2, 3$), 応力 T_m ($m=1, 2, \dots, 6$), 電界 E_j ($j=1, 2, 3$) と弾性コンプライアンス定数 S_{nm}^E , 圧電定数 d_{jm} , 誘電率 ϵ_{ij}^T の間には、次の圧電基本式が成立する。

$$S_n = S_{nm}^E T_m + d_{jn} E_j \quad (5-1)$$

$$D_i = d_{im} T_m + \epsilon_{ij}^T E_j \quad (5-2)$$

ここで、右肩の添字は、対応する物理量が一定に保たれた場合の定数であることを意味する。(5-1), (5-2)式において、独立変数を S_n, E_j にすると、次の形式の圧電基本式となる。

$$T_m = C_{mn}^E S_n - e_{jm} E_j \quad (5-3)$$

$$D_i = e_{in} S_n + \epsilon_{ij}^S E_j \quad (5-4)$$

ここで、 C_{mn}^E , e_{in} は、弾性スチフネスおよび圧電定数である。表5-1には、Se-Te合金の圧電および弾性マトリックスを示す。

さて、図5.1のように、長さ l , 巾 l_w , 厚さ l_t がそれぞれ Y, Z, X 軸方向で、 $l \gg l_w, l_t$ とみなせる X-cut 試料の、長さ方向伸縮振動を考える。この試料のアドミッタンスが極大および極小となる周波数、 f_R および f_A はそれぞれ共振、反共振周波数を与える

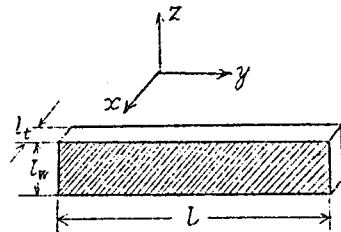


図 5.1

表 5.1 Se-Te 合金の圧電定数 (a), 弾性コンプライアンス定数 (b) および弾性スチフネス定数 (c)

$$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

(a)

$$\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & -S_{14} & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ S_{14} & -S_{14} & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 2S_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2S_{14} & 2(S_{11} - S_{12}) \end{pmatrix}$$

(b)

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix}$$

(c)

が, これらと圧電的諸定数の間には次の関係が成立する。

$$f_r = \frac{1}{2l\sqrt{\rho S_{22}^E}} \quad (5-5)$$

$$k_{12} = \frac{|d_{12}|}{\sqrt{\epsilon_{11}^T S_{22}^E}} \quad (5-6)$$

$$\frac{k_{12}^2}{1 - k_{12}^2} = \frac{\pi}{2} \left(1 + \frac{\Delta f}{f_R} \right) \tan \frac{\pi \Delta f}{2 f_R} \quad (5-7)$$

ここで、 ρ は密度、 k_{12} は電気機械結合係数、 $\Delta f = f_A - f_R$ である。(5-7)式は、電気機械結合係数 k_{12} が小さいとき、近似的に次式となる。

$$k_{12}^2 \approx \frac{\pi^2 \Delta f}{4 f_R} \quad (5-8)$$

したがって、短ざく形棒状試料の長さ方向伸縮振動に対する共振、反共振周波数を測定すれば、(5-5)、(5-6)、(5-7) (あるいは(5-8)) 式から、弾性コンプライアンス S_{22}^E 、電気機械結合係数 k_{12} 、圧電定数 d_{12} が求められる。

しかし、短ざく形棒状試料の長さ方向伸縮振動の測定からは、すべり振動に対応する弾性定数を求めることはできない。これらを求めるには、厚みすべり振動、および面すべり振動の測定を行なえば良い。厚さ l_t に対し、長さ l 、巾 l_w が十分大きいとみなせる薄い平板の厚みすべり振動に対する共振周波数は、次式で与えられる。

$$f_R = \frac{1}{2l_t} \sqrt{\frac{\lambda_{11}}{\rho}} \quad (5-9)$$

ただし、 $\lambda_{11} = C_{11}\alpha^2 + C_{66}\beta^2 + C_{55}r^2 + 2C_{56}\beta r + 2C_{15}\alpha r + 2C_{16}\alpha\beta$

α, β, r : X, Y, Z軸に対する平板の方向余弦。

Se-Te合金のY-cut試料を考えると、 $\alpha=0, \beta=1, r=0$ であるから、

$$f_R = \frac{1}{2l_t} \sqrt{\frac{C_{66}}{\rho}} \quad (5-10)$$

したがってY-cut試料の厚みすべり振動に対する共振周波数を測定すると、弾性スティフネス定数 C_{66} が求まる。

また、Y-cut試料の面すべり振動に対しては、近似的に次式が成立する。

$$f_R = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \sqrt{\frac{m^2}{l^2} + \frac{n^2}{l_w^2}} \quad (5-11)$$

ここで、 m 、 n は整数で、基本振動に対し $m=n=1$ である。

$l \gg l_w$ の場合、(5-11) 式は、次式のようになる。

$$f_R = \frac{1}{2l_w} \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (5-12)$$

したがって、Y-cut 試料の面すべり振動に対する共振周波数を測定すると、(5-11) あるいは (5-12) 式より、弾性スチフネス定数 C_{44} が求められる。

5.2.2. Se-Te 合金単結晶の圧電的性質の測定

図5.2に示すように、厚さ方向をX軸方向にもち、長さ方向が、Y軸に関して θ° の方向であるような短ざく形棒状試料を、 θ° X-cut の試料と呼び、この試料の長さ方向伸縮振動に対する弾性定数、圧電定数および電気機械結合係数を、それぞれ、 S_{22, θ° 、 d_{12, θ° および k_{12, θ° とする。

テンソルの変換公式を使い、表5.1を考慮すると、

$$S_{22, \theta^\circ} = S_{11} \cos^4 \theta + S_{33} \sin^4 \theta + (2S_{13} + S_{44}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta - 2S_{14} \cos^3 \theta \sin \theta \quad (5-13)$$

$$d_{12, \theta^\circ} = \frac{-d_{11}(1 + \cos 2\theta) + d_{14} \sin 2\theta}{2} \quad (5-14)$$

ここで、 -30° X-cut、 0° X-cut、 30° X-cut、 60° X-cut の試料を考え、(5-13)、(5-14) 式を逆に解くと、

$$S_{11} = S_{22, 0^\circ} \quad (5-15)$$

$$S_{14} = \frac{S_{22, -30^\circ} - S_{22, 30^\circ}}{1.3} \quad (5-16)$$

$$S_{33} = S_{11} + 0.43 S_{14} + S_{22, 0^\circ} - \left(\frac{S_{22, 30^\circ} + S_{22, -30^\circ}}{2} \right) \quad (5-17)$$

$$(2S_{13} + S_{44}) = 3(S_{22, 30^\circ} + S_{22, -30^\circ})$$

$$-0.662S_{22, 60^\circ} - 3.31S_{11} -$$

$$0.142S_{14} \quad (5-18)$$

$$d_{11} = d_{12, 0^\circ} \quad (5-19)$$

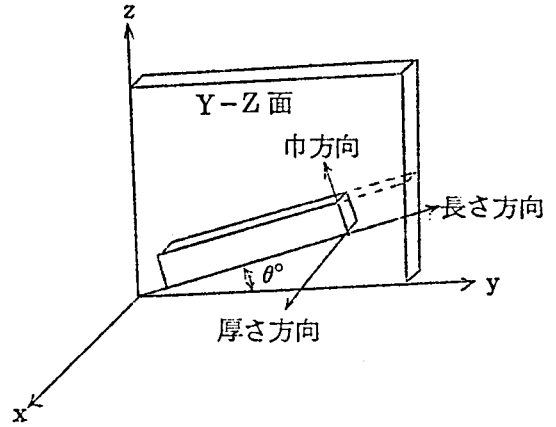


図 5.2 θ° X-cut の結晶

$$d_{14} = \frac{2d_{12, \theta} + d_{11}(1 + \cos 2\theta)}{\sin 2\theta} \quad (5-20)$$

一方、弾性コンプライアンス行列と弾性スチフネス行列は、互に逆行列の関係にあるから、

$$C_{ij} = (-1)^{i+j} \Delta^s s_{ij} / \Delta^s \quad (5-21)$$

ここで、 Δ^s は弾性コンプライアンスの行列式であり、 $\Delta^s s_{ij}$ は S_{ij} に関する余因子行列式である。(5-21)式において、 C_{44} 、 C_{66} の関与する項に注目し、整理すると、

$$S_{11} - S_{12} = \frac{1}{4C_{66}} \sqrt{\frac{1}{(4C_{66})^2} + \frac{S_{14}^2 C_{44}}{C_{66}}} \quad (5-22)$$

$$S_{44} = \frac{1}{C_{44}} + \frac{2S_{14}^2}{\frac{1}{4C_{66}} + \sqrt{\frac{1}{(4C_{66})^2} + \frac{S_{14}^2 C_{44}}{C_{66}}}} \quad (5-23)$$

したがって、 0° X-cut、 $\pm 30^\circ$ X-cut、 60° X-cutの試料の長さ方向の伸縮振動に対する共振、反共振周波数およびY-cutの厚みすべり振動、面すべり振動に対する共振周波数を測定すれば、(5-5)、(5-6)、(5-7)、

(5-10), (5-11)式より, $S_{22}, \theta^{\circ}, d_{12}, \theta^{\circ}, k_{12}, \theta^{\circ}, C_{44}, C_{66}$ が求まり (ただし, $\theta^{\circ} = 0^{\circ}, \pm 30^{\circ}, 60^{\circ}$), (5-15)~(5-20), (5-22), (5-23) 式および (5-24), (5-25) 式より, Se-Te 合金単結晶のすべての弾性コンプライアンス定数, 圧電定数および電気機械結合係数 k_{11}, k_{14} が求まる。

$$k_{11} = \frac{|d_{11}|}{\sqrt{\epsilon_{11}^T S_{11}^E}} \quad (5-24)$$

$$k_{14} = \frac{|d_{14}|}{\sqrt{\epsilon_{11}^T S_{14}^E}} \quad (5-25)$$

次節以降では, Se-Te 合金単結晶の圧電的, 弾性的性質の測定について具体的に述べる。

5.3 測定方法

5.3.1. 圧電半導体振動子の電気的等価回路とアドミッタンス線図

圧電半導体の抵抗が比較的小さいことおよび機械的振動の損失を考慮すると, 共振点付近での圧電半導体振動子の等価回路は図 5.3 (a) のように書ける。この図において L_1, C_1, R_1 の直列部分は, 直列共振回路であり, R_1 は機械的損失を表わしている。 R_0 は圧電半導体の並列抵抗で, 圧電半導体の相対的な低抵抗に由来したものである。 C_0 は圧電結晶の誘電率と幾何学的形状からきまる容量で, 制動容量と呼ばれてお

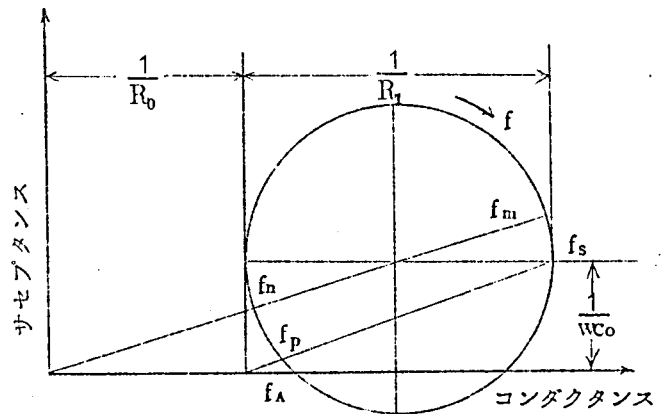
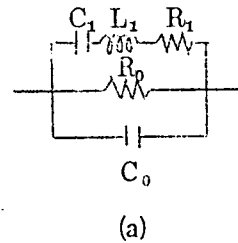


図 5.3 圧電半導体振動子の電気的等価回路(a)とアドミッタンス線図(b)

二十六
外

並列共振回路を形成する。

図 5.3(a)の等価回路を複素アドミッタンス平面で示すと、図 5.3(b)のようになる。ここで

f_m : アドミッタンスが最大の時の周波数

f_n : アドミッタンスが最小の時の周波数

f_s : 直列共振周波数

f_p : 並列共振周波数

f_A : サセブタンスが零の時の周波数

これらを特性周波数と呼ぶが、5.2節で、共振周波数と呼んでいたのは、ここでいう直列共振周波数 f_s 、並列共振周波数 f_p に相当し、この f_s 、 f_p が 5.2節の解析に基づいて正しい結果を与える。しかしながら、機械的損失抵抗 R_l および圧電半導体の並列抵抗 R_0 の存在のために、普通の共振-反共振法で、実際に測定できるのは f_m 、 f_n である。一般の圧電体においては、 $f_m = f_s$ 、 $f_n = f_p$ とみなして差支えないが、図 5.3(b) からわかるように、並列抵抗 R_0 が比較的小さい時には、 $f_n = f_p$ とみなすことができなくなるばかりか、共振曲線の谷がなだらかになり、 f_n の測定自身も困難になる。さらに、

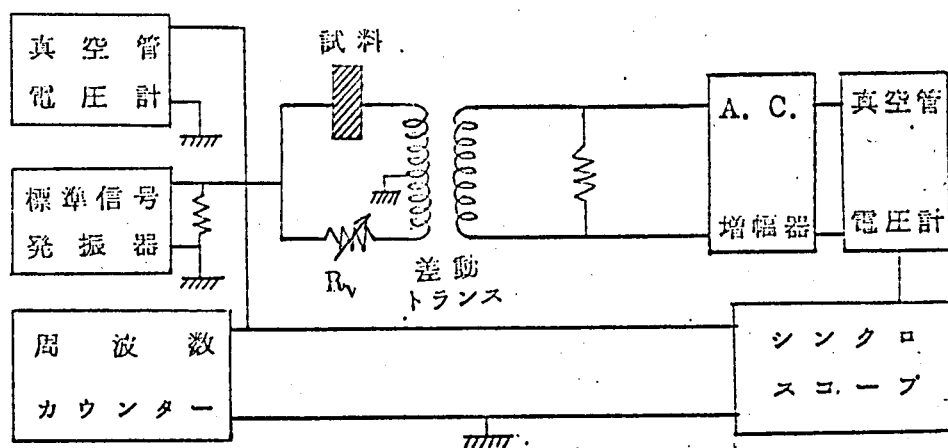


図 5.4 差動トランスを用いた共振-反共振法測定回路

d_{12}, θ^0 が非常に小さくて、 $60^\circ X$ -cut の試料の共振、反共振周波数の認定が困難であること、および、圧電定数の決定には、二種類の $\theta^\circ X$ -cut 試料の共振、反共振周波数を測定すれば十分であること等を考慮して、この回路では、 $0^\circ X$ -cut、 $30^\circ X$ -cut および Y-cut の試料の測定のみを行なった。他の試料に関しては、機械的共振法によって弾性定数の測定のみを行なったので、次に機械的共振法の説明を行う。

5.5.3. 機械的共振法による弾性定数の測定

図 5.6 には、機械的共振法による測定回路を示す。

この方法では、駆動側の P.Z.T. トランスデューサーに交番電界を加え、長さ方向の伸縮振動を励起させ、これを駆動用針を通して試料に伝え、試料に弾性波をおこし、試料の振動の大きさを、探針および検出側 P.Z.T. トランスデューサーで検出する。試料が機械的に共振した場合には、検出側の電圧計の指針のふれは最大になるから、その時の周波数から、(5-5) 式を使って弾性定数を求めることができる。ただし、この時の弾性定数は S_{22}^V, θ^0 であるので、 S_{22}^E, θ^0 に換算しなければならない。 $S_{22}^E, \theta^0, S_{22}^V, \theta^0, k_{12}, \theta^0$ の間には、次式が成立する。

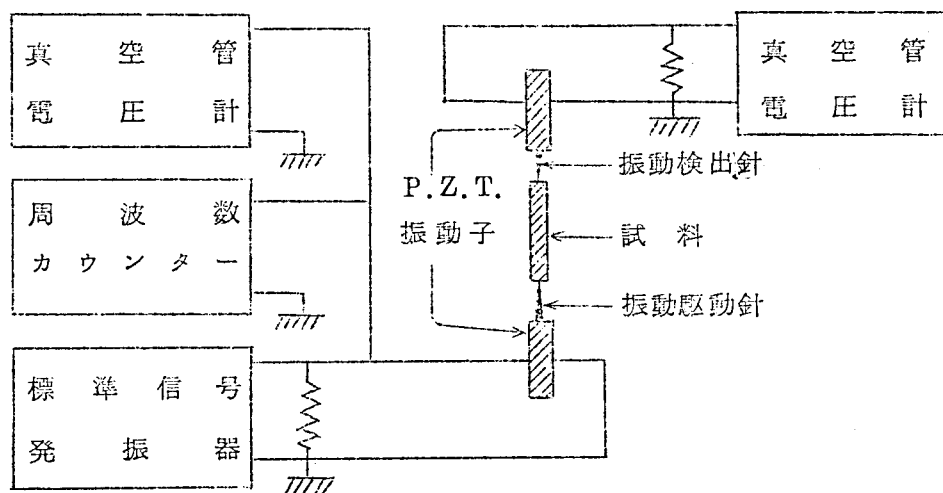


図 5.6 機械的共振法による測定回路

$$\frac{S_{22}^D, \theta^\circ}{S_{22}^E, \theta^\circ} = 1 - k_{12}^2, \theta^\circ, \quad (5-26)$$

一方、5.3.2.節の測定法によって、 d_{11} 、 d_{14} は求められるから、それを使って、(5-14)式より d_{12}, θ° を求めると、

$$k_{12}^2, \theta^\circ = \frac{d_{12}^2, \theta^\circ}{\epsilon_{11}^T S_{22}^E, \theta^\circ}$$

だから、(5-26)式に代入して、

$$\frac{S_{22}^D, \theta^\circ}{S_{22}^E, \theta^\circ} = 1 - \frac{d_{12}^2, \theta^\circ}{\epsilon_{11}^T S_{22}^E, \theta^\circ} \quad (5-27)$$

したがって、(5-26)式を使って、 S_{22}^E, θ° を求めることができる。

5.3.4. 誘電率の測定

圧電半導体の共振、反共振周波数から圧電定数を求めるには、誘電率がわかっているなければならない。誘電率は、低周波におけるキャパシタンスを測定することによっても求めることができるが、本研究においては、光学的な反射率を測定することによって、Se-Te合金の誘電率を求めた。

今、垂直入射の場合を考えると、反射率 R 、吸収率 A 、屈折率 n 、減衰係数 k との間には、つぎのフレネルの関係式が成立する。

$$R = 1 - A = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (5-28)$$

ところで、光の領域では、磁氣的相互作用は電氣的相互作用の 10^{-3} 程度であるから、 $\mu=1$ とみなせ、誘電率 ϵ 、導電率 σ と、 n 、 k 、および光の振動数 ν との間には、次式が成立する。

$$n^2 - k^2 = \epsilon \quad (5-29)$$

$$nk\nu = \sigma$$

光の波長を 1μ であるとする、 $\nu = 3 \times 10^{14}/\text{sec}$ であり、Se の場合、 $n \approx 3$ 、 $\sigma \approx 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であるから、 $k \approx 10^{-21}$ である。Te の場合も $k \approx 10^{-15}$ であり、(5-28)、(5-29) 式において、 k は無視できる。ゆえに、

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (5-30)$$

$$\epsilon = n^2 \quad (5-31)$$

したがって、Se-Te 合金の反射率 R を測定すれば、(5-30)、(5-31) 式より誘電率 ϵ を求めることができる。

ただし、このようにして求めた誘電率は光周波数領域の誘電率であり、本章において必要なのは低周波における誘電率である。光周波数以下では、イオン分極と配向分極の寄与があるので、一般には、光学的測定によって求めた誘電率をそのまま低周波領域の誘電率とみなすことはできない。しかし、Se、Se-Te 合金および Te は単元素あるいは同族元素からできており、イオン性原子(分子)を持たず、永久双極子も持ち得ないか、持っていたとしても非常に小さい。それゆえ、Se-Te 合金等では、イオン分極および配向分極の影響は小さいと考えられ、光周波数領域と低周波領域の誘電率は、近似的に等しいとみなせる。

なお、Se-Te 合金の密度 ρ は秤量法で測定した。

5.3.5. 試料の調整

第2章で報告した方法で作製した Se-Te 合金単結晶から、 0° 、 $\pm 30^\circ$ 、 60° X-cut の試料および正方形状の Y-cut の試料を作製した。方位を決めるには、(10 $\bar{1}$ 0) へき開面を利用した(第3章2節)。結晶塊から試料をとり出すには、無歪切断器による切断と研磨とを併用した。Se-Te 合金は非常に柔らかく、(10 $\bar{1}$ 0) 面にそってへき開しやすく、切断および研磨中に割れることが多いので、細心の注意が必要である。切断および研磨にあたっては、試料全体をサルチル酸フェニルでかためた。また、切断法は研磨法よりも歪が入り

やすいので、最終仕上げ寸法の倍程度以上の大きさに切り出せる時のみ切断法を用いた。試料を必要な幾何学的形状に仕上げるのは、すべて研磨法で行なった。研磨は#1500の研磨粉からはじめ、#4000の研磨粉で仕上げた。ただし、誘電率測定用試料は鏡面研磨まで行なった。焼純は前章と全く同様な方法で行ない、電極はNi蒸着膜を使用した。試料の保持は、図5.7の試料ホルダーを使用した。リン青銅薄板が電極と接触する部分はナイフエッジになっている。

5.4 Se-Te 合金単結晶の圧電的，弾性的性質

5.4.1. 共振および反共振周波数

0° X-cut, 30° X-cutの試料の長さ方向の伸縮振動に対するアドミッタンスの周波数依存性を測定したが、図5.8に、Se単結晶の 0° X-cut試料の場合の1例を示す。図5.8(a)は、並列抵抗 R_0 の影響が打消されていない場合であり、図5.8(b)は、 R_0 の影響がほとんど打消されている場合である。図5.8(b)に示すような、きれいな共振特性を得るためには、試料が十分に成形されていることが必要であり、試料の寸法がふぞろいであったり、ひびがあったりすると、副共振等がおこり、正確な共振周波数、反共振周波数の測定はできない。

弾性スチフネス定数 C_{33} および C_{44} を求めるためにはY-cut試料を使って、厚みすべり振動および面すべり振動を観測した。観測された共振が、棒状試料の長さ方向の伸縮振動(0° X-cut試料の場合)、Y-cut試料の厚みすべり振動および面すべり振動であるという確認は、共振周波数の寸法依存性を調べることにより行なった。特に確認が困難であるのは、面すべり振動である

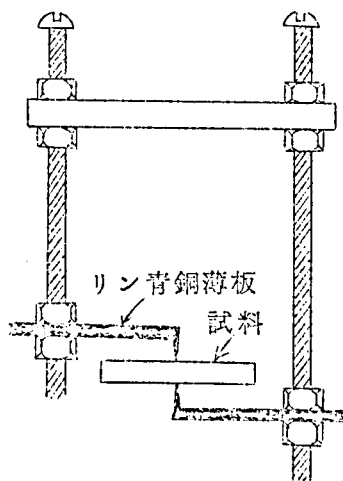


図5.7 試料ホルダー

が、これには、Y-cut の試料の Z 軸方向の巾 l_w を減少させてゆき、共振周波数が (5-11) 式あるいは (5-12) 式にしたがった寸法依存性を示すかどうかを、注意深く観測することによって確認を行なった。この場合、ほぼ $l_w/l \sim 1/3$ 程度以下になると、共振周波数は、(5-12) 式にしたがった寸法依存性を示し、 $1/l_w$ に比例するようになる。図 5.9 には、共振周波数の寸法依存性の 1 例を示す。

-30°X-cut, 60°X-cut の試料の共振周波数は、図 5.6 に示した回路を使って、機械的共振法によって測定した。この測定においては、装置や励起用あるいは検出用針等の試料以外の共振がおこり、試料の共振と見わけがつかなくなる。これをさけるために、同一試料について、長さを順次短かくしてゆき、数回同じ測定をくり返した。こうすれば、試料以外の装置等の固有の共振は、試料の長さに関係にほぼ同一周波数で共振するから、長さの逆数

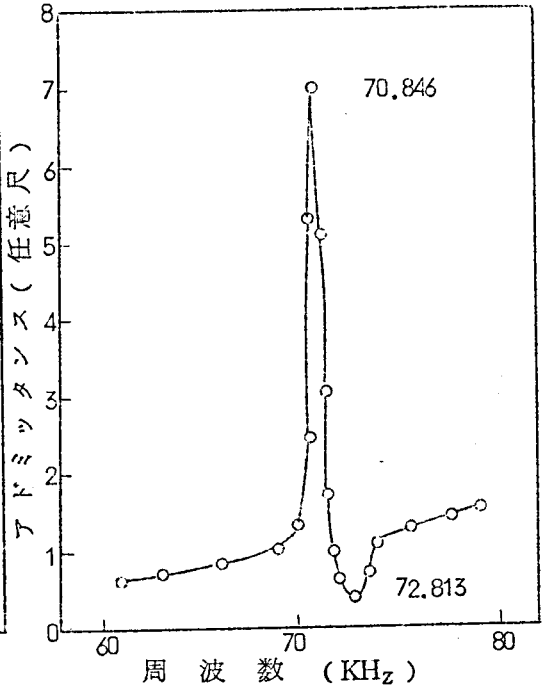
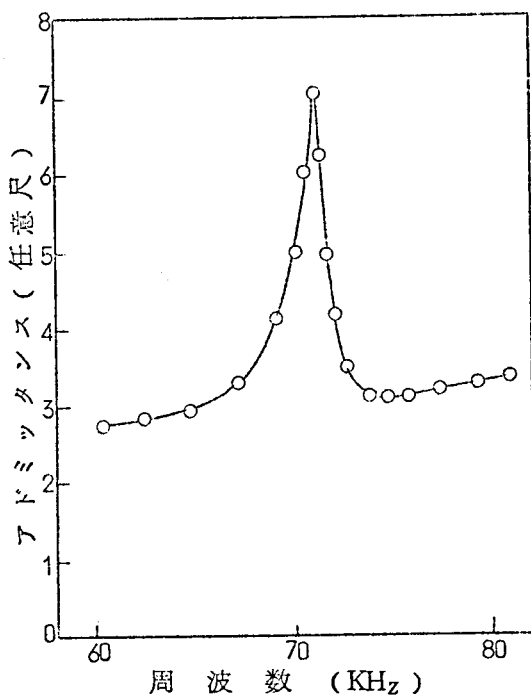
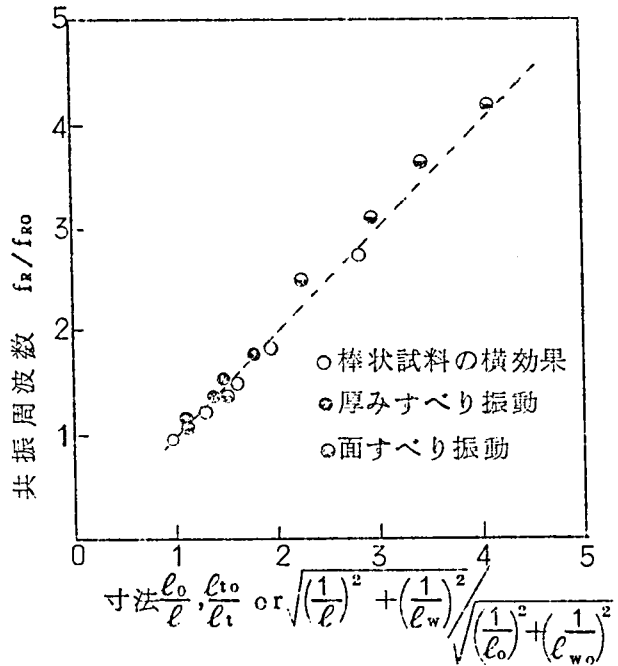


図 5.8(a) アドミッタンスの周波数特性 (a) 図 5.8(b) アドミッタンスの周波数特性

に比例する試料の共振と区別ができる。図5.10には、測定結果の1例を示す。○印が試料の共振によるもので、●印は装置等の固有の共振によるものである。試料の共振は、第一高調波まで確認している。また、 S_{22}^D, θ° から S_{22}^E, θ° への換算は、5.3.3. 節に述べた手続きにしたがっておこなった。

なお、Teの組成が大きいSe-Te合金では、並列抵抗 R_0 が小さくなりすぎるため、Te組成が80%以上の合金の反共振周波数およびTe組成85%以上の合金の共振周波数は測定できなかった。このため、Te組成が85%以上の合金においては、機械的共振法によって測定が可能な $\theta^\circ X$ -cut 試料の共振周波数だけを測定した。したがって、 C_{44} 、 C_{66} および反共振周波数に関するデータの欠如のために、



但し、添字0 (zero) は初期の寸法および共振周波数を表わす。

図5.9 共振周波数の寸法依存性

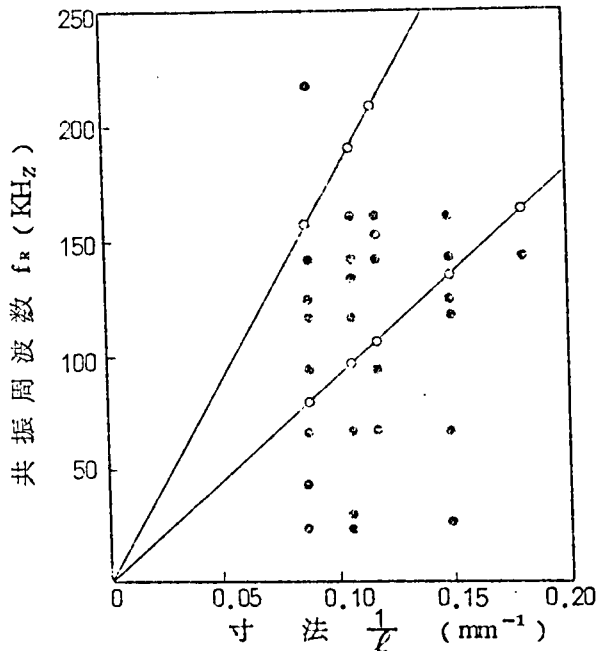


図5.10. 機械的共振法による共振周波数の測定例

Te 組成が 85% 以上の合金の圧電定数および弾性定数を、実験的に完全には決定できなかった。

5.4.2. Se-Te 合金単結晶の誘電率

図 5.11 に、反射率 R の波長依存性を示す。光の波長は $0.8\mu\sim 2.5\mu$ の範囲内で測定を行なった。 $E\parallel C$ および $E\perp C$ は、それぞれ、電場 E が C 軸に平行および垂直であることを示す。図 5.12 は、(5-30) 式、(5-31) 式から求めた誘電率である。 ϵ_{\parallel} 、 ϵ_{\perp} は、それぞれ C 軸に平行および垂直な方向の比誘電率である。 ϵ_{\parallel} 、 ϵ_{\perp} の曲線上の縦線は、 $1.0\mu\sim 2.5\mu$ の範囲で光の波長を変化させた時の比誘電率の変化の範囲を示す。比誘電率 ϵ_{\parallel} 、 ϵ_{\perp} とともに、Te の組成とは直線関係になく、図 5.12 に示したように、Te の組成が 8~10% のあたりで、両者ともに最小値をとる。Te 組成が 30% 以上では、 ϵ_{\parallel} 、 ϵ_{\perp} とともに、ほぼ直線的に増大する。Se 単結晶および Te 単結晶に対する誘電率は、それぞれ、H. Gobrecht²⁰⁾ らや、J. L. Lucovsky⁷²⁾ らの結果と良く一致しており、Se 単結晶に対して、 $\epsilon_{\parallel} = 13.0$ $\epsilon_{\perp} = 8.1$ で、

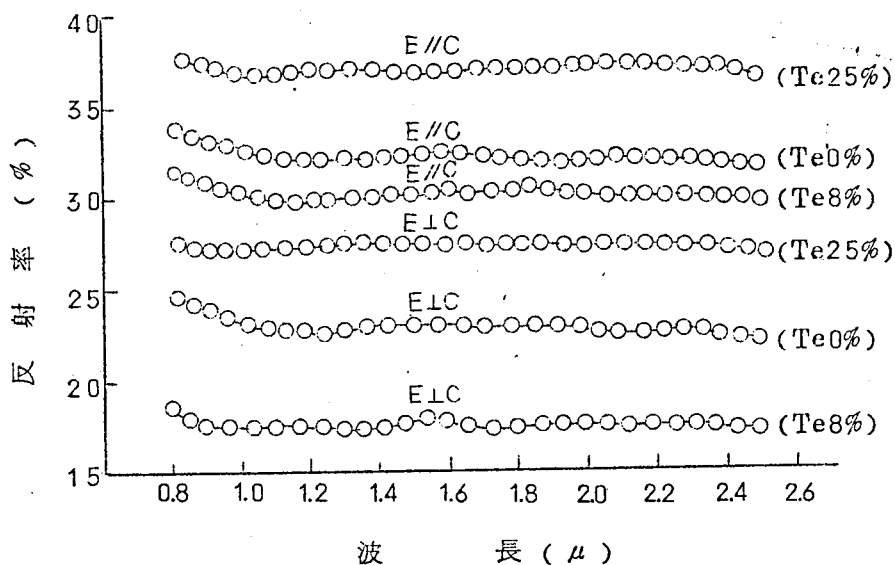


図 5.11 反射率 R の波長依存性

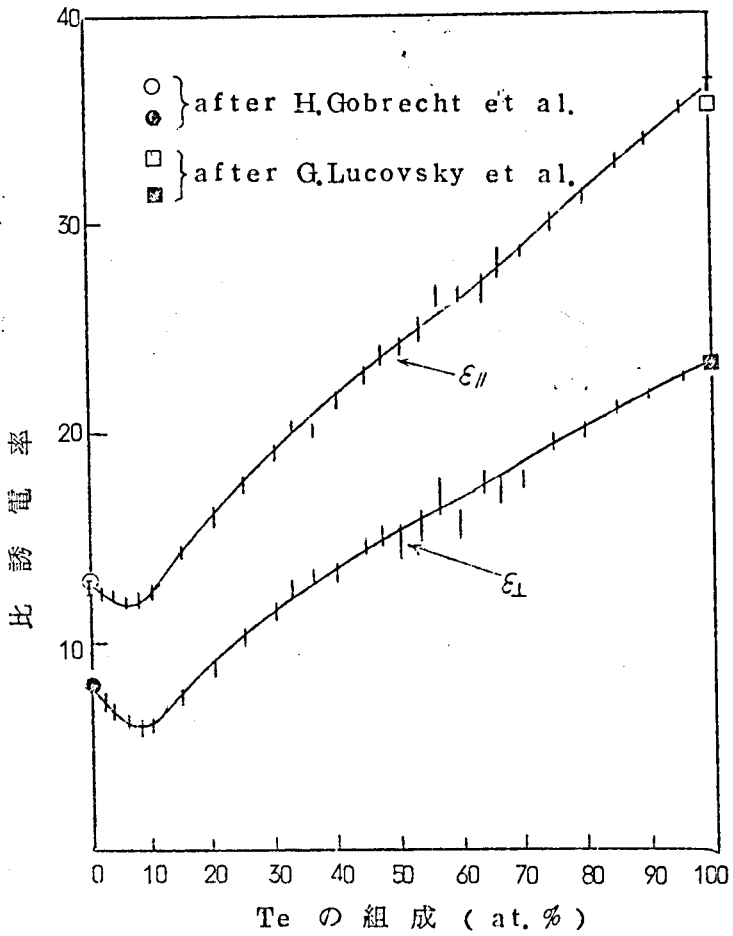


図 5.12 Se-Te 合金の比誘電率

表 5.12 Se および Te の比誘電率

研究者	Se		Te	
	$\epsilon_{//}$	ϵ_{\perp}	$\epsilon_{//}$	ϵ_{\perp}
Eckart et al.	9.6	6.7	/	/
Prosser	10.3	6.7	/	/
Caldwell et al.	12.8	7.7	/	/
Gobrecht et al.	13.3	8.2	/	/
Lucovsky et al.	/	/	34.9	22.5
The authors	13.0	8.1	36	23

Te 単結晶に対して、 $\epsilon_{11} = 23$ $\epsilon_{33} = 36$ である。表 5.2 には、比較の意味で、すでに報告されている Se 単結晶、Te 単結晶の比誘電率を掲げておく。

なお、本研究においては、誘電率は、圧電定数を求めるための補助定数的にしか扱ってはいないが、誘電率それ自体、基本的な物理定数として重要である。

5.4.3. 圧電定数

以上の測定結果から、5.2 節の解析にもとづいて、Se-Te 合金単結晶のすべての圧電定数、弾性定数および電気機械結合係数 k_{11} 、 k_{12} を求めることができる。表 5.3 には、単結晶 Se に対する測定データの 1 例を示す。

表 5.3 純粋 Se に関する測定データの 1 例

cut	Dimensions in mm			Density (g/cm ³)	Dielectric constant	Resonance frequency (K Hz)	Anti-Resonance frequency (K Hz)
	l	w	t				
-30°X-cut	9.63	1.86	1.11	4.81	8.1	70.632	—
0°X-cut	10.8	1.57	1.06	4.81	8.1	55.153	56.605
30°X-cut	9.72	1.66	0.98	4.81	8.1	103.829	105.250
60°X-cut	11.43	1.29	1.37	4.81	8.1	117.101	—
Y-cut	9.05	9.08	1.14	4.81	8.1	519.866	—
Y-cut	9.05	3.41	1.14	4.81	8.1	388.215	—

cut	Elastic compliance $S_{22, \theta}^E$ (cm ² /dyn)	Elastic stiffness C_{44}^E or C_{66}^E (dyn/cm ²)	Coupling factor $k_{12, \theta}$	Piezoelectric constant $d_{12, \theta}$ (C, G, S.)
0°X-cut	148×10^{-13}	—	0.250	2.76×10^{-6}
30°X-cut	51.5×10^{-13}	—	0.182	1.39×10^{-6}
60°X-cut	2.91×10^{-13}	—	—	—
Y-cut	—	$C_{66}^E = 0.579 \times 10^{11}$	—	—
Y-cut	—	$C_{44}^E = 1.27 \times 10^{11}$	—	—

Se-Te合金単結晶の圧電マトリックスは、二個の独立な成分 d_{11} と d_{14} をもっているが、それらの測定値を図 5.13 に示す。図からわかるように、全般にわたって $d_{11} > d_{14}$ である。また、 d_{11} 、 d_{14} とともに、Te 組成の増加に対して直線的な変化を示さず、両者ともに、Te 組成が 0~約 25% の範囲内では急激に減少し、 d_{11} は、Te 組成が 25% で最小値 $d_{11} = 0.58 \times 10^{-6}$ C.G.S. をとり、 d_{14} は、Te 組成が 15% で最小値 $d_{14} = 0.34 \times 10^{-6}$ C.G.S. となる。しかし、Te 組成が約 30% 以上では、 d_{11} 、 d_{14} とともに、Te 組成とともにほぼ直線的に増大する。Se 単結晶の圧電定数は、 $d_{11} = 2.76 \times 10^{-6}$ C.G.S.、 $d_{14} = 1.57 \times 10^{-6}$ C.G.S. であり、Te 組成 80% の合金の圧電定数は、 $d_{11} = 3.1 \times 10^{-6}$ C.G.S. ($\pm 10\%$)、 $d_{14} = 1.9 \times 10^{-6}$ C.G.S. ($\pm 15\%$) である。

H. Gobrecht²⁰⁾ および石黒¹⁸⁾ は、気相成長法により作製した Se 単結晶の圧電定数を求め、それぞれ、 $d_{11} = 1.95 \times 10^{-6}$ C.G.S. ($\pm 12\%$)、 $d_{14} = 1.3 \times 10^{-6}$ C.G.S. を得ている。

筆者の求めた結果は、両者ともに、彼らの結果よりも大きい。これは、おそらく、結晶性に由来するものと思われる。ちなみに、筆者の測定においても、試料によってかなり測定値にばらつきがあり、しかも、180°C 位で数日間焼純すると、圧電定数は大きくなる (図 5.14 参照)。本章で示した測定値は、得られた測定値のうちで最大のものを示している。Te 組成が 80% 以上の合金については、5.4.1. 節に述べた事情により、 d_{11} 、

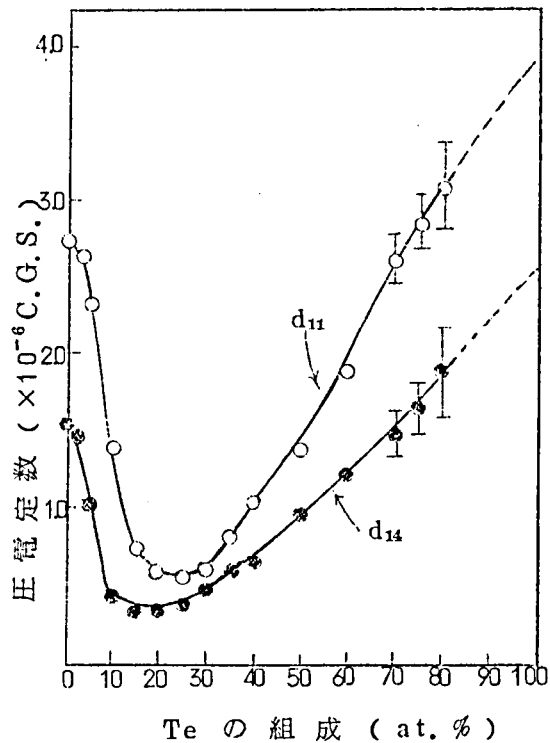


図 5.13 Se-Te合金の圧電定数

d_{14} を実験的に決定することができなかったが、 d_{11} および d_{14} の曲線を、Te 組成の高い領域にまで外挿することにより、Te 単結晶の圧電定数を見つめると、 $d_{11} = 4.0 \times 10^{-6}$ C.G.S., $d_{14} = 2.6 \times 10^{-6}$ C.G.S. となる。したがって、Se 単結晶よりも Te 単結晶の方が、圧電定数が大きいことが予想される。

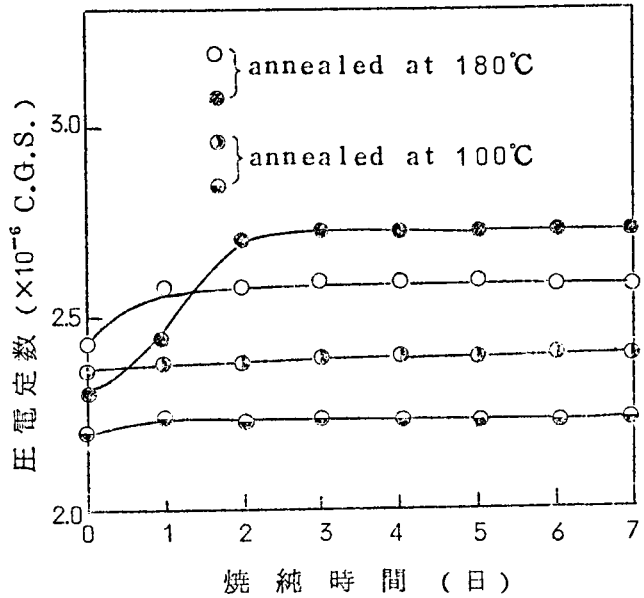


図 5.14 Se-Te 合金の圧電定数と焼純期間

5.4.4. 電気機械結合係数

(5-24), (5-25) 式を使って、電気機械結合係数 k_{11} , k_{14} を求めることができる。

図 5.15 に、Se-Te 合金単結晶の電気機械結合係数 k_{11} , k_{14} を示す。 k_{11} , k_{14} ともに、圧電定数 d_{11} , d_{14} と同じような傾向を示し、Te 組成が少ない領域では、Te 組成の増大とともに急激に減少し、Te 組成 25% 以上では、Te 組成の増大につれて、 k_{11} , k_{14} ともにほぼ直線的に増大する。Se 単結

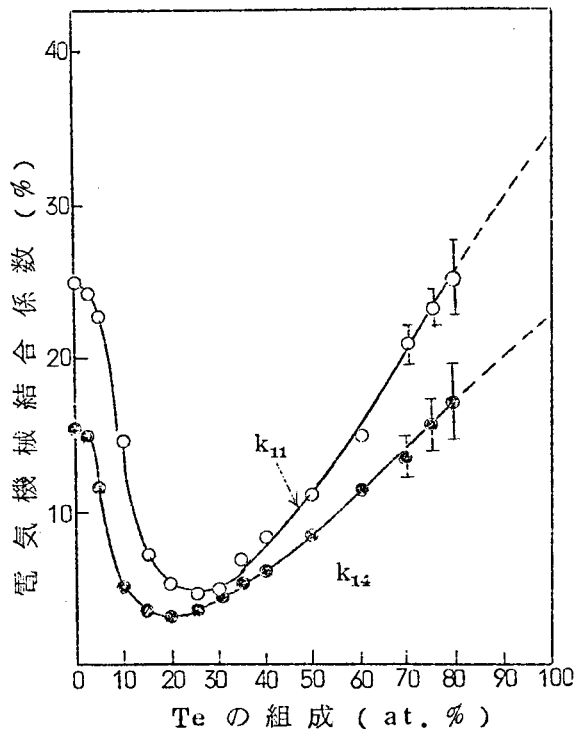


図 5.15 Se-Te 合金の電気機械結合係数

晶に対しては、 $k_{11} = 0.250$ 、 $k_{14} = 0.157$ で、Te 組成が80%の合金に対しては、 $k_{11} = 0.25 \pm 10\%$ 、 $k_{14} = 0.17 \pm 15\%$ である。 k_{11} 、 k_{14} は、それぞれ、Te 組成が25%および20%のとき、最小値 $k_{11} = 0.048$ 、 $k_{14} = 0.035$ をとる。圧電定数と同様に、 k_{11} 、 k_{14} の曲線をTe 組成が高い領域に外挿することにより、Te 単結晶の電気機械結合係数をみつめることができ、 $k_{11} \approx 0.35$ 、 $k_{14} \approx 0.23$ となる。

5.4.5. 弾性コンプライアンス定数

図 5.16 に、Se-Te 合金単結晶の弾性コンプライアンス定数 S_{11}^E 、 S_{12}^E 、 S_{13}^E 、 S_{14}^E 、 S_{33}^E 、 S_{44}^E を示す。 S_{12}^E 、 S_{13}^E 、 S_{44}^E は、5.4.1 節に述べた事情から、Te 組成が85%以上の合金については実験的には決定できなかったが、 S_{12}^E 、 S_{13}^E の曲線を、Te 組成の高い領域へ外挿することにより、Te 組成85%以上の合金の S_{12}^E 、 S_{13}^E をみつもり、(5-23) 式より S_{44}^E の値をみつもった。これらは、図 5.16において、破線で示してある。図 5-16 に示したように、Se-

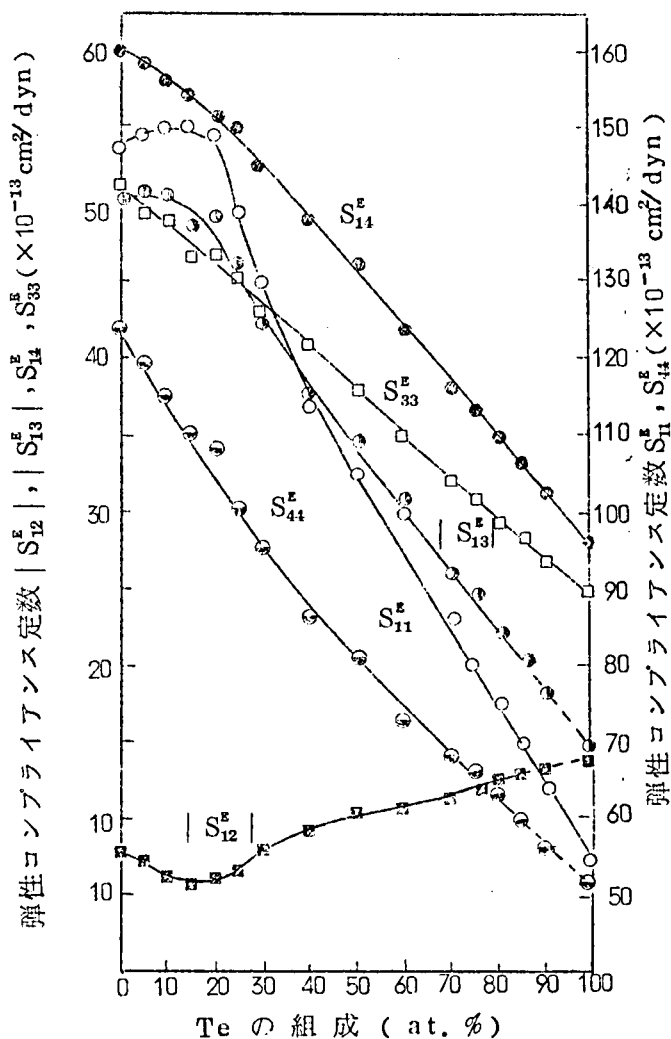


図 5.16 Se-Te 合金の弾性コンプライアンス定数

Te 合金単結晶の弾性コンプライアンス定数は、必ずしも、Te 組成の増加につれて直線的に変化せず、特に、 $S_{11}^E, S_{12}^E, S_{13}^E$ は Te 組成が約 30% 以下の領域で最大値あるいは最小値をもつ。

しかしながら、Te 組成が約 30% 以上の領域では、すべての弾性定数が、Te 組成の増加に対して、ほぼ直線的に変化する。Se 単結晶、Te 単結晶の弾性コンプライアンス定数は、それぞれ、J.Mort⁽⁶²⁾ および J.L.Malgrange⁽⁶³⁾

表 5.4 Se 単結晶, Te 単結晶の弾性定数

	Se		Te	
	J.Mort	authors	J.L.Malgrange et al.	authors
S_{11}^E	$143 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{dyn}$	$147.5 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{dyn}$	$56.1 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{dyn}$	$54.0 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{dyn}$
S_{12}^E	-6	-7.5	-13.6	-13.5
S_{13}^E	-53	-51	-14.4	-14
S_{14}^E	62	60	26.9	28
S_{33}^E	47	51	23.8	24
S_{44}^E	116	124	52.9	51
C_{11}^E	$1.87 \times 10^{11} \text{dyn}/\text{cm}^2$	$1.88 \times 10^{11} \text{dyn}/\text{cm}^2$	$3.28 \times 10^{11} \text{dyn}/\text{cm}^2$	$3.45 \times 10^{11} \text{dyn}/\text{cm}^2$
C_{12}^E	0.71	0.71	0.86	0.93
C_{13}^E	2.62	2.71	2.50	2.44
C_{14}^E	-0.62	-0.5	-1.23	-1.50
C_{33}^E	7.41	7.44	7.22	7.25
C_{44}^E	1.49	1.25	3.14	3.60

らの得た結果とかなり良く一致する。表5.4に、Se単結晶、Te単結晶に対する弾性定数を掲げておく。

5.4.6. 弾性スチフネス定数

弾性コンプライアンスマトリックスと弾性スチフネスマトリックスは互に逆マトリックスの関係にあるから、普通の逆マトリックス演算により、弾性コンプライアンス定数の測定値から弾性スチフネス定数を求めることができる。すなわち、

$$\begin{aligned}
 2C_{11} &= \frac{S_{33}}{\alpha} + \frac{S_{44}}{\beta} & 2C_{12} &= \frac{S_{33}}{\alpha} - \frac{S_{44}}{\beta} \\
 C_{13} &= -\frac{S_{13}}{\alpha} & C_{14} &= -\frac{S_{14}}{\beta} \\
 C_{33} &= \frac{S_{11} + S_{12}}{\alpha} & C_{44} &= \frac{S_{11} - S_{12}}{\beta} \quad (5-32)
 \end{aligned}$$

ここで、 $\alpha = S_{33}(S_{11} + S_{12}) - 2S_{13}^2$ 、 $\beta = S_{44}(S_{11} - S_{12}) - 2S_{14}^2$

図5.17には、(5-32)式から算出したSe-Te合金単結晶の弾性スチフネス定数を示す。Te組成が85%以上の領域においては、弾性コンプライアンス定数と同じ事情により破線で示してある。Se単結晶、Te単結晶に対する結果は再びJ.MortおよびJ.L.Malgrangeらの求めた結果とかなり

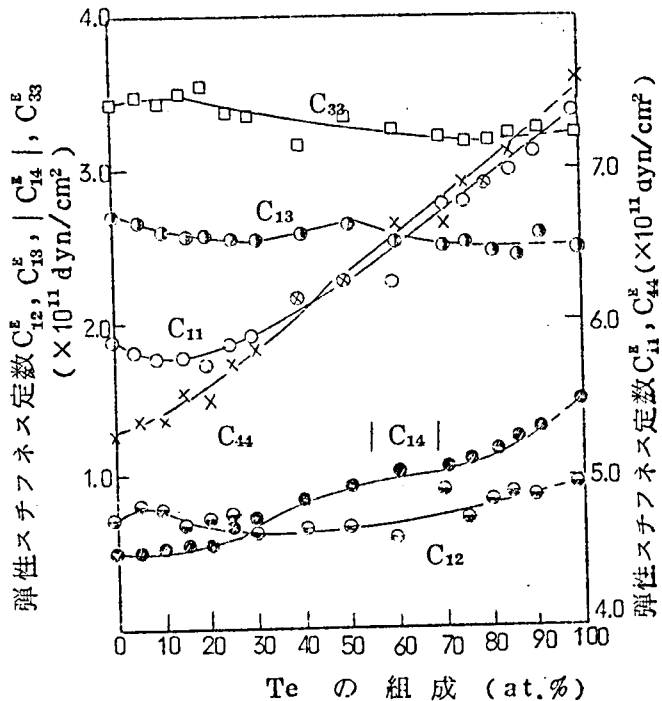


図5.17 Se-Te合金の弾性スチフネス定数

よく一致している(表5.4)。ところで、(5-32)式に基づく計算は、 α 、 β の値が、弾性コンプライアンス定数のわずかな変動によりかなり大きく変動し、精度が非常に低いものである。それにもかかわらず、Se-Te合金単結晶の各弾性スチフネス定数の計算値は、それほど大きなばらつきを示さず一定の傾向を示しながら変化している。このことは、Se-Te合金単結晶の弾性コンプライアンス定数の測定値が、非常に精度の高いものであることを示唆しているものと思われる。

5.4.7. 体積圧縮率

今、X軸、Y軸、Z軸方向の稜の長さが、ベクトルの的にあらわして、それぞれ、 x 、 y 、 z であるような直方体のSe-Te合金を考える。この直方体の各面に垂直応力 T_1 、 T_2 、 T_3 がはたらき、しかも、 $T_1 = T_2 = T_3 = T$ であるとする。すると、変形後の直方体の稜ベクトル x' 、 y' 、 z' は、次のようにかける。

$$x' = (1+S_1)x + S_6y + S_5z$$

$$y' = S_6x + (1+S_2)y + S_4z$$

$$z' = S_5x + S_4y + (1+S_3)z$$

したがって、変形後の直方体の体積を V' とすると、

$$V' = x' \cdot y' \times z' = \begin{vmatrix} 1+S_1 & S_6 & S_5 \\ S_6 & 1+S_2 & S_4 \\ S_5 & S_4 & 1+S_3 \end{vmatrix} V$$

$$\approx (1+S_1+S_2+S_3)V$$

ただし、 V は変形前の体積である。ところで、

$$S_1 = S_{11}T_1 + S_{12}T_2 + S_{13}T_3 = (S_{11}+S_{12}+S_{13})T$$

$$S_2 = S_{12} T_1 + S_{22} T_2 + S_{23} T_3 = (S_{12} + S_{22} + S_{23}) T$$

$$S_3 = S_{13} T_1 + S_{23} T_2 + S_{33} T_3 = (S_{13} + S_{23} + S_{33}) T$$

ゆえに,

$$V' = \{ 1 + (S_{11} + S_{12} + S_{13}) + (S_{12} + S_{22} + S_{23}) + (S_{13} + S_{23} + S_{33}) \} TV$$

したがって、体積圧縮率をKとすると、

$$K = \frac{1}{V} \frac{\partial V'}{\partial T} = (S_{11} + S_{12} + S_{13}) + (S_{12} + S_{22} + S_{23}) + (S_{13} + S_{23} + S_{33}) \quad (5-33)$$

つまり、体積圧縮率Kは、弾性コンプライアンス行列の左上の9つの成分の和となる。図5.18には、(5-33)式に基づいて求めたSe-Te合金単結晶の体積圧縮率Kを示す。体積圧縮率は、Se単結晶に対して $1.28 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ で、Te組成が増大するにつれ

て増大し、Te組成が15%付近で最大値 $1.42 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ となる。その後、Te組成の増大とともに減少し、Te単結晶に対しては $0.49 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ となる。Se単結晶の圧縮率 $1.28 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ は、Smithsonian Physical Table^{m)}に記載されている $1.22 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ とよく一致している。

5.4.8. 異方性

Se-Te合金単結晶の異方性を調べるために、弾性コンプライアンス定数の比 S_{33}^E/S_{11}^E ,

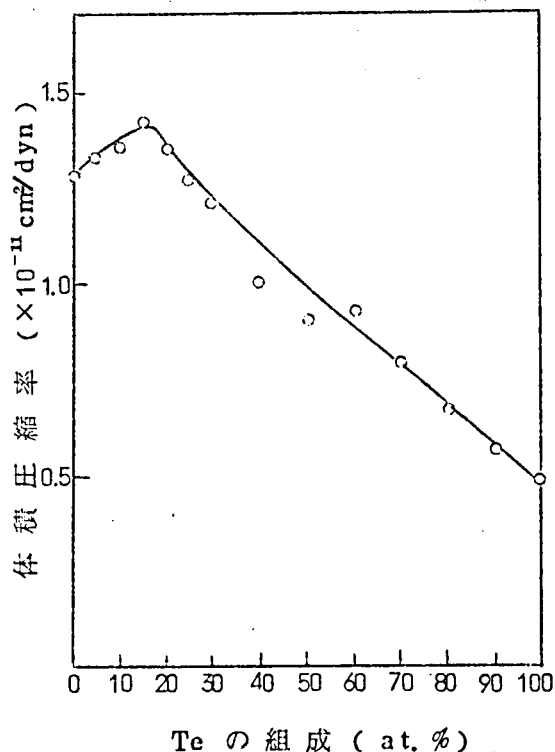


図5.18 Se-Te合金の体積圧縮率

S_{13}^E/S_{12}^E , S_{44}^E/S_{66}^E を計算した。図 5.19 は、これらの比を示している。図から明らかなように、一般的に言えば、Te 単結晶あるいは Te 組成が多い合金よりも、Se 単結晶あるいは Te 組成の少ない合金の方が大きい。また、異方性は、Te 組成が 15~20% 合金において最大になるが、このことは、Te の組成が、15~20% の Se-Te 合金単結晶が最もこわれやすく、(1010) 面にそって非常にへき開しやすい事実をよく説明している。Te の組成が少ない合金において S_{13}^E/S_{12}^E の比が非常に大きいのが、これは、C 軸に沿った原子どうし間の結合力と、鎖状分子間 (C 軸間) の結合力が相違していることを示している。すなわち、 S_{13}^E の大きさは、鎖状分子内原子間の比較的強い共有結合によってきめられるが、 S_{12}^E の大きさは鎖状分子間の弱い van der Waals 型の結合力によってきめられていることに由来する。

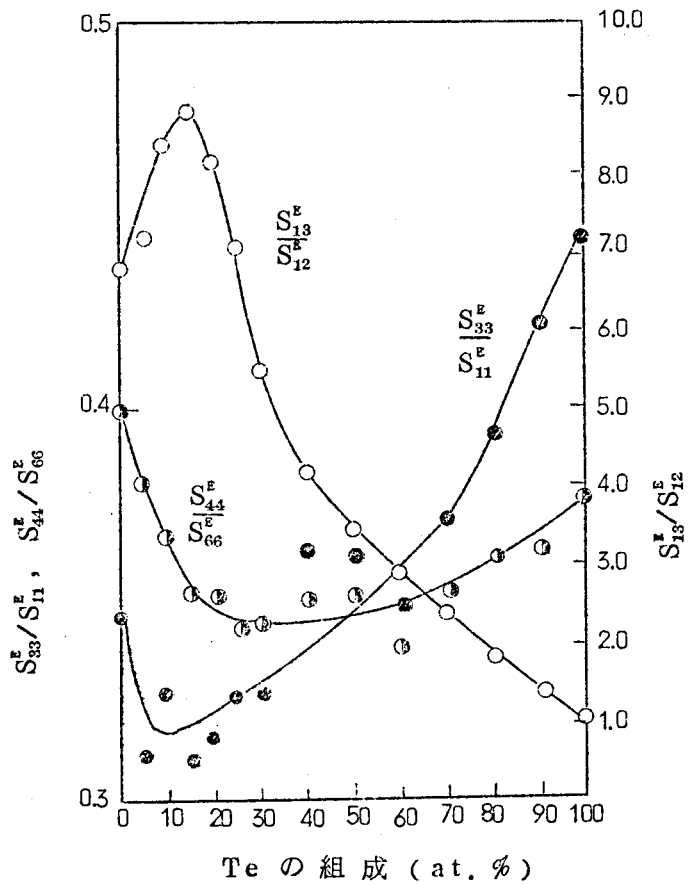


図 5.19 Se-Te 合金の異方性

5.4.9. Se-Te 合金中の音速

固体中の音速は、次の永年方程式を使って求めることができる。

$$\begin{vmatrix} \varphi_{11} - \rho v^2 & \varphi_{12} & \varphi_{13} \\ \varphi_{12} & \varphi_{22} - \rho v^2 & \varphi_{23} \\ \varphi_{13} & \varphi_{23} & \varphi_{33} - \rho v^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (5-34)$$

ここで、 φ_{11} 等は、音波の伝播方向の方向余弦を l, m, n として次式で与えられる。

$$\varphi_{11} = C_{11} l^2 + C_{66} m^2 + C_{55} n^2 + 2C_{56} mn + 2C_{15} nl + 2C_{16} lm$$

$$\varphi_{12} = C_{16} l^2 + C_{26} m^2 + C_{45} n^2 + (C_{46} + C_{25}) mn + (C_{14} + C_{56}) nl + (C_{12} + C_{66}) lm$$

$$\varphi_{13} = C_{15} l^2 + C_{45} m^2 + C_{35} n^2 + (C_{15} + C_{36}) mn + (C_{13} + C_{55}) nl + (C_{14} + C_{56}) lm$$

$$\varphi_{23} = C_{56} l^2 + C_{24} m^2 + C_{35} n^2 + (C_{44} + C_{23}) mn + (C_{36} + C_{45}) nl + (C_{25} + C_{46}) lm$$

$$\varphi_{22} = C_{66} l^2 + C_{22} m^2 + C_{44} n^2 + 2C_{24} mn + 2C_{46} nl + 2C_{26} lm$$

$$\varphi_{33} = C_{55} l^2 + C_{44} m^2 + C_{33} n^2 + 2C_{34} mn + 2C_{35} nl + 2C_{45} lm$$

本研究で求めた Se-Te 合金の弾性定数を使って (5-34) 式を解き、Se-Te 合金中の音速を求めると表 5-5 のようになる。ただし、パラメーター θ は音波の伝播方向のベクトル v が Z 軸となす角であり、 ϕ は v の X-Y 面上の投影が X 軸となす角度である。 ϕ は結晶の対称性を考慮して、 $0^\circ \sim 30^\circ$ の範囲内で変化させている。表中、 v_1 は縦波の音速で、 v_2 および v_3 は横波の音速である。X 軸、Y 軸および Z 軸方向に伝播する音速は、それぞれ ($\phi=0^\circ$, $\theta=90^\circ$)、($\phi=30^\circ$, $\theta=90^\circ$) および ($\theta=0^\circ$) の欄に示されている。

5.5 Se-Te合金の圧電的弾性的性質に関する考察

5.5.1. 圧電材料としての可能性

まず、圧電的性質にのみ着目して検討を行う。圧電材料の指標として、圧電定数および電気機械結合係数に着目すると、図5.13および図5.14より明らかのように、純粋SeあるいはTe組成が多い合金が、他の組成の合金に比べて圧電材料として有望であることがわかる。そこで、純粋Se, Te組成80%の合金および純粋Teの圧電定数および電気機械結合係数と(ただし、純粋Teの場合は推算値)、他の圧電半導体および水晶のそれらとを比較すると表5.6のようになる。表から明らかのように、Se-Te合金の圧電定数、電気機械結合係数ともに、他の圧電半導体および水晶のそれらより大きく、圧電定数は水晶の数十倍にもなる。したがって、この点からのみ判断すれば、Se-Te

表5.6 II-VI族化合物圧電体、水晶およびSe-Te合金の圧電定数と電気機械結合係数

	圧電定数 ($\times 10^{-9}$ C.G.S)			電気機械結合係数		
	d_{15}	d_{33}	d_{31}	k_{11}	k_{14}	k_{33}
CdS	0.52	0.31	0.16			0.074
CdSe	0.31	0.23	0.12			0.054
	d_{11}	d_{14}				
ZnS		0.095				0.022
ZnSe		0.033				0.007
ZnTe		0.027				0.005
CdTe		0.050				0.007
水晶	0.07	0.023		0.029	0.008	
Se	2.76	1.57		0.250	0.157	
Se ₂₀ Te ₈₀	3.1	1.9		0.25	0.17	
Te	4.0	2.6		0.35	0.23	

合金は非常に優れた圧電材料ということになる。しかしながら、Te 組成の多い合金は導電率が大きく、電界印加が困難だけでなく、低抵抗のため圧電効果が外部に現われにくい。したがって、Se-Te 合金の中では、純粋 Se が圧電材料としては最も可能性を秘めている。しかし、実用的見地から見た場合、Se 単結晶は機械的にもろくこわれやすいうえに、単結晶そのものの作製が容易ではないという問題点が存在する。Se 単結晶が機械的にもろくこわれやすいのは、この材料の本質的な欠点である。一方、Se 多結晶体の作製は容易であり、機械的にも多結晶の方がはるかに強い。以上のことを考慮すれば、この材料を圧電材料として発展させるには、圧電性を示す程度に方向性を持った Se “多結晶体”の開発が一つの方向として考えられる。この点については、次章でさらに言及しよう。これとは別に、Se は容易に薄膜化できるので薄膜圧電材料としての応用が期待される。薄膜化により集積回路に組みこむことができるが、集積回路に組みこまれた圧電体は、圧電材料としての役割以外に、小型 L 素子としての機能が期待される。圧電現象においては、機械的損失がない場合は出力の位相は入力に対して 90° 遅れる。この点では、圧電材料は L 素子(インダクタンス)と同じ機能をもっている。したがって、圧電体を薄膜化してこれを集積回路に組みこめば、小型 L 素子が実現できる可能性がある。L 素子の小型化が困難である現段階にあって、以上の観点からの薄膜圧電材料の開発が期待されるが、この点で Se は大きな可能性を秘めているものと思われる。系統的な研究を期待したい。

以上は、圧電性にのみ注目した場合であるが、これに導電現象や光学的現象がからんでくると異なった展望がでてくる。ここで、第 4 章との関連で、Se-Te 合金の超音波増幅素子としての可能性を検討して見よう。第 1 章で述べたように、超音波増幅がおこるには、

- ① 電気機械結合係数が大きいこと。
- ② 固体中の音速より速くキャリアをドリフトできる程度の高電界を印加できること。また、キャリアの移動度が大きいこと。

③ 結晶性のよい、かなり大きな単結晶が入手できること。

などの条件が満たされなければならない。本研究の結果、純粹 Te は、上記①、②、③の条件すべてを満たし、超音波増幅素子として優れていることがわかった。本研究をはじめる前には、②はTeの欠点であると考えられていたが、Te単結晶では結晶性が良ければ、移動度が数千 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ になり、数十 V/cm でキャリアのドリフト速度を音速以上にすることができ、常温においても圧電性を介した電気音響効果による非線形導電現象がおこることが判明した。なお、Te組成と移動度の関係を考慮すれば(図4.15および図4.23) Se-Te合金を超音波増幅素子として使用する場合、Te組成が多い合金の方が望ましい。また、変換素子との接着による損失の問題(第1章)も、第2章と同様にしてTeの両端にSe単結晶を成長させ、これを変換素子とする等の工夫により克服できるであろう。以上、要するに、超音波増幅のように電子系の挙動が支配的であるような応答の速い現象と圧電性との相互作用では、導電率が大きいことは問題にならず、むしろ電気機械結合係数が大きいことが有利にはたらい、Teの方がSeより材料として優れている場合もあり得る。また、次項で述べるように、Se-Te合金では、電子分極による圧電性発生機構が支配的であると考えられるが、電子分極は高周波に追従できるので、Se-Te合金は高周波用圧電材料としても可能性を秘めている。また、電子分極は、光の周波数にも追従できるので、光学的現象と圧電現象の相互作用等も考えられる。実際、SeおよびTeにおいては、非線形光学効果が観測されている。

なお、従来、導電率の大きな圧電体の圧電的諸定数の測定は困難であるとされていたが、本研究で行なった差動トランスを用いた測定法は、この分野に新たな展望を与えたものと思われる。この測定法を改良、発展させることにより、従来、測定が困難であるとされていた圧電体の諸定数を決定できる可能性がある。

5.5.2. 圧電性発生機構について

圧電性発生機構としては、次のものが考えられる。

- (1) 正負の電荷を持ったイオンが相対的に変位し、正負の電荷の中心が互いにずれるため、分極電荷が現われ、圧電気が生ずる（イオン分極による機構）。
- (2) 有極性分子等のように電氣的永久双極子が存在し、歪が加えられるとそれらの相対位置が変化し、結晶内に見かけの電気分極が生ずる（配向分極による機構）。
- (3) 1個の原子内で原子核と電子雲の中心がずれているため、電気双極子が形成されていて、歪によってそれらの相対位置が変化するため電気分極が生ずる（原子レベルの配向分極による機構）。
- (4) 結晶に歪が加えられると、結晶の結合状態が変化し、この新たな結合状態に応じた安定な電子状態をとるよう電子分布状態が修正される結果、原子核と電子雲の電荷中心が一致しなくなり、電気分極が生ずる（電子分極による機構）

(2)と(3)の相違は、前者は分子的なものであり、後者は原子的なものである。

Se-Te合金では、イオン性原子および有極性分子は存在しないから、(1)および(2)の機構は考えられない。また、電気双極子は、あったとしても小さいと考えられるので、(3)の機構で圧電性が発生したとするならば、その圧電性は小さいはずであり、少なくとも、Seの圧電性が水晶の数十倍になることは考えられない。さらに、鎖内の強い結合力にもかかわらず、結合状態の変化に対して、個々の原子は相対位置を変化するだけで、その他には顕著な変化をうけないことを前提とするこの機構は、物理的にも考え難い。したがって、Se-Te合金の圧電性は、(4)の電子分極の機構によっておこるものと考えられる。

Se-Te合金では、らせん鎖内は強い共有結合をしており、s.p.d軌道の混成軌道、原子間斥力、孤立電子対などが関与して結合状態がきめられているが、このような結晶に歪が加えられ、結合状態が強制的に変えられると、鎖内の強い結合力の影響をうけて、電子雲が全体として新たな結合状態に応

じた安定な電子状態をとり，その際，原子核と電子雲の電荷中心が一致しなくなるものと思われる。このような圧電性の発生機構は，Se-Te合金固有の結合状態に基づくものであり，理論的に詳細な検討が必要である。

表 5.5 Se-Te 合金中の音速

Te 0%

θ°	$\phi = 0^\circ$			$\phi = 10^\circ$			$\phi = 20^\circ$			$\phi = 30^\circ$		
	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)
0	3930	1610	1610	3930	1610	1610	3930	1610	1610	3930	1610	1610
10	3900	1690	1470	3900	1700	1470	3900	1710	1460	3900	1710	1460
20	3820	1710	1290	3810	1740	1270	3810	1760	1260	3800	1760	1250
30	3670	1670	1080	3650	1720	1050	3640	1760	1030	3640	1780	1030
40	3470	1560	900	3440	1660	870	3410	1720	854	3400	1750	850
50	3230	1410	820	3160	1540	820	3110	1640	832	3090	1680	836
60	2940	1220	910	2840	1390	970	2760	1520	1010	2730	1570	1030
70	2610	1030	1170	2490	1200	1270	2370	1370	1310	2320	1430	1340
80	2260	874	1500	2120	1020	1600	1990	1180	1660	1930	1270	1660
90	1980	810	1780	2030	870	1690	2090	1010	1530	2120	1100	1420
100	2260	374	1500	2370	810	1350	2440	860	1180	2470	950	1050
110	2610	1030	1170	2710	890	1050	2780	816	929	2800	842	834
120	2940	1220	910	3020	1060	860	3070	926	817	3090	867	813
130	3230	1410	820	3280	1270	820	3320	1140	850	3340	1080	873
140	3470	1560	890	3510	1460	930	3530	1370	978	3540	1330	1000
150	3670	1670	1080	3690	1610	1110	3700	1550	1150	3700	1530	1160
160	3820	1710	1290	3820	1690	1310	3830	1660	1320	3830	1650	1330
170	3900	1690	1470	3900	1690	1480	3900	1670	1480	3900	1680	1480
180	3930	1610	1610	3930	1610	1610	3930	1610	1610	3930	1610	1610

Te 10%

0	3870	1660	1660	3870	1660	1660	3870	1660	1660	3870	1660	1660
10	3850	1730	1520	3850	1740	1510	3850	1740	1510	3850	1750	1510
20	3760	1740	1330	3760	1770	1310	3750	1780	1300	3750	1790	1300
30	3630	1680	1110	3610	1740	1080	3600	1780	1060	3590	1790	1060
40	3440	1560	900	3400	1660	880	3370	1720	861	3360	1740	857
50	3200	1390	792	3130	1530	800	3080	1620	810	3060	1660	814
60	2910	1190	872	2820	1350	930	2740	1480	974	2700	1530	990
70	2580	974	1130	2460	1150	1220	2350	1310	1280	2300	1370	1300
80	2220	800	1470	2080	950	1580	1940	1110	1650	1880	1190	1670
90	1890	728	1800	1970	790	1680	2040	920	1520	2070	1010	1430
100	2220	800	1470	2330	730	1320	2410	780	1160	2430	842	1050
110	2580	974	1130	2680	820	1010	2741	890	750	2760	825	742
120	2910	1190	872	2990	1020	808	3040	902	750	3060	853	742
130	3190	1390	792	3250	1250	798	3290	1130	823	3300	1070	844
140	3440	1560	901	3470	1460	940	3490	1370	984	3500	1330	1010
150	3630	1680	1110	3640	1620	1140	3660	1570	1180	3660	1550	1191
160	3760	1740	1330	3770	1710	1340	3770	1690	1360	3770	1680	1371
170	3850	1730	1520	3850	1730	1520	3850	1720	1530	3850	1720	1530
180	3870	1660	1660	3870	1660	1660	3870	1660	1660	3870	1660	1660

Te 20%

θ°	$\phi = 0^\circ$			$\phi = 10^\circ$			$\phi = 20^\circ$			$\phi = 30^\circ$		
	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)
0	3850	1710	1710	3850	1710	1710	3850	1710	1710	3850	1710	1710
10	3820	1780	1570	3820	1790	1560	3820	1790	1560	3820	1800	1560
20	3740	1790	1370	3740	1810	1350	3730	1830	1340	3730	1840	1340
30	3610	1720	1140	3590	1780	1110	3580	1820	1090	3570	1830	1080
40	3430	1590	916	3390	1690	886	3360	1760	869	3350	1780	864
50	3190	1410	787	3130	1550	790	3080	1650	797	3060	1680	801
60	2910	1200	860	2820	1370	914	2740	1500	954	2710	1550	970
70	2590	976	1110	2470	1160	1210	2360	1310	1270	2310	1380	1290
80	2230	797	1460	2080	947	1580	1940	1110	1650	1880	1190	1670
90	1850	723	1840	1960	781	1690	2040	912	1530	2060	995	1440
100	2220	797	1460	2340	728	1320	2410	766	1160	2430	828	1060
110	2580	975	1120	2680	824	1000	2750	742	880	2770	731	818
120	2910	1200	860	2990	1030	796	3040	900	755	3060	845	745
130	3190	1410	790	3250	1260	800	3290	1130	834	3300	1070	863
140	3430	1590	920	3460	1480	960	3490	1390	1010	3500	1340	1040
150	3610	1720	1140	3630	1650	1180	3640	1600	1220	3650	1570	1230
160	3740	1790	1370	3750	1760	1390	3750	1730	1410	3750	1720	1420
170	3820	1780	1570	3820	1780	1570	3820	1770	1580	3820	1770	1580
180	3850	1710	1710	3850	1710	1710	3850	1710	1710	3850	1710	1710

Te 30%

0	3750	1870	1870	3750	1870	1870	3750	1870	1870	3750	1870	1870
10	3730	1950	1710	3730	1960	1700	3730	1970	1690	3730	1970	1690
20	3680	1950	1480	3670	1990	1460	3660	2010	1440	3660	2020	1440
30	3580	1880	1210	3560	1950	1180	3540	2000	1150	3530	2020	1150
40	3440	1730	964	3390	1850	930	3350	1930	911	3330	1970	905
50	3250	1530	829	3160	1690	835	3090	1810	845	3060	1860	855
60	3000	1290	917	2880	1490	984	2780	1650	1030	2730	1710	1050
70	2690	1040	1210	2550	1250	1320	2420	1450	1370	2350	1530	1400
80	2350	850	1570	2190	1020	1690	2030	1210	1760	1960	1310	1770
90	2030	770	1900	2110	834	1780	2190	990	1600	2210	1100	1490
100	2350	850	1570	2470	771	1410	2550	820	1230	2580	902	1110
110	2690	1040	1210	2810	872	1080	2880	785	941	2910	782	864
120	3000	1290	918	3090	1100	847	3150	951	798	3180	888	785
130	3250	1530	829	3320	1350	841	3370	1200	879	3380	1120	912
140	3440	1730	963	3490	1600	1010	3520	1480	1080	3530	1430	1110
150	3580	1880	1210	3610	1790	1260	3630	1720	1720	3630	1690	1330
160	3680	1950	1480	3690	1920	1510	3690	1880	1880	3690	1870	1540
170	3730	1950	1710	3730	1940	1710	3730	1940	1940	3730	1930	1720
180	3750	1870	1870	3750	1870	1870	3750	1870	1870	3750	1870	1870

Te 40%

θ°	$\phi = 0^\circ$			$\phi = 10^\circ$			$\phi = 20^\circ$			$\phi = 30^\circ$		
	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)
0	3640	2010	2010	3640	2010	2010	3640	2010	2010	3640	2010	2010
10	3640	2100	1820	3640	2110	1810	3640	2120	1810	3640	2120	1810
20	3620	2090	1570	3610	2140	1540	3600	2170	1520	3590	2180	1510
30	3570	2000	1270	3530	2090	1230	3500	2160	1200	3490	2180	1190
40	3470	1840	998	3400	1980	960	3340	2090	942	3320	2120	936
50	3320	1620	867	3210	1810	878	3120	1960	892	3080	2010	898
60	3100	1360	983	2960	1590	1060	2830	1780	1110	2770	1850	1130
70	2820	1100	1300	2650	1320	1430	2490	1560	1480	2410	1650	1510
80	2480	890	1680	2310	1080	1810	2140	1300	1870	2080	1420	1860
90	2190	800	2000	2260	880	1880	2340	1060	1690	2370	1180	1560
100	2480	890	1680	2620	809	1510	2710	870	1310	2730	970	1170
110	2810	1090	1300	2940	910	1160	3020	821	1010	3050	830	914
120	3090	1360	984	3210	1150	900	3280	984	839	3300	920	821
130	3310	1620	867	3400	1420	875	3460	1240	915	3480	1150	955
140	3470	1840	998	3530	1680	1060	3570	1540	1130	3590	1470	1170
150	3570	2000	1270	3600	1900	1330	3630	1810	1380	3640	1770	1410
160	3620	2090	1570	3630	2040	1600	3640	2000	1630	3650	1990	1640
170	3640	2100	1820	3640	2090	1830	3640	2080	1840	3640	2070	1840
180	3640	2010	2010	3640	2010	2010	3640	2010	2010	3640	2010	2010

Te 50%

0	3650	2030	2030	3650	2030	2030	3650	2030	2030	3650	2030	2030
10	3640	2120	1840	3640	2130	1830	3640	2140	1820	3640	2140	1820
20	3630	2120	1580	3610	2160	1550	3600	2190	1530	3600	2200	1530
30	3580	2020	1280	3540	2120	1240	3510	2180	1210	3500	2210	1200
40	3490	1860	1010	3410	2000	970	3350	2110	954	3330	2150	950
50	3330	1630	881	3230	1830	895	3130	1980	910	3090	2040	917
60	3120	1380	1000	2980	1610	1080	2850	1800	1140	2780	1880	1160
70	2840	1100	1330	2670	1330	1450	2510	1580	1500	2420	1680	1530
80	2510	895	1710	2330	1090	1840	2160	1320	1900	2100	1440	1880
90	2210	808	2030	2290	886	1900	2370	1070	1700	2400	1200	1570
100	2510	895	1710	2650	813	1530	2730	876	1330	2760	977	1190
110	2840	1100	1330	2970	915	1180	3050	827	1020	3080	831	930
120	3120	1380	1000	3230	1160	910	3300	997	847	3330	932	824
130	3330	1630	881	3420	1430	885	3480	1260	921	3500	1170	958
140	3490	1850	1010	3450	1700	1060	3590	1560	1130	3610	1490	1180
150	3580	2020	1280	3620	1920	1340	3640	1830	1390	3650	1790	1420
160	3630	2120	1580	3640	2070	1610	3650	2020	1640	3660	2010	1650
170	3640	2120	1840	3650	2110	1840	3650	2100	1860	3650	2090	1860
180	3650	2030	2030	3650	2030	2030	3650	2030	2030	3650	2030	2030

Te 60%

θ°	$\phi = 0^\circ$			$\phi = 10^\circ$			$\phi = 20^\circ$			$\phi = 30^\circ$		
	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)
0	3580	2150	2150	3580	2150	2150	3580	2150	2150	3580	2150	2150
10	3590	2240	1960	3590	2260	1950	3580	2270	1940	3580	2270	1940
20	3600	2220	1680	3580	2280	1650	3560	2310	1630	3560	2320	1630
30	3580	2110	1360	3530	2220	1320	3490	2290	1290	3480	2320	1280
40	3510	1930	1070	3430	2090	1030	3360	2210	1010	3330	2250	993
50	3370	1690	913	3260	1900	923	3150	2060	936	3110	2120	942
60	3170	1430	1020	3020	1660	1100	2880	1860	1150	2820	1950	1170
70	2900	1130	1350	2730	1350	1490	2570	1500	1630	2480	1720	1540
80	2580	914	1720	2410	1110	1840	2270	1340	1870	2210	1470	1840
90	2330	823	2000	2380	901	1900	2440	1080	1710	2470	1210	1590
100	2580	914	1720	2710	829	1550	2800	887	1350	2830	978	1220
110	2900	1120	1350	3030	936	1200	3110	842	1050	3140	837	966
120	3170	1420	1020	3280	1200	933	3360	1030	872	3380	961	854
130	3370	1690	913	3460	1480	924	3530	1300	970	3550	1200	1020
140	3500	1930	1070	3570	1760	1130	3620	1610	1210	3640	1530	1260
150	3580	2110	1360	3620	2000	1420	3650	1900	1490	3660	1850	1520
160	3600	2220	1680	3610	2170	1720	3630	2120	1750	3630	2100	1770
170	3590	2240	1960	3590	2230	1970	3590	2220	1980	3600	2210	1980
180	3580	2150	2150	3580	2150	2150	3580	2150	2150	3580	2150	2150

Te 70%

0	3520	2120	2120	3520	2120	2120	3520	2120	2120	3520	2120	2120
10	3530	2220	1930	3530	2230	1920	3520	2240	1910	3520	2240	1910
20	3540	2210	1670	3520	2260	1640	3510	2290	1630	3500	2310	1620
30	3530	2110	1390	3480	2210	1350	3440	2290	1320	3430	2310	1320
40	3470	1940	1150	3390	2100	1120	3310	2220	1110	3280	2260	1110
50	3350	1720	1060	3230	1930	1090	3120	2090	1110	3070	2160	1120
60	3170	1480	1190	3020	1710	1280	2870	1910	1340	2790	2000	1360
70	2920	1220	1510	2740	1450	1630	2560	1660	1720	2470	1800	1720
80	2610	1030	1870	2430	1220	2000	2240	1440	2060	2190	1570	2020
90	2320	956	2190	2410	1030	2040	2500	1210	1830	2530	1340	1690
100	2610	1030	1870	2760	963	1680	2850	1030	1490	2880	1120	1350
110	2920	1220	1510	3050	1050	1360	3140	976	1210	3170	983	1120
120	3170	1480	1190	3290	1280	1090	3360	1000	1150	3390	1100	965
130	3350	1720	1060	3450	1530	1050	3510	1370	1060	3540	1290	1080
140	3470	1940	1150	3540	1780	1190	3590	1640	1240	3610	1580	1280
150	3530	2110	1380	3270	2000	1430	3600	1910	1490	3610	1870	1510
160	3540	2210	1670	3560	2150	1700	3570	2110	1730	3570	2090	1740
170	3530	2220	1930	3530	2200	1940	3530	2190	1950	3540	2190	1950
180	3520	2120	2120	3520	2120	2120	3520	2120	2120	3520	2120	2120

Te 80%

θ°	$\phi = 0^\circ$			$\phi = 10^\circ$			$\phi = 20^\circ$			$\phi = 30^\circ$		
	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)
0	3470	2200	2200	3470	2200	2200	3470	2200	2200	3470	2200	2200
10	3490	2300	1990	3480	2310	1980	3480	2320	1980	3480	2330	1970
20	3520	2280	1720	3490	2340	1690	3480	2380	1670	3470	2390	1660
30	3530	2170	1410	3470	2290	1370	3430	2370	1350	3410	2400	1340
40	3490	1990	1160	3400	2160	1140	3310	2300	1130	3280	2350	1130
50	3390	1760	1080	3260	1980	1110	3140	2160	1140	3080	2230	1150
60	3220	1510	1220	3060	1750	1310	2890	1970	1380	2810	2070	1400
70	2980	1220	1560	2790	1460	1690	2600	1690	1780	2490	1850	1770
80	2680	1020	1920	2490	1220	2060	2320	1460	2100	2280	1610	2030
90	2410	940	2220	2490	1020	2090	2580	1210	1860	2610	1360	1710
100	2680	1020	1920	2830	950	1730	2930	1020	1520	2960	1120	1380
110	2980	1220	1560	3120	1030	1400	3210	960	1240	3245	967	1150
120	3220	1510	1220	3350	1300	1100	3430	1170	992	3460	1130	950
130	3390	1760	1080	3500	1550	1060	3570	1390	1060	3590	1310	1080
140	3490	1990	1160	3570	1820	1200	3630	1670	1260	3640	1610	1290
150	3530	2170	1410	3580	2050	1460	3610	1950	1520	3630	1910	1550
160	3520	2280	1710	3540	2220	1750	3550	2170	1780	3560	2150	1800
170	3490	2300	1990	3490	2280	2010	3490	2270	2010	3500	2260	2020
180	3470	2200	2200	3470	2200	2200	3470	2200	2200	3470	2200	2200

Te 90%

0	3450	2300	2300	3450	2300	2300	3450	2300	2300	3450	2300	2300
10	3480	2400	2090	3480	2420	2070	3470	2430	2060	3470	2440	2060
20	3540	2370	1780	3510	2440	1750	3490	2490	1720	3480	2510	1720
30	3580	2250	1450	3520	2380	1400	3460	2470	1380	3440	2510	1370
40	3570	2050	1170	3460	2240	1150	3360	2380	1130	3320	2450	1130
50	3480	1800	1070	3340	2030	1110	3200	2230	1140	3130	2320	1150
60	3310	1530	1220	3140	1790	1320	2960	2020	1390	2870	2130	1410
70	3070	1210	1590	2880	1470	1720	2680	1720	1830	2570	1900	1800
80	2770	1000	1960	2580	1220	2100	2420	1480	2130	2380	1640	2050
90	2510	911	2250	2590	1000	2130	2680	1210	1900	2710	1360	1750
100	2770	1000	1970	2930	920	1770	3030	999	1550	3060	1100	1400
110	3070	1210	1590	3220	1020	1420	3320	933	1250	3350	938	1150
120	3310	1530	1220	3450	1310	1090	3540	1170	978	3560	1120	930
130	3480	1800	1070	3590	1570	1050	3670	1390	1060	3690	1300	1080
140	3570	2050	1170	3650	1860	1220	3710	1690	1290	3730	1610	1330
150	3580	2250	1450	3640	2110	1510	3680	1990	1580	3690	1640	1940
160	3540	2370	1780	3570	2300	1820	3590	2240	1860	3590	2210	1880
170	3480	2400	2080	3490	2380	2100	3490	2370	2110	3490	2360	2120
180	3450	2310	2300	3450	2300	2310	3450	2300	2310	3450	2300	2310

Te 100%

θ°	$\phi = 0^\circ$			$\phi = 10^\circ$			$\phi = 20^\circ$			$\phi = 30^\circ$		
	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)	v_1 (m)	v_2 (m)	v_3 (m)
0	3410	2400	2400	3410	2400	2400	3410	2400	2400	3410	2400	2400
10	3450	2500	2160	3440	2520	2150	3440	2540	2140	3430	2540	2140
20	3530	2470	1840	3500	2540	1810	3470	2600	1790	3460	2620	1780
30	3600	2330	1500	3520	2470	1460	3450	2580	1440	3420	2630	1430
40	3610	2120	1230	3490	2320	1220	3370	2490	1210	2320	2560	1210
50	3540	1860	1150	3390	2110	1200	3220	2330	1240	3140	2440	1250
60	3390	1600	1290	3210	1860	1420	3010	2110	1500	2900	2240	1530
70	3170	1230	1700	2960	1510	1850	2730	1790	1940	2610	2000	1910
80	2880	1010	2070	2670	1240	2210	2521	1530	2210	2500	1720	2100
90	2630	918	2350	2710	1010	2220	2800	1250	1970	2840	1420	1800
100	2880	1010	2070	3040	932	1860	3150	1030	1620	3180	1140	1470
110	3170	1230	1700	3330	1030	1520	3430	946	1340	3460	950	1240
120	3390	1600	1290	3540	1390	1130	3630	1250	990	3660	1200	934
130	3540	1860	1150	3670	1630	1110	3750	1450	1090	3770	1380	1090
140	3610	2120	1230	3710	1920	1270	3770	1760	1320	3790	1680	1360
150	3600	2330	1500	3670	2190	1560	3710	2060	1620	3730	2010	1660
160	3530	2470	1840	3570	2390	1880	3590	2320	1920	3600	2290	1940
170	3450	2500	2160	3450	2480	2180	3460	2460	2190	3460	2450	2200
180	3410	2400	2400	3410	2400	2400	3410	2400	2400	3410	2400	2400

表 5

第6章 Se多結晶の圧電的性質

6.1 序

前章では、Se-Te合金単結晶の圧電的、弾性的性質について述べたが、その中で、圧電的性質そのものの応用という立場に立ったとき、Se-Te合金よりも純粋Seの方が有利であることを指摘した。ところで、一般的に工学的応用の面からみると、単結晶でなければならない応用分野、たとえば、光学的応用または電気光学的応用もあるが、単結晶でなくても利用できる分野もあり、とくに、Se単結晶の圧電的応用に話をかぎるならば、単結晶でなければならない理由はない。既述のように、Se単結晶は、結晶軸に関する異方向性が顕著で、とくに $(10\bar{1}0)$ 面はへき開性がつよく、Y軸方向の機械的強度が非常に弱い。しかも、この性質は、結晶の規則性が大きくなる程顕著になる。このようなSe単結晶の性質は、実用素子化の観点から見た場合、機械的強度の面から不利である。したがって、圧電性を生じるために必要な規則性を具備していながら、しかも、機械的強度が十分である多結晶が作製されれば、そのほうが、実用的には単結晶より優れているということもあり得る。このため、筆者らは、応用的観点から、Se多結晶の圧電的性質に関する基礎的な研究を行なった。

Se多結晶の圧電性に関する研究は、Numata²⁴⁾が報告したSe整流器の圧電性にその源を求めることができる。もともと、本研究は、Se整流器の圧電性に着目してはじめられたものであり、筆者らはその過程で、Se整流器の圧電性はSe多結晶自体の性質であり、Se多結晶は適当な処理を施せば、圧電性を示すことを明らかにした。本章では、6.2および6.3節で、Se整流器およびSe多結晶の圧電性について報告する。

6.2 Se整流器の圧電効果

6.2.1. 序

Se整流器が圧電性を有することがNumataによって報告されて後、Se整流器の圧電効果について、田中、川村、石黒^{25~28)}らによって詳細に検討されてきた。そして石黒²⁸⁾らは、Se整流器の圧電効果に関する諸特性を実験的に調べ、その圧電性の発生機構についても検討している。それによると、Se整流器の圧電効果は静電マイクロフォン、静電スピーカーモデルで説明するより、Se整流器を構成しているSe多結晶が、整流器の障壁層付近で適当な方向に配向しているためにあらわれると考えた方が事実とよく一致する。実際、Se整流器の障壁層付近で、Se多結晶が $[11\bar{2}0]$ 方向に配向していることが、Katayamaらによって報告されている²⁷⁾

それでは、なぜSe整流器の障壁層付近で、Se多結晶が配向するのであるのか。筆者らは、Se整流器の拡散電位がその原因であると考え。つまり整流器の拡散電位のために障壁層付近には高電界がかかるが、この高電界の作用で、障壁層付近のSe多結晶は配向するものと思われる。もし、この考えが正しいならば、Se整流器の逆方向に外部から高電界を印加して処理をすれば、圧電性は大きくなるはずである。また、その際、高温にしてやれば、Seの粘性は減少すると考えられるのでより有効であろう。

筆者らは、以上の観点から、室温、100℃付近、150℃付近でSe整流器に外部から高電界を印加して処理した場合の圧電効果の変化を調べたので報告する。

6.2.2. 試料

試料として使ったSe整流器は、25mm×25mm×0.85mmのアルミ板上に作られており、Se層の厚さ

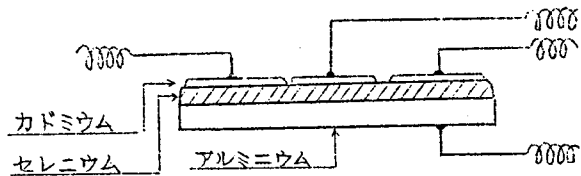


図6.1 試料

は0.1~0.15mmである。この整流器の順方向電極を図6.1のように3分して、両端の電極の一方を入力側電極、他方を出力側電極とし、真中の電極は接地した。真中の電極を接地したのは、Se層を通して、入力出力側へ漏洩するのを防ぐためである。なお、使用したSe整流器は工業用として作製されたものである。

6.2.3. 測定方法

図6.2に測定回路を示す。この回路でCR発振器の出力電圧をSe整流器の入力側へ導くと、Se整流器の圧電効果により入力側のSe層に高周波歪を生ずるが、この歪はSe層を伝わって出力側のSe層に達する。すると、出力側のSe整流器の圧電直接効果により出力側に交流起電力 V_{out} を生ずるから、これを真空管電圧計で測定する。試料に直流バイアス電圧 V_b を印加するため、図のようにバイアス回路を設けている。Cは直流阻止用コンデンサである。

6.2.4. 測定結果

図6.3に使用したSe整流器の電圧-電流特性を示す。図6.4は、Se整流器の静電容量Cの逆方向バイアス電圧 V_b 依存性である。 $1/C^2 - V_b$ 特性から拡散電位 V_a を求めると、 V_a は0.4~0.7Vとなる。また、図6.4からわかるように、

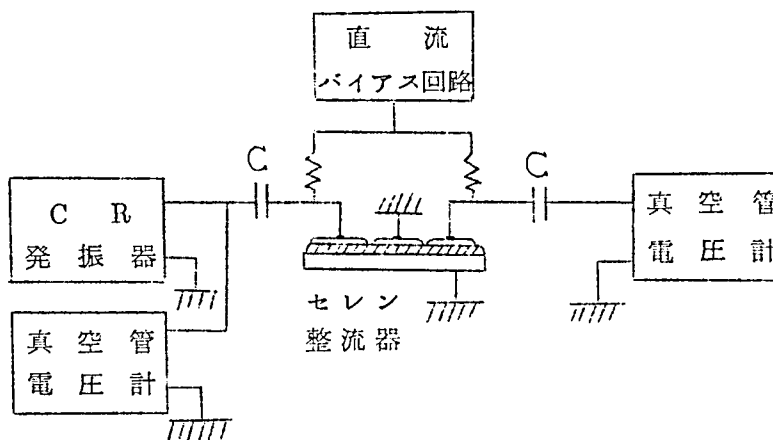


図6.2 測定回路

$$C^{-1} \propto (V_d + V_B)^{n'} \quad (6-1)$$

なる関係が成立する。この場合、すべての試料に対して、 n' は 0.46~0.7 である。

図 6.5 には、交流駆動電圧 V_{in} を一定にした場合の出力交流電圧 V_{out} の周波数依存性を示す。すべての試料について、このような周波数特性を測定し、測定しやすい周波数を見つけ、その周波数において以下の測定を行なっている。

図 6.6 は、交流駆動電圧 V_{in} を一定にして、逆方向直流バイアス電圧 V_B を試料の入、出力側の両方に印加した場合の、出力交流電圧 V_{out} の直流バイアス電圧 V_B 依存性である。

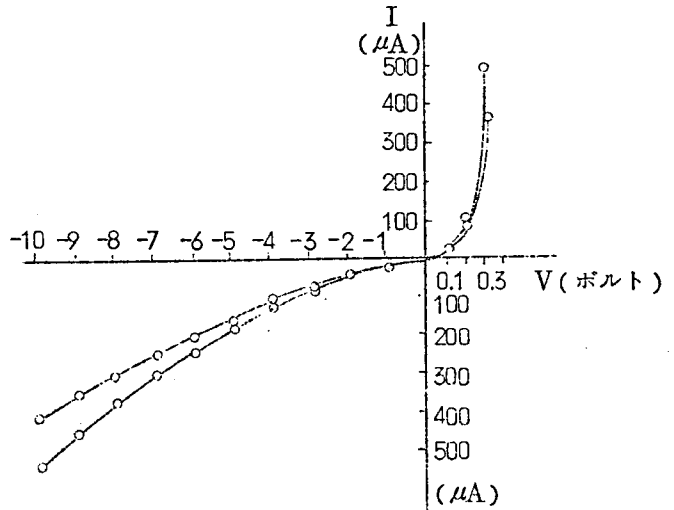


図 6.3 Se 整流器の電圧 - 電流特性

測定周波数 7.3KC/S

42KC/S に対する曲線

は、それぞれ、 $V_B \approx 5V, V_B \approx 3V$ 付近で折れ曲っている。これは、逆方向直流バイアス電圧 V_B が小さい時、交流駆動電圧 V_{in} の負の部分は Se 整流器の障壁部に有効に作用しないが、 V_B が大きくなると駆動電圧 V_{in} の負の部分も有効に作用しはじめるためと考えられる。

たとえば、直流バイアス電圧 V_B

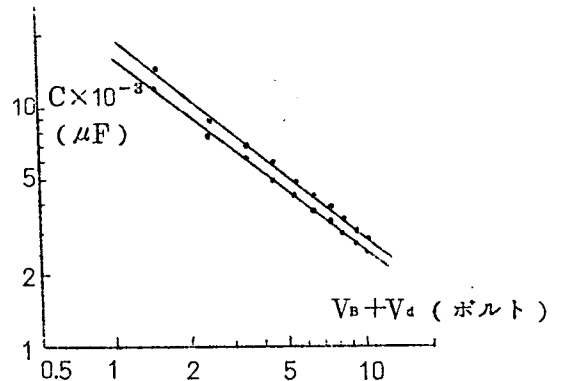


図 6.4 Se 整流器の静電容量のバイアス電圧依存性

図 6.5 出力交流電圧の
周波数特性
($V_{in}=5V$)

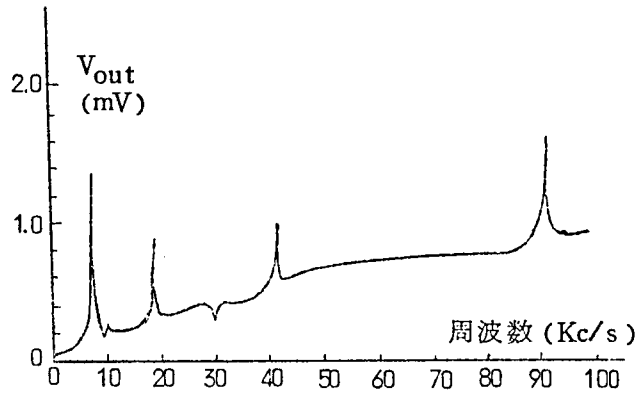


図 6.6 出力交流電圧のバ
イアス電圧依存性
(バイアス電圧を
入, 出力側両方に
印加した場合)

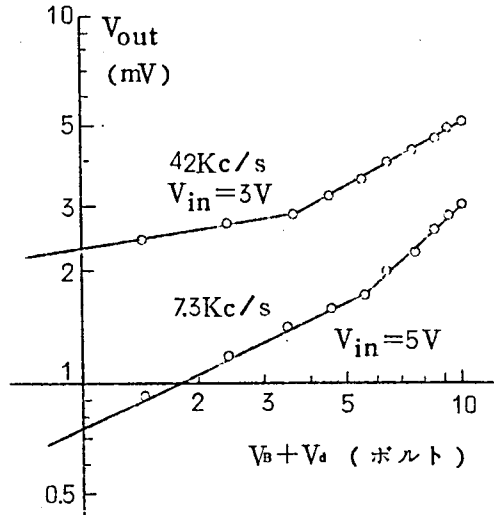
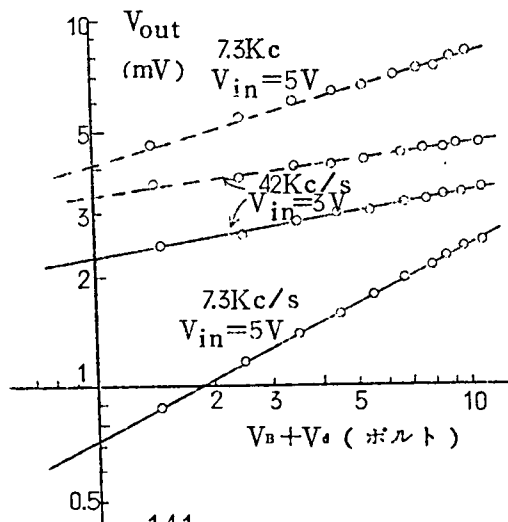


図 6.7 出力交流電圧のバ
イアス電圧依存性
(バイアス電圧を
出力側のみ印加
した場合)



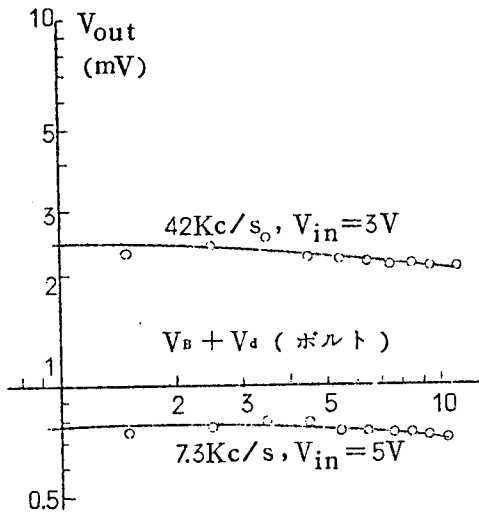


図 6.8 出力交流電圧のバイアス電圧依存性
(バイアス電圧を入力側にのみ印加した場合)

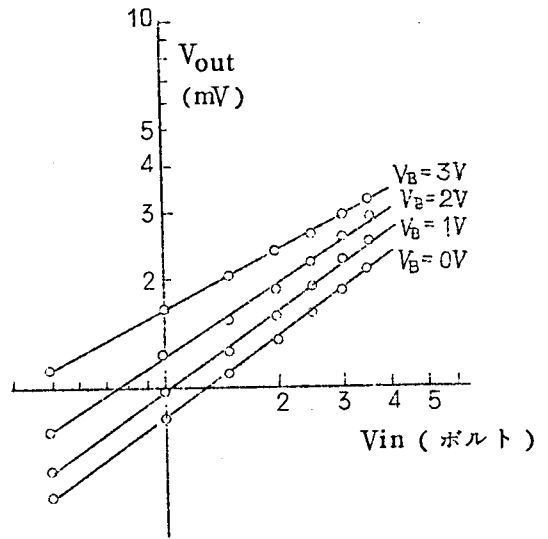


図 6.9 出力交流電圧の入力駆動電圧依存性

を出力側にのみ印加すると、図 6.7 のように折れ曲りはなくなる。

図 6.8 は、Se 整流器の入力側にのみ逆方向直流バイアス V_B を印加し、駆動電圧 V_{in} を一定にした場合の、出力電圧 V_{out} の V_B と拡散電位 V_d とに対する依存性である。この場合、出力

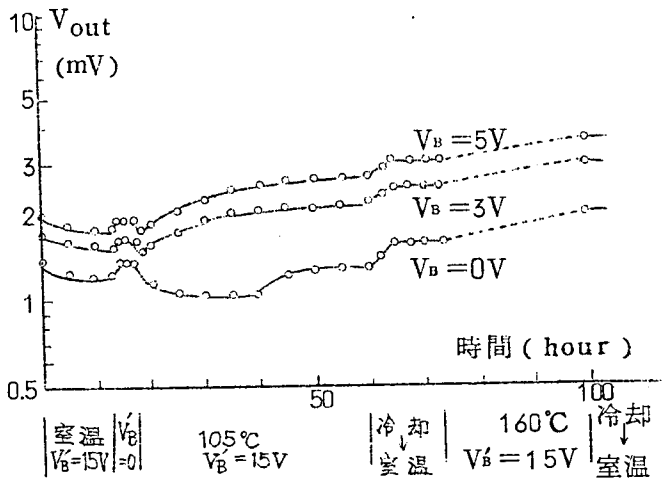


図 6.10 出力交流電圧の種々の処理条件下における経時変化
($V_{in} = 5V$, $V_b = 15V$ の場合)

電圧 V_{out} は $(V_b + V_a)$ によらずほぼ一定である。

図 6.9 には、逆方向直流バイアス電圧 V_b をパラメーターにとり、出力電圧 V_{out} の駆動電圧 V_{in} 依存性を示す。図より、 V_{out} は V_{in} 、すなわち、歪に比例して大きくなっていること、および、 V_b の増大とともに Se 整流器の圧電性が大きくなっていることがわかる。

次に、室温、 105°C 、 160°C において、Se 整流器の逆方向に直流電界を長時間印加した場合の、出力電圧 V_{out} の経時変化を調べたので図 6.10 に示す。ここで、駆動電圧 $V_{in} = 5\text{V}$ (一定) で、 V_b は、測定時に試料の出力側に印加した逆方向直流バイアス電圧で、 V'_b は、電界処理のため試料の入出力側に測定時以外常時印加していた逆方向直流電圧である。図の下方に帯状に示したのは、処理条件である。電界処理をしたのは、6.2.1. 序で述べた主旨によるもので、温度を上げたのは、高温にすれば Se の粘性が下り、配向しやすくなるのではないかと考えたのと、Se は高温にすれば結晶化しやすいからである。

図 6.10 をみると、室温で高電界を印加した場合、出力電圧は下る傾向にあるが、これは、ジュール熱等により試料が加熱されたためと思われる。ちなみに、印加電界をとりさり、放置して冷却した後測定すると、図のように出力電圧 V_{out} は処理前よりも大きくなっている。図から明らかなように、高温で電界処理すれば、Se 整流器の圧電性は大きくなる。ただし、 160°C で電界処理をした場合は、試料の抵抗が小さくなりすぎて、出力電圧 V_{out} の経時変化の測定が不可能だったので、 160°C で $V'_b = 15\text{V}$ を 24 時間印加した後、放置して室温まで冷却してから測定した。

次に、Se 整流器の電界処理のために印加する逆方向直流電圧 V'_b によって、出力電圧 V_{out} が時間的にどのように変化するかを、温度 100°C において測定した結果を図 6.11 に示す。ここでも、駆動電圧 $V_{in} = 5\text{V}$ (一定) で、 V_b 、 V'_b の意味は既述の通りである。図から明らかなことは、

- (1) 処理後の方が処理前より圧電性が 3 倍程大きくなること。

(2) 高電界で処理した方が、圧電性が大きくなること。

(3) 時間的には非常にゆっくり変化すること。

である。

このような処理をした後、試料の出力側にのみ逆方向直流バイアス電圧 V_B を印加して、出力電圧 V_{out} の $(V_B + V_d)$ 依存性を測定したので、これを図 6.7 に破線で示す。図 6.10 に示した処理を行なった試料も、同様の傾向をもっている。

図 6.7 から、

$$V_{out} \propto (V_B + V_d)^n \quad (6-2)$$

なる関係が成立することがわかる。 $(V_B + V_d)$ の指数 n は、処理前、7.3KC/S で $n=0.52$ ，42KC/S で $n=0.19$ であったが、処理後は、それぞれ $n=0.31$ ， $n=0.19$ となり、処理後の方が処理前より指数 n は小さくなる。このことは、一般に言えることであり、どの試料でも、処理後の n は、処理前の n よりも小さい。

また、各試料において、(6-1)式を満す n' よりも、 n は処理前、処理後を問わず小さい。

6.3 Se 多結晶の圧電的性質

6.3.1. 序

前節の測定結果および 6.4 節の検討で明らかなように、Se 整流器の圧電効果は Se 整流器を構成している Se 多結晶が、障壁層付近で適当に

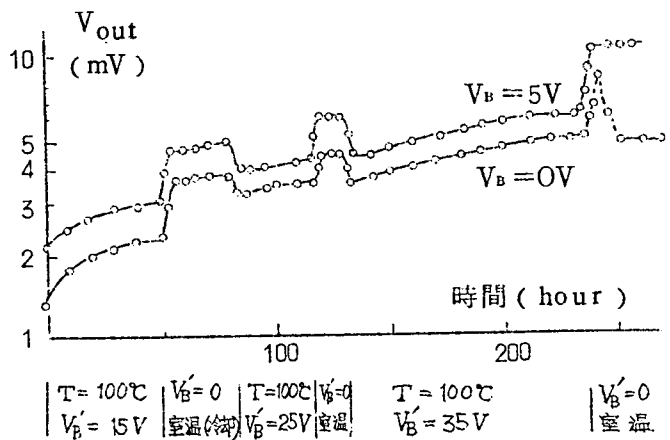


図 6.11 出力交流電圧の種々の条件下における経時変化 (温度 100°C で処理電界を変化させた場合)

配向しているためにあらわれると考えられる。それならば、Se多結晶自体になんらかの処理を施して、Se多結晶の微結晶を適当な方向に配向させてやれば、Se多結晶は圧電性を示すはずである。

筆者らは、以上の観点にたち、Se多結晶の微結晶を適当な方向に配向させる手段として、

- (1) 非晶質Seを高温で(150°C~200°C)圧力をかけながら結晶化させてSe多結晶を作製する。
- (2) 非晶質Seを粘性を利用して糸状にひき糸状の非晶質Seを作り(延伸法)、それを適当に並べて、高温で圧力をかけつつ結晶化させ、板状のSe多結晶を作製する。
- (3) (1)、(2)の方法で作製したSe多結晶に電界処理を施す。

等を試みた。作製したSe多結晶の圧電的性質について調べたが、配向の程度を知るために導電率の温度特性およびX線解析を行なったので、これらについても以下に述べる。

6.3.2. 試料

第2章で作製したSe原料を使用し、次のような試料を作った。

(i) 試料1.

原料Seを半径4mmの球状に切り出し、図6.12のような粉体成形用金型のピストン間に挿入する。次に、150°Cまで加熱した後、図6.13に示す粉体成形用加

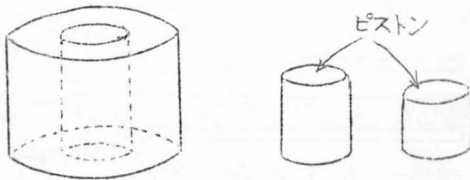


図 1.12 粉体成形用金型

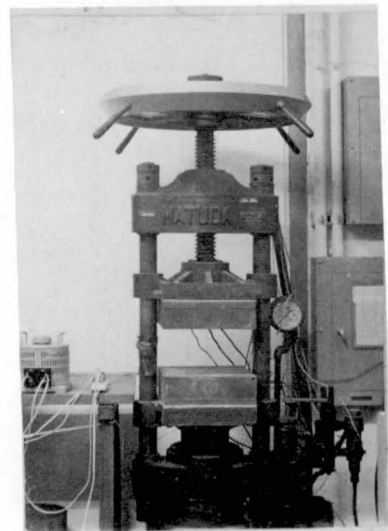


図 6.13 粉体成形用加圧機

圧機で $2500\text{Kg}/\text{cm}^2 \sim 3000\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧力をかけ、 $180^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$ の温度に 24 時間保持する (図 6.14)。その後、約 $10^\circ\text{C}/\text{hr}$ の速度で冷却して試料を得る。原料 Se を球状に切り出し軟くしてから加圧したのは、加圧されて薄い板状になる際に Se の Z 軸方向に伸びた鎖が、加圧方向に対して垂直方向に配向することを期待したからである。作製した Se 多結晶は、直径 20mm 厚さ約 0.5mm の円板である。この円板の両面に銀ペーストを塗布し、さらに、片方の面に駆動および振動検出用に P.Z.T. 振動子をはりつけ (図 6.15)、Se 多結晶の圧電直接効果、および、圧電逆効果の測定に供した。

(ii) 試料 2.

加圧時に数 100 ボルト/cm 程度の電界を加圧方向に印加していること以外は、試料 1 の作製法と全く同じである。試料 1 と同様に P.Z.T. 振動子をはりつけて圧電効果の測定を行なった。

(iii) 試料 3. (延伸法による試料の作製)

既述のように、Se は高分子的な鎖状分子構造をしている。これに、

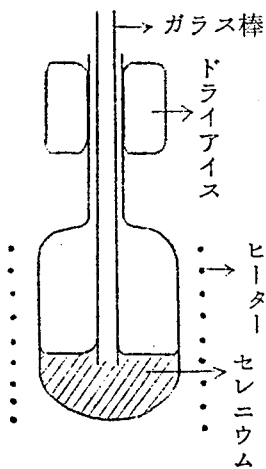


図 6.16 延伸法による糸状 Se 作製装置略図

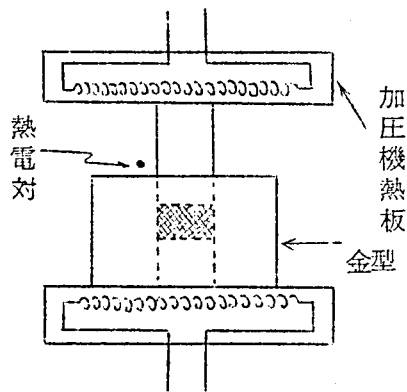


図 6.14

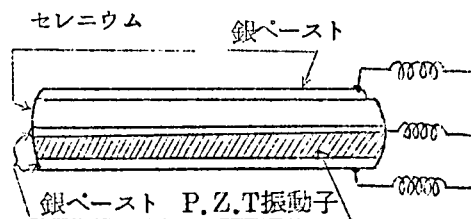


図 6.15 試料

一方向性の延伸力を加えてやれば、鎖状高分子の時と同じように、方向性を持ったSeができる可能性がある。このような方法で、鎖状高分子に方向性を持たせる方法を延伸法と呼んでいる。

筆者は、図6.16に示すような容器内でSeを溶かした後、その温度を150~180℃に保ち、ガラス棒を用いてSeの細い糸を引張りあげた。温度を160℃位に保持した場合が最適である。この糸状Seは、直径0.1~0.5mm程度で、長さは2m位にひけ、かなり弾性もあり、輪状に巻くこともできる。このような糸状Seを多数つくり、これを並べて軸と垂直方向に加圧し、160~180℃で板状に成形すると同時に熱処理を施して結晶化させた。これから、適当な寸法の試料を切り出し、圧電性および導電率の温度依存性を測定した。電極はテルルを蒸着し、そのうえにニッケルメッキを施こした。

6.3.3. Se 多結晶の圧電直接効果

本節では、上記試料1、試料2にはりつけたP.Z.T. 振動子に交流電圧を印加して高周波の機械的振動を生ぜしめた時、Se 多結晶にあらわれる交流起電力 V_{out} を測定した。図6.17 に測定回路を示す。試料の斜線の部分がP.Z.T.

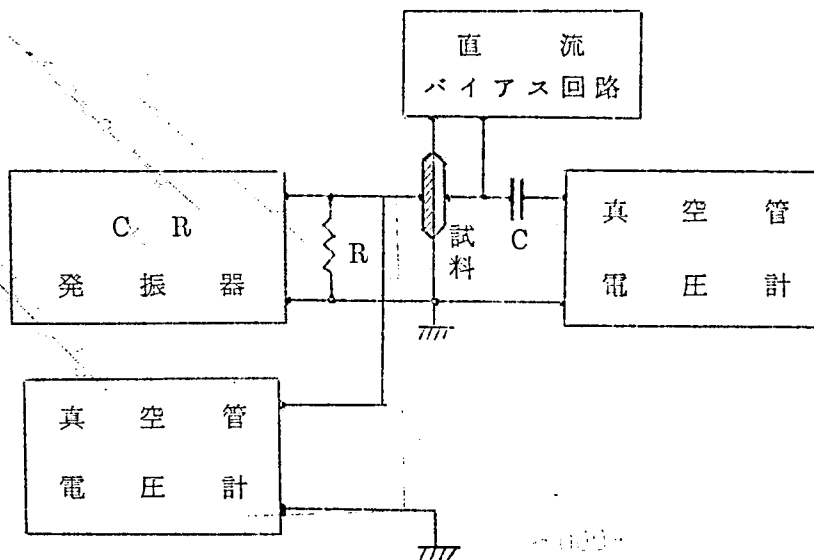


図 6.17 Se 多結晶圧電直接効果測定回路

振動子である。これに交流駆動電圧 V_{in} を印加し、Se 多結晶に生ずる交流起電力 V_{out} を真空管電圧計で測定する。Se 多結晶に直流バイアス電圧 V_b を位加するために、図のようなバイアス回路を設けている。接続したコンデンサーは直流阻止用コンデンサーである。

まず、試料1の圧電直接効果の測定を行なった。 $V_{in}=5V$ (一定)とした時の、 V_{out} の周波数依存性を測定したが、10KC/S, 20KC/S, 100KC/S 付近でや

や V_{out} が変動したが顕著ではなく、正確な測定をするにはいたらなかった。そこで、室温で約10000V/cmの電界を厚み方向に3時間印加した(これを以後、処理1と呼ぶ)ところ、圧電直接効果による V_{out} の測定が可能な程度の圧電性を示した。さらに、温度 150°C において、6000 ~ 10000V/cm の電界

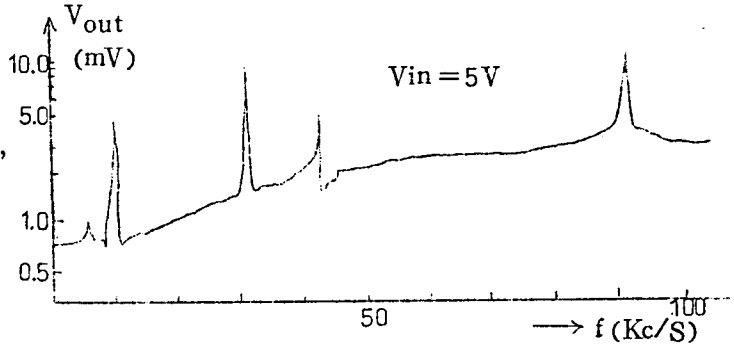


図 6.18 出力電圧の周波数特性

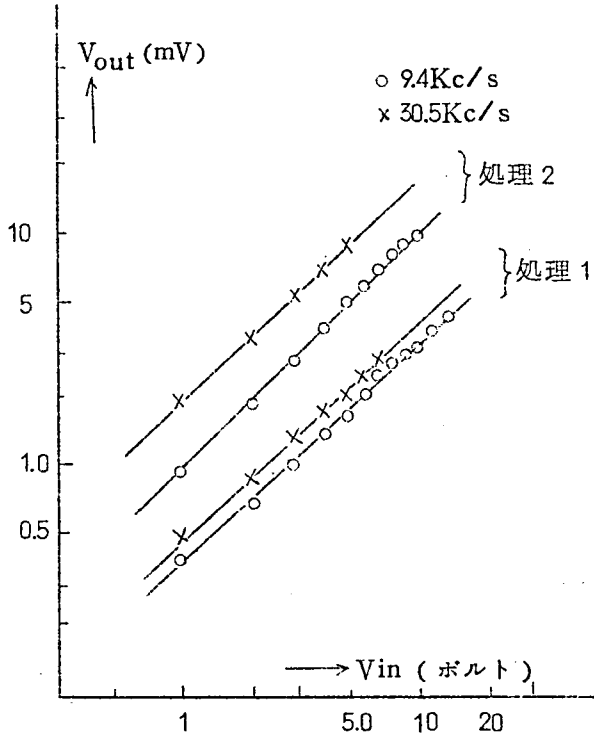


図 6.19 出力電圧の入力電圧依存性

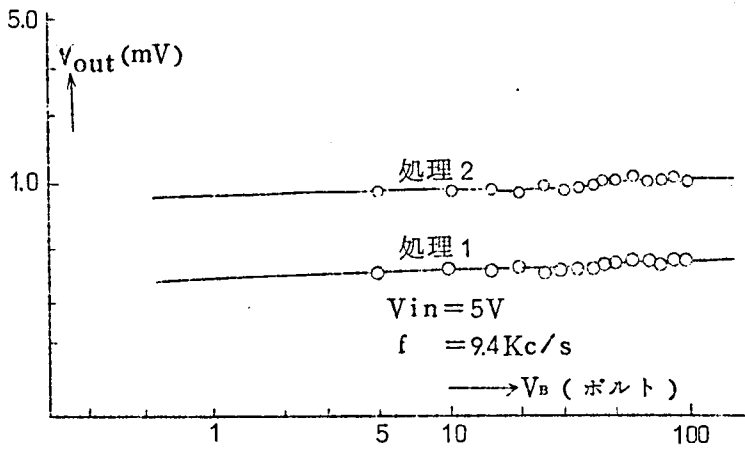


図 6.20 出力電圧のバイアス電圧依存性
(試料 1)

を厚み方向に 24 時間印加 (処理 2 と呼ぶ) した後, $V_{in} = 5V$ (一定) とした場合の V_{out} の周波数特性を図 6.18 に示す。また, 図 6.19 は, 上記処理 1 処理 2 を施した後に測定した V_{out} の V_{in} に対する依存性である。測定周波数は 9.4KC/S と 30.5KC/S で, 室温で測定している。図中, 同一周波数に対しては, 下側の直線が処理 1 を施した

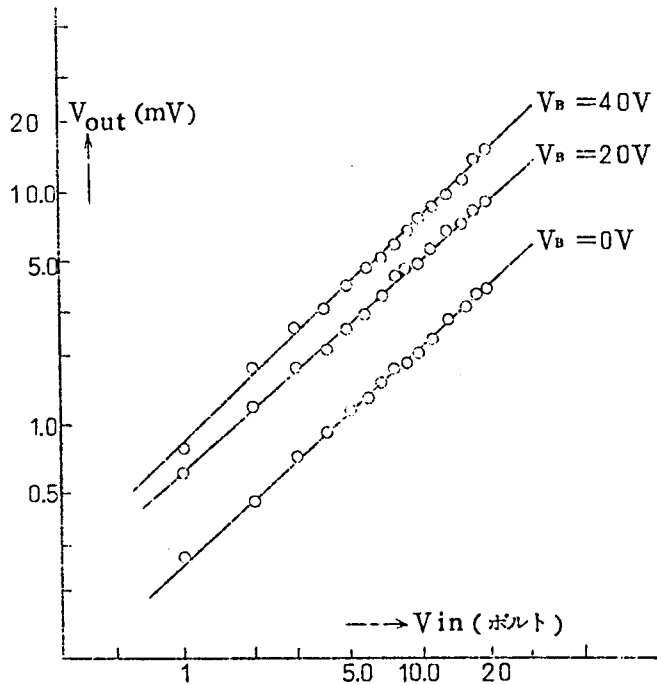


図 6.21 出力電圧の入力電圧依存性
(試料 2)

場合である。図より明らかなように、 V_{out} は、 V_{in} 、すなわち、歪に比例して大きくなっている。また、処理1を施した場合よりも、処理2を施した場合の方が圧電性は大きい。処理1,処理2をした後で、 $V_{in}=5V$ （一定）にして V_{out} の直流バイアス電圧 V_b 依存性を測定したが、 V_{out} は V_b に依らずほとんど一定であった（図6.20）。これは処理1、処理2を通じて高電界を印加しているので、 V_b 依存性がなくなったものと考えられる。

次に、試料2の圧電直接効果を測定したが、何の処理を施さなくても測定が可能な程度の圧電性を示した。図6.21に、 V_{out} の V_{in} 依存性を示す。測定周波数は11.4Kc/sで、室温で測定している。図は、 V_b をパラメータにとって示してあるが、 V_b が増せば圧電性も大きくなり、 $V_b =$ 一定の場合は V_{out} は V_{in} すなわち歪に比例する。

さて、このような試料2に約10000V/cmの電界を印加しつつ、 V_{out} の V_b 依存性を測定し、あわせて、その経時変化を観測した（図6.22）。時間の経過とともに図の矢印の方へ移行してゆき、電界処理を長時間行なえば、 V_{out} は V_{in} に無関係に一定になる傾向を示す。このことは、電界処理を長時間お

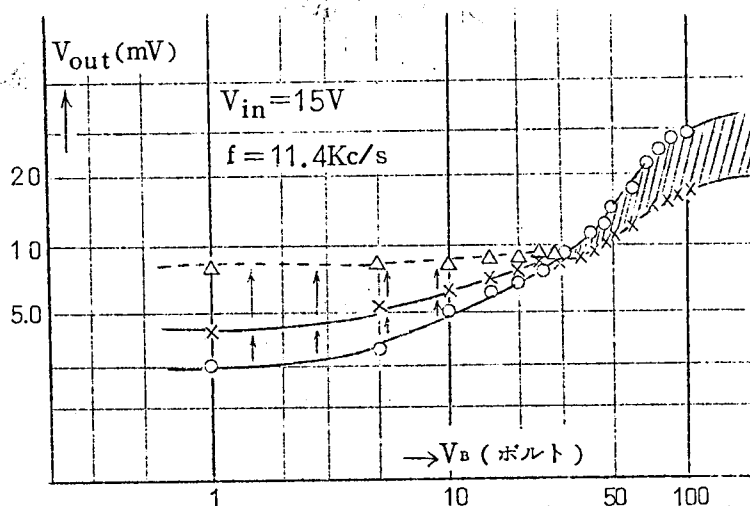


図6.22 出力電圧のバイアス電圧依存性
(試料 2)

こなりことにより，Se多結晶の配向が固定されてくるためと考えられる。ただ， V_B が高くなると，規則的な経時変化を示さず，図の斜線を施こした範囲内で変動した。これは，ジュール熱のため試料の温度が上がり，抵抗その他測定条件が変化するためと思われる。したがって，斜線の領域は正確な測定とは言い難い。ただ，斜線を施こした領域で曲線の傾斜が大きくなっているが，これはジュール熱による温度上昇のため，Se多結晶の配向が促進されるためと思われる。

6.3.4. Se多結晶の圧電逆効果

圧電性を有する物質に交流電圧を印加すると，圧電体は機械的に振動する（圧電逆効果）。前項で明らかになったように，Se多結晶は圧電直接効果を示すことから考えて，圧電逆効果も示すはずである。本節では，試料1．試料2を使って，Se多結晶に交流電圧を印加した場合に生ずる振動歪を，P.Z.T.振動子で検出した。

図6.23に測定回路を示す。図6.17に示した回路とほとんど同じであるが，Se多結晶に交流電圧 V_{in} を印加し，その圧電逆効果により生ずる振動歪を P.Z.T.振動子に伝え，P.Z.T.振動子の圧電直接効果によって生ずる交流起

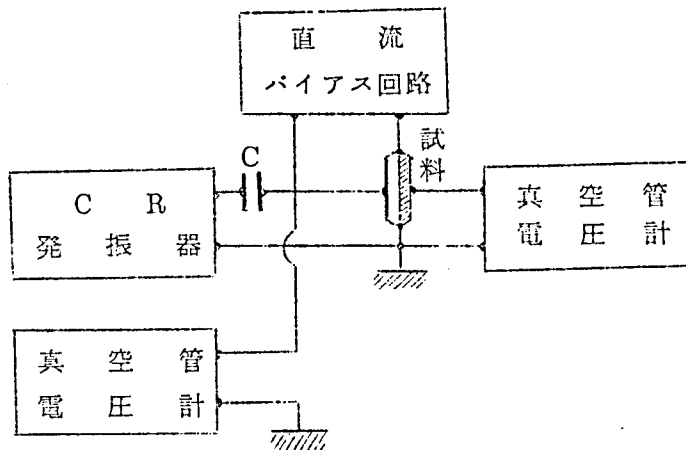


図6.23 Se多結晶の圧電逆効果測定回路

電力 V_{out} を真空管電圧計で検出する。この場合、Se 多結晶の圧電逆効果による歪は小さいと考えられるから、P.Z.T. 振動子の出力電圧は、その歪に比例するものと考えられる。

試料 1 に前節で述べた処理 1, 処理 2 を行なう前に圧電逆効果の測定を試みたが、顕著な効果は表われなかった。そこで、処理 1, 処理 2 を施したところ、顕著な圧電逆効果が観測された。図 6.24 には、処理 2 を施した後、 $V_{in} = 5V$ (一定) とした場合の V_{out} の周波数特性を示す。以下の測定は、測定が容易な 9.4 KC/S, 26KC/S, 90KC/S でおこな

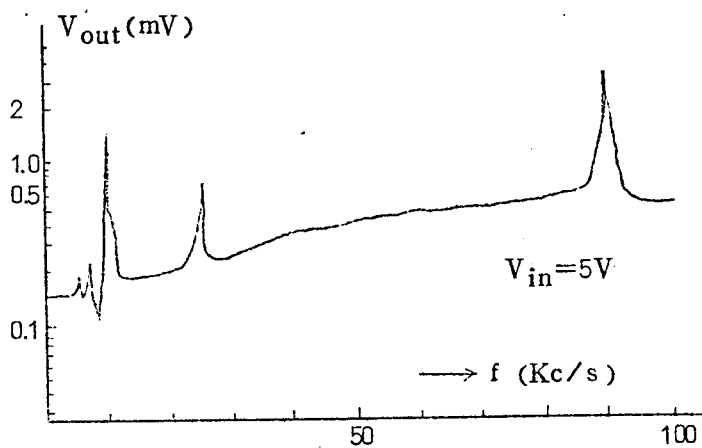


図 6.24 出力電圧の周波数依存性 (圧電逆効果の場合)

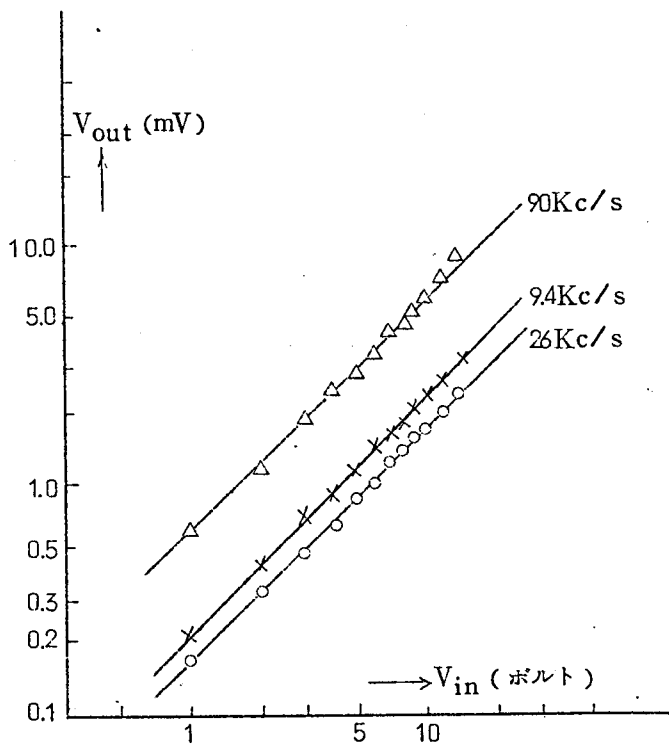


図 6.25 出力電圧の入力電圧依存性 (圧電逆効果の場合)

っている。

図 6.25 に V_{out} の V_{in} 依存性を示す。図より、振動歪が V_{in} に比例している様子が良くわかる。次に図 6.26 に、Se 多結晶にのみ直流バイアス電圧 V_B を印加した場合の、 V_{out} の V_B 依存性を示す。ここで、 $V_{in}=5V$ (一定) で、測定周波数は $9.4Kc/s$ である。図より明らかなように、上記のように処理をした Se 多結晶の圧電逆効果は、バイアス依存性をほとんど示さない。試料

2 では、何ら処理を施さなくても圧電逆効果を観測できる。その他の圧電逆効果に関する諸特性は、資料 1 と傾向として同じである。図 6.27

には、試料 2 の V_{out} の V_{in} 依存性を示す。

6.3.5. Se 多結晶の電気機械結合係数

第 5 章で述べたように、共振-反共振法によって圧電体の電気機械結合係数を求めることができる。今、振動モードによってきまる係数を a , b , 共振および反共振周波数を、おのおの f_R , f_A とすると、

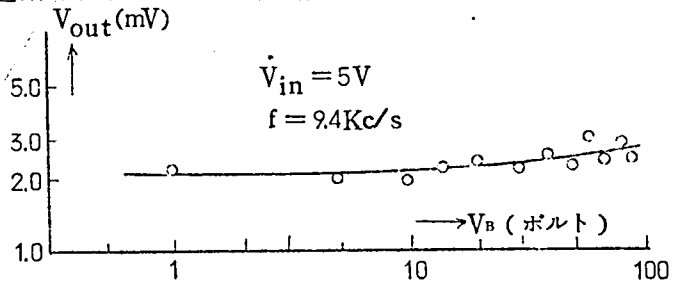


図 6.26 出力電圧のバイアス電圧依存性 (圧電逆効果の場合)

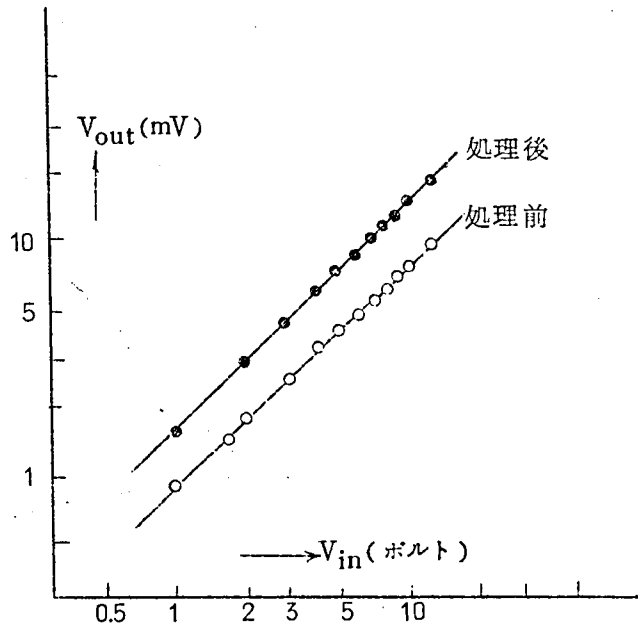


図 6.27 出力電圧の入力電圧依存性 (試料 2. 圧電逆効果)

電気機械結合係数 k は (5-7) 式の近似式として次式で与えられる⁷⁸⁾

$$\frac{1}{k^2} = a \frac{f_R}{\Delta f} + b \quad (6-3)$$

ここで $\Delta f = f_A - f_R$ である。

本研究では、試料1, 試料2, 試料3の電気機械結合係数を、共振-反共振法で測定することを試みた。試料1では、処理前も処理後も、 f_R , f_A の検出はできなかった。試料2では、処理後にアドミッタンスの周波数特性に共振、反共振点らしきものがあらわれたが、ピークが顕著ではなく f_R , f_A を求めることはできなかった。試料3では、アドミッタンスの周波数特性に共振点があられるが、ピークは鋭くなく、共振、反共振周波数を正確に求めることはできなかった。しかし、前二者より顕著にあらわれ、大体の目安にはなり得る。図6.28に試料3のアドミッタンスの周波数特性を示す。共振周波数の寸法依存性および共振周波数が、厚み振動に対する計算値と次数の点で一致することから、この振動モードは厚み振動であると判断して、(6-3)式から電気機械結合係数を求めると30%弱となった。これは、あくまでも目安であって、詳細は、今後の研究に待たなければならない。

6.3.6. 導電率

本節で使用したSe多結晶の導電率の温度特性を測定した。測定方法等は、第4章で述べたものと同様である。

図6.29に、試料1の電界処理前と処理後の導

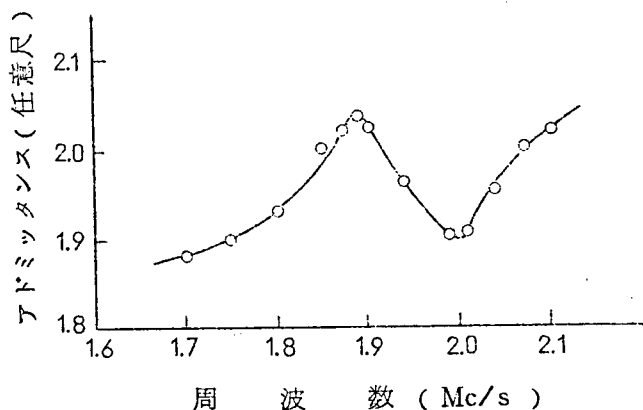


図6.28 アドミッタンスの周波数特性 (試料3)

電率の温度特性を示す。電界処理をした場合の導電率がやや大きくなっている。これは、試料2についても同様である。

図 6.30 は、試料3の導電率の温度特性である。糸状Seの軸方向と、それに垂直な方向の導電率を測定したが、図より明らかなように、前者の方が後者より1桁近く大きい。このことは、糸状Seの軸方向にSeのZ軸方向が一致している可能性を示すが、作製法からして、軸に垂直方向に欠陥が入りやすいので、その影響も大きいと考えられる。

6.3.7. X線解析

X線ディフракトメーターで、次のような試料の反射X線強度を測定した(第3章参照)。

試料A：試料1と同様にして作製した試料。

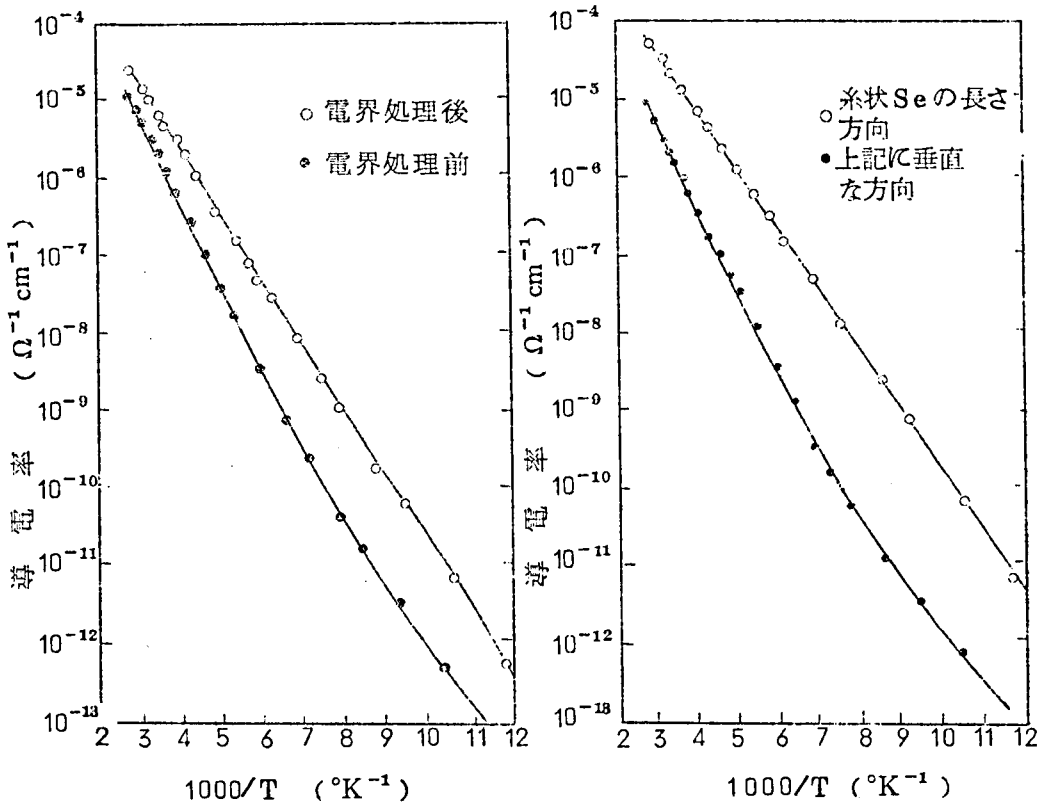


図6.29 導電率の温度特性(試料1) 図6.30 導電率の温度特性(試料3)

試料 B : 試料 A に室温で 10000V/cm で 10 時間電界処理した試料。

試料 C : 試料 A に 150℃ で 10000V/cm で 10 時度電界処理した試料。

試料 D : 試料 3。ただし、糸状 Se の軸方向が垂直になるように試料台に固定。

表 6 - 1 には、各試料の代表的な面の $[10\bar{1}1]$ 面に対する相対反射 X 線強度を示す。表から明かなように、各試料とも、完全な多結晶、あるいは、粉末の相対反射 X 線強度とかなり異なっており、方向性があらわれている。また、ただ単に加圧しただけではそれほど方向性を持たないが、これに電界処理をすると方向性が顕著になり、しかも、高温で処理した方がこの傾向は強くなる。試料 D は期待通り Z 軸方向に配向している傾向を示すが、それほど顕著ではない。

図 6.31 には、上記試料の X 線回折図の $(11\bar{2}0)$ 面、 $(10\bar{1}2)$ 面、 $(11\bar{2}1)$ 面に対応する部分を示す。

6.4 Se 整流器，Se 多結晶の圧電的性質に関する検討

6.4.1. 実験結果のまとめ

本章の主な実験結果をまとめると次のようになる。

表 6.1 $(10\bar{1}1)$ 面に対する各面の相対 X 線強度

面指数 h k l	面間隔 (Å)	相対 X 線強度 (%)				
		完全な多結晶	試料 A	試料 B	試料 C	試料 D
$10\bar{1}0$	3.78	53	45	25	26	59
$10\bar{1}1$	3.005	100	100	100	100	100
$11\bar{2}0$	2.184	16	22	20	22	20
$10\bar{1}2$	2.072	35	35	31	22	20
$11\bar{2}1$	1.998	21	23	35	39	26
$20\bar{2}0$	1.89	21	24	23	20	21
$11\bar{2}2$	1.63	12	16	13	16	

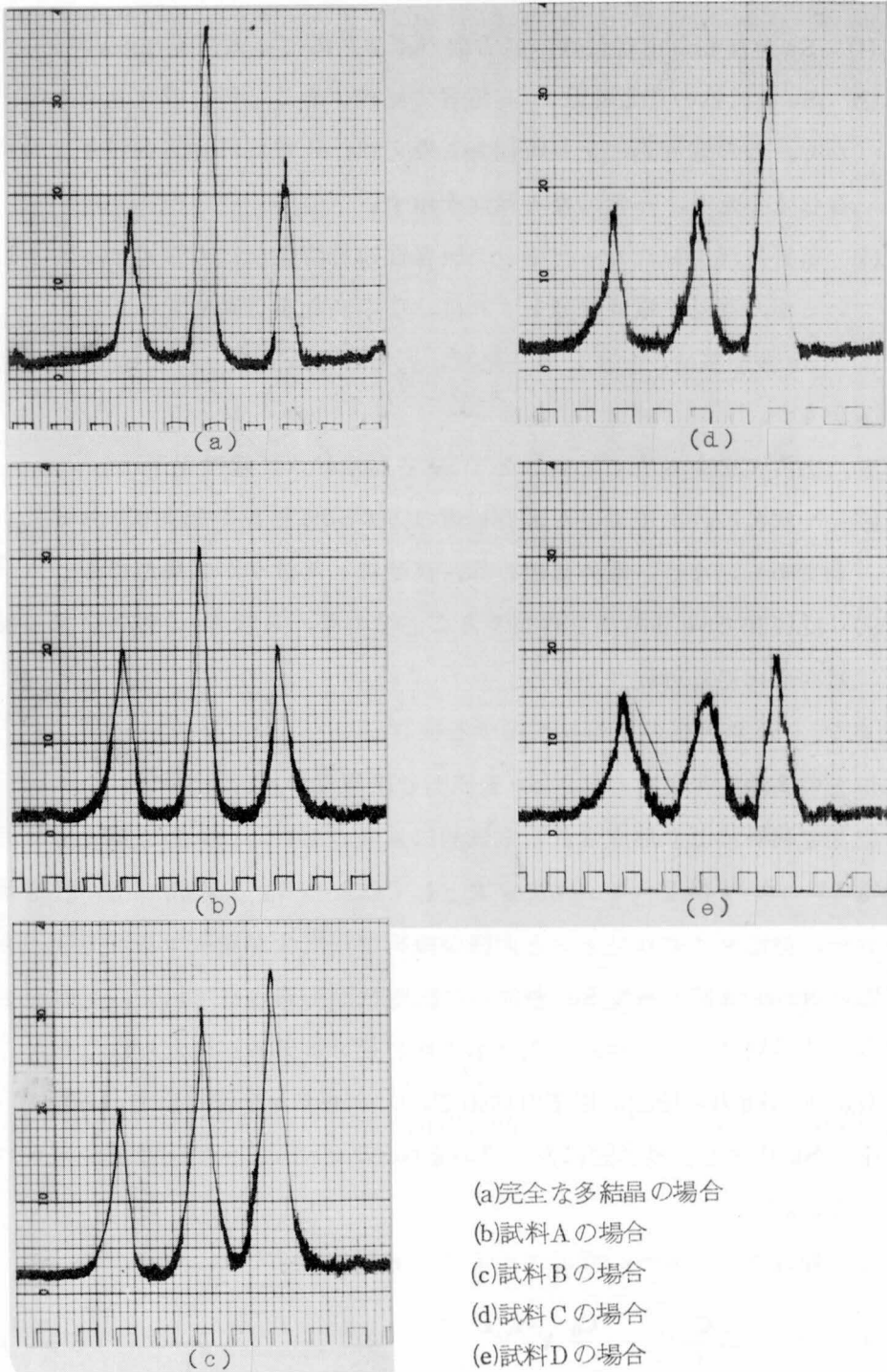


図 6.31 $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}2)$ および $(11\bar{2}1)$ 面の X 線回折図形

- (1) Se 整流器の圧電性は、逆方向バイアスにより大きくなる。
- (2) Se 整流器の圧電性は、高電界で処理することにより大きくなる。しかも、この電界処理を長時間おこなえば、圧電性は逆方向バイアスに依存しなくなり、一定になる傾向を示す。
- (3) 電界処理をおこなった場合の圧電性の経時変化は非常にゆっくりしているが、高温で電界処理をすれば、この変化を促進できる。
- (4) Se 多結晶は、加圧、電界処理、延伸等をおこなうことにより方向性をもつ。
- (5) 方向性をもった（配向した）Se 多結晶は、圧電性を示す。
- (6) 一般には、加圧よりも電界処理の方がSe多結晶の配向にとってより有効である。なお、電界処理の際、高温にしたほうが効果がある。
- (7) 延伸法でSe多結晶を作製することにより、糸状Seの軸方向にZ軸を配向させ得る可能性がある。

6.4.2. Se 整流器の圧電性に関する検討

以上の実験結果をもとに、Se 整流器の圧電性の検討をおこなう。

空間電荷層により形成される電氣的二重層のため、Se 整流器は等価的に静電スピーカー、静電マイクロフォンとしてはたらく。したがって、静電スピーカー、静電マイクロフォンと同様の機構で圧電性が発生する可能性がある。実際、Numata によってSe 整流器の圧電性が報告されて以来、その発生機構として静電スピーカー、静電マイクロフォンモデルが考えられてきた。しかし、Ishiguroらは、以下の理由で、このモデルを否定している²⁾

- (1) Se 整流器と構造的に同じであるGeのP-n接合で圧電性があらわれない。
- (2) 静電スピーカー、静電マイクロフォンモデルでは、

$$f = \frac{C_0}{d_0} V + \frac{C_0}{2d_0} V_B^{-1} V^2 \quad (6-4)$$

となるが、Se 整流器の場合、 $V > V_B$ の特性が確認されない。ここで、

f はコンデンサーにはたらく力, C_0 , d_0 は各々変形を生じない時の試料の容量, および, 厚み, V , V_B はそれぞれ印加交流電圧および逆方向直流バイアス電圧である。

(3) Se 整流器は, 外部電界をかけなくても拡散電位 V_d だけバイアスをかけられた状態にあるが, これと上記モデルを明瞭に対応させられない。

(4) Se 単結晶が大きな圧電性を示すことをも考慮すれば, Se 整流器の圧電性は Se 結晶自体の性質であると考えるのが妥当である。

筆者も, この見解に立って本研究をおこなった。その目的の1つは, 上記見解を実験的に確認することである。ところで, Se 多結晶が完全であれば, 個々の微結晶の示す圧電性は打消され, 結晶全体としては圧電性はあらわれない。しかし, Se 多結晶の微結晶が適当に配向していれば, その圧電性は打消されず, 全体として圧電性を示す。したがって, Se 整流器の圧電性を Se 多結晶自身に帰するならば, その微結晶は適当に配向していると考えざるを得ない。そして, この見解は, 6.4.1. 実験結果のまとめ(1)~(6)に示したように, 本研究によって実験的に明らかにされた。すなわち, "Se 整流器の圧電性は, それを構成している Se 多結晶自身の性質である。Se 多結晶は適当な処理を施せば, 方向性を持ち圧電性を示す。Se 多結晶に方向性をもたせるには, 高温での電界処理が有効である。"

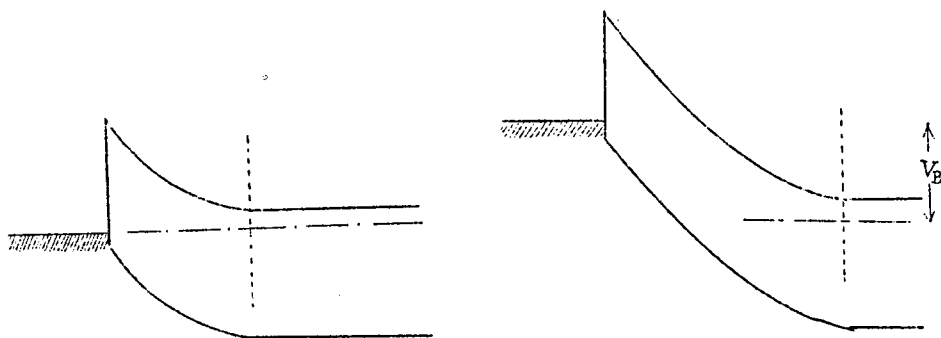


図 6.32 Se 整流器の障壁層付近の電位分布 (バイアス電圧 = 0 ボルトの時)

図 6.33 Se 整流器の障壁層付近の電位分布 (バイアス電圧 = V_B ボルトの時)

それでは、なぜ Se 整流器の Se 多結晶は配向するのであろうか。Se 多結晶の配向に電界処理が有効であることを考慮すれば、その原因は整流器の拡散電位 V_d であると考えられる。Se 整流器の障壁層付近の電位分布は図 6.32 のようになり、障壁層付近には常に拡散電位 V_d がかかっている。この拡散電位のため、障壁層付近の Se 多結晶は配向し、その部分は圧電層となると考えられる。この Se 整流器の逆方向に外部から電界をかけてやれば、電位分布は図 6.33 のようになり、高電界領域の増大とともに Se 多結晶の配向した領域が増大し、圧電層が大きくなる (6.4.1. (1), (2))。この電界処理を長時間おこなえば、Se 多結晶の配向は固定され、それ以後バイアス電圧の影響はあらわれない (6.4.1. (2))。ただし、Se の粘性は高いので、これらの変化は長時間を要し、また、高温で処理すれば、粘性が下がるので、これらの変化が促進される (6.4.1. (3))。

以上のような観点にたてば、Se 整流器の圧電的諸特性はどのように説明されるのであろうか。これを、Ishiguro らのおこなった検討を参考に考察しよう。

圧電体の圧電方程式は、電束密度 D 、圧電定数 e 、ひずみ S 、圧電体の誘電率 ϵ 、電界強度 E を使って次のようにあらわされる。

$$D = es + \epsilon E \quad (6-5)$$

圧電半導体の場合、電気伝導度を σ 、電流密度を J とすると、

$$J = \sigma E \quad (6-6)$$

$J = \partial D / \partial t$ 、 $D = D_0 e^{j\omega t}$ であることを考慮して、(6-5) 式を (6-4) 式に代入すると、

$$E = \frac{e}{j\sigma/\omega + \epsilon} S \quad (6-7)$$

したがって、圧電体の厚みを d とすると、

$$V_{\text{out}} = \frac{e}{j\sigma/\omega + \epsilon} S d \quad (6-8)$$

Se 整流器の障壁部では、 $\sigma \cong 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 、 $\epsilon \cong 10^{-10} \text{F/m}$ であるから、測定周波数 10KC/S 以上では、 $\epsilon \cong 10^2 \sigma / \omega > \sigma / \omega$ であるから、

$$V_{\text{out}} \cong \text{esd}/\epsilon \quad (6-9)$$

一方、 $d \propto C^{-1}$ で、 C は (6-1) 式に示すように変化するから、

$$V_{\text{out}} \propto (V_b + V_d) n' \quad (6-10)$$

これは、(6-2) 式と同様な関係式であるが、実際には、すべての試料に対し、 $n' > n$ となる。これは、次のように考えられる。Se 多結晶の配向度は、障壁部程良くて障壁部から離れるにしたがって悪くなる。そのため、圧電定数 e もそれに応じて小さくなる。

したがって、厚み d の全範囲にわたって e が一定であるとして導いた (6-10) 式からずれて、実際の場合には $n' > n$ となる。

このように考えると、電界処理等により Se 整流器の圧電性が増した場合、圧電層は大きく (厚く) なっているから、圧電定数 e の場所による変動は、処理前よりも減少し、電界処理後は、(6-2) 式の n は n' に近づくとと思われる。しかし、これは事実と反し、電界処理後は、すべての試料について n は処理前よりも小さくなる。これは、次のように考えられる。

(6-10) 式を導いた際の条件は、圧電層の厚さ d がバイアス電圧に依存することである。ところが、電界処理後は試料全体がかなりの圧電性を示すようになっていると考えられるから、上記条件は成立しなくなる。このため、バイアス電圧は圧電層の厚さを制御するのではなく、圧電層の質を制御することになる。ところが、すでに高電界で処理をして圧電層の質を向上させている場合は、低電界のバイアスの影響はほとんどあられもない。このため、電界処理後は圧電性のバイアス電圧依存性は小さくなり、(6-2) 式の n は処理前よりも小さくなる。

次に、圧電逆効果がバイアス電圧にほとんど無関係である理由を考えよう。圧電逆効果の場合、歪 S と印加交流電界 E 、圧電定数 e の間には次の関係が成立する。

$$S \propto e \cdot E \cdot d \quad (6-11)$$

駆動電圧を V とすると $V = E \cdot d$ であるから、

$$S \propto eV \quad (6-12)$$

となり、歪はバイアス電圧に依存しない。

以上のように、Se 整流器の圧電的諸特性は説明できる。したがって、Se 整流器の圧電性に関して、次のように結論できる。“Se 整流器の圧電性は、Se 多結晶自身の性質であり、整流器の拡散電圧のために、障壁層付近のSe 多結晶が適当な方向に配向させられたためである。”

6.4.3. Se 多結晶の実用素子化について

Se 多結晶を圧電材料として実用化するには、微結晶を適度に配向させなければならない。以下には、Se 多結晶の配向という観点からまとめてみよう。

- (1) 加圧しつつ Se 多結晶を作製する
- (2) 作製した Se 多結晶を電界処理する
- (3) 延伸法により Se 多結晶を作製する

ことは、いずれも、Se 多結晶を配向させるために有効な方法である。このことは、このようにして作製した多結晶が、程度の差はあるが圧電効果を示すこと、導電率の温度特性に異方性があること、X線回折像が完全な多結晶の場合からかなりずれること等により明らかである。ただ、(1)の方法は、(2)、(3)の方法に比べて劣るようで、この方法で作製した多結晶は圧電性にしても、導電率の異方性にしても、また、X線回折像のずれにしても、あまり顕著ではない。(2)の電界処理を施した多結晶は、測定可能な圧電性を示し、X線回折像のずれも大きいことを考えれば、Se 多結晶の配向にとって非常に有効な方法である。今後、非晶質Seに高電界を印加しつつ結晶化させる等の工夫をしてみる必要がある。本研究で、Se 多結晶の配向にとって、電界処理効果が大きいことがわかったが、これにはSeの電気的性質の異方性が関連しているものと思われる。(3)の方法は、実用的な圧電的Se多結晶作製方法として非常に将来性がある。今後、平板状に引くとか、引張り応力をかけた状態

で結晶化させる等の工夫をして実用化に着目して研究を進めるに価すると思
われる。

第 7 章 結 言

本研究で得たおもな成果ならびに結論を簡単に示す。

1. 回転引上げ法，変形 Bridgman 法，ゾーンメルティング法および変形気相法で，種々の組成の Se-Te 合金単結晶を作製した。Se-Te 合金は，Te 組成が 30% 程度以下の合金では Y 軸方向に成長しやすく，それ以上の組成の合金では Z 軸方向に成長しやすい。しかし，Z 軸方向に成長させた場合，良質の単結晶を得難く，良質の単結晶を作製するには，Y 軸方向に成長させた方がよい。また，Te 組成が 30% 程度以上になると，偏析の傾向が強くなる。これらを含めて，Se-Te 合金の結晶成長の諸特徴の多くは，鎖内結合が共有結合的であるのに対し，鎖間結合が van der Waals 力的であるという結合力の異方性と，その鎖状分子構造に帰因している（第 2 章）。
2. へき開面および化学腐蝕像の観察，X 線解析，X 線マイクロアナライザーによる分析によって，結晶性および構造的特徴について調べた。Se-Te 合金単結晶は六方晶系に属し，Se，Te と同じ結晶構造をしている。格子定数 a は Te 組成に対して直線的に変化しないが，格子定数 c は Te 組成とともに直線的に変化する。また， (0001) 面の化学腐蝕により，六角状および三角状の腐蝕孔を観察できた。これらの腐蝕像は，結晶構造を良く反映している（第 3 章）。
3. Se-Te 合金単結晶の導電率 σ ，ホール係数 R_H ，ホール移動度 μ_H 等を測定した。その結果に基づいて，従来から支配的である Se の導電率を支配しているのは移動度であり，キャリア濃度は一定である。導電率の温度

特性から求めた活性化エネルギーは、格子欠陥部にできた障壁層をキャリアが越えるのに必要な熱エネルギーである”という見解の根拠であるPlessnerらの測定結果および主張を事実をもって批判し、“一般の半導体と同様に、Seでもキャリア濃度は温度とともに指数関数的に増大し、導電率の温度特性から得られる活性化エネルギーはアクセプターレベルを反映している”ことを明らかにした。この見解を拡張して、Se-Te合金単結晶の導電率の温度特性を定性的に説明できた(第4章)。

4. Te組成80%以上の合金では、ホール係数が高温側で反転する。また、Te組成の減少とともに、ホール移動度は急激に減少する。これらSe-Te合金のホール効果の測定結果をもとに、散乱機構について考察を行なった(第4章)。
5. Se-Te合金の非線形導電現象を観測し、電圧-電流特性に2つの折れ曲りが存在することを見出した。そして、Te組成の少ない合金に対して次のような新しい機構を提案した。“2つの折れ曲りは、圧電性を介した電気音響効果によっておこる。高電界側の折れ曲りは、格子欠陥近傍を走行するキャリアと音波との相互作用であり、低電界側の折れ曲りは、格子欠陥からはなれた(格子欠陥の影響をうけない)ところを走行するキャリアと音波との相互作用である”。この仮定のもとに非線形導電現象の測定結果から、Se-Te合金のドリフト移動度を求めたが、Seに対する値は他の方法で測定されている値と良く一致した(第4章)。
6. 差動トランスを用いた測定回路で、Se-Te合金の圧電定数、電気機械結合係数、弾性定数を測定し、その測定結果から体積圧縮率、異方性、結晶中の音速等を算出した。従来、導電率が大きい圧電体の圧電的諸定数の測定は困難であるとされていたが、本研究の測定法は、この分野に新たな展望を与えたものと思う(第5章)。
7. Se-Te合金の圧電定数は、Te組成とともに直線的に変化せず、Te組成15~25%で最小になり、それ以後は、組成とともに直線的に増大する。

電気機械結合係数も圧電定数と同様な変化をし、弾性定数も必ずしもTe組成とともに直線的に変化しない。これら本研究で得られた圧電的、弾性的諸定数並びに結晶中の音速はSe-Te合金の実験的、理論的研究に大きく貢献するものと思われる(第5章)。

8. Seの圧電定数は、 $d_{11} = 2.76 \times 10^{-6}$ C.G.S. $d_{14} = 1.57 \times 10^{-6}$ C.G.S. 電気機械結合係数は $k_{11} = 0.250$ $k_{14} = 0.157$ でありTe組成80%の合金では $d_{11} = 3.1 \times 10^{-6}$ C.G.S. $d_{14} = 1.9 \times 10^{-6}$ C.G.S. $k_{11} = 0.25 \pm 10\%$ $k_{14} = 0.17 \pm 15\%$ で、Teに対する推算値は、 $d_{11} = 4.0 \times 10^{-6}$ C.G.S. $d_{14} = 2.6 \times 10^{-6}$ C.G.S. $k_{11} = 0.35$ $k_{14} = 0.23$ である。これらの値は、水晶およびII-V族化合物圧電半導体のそれらよりも大きく、とくに圧電定数は水晶の数十倍になる。これらの測定結果に基づいて、Se-Te合金の圧電材料としての可能性と圧電性発生機構について簡単な考察を行なった(第5章)。

9. 実用的見地からSe整流器およびSe多結晶の圧電性に対する基礎的研究を行なった。その結果、Se整流器の圧電性は、Se整流器を構成しているSe多結晶が、障壁層付近の拡散電位の影響で配向しているために現われることを明らかにし、その発生機構について詳細に検討した。また、Se多結晶は、加圧、電界処理を施すか、あるいは延伸法で作製することにより配向させることができ、適当な処理を施せばかなりの圧電性を示す。Se単結晶は機械的にもろいため、圧電体として実用化するには、圧電性を示す程度に配向し、しかも、機械的に十分な強度をもった“多結晶体”を作製する必要があると思われる(第6章)。

謝 辞

本研究は、京都大学教授田中哲郎博士の御指導のもとに行なわれたものであり、終始懇切な御指導と御鞭撻をいただきましたことを心から感謝申し上げます。

名古屋工業大学教授森山昭博士からは深い御理解と暖かい援助、激励をいただき、本研究遂行上大きな支えとなりました。ここに深く謝意を表します。また、京都大学教授川端昭博士および助教授佐々木昭夫博士からも御指導と激励をうけました。

本研究は、現電気総合研究所石黒武彦博士、大阪大学松本修文博士の直接の御指導と御援助のもとにはじめられ、本研究遂行の過程で、京都大学助教授松波弘之博士、岐阜大学助教授仁田昌二博士、大阪大学岩見基弘博士から暖かい激励と実験技術等具体的な面でひとかたならぬ御指導、御援助をうけました。ここに厚く感謝いたします。

また、第5章の研究にあたっては、名古屋工業大学教授石川太郎博士、水野銆章助教授に実験装置等の面で御世話になり、その他、本研究遂行にあたっては、名古屋工業大学材料開発研究施設の方々からも暖かい激励をうけ、更家淳司氏はじめ京都大学工学部田中研究室の諸氏に御世話になりました。また、同じ分野を研究しておられる京都大学塩崎忠氏からは直接間接に大きな影響をうけました。

本研究をまとめるにあたって、これら多くの方々から深甚なる感謝の意を表わすとともに、今後の研究活動等を通して御期待に沿えるよう一層努力致したいと思っております。

文 献

- 1) J.W.Meller : A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry vol. XI, Se(1930)
- 2) Adams and Day : Proc. Roy. Soc. 25(1876)113
- 3) Braun : Wied. Ann. 4(1878)476
- 4) Fritts : Amer. Journ. Sci. 26(1883)465
- 5) H.W.Henkels : Phys. Rev. 76(1949)1737
H.W.Henkels : J. Appl. Phys. 22(1951)916
- 6) K.W.Plessner : Proc. Phys. Soc. 64(1951)671
- 7) F.C.Braum : Phys. Rev. 4(1914)85
- 8) P.T.Kozirev : J. Tech. Phys. (Russian)28(1958)500
- 9) D.E.Harrison and W.A.Tiller : J. Appl. Phys. 36(1965)1680
- 10) R.C.Keezer and C.Wood : Appl. Phys. Letters 8(1966)139
- 11) R.C.Keezer : Appl. Phys. Letters 8(1966)233
- 12) T.Shiosaki, A.Kawabata and T.Tanaka : J. Appl. Phys. 39
(1968)3502
- 13) A. von Hippel : J. Chem. Phys. 16(1943)372
- 14) T. Shirai, S. Hamada and K. Kobayashi : J. Chem. Soc. Japan
84(1963)968
- 15) A. Eisenberg and A. V. Tobolsky : J. Poly. Sci. (1960)19
- 16) W. E. Spear et al: Proc. Semiconductor Conf. Prague(1960)
987
- 17) A. R. Regal et al : Sov. Phys.—Solid State 6(1964)773
- 18) 石黒 : 元素半導体テルルおよびセレンの結晶作製とその電氣的性質に
関する研究(1966)〔京都大学博士論文〕

- 19) 石黒：応用物理 35(1967)60
- 20) H.Gobrecht et al: Z. Phys. 161(1961)205
- 21) V.Prosser: Proc. Semicond. Conf. Prague(1960)993
- 22) V.V.Soborev: Soviet Phys.—Doklady 8(1963)815
- 23) W.Henrion: Phys. Status Solidi 20,K145(1967)
- 24) T.Numata: J. Phys. Soc. Japan 13(1958)1066
- 25) 田中ら：電気連大(昭和34年)964
- 26) 川村, 田中：電気関西支部連大(昭和34年)160
- 27) 田中, 川村：電気連大(昭和35年)1070
- 28) T.Tanaka and T.Ishiguro: Japan. J. appl. Phys. 6(1967)680
- 29) H.Gobrecht et al: Z. Phys. 148(1957)209
- 30) T.Ishiguro and T.Tanaka: Japan. J. appl. Phys 6(1967)687
- 31) J.Mort: Phys. Rev. Letters 18(1967)540
- 32) M.Hansen: Constitution of Binary Alloys (McGraw-Hill, New York, 1958)
- 33) R.C.Keezer, C.H.Griffiths and J.P.Vernon: J. Crystal Growth 3, 4(1968)755.
- 34) A.Nussbaum: Phys. Rev. 94(1954)337
- 35) T.Shiosaki and A.Kawabata: Japan. J. appl. Phys. 10(1970)1329
- 36) T.Shiosaki, H.Matsumoto, K.Kinugawa and A.Kawabata: Japan. J. appl. Phys. 10(1970)1491
- 37) K.Araki and T.Tanaka: Japan. J. appl. Phys. 10(1970)1636
- 38) D.E.Harrison: J. Chem. Phys. 41(1964)844
- 39) Stanleye Babb Jr: J. Chem. Phys. 37(1962)922
- 40) C.H.Griffiths and H.Sang: Appl. Phys. Letters 11(1967)118
- 41) たとえば, 「実験化学講座」4巻(丸善)

- 42) たとえば, 長崎誠三編「金属物理実験室」(アグネ)
- 43) H.Mell and J.Stuke : Phys. Letters 20(1966)222
- 44) J.Heleskivi, T.Stubb and T.Santola : J.Appl. Phys. 40
(1969)2923
- 45) S.Hemila : Acta Polytechn. Scand. Physics mcl, nucleonics
69(1969)
- 46) A.B.Hutson, J.H.McFee and D.L.White : Phys. Rev. Letters
7(1961)237
- 47) D.L.White : J.Appl. Phys. 33(1962)2547
- 48) D.L.White : Proc. Fourth Internat. Congr. Acoustics,
Copenhagen, K16(1962)1
- 49) J.M.McFee : J.Appl. Phys. 34(1963)1548
- 50) T.A.Misfold : J.Appl. Phys. 35(1964)3423
- 51) T.Ishiguro and T.Tanaka : Proc. Int. Conf. on The Physics
of Semiconductors, Kyoto(1966)489
- 52) 仁田昌二「極低温におけるトンネル効果と超伝導を利用したヘリウム
液面計に関する研究」(1970)〔京都大学博士論文〕
- 53) J.M.Ziman : Electron and Phonons (1969)357
- 54) J.Bardeen and W.Shockley : Phys. Rev. 80(1950)72
- 55) D.J.Howarth and E.H.Sondheimer : Proc. Roy. Soc. A219
(1953)53
- 56) S.S.Devlin : Physics and Chemistry of II-V Compounds
(1967)560
- 57) C.Kittel : Quantum Theory of Solids(1963)140
- 58) H.Brooks : Advances in Electronics and Electron Physics
7(1955)157
- 59) A.R.Hutson : J.Appl. Phys. 32(1961)2287

- 60) M. Aven and B. Segall : Phys. Rev. 130(1963)81
- 61) D. Berlincourt : Phys. Rev. 129(1963)1009
- 62) J. Mort : J. Appl. Phys. 38(1967)3414
- 63) J. L. Malgrange, G. Quentin and J. M. Thuillier : Phys. Status Solidi 4(1964)139
- 64) 和田ら : 「電子材料ハンドブック」 (朝倉書店)
- 65) W. P. Mason : Piezoelectric Crystals and its Application to Ultrasonics (1950)
- 66) 飯田ら : 「電氣的測定」 (朝倉書店)
- 67) A. E. H. Love : Theory of Elasticity, fourth edition p. 298
- 68) "IRE standard on piezoelectric crystals 1949" Proc. IRE. 37(1949)1378
- 69) "IRE standard on piezoelectric crystals 1957" Proc. IRE. 45(1957)353
- 70) "IRE standard on piezoelectric crystals 1958" Proc. IRE. 46(1958)764
- 71) "IRE standard on piezoelectric crystals 1961" Proc. IRE. 49(1961)1161
- 72) G. Lucovsky, R. C. Keezer and E. Burstein : Solid State Comm. 5(1967)439
- 73) F. Eckart and W. Henrion : Phys. Stat. Sol. 2(1962)841
- 74) V. Prosser : Czech. J. Phys. B10(1960)306
- 75) R. S. Caldwell and H. Y. Fan : Phys. Rev. 114(1959)664
- 76) Smithsonian Physical Tables, Ninth Edition, 1954
- 77) S. Katayama : J. Phys. Soc. Japan 5(1950)385
- 78) 尾上, 十文字 : チタバリ実用化研究会年報 11(昭和38年) 207