

化合物半導体CdSbの製作ならびに
その物理的性質に関する研究

1 9 6 5 年 3 月

河 崎 達 夫

DOC
1963
5
電気系

目 次

第1章 序 論	1
1.1 II - V化合物半導体	1
1.2 CdSb の研究概況	3
1.3 本研究の目的	7
1.4 本研究の内容	8
第2章 単結晶の製作	12
2.1 序	12
2.2 単結晶の製作	15
2.2.1 結晶製作の工程	15
2.2.2 原料, 表面処理および秤量	15
2.2.3 石英管の工作および処理	17
2.2.4 原料の装填および封じ	19
2.2.5 炉	19
2.2.6 溶 融	21
2.2.7 焼鈍および再溶融による単結晶の成長	22
2.2.8 種付けによる単結晶の成長	23
2.2.9 結晶の一覧表	26
2.2.10 結晶に含まれる不純物の分析	26
2.2.11 結晶の純度および均一性と電気的性質の関係	29
2.3 不純物の添加	30
2.3.1 まえがき	30
2.3.2 不純物添加の方法	31
2.3.3 不純物の添加およびドナー不純物濃度の制御	32

2.3.4	アクセプタ不純物濃度の制御	36
2.3.5	考 察	38
2.4	結晶解析	40
2.4.1	粉末法による結晶解析	40
2.4.2	結晶軸と劈開面との関係	41
2.4.3	結晶の結合と劈開性	43
2.5	結晶の研磨面の観察	45
2.5.1	析出物の検出	45
2.5.2	粗い研磨面からの反射による(100)面の方向の判定	46
2.6	表面の化学処理	47
2.7	平行線状の腐蝕像	49
2.7.1	腐蝕液の組成と腐蝕の線が現われる条件	49
2.7.2	結晶面の違いによる腐蝕の線の現われ方	50
2.7.3	腐蝕の線の特徴	52
2.7.4	腐蝕の像の成因	59
2.8	エッチピットの観察	62
第3章	CdSbの電気的性質	66
3.1	序	66
3.2	異方的結晶における導電現象の理論	68
3.2.1	現象論	68
3.2.2	輸送理論	72
3.2.3	エネルギー帯構造と導電現象	75
3.2.4	散乱機構	79
3.3	電気的性質の測定方法	81
3.3.1	試 料	81
3.3.2	電 極	82

3.3.3	クライオスタット	83
3.3.4	磁界	86
3.3.5	測定回路	86
3.4	p-CdSbの電気的性質	87
3.4.1	抵抗率およびHall係数の温度特性	87
3.4.2	熱処理による電気的性質の変化	95
3.4.3	抵抗率およびHall係数の異方性	100
3.4.4	Hall移動度とその異方性	108
3.4.5	真性領域におけるHall係数の異方性	113
3.4.6	磁気抵抗効果の測定および結果	117
3.4.7	磁気抵抗効果についての考察	124
3.5	n-CdSbの電気的性質	130
3.5.1	抵抗率およびHall係数の温度特性	130
3.5.2	異常Hall効果	138
3.5.3	Hall移動度の異方性	145
3.5.4	磁気抵抗効果	153
3.6	真性領域におけるHall係数の異方性の考察	158
第4章	圧抵抗効果および弾性定数の測定	163
4.1	序	163
4.2	斜方晶系の結晶における圧抵抗係数および弾性定数	164
4.2.1	圧抵抗係数およびその測定原理	164
4.2.2	弾性定数およびその測定原理	167
4.3	圧抵抗効果の測定	170
4.3.1	測定法	170
4.3.2	測定結果	171
4.3.3	考察	174

4.4	弾性定数の測定	178
4.4.1	測定法	178
4.4.2	測定結果	179
4.4.3	考察	184
第5章	導電機構についての考察	186
5.1	エネルギー帯構造	186
5.2	散乱機構についての考察	195
	結言および謝辞	200
	文献	204

化合物半導体 CdSb の製作ならびに

その物理的性質に関する研究

第 1 章 序 論

1.1 II-V 化合物半導体

Ge, Si などの IV 族の元素の結晶が半導体であることから類推して, II 族と V 族の化合物が半導体であることが Welker (1952 年)¹⁾ によって明らかにされ, その後, 多数の化合物の半導体が研究されてきた。半導体的性質を示す単体および 2 元化合物をグループに分けてまとめて第 1.1 表に示す。表に示すような化合物が半導体となるための条件は Mooser - Pearson²⁾ によって示された。単位胞に 3 種類以上の元素を含む化合物も多数見出されている。このような多元化合物半導体を見出す方法は Goodman³⁾ によって提案された。

現在の半導体研究の一つの方向は, 第 1.1 表に示されるような数多くの半導体について, その物理的・化学的諸性質を明らかにし, その過程で実用的に有用な性質, および新しい現象を見出していくことである。第 1.1 表に示した 2 元化合物半導体のうち, 最もよく調べられているものは, III-V および II-VI 化合物である。II-IV および IV-VI 化合物はこれらが立方晶系に結晶することから比較的よく研究されている。V-VI 化合物に属する Bi_2Te_3 は, 結晶構造が菱面体構造であり, 立方構造に比べて複雑であるが, 熱電的性質がすぐれていることから深く研究がなされている。その他のグループ (II-V, III-VI, IV-VI, IV-V など) の化合物の研究は先に示した化合物に比べてはるかに少ない。このグループの中で II-V 化合物には第 1.2 表に示すように多数の化合物があり, 以下に示すように興味ある特徴がある。

- 1) 結晶構造が立方晶系に属さず (正方晶系, 斜方晶系など) そのため結晶学的, 電気的, 光学的, 熱的諸性質において異方性が著しい。

第 1.1 表 単体および 2 元化合物半導体の例

	I	II	III	IV	V	VI
I	NaAu	Ba-Au		PtSn PtGe	Li ₃ Bi Cu ₂ Sb	CuTe, Cu ₂ Te PtS ₂
II				Mg ₂ Si Mg ₂ Ge	Zn ₃ P ₂ CdSb, Cd ₄ Sb ₃ CdAs ₂	CdS ZnTe HgSe
III			B	Al ₄ C ₃ ? Tl ₇ Pb ? Tl ₂ Pb ?	AlP GaAs InSb	GaTe In ₂ Te ₃
IV				C, SiC Si Ge-Si Ge	GeAs Sn ₃ As ₂ ?	SiTe SnSe GeTe
V					Bi-Sb ?	Bi ₂ Te ₃ As ₂ S ₃
VI						Te Se

第 1.2 表 II - V 化合物

	II - V 化合物
II ₃ V ₂	Ca ₃ Sb ₂ , Mg ₃ As ₂ , Zn ₃ As ₂ , Zn ₃ P ₂ , Mg ₃ Sb ₂ , Mg ₃ Bi ₂ , Ca ₃ Bi ₂ Cd ₃ As ₂ , Hg ₃ As ₂ , Zn ₃ Sb ₂ , Ca ₂ As ₂ , Cd ₃ P ₂ , Mg ₃ P ₂
II ₄ V ₃	Zn ₄ Sb ₃ , Cd ₄ Sb ₃
II V	ZnSb, CdSb
II V ₂	ZnAs ₂ , CdAs ₂ , CdP ₂ , ZnP ₂ , (CaBi ₃)

- 2) 構成元素が同じで、組成比の異なる化合物が存在し（例えば、 CdAs_2 と Cd_3As_2 ）、化学結合と物理量との関係を探るための有効な手段になりうる。
- 3) 禁制帯の中 E_g は化合物によつて 0.1 eV から 1 eV 以上にわたるいろいろな値をとる。II-V化合物では、II-V、II-VI 化合物にみられるような、構成原子の原子量の増大とともに E_g が減少するという傾向はみられない。
- 4) 熱電材料としてすぐれたものが存在する（ ZnSb 、 CdSb 、 ZnSb と CdSb の固溶体など）。
- 5) 赤外線透過度が高く、赤外線透過用の窓などへの応用が期待される。
- 6) Cd_3As_2 は電子移動度が非常に大きく、導電機構が注目されると同時に、電流磁気効果を利用する素子への応用が期待される。
- 7) Ca, Mg, Hg, Bi, P などを含む化合物は、その性質がほとんど明らかにされていない。

以上のように、II-V化合物には多くの興味ある性質があるが、これらの性質をさらに深く追求すると同時に、これらの化合物のエネルギー帯構造および導電機構を明らかにすることは、半導体に関するわれわれの認識を深めることになり、半導体物理学および半導体工学の発展の基礎となるものと考えられる。

1.2 CdSb の研究概況

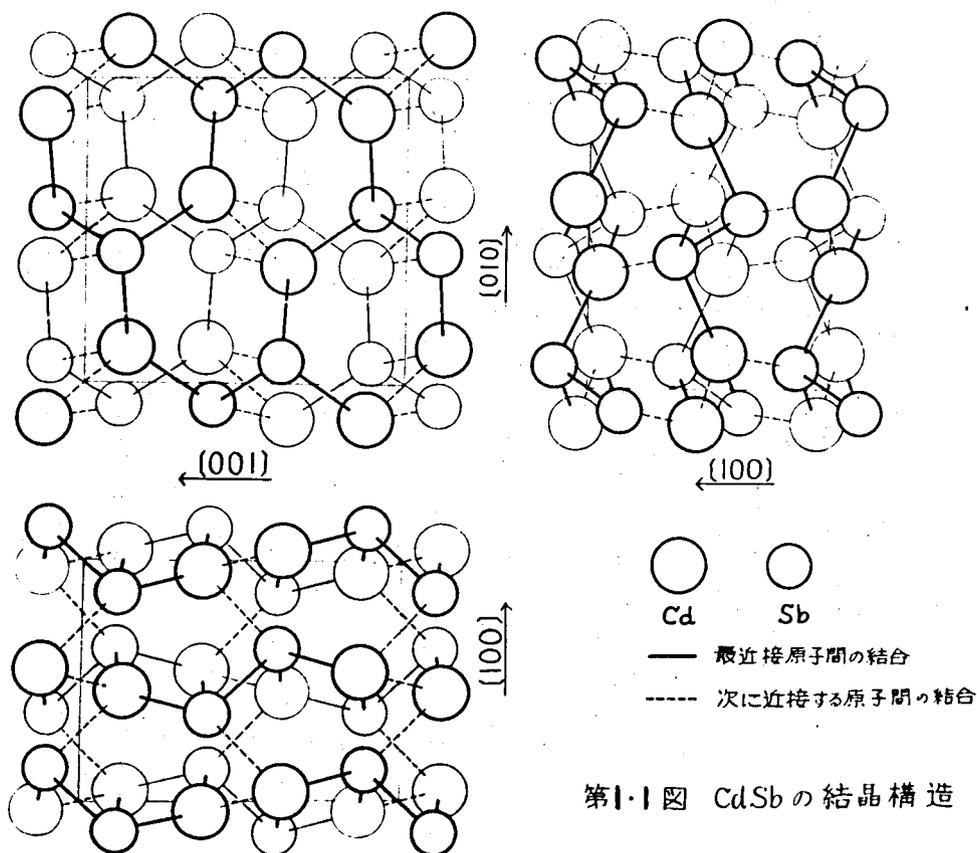
CdSb は II-V 化合物半導体のうち最もよく調べられているものの一つである。化合物 CdSb が存在することは 1920 年代から知られていたが⁴⁾、その結晶構造は 1948 年、Almin⁵⁾によつて明らかにされた。すなわち CdSb は斜方晶系に属し、空間群は $\text{Pbca}-D_{2h}^{15}$ であり、格子定数は $a_0=6.471 \text{ \AA}$ 、 $b_0=8.253 \text{ \AA}$ 、 $c_0=8.526 \text{ \AA}$ である。単位胞には 16 個の原子があり、各原子の座標は

$x, y, z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}-x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z;$
 $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z; x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z$
 で表わされる。ただし \bar{x} は $-x$ である。 x, y, z の値は Cd および Sb に
 対してそれぞれ

Cd : $x = 0.456, \quad y = 0.119, \quad z = -0.128$

Sb : $x = 0.136, \quad y = 0.072, \quad z = 0.108$

である。ここで、 x, y, z の値の精度は 0.005 である。この原子配置を空
 間的に描いたものを第 1.1 図に示す。図に書き入れた結合手は Mooser-
 Pearson²⁾ によつて提案されたものである。



第1.1図 CdSbの結晶構造

CdSb が半導体であることは 1952 年, Justi-Lautz⁶⁾ によって明らかにされた。彼らは CdSb の結晶成長, 電気的性質の測定, 組成を変えた場合の熱起電力の測定などを行った。ただし Cd および Sb の原料純度が低く (99.91%), 得られた結晶は多結晶であった。

CdSb の研究はソ連の 2,3 のグループによって行われてきている。単結晶の成長および電気的性質の研究は 1957 年 Пилат⁷⁾, Юрков-Алексеева⁸⁾ によって行われた。p-CdSb の抵抗率, Hall 移動度の異方性については 1960 年, Андроник-Кот⁹⁾ によってはじめて報告された。彼らは CdSb の劈開面に垂直な方向および劈開面内で互いに直角な 2 方向の Hall 移動度を求め, 著しい異方性があることを示した。二つのインゴットについてそれぞれ上に示した 3 方向の測定が行われたが, インゴットの異なる試料の Hall 移動度の値には大きな開きがあるので, Hall 移動度の絶対値および異方性が明らかにされたとは言えない。p-CdSb の Hall 係数, 抵抗率, 磁気抵抗横効果の低温 (最低 2.4°K) における特性が, [010] および [001] 方向の二つの試料について Андроник 等¹⁰⁾ (1961 年) によって測定された。この研究によって p-CdSb におけるアクセプタ準位は価電子帯の上端から 0.005 ~ 6 eV のところにあること, Hall 係数および磁気抵抗係数の値は 4.2°K において磁界 (0 - 5 KG) によって変化すること, p-CdSb は低温において不純物伝導の特性を示すことなどが明らかにされた。不純物を添加した場合の CdSb の電気的, 熱電的性質の研究は, Гусев-Ракин¹¹⁾ (1962 年) によって行われた。添加した不純物は, Cu, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Se, Te である。これらの不純物のうち Cu, Ge, Sn, Pb はアクセプタとしてはたらくことが示された。p-CdSb の導電率および Hall 係数の異方性に関する報告が最近 Гусев¹²⁾ (1963 年) によって行われたが, その結果は本研究で得た結果と一致している。その後 Пилат-Андроник¹³⁾ によって熱伝導度の異方性が測定されたが, それによると [100] 方向の熱伝導度の値は, [010] および [001] 方向のその約 2 分の 1 である。[010] 方向と,

[001] 方向の熱伝導度の値はほぼ等しい。

p-CdSb の単結晶成長および電気的性質の研究は 1961 年 Ermanis-Miller¹⁴⁾ によって行われ、導電率の異方性が、 $\sigma_{010} : \sigma_{100} : \sigma_{001} = 1.45 : 1.09 : 1.00$ であることが示された。ここで用いられた結晶はキャリア濃度が大きく ($3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 縮退した状態にあると考えられ、導電率および Hall 移動度は価電子帯の上端の性質を表わしていないものと考えられる。彼らによってまた光吸収の実験が行われ、吸収係数の波長依存性、禁制帯の中の温度依存性が求められた。

CdSb を含む、II-V 化合物の結晶成長および物理的性質に関する研究が、Silvey¹⁵⁾、Turner¹⁶⁾ ~¹⁸⁾ 等の IBM のグループによって行われた。Silvey-Lyons-Silvestri¹⁵⁾ によって引上法による CdSb の単結晶成長が行われ、また CdSb の蒸気圧曲線が求められた。すなわち蒸気圧 P (mmHg) は

$$\log P = - \frac{7200}{T (^{\circ}\text{K})} + 10$$

によって与えられる。Turner-Fischler-Reese¹⁸⁾ によって CdSb の Hall 効果の測定、光学的性質の測定が行われた。300 °K および 78 °K における光吸収端の測定から CdSb の禁制帯の中の $E_g(T) = E_g(0) + \alpha T$ で表わして、 $\alpha = -5.4 \times 10^{-4} \text{ eV}/^{\circ}\text{K}$ 、 $E_g(0) = 0.627 \text{ eV}$ であることが示された。しかし Turner 等による電気的、物理的性質の測定においては試料の方向が示されておらず、結晶に異方性があることを考慮すると、測定結果の意味は小さい。

CdSb のサイクロトロン共鳴の実験が Stevenson¹⁹⁾ によって行われた。そこで、CdSb のエネルギー帯構造は球に近く、結晶の b 軸を軸としてややパンケーキ状であること、有効質量は $m_t/m_0 = 0.159 \pm 0.010$ 、 $m_l/m_0 = 0.140 \pm 0.010$ であることが示された。しかしこの共鳴が電子によるものか正孔によるものかは明らかでない。また、測定磁界は $m^* < 0.75 m_0$ の範囲であり、 $0.75 m_0$ より大きい有効質量のキャリアが存在するか否かは明らか

でない。

CdSb の結晶成長，結合状態，物理的性質に関する研究が Šmirouš, Toman, Hrubý, Závětová^{20)~24)}等のチェコスロバキアのグループによって続けられている。CdSb のエネルギー帯構造を明らかにするために，磁気抵抗効果，光吸収の測定が Frei²⁴⁾等によって行われたが，エネルギー帯構造のモデルは示されていない。

CdSb のエネルギー帯構造に関する群論的研究が，Харцкев²⁵⁾によって行われ，さらにТобст Юк-Гемьс²⁶⁾によって深められ，Brillouin 帯の対称性の高い点におけるエネルギーと運動量との関係が与えられた。彼らによって与えられた可能なエネルギー帯構造を実験的に深める研究はなされていない。

以上がCdSb に関する世界における研究の進行状況である。引用文献にも示されるように，ソ連のグループとチェコスロバキアのグループは現在も研究を行っており，本論文を執筆中にも新しい結果が報告されつつある。

1.3 本研究の目的

本研究の最終的な目標は，CdSb におけるエネルギー帯構造および導電機構を明らかにすることである。この目標を達成するために，本研究は次に示す諸点を目的としている。

- 1) 前節に述べたように，今までに p-CdSb については多くの研究がなされているが，抵抗率およびHall 移動度の値および異方性，Hall 移動度の温度依存性，磁気抵抗効果の異方性は明らかにされていない。したがって，p-CdSb 単結晶についてこれらの物理的諸量の大きさ，異方性を明らかにすること。
- 2) この目的を達成するために純度が高く，不純物が均一に分布し，格子欠陥が少ない単結晶を成長させること。キャリア濃度の異なる結晶をうるために，不純物濃度の制御を行うこと。

- 3) n-CdSb については、結晶成長および物理的性質について、ほとんど研究がなされていない。したがって、不純物濃度が均一な n-CdSb 単結晶の製作および不純物濃度の制御を行い、Hall 移動度、磁気抵抗効果などの物理的諸量の大きさ、異方性およびその温度依存性を明らかにすること。
- 4) 前項 1), 3) の結果を用いて CdSb における可能なエネルギー帯構造を提起し、導電機構について考察すること。
- 5) 1) ~ 4) の研究を通じて、常に現象を細かく観察し、CdSb および異方的な半導体の応用の可能性を追求すること。

1.4 本研究の内容

本研究では、前節に述べた目的を達成するために CdSb の結晶成長、その化学処理、物理的諸性質に関する研究を行った。

- 1) 結晶成長 高純度の Cd および Sb を原料として溶融から CdSb 結晶を得た。溶融から固めて得た結晶は多結晶であるので、これを再溶融し、横型 Bridgeman 法および帯溶融法によって単結晶を得た。不純物を添加しないで成長させた結晶はすべて p 型であった。p-CdSb については、従来報告されている最も純度の高い結晶と同程度のもの ($p \sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) を得た。帯溶融法において種を用いて結晶製作を行い、結晶軸 [100], [010], [001] のいずれの方向に成長させた場合にも単結晶が得られることを確めた。I 族の元素 Ag を添加することによって、p 型のキャリア濃度の高い結晶を得た。n-CdSb を得るために III 族および VI 族の元素 (Al, Ga, In, Se, Te) を不純物として添加して単結晶を成長させたが、そのうち Te および Ga を添加した場合に、均一性のよい単結晶が得られた。
- 2) 化学腐蝕 不純物の析出および転位などの格子欠陥を調べるために、CdSb 表面の研磨および劈開面の化学腐蝕を行った。腐蝕液として HCl

-HNO₃-H₂O 混液を用いて、エッチピットを観察することに成功した。この腐蝕液で劈開面を腐蝕した際、互いに平行な直線状の腐蝕像を見出し、この像が形成される過程を明らかにした。

- 3) p型 CdSb のHall 効果の測定 抵抗率およびHall 係数の測定を液体窒素温度 (77°K) 以上の温度範囲で行った。測定は結晶の主軸 ([100], [010] および [001]) 方向および軸からある角度だけ傾いた方向に切り出した試料について行った。Hall 係数の異方性は低温では認められないが、高温 (真性領域) では電子による伝導の寄与があつて異方的になる。Hall 係数の値は77°K において2.5 K~7.0 Kgauss の磁界では磁界によつては変わらない。Hall 移動度の値は250°K において [100], [010], [001] 方向についてそれぞれ390, 250, 650 cm²/v·secである。250°K 以下の温度でHall 移動後は、温度とともにT⁻ⁿ に従つて変化し、nの値は上に示した三つの主軸方向についてそれぞれ1.21, 1.02, 1.16であり、1.5より小さくかつ異方的である。
- 4) n型 CdSb のHall 効果の測定 Te および Ga を添加して製作したn-CdSbの抵抗率およびHall 係数の測定を77°K から400°K の温度範囲で行った。測定は結晶の主軸方向に切り出した試料について行った。これらの結晶は低温 (<200°K) において抵抗率およびHall 係数が著しく増大し、その特性から深いドナー準位 (伝導帯の底から下約0.12 eV) が形成されていることがわかつた。電子のHall 移動度は200°K以上の温度では、ほぼT^{-1.5} に比例して変化した。Hall 移動度の値は250°K において [100], [010], [001] 方向についてそれぞれ520, 440, 560 cm²/v·secである。
- 5) 磁気抵抗効果の測定 CdSbのエネルギー帯構造に関する情報を得るために、p型およびn型の結晶について磁気抵抗係数の大きさ、磁界および温度依存性を測定した。p-CdSbにおいて、抵抗変化は77°K において2K~7 Kgauss の範囲で磁界の2乗に比例する。磁気抵抗の縦

効果を表わす係数は〔001〕方向では零とみなせるが、〔100〕および〔010〕方向では有限の大きさを持つ。横効果を表わす係数は方向によって大きさに数倍の差がある。n-CdSbの磁気抵抗係数の測定は200°K附近で行った。p-CdSbの場合と同様に抵抗変化は2K~7 Kgaussの範囲で磁界の2乗に比例する。縦効果を表わす係数は〔100〕,〔010〕,〔001〕方向について有限の大きさを持つ。

6) 圧抵抗効果の測定 圧抵抗効果は結晶のエネルギー帯構造と強い関連がある。本研究では〔100〕,〔010〕および〔001〕方向に切り出したp-CdSbの試料について引張りの力を加えて圧抵抗係数を測定した。測定は190°K~340°Kの温度範囲で行った。220°K以下では圧抵抗係数は温度による変化が小さく、その値は約 $10^{12} \text{cm}^2 \text{dyne}^{-1}$ である。230°K以上で圧抵抗係数は温度上昇とともに増加する。圧抵抗係数の大きさおよび温度依存性は上に示した三つの方向について求められ、異方性が明らかにされた。

7) 弾性定数の測定 結晶の弾性的性質は結晶構造を反映し異方的である。弾性定数は圧抵抗効果を検討する場合に必要である。本研究では共振法を用いて音速を測定し、弾性コンプライアンスを求めた。CdSbのような斜方晶系の結晶では弾性的性質は9個の定数で表わされるが、本研究では、主軸方向の3個のコンプライアンスを求めた。

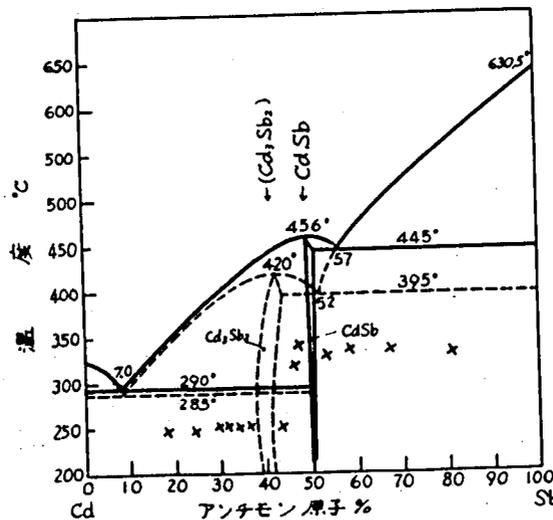
8) 導電機構およびエネルギー帯構造についての考察 以上の実験結果を総合し、さらに現在までに報告されている光吸収、サイクロトロン共鳴の測定結果を考慮して、CdSbのエネルギー帯構造および導電機構を検討した。価電子帯ではBrillouin帯の中心あるいは主軸に沿った方向にエネルギーの最小があり、等エネルギー面は楕円体ではなく、おそらく縮退しているものと考えられる。正孔の散乱には有極性散乱の寄与があるものと考えられる。伝導帯に関する実験結果は価電子帯に比べて少ないが、輸送現象において価電子帯に比べて異方性が小さい。等エネルギー

ギー面はやはり楕円体でなく複雑な形をしているものと考えられる。
CdSb のエネルギー帯構造を決定するには、今後、サイクロトロン共鳴、
強磁界における電流磁気効果の測定、光学的性質についての実験的研究
および、エネルギー帯構造の近似計算、散乱機構についての理論的研究
が行われることが期待される。

第 2 章 単 結 晶 の 製 作

2.1 序

Cd-Sb 系合金において、第 2.1 図に示される相図から明らかなように、1 : 1 の組成比の化合物が存在する。組成比が 3 : 2 の Cd_3Sb_2 は準安定相であると云われている。⁴⁾ 最近、組成比が 4 : 3 の化合物 Cd_4Sb_3 が存在するという報告がなされている。²⁷⁾ $CdSb$ は斜方晶系に結晶し、その融点は $456^\circ C$ である。Andronik-Kot は $CdSb$ 単結晶を横型 Bridgeman 法および繰り返し帯溶融法を用いて成長させた。⁹⁾ $CdSb$ の結晶化の機構および単結晶成長のための条件は Ermanis-Miller によって示された。¹⁴⁾ すなわち、Cd および Sb を原子比 1 : 1 において溶融 ($> 456^\circ C$) から冷却すると著しい過冷却が生じ、 $402^\circ C$ でまず Cd_3Sb_2 が形成され、 $320^\circ C$ において、 Cd_3Sb_2 と Sb との反応によって $CdSb$ が形成される。この結晶は歪みが大きく、クラックが多い。均一でクラックのない結晶は焼鈍および再溶融を行

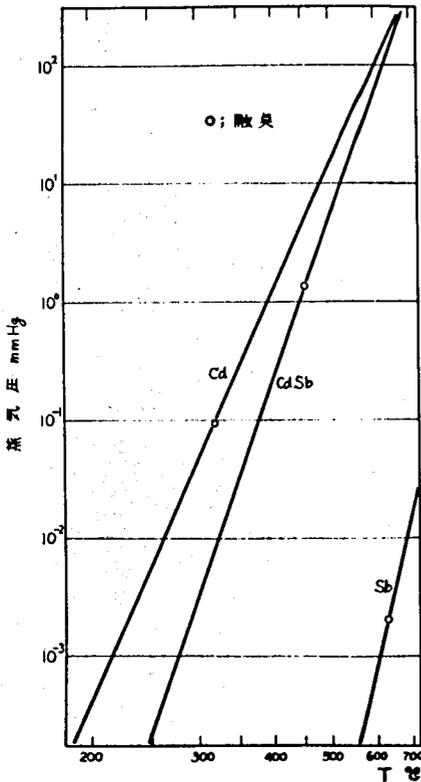


第 2.1 図 Cd-Sb 系合金の相図

って得られる。再溶融においては最高温度を融点の上 15 °C (471 °C) 以内に保ったのち、徐冷する。この温度範囲では、CdSb の構造の短距離秩序が残っているため、過冷却が起らず、クラックのない単結晶が成長する。Silvey¹⁵⁾ らは石英管内を H₂ 雰囲気 (300 mmHg) にして封じて結晶を製作した。単結晶成長は横型 Bridgeman 法および引上法によって行われた。彼らによって CdSb の分解圧 P (mmHg) が式 (2.1) のように求められた。

$$\log P = - \frac{7200}{T (^\circ\text{K})} + 10 \quad (2.1)$$

Cd, Sb および CdSb の蒸気圧を第 2.2 図に示す。結晶成長速度は、



第2.2図 Cd, Sb, CdSbの蒸気圧

Šmirouš らによって調べられ、1~20 cm/hr の速さで結晶がよく成長することが示された。²⁰⁾

不純物を添加しないで作製した結晶はすべて p 型であり帯溶融を繰り返して行った場合にキャリア濃度は

Андрион¹¹⁾ によれば、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ である。CdSb への不純物の添加は、Cu, Ag,

In, Ga, Ge, Sn, Pb, Se, Te について行われた。¹¹⁾ これらの元素のうち、Cu, Ag,

Ge, Sn, Pb はアクセプタとしてはたらき、In, Ga, Se, Te はドナーとしてはたらく

と言われている。これらの不

純物が結晶内で占める位置，不純物の偏析係数，拡散速度，固溶度などは明らかにされていない。

本研究における単結晶製作の目標を次に示す。

- 1) 物理的諸性質の測定をするための単結晶の製作。
- 2) 単結晶の製作方法の確立。
- 3) 純度の高い単結晶の製作。
- 4) n型単結晶の製作。
- 5) エッチピット，不純物の析出，などの結晶の不完全性を示すものの検出と結晶の長さの判定。
- 6) 単結晶の種を用いて任意の希望する方向への結晶成長。
- 7) 任意の不純物濃度をもつ単結晶の製作。

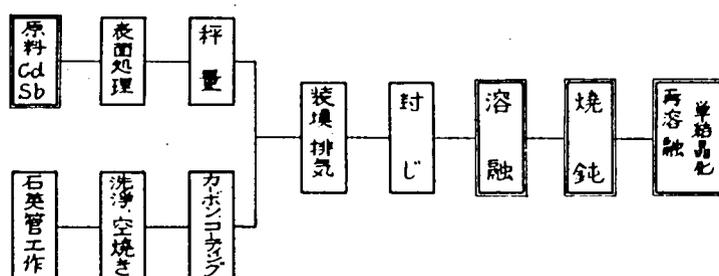
結晶の製作は，99.999 %および99.9999 %のCdおよびSbを原料とし，化学量論的に秤量して，石英管中に真空封入し，横型Bridgeman法および帯熔融法によって行った。一度固めた結晶を200℃で約50時間焼鈍したのち再熔融する方法を用いて単結晶を得た。結晶製作はまず不純物を添加しないで行った。このようにして正孔濃度が $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ の単結晶を得た。不純物の添加はAg, Al, Ga, In, Pb, Sn, Te, Seについて行い，Ag, Snはアクセプタとして，Al, Ga, In, Te, Seはドナーとしてはたらくことを見出した。キャリア濃度の異なるp型結晶の製作はAgを添加して行った。均一性のよいn型結晶はTeおよびGaを添加することによって得た。これらの不純物を添加してキャリア濃度の異なるn型の結晶を製作した。

CdあるいはSbの析出，不純物の析出，転位などの格子欠陥を調べるために，研磨面の観察および劈開面の化学腐蝕を行った。腐蝕液としてHCl-HNO₃-H₂O混液を用いてエッチピットを観察することに成功した。この腐蝕液で劈開面を腐蝕した際，〔001〕方向に並ぶ平行線状の腐蝕像を見出した。この腐蝕像は劈開のステップ，表面の傷などに影響される。この腐蝕像が形成される過程を追求し，像が現われる機構を検討した。

2.2. 単結晶の製作

2.2.1 結晶製作の工程

CdSb 結晶の製作工程は第 2.3 図に示されるように、大きく 3 段階に分けられる。すなわち、1) 溶融 2) 焼鈍 3) 再溶融-単結晶成長である。溶融の段階は、原料—Cd および Sb — を、図に示した工程を経たのち融かし合わせ、冷却するまでの段階である。この段階によって、CdSb 化合物が形成される。



第 2.3 図 CdSb 単結晶 製作工程

組成のずれがない均一な結晶を得るために焼鈍を行った。焼鈍は 200℃ で約 50 時間行った。

焼鈍を行った結晶は多結晶でありクラックが多いので、再溶融によってクラックのない単結晶を得た。再溶融によって得た単結晶は、一般にその長さ方向と結晶の主軸方向とは一致しない。結晶の主軸方向に成長した単結晶を得るために、再溶融によって得た結晶を種結晶として帯溶融によって結晶成長を行った。この方法によって $[100]$, $[010]$, $[001]$ および $[011]$ 方向に成長した結晶を得た。

2.2.2 原料，表面処理および秤量

結晶製作に用いた原料は、横沢化学工業から入手した純度 99.999 % の

Cd および Sb, New Metals Co. から野々口商會を経て入手した純度 99.999 % の Cd および Sb, 三菱金属鉱業から入手した 99.999 % の Sb である。原料に含まれる主な不純物は As, Mg, Pb である。これらの原料は純度が高いので, 精製は行わず, 表面の酸化層を徐く処理のみ行った。

Cd の表面処理は粒状の原料をアセトンで洗浄し, 水洗を行ったのち, 稀 HNO_3 - HF 液 ($\text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3 : \text{HF} \approx 10 : 1 : 1$) で腐蝕した。Cd は酸化されやすいので洗浄には注意を要する。水洗を長時間 (脱イオン水で 10 分間以上) 行うと表面がやや褐色に変色するので, 水洗は約 5 分間とし, 真空中で乾燥した。

Sb は脆い結晶であり, 酸処理などを行うとその裂目に液が入ってこれを除くことは困難である。したがって Sb の表面処理は真空中で加熱し, 表面層を昇華させて行った。大きな塊を砕いて内部から取り出した小片は表面がきれいなので, そのまゝ用いた。

Cd および Sb の原子量はそれぞれ 112.41 および 121.76 であるので, 原子比が 1 : 1 において重量比は 1 : 1.0832 である。化学量論的組成に秤量する場合この重量比を用いた。CdSb の熔融温度 (500 ~ 600 °C) において第 2.2 図からわかるように, Sb の蒸気圧は 10^{-3} mmHg 以下であるが, Cd の蒸気圧は 15 ~ 100 mmHg となりその蒸発が問題となる。Cd の蒸発を防ぐ方法として不活性ガスを封入する方法があるが, 本研究では真空中に原料を封入する方法を用いた。この場合, Cd の蒸気圧およびアンプルの容積によって定まる量だけ Cd の蒸発が生じる。したがって蒸発した Cd の量を補正するために秤量においてあらかじめ Cd を過剰に加えた。熔融温度においてアンプル中に存在する Cd の蒸気が冷却の過程で石英管壁に付着するものとする, 過剰に加えるべき Cd の量 ΔCd (mg) は

$$\Delta\text{Cd} = 0.0066 PV \quad (2.2)$$

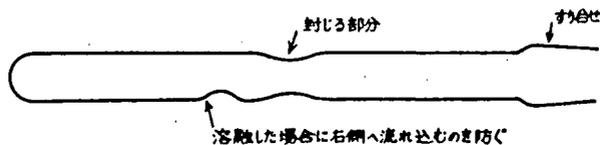
となる。ただし P は熔融温度における Cd の蒸気圧 (mmHg) であり, V

(cm^3) はアンブル内の空間の体積である。熔融温度が 600°C 、アンブルの体積を 10 cm^3 とすると、 $\Delta\text{Cd} = 6.1\text{ mg}$ となる。この量は厳密には熔融温度、アンブルの体積の他にアンブル内における温度勾配、冷却速度などにも依存するものと考えられる。これらの量を厳密に制御することは困難であるため Cd の量には 1 mg 程度の不正確さがあるものと考えられる。この値は秤量の精度 $\sim 0.1\text{ mg}$ より 1 桁大きい。しかし過剰に加える Cd の量を $1\text{ mg} \sim 5\text{ mg}$ 程度変えて製作した結晶中のキャリア濃度に差は認められず、この程度の組成の不正確さは化学量論的組成からのずれにはほとんど影響しないものと考えられる。以上の点を考慮して、本研究では原料の量、アンブルの大きさに応じて数 $\text{mg} \sim 10$ 数 mg の化学量論的に過剰な Cd を加えた。一回の熔融における原料の量は $3\text{ g} \sim 30\text{ g}$ であり、多くの場合 10 g 前後を用いた。

2.2.3 石英管の工作および処理

熔融温度は 600°C 以下であるためアンブルの材料として硬質ガラスを用いることも可能であるが、不純物の混入を極力少なくするために石英ガラスを用いた。用いた石英管の外径は $7\text{ mm} \sim 22\text{ mm}$ 、肉厚は $1\text{ mm} \sim 1.5\text{ mm}$ で、原料の量によって管の太さを変えた。石英管を第 2.4 図の形に成形し、拡散ポンプに接続するためのすり合わせをつないだ。石英管が太い場合は、封じを容易にするため、前もって封じる部分を細くした。アンブルの断面が円形の場合、第 2.

5 図(a)に示すように、得られる結晶は薄くなるので、同図(b)に示すように断面を加工して



第2.4図 石英アンブルの準備

5 図(a)に示すよ

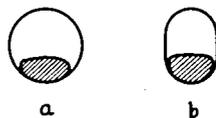
うに、得られる結晶は薄くなるので、同図(b)に示すように断面を加工して

厚い結晶を得た。この方法は主に大きい単結晶を成長させる場合に用いた。

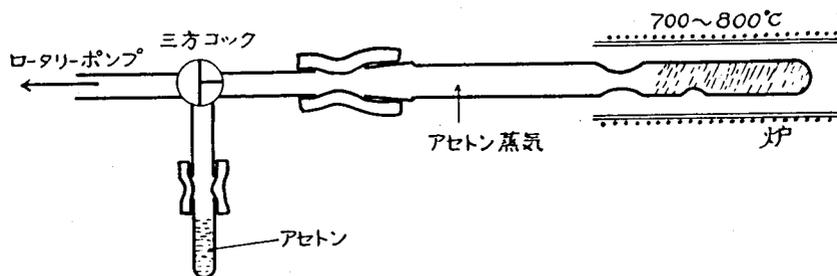
石英管の処理は、石英管を所要の形に成形したのち、 $\text{HF}-\text{HNO}_3$

(1:1) 混液に10分~数10分間浸して行った。これを水洗乾燥した

のち、真空中($\sim 10^{-3}$ mmHg)で $800^\circ \sim 900^\circ\text{C}$ の温度で20分~2時間空焼きを行った。



第2.5図 石英アンプルの断面と結晶の形



第2.6図 石英管のカーボンコーティング

CdSb の熔融において石英管と原料が反応し (Cd がわずかに存在する酸素と結合して CdO となり、 CdO が石英と反応するものと考えられる²⁸⁾) 冷却の過程で石英管が割れることがあるため、第2.6図に示す装置を用いて石英管の内壁にカーボン被膜をつくった。石英管内を真空にしたのちアセトン蒸気を充満させ、これを $700^\circ \sim 800^\circ\text{C}$ の温度で熱分解させると管壁に固い被膜ができる。不要な部分(とくに、封じる部分)に付着したカーボンはその部分を空气中で赤熱することによって取り除いた。

2.2.4 原料の装填および封じ

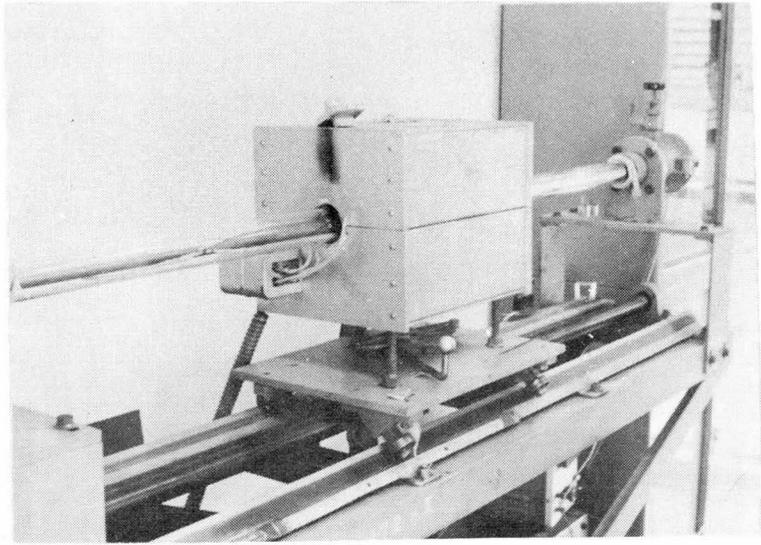
石英管に秤量を行ったCdおよびSbを装填する。均一な結晶を得るために、CdおよびSbが均等に分布するように交互に装填した。

装填後、油拡散ポンプによって約 5×10^{-5} mmHgの真空度において1時間以上排気したのち封じを行った。この間に石英管を約 100°C に加熱してガス出しを行った。 5×10^{-5} mmHgの真空度においてアンブル中の残留酸素(O_2)の量は、アンブルの体積を 10 cm^3 とすると約 4×10^{12} 個である。CdSb中の酸素のふるまいは明らかでないが、この程度の量の酸素であれば、不純物として結晶中に入っても結晶の性質にはほとんど影響がないものと考えられる。

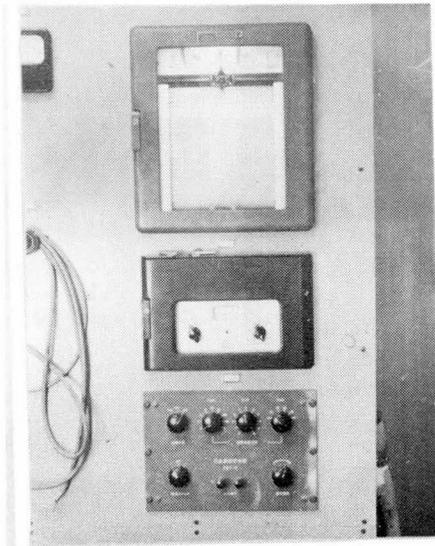
2.2.5 炉

Cd-Sb系において組成比が1:1のものは溶融から冷却する過程で、まず Cd_3Sb_2 が形成され、 Cd_3Sb_2 とSbの反応によってCdSbが形成される。そのため結晶にクラックが入り、見かけの膨張が起こって石英アンブルが割れる場合がある。破壊を防ぐには原料の量に比べて石英管を太くし歪みを逃げる必要がある。このためには、堅型のBridgeman法を用いることは不適當である。本研究では結晶製作はすべて横型の炉を用いて行った。

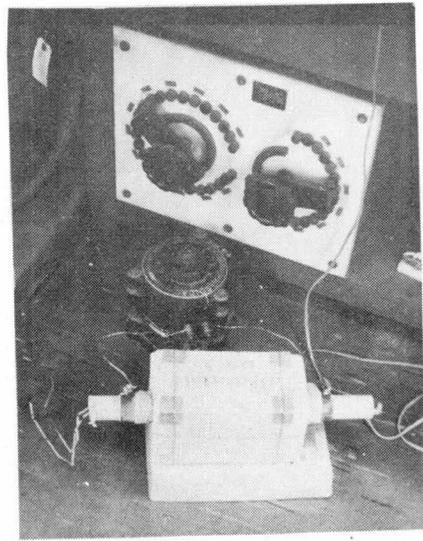
溶融、焼鈍、再溶融、単結晶成長に用いた炉を第2.7図に示す。炉Aでは、炉温度はPID動作によって磁気増巾器を駆動して制御される。温度調節の精度は $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以内である。炉は2つの部分(主ヒーターと後部ヒーター)から成り、温度分布を変えることができる。 500°C 付近の温度分布を第2.8図に示す。この炉を溶融に用いる場合は温度一定の部分を広くして用いた(図の曲線a)。炉は直流モーターを用いて移動できるようになっており、その速度は最低 5 mm/hr である。再溶融、単結晶成長においてはこの炉を用いた。



(a) 結晶製作炉 A



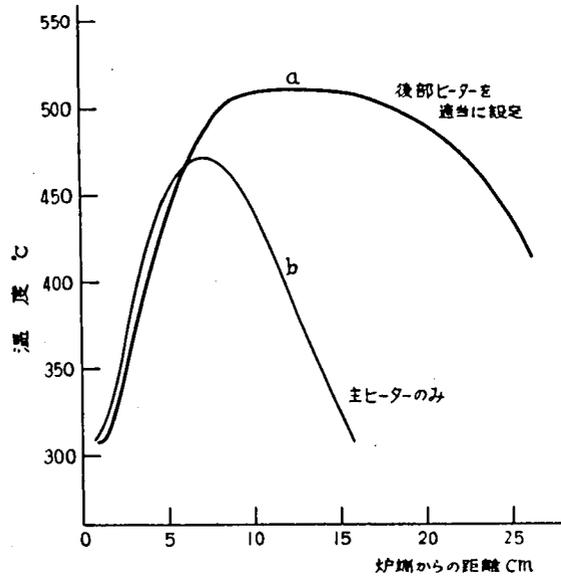
(b) 炉 A の温度制御系



(c) 溶融・焼鈍炉 B

第 2.7 図 結晶製作に用いた炉

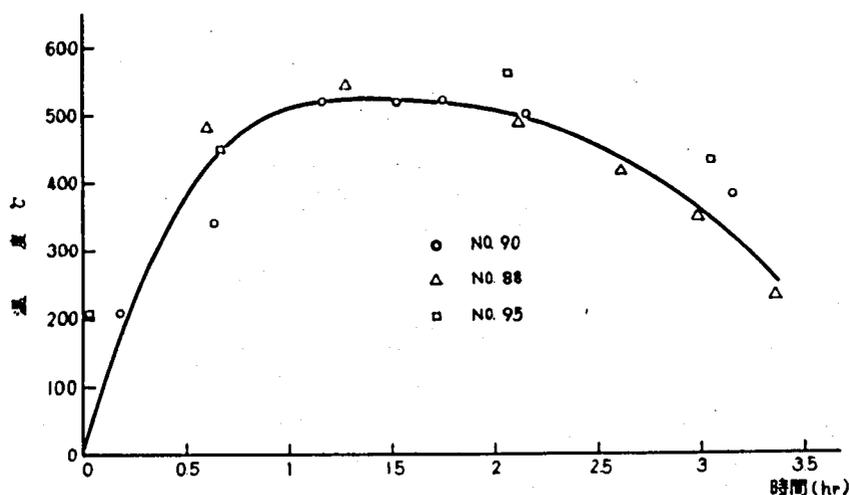
炉Bは最初の溶融および焼鈍に用いた。この過程では厳密な温度制御は不用であり、電源に安定化電源を用い、スライダックで温度を制御した。



第2.8図 炉Aの温度分布

2.2.6 溶融

炉の温度上昇は、30分～60分間に最高温度に達する程度にした。最高温度は500℃～600℃で、融点(456℃)より50℃～150℃高い。この温度が高すぎる場合(>600℃)石英管に接する結晶の表面に直径2mm前後の半球状の孔が数多く形成される。最高温度に保持する時間は多くの場合1～2時間であった。この間に数回アンプルを前後左右に振って原料が均一に混り合うようにした。冷却は、CdSbの結晶化が十分行われるように、徐冷を行い、2～3時間で200℃付近にまで温度を下げた。温度の時間的変化の例を第2.9図に示す。このようにして作られた結晶は一般にクラックが入っており、多結晶である。結晶の表面は白色に近い金属光沢を示す。石英管に接していない結晶の表面より1～2mm内側の部分には小さな空孔(直径1～0.1mm)が形成される場合が多い。



第2.9図 熔融における温度の時間経過

2.2.7 焼鈍および再熔融による単結晶の成長

組成が均一でクラックのない単結晶を得るために、適当な温度で長時間焼鈍し、その後単結晶化を行うことが必要である。焼鈍は、結晶がアンブルに入ったままの状態、200℃で約50時間行った。焼鈍によって一般に結晶表面のクラックは大きくなり数も増す。その程度は熔融から急冷した場合に著しい。これは冷却の過程で十分に反応しなかつた不安定な部分が、焼鈍の過程で反応して結晶に大きい歪みが生じるためと考えられる。

Ermanis-Millerによれば、¹⁴⁾一度結晶化したCdSbを再熔融した場合、融点から上15℃の範囲内ではCdSbの結晶化の核が存在し、冷却すると過冷却せずにCdSbが形成される。焼鈍した結晶をこの方法によって同じアンブル内で再熔融し、一方から固めて結晶を成長させた。炉の温度分布は主に第2.8図の曲線b)を用いた。融点付近でゆつくり温度を上昇させ、結晶が融ける点を確認、温度を融点から上10℃以内に設定した。炉の移動速度は1 cm/hr ~ 2 cm/hrである。再熔融の場合には過冷却の

現象はみられなかった。再溶融して得られた結晶は大部分の場合インゴット全体が単結晶であった。

2.2.8 種付けによる単結晶の成長

前項までに述べた方法によってCdSbの単結晶が得られるが、この場合結晶成長の方向を制御するができない。特定の方向に成長した結晶を得るために、第2.10図に示すようにCdSb原料を種結晶とともに石英アンブル中に入れて封じを行い、帯溶融法によって結晶成長を行った。

すでに化合物となった

CdSbを原料

に用いる場合

溶融物と石英が反応すること

ではなく、カーボン被膜をつくる必要は

なかった。

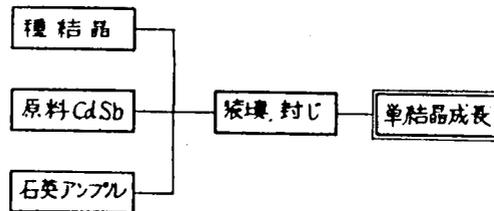
これは、Cdが単体で存在しないのでCdOが形成され難いこと

およびすでに化合物が形成されているため、冷却の過程で過冷却が生じないことなどによると考えられる。

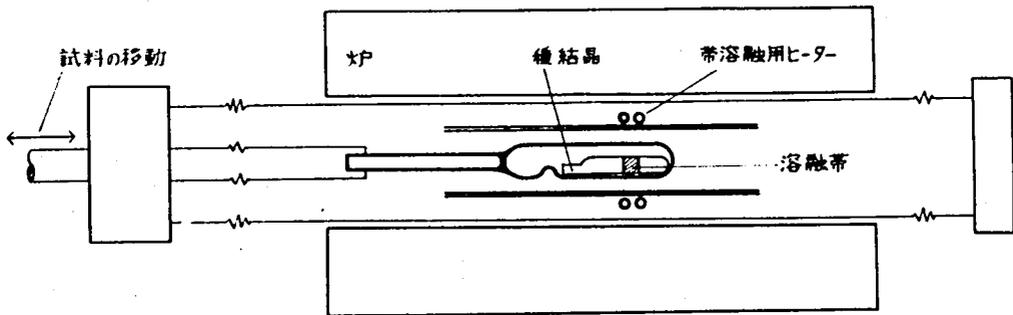
大きい結晶を得るために、太い(内径18mm)石英管を用い、その断面が第2.5図(b)の形になるように成形した。原料の量は10~30gである。

種結晶としては[011]、[100]、[010]、[001]方向の4種類を用いた。

装置の略図を第2.11図に示す。炉を用いてアンブル全体の温度を350℃以上に保ち、CdおよびSbが蒸発して高温部から低温部に移動するのを防いだ。帯溶融によって種付けおよび結晶成長を行うために帯溶融用のヒ-



第2.10図 種付けによる単結晶製作工程



第2.11図 横型帯溶融法の装置略図

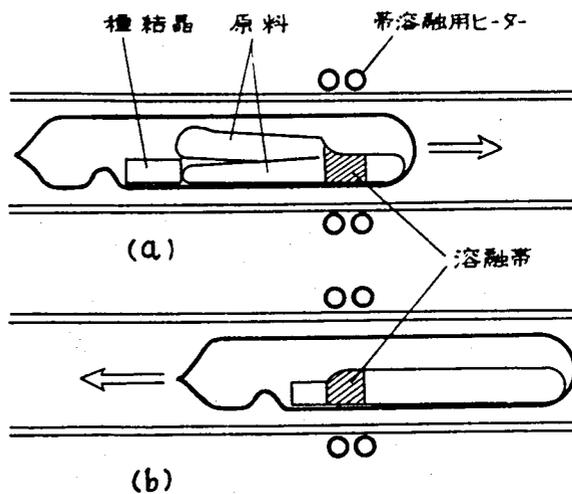
ターを設けた。このヒーターの電源には AC100V の安定化電源を用いた。

このヒーター
 によって5mm

～1cmの溶融
 帯が形成され
 る。溶融帯の
 移動は第2.11

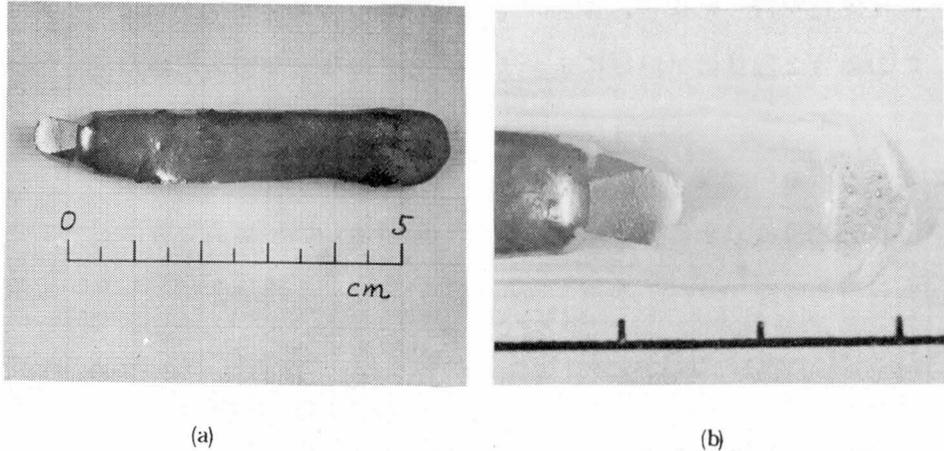
図に示すよう
 に、炉および
 帯溶融用のヒ
 ーターを固定
 し、アンプル
 を移動させて
 行った。

種付けの方
 法は、第2.12



第2.12図 種付けの方法

図(a)に示すようにまず種から離れた遠い部分を融かし、炉の条件を定める。次に溶融帯を種の方に移動し、図(b)の状態です種付けを行う。種付けののち溶融帯を反対方向に移動させ、 $8 \sim 12 \text{ mm/hr}$ の移動速度で結晶成長を行った。このようにして得られた単結晶の一例を第2.13図に示す。この場合種が小さかったために成長方向と結晶軸の方向が少し傾いた。



第2.13図 種付けによって製作したCdSb単結晶 No.75

帯溶融において第2.13図(b)の石英管壁にみられるように、石英アンプルの端の面、すなわち結晶成長において最も温度の低い部分に、溶融帯の部分から蒸発した金属が凝縮する。この量は多い場合には数10mgにも達し全質量の約0.1%にもなる。この物質を蛍光X線分析で調べた結果、CdおよびSbが共に含まれ、その比はCd : Sb = 5 : 1程度と推定された。このようにCdが結晶の外に出るため、CdSb結晶の表面あるいは内部でCdが不足となる。したがって、組成の1 : 1からの外れが小さい結晶を得るためには、この石英管壁への凝縮を出来るだけ少なくすることが必要である。帯溶融の場合にアンプル全体の温度をなるべく高くし、アンプルを出来るだけ短くするように努力した。

種結晶を用いずに製作した単結晶の成長方向は結晶軸の方向に対して一定ではない。繰り返し帯溶融あるいは片方固めを行った場合は成長方向

が〔011〕方向をとることが多い。種を用いる方法としてはまず〔011〕方向の種を用いて単結晶を成長させることに成功した。さらに結晶の主軸方向に切り出した種を用いて単結晶成長を行うことにも成功した。〔011〕および〔001〕方向に成長させた場合には、1回の帯溶融によってインゴット全体にクラックのない単結晶が得られた。〔100〕および〔010〕方向に成長を行った場合、1回の帯溶融では結晶にクラックが認められた。この場合2回目の帯溶融によってクラックのない単結晶を得た。

2.2.9 結晶の一覧表

本研究では以上の方法によって約100個のCdSb結晶を製作した。これらの結晶の過半数は不純物を添加していない。不純物を添加しないで製作した結晶のうち、化学腐蝕、物理的性質の測定などに用いられた結晶について結晶番号および製作条件を第2.1表に示す。この表に示される結晶番号は本論文を通じて共通の番号である。

2.2.10 結晶に含まれる不純物の分析

CdSb結晶の純度は、原料に用いられるCdおよびSbに含まれる不純物および結晶製作の過程で混入する不純物によって定まる。CdSb中の不純物の種類および量を明らかにするために、第2.1表に示した結晶のうち№45、№50、№69について分光分析を行った。№45は、CdおよびSbを溶融したのち、除冷(50°C/hr)して得た結晶を石英ボートに入れ替えて封じ、焼鈍を行い、再溶融を繰り返し行って成長させた単結晶である。№50は純度99.9999%と云われるCdおよびSbを原料として、再溶融によって成長させた結晶である。№69は、再溶融によって得た3本の結晶を、第2.12図に示した方法で種結晶とともに封じ込み、帯溶融法によって〔100〕方向に成長させた結晶である。

分光分析によって検出された不純物およびその濃度を第2.2表に示す。

第 2.1 表 不純物を添加しないで製作した結晶の例

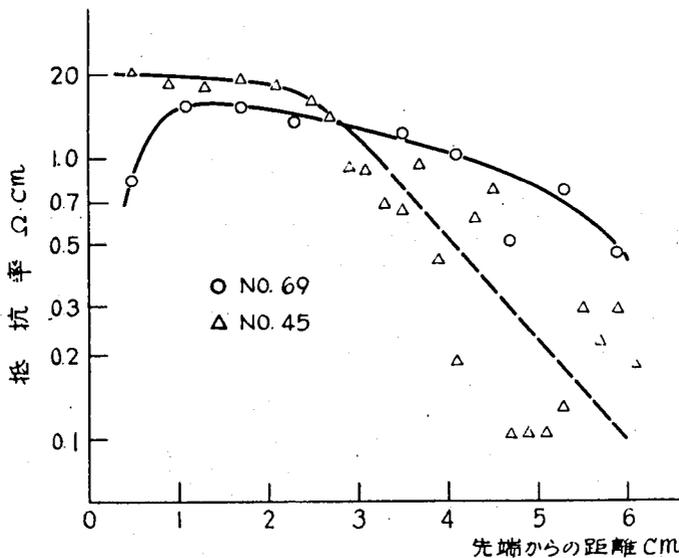
結晶番号	原料純度%	重量 g	最終処理	結晶成長方向	備 考
2	99.99	10	溶 融	多 結 晶	
7	99.99	4	再溶融	多 結 晶	
8	99.99	4	帯溶融	多 結 晶	
10	99.999	4	再溶融	多 結 晶	
13	"	8	再溶融	単 結 晶	
25	"	6	再溶融数回	単 結 晶	
28	"	13	種付け 4 回	~ [011]	
30	"	6	帯溶融 3 回	単 結 晶	
35	"	6	種付け 1 回	~ [011]	H _a II 係数最大
45	"	20	再溶融 3 回	~ [011]	分光分析
50	99.9999	11	再溶融 1 回	単 結 晶	分光分析
55	"	30	帯溶融	単 結 晶	
69	99.999	28	種付け 2 回	[100]	分光分析
70	"	20	種付け 2 回	[010]	
71	"	9	種付け 1 回	[001]	
75	"	19	種付け 1 回	[001]	
83	"	33	帯溶融 1 回	単 結 晶	

第 2.2 表 分光分析による不純物の検出 (単位は ppm)

結 晶	Mg	S i	A l	A g	C a
№ 45	1 ~ 3	1 ~ 3	1 ~ 3	0.5 ~ 0.8	1 ~ 3
№ 50	0.8 ~ 1	1 ~ 3	1 ~ 3	0	3 ~ 5
№ 69	0.8 ~ 1	≈ 0	0	0	0.5 ~ 0.8

結晶中に含まれる主な不純物は、Mg, Ca, Si, Al であり、その濃度は 0.5 ~ 5 ppm である。№ 45 にだけ Ag が 0.5 ~ 0.8 ppm 検出された。分析を行った 3 個の結晶のうち、№ 69 が最も不純物が少ない。この結晶では、再溶融、再封入そして種付けによる単結晶成長を行っており、原料を扱う工程が多かったが、不純物が非常に少ないことから、これらの操作による外部からの不純物の混入はほとんどないといえることができる。

99.9999% の原料を用いた結晶 № 50 には、他の結晶に比べて Ca が多く含まれている。この結晶は溶融および再溶融を同じアンプル内で行ったので結晶を扱う程度は № 45, № 69 に比べて少ない。それにもかかわらず結晶の純度が低いことから、原料の純度が 99.9999% よりも低いものと考えられる。



第2・14 図 不純物を添加しないで作製した結晶の抵抗率の分布

2.2.11 結晶の純度および均一性と電気的性質の関係

化合物半導体において、キャリアは不純物あるいは化学量論的組成からのずれによって生じるため、これらが不均一に分布している場合、抵抗率の分布が不均一になるものと考えられる。第2.14図に結晶№45 および№69の抵抗率の長さ方向の分布を示す。№69では抵抗率はほぼ単調に変化しているが、№45では抵抗率の変化は結晶の後尾で不規則になっている。一般に再溶融を行って得た単結晶の抵抗率分布にはこのような不規則はない。№45は3回再溶融を行っており、そのため第2.13図に示したような石英管壁へのCd-Sbの付着量が多かった。第2.14図に示される№45の抵抗率の分布はこのようなCd-Sbの石英管壁への付着によってCd不足の部分が出来たためと考えられる。後尾の部分では結晶は単結晶的ではあるが、この部分を劈開した場合、結晶の頭部を劈開した場合にみられるようなきれいな面は得られなかった。

結晶中に含まれる不純物には、キャリアをつくりドナーあるいはアクセプタとなるものおよびキャリアをつくらない中性のものがある。化学量論的組成からのずれによってもキャリアがつくれCdが不足するとp型になると考えられる。不純物を添加しないで製作したCdSbはすべてp型であり、Hall係数から推定したキャリア濃度は $2 \sim 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ であった。

*) 本論文で得た最も純度の高い(キャリア濃度 $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$)結晶№35は焼鈍後、種結晶とともに再封入を行い、帯溶融法によって〔011〕方向に成長したものである。 $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ のキャリアが不純物によるものとするれば、その不純物は結晶中に約0.06 ppm含まれていることになる。このように微量の不純物を分光分析で検出することは難しい。分光分析によれ

*) 本論文ではHall係数 R_H の測定値を用いて計算される $1/eR_H$ の値をキャリア濃度の推定値とする。実験的に求めたキャリア濃度とはこの値をいう。

ば、第 2.2 表に示したように、0.5 ~ 5 ppm の不純物が検出されている。これらの不純物がアクセプタあるいはドナーとして 1 原子量当り 1 個の電子あるいは正孔をつくるものとする、キャリア濃度は、 $2 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ となる。Hall 係数の測定から求めたキャリア濃度は $2 \sim 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ であるので、第 2.2 表に示される不純物の大部分は結晶中でキャリアをつくらないものと考えられる。これらの不純物のうち Ca および Mg は 2 価であり、Cd と置換して中性の不純物となるものと考えられる。Al は 2.3 に示されるようにドナーとしてはたらく、正孔濃度を減らすことはあるが、増やすことはない。Si の結晶中での振舞いは明らかでない。Ag は 2.3 に示すようにアクセプタとしてはたらく。結晶 No. 50 は 99.9999% の原料を用いたが、不純物は No. 69 より多い。電気的な測定においても、No. 50 の Hall 係数は比較的小さく、それだけキャリアを与える不純物が多いことを示している。このことは第 2.2 表に示される不純物の一部分は、CdSb においてアクセプタとしてはたらくことを示している。結晶を繰り返して帯熔融を行った場合にも、キャリア濃度が $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ より小さい結晶は得られなかった。このことは結晶中に偏析係数が 1 に近い不純物が存在するために不純物濃度が小さくならないか、Cd と Sb が化学量論的組成からはずれて僅かに Cd が不足するために正孔が形成されることを示している。

2.3. 不純物の添加

2.3.1 まえがき

高純度の Cd および Sb を原料として製作した CdSb はすべて p 型でありキャリア濃度は $2 \sim 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ である。本節ではキャリア濃度の異なる n 型および p 型の結晶を得るために不純物の添加を行った結果について述べる。周期律表の Cd および Sb と同じ第 5 周期の I 族から VI 族までの元素 (Ag, In, Sn, Te) を添加した結晶を製作し、In および Te がドナ

ーとしてはたらく、Agがアクセプタとしてはたらくことを確かめた。Snを添加した結晶はp型であるが、キャリア濃度はSnを添加しない結晶のそれと大差ない。ドナーとしてはたらく可能性のある元素として、Al, Ga, Pb, Seを選び、これを添加して結晶を作り、Pb以外はドナーとしてはたらくことを見出した。結晶中の不純物の分布を抵抗率の分布から推定した結果、TeおよびGaを添加した結晶では分布が一様であることが明らかにされた。しかしAl, In, Seを添加した結晶は、不純物濃度の場所によるばらつきが大きく、物理的性質の測定には不適當であると考えられる。

p-CdSbについてキャリア濃度の異なる結晶を得るために、Agを不純物として用い、添加量を変えて単結晶を製作した。Agを添加した結晶は不純物濃度の場所によるばらつきが小さく、物理的性質の測定に用いることが出来る。

2.3.2. 不純物添加の方法

不純物の添加の方法としては、主としてA) : CdおよびSb原料とともに不純物元素を封入して結晶成長を行う方法、およびB) : すでに化合物となったCdSb およびAの方法で作られた不純物を含むCdSb結晶を原料として封入し結晶成長を行う方法、を用いた。この他、原料としてCd およびSbを用い、Aの方法で得た不純物を含む結晶を同時に封入し不純物を添加する方法、および原料としてCdSb化合物を用い不純物元素とともに封入して不純物を添加する方法を用いた。Aの方法は主として添加量を多くしたい場合およびはじめて不純物の添加を行う場合に用い、Bの方法は、大きい単結晶を得たい場合および不純物濃度の低い結晶を得たい場合に用いた。Bの方法は結晶を扱う工程が増すために、不要な不純物が混入する可能性が大きく注意を要する。

2.3.3 不純物の添加およびドナー不純物濃度の制御

Cd および Sb は周期律表において第 5 周期に属するため、まず第 5 周期の元素 Ag, In, Sn, Te を 2.3.2 に述べた A) の方法で添加して結晶を製作した。不純物の添加量は約 0.1 原子% であり、これが結晶中に均一に入るとすると濃度 (これを添加濃度と呼ぶ) は $2 \sim 3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ である。In, Sn および Te を添加して得られた結晶はクラックがなく固い結晶である。これに対して Ag を添加した結晶は脆かった。熱探針法によって伝導型を判定した結果は In および Te を添加した結晶は n 型であり、Ag および Sn を添加した結晶は p 型であった。

第 2.3 表 In を添加した結晶

結晶番号 No	不純物添加量		添加方法	伝導型	キャリア濃度 (cm^{-3}) (抵抗率)
	原子比 (%)	原子数 (cm^{-3})			
16	0.0049	1.7×10^{18}	A	p, n	($1 \sim 3 \Omega \cdot \text{cm}$)
17	〃	〃	A, 焼鈍なし	p, n	($1 \sim 3 \Omega \cdot \text{cm}$)
20	0.098	3.4×10^{19}	A	n	1.2×10^{18}
27	0.0045	1.6×10^{18}	B	p, n	
51	0.043	1.5×10^{19}	B	一部 p	

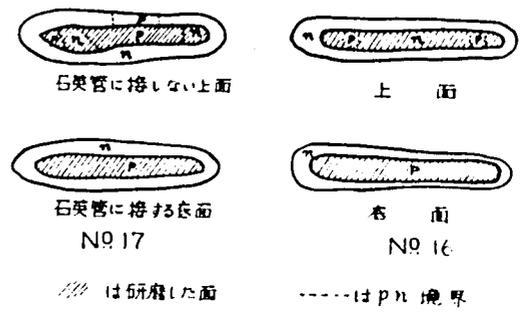
In を添加した場合の結晶の製作条件、伝導型および室温における抵抗率とキャリア濃度を第 2.3 表に示す。*) 添加量が 0.005 原子% の結晶には第 2.15 図に示すように n 型の領域および p 型の領域が存在し、不純物の分布が一様でないことがわかる。結晶の表面層はほとんど n 型であり、内部では p 型の領域が広い。この結晶の抵抗率は $1 \sim 3 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、不純物を添加しないで製作した結晶の抵抗率と同程度である。結晶の長さ方向の

*) 2.3.2 に述べた B) の方法で不純物を添加した場合の添加量とは、その原料となる、不純物を含む結晶中には最初に添加した不純物が均一に含まれているものとして計算したものである。

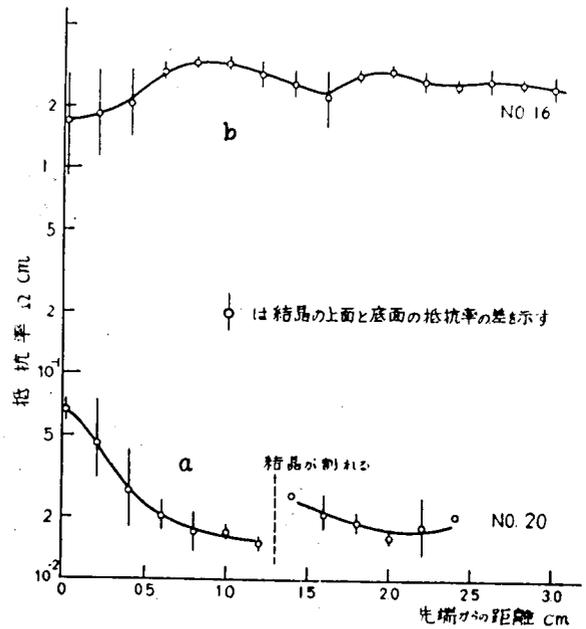
抵抗率の分布は添加量が、
 0.1 原子%の結晶では第2.16図曲線aに示されるように、溶融から最初固った部分の抵抗率が高く、次第に減少している。添加量が、
 0.005 原子%の結晶では同図曲線bに示されるように、抵抗率は最初固まった部分がいづらか低く残りの部分では
 2~3Ω-cmである。

Te を添加した場合の結晶の製作条件、伝導型および電気的性質を第2.4表に示す。Teを添加した場合は添加量が少ない(約0.001原子%)場合でも結晶全体がn型で

ある。結晶の長さ方向について抵抗率は、第2.17図に示されるようにほぼ一定である。結晶No 39, 40 では後尾の部分で抵抗率が減少している。不純物濃度が最も高い結晶としてキャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、最も低い結



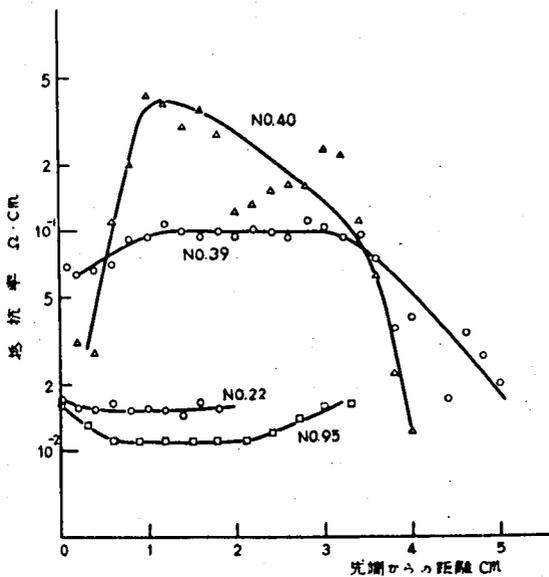
第2.15図 Inを添加した結晶におけるpn境界



第2.16図 Inを添加した結晶の抵抗率の分布

第 2.4 表 Te を添加した結晶

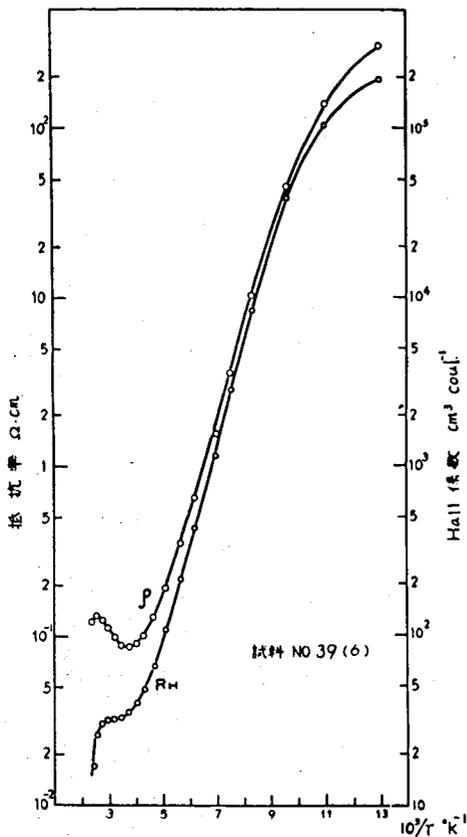
結晶番号 No.	不純物添加量		添加方法	伝導型	キャリア濃度 (cm^{-3}) (抵抗率)
	原子比(%)	原子数(cm^{-3})			
22	0.086	3.0×10^{19}	A	n	9.6×10^{17}
26	No. 22 の一部		B	n	7×10^{17}
39	0.011	3.8×10^{18}	B	n	2×10^{17}
40	0.00092	3.2×10^{17}	B	n	3×10^{16}
93	0.075	2.6×10^{19}	A	n	($0.013 \Omega \cdot cm$)
95	0.43	1.5×10^{20}	A	n	($0.011 \Omega \cdot cm$)



第 2.17 図 Te を添加した結晶の抵抗率の分布

晶として、 $3 \times 10^{16} cm^{-3}$ のものが得られた。結晶 No. 39 について分光分析を行ったが、Te に対する分析感度が低いので Te は検出されなかった。この結晶で Te 以外の主な不純物は Al および Ca でありその濃度は 3 ~ 5 ppm であ

る。結晶中のキャリア濃度は添加した不純物濃度の 3 ~ 10 % である。Te を添加した結晶の電気的性質については、3.5 に詳しく述べるが、その抵抗率および Hall 係数は、第 2.18 図に示されるように低温で著しく増大する。Hall 移動度は室温から $200^\circ K$ 付近までは温度を下げると増加する



第2.18 図 Te を添加した結晶の抵抗率およびHall係数

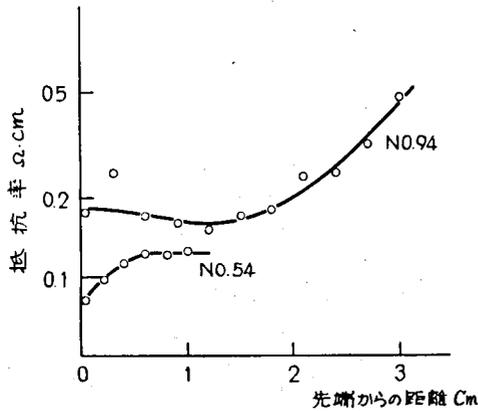
が、より低温では減少する。
 このような特性の場合、導電現象にキャリア濃度の変化、キャリア散乱機構の変化が伴い現象が複雑になるので導電機構を検討するのに適していない。

Hall 係数の温度による変化が急激でないような n 型の結晶を得るために Ga, Al, Pb, Se の添加を行った。添加量はそれぞれ 0.079, 0.15, 0.016, 0.052 原子%である。Ga を添加した結晶は全体が n 型であった。Al および Se を添加した結晶は大部分 n 型であるが、一部 p 型であり、均一性が悪いものと考えられる。Pb を添加した結晶は大部分 p 型であり、一部分伝導型の判定のつかない領域があった。

Ga を添加した場合の結晶の製作条件、伝導型および電気的性質を第 2.5 表に示す。キャリア濃度は添加した不純物濃度の約 0.1 % であつて、Te の場合より著しく小さい。結晶表面が汚れており酸化されたと考えられる結晶は p 型であつた。結晶 No 78 について分光分析によつて求めた Ga の濃度は $2 \sim 3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ であり、Hall 係数から求めたキャリア濃度、約 $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ とよく一致した。この結晶に含まれる主な不純物は Ga の他に Ca であり、その濃度は 3 ~ 5 ppm である。抵抗率は第 2.19 図に示さ

第 2.5 表 Ga を添加した結晶

結晶番号	不純物添加量		添加方法および 結晶成長方法	伝導型	キャリア濃度 cm^{-3} (抵抗率 $\Omega-cm$)
	原子%	原子数 cm^{-3}			
54	0.079	2.8×10^{19}	A 再溶融	n	4×10^{16}
56	0.030	1.0×10^{19}	A 再溶融 表面汚れる	p	
78	0.19	6.6×10^{19}	A 再溶融	n	4×10^{16}
94	0.15	5.2×10^{19}	A 再溶融	n	(0.2)

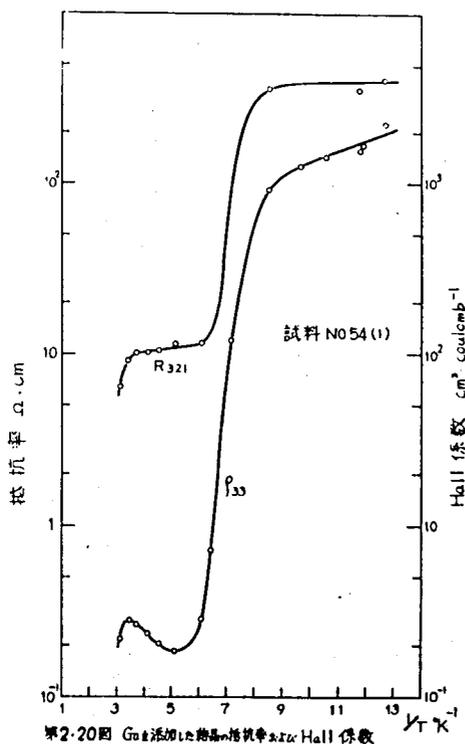


第2.19図 Ga を添加した結晶の抵抗率の分布

れるように結晶の長さ方向についての変化は小さい。結晶の後尾において抵抗率が増加しているが、この傾向は Te の場合と逆である。Ga を添加した結晶の抵抗率および Hall 係数は第2.20図に示すように低温で大きくなるので n-CdSb の導電機構を調べる際に Te を添加した場合と同様の問題がある。

2.3.4 アクセプタ不純物濃度の制御

Sn を添加した結晶は p 型であり、室温におけるキャリア濃度は約 $1.5 \times 10^{16} cm^{-3}$ である。これは不純物を添加しないで作製した結晶のキャリア濃度の 3 ~ 7 倍であるが、添加した不純物濃度より著しく小さい。この結晶について分光分析を行った結果、試片によって Sn が検出されない場合と、添加濃度と同程度の濃度 (0.1%) で検出される場合とがあった。このことから、Sn は CdSb 中でかなりの程度析出しているものと考えられ



第2.20図 Ag添加した結晶の抵抗率とHall係数

る。

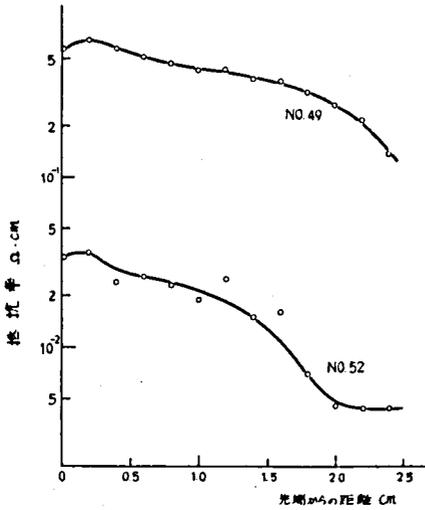
Ag を約 0.1 原子% 添加した結晶は前項に述べたように非常に脆い。この結晶を原料として、第 2.6 表に示されるような Ag の添加量の異なる結晶を製作した。これらの結晶における長さ方向の抵抗率は第 2.21 図に示すように単調に変化し、結晶の後尾で減少している。結晶 No 49 および No 59 におけるキャリア濃度は添加した不純物濃度のそれぞれ 3 および 90% であり、Ag は CdSb 結晶中に入りやす

いことがわかる。結晶 No 52 について分光分析を行い、Ag の濃度が約 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ という結晶を得た。この値は Hall 係数から求めたキャリア濃度 $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とほぼ一致している。この結晶中に含まれる主な不純物は

第 2.6 表 Ag を添加した結晶

結晶番号	不純物添加量		添加方法および 結晶成長方法	伝導型	キャリア濃度 cm^{-3}
	原子%	原子数 cm^{-3}			
19	0.10	3.5×10^{19}	A 再溶融 脆い	p	
49	0.0038	1.3×10^{18}	B (No 19) 再溶融 2 回	p	3×10^{16}
52	0.022	7.7×10^{18}	B (No 19) 再溶融	p	7×10^{18}

Ag の他に Ca があり、その濃度は約 4 ppm である。



第2.21図 Agを添加した結晶の抵抗率の分布

2.3.5 考察

本研究において添加を行った不純物についてその元素の原子半径および CdSb に添加した場合はたらきをまとめて第2.7表に示す。

作製した結晶の伝導型から、Ⅲ族の元素 Al, Ga, In およびⅥ族の元素 Se, Te はドナーとしてはたらき、Ⅰ族の元素 Ag はアクセプタとしてはたらくことが明らかにされた。Ga, In, Se, Te, Ag についての結果は Гусев-Ракин¹¹⁾ および Šmirouš²⁹⁾ らの結果と一致する。表に示した共有結合半径の値は、正四面体構造をとる場合の値であり、第1.1図に示した CdSb の結晶構造において同じ値をとるとは考えられない。しかし Cd と Sb の共有結合半径、 1.48 \AA と 1.36 \AA の和 2.84 \AA は Cd-Sb 結合の長さ 2.81 \AA とほぼ一致する。これらの値を参考にして不純物元素が Cd, Sb のいずれの格子位置に入り易いかを推定したものが置換元素の項に示される。

Sn を添加した結晶のキャリア濃度は不純物を添加しない結晶の場合

第2.7表 不純物元素のCdSb中でのはたらき

元素	族	共有結合半径 \AA	はたらき	置換元素	不純物準位	均一性
Ag	I	1.53	アクセプタ	Cd	浅い	良
Cd	II	1.48				
Al	III	1.26	ドナー	Cd		
Ga	III	1.26	ドナー	Cd	深い	良
In	III	1.44	ドナー	Cd	浅い	
Sn	IV	1.40	アクセプタ的	Sb?		
Pb	IV	1.46	ドナー的	Cd?		
Sb	V	1.36				
Se	VI	1.16	ドナー	Sb		
Te	VI	1.32	ドナー	Sb	深い	良

と大差ない。この結晶を分光分析で調べた結果は Sn が結晶中で偏析あるいは析出していることがわかった。この結晶について Hall 係数から求めたキャリア濃度は不純物を添加しないで作製した結晶におけるキャリア濃度より大きいので一部の Sn は置換によって格子点を占め、アクセプタとしてはたらくものと考えられる。この場合 Sn の共有結合半径は 1.40 \AA であり Sb のそれに近く、Sb と置換しているものと考えられる。

Pb を添加した結晶は大部分 p 型であり、一部 p, n 判定のつかない部分があった。Pb の共有結合半径は 1.46 \AA であって Cd のそれに近い。Pb は Sb と置換した場合アクセプタとしてはたらく、Cd と置換した場合 $6 S^2$ 電子が閉殻をつくる傾向が強いのでドナーあるいは中性原子としてはたらくものと考えられる。Pb を添加した結晶で p, n の判定がつかない部分が存在することから、添加した Pb の一部は Cd と置換してドナーとし

てはたらくものと考えられる。Pbのはたらきについてのこの結論は
Гусев-Ракин¹¹⁾およびŠmirouš²⁹⁾らの結論と反対である。

2.4. 結晶解析

2.4.1 粉末法による結晶解析

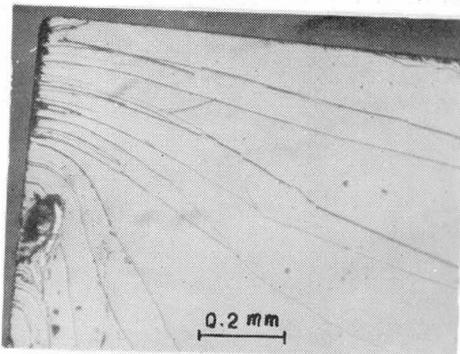
第2.8表 X線回析によって求めた面間隔と格子定数から計算した
面間隔との比較

観測値	ASTM カード	計算値 (指数)	観測値	ASTM カード	計算値 (指数)
4.10	4.09	4.12 (020)	2.13	2.13	2.13 (004)
3.70		3.71 (021)	2.09	2.09	2.095 (230)
3.55	3.57	3.55 (102)	2.06	2.06	2.067 (213)
3.26	3.25	3.26 (112)			2.063 (040)
		3.23 (200)	2.02	2.02	2.03 (231)
3.21	3.20	3.22 (121)			2.027 (311)
2.83	2.82	2.84 (211)			2.024 (104)
2.68	2.68	2.69 (122)	2.00	2.00	2.00 (041)
2.48	2.48	2.48 (113)		1.92	1.92 (302)
		2.46 (212)	1.91	1.91	1.915 (141)
2.43	2.41	2.43 (221)	1.89	1.89	1.896 (223)
		2.42 (131)			1.893 (024)
2.34	2.33	2.34 (023)			1.890 (133)
2.19	2.19	2.20 (123)	1.88	1.88	1.88 (232)
		2.18 (222)			1.87 (312)
2.17	2.17	2.17 (132)	1.86	1.86	1.86 (321)

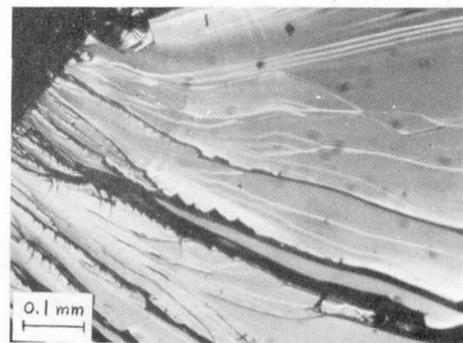
粉末によるX線回折によつて、本研究で製作した結晶とすでに知られているCdSbの結晶構造との比較を行った。X線回折は2.2に述べた再溶解の方法を用いて成長した単結晶を粉末にしてディフラクトメーターによつて行った。回折像から読みとつた面間隔は第2.8表に示されるように、Almin⁵⁾によつて求められたCdSbの面間隔と0.01 Åの精度で一致する。この回折像においてはCdあるいはSbに対応する位置に線は認められない。この結果によつて本研究で製作した結晶がCdSbであることが確認された。

2.4.2 結晶軸と劈開面との関係

CdSbには二つの劈開面がある。その一つは容易に劈開する面で、第2.22図に示すように劈開のステップ以外の部分はきれいな平面である。この劈開面を「第一の劈開面」あるいは単に劈開面と呼ぶ。他の劈開面は第一の劈開面に垂直であり、その面に沿つて割つた表面は第2.23図に示すように第一の劈開面ほどきれいな平面ではない。この面を「第二の劈開面」と呼ぶ。第一の劈開面は第二の劈開面に比べてはるかに容易に得られ、表面も平坦なので、この二つの面を混同する恐れはない。結晶を第一の劈開面に沿つて劈開して、面積が約1 cm²、厚さが0.5 mmの試料をつくることが



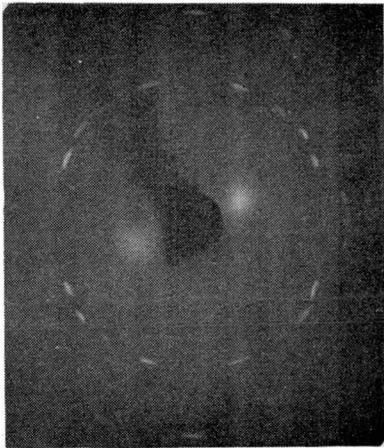
第 2. 22 図 第一の劈開面



第 2. 23 図 第二の劈開面

できた。二つの劈開面に垂直な面に沿って結晶を割って平面を得ることはむずかしく、その方向に劈開性はない。

第一の劈開面に垂直に X 線を入射して撮った Laue 写真を第 2.24 図に示す。この回折像は、試料が単結晶であり、面内に 2 回回転の対称性があることを示している。



第 2.24 図 Laue 写真



第 2.25 図 Laue 写真に対応する結晶軸

第一の劈開面の方向を明らかにするために面に平行に X 線を入射して振動写真を撮った。振動写真の層線から、劈開面に平行な格子面の間隔は 6.5 \AA であることが計算された。この結果から劈開面は (100) 面 ($a_0 = 6.471 \text{ \AA}$) であることが確認された。

CdSb は斜方晶系に属するため、他の二つの主軸は劈開面内にあつて互いに垂直である。その方向は第 2.24 図に示した Laue 写真から求めることができる。第 2.25 図は、第 2.24 図を描いたものであるが軸 b および c の方向が結晶の主軸方向と考えられる。回折点の位置から b 方向の面間隔は c 方向の面間隔より短いことがわかる。2.6 に述べるように、劈開面を化学腐蝕すると平行線状の腐蝕像が得られる。(第 2.31 図)。この線の方法は Laue 写真における c 軸の方向と一致し、第 2 の劈開面に垂直である。こ

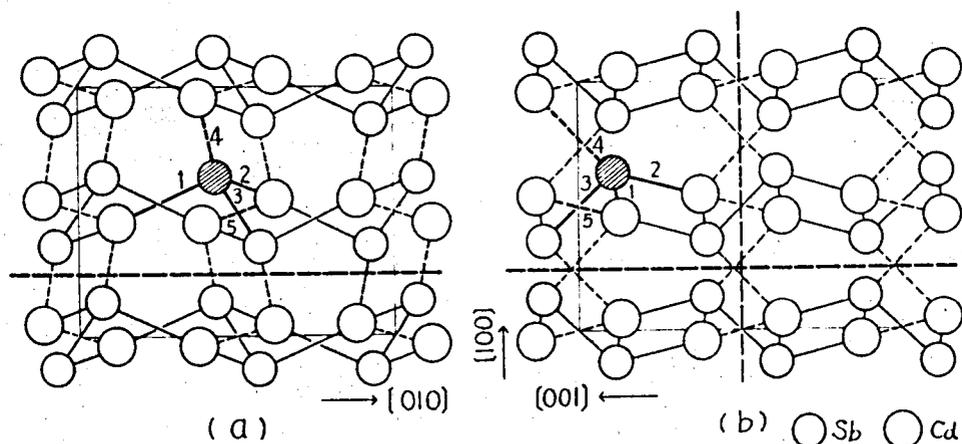
の線に平行および線に垂直な方向に試料を切り出して振動写真を撮った。振動写真から求めた線の方法の面間隔は 8.5 \AA であり結晶の c 軸方向の面間隔($c_0 = 8.526 \text{ \AA}$)と一致する。劈開面内で線に垂直な方向について求めた面間隔は 8.26 \AA であり、結晶の b 軸方向の面間隔($b_0 = 8.253 \text{ \AA}$)と一致する。このようにして第2の劈開面は腐蝕の線に垂直であり(001)面であることが明らかにされた。

2.4.3 結晶の結合と劈開性

CdSbの結晶構造(第2.26図)において、原子間の結合は主として最近接原子によって構成されるものと考えられる。最近接原子間距離は、図に1, 2, 3で示した結合で、それぞれ

1. Cd - Sb 2.81 \AA
2. Cd - Sb 2.81 \AA
3. Sb - Sb 2.81 \AA

である。Cd - Sb結合は、CdとSbでは電気陰性度が異なるため部分的にイオン性である。Cdの電気陰性度は1.7、Sbのそれは1.9であるのでそ



第2.26図 CdSbの結晶構造

の差は0.2である。結合におけるイオン性の程度は式³⁰⁾

$$1 - e^{-\frac{1}{4}(x_A - x_B)^2}$$

を用いると約1%となる。ただし x_A , x_B は二つの元素の電気陰性度である。この値はⅢ-V化合物半導体InSbのイオン性と同程度である。

CdSbにおいて次に近接している結合は、第2.26図において点線で示され、結合4および5の長さは

4. Cd - Sb 2.90 Å

5. Cd - Cd 2.99 Å

である。これらの四つの結合の間の角は第2.27図に示すように98°から142°の値をとる。

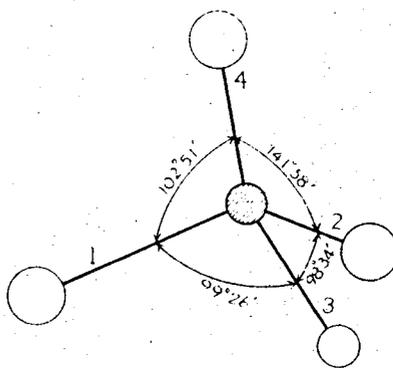
CdおよびSbの正四面体構造における共有結合半径は、それぞれ1.48 Å,

1.36 Åである。これらの値を加えると2.84 Åとなる。CdSbにおいてCd-Sb結合1, 2はこの和よりも短かく、結合4はより長い。

共有結合半径の和よりも短い結合が存在することは、結合にイオン性が加わった

ことにより結合が強くなったことを示している。Cd - Sb間距離が2.90 Åの結合は弱い結合であると考えられる。

SbとSbが一重の共有結合で結ばれる場合はSb - Sbの原子間距離は2.82 Åとなる。この値はCdSbにおけるSb - Sb結合の値とほぼ一致している。CdとCdが共有結合で結ばれる場合、その原子間距離は2.96 Å



第2.27図 結合の角

となる。CdSbにおけるCd-Cdの原子間距離は 2.99 \AA であって共有結合の場合に比べてわずかに長い。したがってCdSbにおけるCd-Cd結合はCd-Sb結合およびSb-Sb結合よりも弱いものと考えられる。

CdSbは(100)面に沿って劈開する。第2.26図a, bにおいて太い破線で示した部分は弱いCd-Sb結合があるだけである。(100)面に沿って結晶が劈開しやすいのは、この結合が容易に切れるためと考えられる。第2.26図bにおいて細い破線で示した部分はSb-Sb結合および弱い結合が存在する。(001)面に沿って結晶が劈開するのはこの部分の結合が切れやすいためと考えられる。(010)面に沿う方向には単位胞の長さの中に四つ以上のCd-Sb結合があるので結晶はこの面に沿って劈開しないものと考えられる。

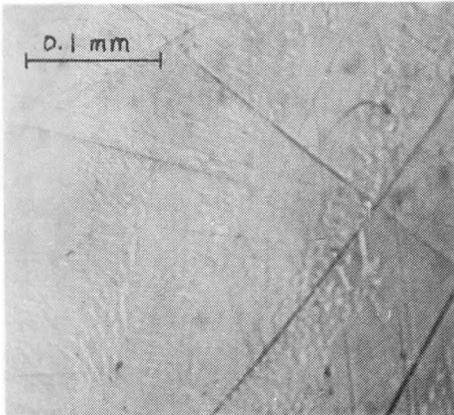
CdSbの結晶成長において、再溶融によつて単結晶が得られた。再溶融においては溶融から冷却する際に過冷却は生じない。CdSb結晶が液体になる場合、第2.26図の結晶構造の中で弱いCd-Sb結合(2.90 \AA)が 456°C でまず切れるものと考えられる。この場合Cd-Sb結合(2.81 \AA)およびSb-Sb結合は液相においても存在し、そのため冷却過程で過冷却が起こらないでCdSb結晶が成長するものと考えられる。液相においてCd-Sb結合が存在するかどうかは融点の上下の温度での導電率の変化から推定できる。

2.5 結晶の研磨面の観察

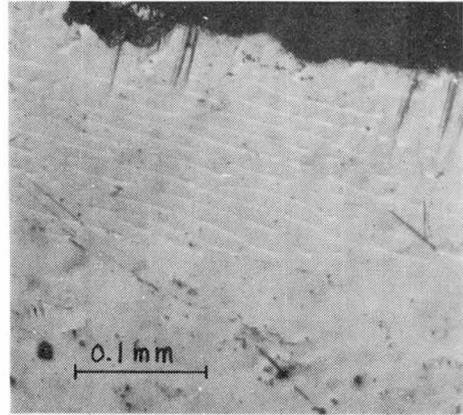
2.5.1 析出物の検出

CdとSbを1:1に秤量し溶融して固めたときに化合物が形成されると同時に、CdとSbの片方あるいは両方の元素が析出する場合が考えられる。本研究ではCdSb結晶を研磨粉を用いて鏡面研磨することによつて析出物を検出した。

第2.28図は、CdおよびSbを1:1に秤量し溶融して固めた結晶の顕微



第2.28図 結晶₁₆2の研磨面

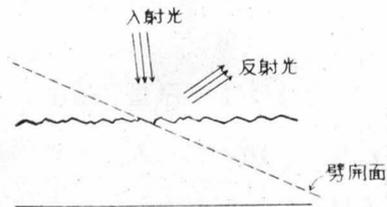


第2.29図 結晶₁₆8の研磨面

鏡写真である。図において結晶母体に比べて白い部分は析出物と考えられる。第2.29図は一度溶融して固めたのち焼鈍は行わずに帯溶融を一に行つた結晶の研磨面である。結晶の表面に近い領域で白く光っている部分が析出物と考えられる。このような析出物は結晶製作の方法が確定していなかつた時期に作った結晶について観察された。本研究で製作した大部分の単結晶においては析出物は認められなかつた。しかしこれらの結晶においても成長の終端で析出物が観察される場合があつた。

2.5.2 粗い研磨面からの反射による(100)面の方向の判定

結晶を# 400～# 800
程度の粗い研磨粉によって
研磨すると試料の表面で劈
開面が第2.30図に示すよう
に並ぶ。光を適当な方向か
ら当て、反射光の方向を調
べると劈開面の傾きが求ま
る。もしある角度で結晶全



第2.30図 粗い面における光の反射

体から同時に光が反射すれば結晶全体が単結晶であると判定することができる。

この方法によって劈開面の結晶表面との傾きがわかるため、その方向に結晶を劈開して(100)面を出すことができる。

2.6 表面の化学処理

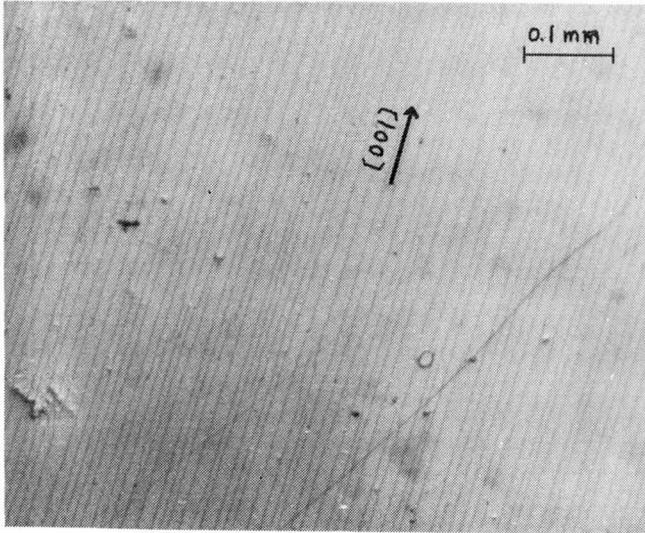
結晶表面の化学処理は次の目的で行った。

- i) 結晶組織を調べるため 多くの合金において相の研究に用いられている。この方法によって化学的組成の異なる相，結晶粒界などを検出することができる。
- ii) 転位などの格子欠陥を検出するため 格子欠陥（転位，点欠陥，積層欠損，小角結晶粒界など）は，結晶の微視的な不完全性であり，この密度が結晶の完全性を表わす尺度として用いられる。
- iii) 鏡面状の清浄な面を得るため（化学研磨） 機械的な研磨によって得た面の近傍の結晶構造は乱れているため，乱れの少ない結晶表面を得るためには化学的な研磨を行うことが必要である。

CdSb の表面の化学処理に関する報告はきわめて少ない。Hrubý-Kašpar は、³¹⁾ 腐蝕液 HF : H₂O : グリセリン = 4 : 6 : 6 が化学研磨に適することを報告した。

本研究では，従来の半導体の化学処理に関する多くの研究の成果を参考にして CdSb の腐蝕を試みた。CP-4，HF を含む液，H₂O₂ を含む液の多くは表面を黒化するのみで，表面は研磨されなかった。HNO₃ と HCl の混液を脱イオン水で薄めた液を用いた場合，次のような腐蝕像を得た。

- i) HNO₃ : HCl = 1 : 1 の液（原液）を作成後，約 2 時間放置したのち原液 1 に対して水 1 を加えた液で劈開面を処理した。液温 20℃ において約 2 分間処理を行うと，劈開面に第 2.31 図に示す平行線状の腐蝕像を見出した。この平行線状の腐蝕像を“腐蝕の線”と呼び，腐蝕の線

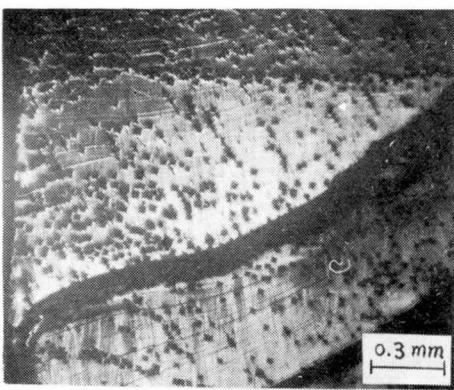


第 2. 31 図 平行線状の腐蝕像

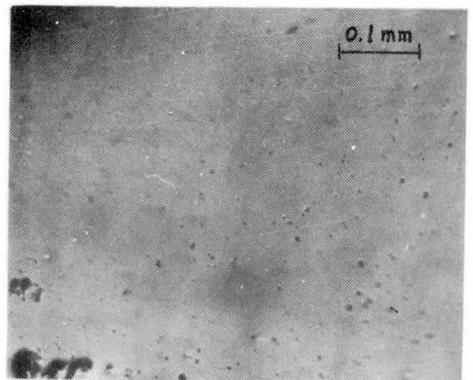
を出すための腐蝕液を“L液”と呼ぶ。化学腐蝕によって結晶の格子欠陥を検出する研究は数多くなされているが、第 2. 31 図に示したような腐蝕像はめずらしい。次節ではこの像が現われ

る条件，情況，結晶構造との関連について調べた結果を述べ，像が現われる原因を考察する。

ii) 上に記した原液を1カ月余り放置したのち，原液2に対して水1を加え劈開面(100)面を室温で約2分間腐蝕した。この処理によって第 2. 32 図に示す腐蝕像を見出した。図に示される黒点は転位に対応するものと考えられる。この詳細については第 8 節に述べる。



第 2. 32 図 エッチピット



第 2. 33 図 化学研磨した面

iii) Hrubyによって示された液を用いて化学研磨を行い、第2.33図に示す光沢のある面を得た。この液（今後“P液”と呼ぶ）による研磨速度は10分間で約100 μ である。

2.7 平行線状の腐蝕像

2.7.1 腐蝕液の組成と腐蝕の線が現われる条件

腐蝕に用いられるHNO₃-HCl混液（原液）は作成後時間とともに変質するので、第2.9表に示すように、この時間および原液と水との比を変えて腐蝕の線が現われる状況を観察した。第2.9表において腐蝕の線が現われた場合は有、現われなかった場合は無と記す。

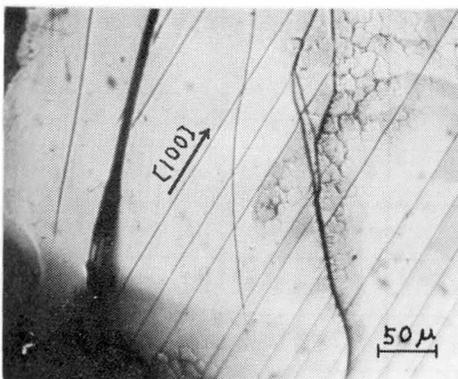
第2.9表 腐蝕の線の現われる条件

原液作成後の時間	H ₂ O：原液	腐蝕の線	備 考
5 分	2 : 1	無	
15 "	1 : 1	無	5分間処理
64 "	5 : 3	無	
80 "	4 : 3	有	部分的
145 "	5 : 3	無	
150 "	4 : 3	有	部分的
3 時間	1 : 1	有	全面に出る
10 "	2 : 3	有	表面やや黒化
21 "	1 : 1	有	表面黒化，太い線
21 "	2 : 1	有	やや黒化，太い線
27 "	2 : 1	有	きれいに出る
29 "	2 : 1	有	超音波をかける，黒化
51 "	2 : 1	有	黒 化

- i) 作成直後の原液を用いたときは、その組成如何にかかわらず結晶表面はほとんど変化しない。平行線状の腐蝕像を得るためには、原液を室温で約2時間放置することが必要である。
- ii) 腐蝕の線を得るための原液と水との混合比は2～5時間の間は1：1、原液作成後長時間（5時間以上）経過した場合は1：2程度が適当である。一般に水の量が多過ぎると像は現われず、原液の量が多いと表面が黒化する。
- iii) 原液作成後の時間が長いほど、処理によって結晶表面は黒化する。黒化の原因は処理によって生成された金属の酸化物が腐蝕液によく溶けずに、表面に付着するためと考えられる。この黒化した部分は布あるいは紙でこすって機械的に取除くことができる。ただしその際表面に小さい傷が入るので、表面を観察する場合に腐蝕像と混同しないよう注意しなければならない。

2.7.2 結晶面の違いによる腐蝕の線の現われ方

劈開面に現われる腐蝕の線に平行、および線に垂直な方向に長い試料を切り出し、X線振動写真法によって試料の長さ方向の格子面の間隔を測定した。その結果、腐蝕の線の方向が結晶の〔001〕方向、線に垂直な方向



第2.34図 (001)面における腐蝕の線

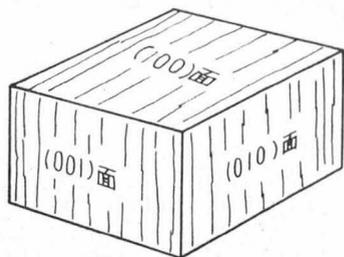


第2.35図 (010)面における腐蝕の線

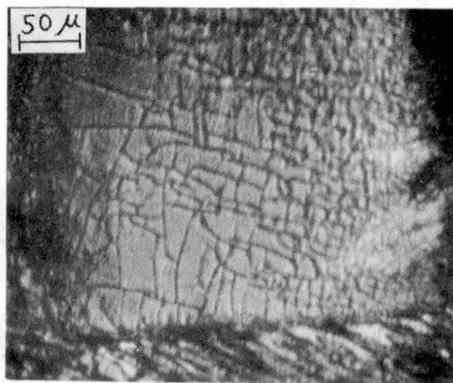
が〔100〕方向であることが明らかになった。

結晶を、(001)面、および(010)面に沿って割り、L液で腐蝕を行った。(001)面に沿って割った結晶の表面は第2.23図に示したように平坦であり、腐蝕像は第2.34図に示すように線状に現われ、その方向は、

〔100〕方向である。(010)面に沿って割った結晶の表面は凹凸がはげしいが、腐蝕像は第2.35図に示すように線状になり、線の方向は〔100〕方向である。(100)、(010)、(001)面について結晶面と腐蝕の線の方向との関係を図式的に描くと、第2.36図のようになる。



第2.36図 三つの面における腐蝕の線の方向



第2.37図 (100)面と(010)面の
中間の面における腐蝕像

結晶面がこれら三つの面に対して傾いている場合の腐蝕像を調べた。結晶を(001)面と(010)面の中間の面、 $(0\ m\ n)$ 、にアランダム粉によって研磨し、あらされた面をP液で化学研磨したのちL液で腐蝕した場合〔100〕方向の腐蝕の線が観察された。(100)面と(001)面の中間の面、 $(m\ 0\ n)$ 、を同じ方法で処理した場合、腐蝕の線は(100)面に現われる線と(001)面に現われる線とが連続する方向に現われる。(100)面と(010)面の中間の面、 $(m\ n\ 0)$ 、では腐蝕像は、第2.37図に示すように線状であるが、その方向は一定方向を向いていない。これは(100)面と(010)面の中間の面ではそれぞれ〔001〕方向と〔100〕方向を向こ

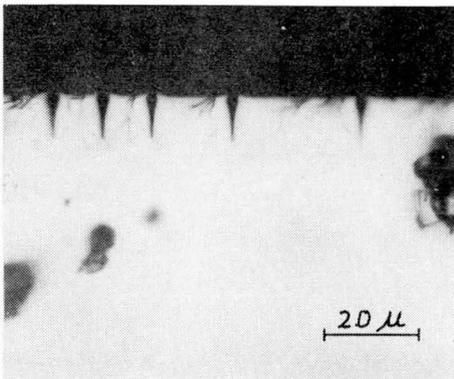
うとする傾向が重なるため複雑な像となるものと考えられる。

2.7.3 腐蝕の線の特徴

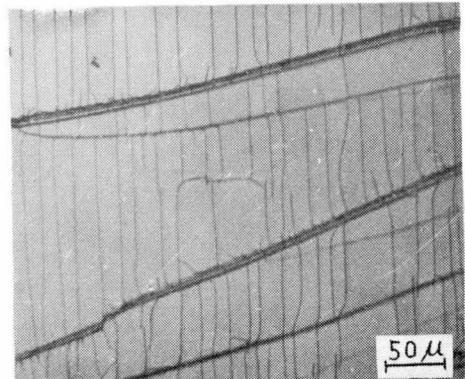
劈開面をL液で腐蝕した場合に現われる線状の腐蝕像について、詳しい観察結果を述べる。

i) 断面の観察

腐蝕の線が現われた結晶を線の方角に対して垂直に割り、その断面を観察することによつて、腐蝕の線の部分が結晶表面から凹んでいることが確かめられた。第2.38図においてくぼみは面にほぼ垂直に入っておりその深さは約 10μ であり、かなり深い。この深さおよび一本の線の中は腐蝕時間を長くすると大きくなる。



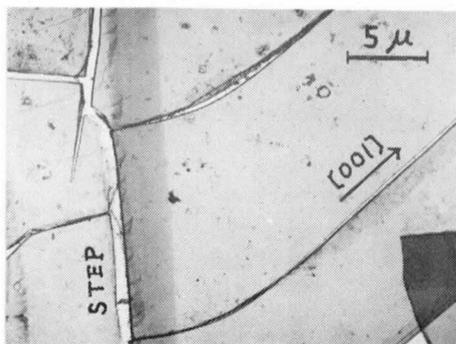
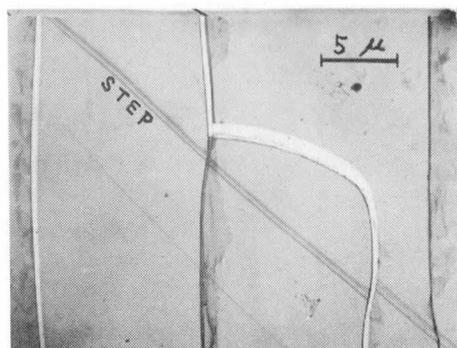
第2.38図 腐蝕の線の断面



第2.39図 劈開のステップと腐蝕の線の関係

ii) 腐蝕の線と劈開のステップとの関係

結晶を劈開するとき、表面に劈開のステップが形成される。このステップは劈開するときの力の加わり方によって方向や数が変わる。腐蝕の線は、第2.39図に示されるように大きいステップのところで止まったり、曲がったりする。しかしかすかに見えるステップでは腐蝕の線は止まらないで続いている場合が多い。カーボンレプリカ法によつて撮った



(a)

(b)

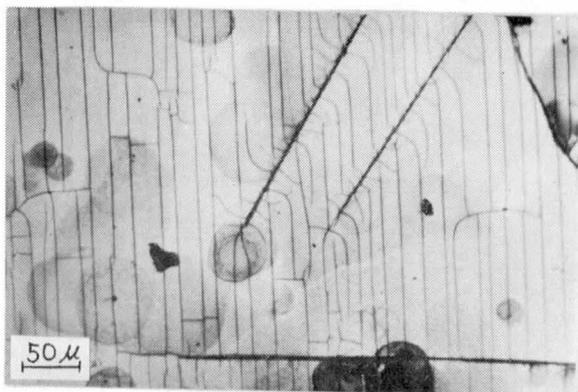
第 2.40 図 腐蝕の線の電子顕微鏡写真

電子顕微鏡写真を第 2.40 図に示すが、腐蝕の線は劈開のステップ (図 a) を越えて進み、大きいステップのところ (図 b) で止まっている。

iii) 腐蝕の線の長さ、および間隔

腐蝕の線は、ステップや表面の傷などが無い場合長くなり、1 mm 程度にもなる。

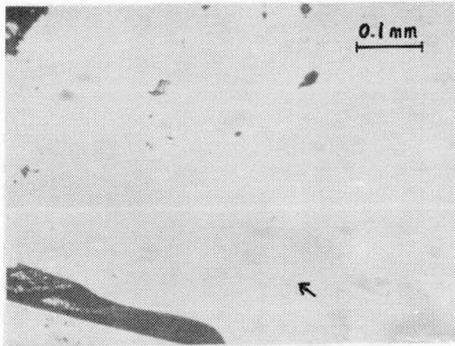
線と線との間隔は第 2.39 図、第 2.40 図などにみられるように平均約 10 μm である。劈開のステップ、表面の傷の部分では第 2.41 図に示すように、さらに狭い間隔の線が見られるが、これらは結晶表面に伸びないで止まってしまう。



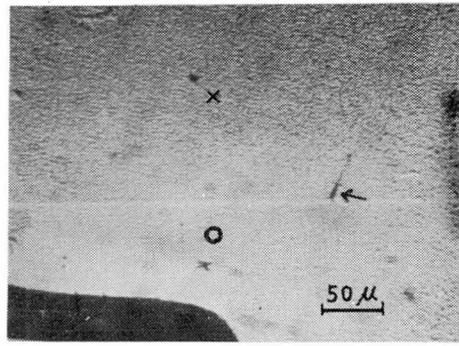
第 2.41 図 間隔の狭い腐蝕の線

iv) 腐蝕の線の成長過程

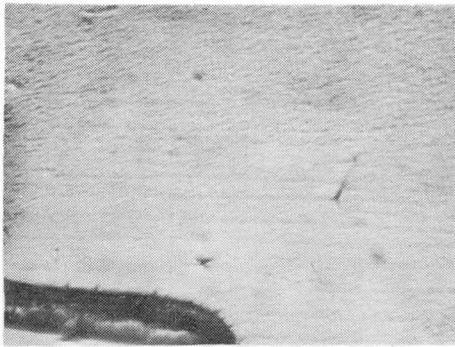
腐蝕の線が形成される過程を知るため、顕微鏡の下で腐蝕を行い、過



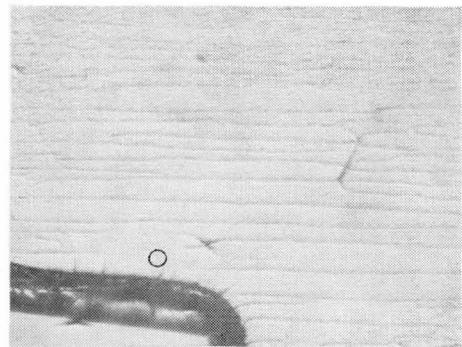
(a) 腐 蝕 前



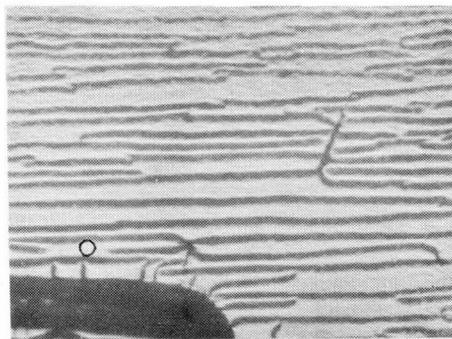
(b) 腐蝕液投入，腐蝕の線は見えない



(c) 腐蝕の線が現われる



(d) 腐蝕の線がはっきりする



(e) 腐蝕の線が太くなる

第 2.42 図 腐蝕の線が形成される過程.

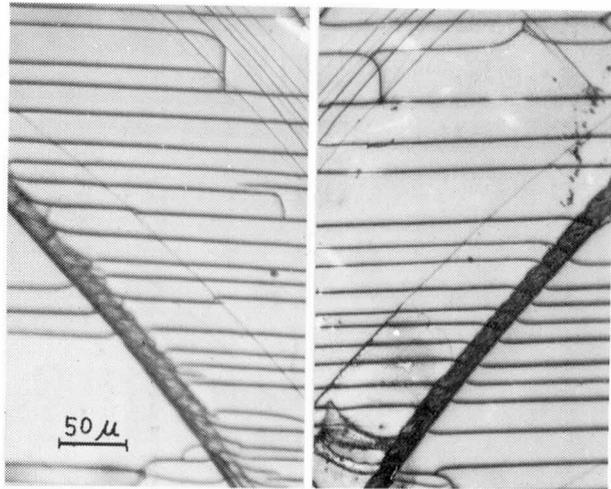
程を直接観察した。第 2.42 図に観察結果を示す。

図(a)は腐蝕前の劈開面である。L液投入後しばらく(数秒~10数秒)すると図(b)に示されるように表面がおかされてくるのがわかる。矢印で示す像は劈開面(図(a))には認められなかったものである。数10秒経過すると図(c)に示されるように、結晶面にかすかに線状の像が現われる。この像はしだいに明瞭になって図(d)に示されるように腐蝕の線となる。さらに腐蝕を続けても腐蝕の線は増えず、線の巾が太くなる(図(e))。図(d)(e)における○印の部分では線が反対方向から伸びてくるのがわかる。これらの線は最後につながる場合もあり、つながらない場合もある。つながらない場合でも隣りあう線との間隔が狭いと伸びることができない。

V) 対の面の腐蝕像

結晶を劈開した場合に、互いに向かい合わせにある面を対の面と呼ぶ。

対の面の腐蝕像を第 2.43 図に示す。図において平行な腐蝕の線に対して斜めに走る線は劈開のステップであり、両面で対称になっている。

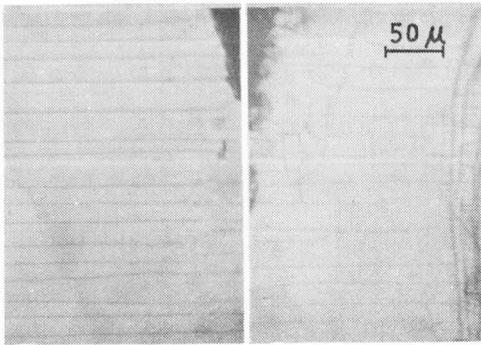


第 2.43 図 対の面の腐蝕像

両面の腐蝕

の線の間には、明らかにその位置に 1 対 1 の対応関係はない。

VI) 試料の表と裏の面の腐蝕像

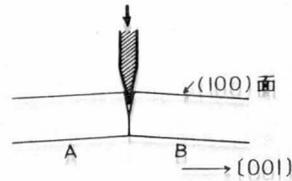


第2.44図 表と裏の面の腐蝕像

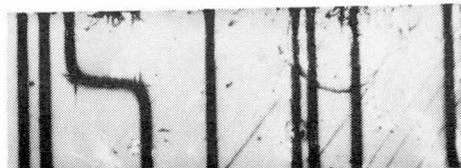
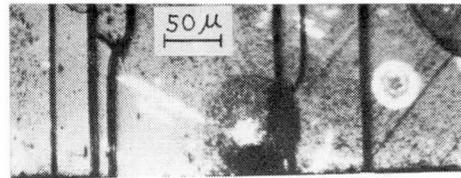
一枚の試料の表の面と裏の面の腐蝕像を第2.44図に示す。この場合二つの面を得るために2度劈開を行うため、ステップの位置および形が異なる。両面に腐蝕の線が現われるが現われ方は大きく異なっている。

vii) 試料を第2.45図(a)のように(001)面に沿って二つに割り、両方の試料の腐蝕像を観察した。劈開のステップが連続するようにして比較した

二つの試料の腐蝕像は第2.45図(b)図に示すように腐蝕の線の位置は一致しない。試料Aについて(100)面と(001)面の腐蝕像を同時に観察したところ、第2.46図に示すように両方の面に現われる腐蝕の線が連続していることを見出した。



(a) 結晶を(001)面に沿って割る

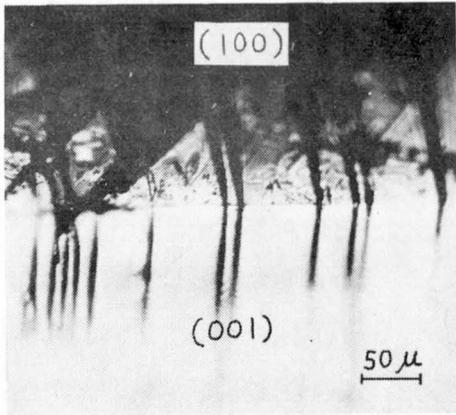


(b)

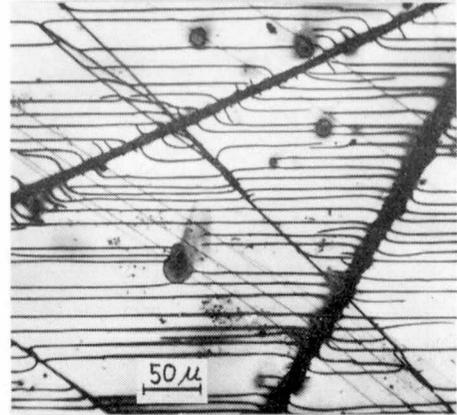
腐蝕の線はつながらない

viii) 表面につけた傷の影響
劈開面に軽く線状の傷をつけ腐蝕した場合の腐蝕像は第2.47図に示されるように傷によって著し

第2.45図 腐蝕の線の連続性



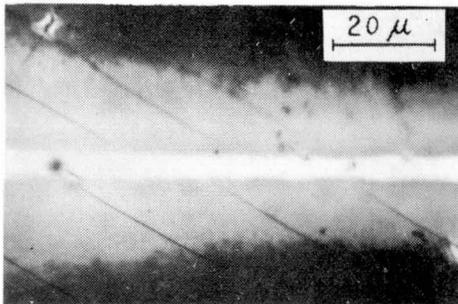
第2.46図 (100)面と(001)面の腐蝕像



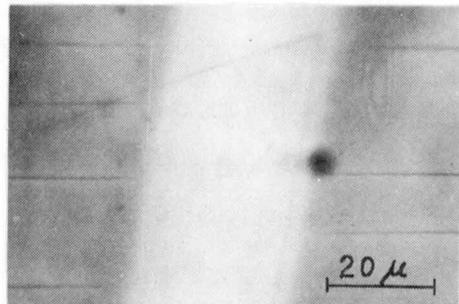
第2.47図 傷をつけた面の腐蝕像

く影響される。傷の両側の腐蝕の線の位置は一致しない。

ix) 腐蝕の線が特定の位置に現われる必然性を調べるために、劈開面に、酸におかされない細い被膜をつくり腐蝕を行った。被膜としてはグリプタールを用い、最も細かい場合、巾が 10μ 以下の被膜を得た。グリプタールで覆った部分は酸に侵されないので、第2.48図に示すように帯状の白



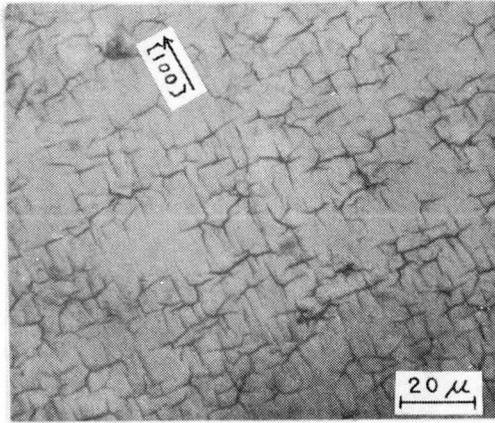
第2.48図 腐蝕の線の連続性



第2.49図 腐蝕の線の連続性

い部分が残る。腐蝕の線はこの帯の両側に現われるが、同じ場所には現われない。腐蝕の線が第2.49図に示すように、近い位置に現われる場合もあるが正確には一致していない。

x) 研磨面の腐蝕像

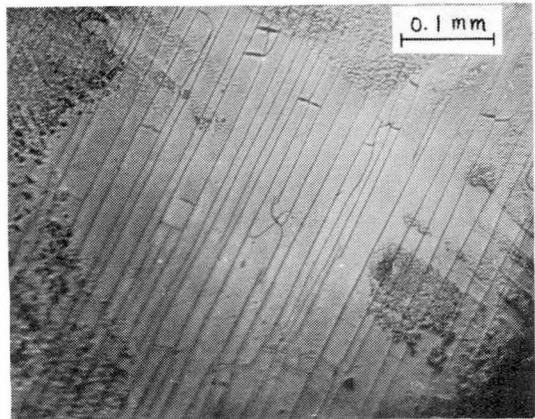


第 2.50 図 研磨した面の腐蝕像

で #1600 のアランダム粉による研磨の影響が残っている場合は線の方向は完全に不規則になる。

XI) 化学研磨した面の腐蝕像

劈開面を # 1600 の研磨粉であらくしたのち、P 液で数 10 μ 化学研磨を行うと、光沢のある面が得られる。この面を L 液で腐蝕すると、第 2.51 図に示すように、劈開面を腐蝕した場合と同様の腐蝕の像が現われる。(X) に述べたように、表面をあらすことによつて、劈開面の構造は乱されるがさらに P 液による研磨を行うことによつてあらされた面が除かれるものと考えられる。



第 2.51 図 化学研磨した面の腐蝕像

2.7.4 腐蝕の像の成因

結晶の表面に線状の像が現われる原因としては、1) すべり、2) 劈開のステップ、3) 双晶、4) 積層欠陥、5) 転位などが考えられる。

すべりに関して多くの研究がなされているが、多くの場合、結晶に外部から歪みを与えずべりを導入している。CdSb を劈開した際に試料には強い力が加わりこれが何処かに吸収されることが必要である。劈開のステップはこの際に形成される。劈開において結晶表面にすべりが導入され、これが腐蝕の像の原因となるならば、結晶表面に細い被膜を張って腐蝕した場合に両側の面に現われる腐蝕の線の位置が一致しなければならない。これは観察結果に反する。研磨面に現われる腐蝕像は劈開面のそれと著しく異なり、したがって、劈開面の構造は研磨によって乱されるものと考えられる。研磨面を化学研磨した面に現われる腐蝕像が劈開面のそれと同様に平行線状であることから、腐蝕の線は劈開のときに導入されたものではないと云うことが出来る。

結晶を劈開するとき形成されるステップには光学顕微鏡でも観察されるステップと、単位胞の長さ程度のステップとがある。前者は結晶を劈開した場合に最初に破壊される部分から放射状に伸びる。腐蝕の線は劈開のステップの部分で、場合によっては止まり、場合によっては曲がるが、ステップから離れると〔001〕方向に向くので、劈開のステップとは異種のものと考えられる。微視的な劈開のステップは Bassett によって NaCl について報告されているように結晶の特定の方向を向き、その高さは数 Å 程度である。³²⁾ CdSb に観察された腐蝕の線は第 2.39 図に示したように、光学顕微鏡で観察できる程度の劈開のステップを越えて進む場合が多い。化学研磨を行った面を L 液で腐蝕した場合にも腐蝕の線は現われる。これらの事実から腐蝕の線が微視的な劈開のステップを表わすとは考えられない。

双晶および積層欠陥は結晶成長時に形成される。これらが腐蝕の線の原

因であれば、結晶表面に軽く入れた傷あるいは表面につけた細い被膜の両側で腐蝕の線の現われる位置が一致するはずである。これは前項の(viii)(ix)の結果と異なる。このように、腐蝕する前から、その部分に何らかの線状の格子欠陥があつてそれが腐蝕によつて現われるという機構は否定される。

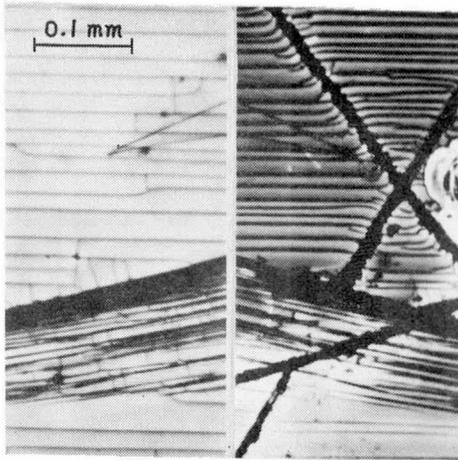
転位は線状の格子欠陥である。転位が面に垂直あるいは一定の角度をもつて面に出ている場合は適当な腐蝕によつてエッチピットが観察される。このような転位が列をなして存在する場合(小角粒界)、一つ一つの転位が区別されずに線となつて現われる。この場合にも細い被覆の両側で線が一致しないことは説明出来ない。転位の場合には対の面で同様の像が得られるはずであるが、腐蝕の線は対の面で異なっている。これらの事実から転位列の説も否定される。

結晶表面に細い被覆をつくつて腐蝕した場合にその両側で腐蝕の線が一致しないことから、腐蝕の線の原因は線となつた場所全体にあるのではなく、表面の一部がまず腐蝕され、それが線状に発達するものと考えられる。最初に腐蝕される場所は、結晶構造に歪みがあつて腐蝕液におかされやすい部分、すなわち劈開のステップ、転位などの格子欠陥、表面につけた傷などであると考えられる。これらの場所がまずおかされると腐蝕作用が活撥になつて〔001〕方向に進むものと考えられる。腐蝕が進行する過程を観察した場合、腐蝕液を加えると、第2.42図(b)に示したように、まず表面全体がおかされると同時に×、∨、○印で示した部分が強くおかされている。この間に光学顕微鏡では観察されない程度の細い腐蝕の線が〔001〕方向に伸び、この線が太くなつてはじめて図(c)のように線状の腐蝕像が観察されるものと考えられる。図(d)(e)で○印で示される部分は、明らかに腐蝕像が、〔001〕方向に伸びており、この推測を裏付けている。

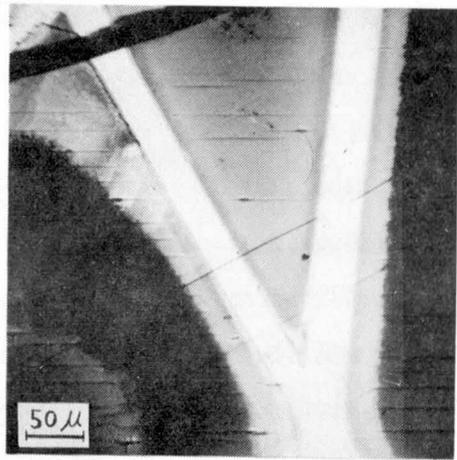
CdSbは2.4.2で述べたように、腐蝕の線に垂直な面で劈開し、線に沿つた面では割りにくい。劈開のステップの近傍あるいは研磨した面の腐蝕像において腐蝕の線に〔010〕方向の成分が多いのは(100)面において

[010]方向に結晶の歪みが入りやすいためと考えられる。

腐蝕が結晶全面に行われずに特定の線に沿って行われ、その線の深さは線の間隔と同程度にまでなることは奇妙な現象である。線が例えば数 μ 程度に近接している場合に伸びることができないことから腐蝕液の作用が10 μ 程度の広がりをもっていてそれより近い部分で他の腐蝕の線があると相互作用が生じて二つの線の進行が止まるか、一本の線になってしまうものと考えられる。



第2.52図 傷を入れた面と入れない面の腐蝕の線の密度の差 (対の面)



第2.53図 細い被覆の間の腐蝕像

腐蝕が始まる部分は先にも述べたように劈開のステップ、表面につけた傷、転位、その他の結晶の歪んだ部分であると考えられる。表面に傷をつけた場合と、傷を入れない場合とで第2.52図に示すように腐蝕の線の密度が著しく異なる。傷の部分では結晶の歪みが大きく、劈開の線が曲がっているのが観察される。これを利用して劈開の線を観察することによって結晶表面での歪みの加わり方を調べることができる。第2.53図は劈開面に細い被覆を2本つけて腐蝕した場合であるが、被覆の間に狭まれる部分の腐蝕の像の密度は小さい。これは2本の線で囲まれた部分では腐蝕が始まる原因が少ないためと考えられる。第2.53図では被覆間の部分を劈開のステ

ツブが通っているが、腐蝕の線は現われていない。図において被覆に狭まれた部分にある腐蝕の線の中央部に特に黒い部分がみられるが、これがエッチピットで、ここから腐蝕が始まり両側に伸びたものと考えられる。

2.8. エッチピットの観察

エッチピットは結晶の転位に1対1に対応する場合が多く、結晶の完全性を判定する有力な手段となっている。CdSbのエッチピットに関する報告はないが、本研究では下記の方法を用いてエッチピットの観察を行った。

HCl : HNO₃ = 1 : 1 の原液を1カ月余り放置したのち、原液と脱イオン水を約2 : 1に混

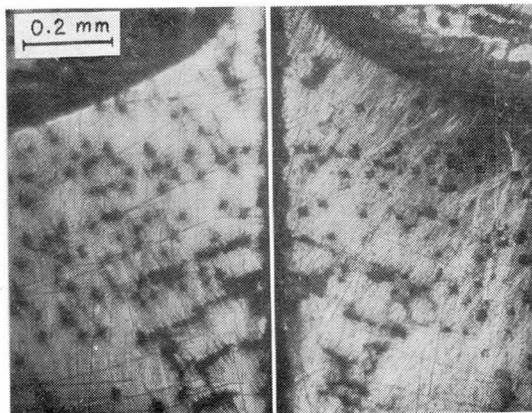
合し、劈開面を約2分間腐蝕した。

対の面に現われた腐蝕像を第2.54図

に示す。図の上部に斜めに走る線が

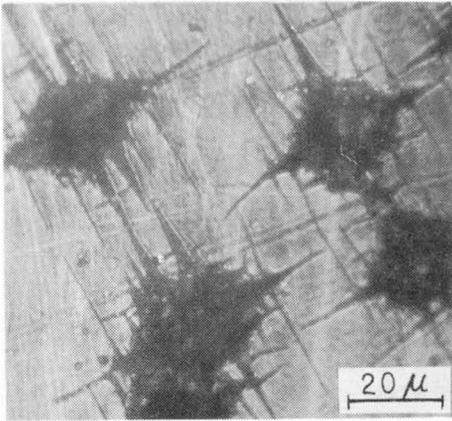
劈開のステップであり、両面で対称

の位置にある。腐

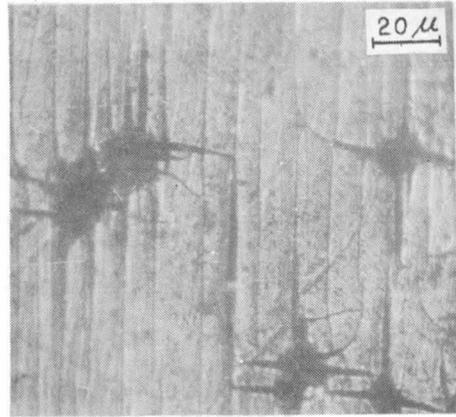


第 2.54 図 対の面のエッチピット

蝕によつて対の面に多数の点状の像が現われたが、これらの点は両方の面に対称にちょうど対応する位置に現われており、劈開前から結晶中に存在している転位に対応するエッチピットであると考えられる。この結晶は Te を添加した結晶 No. 40 である。エッチピットの分布は結晶中で必ずしも一様でなく劈開のステップの部分にかたまつて現われている。比較的一様に分布している部分から求めた転位密度は約 $4 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ である。一つ一つのエッチピットの形は第2.55図に示されるように四角形状をしており、ここから [001] 方向および [010] 方向に前節で述べた線状の腐蝕像が伸びている。



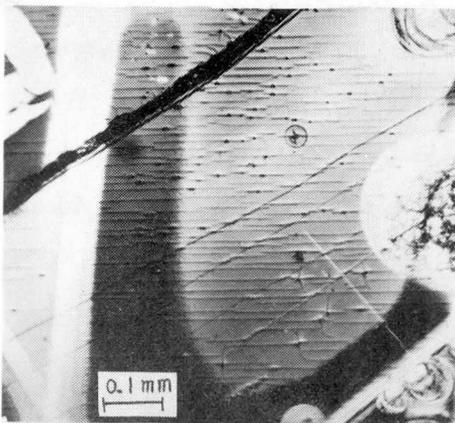
第2.55図 エッチピットの形



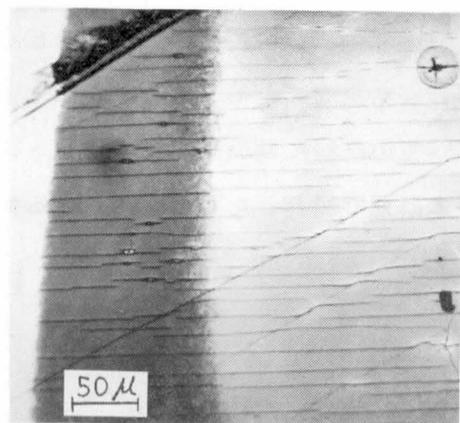
第2.56図 エッチピットと腐蝕の線

不純物を添加しないで製作した結晶 No. 83 の (100) 面で観察されたエッチピットを第2.56図に示す。この図ではエッチピットとともに腐蝕の線が観察される。エッチピットの分布にはむらがあり、劈開のステップなどに局在している。図から求めた転位密度は約 $1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ である。この濃度は GaAs について報告されている密度 $4 \times 10^3 \text{cm}^{-2} \sim 3 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ と同程度である。³³⁾

$\text{HNO}_3\text{-HCl}$ 原液を作成後数時間放置したのち劈開面を腐蝕した場合にも

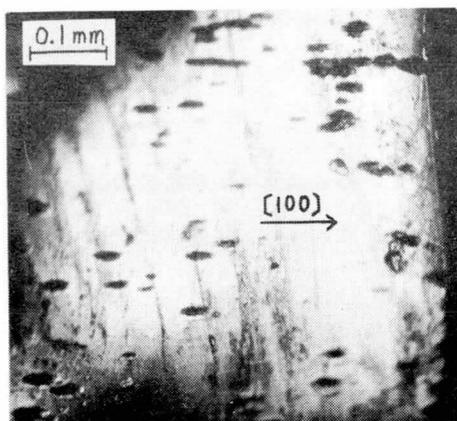


第2.57図 低倍率で観察した腐蝕像



第2.58図 倍率を上げて観察した腐蝕像

第2.57図に示すようなエッチピットと考えられる腐蝕像を得た。結晶面を低倍率の光学顕微鏡で観察すると図のように黒い点のはつきり観察されるが、同じ部分を倍率を上げて観察すると、第2.58図に示されるように、はつきりしたエッチピットは観察されない。これは第2.57図に示した黒い点の部分が表面に比べてわずかにくぼんでいる程度のものであるためと考えられる。しかしこのようなくぼみが形成されることは表面のその部分が歪んでいることを示しており転位に対応するものと考えられる。この場合の密度は約 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ である。(100)面に垂直な面を化学研磨によって約0.5mmの厚さだけ除いたのち、L液で腐蝕を行った。腐蝕液は HNO_3 - HCl の原液を作成後数時間放置したのち、原液と水を1:1に混ぜたもので、腐蝕時間は2分間である。(100)面には劈開面を腐蝕した場合に現われる腐蝕の線と同様の腐蝕像が観察された。(100)面に垂直な面では第2.59図に示すようなエッチピットが観察された。エッチピットは楕円形に近くその長軸の方向が[100]方向と一致する。エッチピットの密度は約 $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ である。



第2.59図 (100)面に垂直な面でのエッチピット

以上4個の試料についてエッチピットの観察結果をまとめて第2.10表に示す。

すべての試料においてエッチピットの密度は $1 \sim 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であり、これが本研究で製作した CdSb における転位密度を表わすものと考えられる。

第 2.10 表 CdSb で観測されたエッチピット

結晶番号	結晶面	腐蝕条件	エッチピット密度 (cm^{-2})
No 40	(100)	原液長期間放置	$\sim 4 \times 10^4$
No 83	(100)	原液長期間放置	$\sim 1 \times 10^4$
No 50	(100)	原液作成後数時間	$\sim 5 \times 10^4$
No 69	(100)に垂直	化学研磨ののち腐蝕	$\sim 3 \times 10^4$
GaAs ³³⁾	(111)	$HNO_3 + 2H_2O$	$0.4 \sim 3 \times 10^4$

第 3 章 CdSb の電氣的性質

3.1 序

CdSb の電氣的性質は、最初 Justi-Lautz によつて研究され、半導体的であることが明かにされた。⁶⁾ p 型の単結晶について、異方性を考慮した電氣的性質の測定は Андроник-Кот によつて行われた。⁹⁾ 彼等は結晶の劈開面に垂直な方向および劈開面内で互いに直角な二つの方向について Hall 効果を測定し、Hall 移動度に異方性があることを示した。二つのインゴットについてそれぞれ 3 方向の測定が行われたが、各方向について求められた二つの Hall 移動度の値には大きな開きがある。その後、Ermanis-Miller によつて Hall 効果の測定が行われ、導電率の異方性が示された。¹⁴⁾ 彼等が用いた結晶は、正孔濃度が約 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ であり非常に大きい。このような結晶について求めた特性は価電子帯の上端におけるキャリアの振舞を反映しているとは考えられない。極低温における電氣的性質の測定は Андроник 等によつて行われた。¹⁰⁾ Hall 係数の温度による変化からアクセプタ準位は価電子帯の上端から 0.005 ~ 0.006 eV のところにあることが明かにされた。彼等は 4.2°K において 1 Kgauss から 5 Kgauss の磁界で、磁束密度の増加とともに Hall 係数および磁気抵抗係数が減少することを見出した。Ag を添加した p-CdSb から切り出した (010) 方向の試料について、正孔濃度による電氣的性質の変化が Hrubý-Štourač によつて測定された。²²⁾ その結果、Hall 移動度は正孔濃度 $p > 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の場合に著しく小さくなることが明かにされた。磁気抵抗効果の測定は Андроник 等¹⁰⁾ および Frei 等²⁴⁾ によつて行われた。これらの研究では横効果の 2, 3 の係数についてのみ測定が行われた。磁気抵抗縦効果についての報告および横効果のすべての成分について測定した報告はない。n 型単結晶の電氣的性質については Šmirous 等によつて (001) 方向の Hall 効果が測定された。²⁹⁾ In を

含む n-CdSb の熱起電力の測定によって電子の有効質量 $m_e = 0.49 m_0$ が求められた。この報告では Hall 移動の大きさおよび異方性については述べていない。Гусев-Ракин は n-CdSb の Hall 効果および熱電的性質の測定を行った。¹¹⁾しかしこの報告では測定した試料の方位が示されていない。

CdSb はその結晶構造あるいは劈開性にみられるように異方性が大きい結晶であるので、その物理的性質は単結晶について、試料の方向を明かにして測定しなければ意味が少い。先に示したように CdSb の Hall 効果および熱電的性質については従来多くの研究がなされているが、試料の方位を定め、異方性を明かにした報告は少い。

CdSb は斜方晶系に属するので、結晶の三つの主軸方向の特性は等価でない。そのため導電率テンソル σ_{ij} , σ_{ijk} , σ_{ijkl} (詳しくは第 2 節参照) の独立な成分の数は第 3.1 表に示すように立方晶系の結晶に比べて多い。したがってこのような物質の導電現象を明かにすることによって、結晶の結合と物理的性質の関連を検討することが出来、また立方晶系の結晶とは質的に異なる現象が見出される可能性がある。他方、結晶の対称性が低く、異方性が著しいので、理論的にも実験的にも導電機構を解明することはより困難である。

CdSb は第 2 章に述べたように比較的純度の高い結晶が得られるので、異方的な結晶の導電現象を明らかにするのに適している。本研究では CdSb の電氣的性質に関して以下に示す点に注目して測定を行った。

1) p-CdSb の Hall 効果に関しては多くの報告があるが、Hall 移動度

第 3.1 表 導電率テンソルの独立な成分の数

	σ_{ij}	σ_{ijk}	σ_{ijkl}
斜方晶系	3	3	12
立方晶系	1	1	3

の大きさ，異方性，Hall 係数の異方性などが明かにされたとは云えないので，これらを明かにすること。

- 2) Hall 移動度の温度依存性から正孔の散乱機構を検討すること。
- 3) 磁気抵抗効果の測定を行い，とくに縦効果の大きさを明らかにして，可能な価電子帯の構造を推定すること。
- 4) Hall 係数および磁気抵抗係数の磁界依存性を測定し，価電子帯の構造に関する知識を得ること。
- 5) n-CdSb について Hall 移動度の大きさおよび異方性を明かにすること。
- 6) n-CdSb から求めた Hall 移動度を用いて p-CdSb の真性領域における Hall 係数の異方性を検討すること。
- 7) 磁気抵抗効果を測定し，伝導帯の構造に関する知識を得ること。
- 8) p-および n-CdSb を高温 ($> 200^{\circ}\text{C}$) まで測定すると，特性が非可逆的に変化し，室温における抵抗率が減少するが，この機構を明らかにすること。
- 9) Ga および Te を添加した n-CdSb は低温 ($< 200^{\circ}\text{K}$) で抵抗率および Hall 係数が著しく増加するが，この特性から，これらの不純物によるドナー準位を求めること。
- 10) Te を添加した n-CdSb について， $77^{\circ}\text{K} \sim 300^{\circ}\text{K}$ の温度範囲で測定を繰り返し行った場合，特性が非可逆的に変化することを見出した。第 2 回目の測定では Hall 係数の符号が 200°K 付近で反転し，低温側で正孔伝導に対応する正の値を示した。このような異常な特性についてその機構を検討すること。

3.2 異方的結晶における導電現象の理論

3.2.1 現象論

試料に加えた電界 E と電流密度 J の関係は導電率テンソル σ を用いて

$$\mathbf{J} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{E} \quad (3.1)$$

と表わせる。試料に磁界 H が加わっている場合、 $\boldsymbol{\sigma}$ を磁界について展開すると、

$$\begin{aligned} J_i &= \sigma_{ij}(\mathbf{H}) E_j \\ &= \sigma_{ij} E_j + \sigma_{ijk} E_j H_k + \sigma_{ijkl} E_j H_k H_l + \dots \end{aligned} \quad (3.2)$$

と書ける。ここに添字 i, j, k, l は結晶の主軸の方向を示し、 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 方向についてそれぞれ 1, 2, 3 を用いることにする。テンソル成分については可能なすべての和をとるものとする。式 (3.2) は磁界が弱い場合、右辺の第 3 項までをとって近似することが出来る。導電現象を抵抗率テンソル $\boldsymbol{\rho}$ を用いて表わすと、

$$E_i = \rho_{ij} J_j - \rho_{ijk} J_j H_k + \rho_{ijkl} J_j H_k H_l + \dots \quad (3.3)$$

と書ける。導電率テンソルと抵抗率テンソルの間には式 (3.2) (3.3) から導かれる一定の関係がある。式 (3.2) に示した導電率テンソルは Kohler-Onsager の関係

$$\sigma_{ij}(\mathbf{H}) = \sigma_{ji}(-\mathbf{H}) \quad (3.4)$$

を満たす。³⁴⁾ 式 (3.2) および (3.4) から導電率テンソルの間には

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{ij} &= \sigma_{ji} \\ \sigma_{ijk} &= -\sigma_{jik} \\ \sigma_{ijkl} &= \sigma_{jikl} = \sigma_{ijlk} = \sigma_{jilk} \end{aligned} \right\} \quad (3.5)$$

の関係式が成立つ。ただし σ_{ijkl} は H_k, H_l に関して対称であるものとする。同様の関係式は抵抗率テンソルについても成立つ。

斜方晶系に属する結晶の場合，結晶の三つの主軸は互いに直角であるが等価ではない。結晶の対称性を考慮すると独立な導電率テンソルの成分は

$$\left. \begin{aligned}
 \sigma_{ij} &: \sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33} \\
 \sigma_{ijk} &: J_{123} = -\sigma_{213} \\
 &\quad \sigma_{231} = -\sigma_{321} \\
 &\quad \sigma_{312} = -\sigma_{132} \\
 \sigma_{ijkl} &: \sigma_{1111}, \sigma_{2222}, \sigma_{3333} \\
 &\quad \sigma_{1122}, \sigma_{2233}, \sigma_{3311} \\
 &\quad \sigma_{1133}, \sigma_{2211}, \sigma_{3322} \\
 &\quad \sigma_{1212}, \sigma_{2323}, \sigma_{3131}
 \end{aligned} \right\} \quad (3.6)$$

となる。

試料を第 3.1 図(a)のように切り出した場合，測定される量は抵抗率 ρ_{ii} (あるいは導電率 σ_{ii})，Hall 係数 R_{ijk} ，および磁気抵抗係数 M_{ii}^{kk} であり，次のように定義される。

$$\rho_{ii} = \frac{1}{\sigma_{ii}} = \frac{E_i}{J_i} \quad (H=0) \quad (3.7)$$

$$R_{ijk} = \frac{E_j}{J_i H_k} \quad (3.8)$$

$$M_{ii}^{kk} = \frac{\Delta \rho_{ii}}{\rho_{ii} H_k^2} \quad (3.9)$$

ただし，

$$\Delta \rho_{ii} = \frac{E_i}{J_i} - \rho_{ii} \quad (3.10)$$

である。Hall 係数および磁気抵抗係数を導電率テンソルおよび抵抗率テンソルを用いて表わすと，磁界が弱く，磁界の 2 次の項は 1 次の項に比べ

て無視出来るほど小さいとすると、

$$R_{ijk} = \rho_{ijk} = \frac{\sigma_{ijk}}{\sigma_{ii}\sigma_{jj}} \quad (3.11)$$

$$M_{ii}^{ii} = \frac{\rho_{iiii}}{\rho_{ii}} = -\frac{\sigma_{iiii}}{\sigma_{ii}} \quad (3.12)$$

$$M_{ii}^{kk} = \frac{\rho_{iikk}}{\rho_{ii}} = -\left(\frac{\sigma_{iikk}}{\sigma_{ii}} + \frac{\sigma_{ijk}}{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}\right) \quad (3.13)$$

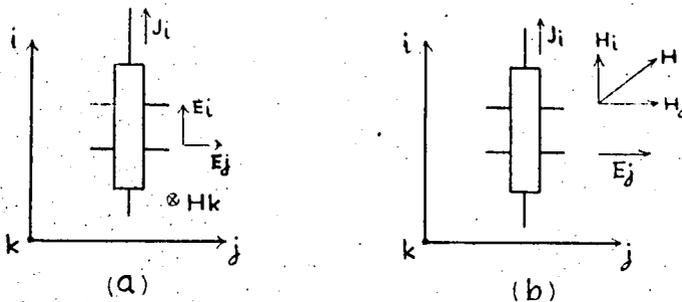
となる。テンソル成分 ρ_{ijij} に関しては磁気抵抗係数 M_{ij}^{ij} を

$$M_{ij}^{ij} \equiv \frac{\rho_{ijij}}{\sqrt{\rho_{ii}\rho_{jj}}} \quad (3.14)$$

と定義する。試料の電極配置を第 3.1 図(b)に示すようにして、磁界を ij 面内で主軸から一定の角度だけ傾けて加えると、 j 方向の電界 E_j は式 (3.3) から

$$\begin{aligned} E_j &= \rho_{jijj} J_i H_i H_j + \rho_{jijj} J_i H_i H_j \\ &= 2\rho_{jijj} J_i H_i H_j \end{aligned} \quad (3.15)$$

となる。式 (3.5) に関連して述べた抵抗率テンソルの間の関係を用いると、式 (3.15) から



第 3.1 図 電氣的性質の測定における電流、電界、磁界の方向

$$\rho_{ijij} = \rho_{jiji} = \frac{E_j}{2J_i H_i H_j} \quad (3.16)$$

を得る。\$E_j\$, \$J_i\$, \$H_i\$, \$H_j\$ を測定することによって \$\rho_{ijij}\$ を求めることが出来る。\$\rho_{ijij}\$ を導電率テンソルを用いて表わすと、

$$\rho_{ijij} = - \left(\frac{\sigma_{ijij}}{\sigma_{ii}\sigma_{jj}} - \frac{\sigma_{jki}\sigma_{kij}}{2\sigma_{ii}\sigma_{jj}\sigma_{kk}} \right) \quad (3.17)$$

となる。

3.2.2 輸送理論

電子および正孔の分布関数を \$f\$ とすると、その時間変化は

$$\frac{df}{dt} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_d + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_c \quad (3.18)$$

と書ける。ここに右辺第1項は外力による分布のずれを表わし、第2項は衝突による緩和を表わす。本研究においては定常状態のみを扱うので、

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad (3.19)$$

である。外力として電界と磁界を加えた場合、式 (3.18) について Boltzmann 方程式

$$\pm e [E + v \times H] \cdot \frac{1}{\hbar} \nabla_k f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_c \quad (3.20)$$

を得る。ここに、\$e\$ は電子の電荷 (\$1.60 \times 10^{-19}\$ coul.), \$k\$ は粒子の波動ベクトル、\$v\$ は速度を表わす。式 (3.20) において正の符号は正孔に対応し、負の符号は電子に対応する。

式 (3.20) の右辺が緩和時間 \$\tau_i\$ を用いて

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_c = - \frac{f - f_0}{\tau_i} \quad (3.21)$$

と書けるとしよう。ここに \$f - f_0\$ は電子および正孔の熱平衡分布 \$f_0\$ から

のずれを表わす。緩和時間に付けた添字 i は異方性を表わす。式 (3.20) および (3.21) から f を求めることにより、電流密度

$$\mathbf{J} = \int e v f d^3 k \quad (3.22)$$

が求まる。散乱が等方的な場合 ($\tau_i = \tau$) について、式 (3.22) を解くと、導電率テンソルは

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{ij} &= -\frac{e^2}{4\pi^3 \hbar^2} \int \tau \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial k_i} \frac{\partial \epsilon}{\partial k_j} d^3 k \\ \sigma_{ijk} &= \frac{\pm e^3}{4\pi^3 \hbar^4} \int \tau \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial k_i} \frac{\partial \epsilon}{\partial k_p} \frac{\partial \epsilon}{\partial k_q} \left(\tau \frac{\partial \epsilon}{\partial k_j} \right) \delta_{kpq} d^3 k \\ \sigma_{ijkl} &= -\frac{e^4}{4\pi^3 \hbar^5} \int \tau \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial k_i} \frac{\partial \epsilon}{\partial k_r} \frac{\partial \epsilon}{\partial k_s} \left[\tau \frac{\partial \epsilon}{\partial k_p} \frac{\partial \epsilon}{\partial k_q} \left(\tau \frac{\partial \epsilon}{\partial k_j} \right) \right] \\ &\quad \times \frac{1}{2} (\delta_{srl} \delta_{qp} + \delta_{srk} \delta_{qpl}) d^3 k \end{aligned} \right\} \quad (3.23)$$

となる。³⁵⁾ ただし δ_{ijk} は i, j, k のうち少くとも二つが等しければ零であり、 ijk が 1 2 3 の偶置換であれば +1、奇置換であれば -1 である。式 (3.23) はエネルギー帯構造が楕円体

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_1^2}{m_1} + \frac{k_2^2}{m_2} + \frac{k_3^2}{m_3} \right) \quad (3.24)$$

で表される場合簡単になって、

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{A}{m_i} \delta_{ij} \\ \sigma_{ijk} &= \pm \frac{B}{m_i m_j} \delta_{ijk} \\ \sigma_{ijkl} &= \frac{C}{m_i m_j m_\alpha} \left[\delta_{\alpha il} \delta_{jak} + \delta_{\alpha ik} \delta_{jal} \right] \end{aligned} \right\} \quad (3.25)$$

で表わされる。ここに m_1, m_2, m_3 は三つの主軸方向の有効質量である。

緩和時間 τ が

$$\tau = b \epsilon^{-\lambda} \quad (3.26)$$

で表わされる場合、式 (3.25) の A, B, C の値は

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} n e^2 b (kT)^{-\lambda} \Gamma\left(\frac{5}{2} - \lambda\right) \\ B &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} n e^3 b^2 (kT)^{-2\lambda} \Gamma\left(\frac{5}{2} - 2\lambda\right) \\ C &= \frac{2}{3\sqrt{\pi}} n e^4 b^3 (kT)^{-3\lambda} \Gamma\left(\frac{5}{2} - 3\lambda\right) \end{aligned} \right\} \quad (3.27)$$

で与えられる。ただし $\Gamma(x)$ は Γ 関数である。エネルギー帯構造が楕円体であって、緩和時間 τ に異方性がある場合、Herring-Vogt によれば、³⁶⁾

$$\left. \begin{aligned} \mu_{ii} &= \frac{\sigma_{ii}}{en} = \frac{e}{m_i} \frac{\langle \epsilon \tau_i \rangle}{\langle \epsilon \rangle} \\ \sigma_{ijk} &= \pm e^3 n \frac{\langle \epsilon \tau_i \tau_j \rangle}{\langle \epsilon \rangle} \frac{\delta_{ijk}}{m_i m_j} \\ \sigma_{ijkl} &= e^4 n \frac{\langle \epsilon \tau_i \tau_j \tau_k \rangle}{\langle \epsilon \rangle} \frac{[\delta_{\alpha k j} \delta_{\alpha i l} + \delta_{\alpha l j} \delta_{\alpha i k}]}{2 m_i m_j m_\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (3.28)$$

となる。ここに、 $\langle g(\epsilon) \rangle$ は Maxwell 平均を表わす。

Hall 係数は式 (3.28) を (3.11) に代入すると、

$$\begin{aligned} R_{ijk} &= \pm \frac{1}{en} \frac{\langle \epsilon \rangle \langle \epsilon \tau_i \tau_j \rangle}{\langle \epsilon \tau_i \rangle \langle \epsilon \tau_j \rangle} \delta_{ijk} \\ &\equiv \pm \frac{1}{en} \left(\frac{\mu_H}{\mu} \right)_{ijk} \end{aligned} \quad (3.29)$$

となる。式 (3.29) において $(\mu_H/\mu)_{ijk}$ は Hall 移動度

$$\mu_{Hijk} \equiv \sigma_{ii} R_{ijk}$$

$$= \frac{e}{m_i} \frac{\langle \epsilon \tau_i \tau_j \rangle}{\langle \epsilon \tau_j \rangle} \quad (3.30)$$

と、式(3.28)で与えられるドリフト移動度 μ_{ii} の比である。この比の値は緩和時間が

$$\tau_i = b_i \epsilon^{-\lambda} \quad (3.31)$$

で表わされ、そのエネルギー依存性 λ に異方性がない場合

$$(\mu_H/\mu)_{ijk} = (\mu_H/\mu)_{jki} = (\mu_H/\mu)_{kij}$$

となり方向に依らない量になる。散乱が格子の音響型振動によって行われる場合、 $\lambda = \frac{1}{2}$ であり、 (μ_H/μ) の値は $3\pi/8$ となって1に近い。

磁気抵抗係数は式(3.28)を(3.13)に代人すると

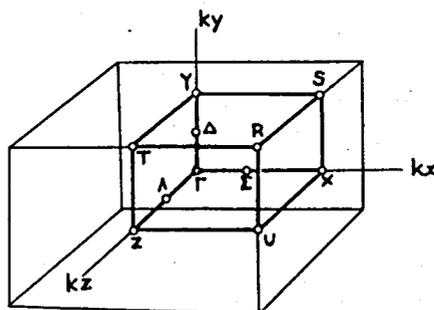
$$\left. \begin{aligned} M_{ii}^{ii} &= 0 \\ M_{ii}^{kk} &= \mu_{ii} \mu_{jj} \frac{\langle \epsilon \rangle^2}{\langle \epsilon \tau_i \rangle^2 \langle \epsilon \tau_j \rangle} \left(\langle \epsilon \tau_i^2 \tau_j \rangle - \frac{\langle \epsilon \tau_i \tau_j \rangle^2}{\langle \epsilon \tau_j \rangle} \right) \end{aligned} \right\} \quad (3.32)$$

で表わされる。式(3.32)に示されるように、エネルギー帯構造が式(3.24)で表わされるような楕円体の場合、散乱に異方性があっても磁気抵抗縦効果の係数 M_{ii}^{ii} は零になる。横効果の係数 M_{ii}^{kk} は、散乱に異方性がなければ、 i と j を交換しても(3.22)の値は変わらない。したがって M_{ii}^{kk} と M_{jj}^{kk} の値の差から散乱の異方性を評価することが出来る。

3.2.3 エネルギー帯構造と導電現象

エネルギー帯構造が一つの谷間から出来ている場合について述べてきたが、それが複数個の谷間から出来ているmany valley構造の場合にはすべての谷間からの寄与を加え合さなければならない。異方的な結晶にお

ける many valley の理論的研究は Drabble-Wolfe によつて行われた。³⁵⁾ 点群が D_{2h} である斜方晶系の結晶 (CdSb, ZnSb など) の場合, Brillouin 帯は第 3.2 図に示すように直方体であり, その軸方向は結晶の軸方向と一致する。



第 3.2 図 CdSb の Brillouin 帯

Brillouin 帯において対称性の高い点は図に, Γ , R , Δ , X , T などの記号

が付されている。Харуциев は群論を用いてこのような結晶のエネルギー帯の対称性を考察した。²⁵⁾ Товстюк-Гемус は Харуциев の研究を發展させ, CdSb の型の結晶における可能なエネルギー帯構造を示した。²⁶⁾ すなわち, スピン-軌道相互作用をも考慮した場合, 対称性の高い点における分散関係は以下に示すようになる。

$$\begin{aligned}
 \Gamma \text{ 点 } \quad \epsilon(\mathbf{K}) &= AK^2 + ak_x^2 + bk_y^2 + ck_z^2 \\
 &\quad \pm \sqrt{\alpha k_x^2 k_y^2 + \beta k_y^2 k_z^2 + \gamma k_x^2 k_z^2} \\
 R \text{ 点 } \quad \epsilon(\mathbf{K}) &= AK^2 \pm d + ak_x^2 + bk_y^2 + ck_z^2 \quad (3.33) \\
 \Delta, \lambda \text{ 点 } \quad \epsilon(\mathbf{K}) &= AK^2 + ak_x + bk_y^2 + ck_z^2 \\
 &\quad \pm \sqrt{\delta k_y^2 + \eta k_z^2}
 \end{aligned}$$

R 点にエネルギーの極値がある場合その構造は主軸方向が結晶の主軸方向と一致する楕円体である。この場合 3.2.2 に述べた理論がそのまま適用出来る。 Γ 点 Δ 点などにエネルギーの極値がある場合, その構造は複雑になる。エネルギー帯構造が楕円体とは異なる場合の輸送理論に関する研究は

Ge, Si などの価電子帯を対象に行われている。^{37) 38)} この場合, 式 (3.33) のような関係式を直接式 (3.23) に代入して解くことは一般に出来ない。本研究では CdSb のエネルギー帯構造が式 (3.33) で与えられる形をとる可能性があることを考慮しつつ研究を進めた。

エネルギーの極値が,

Brillouin 帯の (001)

面内であつて, 一つの谷は楕円体から成り, その軸の方向が第 3.3 図に示すように [100] 軸から θ だけ傾いている場合を考える。この場合楕円体の数は結晶の対称性から 4 個になる。

Drabble-Wolfe の方法³⁵⁾

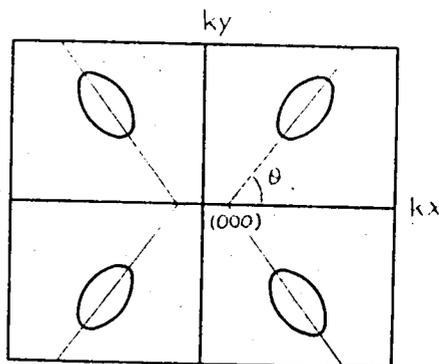
に従うと, 谷 i を他の谷 j に座標変換する行列 R^{ij} は

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.34)$$

である。谷 i の座標を結晶の主軸に変換するための方向余弦の行列 a_{pq}^i は

$$(a_{pq}^i) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

である。谷 i についての導電率を $\sigma^{(i)}$ で表わすと, 結晶軸についての導電率は



第 3.3 図 エネルギー帯構造のモデル

$$\sigma_{11} = \left\{ \sum_j R_k^i R_l^j \right\} a_k^i a_l^j \sigma_{uv}^{(i)} \quad (3.36)$$

で表わされ.

$$\sigma_{11} = 4 (\cos^2 \theta \sigma_{11}^{(i)} + \sin^2 \theta \sigma_{22}^{(i)})$$

を得る。同様にして

$$\sigma_{22} = 4 (\sin^2 \theta \sigma_{11}^{(i)} + \cos^2 \theta \sigma_{22}^{(i)})$$

$$\sigma_{33} = 4 \sigma_{33}^{(i)}$$

(3.37)

を得る。Hall 導電率 σ_{ijk} については

$$\sigma_{123} = \left\{ \pm \sum_j R_k^i R_l^j R_m^j \right\} a_k^i a_l^j a_m^i \sigma_{tuv}^{(i)} \quad (3.38)$$

より,

$$\sigma_{123} = 4 \sigma_{123}^{(i)}$$

を得る。同様にして,

$$\sigma_{231} = 4 (\cos^2 \theta \sigma_{231}^{(i)} + \sin^2 \theta \sigma_{312}^{(i)})$$

$$\sigma_{312} = 4 (\cos^2 \theta \sigma_{312}^{(i)} + \sin^2 \theta \sigma_{231}^{(i)})$$

(3.39)

を得る。式 (3.37) および (3.39) を (3.11) に代入すると Hall 係数を
得る。一つの谷に関しては式 (3.31) の場合のように異方性がないとして
これを $R^{(i)}$ で表わすと,

$$R_{123} = \frac{\sigma_{11}^{(i)} \sigma_{22}^{(i)}}{4 (\cos^2 \theta \sigma_{11}^{(i)} + \sin^2 \theta \sigma_{22}^{(i)}) (\sin^2 \theta \sigma_{11}^{(i)} + \cos^2 \theta \sigma_{22}^{(i)})} \cdot R^{(i)}$$

$$R_{231} = R_{312} = \frac{1}{4} R^{(i)}$$

(3.40)

となる。式 (3.40) から明らかなように、第 3.3 図のようなエネルギー帯

構造の場合，Hall 係数は異方的になる。一つの谷が (001) 面に対しても傾いており，エネルギー帯構造が八つの谷から出来ている場合，式 (3.40) を導く過程から Hall 係数はすべての方向について異方的になる ($R_{123} \approx R_{231} \approx R_{312} \approx R_{123}$) ことが容易に推察される。

3.2.4 散乱機構

キャリアの結晶中での運動は格子振動あるいは不純物原子などの格子欠陥によって妨げられる。格子振動による散乱としては縦波の音響型振動，光學型振動，圧電型振動などによる散乱がある。格子欠陥については荷電不純物，中性不純物，転位，結晶粒界などによる散乱がある。

音響型振動による散乱は Ge や Si などのような等極性結晶における散乱の主な機構である。³⁹⁾ この場合緩和時間は変形ポテンシャル E_1 を用いると，

$$\tau(\epsilon) = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \frac{\hbar^4}{(m_1 m_2 m_3)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\rho u_1^2}{kT} \right) \frac{\epsilon^{-\frac{1}{2}}}{E_1^2} \quad (3.41)$$

で与えられる。ただし u_1 は縦波の音速， ρ は密度である。式 (3.41) を (3.28) に代入すると，ドリフト移動度を得る。

$$\mu_{Li} = \frac{\sqrt{8\pi}}{3} \frac{e \hbar^4 \rho u_1^2 (kT)^{\frac{3}{2}}}{(m_1 m_2 m_3)^{\frac{1}{2}} m_i E_1^2} \quad (3.42)$$

CdSb のように結合にイオン性がある場合，光學型振動によって電気偏極が生じ，この電界とキャリアとの相互作用が大きくなる。Ⅲ-V 化合物半導体 InSb, GaAs などではこの相互作用が主な散乱の機構であることが明かにされている。⁴⁰⁾ この有極性散乱の場合，フォノンのエネルギーはキャリアのエネルギーに比べて十分小さいと考えることは出来ず，輸送現象をエネルギーのみに依存する緩和時間を用いて記述することが出来ない。この場合の輸送理論は Howarth - Sondheimer によって検討された。⁴¹⁾ 高温において

$$kT > h\nu_0 \quad (3.43)$$

ここに、 ν_0 は特性温度 $\theta (= \frac{h\nu_0}{k})$ に対応する振動数，が成立つ場合緩和時間 τ は

$$\tau = \frac{n^3 M (h\nu_0)^2 \epsilon^{\frac{1}{2}}}{2\pi (2m^*)^{\frac{1}{2}} e^4 kT} \quad (3.44)$$

で表わせる。ここに m^* はキャリアの有効質量， a はイオン間距離， $1/M$ はイオンの質量の逆数の和である。式 (3.44) を (3.28) に代入すると，移動度を得る。

$$\mu = \frac{2a^3 M (h\nu_0)^2}{(2\pi m^*)^{\frac{1}{2}} e^3 \sqrt{kT}} \quad (3.45)$$

一般の温度では，縮退していない半導体の場合，導電率は

$$\sigma = 16a^3 M \nu_0 (kT)^2 (e^{\xi} - 1) G(\xi, z) / 3e^2 h^2 \quad (3.46)$$

と書ける。ここに $z = h\nu_0 / kT$ ， $\xi = \zeta / kT$ ， ζ はフェルミ準位であり

ξ は縮退の程度

を表わすパラメ

ータである。 G

は ξ ， z したが

って温度に依存

する関数である

が，近似的に第

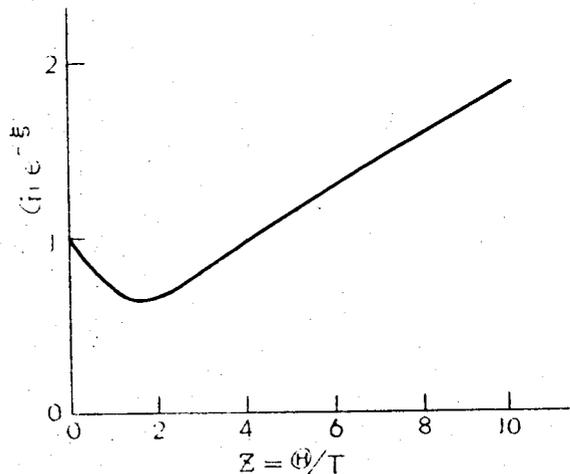
3.4 図に示す値

をとる。この図

から求めた G の

値を式 (3.46)

に代入すること



第3.4図 $G e^{-\xi}$ の近似値

によって導電率したがって移動度の温度依存性が定まる。

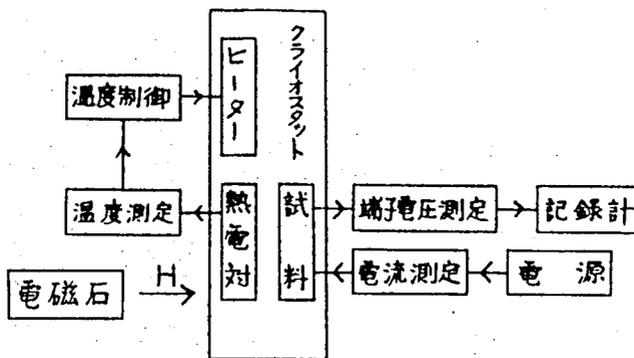
3.3 電気的性質の測定方法

電気的性質の測定方法のブロック図を第3.5図に示す。実験装置および実験方法について以下に項目を追って述べる。

3.3.1 試料

測定に用いた試料は第2章に述べた方法で製作した単結晶から切り出したものである。まず結晶を劈開して(100)面を出し、2.6に述べた腐蝕の線によってこの面内での結晶の方位を決定した。この結晶をカーボランダムおよびアルミナ粉を用いて研磨し、腐蝕の線を基準にして数度以内の精度で試料を切り出した。面はアルミナ研磨粉によって鏡面に仕上げた。

試料の形は角棒状であり、棒の断面は一辺が $0.7\text{ mm} \sim 2\text{ mm}$ 、長さは $6\text{ mm} \sim 12\text{ mm}$ である。試料の長さ l が巾 d の5倍以上になるように加工した。試料の面の平行度は厚みあるいは巾の両端における差が約3%以内であるようにした。断面における厚み方向と巾の方向は直角でない場合があり、それが測定誤差となるが、この誤差は約4%以内である。 d および t の測定はマイクロメーターで行ったので、断面の直角性が悪い場合断面積は真

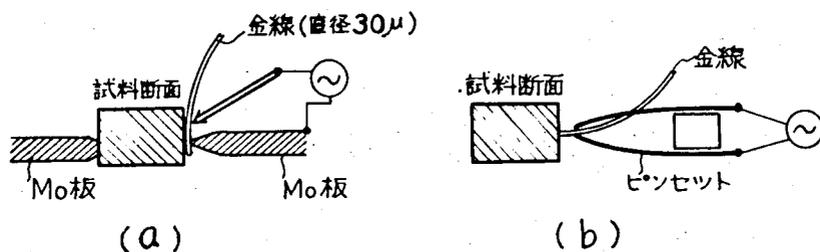


第3.5図 電気的性質測定方法ブロック図

の値よりも小さく測定される。その結果抵抗率は真の値に比べて小さく評価される。

3.3.2 電 極

試料の電圧端子の電極のとりつけには金線を熱圧着する方法を用いた。熱圧着において、第3.6図(a)に示すように、試料の側面に直径 30μ の金線をMo板でもって押えつける。Mo板を一方の電極とし、約 0.4 V の交流電圧をかけた他方の電極を金線が試料に押えつけられている部分に融れると、金線は極部的に加熱され、試料と金線とが熔接する。このようにして熔接した部分の機械的強度は強い。金線を付ける位置は微少操作台の下で操作することによって 10μ 以内の精度で制御出来る。



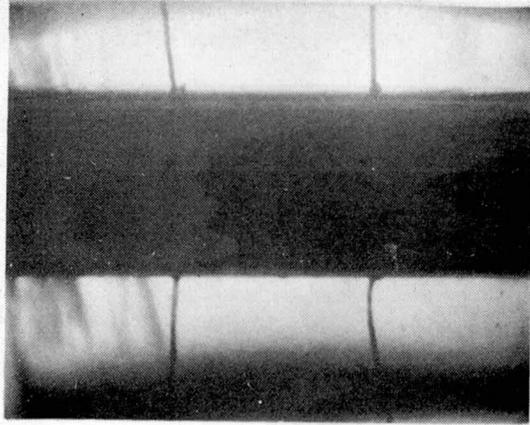
第3.6図 金線の熱圧着方法

金線の熱圧着において、第3.6図(b)に示すように、ピンセットの両端に電圧をかけておき、金線をはさんだときの発熱によって試料に熔接する方法も用いた。この方法は操作を手で行うため、熔接の強さや位置を制御することは難しい。

熱圧着の方法で電極をつけた場合、金線が試料内に入り込むことによって測定値に誤差が生じる。金線の入り込む深さは、 30μ の金線を用いた

場合第 3.6 図(a)の方法では, $5\mu\sim 15\mu$ と考えられる。その結果, Hall 係数測定端子間の中が試料の中より小さくなり, Hall 係数の測定値は真の値より小さくなる。このための誤差は数%以内であると考えられる。第 3.6 図(b)の方法を用いた場合は金線が入り込む深さを制御することは難しいが, Hall 係数の測定誤差は5%程度あるものと考えられる。この方法で電極をつけた試料の写真を第 3.7 図に示す。

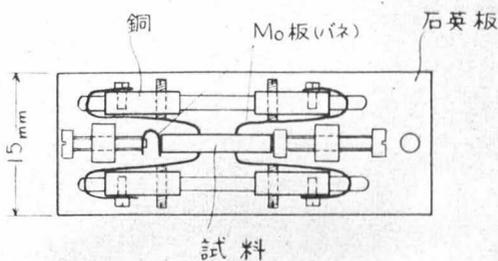
電流端子は試料の端面全面にとることが望ましい。金圧着法を用いた場合, 直径 100μ の金線を端面の数ヶ所に溶接した。電流端子の電極としてはハンダ付けも用いた。CdSb に対して



第 3.7 図

一般の鉛-錫ハンダは容易に付く。この場合端面全面にハンダ付けをしてそこから金線のリードをとった。以上のようにして取りつけた電極は良いオーム性を示した。

3.3.3 クライオスタット



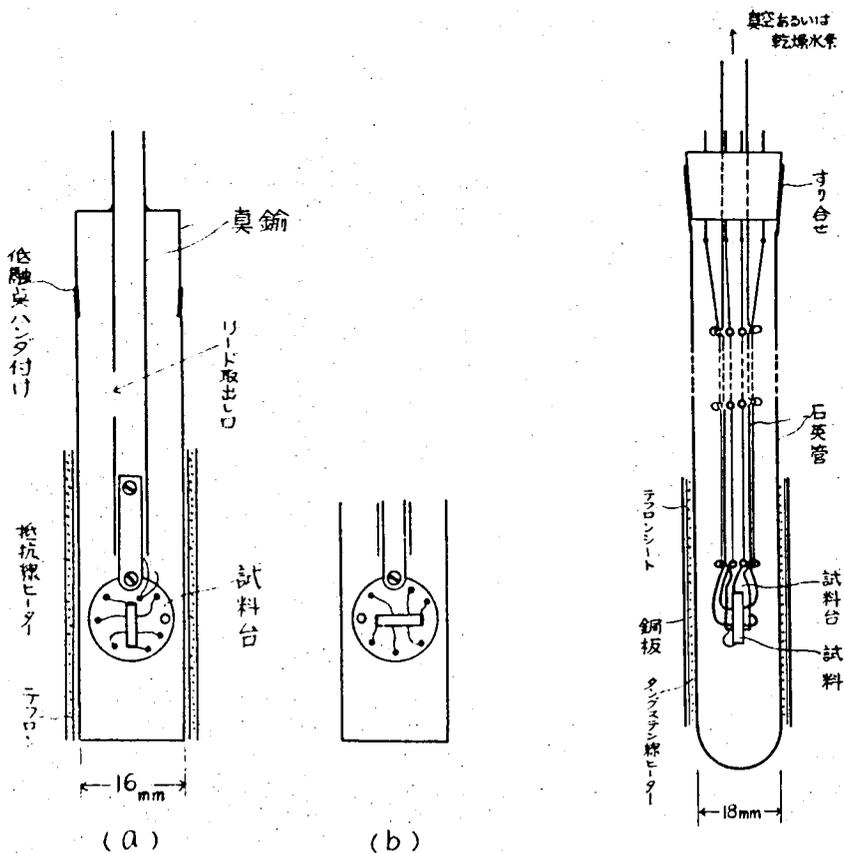
第3.8 図 高温測定用試料台

電気的性質の測定は $77^{\circ}\text{K}\sim 670^{\circ}\text{K}$ の温度範囲で行った。測定の種類に応じて三つのクライオスタットを用いた。

A) 高温 ($77^{\circ}\text{K}\sim 670^{\circ}\text{K}$) における Hall 効果測定用クライオスタット。電

極は金属を押しつける型のもので、試料台が第 3.8 図に示すように高温で使用出来る材料を用いてあるのが特徴である。低温においては試料と電極との接触抵抗が大きくなり、測定の信頼性が低下する。

B) 低温 (77 K ~ 400 K) の Hall 効果測定用クライオスタット。電極付けは金圧着による方法を用い、第 3.9 図に示すような簡単な装置である。試料台、容器は石英管を用いてあるので、加熱用ヒーターの材料を適当

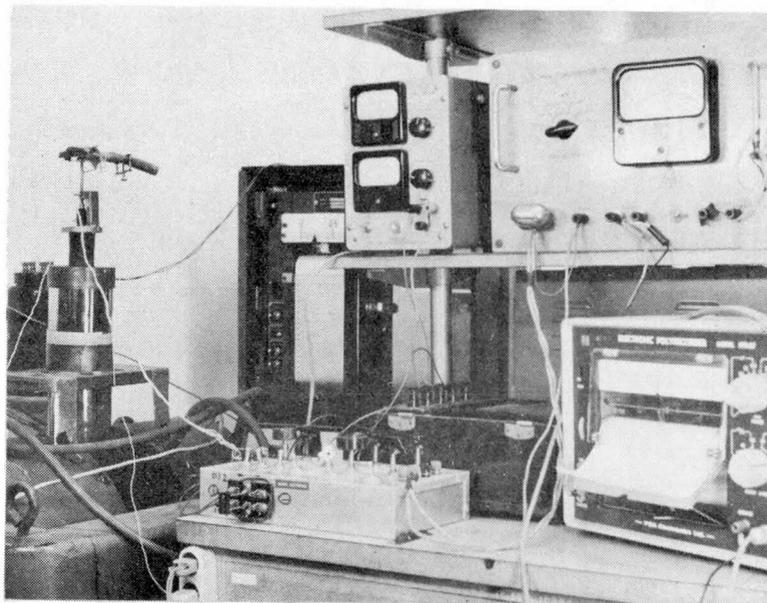


第 3.10 図 電流磁気効果測定用試料室

第 3.9 図 Hall 効果測定用クライオスタット

に選ぶことによって高温の測定に用いることが出来る。

C) 低温 ($77\text{ K} \sim 400\text{ K}$) の Hall 効果および磁気抵抗効果測定用クライスタット。試料室は第3.10図に示すように金属製である。したがって温度の均一性は良い。試料台の取外しが容易であって、試料の長さ方向を磁界に対して横方向および縦方向に向けることが容易である。装置の上部に取りつけたウォームギアを介して試料を磁界に対して回転することが出来る。このクライスタットを用いた場合の測定装置の写真を第3.11図に示す。



第 3.11 図 電流磁気効果測定装置

試料の温度の測定は試料近くに取りつけた 0.3 mm の銅コンスタンタン熱電対あるいはアルメルクロメル熱電対を用いて行った。熱電対の較正は液体窒素温度 (77°K) において行った。温度の観測は熱電対の起電力を3分の1に分圧し、これを全目盛 2 mV の記録計に入れて行った。温度制御は装置にとりつけたヒーターの電流を手動で調節して行った。

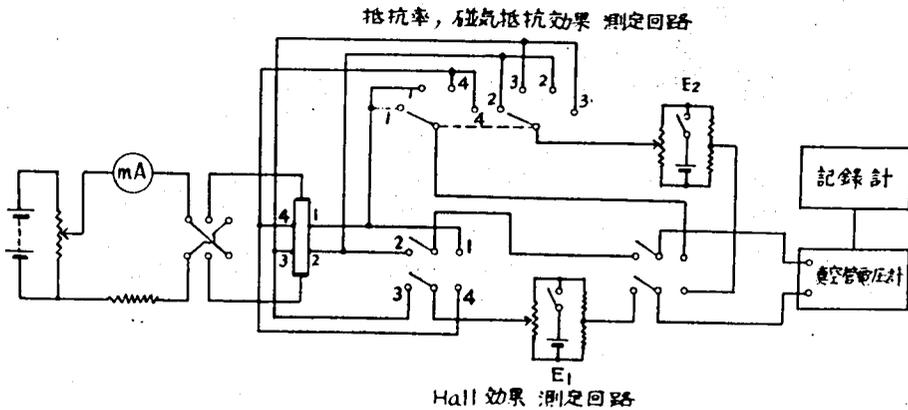
3.3.4 磁界

磁極の直径 150 mm, 磁極間の間隔 50 mm の電磁石を用いた。磁界の較正はプロトンメーターによって行い, 磁界の監視は電磁石に流れる電流によって行った。最大電流 (25 A) における磁束密度は 7490 gauss である。

3.3.5 測定回路

測定回路を第3.12図に示す。試料に流す電流の電源としては 90V の乾電池を用い, 高抵抗を直列に入れて試料に定電流を流した。電流の測定は, 0.5 級の電流計によって行い, 電位の測定には試料の端子間抵抗に比べて十分高い入力抵抗をもつ直流電圧計および記録計を用いた。出力電圧が 1 mV 以下 (最小約 1 μ V) の場合, 高感度直流電圧計 (最高感度は全目盛, $\pm 25 \mu$ V) を用い, その出力を記録計で測定した。出力電圧が 1 mV 以上の場合は, 直接出力を記録計に入れた。

抵抗率の測定は第3.12図において, 端子 1-2, 1-3, 4-2 および 4-3 について行った。これらの端子について求めた抵抗率の値の間に大きい差



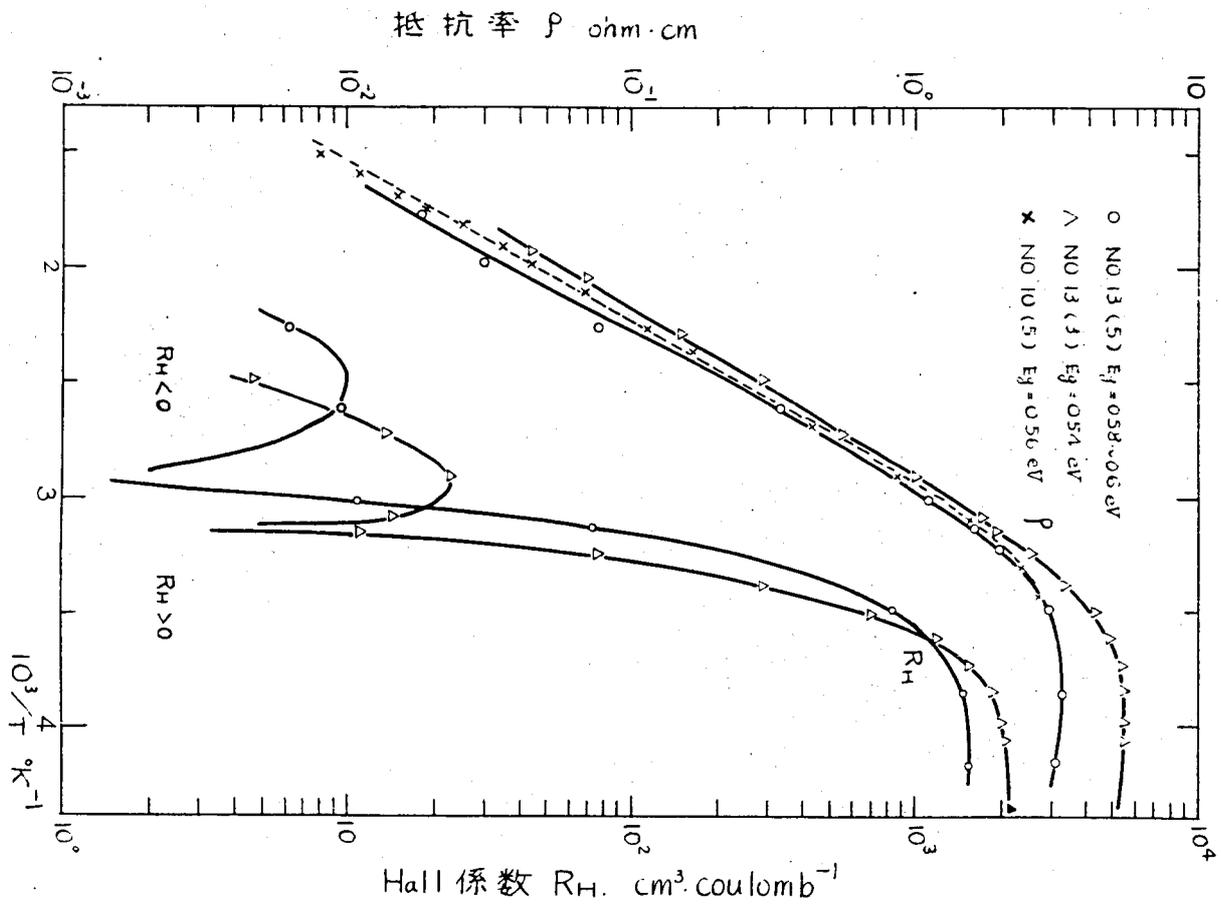
第3.12図 電流磁気効果測定回路

があれば、試料は結晶軸に対して傾いているが、あるいは不純物が均一に分布していないものと考えられる。Hall 効果の測定は端子 1-4 および端子 2-3 について行った。これらの端子間の位置が試料の長さ方向にずれていると、磁界を加えない場合にも電圧が出るが、測定においてこの値が大きい場合 E_1 によって打消した。端子 1-4 および 2-3 から求めた Hall 係数の値に大きい差がある場合は不純物が均一に分布していないものと判断した。磁気抵抗効果の測定は端子 1-2 および 3-4 で行った。零磁界における電圧を打消すために、電圧 E_2 を出力回路に直列に入れた。抵抗率、Hall 効果および磁気抵抗効果を測定する場合、電流方向および磁界の方向を逆転し、4 回の測定を行い、熱起電力、熱磁気効果などの望ましくない効果を打消し、同時に測定の信頼性を上げた。

3.4. p-CdSb の電氣的性質

3.4.1 抵抗率および Hall 係数の温度特性

不純物を添加しないで作製した CdSb は、第 2 章に述べたようにすべて p 型である。本節で扱う試料は、特別に記さない限り、このような結晶の内部から切り出したものである。p-CdSb の高温における抵抗率および Hall 係数を第 3.13 図に示す。測定は第 3.8 図に示した装置を用いて行った。図に記入した試料番号には第 2.1 表に示した結晶番号と共通の番号を用いている。() 内の数字は同じ結晶から切り出した試料を区別する番号である。No. 10 および No. 13 の結晶は単結晶であるが、試料の結晶軸に対する方向は明らかでない。図に示されるように、抵抗率は温度上昇とともに指数関数的に減少し、室温において数 $\text{ohm}\cdot\text{cm}$ であつたものが、400 °C において約 $0.01 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ となる。この特性は典型的な半導体の特性であり、温度上昇による抵抗の変化は、禁制帯を越えて熱的に励起される自由電子および正孔の数が増すために起る。高温領域における Hall 係数は温度上昇とともに、抵抗率の減少より急激に減少する。Hall 係数の符号



第3.13图 高温領域におけるP-CdSbの抵抗率とHall係数

は 330°K 前後で反転しているが、この温度より低温では Hall 係数は正で、正孔の寄与が大きいことが示され、高温では負で電子の寄与が大きいことが示される。高温における Hall 係数の詳しい測定結果および解析については 3.4.6 に述べる。

第 3.13 図に示した抵抗率の温度特性から禁制帯の巾 E_g を求めよう。濃度 p の正孔および濃度 n の電子が存在する場合、抵抗率は

$$\frac{1}{\rho} = e(p\mu_h + n\mu_e) \quad (3.47)$$

と書ける。ここに μ_h および μ_e は正孔および電子のドリフト移動度である。 p 型において飽和領域における正孔濃度を p_0 とすると、正孔濃度は

$$p = p_0 + n \quad (3.48)$$

となる。ここで n は禁制帯を越えて熱的に励起された正孔および電子の濃度である。高温において抵抗率が室温における値に比べて十分（1桁以上）小さくなった場合、 p_0 は n に比べて小さくなり（ $p_0 \ll n$ ）無視出来る。この場合、 n は

$$n^2 \approx np = A_v A_c (kT)^3 \exp(-E_g/kT) \quad (3.49)$$

と書かれ、抵抗率は

$$\frac{1}{\rho} = e(\mu_h + \mu_e) \sqrt{A_v A_c} (kT)^{\frac{3}{2}} \exp(-E_g/2kT) \quad (3.50)$$

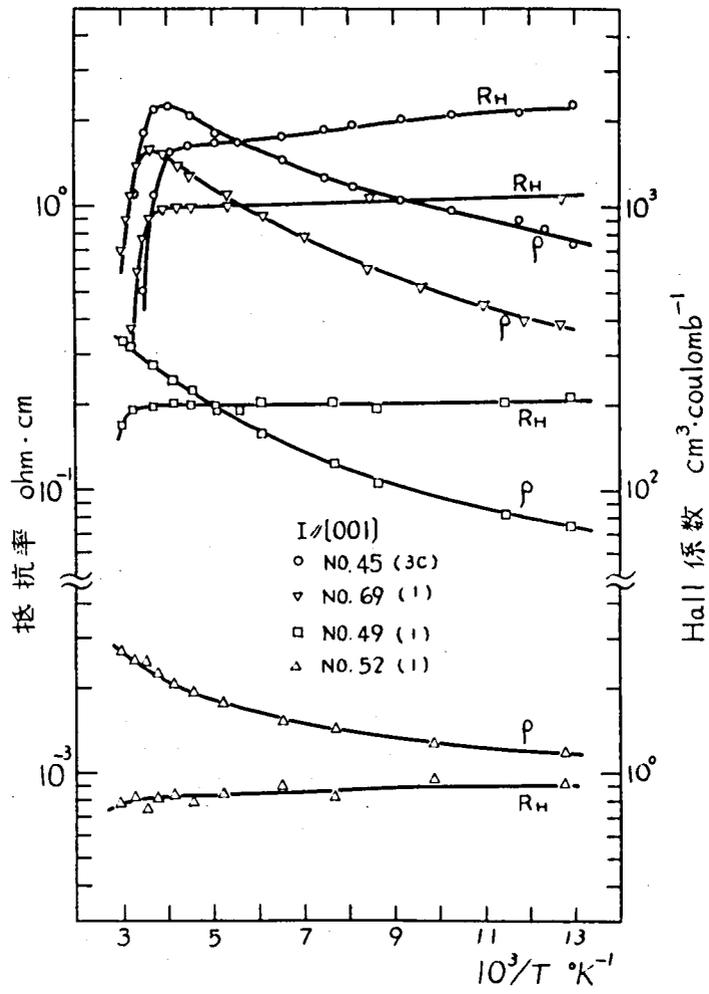
と書かれる。ここに A_v および A_c は価電子帯および伝導帯の状態密度に関する量である。式 (3.50) において、 μ_h および μ_e は多くの場合ほぼ $T^{\frac{3}{2}}$ に比例するので、 ρ の温度依存性は指数関数の項によって定まる。 E_g は一般に温度の関数であり、絶対零度における値 $E_g(0)$ と温度係数 α によって

$$E_g = E_g(0) - \alpha T \quad (3.51)$$

と表わされるので、 $\log \rho$ の $1/T$ に関する勾配から $E_g(0)$ が求まる。この方法によって第3.13図から求めた E_g の値は、図に記されるように、 $0.54 \sim 0.6 \text{ eV}$ となる。この値は Андроник-Кот⁹⁾ が求めた値 $0.56 \sim 0.57 \text{ eV}$ とよく一致する。Turner-Fischler-Reese¹⁸⁾ および Ermanis-Miller¹⁴⁾ によって光学的吸収端から E_g が求められているが、Turner らによれば $E_g(0) = 0.627 \text{ eV}$ 、 $\alpha = 5.4 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ であり、 $E_g(0)$ の値は抵抗率の温度特性から求めた値とかなりよく一致している。

p-CdSb の低温領域 ($77^\circ\text{K} \sim 330^\circ\text{K}$) における Hall 効果の測定結果を第3.14図に示す。測定は第3.9図に示した装置を用いて行なった。試料は長さ方向が $[001]$ 方向になるように切り出したものである。試料 No. 45 (3c) および No. 69 (1) は不純物を添加しない結晶から切り出したもので抵抗率は 250°K 付近において最大値をとり、低温側では 77°K まで減少しつづける。 77°K における抵抗率の値は最大値の $1/3 \sim 1/4$ である。他の二つの試料は Ag を添加した結晶から切り出したものである。抵抗率の低い試料では、その最大値が高温側にずれ、低温においては抵抗率の温度による変化が小さくなる。Hall 係数はこの温度領域では変化が小さく試料 No. 28 (5) の場合 250°K から 77°K の間の変化は約 10% である。

Hall 係数は、式 (3.29) に示したようにキャリアの濃度に逆比例し、ほぼ $1/p_e$ に等しい。低温領域では禁制帯を越えて熱的に励起されるキャリアはほとんど存在せず、Hall 係数の値に対応するキャリア数は試料に含まれる不純物あるいは化学量論的組成からのずれによって定まる。Hall 係数の値が温度によってほとんど変化しないことは、アクセプタ準位が価電子帯の上端に近く、 77°K 以上の温度ではすべての準位が励起されていることを示している。液体ヘリウム温度までの Hall 係数の測定は Андроник らによって行われ、¹⁰⁾ この準位と価電子帯の上端とのエネルギー差として $0.005 \sim 0.006 \text{ eV}$ という値が求められた。この値は、不



第3-14図 キャリア濃度の異なる試料の抵抗率とHall係数

純物が水素原子型の軌道をとり、その活性化エネルギーを

$$\epsilon = \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^2 \frac{e^2}{\kappa r} \quad (3.52)$$

として $\kappa = 20$ ²³⁾, $m^* = 0.3 m_0$ ²²⁾ という値を用いて計算した値、
0.006 eV とよく一致する。

このアクセプタ準位の値を用いて正孔濃度の温度依存性を考察しよう。
アクセプタ濃度を N_A , ドナー濃度を N_D , 価電子帯の上端のエネルギーを、
 ϵ_v , アクセプタ準位を ϵ_a とすると、電気的な中性の条件から

$$\frac{p(N_D + p)}{N_A - (N_D + p)} = A_v (kT)^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ (\epsilon_v - \epsilon_a) / kT \right\} \quad (3.53)$$

を得る。ただし、不純物準位の多重度を 1 とした。ここで $A_v (kT)^{\frac{3}{2}}$ は価
電子帯の実効的な状態密度であり、バンド構造が球であるとする

$$A_v = 2 (m_h / 2\pi\hbar^2)^{\frac{3}{2}} \quad (3.54)$$

で与えられる。第 3.14 図の Hall 係数の温度特性および Андроник によつ
て示されたアクセプタ準位; $(\epsilon_v - \epsilon_a)$ の値から、77°K ~ 250°K の温
度範囲では正孔濃度は $N_A - N_D$ に近いことが判断される。すなわち

$$N_A - N_D \sim p$$

ドナー濃度はアクセプタ濃度に比べて小さく、

$$p \approx N_A \gg N_D$$

が成り立つと考えられるので (3.53) 式は、

$$\frac{p^2}{N_A - p} = A_v (kT)^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ (\epsilon_v - \epsilon_a) / kT \right\} \quad (3.55)$$

と書ける。 $N_A \sim p$ の場合、式 (3.55) から、正孔濃度 p は近似的に

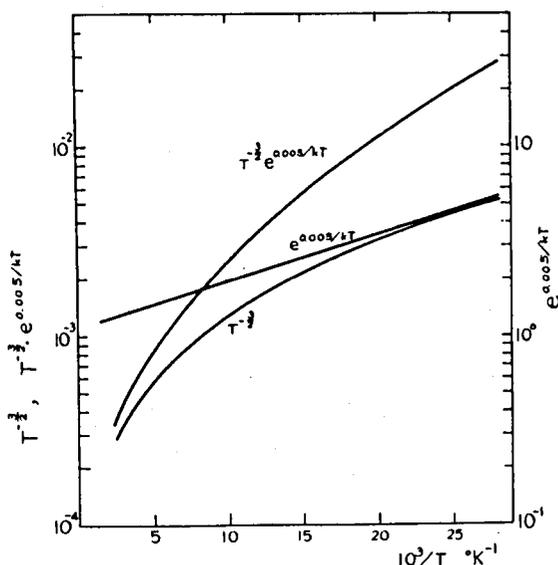
$$p = N_A \left[1 - \frac{N_A}{A_V} (kT)^{-\frac{3}{2}} \exp \{ (\epsilon_u - \epsilon_v) / kT \} \right] \quad (3.56)$$

となる。正孔濃度の温度による変化を見積るために、式(3.56)で温度に依存する項を温度の関数として図示すると、第3.15図のようになる。ここで 77°K ($10^3/T$

$= 13.0$) 以上の温度では正孔濃度の変化は主として状態密度の温度による変化によって定まる。式(3.54)において m_h が真空中の電子の質量 m_0 に等しいとして $A_V k^{\frac{3}{2}}$ を求めると、 4.83×10^{15} ($\text{cm}^{-3} \text{K}^{-\frac{3}{2}}$) となる。

この値を用いた場合、 N_A が $10^{15} \sim$

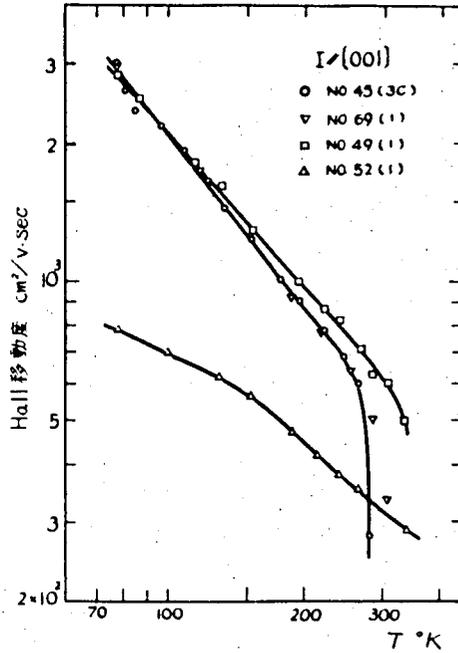
10^{16}cm^{-3} の値では、第3.15図および式(3.56)からわかるように、温度による変化の項が、 77°K 以上では1%以下となる。 77°K において、式(3.56)の右辺の第2項が第1項の10%程度になるように有効質量 m_h を求めると、 $N_A = 3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ の場合 $m_h = 0.072 m_0$ となる。この値は熱起電力の測定から求めた有効質量 $m_h \approx 0.3 m_0$ ²²⁾ よりかなり小さい。また式(3.56)によれば p の温度による変化の程度は N_A に比例して増すはずである。このような結果は第3.14図に示した実験結果には見られない。したがって飽和領域における Hall 係数の温度による変化は、キャリア濃度の



第3.15図 キャリア濃度の変化分

変化によるものではなく、式(3.29)においてキャリア濃度と Hall 係数を関係づける、緩和時間 τ_i に依存する係数が温度とともに変化するためと考えられる。

Hall 移動度 R/ρ は第3.16図に示すように温度低下とともに増大し、 250°K ~ 77°K の間で $\mu = AT^{-2}$ で表わすことができる。[001] 方向の Hall 移動度は、キャリア濃度が少ない結晶では、 77°K において約 $3000 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$ である。正孔濃度が約 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の試料の Hall 移動度は、濃度 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の試料の Hall 移動度と同程

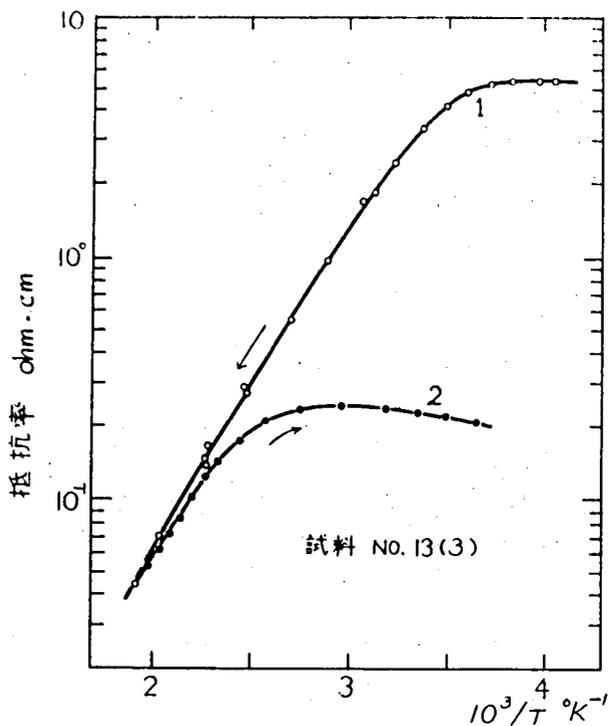


第3.16図 キャリア濃度の異なる試料の Hall 移動度

度である。正孔濃度が大きい結晶 (No. 52) では低温における Hall 移動度は小さく、 77°K において約 $900 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$ である。このようにキャリア濃度が大きい場合に移動度が減少するのはキャリアの縮退、エネルギーが大きい位置における有効質量の増加、不純物散乱の影響などによるものと考えられる。また正孔濃度が 10^{16} cm^{-3} 程度の場合には不純物による散乱の影響はなく、移動度は格子散乱のみによって定まるものと考えられる。

3.4.2 熱処理による電気的性質の変化

CdSb を高温 ($> 400^\circ\text{K}$) で測定した場合に電気的性質が非可逆的に変化することが知られている。¹⁸⁾ 第3.17図に示すように、室温において数 $\text{ohm}\cdot\text{cm}$ の試料は 250°C まで測定を行ったのちには、室温で約 $0.25 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ にまで減少する。一つの試料について最高温度を変えて測定した場合の抵



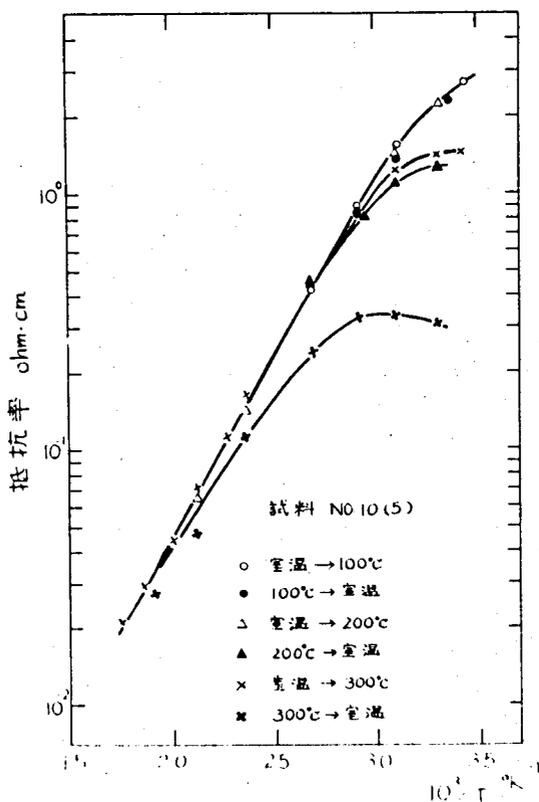
第3.17図 高温測定による抵抗率の非可逆変化

抗率の変化を第3.18図に示す。測定には第3.8図に示した装置を用いた。 200°C まで温度を上昇した後の室温における抵抗率は、温度上昇前の値の約2分の1となる。 300°C まで温度を上昇した後の抵抗率の値は処理前の値の約5分の1である。 300°C までの測定を繰り返して行った場合には抵抗率はそれ以上変化しない。この測定において温度上昇速度は約 300°C/hr 、下降速度は約 200°C/hr であった。高温の測定を行った場合の特性の変化は第3.2表に示すように Hall 係数においても現われる。この測定では温

度下降速度の影響を調べるために、高温における測定を行ったのち、試料を装置とともにドライアイス—アルコール中に入れて急冷を行った。400℃から室温まで温度が下がるのに要した時間は10数分である。この測定の場合、抵抗率の変化は、第3.18図に示した場合よりも大きい。

上に示した結果は、高温において測定した場合に生じる導電率の変化であったが、この

原因を明らかにするために、試料を真空中に封入して熱処理を行った。用いた結晶は $\lambda 13$ で、熱処理を行う前の室温における抵抗率の値は約3 ohm·cmである。試料を約1.5 mm × 1.5 mm × 6 mmの角棒状に切り出したのち、外径7 mm長さ約30 mmの石英管中に 10^{-3} mmHg程度の真空中で封じた。不純物による汚染がないように石英管は前もってHF-HNO₃混液で処理し水洗した後、空焼きを行った。第3.3表に300℃において熱処理を



第3.18図 測定温度と抵抗変化の関係

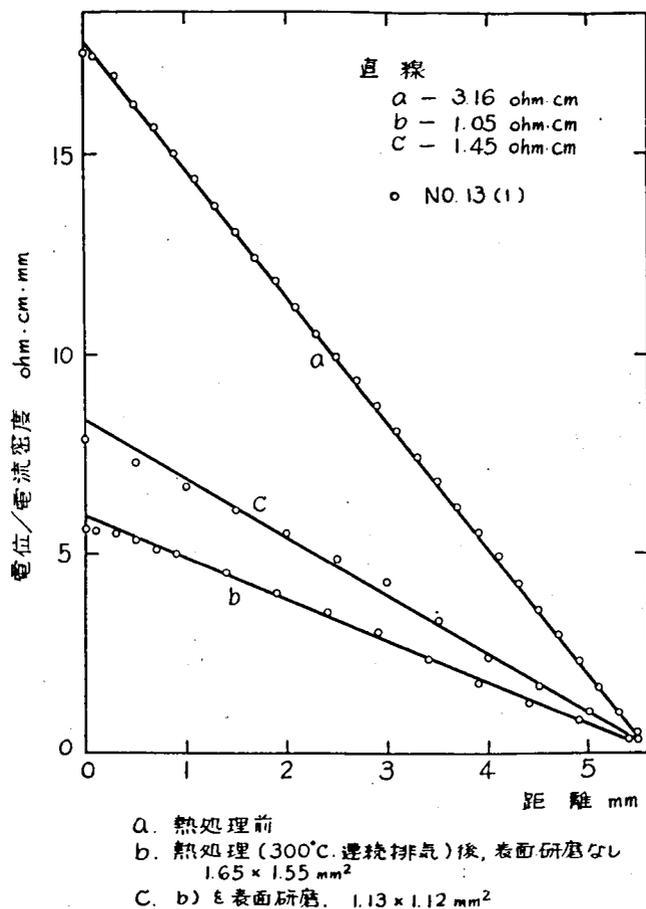
第 3.2 表 高温測定による電気的性質の非可逆変化

試料 No 10 (3b) 処 理	(°K) 測 定 温 度	(ohm · cm) 抵 抗 率	(cm ³ · coulomb ⁻¹) Hall 係 数
処 理 前	292	2.72	774
367°K より急冷	291	2.61	634
478°K より急冷	286	0.94	58
575°K より急冷	290	0.22	36
667°K より急冷	286	0.007	0.68

第 3.3 表 300°C で熱処理した場合の抵抗率の変化

試 料	処 理 条 件	抵 抗 率 (ohm·cm)		
		処 理 前	処 理 後	表面研磨
No 13 (6)	真空封入, 徐冷 12°C/hr	3.3	2.9	
	Ar 雰囲気, 10°C/min	2.9	1.35	
	Cd と共に封入, 炉冷	1.35	1.8	
No 13 (5)	真空封入, 急冷 150°C/min	~ 3	1.6	2.5
	測定装置中	2.5	0.24	0.47
No 13 (1)	連続排気, 炉冷	3.2	1.0	1.3
	Cd と共に封入, 5 時間	1.3	1.0	1.5(不均一)
No 13 (2)	Cu と共に封入, 炉冷	1.3	~ 0.2	~ 0.5(不均一)

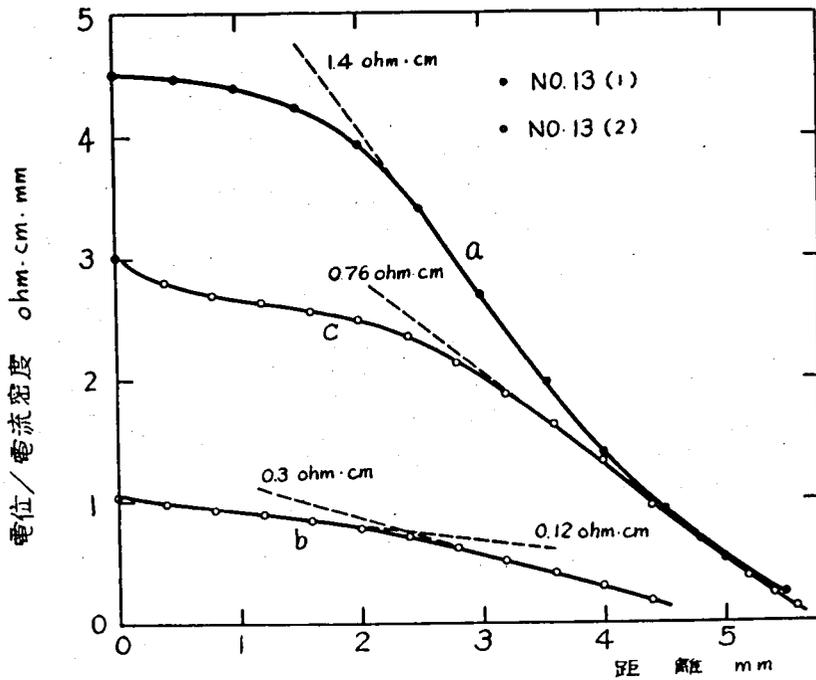
行ったのちの抵抗率の値を示す。このような処理によっても抵抗率は減少するが、その程度は第3.18図および第3.2表に示した変化よりも小さい。抵抗率の減少は熱処理の方法によって異なり、徐冷を行った試料の抵抗率の変化は、急冷を行った試料の変化よりも小さい。真空中に封じないで連続的に排気しながら、あるいはアルゴン雰囲気にして処理を行った場合の抵抗変化は、真空封じの場合よりもやや大きい、高温測定において生じる変化に比べれば小さい。熱処理によって抵抗率が減少した試料を Cd とともに封入して熱処理した場合、抵抗率はわずかに増大する。しかし処理前



第3.19図 試料の長と方向の電位分布

の値には戻らない。このような処理を行ったのち、試料の表面を0.1 mm程度研磨すると、抵抗率はわずかに増加する。しかし表に示すように処理前の値には戻らない。熱処理の過程における不純物汚染の効果を調べるために、試料とともにCuを封入して処理を行った。その結果抵抗率は約10分の1に減少し、Cuの効果は大きいことが明らかになった。この処理は、300℃に短時間（～10分）保ったにすぎないが処理後試料の表面を研磨して抵抗率を測定したところ試料の内部まで抵抗率が変化していることが確認された。上に示した試料について試料に電流を流して長さ方向の電位分布を測定した。熱処理を行う前の電位分布は第3.19図曲線aに示すようにほとんど直線であり、試料の均一性が良いことを示している。この試料を熱処理したのちの電位分布は曲線b, cに示すように、直線からのずれが大きくなる。この試料とともにCdあるいはCuを封入して処理を行った場合、電位分布は第3.20図に示すように直線からのずれがさらに大きい。

上に示した測定結果からわかるように、高温で測定を行った場合にも、真空封じを行って熱処理した場合にも抵抗率は非可逆的に変化する。ただし前者の場合の変化は後者に比べて数倍大きい。試料とともにCuを封入して処理を行った場合に、とくに大きい抵抗変化がみられることから、この場合にはCuが拡散して入り、アクセプタとなったものと考えられる。高温測定においては、装置の電極および電極の支持物にCuが用いられるので、このCuが拡散して入り抵抗変化をもたらしたものと考えられる。測定においては300℃に数分間保ったのち冷却したので、高温にある時間は短い。この場合にも試料の内部まで抵抗が変化していることはCuの拡散速度がかなり大きいことを示している。不純物が入らないように注意して熱処理を行った場合にも抵抗は変化している。この場合抵抗の変化は、封じないで熱処理を行った場合に大きいのでCdSbの分解あるいはCd空位の形成によるものと考えられることができる。一度抵抗が低くなった試料をCdとともに封じて熱処理を行うと抵抗が増大することからも、Cdの蒸発が抵抗変化の原因になって



- a. Cd₂Teに封じて熱処理. 表面研磨なし
- b. Cu₂Teに封じて熱処理. 表面研磨なし. 1.15 × 1.46 mm²
- c. b)と表面研磨. 0.74 × 1.25 mm²

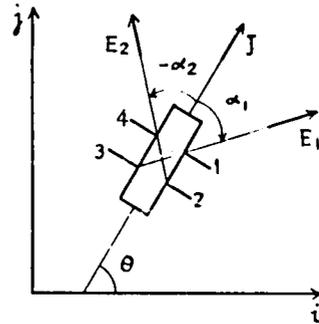
第3.20図 電位分布の非直線性

いるものと考えられる。

3.4.3 抵抗率および Hall 係数の異方性

抵抗率 ρ_{ij} および Hall 係数 R_{ijk} を求めるために、結晶をそれぞれ [100], [010] および [001] 方向に沿って切り出して測定を行った。抵抗率を主軸方向に切り出した試料を用いて測定すると、試料によってキャリア濃度が異なる場合、異方性を正確に求めることはできない。一つの試料から二つの方向の抵抗率, ρ_{ii} および ρ_{jj} ($i \neq j$) を求めるために、

第3.21図のように試料を結晶軸に対してある角度をもって切り出した。この試料においては、抵抗率に異方性があれば電界の方向と電流の方向は一致しない。試料内での電位差を図に示した端子1-3と2-4について測定した場合、 i 方向と j 方向の抵抗率が次式によって求まる。



第3.21図 抵抗率の異方性測定用試料(i, j は結晶の主軸方向)

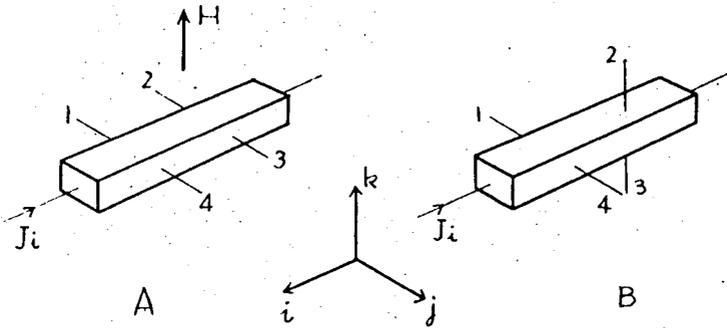
$$\rho_{ii} = \frac{1}{J} \frac{E_1 \{ \cos \alpha_2 - \cos (2\theta - \alpha_2) \} - E_2 \{ \cos \alpha_1 - \cos (2\theta - \alpha_1) \}}{\sin 2\theta \sin (\alpha_1 - \alpha_2)}$$

$$\rho_{jj} = \frac{1}{J} \frac{E_1 \{ \cos \alpha_2 + \cos (2\theta - \alpha_2) \} - E_2 \{ \cos \alpha_1 + \cos (2\theta - \alpha_1) \}}{\sin 2\theta \sin (\alpha_2 - \alpha_1)}$$

(3.57)

ただし、 E_1 および E_2 はそれぞれ端子1-3および2-4間の電界強度である。

抵抗率および Hall 係数を測定するための電極配置としては、第3.22図に示す二つの方法を用いた。抵抗率は端子1,4と2,3の4通りの組み合わせによって測定される。[A]の電極配置の場合端子1-4および2-3からは同じ Hall 係数の成分 R_{ijk} が測定される。2組の端子から求めた Hall 係数の値の差は試料内でのキャリア濃度の不均一性を表わす。[B]の電極配



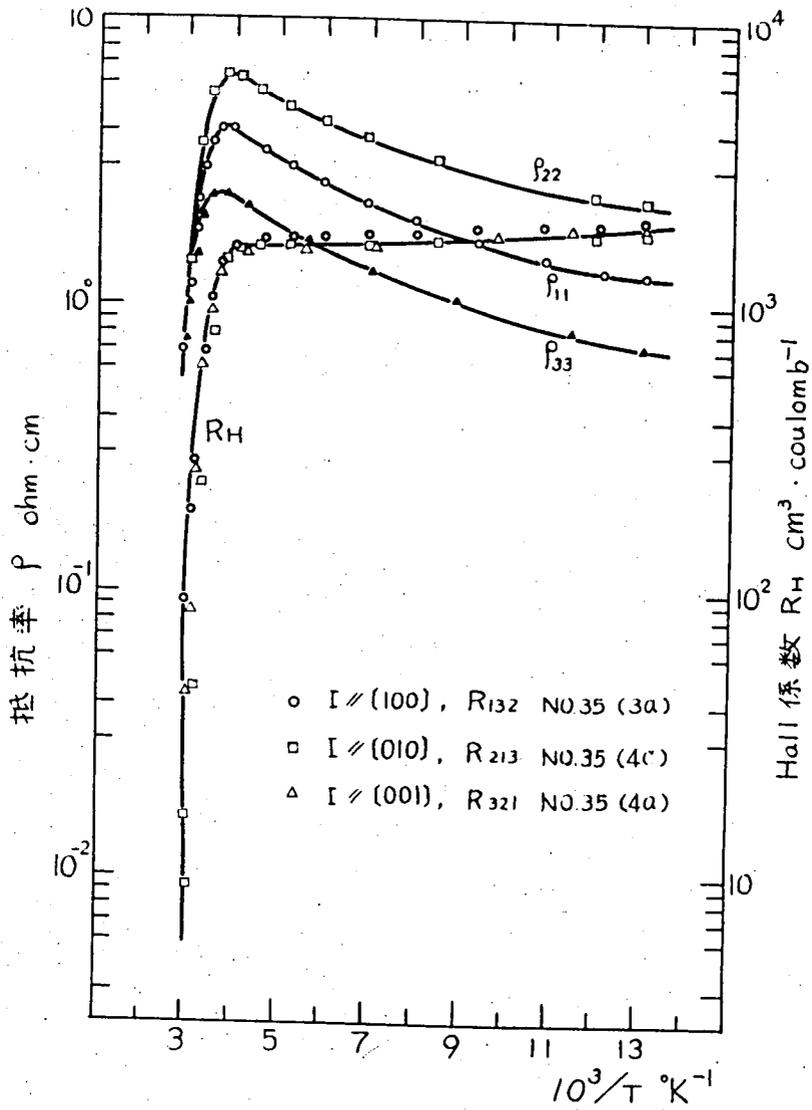
第3-22図 Hall効果測定用試料の形状および電極配置

置の場合，Hall 効果を測定する端子 1-4 と 2-3 は互いに直角方向にある。この場合試料を磁界に対して 90° 回転させ，磁界の方向と Hall 起電力が生じる方向を交換させて測定を行うことによって，Hall 係数 R_{ijk} と R_{ikj} が求まる。この場合二つの Hall 端子の長さ方向の位置が異なるため試料内のキャリア濃度の不均一性と Hall 係数の異方性とが区別できないので均一性のよい試料を用いないと意味がない。本研究では多数の試料について [A] および [B] の方法を用いて Hall 効果の測定を行い，これらの結果から抵抗率，Hall 係数および Hall 移動度の異方性について検討を行った。測定はすべて直流を用い， $77^\circ\text{K} \sim 340^\circ\text{K}$ の温度範囲で行った。磁束密度は最大 7500 gauss である。

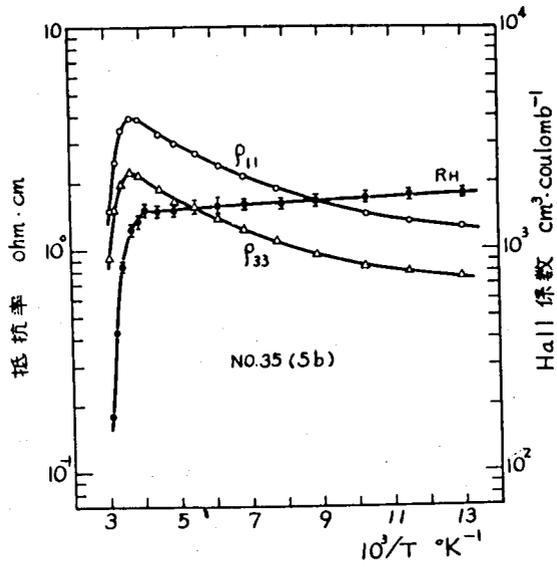
試料は不純物を添加しないで作製した結晶から切り出したものである。測定した試料について，結晶番号および 77°K ， 250°K における測定値を第 3.4 表に示す。多くの試料において端子 1-4 および 2-3 から求めた Hall 係数の差は小さく試料内でのキャリア濃度の不均一性および試料の形状，電極のつけ方などによる測定誤差は 10% 以内であるものと考えられる。抵抗率および Hall 係数の温度による変化は第 3.23 図に示すように各成分について互いに類似しており，いずれも低温側では浅いアクセプタ準

第 3.4 表 p-CdSb の Hall 効果測定一覽表 ($R_{ijk} \text{ cm}^3 \cdot \text{coulomb}^{-1}$, $\rho_{ii} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$,
 $\mu_{Hi} = R_{ijk} / \rho_{ii} \text{ cm}^2 / \text{v. sec}$)

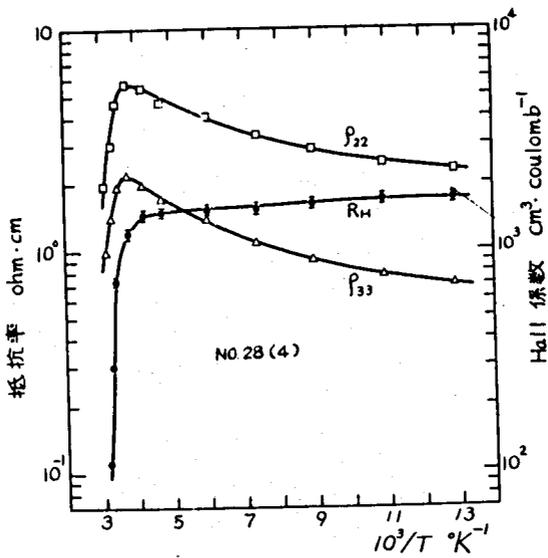
試料番号 No	電極圧着法 第 3.6 図	R_{ijk} の ijk	77°K			250°K			備考 Hall 効果以外の測定
			R_{ijk}	ρ_{ii}	μ_{Hi}	R_{ijk}	ρ_{ii}	μ_{Hi}	
$I // [100]$									
28 (5a)	b	123	1,700	0.93	1,830	1,430	37	387	
		132							
28 (6)	b	123	1,900	1.80	(1,050)	1,220	4.1	(298)	試料割れる 不均一性大
		132	1,630	1.80	(905)	1,220	4.1	(298)	
35 (3a)	b	123	1,900	1.27	1,500	1,620	4.1	395	圧抵抗効果
		132	1,950	1.27	1,540	1,620	4.1	395	
35 (5)	b	123	1,670	1.1	1,520	1,380	3.6	384	圧抵抗効果
		132	1,750	1.1	1,590	1,500	3.6	417	
83 (1)	a	123	1,840	1.02	1,860	不均一性大		磁気抵抗効果	
50 (3)	a	132	990	0.59	1,680	870	2.23	390	磁気抵抗効果
45 (3b)	a	132	2,800	1.50	1,870	2,000	5.2	385	磁気抵抗効果
$I // [010]$									
28 (1)	b	231	1,910	2.27	842	1,600	6.5	243	
		213	1,960	2.38	824	1,580	6.8	232	
35 (2a)	b	231	2,800	3.8	740	2,200	9.2	239	圧抵抗効果
		213	2,600	3.25	800	2,050	8.7	236	
35 (2b)	b	231	161	0.19	865	132	0.51	262	
35 (4b)	b	231	1,760	2.25	783	1,510	6.3	240	圧抵抗効果
		213	1,800	2.25	800	1,560	6.3	248	
35 (4c)	b	231	1,870	2.5	750	1,620	6.4	254	圧抵抗効果
		213	1,900	2.5	760	1,620	6.4	254	
83 (2)	a	213	1,660	1.71	970	不均一性大		磁気抵抗効果	
50 (2)	a	213	1,510	1.57	962	1,240	4.5	276	磁気抵抗効果
$I // [001]$									
28 (4)	b	312	1,410	0.53	2,660	1,200	1.87	64.2	
		321	1,230	0.53	2,320	1,030	1.83	56.3	
28 (5b)	b	312	1,660	0.67	2,480	1,420	2.28	6.23	圧抵抗効果
35 (4a)	b	312	1,710	0.63	2,720	1,500	2.16	69.5	
		321	1,740	0.63	2,760	1,500	2.16	69.5	
35 (4a)	b	312	1,820	0.74	2,480	1,570	2.47	63.0	再測定
		321	1,730	0.67	2,580	1,500	2.40	62.0	
30 (5a)	b	312	1,630	0.66	2,500	1,430	2.14	67.0	
		321	1,560	0.57	2,700	1,300	1.97	65.0	
45 (3c)	a	321	2,270	0.75	3,030	1,500	2.25	66.7	磁気抵抗効果
69 (1)	a	312	1,170	0.39	3,000	980	1.50	65.4	磁気抵抗効果
49 (1)	a		215	0.076	2,830	200	0.26	77.0	
52 (1)	a		0.92	0.0012	820	0.80	0.0021	38.0	



第3-23図 低温領域における抵抗率とHall係数



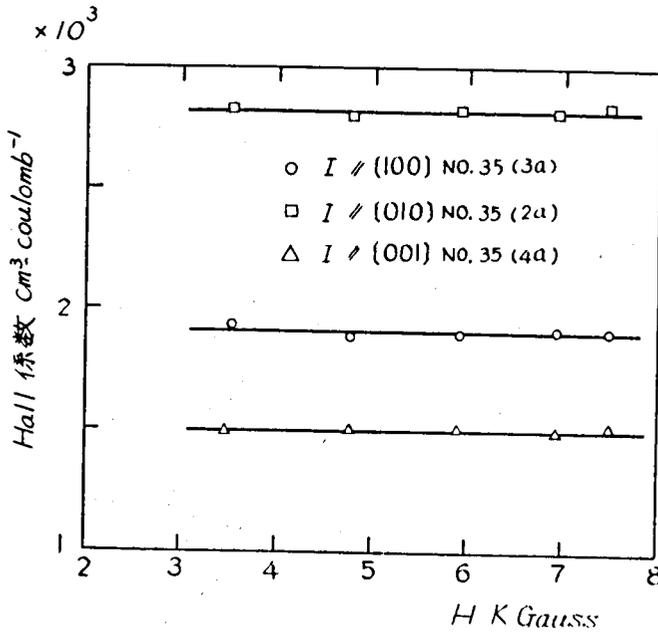
第3-24図 (010)面内で切り出した斜め試料から求めた抵抗率の異方性



第3-25図 (100)面内で切り出した斜め試料から求めた抵抗率の異方性

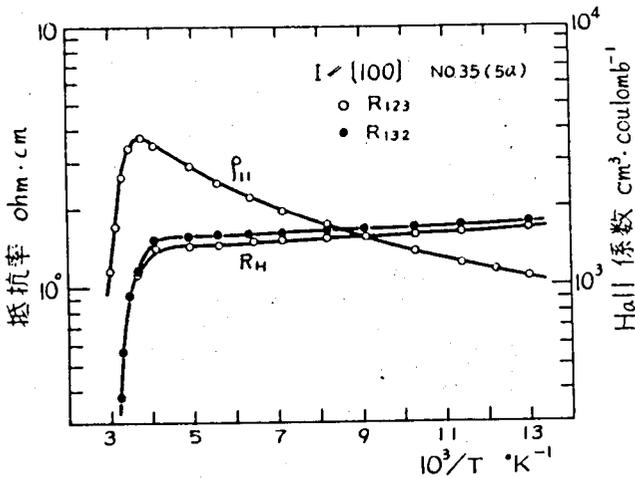
位をもつ飽和領域の半導体の特性を示している。温度を低温から上げた場合 250°K 付近から Hall 係数が減少しはじめ、抵抗率はこの温度付近で最大値をとり、そののち減少し真性領域に入る。抵抗率の大きさは、〔010〕方向の抵抗率が最も大きく、〔001〕方向が最も小さい。Hall 係数が等しい場合 3 方向についての抵抗率の比は 77°K において約 $\rho_{11} : \rho_{22} : \rho_{33} = 1 : 1.91 : 0.60$ である。結晶の主軸に対して斜めに切り出した試料を用いて測定した ρ_{ii} および R_H を第 3.24 図および第 3.25 図に示す。図から求めた 77°K における抵抗率の異方性は $\rho_{11} : \rho_{22} : \rho_{33} = 1 : 1.82 : 0.59$ であり主軸方向に切り出した試料から求めた値とよく一致している。式 (3.57) に含まれる定数をより正確に測定することによって異方性をより正確に求めることができるものと考えられる。

Hall 係数は第 3.4 表に示したように 77°K において $1000 \text{ cm}^3 \text{ coulomb}^{-1}$ から $2500 \text{ cm}^3 \text{ coulomb}^{-1}$ の間にあり多くの試料では $1500 \text{ cm}^3 \text{ coulomb}^{-1}$ か

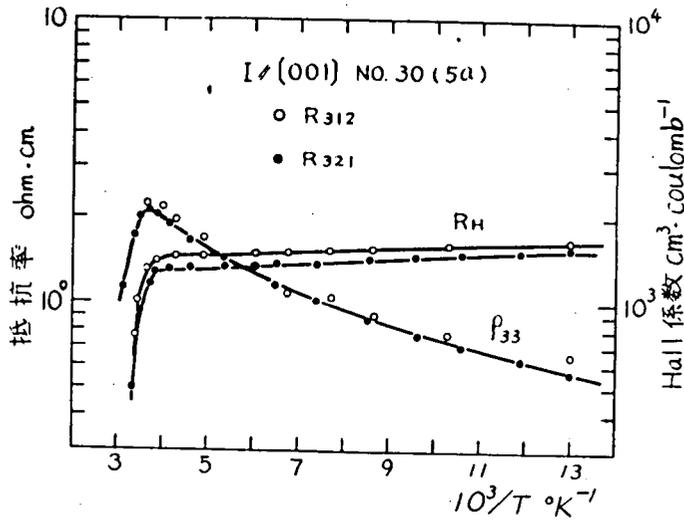


第3.26図 Hall 係数の磁界依存性

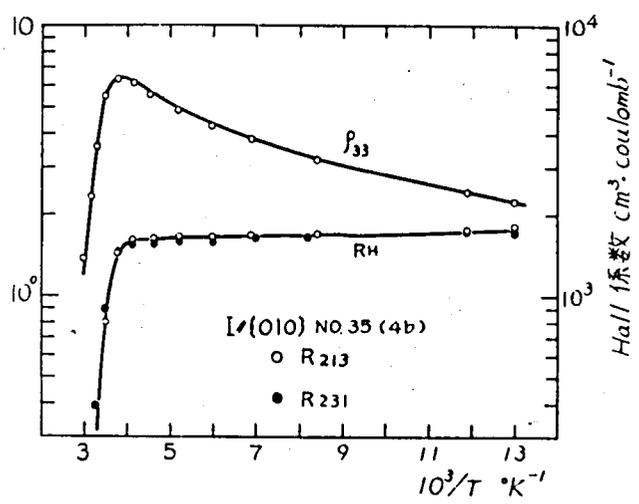
ら $2000 \text{ cm}^3 \cdot \text{coulomb}^{-1}$ の間にあつて抵抗率に比べ方向による差が小さい。Hall 係数の磁界依存性は 77°K において三つの主軸方向について測定した。第 3.26 図に示すように各成分とも $H = 7500 \text{ gauss}$ まではほとんど変化していない。第 3.22 図の電極配置 (B) の方法によつて測定した抵抗率 ρ_{ii} および Hall 係数 R_{ijk} と R_{ikj} を第 3.27 図～第 3.29 図に示す。一つの試料から求めた R_{ijk} および R_{ikj} にはほとんど差がなく試料内でのキャリア濃度の不均一の範囲内にある。第 3.4 表に示した多くの測定結果について式 (3.5) および (3.11) に基づいて $R_{ikj} \rightarrow R_{kij}$ の変換を行つたのち、それぞれの試料から求めた R_{kij}/R_{ijk} 、すなわち R_{312}/R_{123} 、 R_{123}/R_{231} 、 R_{231}/R_{312} を第 3.5 表に示す。これらの比は 2, 3 の場合を除いて 1 からの外れは小さく Hall 係数には異方性はほとんど存在しないといふことができる。Hall 係数は緩和時間に異方性がありエネルギー帯の端が一つの楕円体から成る場合、式 (3.29) に示されるように一般に



第3.27図 抵抗率 ρ_{11} および Hall 係数 R_{123} , R_{132}



第3-28 図 抵抗率 ρ_{22} および Hall 係数 R_{231} , R_{213}



第3-29 図 抵抗率 ρ_{33} および Hall 係数 R_{312} , R_{321}

異方的である。式(3.31)に示したように緩和時間のエネルギー依存性に異方性がなければ、Hall係数に異方性は現われない。エネルギー帯の構造が第3.3図に示したようにmany valleyであれば、Hall係数は式(3.40)に示されるように異方的になる。このような構造はHall係数の測定結果と一致しない。

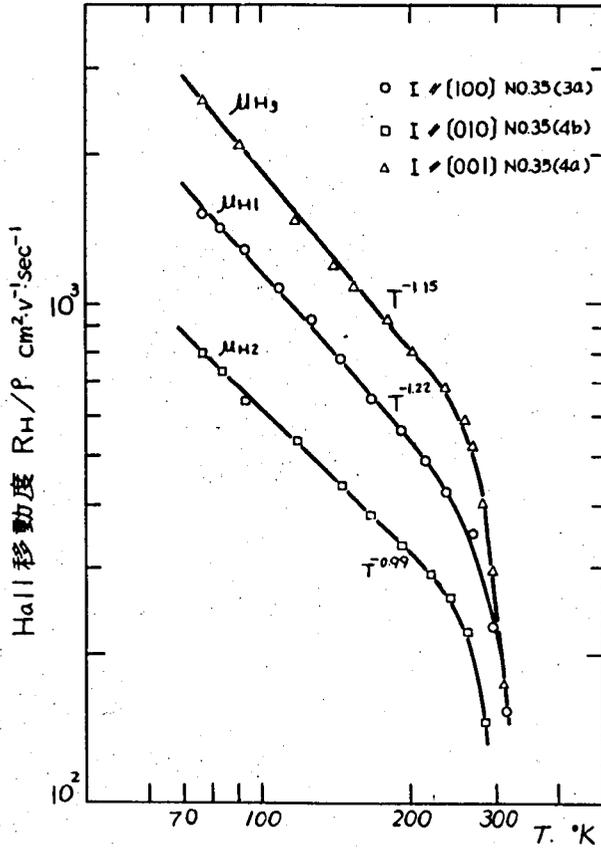
第3.5表 各試料についてのHall係数テンソルの比

$I \parallel [100]$	$I \parallel [010]$	$I \parallel [001]$
$\frac{R_{312}}{R_{123}}$	$\frac{R_{123}}{R_{231}}$	$\frac{R_{231}}{R_{312}}$
1.03	1.03	0.87
0.86	0.93	1.02
0.95	1.02	0.95
	1.02	0.96

3.4.4 Hall移動度とその異方性

3.4.3に述べたようにHall起電力の方向と磁界の方向を入れ替えた場合のHall係数 R_{ijk} と R_{ikj} は飽和領域では等しいとみなせるので、Hall移動度 R_{ijk}/ρ_{ii} と R_{ikj}/ρ_{ii} は等しくなりこれらを簡単のため μ_{Hi} で表わす。第3.4表に示すようにHall端子の電極を第3.6図(a)の方法によってつけた試料のHall移動度の値は(b)の方法を用いた場合の値よりも約10%大きい。その理由は(b)の方法を用いると金線が試料内に入り込む深さが大きいためであると考えられる。第3.6図(b)の方法を用いて電極をとった試料のHall移動度の大きさには結晶方向が同じ場合に試料によって約10%のばらつきがある。このばらつきは、第3.4表からわかるように結晶成長条件の違いによるものではなく、試料の形状が完全に直方体でないこと、試料に入り込む電極の深さの差、試料における不純物濃度が均一でないことなどによるものと考えられる。

p-CdSbのHall移動度は第3.30図に示すように結晶の方向によって著しく異なり[001]方向の値が最も大きく[010]方向の値が最も小さい。第3.4表に示した測定結果のうち、端子1-4および2-3の2組のHall



第3.30図 p-CdSbのHall 移動度の異方性

効果測定端子について測定した Hall 係数の値に15%以上の差があるようなデータは除いて Hall 移動度の大きさおよびその異方性の平均値を求めたものを第 3.6 表に記す。

低温領域 (250°K ~ 77°K) における Hall 移動度は第 3.30 図に示すように $\log \mu_H$ は $\log T$ に関して直線であり、その傾斜は試料の方向によってわずかに異なり $\mu_{Hi} = \mu_{oi} T^{-ni}$ の形に表わせる。 μ_{oi} および n_i の平均値を求めると各方向の Hall 移動度は

第 3.6 表 Hall 移動度の平均値と異方性 (μ_{H_i} cm²/v.sec)

	μ_{H_1}	μ_{H_2}	μ_{H_3}
77 °K	1720 ± 200	843 ± 100	2710 ± 250
移動度の比	2.0	1	3.2
250°K	392 ± 20	250 ± 20	653 ± 40
移動度の比	1.6	1	2.6

$$\mu_{H_1} = 3.21 \times 10^5 T^{-1.21}$$

$$\mu_{H_2} = 7.02 \times 10^4 T^{-1.02} \quad (3.58)$$

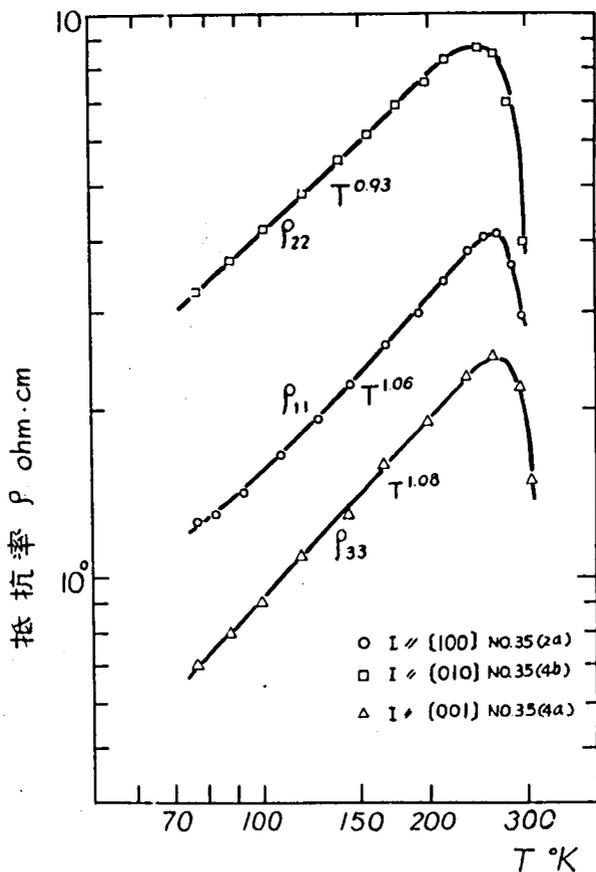
$$\mu_{H_3} = 4.07 \times 10^5 T^{-1.16}$$

で表わされる。このように p-CdSb の移動度にはその大きさに著しい異方性があると同時に温度依存性にも異方性がある。

3.4.1 に述べたように Hall 係数は温度を 250°K から 77°K まで下げた場合に約 10% 増加する。3.4.1 で考察したように、この変化を正孔濃度の変化によるものとするには無理がある。正孔濃度がこの温度範囲で一定の場合、Hall 係数の温度による変化は、Hall 移動度とドリフト移動の比式 (3.29) の温度による変化と考えることができる。このような場合ドリフト移動度の温度変化を表わす量 n は $\log \rho$ の $\log T$ に関する勾配と等しくなる。この曲線は第 3.31 図に示すように Hall 移動度より勾配が小さい。

p-CdSb の Hall 移動度の測定値を、いままで報告された値と比較すると第 3.7 表のようになる。Андроник 等の研究において μ_{H_2} が大きく μ_{H_3} が小さいのは、(100) 面内での結晶の方位のとり方がはっきりしていなかったためであり、本研究で求めた方向と逆になっているものと考え

られる。Ermanis 等の結果は移動度が非常に小さいが、これはキャリア濃度の大きい ($3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) 結晶を用いているためと考えられる。この場合にも [010] 方向と [001] 方向は軸のとり方が逆であると考えられる。Hrubý 等は [010] 方向と [001] 方向について行ったが、その値は本研究で求めた値より 10 ~ 30% 小さい。Turner 等の結果は値が広い範囲で変化しているが、異方性については触れていない。本研究では多くの試料について測定を行い、Hall 移動度の異方性を明かにした。



第3-31図 p-CdSbの抵抗率の異方性

第 3.7 表 研究者による Hall 移動度 ($\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$) の比較

	温度	μ_{H1}	μ_{H2}	μ_{H3}
Андроник Кот	90°K	980 1320	1980 1710	890 630
Ermanis, Miller	77°K	170	220	160
Hrubý, Štourač	77°K		600	~ 2500
本 研 究	77°K	1720	843	2710
Turner et al	77°K	方向不明 670 ~ 2300		

p-CdSb の Hall 効果の測定結果から導電機構について考察しよう。キャリアが縦波の音響型振動によって散乱される場合、式 (3.42) に示したように移動度の温度特性は $\mu \propto T^{-1.5}$ で表わされる。p-CdSb における正孔の Hall 移動度は三つの主軸方向について、 $n = 1.0 \sim 1.2$ であり、 $n = 1.5$ より小さい。抵抗率の温度特性から求めた n の値はさらに小さい。このような特性を与える原因として次のようなキャリアの散乱機構が考えられる。

i) 不純物散乱

ii) 価電子帯が縮退していて、重い正孔と軽い正孔が存在するための散乱

iii) 縦波の音響型振動以外の格子振動による散乱

不純物散乱の場合、移動度はほぼ $T^{\frac{3}{2}}$ に比例して変化するので格子散乱が主な場合でも不純物散乱が加わると n の値が小さくなる。移動度に対する不純物散乱の寄与はキャリア濃度とともに増加する。3.4.1 に [001] 方向について Hall 移動度と正孔濃度との関係を示したが、正孔濃度、 $p = 3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ においても Hall 移動度の値は低下しない。[010] 方向の Hall 移動度についても $p = 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ までほとんど低下しないことが、Hrubý²²⁾ によって明らかにされている。これらの事実から正孔濃度

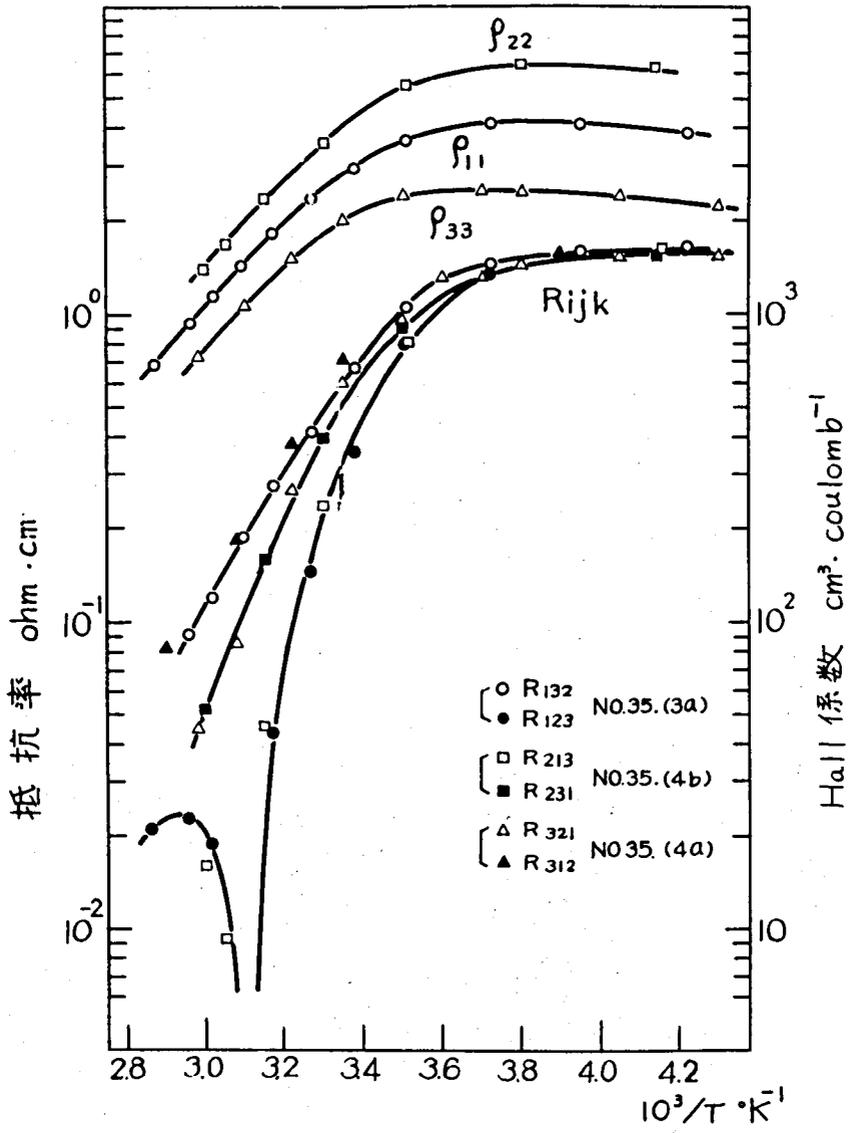
$p = 3 \sim 4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ の試料では Hall 移動度に不純物散乱の寄与はないものと考えることができる。

価電子帯が縮帯していて重い正孔と軽い正孔が存在すると Hall 係数は磁界の増加とともに減少する。p-CdSb においては、3.4.3 に述べたように磁界強度が 3000gauss から 7500gauss の間で、Hall 係数の変化は認められない。したがって、この磁界範囲では価電子帯が縮退していることによる効果はないものと考えられる。

CdSb は結合にイオン性があり、光学的振動による有極性の散乱(polar scattering)の寄与が大きいことが考えられる。InSb, GaAs などの III-V 化合物における主な散乱機構が有極性散乱であることが, Ehrenreich によって明らかにされている。⁴⁰⁾ 有極性散乱の場合、移動度の温度依存性 $\mu \propto T^{-n}$ において n の値は温度によって変化し、高温領域では式(3.45)に示すように $n = \frac{1}{2}$ であり、温度が低下するとともに増加する。実験的に観測された値 $n \sim 1$ は高温領域と低温領域の中間の領域に対応する。磁気抵抗効果および圧抵抗効果の測定結果を考慮した CdSb における導電機構に関する検討は第 5 章にて行う。

3.4.5 真性領域における Hall 係数の異方性

第 3.32 図に示すように Hall 係数は 250°K 以上の温度において、温度上昇とともに急激に減少し、真性領域における特性を示す。250°K 以下の温度では Hall 係数の値には試料の方向によってほとんど差がないが、温度上昇とともに異方性が現われる。一つの試料について Hall 起電力の方向と磁界の方向を入れかえて測定した Hall 係数 R_{ijk} と R_{ikj} 、すなわち R_{123} と R_{132} 、 R_{231} と R_{213} 、 R_{312} と R_{321} の値は第 3.32 図に示すように低温においてはほぼ等しいが、温度上昇とともに異なった値をとる。異なる試料から求めた R_{ijk} と R_{jik} 、すなわち R_{123} と R_{213} 、 R_{231} と R_{321} 、 R_{312} と R_{132} の値は高温領域で一致している。 R_{ijk} と R_{jik} が等しいこ



第3·32図 真性領域におけるHall係数の異方性

とは式 (3.11) と一致する。 R_{123} と R_{213} は $T = 315^\circ\text{K}$ 付近でその符号が反転し、高温側では負になる。3種類の Hall 係数のうち、 R_{132} および R_{312} の値が最も大きく、 R_{231} および R_{321} がこれに次いでいる。これらの係数は 340°K 付近まで符号の反転は認められない。

Hall 係数 R_{ijk} は 3.2.1 に述べたように導電率テンソルによって

$$R_{ijk} = \frac{\sigma_{ijk}}{\sigma_{ii}\sigma_{jj}} \quad (3.11)$$

と表わされる。真性領域では導電率テンソルは正孔 (添字 h) および電子 (添字 e) についての和で与えられ、

$$\begin{aligned} \sigma_{ii} &= \sigma_{ii}^h + \sigma_{ii}^e = e(p\mu_{ii}^h + n\mu_{ii}^e) \\ \sigma_{jj} &= \sigma_{jj}^h + \sigma_{jj}^e = e(p\mu_{jj}^h + n\mu_{jj}^e) \\ \sigma_{ijk} &= \sigma_{ijk}^h + \sigma_{ijk}^e \end{aligned} \quad (3.59)$$

と書ける。正孔および電子だけが存在する場合の Hall 係数、 R_{ijk}^h および R_{ijk}^e 、については式 (3.11) と同様の関係式

$$\begin{aligned} \sigma_{ijk}^h &= \sigma_{ii}^h \sigma_{jj}^h R_{ijk}^h \\ \sigma_{ijk}^e &= \sigma_{ii}^e \sigma_{jj}^e R_{ijk}^e \end{aligned} \quad (3.60)$$

が成立つ。ここに $\sigma_{ii}^h R_{ijk}^h$ 、 $\sigma_{ii}^e R_{ijk}^e$ は式 (3.30) で定義したようにそれぞれ正孔および電子の Hall 移動度である。CdSb において電子あるいは正孔のみの場合には Hall 係数に異方性がないとみなして Hall 移動度を μ_{Hi}^h あるいは μ_{Hi}^e と記す。式 (3.11) に (3.59) および (3.60) を代入すると Hall 係数は

$$\begin{aligned} R_{ijk} &= \frac{1}{\sigma_{ii}\sigma_{jj}} (\sigma_{ii}^h \sigma_{jj}^h R_{ijk}^h + \sigma_{ii}^e \sigma_{jj}^e R_{ijk}^e) \\ &= \frac{1}{\sigma_{ii}\sigma_{jj}} (p\mu_{ii}^h \mu_{Hj}^h - n\mu_{ii}^e \mu_{Hj}^e) \end{aligned}$$

$$= \frac{e}{\sigma_{ii}\sigma_{jj}} (p \mu_{Hi}^h \mu_{jj}^h - n \mu_{Hi}^e \mu_{Hj}^e) \quad (3.61)$$

で与えられる。Boltzmann 方程式が緩和時間 τ_i および有効質量 m_i を用いて表わされる場合、Hall 係数は式 (3.61) に (3.28) (3.29) を代入して

$$R_{ijk} = \frac{e}{\sigma_{ii}\sigma_{jj}} \left\{ p \frac{\langle \epsilon \tau_i^h \tau_j^h \rangle}{\langle \epsilon \rangle} \frac{1}{m_i^h m_j^h} - n \frac{\langle \epsilon \tau_i^e \tau_j^e \rangle}{\langle \epsilon \rangle} \frac{1}{m_i^e m_j^e} \right\} \quad (3.62)$$

となる。

Hall 係数の符号は式 (3.61) に示されるように、正孔と電子について電流方向と Hall 電界の方向の移動度の積、 $\mu_{ii} \cdot \mu_{Hj}$ 、とキャリア濃度との積が大きい方の符号で定まる。Hall 移動度とドリフト移動度はほぼ等しいと考えられるので、以下に述べる考察では両者を区別しない。p 型結晶では真性領域においてもつねに $p > n$ であるから Hall 係数 R_{123} の符号が反転することは [100] 方向と [010] 方向の移動度の積の間に

$$\mu_{11}^h \mu_{22}^h < \mu_{11}^e \mu_{22}^e$$

の関係があることを示している。3.4.4 に述べたように正孔について $\mu_{11}^h > \mu_{22}^h$ の関係があるので μ_{22}^h は電子の移動度より小さいことが示される。p 型の試料では $p > n$ であるので

$$\mu_{ii}^h \mu_{jj}^h > \mu_{ii}^e \mu_{jj}^e$$

が成り立つ場合、Hall 係数の符号は反転しない。第 3.32 図に示した特性についての考察から正孔と電子の移動度の大小関係は第 3.8 表に示すものいずれかであると推定される。n-CdSb の Hall 移動度の測定結果を用

第3.8表 真性領域における Hall 係数の異方性から推定した
正孔移動度 μ^h と電子移動度 μ^e の関係

	[100]	[010]	[001]
1	$\mu^h < \mu^e$	$\mu^h < \mu^e$	$\mu^h > \mu^e$
2	$\mu^h > \mu^e$	$\mu^h < \mu^e$	$\mu^h > \mu^e$

いた真性領域における Hall 係数の定量的な考察は 3.6 に述べる。

3.4.6 磁気抵抗効果の測定および結果

CdSb のような斜方晶系に属する結晶の磁気抵抗効果は 3.2.1 に述べたように 12 個の磁気抵抗係数 M_{ij}^{kl} で表わされる。本研究では 6 個の横効果の係数 M_{ii}^{kk} および 3 個の縦効果の係数 M_{ii}^{ii} について測定を行った。3 個の係数 M_{ij}^{ij} についての測定は行わなかった。

磁気抵抗効果の異方性および温度依存性の測定には、第 3.10 図に示した装置を用いた。磁界の方向と試料面の方向とのなす角度は、試料室を装置の上部にとりつけたウォームギヤで回転して変えた。試料の形は Hall 効果の測定の場合と同じく角棒状で、電極は金圧着法によってつけた。第 3.10 図(a)(b)に示すように試料の長さ方向（電流方向）が装置の回転軸に平行および垂直になるようにして測定を行った。電流方向が回転軸に平行な場合、磁気抵抗の横効果 $M_{ii}^{\alpha\alpha}$ ($i \neq \alpha$, $\alpha = j \rightarrow k$) が測定され、電流方向が回転軸に垂直な場合、縦効果および横効果 $M_{ij}^{\alpha\alpha}$ ($\alpha = i \rightarrow j$ あるいは k) が測定される。縦効果の測定においては試料の切り出しにおける結晶の主軸方向と試料の方向との角度のずれ、および試料のとりつけにおける磁界の方向と電流方向との角度のずれが測定結果に大きく影響するため、このずれを極力小さくし、2~3% 以下にした。

第 3.12 図に示した測定回路を用いて試料に定電流を流し、端子 1-2

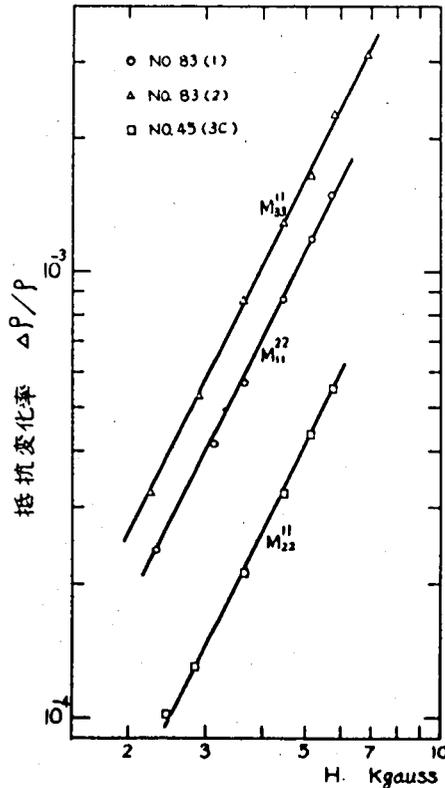
および 3-4 で端子電圧を測定した。零磁界における端子電圧の測定から抵抗率 ρ_{ii} が求まる。磁気抵抗効果は磁界を加えたことによる端子電圧の変化から求められるが変化成分のみを検出するために、図に示した電圧 E_2 によって零磁界における電圧を打ち消した。全目盛 $\pm 25 \mu\text{V}$ の直流電圧計を用いることによって $1 \mu\text{V}$ 以下の端子電圧の変化が測定できる。磁界の方向および試料に流す電流の方向を反転して 4 回の測定を行いその平均値から抵抗変化を定めた。試料内にキャリア濃度の不均一が存在する場合あるいは試料の形状が完全な平行 6 面体でない場合、Hall 効果の大きさが場所によって変わるため磁界による端子電圧の変化には、磁界に関して 1 次効果が現われる。この電圧変化が磁気抵抗による電圧変化に比べて同程度かそれ以下であれば、磁界を反転させて電圧変化の平均をとることによって磁気抵抗効果が求まる。磁界に関して 1 次の電圧変化が磁気抵抗による電圧変化に比べて非常に大きい場合、磁気抵抗効果の測定はできない。電流方向を反転して磁気抵抗効果を測定した場合に測定値が電流方向によって大きく異なる場合は不純物分布の不均一性によるものと考えられる。この場合測定結果の信頼性は低下する。

測定に用いた試料は不純物を添加しないで製作した p-CdSb で、飽和領域におけるキャリア濃度は $3 \sim 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ である。試料は角棒状でありその各稜は結晶の主軸方向に平行である。試料の長さ方向が三つの主軸 [100], [010], [001] 方向に平行な、3 種類の試料について測定を行った。試料の大きさは断面の一辺が $1.2 \sim 1.5 \text{mm}$, 長さが約 8mm である。電圧端子間の間隔は $2 \sim 2.5 \text{mm}$ である。測定した試料の結晶番号、方向などを第 3.9 表に示す。

磁気抵抗横効果 M_{ii}^{kk} ($i \neq k$) の磁界依存性を液体窒素温度において、磁界の強さを 2.5Kgauss から 7Kgauss まで変えて測定した。抵抗変化率 $(\rho_{ii}(H_k) - \rho_{ii}) / \rho_{ii}$ は第 3.33 図に示すように磁界 H の自乗に比例し、 H^2 に対応する直線とよく一致する。測定に用いた最大磁界 (約 7K

第 3.9 表 磁気抵抗効果の測定を行った試料およびその Hall 係数
 ($\text{cm}^3 \cdot \text{coulomb}^{-1}$) と Hall 移動度 ($\text{cm}^2/\text{v} \cdot \text{sec}$) の値

試料番号	電流方向	77 °K	
		Hall 係数	Hall 移動度
№ 45 (3b)	[100]	2800	1820
№ 50 (3)	[100]	983	1630
№ 83 (1)	[100]	1950	1910
№ 50 (2)	[010]	1510	955
№ 83 (2)	[010]	1660	975
№ 45 (3c)	[001]	2270	3020
№ 69 (1)	[001]	1320	3010

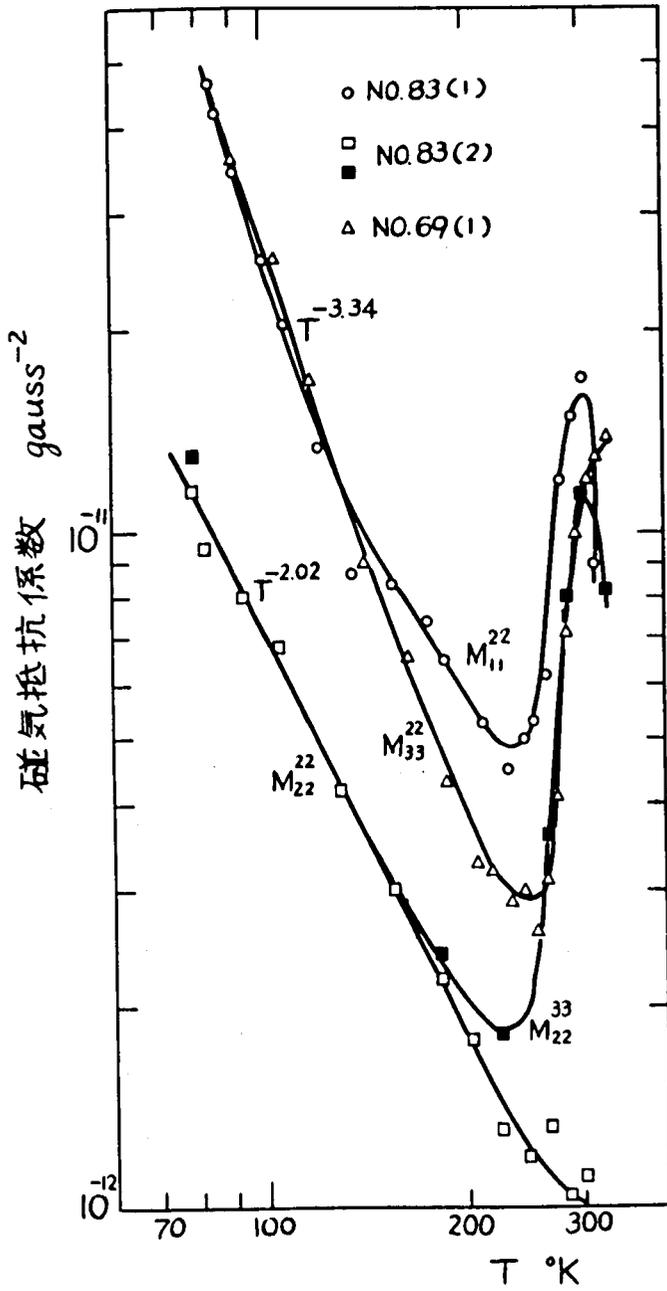


第3.33図 抵抗変化率の磁界依存性

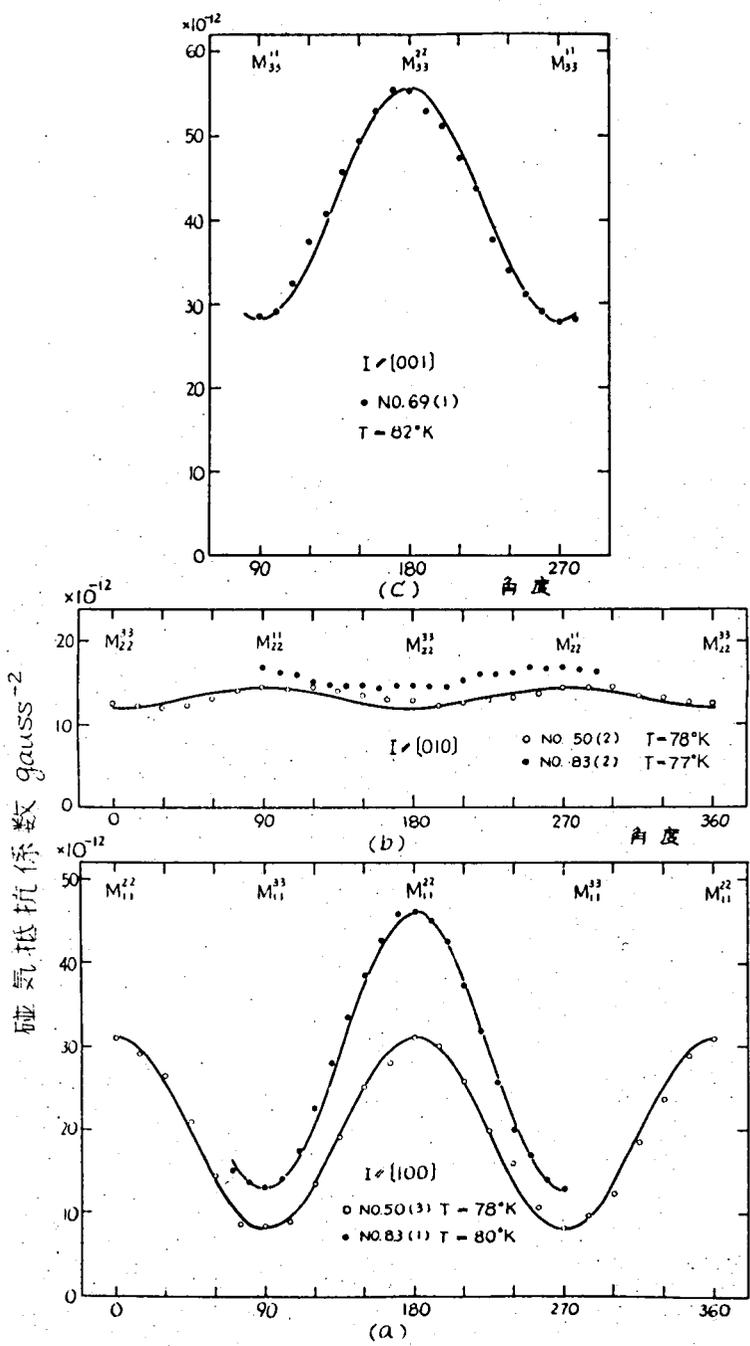
gauss)においても H^2 の直線からのはずれは認められない。このことは測定を行ったすべての試料について言える。このように本研究において用いた磁界の範囲では磁気抵抗効果は弱磁場の条件を満たしている。抵抗変化率は図に示したように最大磁界において $2 \sim 3 \times 10^{-3}$ であり、最小磁界 (約 2Kgauss) において $1 \sim 2 \times 10^{-4}$ である。このように抵抗変化が小さいので大きい電圧変化を得るためには試料に流す電流を大きくすることが望ましい。図に示したキャリア濃度および形状をもつ試料では電流によって試料が加熱され試料の温度が上昇することがない程度の最大電流は約 200 μ A である。この場合端子電圧は 10mV の程度となる。したがって最小磁界における電圧変化は数 μ V である。

磁気抵抗効果の温度特性の測定は、77°K から 330°K の温度範囲で行った。磁気抵抗係数の値は、第 3.34 図に示すように 77°K において最も大きく温度上昇とともに減少する。横効果を現わす係数 M_{11}^{kk} の値は、 $T = 230^\circ\text{K}$ 付近で極小値をとり温度上昇とともに約 300°K まで増加し、300°K 以上の温度で再び減少する。ただし係数 M_{33}^{22} は $T = 330^\circ\text{K}$ においてなお増加している。縦効果の係数のうち M_{22}^{22} は低温においては M_{22}^{33} と差は認められない。しかし M_{22}^{22} は 250°K 以上の温度においても減少を続け、横効果にみられる高温領域での係数の値の増加は認められない。

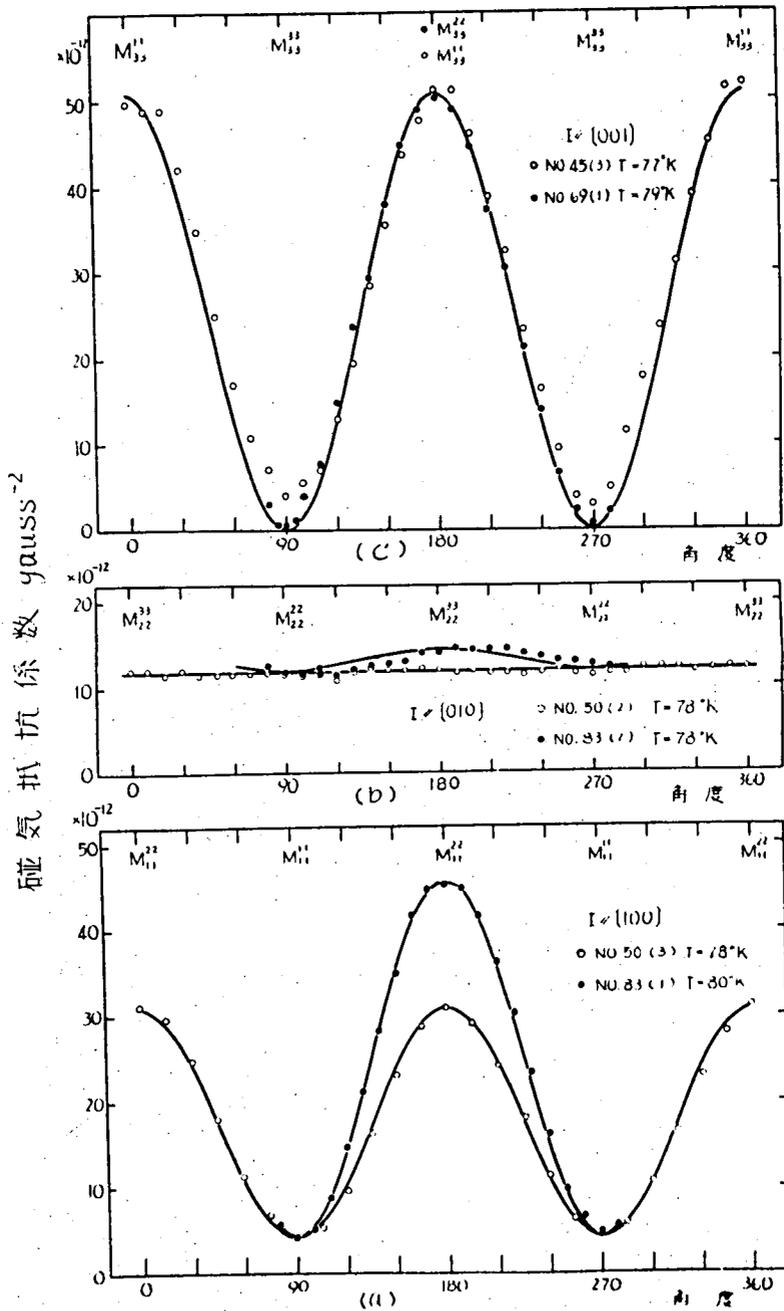
試料を磁界中で回転した場合の磁気抵抗効果の測定を液体窒素温度において行った。回転角と磁気抵抗係数の値の関係は第 3.35 図および第 3.36 図に示すように、180° の周期をもち磁界の方向が結晶の主軸の方向と一致した場合に最大値あるいは最小値をとる。この中間の角度では曲線は $\cos^2 \theta$ の曲線とよく一致する。このように磁気抵抗係数の回転角に関する周期は CdSb 結晶の対称性を反映している。横効果の角度依存性において最大値と最小値の比は抵抗変化を [100] 方向について求めた場合、 $M_{11}^{22}/M_{11}^{33} \approx 4$ であるが [010] 方向については $M_{22}^{11}/M_{22}^{33} \approx 1$ である。[001] 方向についてはこの中間で $M_{33}^{22}/M_{33}^{11} \approx 2$ である。磁気抵抗効果の縦効果、



第3.34図 磁気抵抗係数の温度依存性



第3-35图 波林空素温度による磁気抵抗横効果



第3-36圖 液體氧系溫度(1)的磁氣抵抗微效果及其橫效果

M_{ij}^{kk} については、[010] 方向について M_{22}^{22} は横効果 M_{22}^{33} と同程度であり零にはならない。縦効果 M_{11}^{11} は横効果 M_{11}^{22} の約10分の1であり小さいが、零にはならず有限の値をとる。この値は2個の試料においてよく一致している。縦効果 M_{33}^{33} は横効果 M_{33}^{22} の約100分の1の程度であり、このわずかに認められる値は測定誤差の範囲で零と考えられる。このことから M_{33}^{33} は零か零にきわめて近いといえることができる。上に示した角度依存性の測定はすべての方向で二つの試料について行った。その結果をまとめて第3.10表に示すが、二つの試料について求めた値はすべての方向について同じ傾向を示す。しかし係数の大きさは一致していないものがある。

第3.10表 p-CdSb の液体窒素温度における磁気抵抗係数 (gauss⁻²)

電流方向 磁界方向	[100]	[010]	[001]
		≈ 50 (3) ≈ 83 (1)	≈ 50 (2) ≈ 83 (2)
[100]	4.3×10^{-12} 4.5×10^{-12}	14×10^{-12} 17×10^{-12}	51×10^{-12} 28×10^{-12}
[010]	30.5×10^{-12} 45×10^{-12}	12×10^{-12} 11.5×10^{-12}	53×10^{-12}
[001]	8.7×10^{-12} 13×10^{-12}	12×10^{-12} 13.5×10^{-12}	3.4×10^{-12} $< 1 \times 10^{-12}$

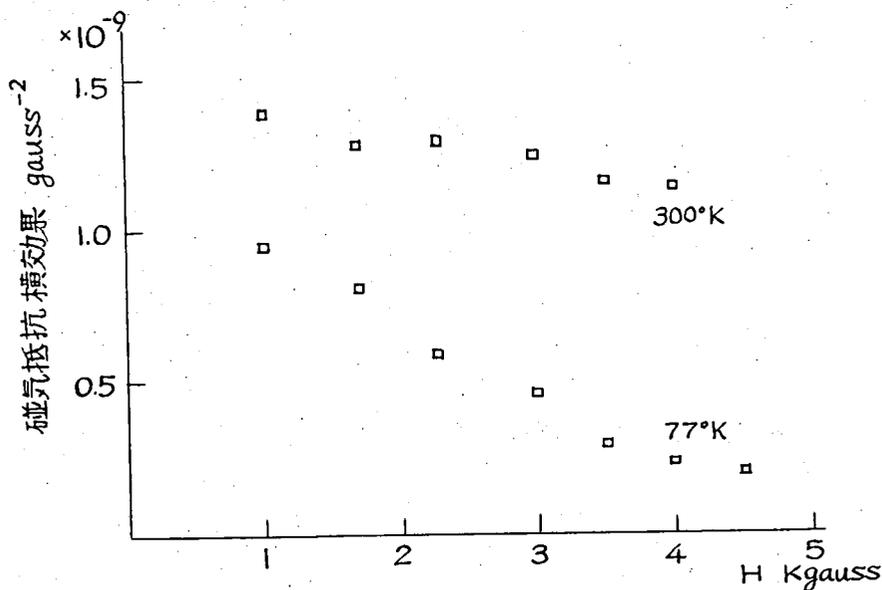
3.4.7 磁気抵抗効果についての考察

磁気抵抗横効果 M_{ij}^{kk} については電流が [100] 方向の試料 ≈ 50 (3) と ≈ 83 (1) あるいは [001] 方向の試料 ≈ 45 (3c) と ≈ 69 (1) との間に磁気抵抗係数の値にかなりの差がみられる。そのため結晶に固有の磁気抵抗係

数の大きさを正確に求めることができない。磁気抵抗係数に差が現われる場合 Hall 係数が大きい試料の方が磁気抵抗係数が大きい。しかしこのようにはっきりした相関があるか否かは今後の研究を待たねばならない。

磁界を電流に対して垂直の面内で回転した場合、磁気抵抗係数は $\cos^2\theta$ の曲線にしたがって変化している。図において測定点が $\cos^2\theta$ の曲線に対してわずかにずれている場合があるが、これは角度 0 の方向がわずかに傾いているためである。このようなずれは試料の研磨、電極付けおよび装置の設定に際して、方向を正確に合わせることによって小さくすることができる。

磁気抵抗効果における抵抗変化率は、第 3.33 図に示したように、2.5 K gauss から 7 K gauss の磁界範囲で H^2 に比例している。このことは式 (3.3) において、弱磁界の近似を行った場合の抵抗変化、式 (3.9) の磁界依存性と一致する。77°K における正孔の Hall 移動度は 3.4.4 に示したように [001] 方向が最大であり約 $3000 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$ である。Hall 移動度がドリフト移動度にはほぼ等しいとして強磁界の条件 ($\mu [\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}] H [\text{gauss}] \geq 10^8$) を求めると $H \approx 33 \text{ Kgauss}$ になる。逆に 7 K gauss の磁界において強磁界の条件を満たすためには移動度は $14,000 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$ より大でなければならない。Ge および Si の価電子帯の上端はよく知られているように 2 重に縮退しており、いわゆる軽い正孔と重い正孔が存在する。軽い正孔の移動度は重い正孔の移動度より大きく、Ge において約 7.5 倍であり、そのため磁界を大きくした場合にまず軽い正孔が低磁界で強磁界の条件を満たす。⁴²⁾ そのため第 3.37 図に示すように、p-Ge では磁気抵抗係数は 77°K および 300°K において 1 ~ 4 K gauss の間で磁界の増加とともに次第に減少する。p-Ge においては 300°K におけるドリフト移動度は $1700 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$ であるので、エネルギー帯の端の構造として、等エネルギー面が一つの球から成る場合、強磁界の条件が満たされるためには 59 K gauss の磁界が必要である。p-CdSb において磁気抵抗係数が



第3.37図 p-Geの磁気抵抗効果

7 Kgauss の磁界まで H^2 に比例することは、少くともこの磁界で、強磁界の条件を満たす正孔が存在しないことを示している。

磁気抵抗係数の温度依存性は第3.34図に示したように、 $M_{ij}^{jj} = AT^{-n}$ の形に表わした場合、 200°K 以下で $n = 1.9 \sim 3.3$ の値をとる。 n の値は低温において大きく、温度上昇とともに減少する。この特性は、3.4.4に示した Hall 移動度の温度依存性と比較すると、磁気抵抗係数がほぼ μ^2 に比例することを示している。磁気抵抗係数は $T = 230^\circ\text{K}$ 付近で最小となり高温側で増加している。Hall 係数が $T = 250^\circ\text{K}$ 付近から高温側で減少することから、この特性は真性領域における磁気抵抗効果を表わすものであることがわかる。飽和領域では電流方向に直角に磁界を加えると、Hall 電界が生じ、この電界がキャリアに及ぼす力は Lorentz 力とつり合うので平均の速度を持ったキャリアは曲げられず、抵抗変化は抑えられる。真性領域では正孔と電子による Hall 起電力が打消し合い、Hall 電界が著しく減少するため Lorentz 力がそのままキャリアに加わり、磁気

抵抗効果が大きくなる。縦効果の場合、Hall 起電力は存在しなもので真性領域においても磁気抵抗係数は増加しない。横効果は $T = 300^\circ\text{K}$ 付近で極大となり高温側で減少する。これは高温における移動度の減少によるものと考えられる。V. Frei 等は [001] 方向に電流を流した場合について (010) 面内で磁界を回転して磁気抵抗効果を測定した。²⁴⁾ 測定は 78°K と 295°K において行われ、縦効果と横効果の関係が両方の温度で著しく異なることを見出し、この特性を緩和時間が温度とともに変化するものとして説明した。先に述べたように $T = 78^\circ\text{K}$ における特性は飽和領域のものであり、 298°K における特性は真性領域におけるものである。したがって二つの温度における特性の差は Hall 電界が Lorentz 力とつり合うか否かによるものとして説明される。

Boltzmann 方程式を有効質量 m_i および緩和時間 τ_i を用いて表わした場合、磁気抵抗係数 M_{ij}^{kk} は式 (3.32) に示されるように $\mu_{ii}\mu_{jj}$ に比例する。この式を式 (3.30) の Hall 移動度を用いて書きかえると、

$$M_{ij}^{kk} = \mu_{Hijk} \mu_{Hjik} \left(\frac{\langle \epsilon \tau_i^2 \tau_j \rangle \langle \epsilon \tau_j \rangle}{\langle \epsilon \tau_i \tau_j \rangle^2} - 1 \right) \quad (3.63)$$

となる。 τ_i が式 (3.31) で与えられるようにエネルギー依存性に異方性がなければ、

$$\tau_i = b_i(T) \epsilon^{-\lambda} \quad (3.31)$$

式 (3.63) の右辺 () の項は温度および方向に依存せず、磁気抵抗係数の異方性および温度依存性は $\mu_{Hijk} \cdot \mu_{Hjik}$ のみによつて定まる。Hall 移動度の温度依存性として (3.58) を用いると、

$$\begin{aligned} M_{33}^{11} &= M_{22}^{11} = A_1 T^{-21.8} \\ M_{11}^{22} &= M_{33}^{22} = A_2 T^{-23.7} \\ M_{22}^{33} &= M_{11}^{33} = A_3 T^{-22.3} \end{aligned} \quad (3.64)$$

となる。磁気抵抗係数の温度特性の測定結果 (第3.34図) によれば, M_{22}^{33} の温度依存性は移動度の積から求めた温度依存性にほぼ一致する。 M_{11}^{22} , M_{33}^{22} については低温で温度による変化が大きく式 (3.64) に示す値より大きい。キャリアの散乱が音響型の格子振動による場合, τ のエネルギー依存性は式 (3.41) に示したように $\lambda = 1/2$ で与えられる。この場合式 (3.63) の () の項は

$$\frac{\langle \epsilon \tau_i^2 \tau_j \rangle \langle \epsilon \tau_j \rangle}{\langle \epsilon \tau_i \tau_j \rangle^2} - 1 = \frac{4}{\pi} - 1 = 0.273 \quad (3.65)$$

となる。この値を用いると, 式 (3.64) は

$$\begin{aligned} M_{33}^{11} = M_{22}^{11} &= 7.8 \times 10^{-7} \text{ T}^{-218} \\ M_{11}^{22} = M_{33}^{22} &= 3.6 \times 10^{-6} \text{ T}^{-237} \\ M_{22}^{33} = M_{11}^{33} &= 6.2 \times 10^{-7} \text{ T}^{-223} \end{aligned} \quad (3.66)$$

となる。式 (3.66) から求めた 80°K における磁気抵抗係数の値と測定値とを第3.11表に示す。 M_{33}^{11} の測定値は計算値に近いが, M_{22}^{11} は計算値の約4分の1である。 M_{11}^{22} と M_{33}^{22} の測定値は互いにほぼ等しいが, 計算値の約2分の1である。 M_{22}^{33} と M_{11}^{33} の測定値も互いにほぼ等しいが, 計算値の約3分の1である。このように測定値は全体的に $\lambda = 1/2$ として計算から求めた値よりも小さい。

第3.11表 エネルギー帯構造が単一の谷間から成り, 音響型格子散乱の場合の磁気抵抗係数の理論値と測定値の比較 ($\times 10^{12} \text{ gauss}^{-2}$)

	M_{33}^{11}	M_{22}^{11}	M_{11}^{22}	M_{33}^{22}	M_{22}^{33}	M_{11}^{33}
測定値	51 28	14 17	31 45	53	9 13	12 14
理論値	55.2		109		34.6	

Андроник 等 によつて 4.2 °K における磁気抵抗係数 M_{33}^{22} , M_{33}^{11} , M_{22}^{33} , M_{22}^{11} の測定が行われたが,¹⁰⁾ その大きさの相対的な関係は本研究における測定結果と一致する。測定に用いられた磁界は 5300 gauss であり, 本研究のそれ (5730 gauss) とほぼ等しいが, 抵抗変化率 $\Delta\rho/\rho$ は本研究の場合 $4 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ であるのに対して, 0.1 ~ 0.3 であり, 2桁余り大きい。これは主に, 4.2 °K において, 正孔の移動度が 77 °K における値よりもはるかに大きいためである。4.2 °K においては M_{33}^{11} および M_{22}^{11} の磁界依存性は, 磁界を 1000 gauss から 3000 gauss に増した場合に約 2 分の 1 の値になる。彼等によつて示唆されたように, この特性は移動度の異なる 2 種類の正孔が存在するためと考えられる。

磁気抵抗縦効果 M_{ii}^{ii} ($i = 1, 2, 3$) は第 3.36 図および第 3.10 表に示すように M_{22}^{22} が最も大きく, M_{22}^{22} は横効果 M_{22}^{kk} ($k = 1, 3$) と同程度である。試料 № 83 (2) では M_{22}^{22} は M_{22}^{33} より僅かに小さいが, № 50 (2) では両者に差は認められない。試料 № 50 (3) と № 83 (1) から得た M_{11}^{11} の値は互いに等しい。この値は横効果に比べて約 10 分の 1 であるが, 確かに有限の大きさを持っている。エネルギー帯構造が式 (3.24) に示す楕円体で表わされる場合, M_{ii}^{ii} は式 (3.32) に示すように零になる。 M_{11}^{11} , M_{22}^{22} の実験から求めた値は零にならないので, このようなエネルギー帯構造は否定される。縦効果 M_{33}^{33} は第 3.36 図に示すように非常に小さく, 測定誤差の範囲で零と考えられる。試料 № 45 (3) では M_{33}^{33} は有限の大きさを持ち, 横効果 M_{33}^{11} の約 7% あるが, 試料 № 69 (1) では, 試料の切り出しおよび取り付けを注意深く行った結果, M_{33}^{33} は M_{33}^{22} の約 1% となり, № 45 (3) の M_{33}^{33} の数分の 1 になった。したがって, M_{33}^{33} は零であるが, 零にきわめて近いと云うことが出来る。以上のように縦効果は結晶の三つの主軸方向について著しい異方性があることが示されたが, これはエネルギー帯構造の異方性を反映しているとみることが出来る。とくに M_{11}^{11} , M_{22}^{22} が有限の大きさを持つことは, エネルギー帯構造が式 (3.24) に示すような楕円体では表わせないことを示して

いる。磁気抵抗係数は、2500～7000 gaussの磁界では、 H^2 に比例する関係からの外れは認められないが、より強い磁界で測定を行い、エネルギー帯構造に関する知識を得ることが期待される。

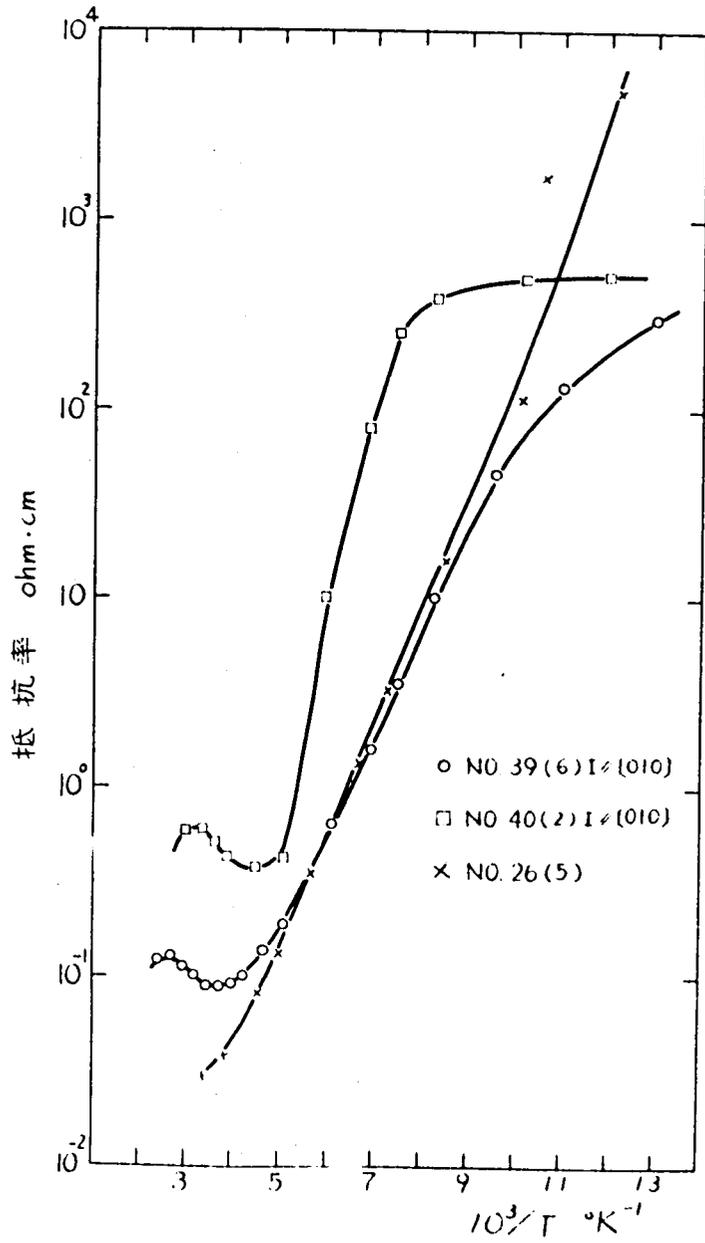
3.5 n-CdSbの電気的性質

3.5.1 抵抗率および Hall 係数の温度特性

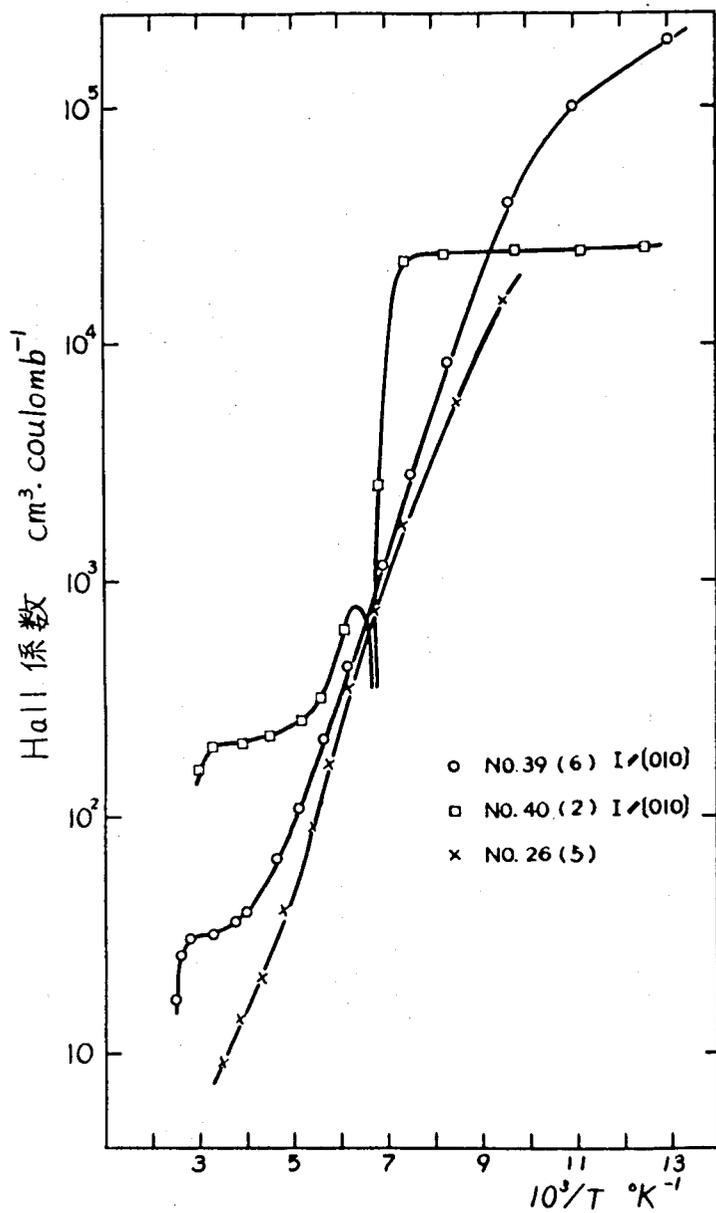
n-CdSbの電気的性質の測定は Te および Ga を添加した結晶について行った。試料の形状は p-CdSb の場合と同様である。金熱圧着法によってオーム性接触の電極を得た。温度特性の測定は $77^{\circ}\text{K} \sim 400^{\circ}\text{K}$ の温度範囲で行った。

Te を添加した試料の抵抗率および Hall 係数を第3.38図および第3.39図に示す。図に示したいずれの試料についても、 200°K 以下の温度で抵抗率、および Hall 係数が著しく増加する。Teの添加量が比較的少ない試料 No. 39 (6) および No. 40 (2) では 250°K 以上の温度で Hall 係数が温度に対してほとんど変化しない飽和領域の特性がみられる。飽和領域における Hall 係数の値に対応する電子濃度は $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ (試料 No. 39 (6)) および $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ (試料 No. 40 (2)) である。試料 No. 26 (5) の Hall 係数には測定温度範囲では飽和領域の特性は認められない。この試料では 286°K における Hall 係数の値に対応する電子濃度は $6.9 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ である。キャリア濃度が最も小さい試料 No. 40 (2) の Hall 係数は 150°K 付近で符号が反転し、低温側では正になり、正孔による伝導であることを示している。このような特性は普通の均一な半導体では認められない異常な特性である。異常な Hall 効果はキャリア濃度の小さい試料および低温測定を繰返して行った試料にみられた。その詳しい測定結果については 3.5.2 に述べる。

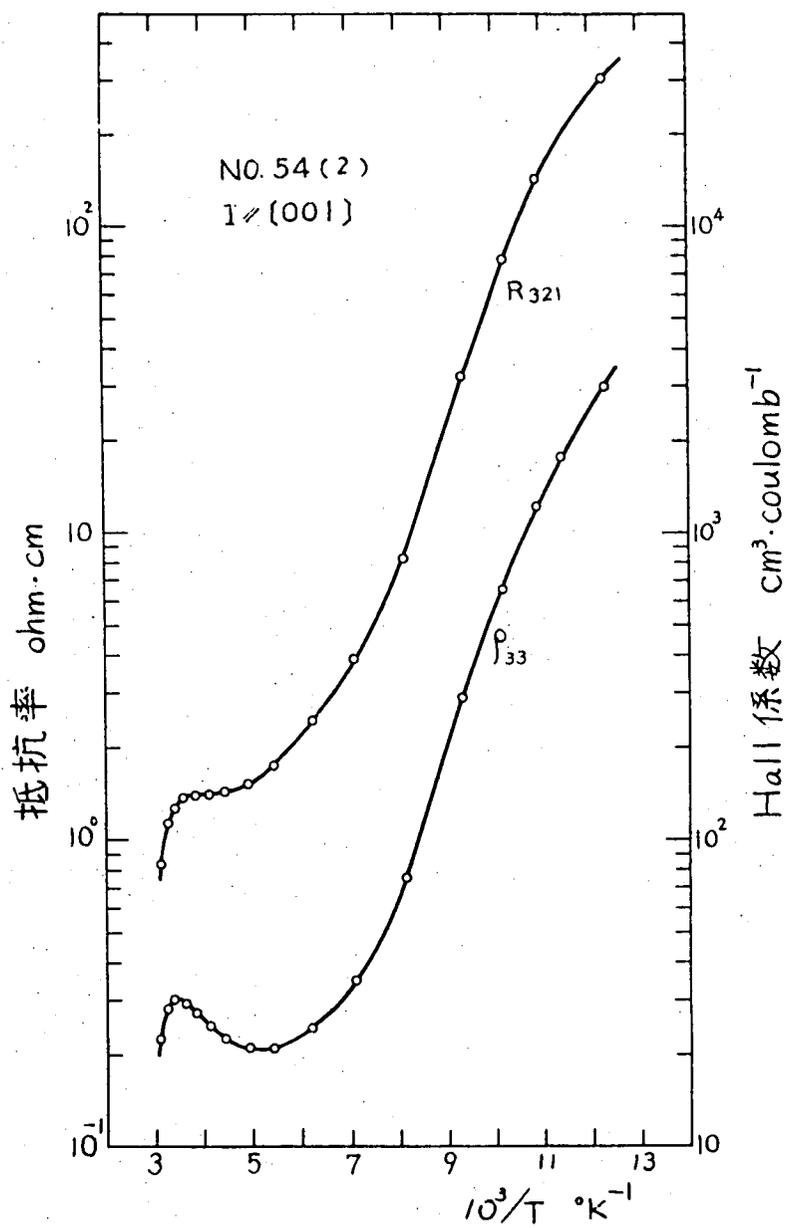
キャリア濃度の大きい試料の抵抗率および Hall 係数は 250°K 以下の温度で、温度の低下とともに指数関数的に増加する。試料 No. 26 (5) では抵抗率は 300°K と 80°K の間で約 5 桁変化している。試料 No. 40 (2) では



第338图 无杂质加入的 n-CdSb 的电阻率



第3-39図 Teを添加したn-CdSbのHall係数



第3-40図 Gaを添加したn-CdSbの抵抗率およびHall係数

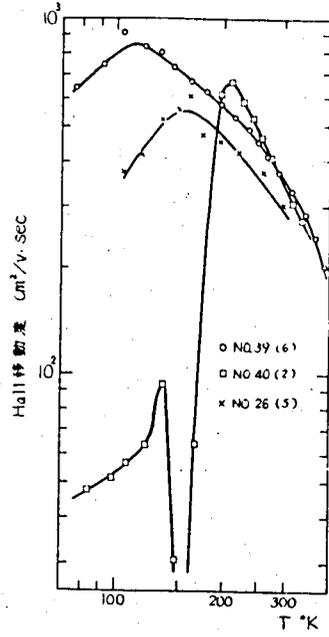
Hall 係数の符号が反転する温度付近で、抵抗率は急激に変化している。

Ga を添加した試料の抵抗率および Hall 係数も第3.40図に示すように低温において著しく増加する。図に示した試料の飽和領域における Hall 係数の値に対応する電子濃度は $4.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である。この値は Te を添加した試料 No. 40 (2) の電子濃度と同程度であるが、Hall 係数の符号は反転せず、全温度領域で電子による伝導を示している。低温における抵抗率および Hall 係数の増加の程度は Te を添加した試料よりも小さい。しかし Ga を添加した試料においても 200°K と 80°K の間で抵抗率が約 5 桁変化する試料が見出されている。

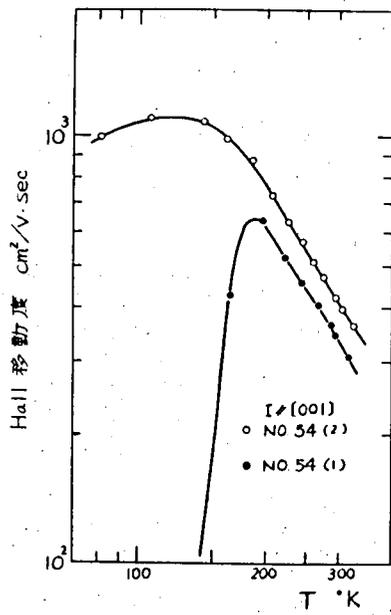
Te および Ga を添加した結晶の Hall 移動度は第3.41図および第3.42図に示すように 200°K から 300°K の温度範囲では $\mu_H = \mu_0 T^{-n}$ の形に表わされ、 n の値は 1.5 に近い。したがってこの温度範囲では Hall 移動度は格子散乱による電子の移動度を表わしているものと考えられる。 250°K 以下では Hall 移動度は急激に減少する。この温度領域では Hall 係数および抵抗率が温度の低下とともに著しく増加するので、格子散乱以外の原因によって移動度が減少するものと考えられる。

200°K 以下の温度で抵抗率および Hall 係数が著しく増加することから、Te および Ga を添加した結晶ではドナー準位が伝導帯の底からかなり深い位置にあるものと考えられる。低温において Hall 係数の符号が反転するような試料は除いて、試料 No. 39 (6), No. 26 (5), No. 54 (2) などの特性について電子濃度の温度特性を解析し、ドナー準位を求めよう。伝導帯においてキャリアが縮退していないものとし、アクセプタ濃度 N_A はドナー濃度 N_D よりも十分小さく、完全に充ちているとすると、電荷の中性の条件は、ドナー準位の多重度を 1 とすると、

$$\begin{aligned} N_c(T) \exp\{-(\epsilon_c - c)/kT\} + N_A \\ = N_D \{1 - 1 / \{1 + \exp(\epsilon_D - c)/kT\}\} \quad (3.67) \end{aligned}$$



第3-41図 Teを添加したn-CdSbのHall移動度



第3-42図 Gaを添加したn-CdSbのHall移動度

と書ける。ここに $N_c(T)$ は伝導帯の実効状態密度、 ζ は Fermi 準位、 ϵ_D はドナー準位、 ϵ_C は伝導帯の底のエネルギーである。式(3.67)において電子濃度 n は

$$n = N_c(T) \exp\{-(\epsilon_C - \zeta)/kT\} \quad (3.68)$$

の形で含まれている。ドナー濃度 N_D は第3.39図および第3.40図に示した試料では飽和領域における Hall 係数から求めたキャリア濃度と同程度である。 N_A は不純物を添加しないで作製した結晶に含まれるアクセプタ濃度、 $N_A = 2 \sim 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ と同程度であるものと考えられる。式(3.68)を(3.67)に代入すると n に関する方程式

$$n^2 + \{N_c \exp(-\xi/kT) + N_A\} n - (N_D - N_A) N_c \exp(-\xi/kT) = 0 \quad (3.69)$$

を得る。ただし、

$$\xi = \epsilon_C - \epsilon_D \quad (3.70)$$

は伝導帯の底からのドナー準位の深さである。式(3.69)において N_c はエネルギー帯の構造(とくに有効質量)を仮定すれば理論的に求まる量である。ここで ξ , N_D , N_A に適当な値を入れて、電子濃度 n の温度依存性を測定結果と一致させることにより、 ξ , N_D , N_A を求めることが出来る。有効質量として、熱起電力から求めた値 $m_e = 0.18 m_0^{11)}$ を用いると、 N_c の値は式(3.54)から求まり、 $N_c \exp(-\xi/kT)$ の値は $\xi = 0.1 \text{ eV}$ とおくと、 $T = 250^\circ\text{K}$ において $1.25 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $T = 200^\circ\text{K}$ において、 $2.81 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ となる。上に述べたように、 n -CdSb 結晶に含まれるアクセプタ濃度を $N_A = 2 \sim 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ とすると、 200°K において、式(3.69)の第2項の()の中の二つの値はほぼ等しく、低温になるほど $N_c \exp(-\xi/kT)$ が減少する。第3.39図に示した試料 No. 39 (6) および

№ 26 (5) の特性において、 $T = 200^\circ\text{K}$ における Hall 係数に対応する電子濃度は 10^{17}cm^{-3} 以上であつて、 $N_c \exp(-\xi/kT)$ および N_A よりはるかに大きい。この場合式 (3.58) において左辺第 2 項を無視出来て、電子濃度は

$$n = \sqrt{(N_D - N_A) N_c \exp(-\xi/2kT)} \quad (3.71)$$

と表わされる。式 (3.71) を用いると Hall 係数の温度依存性からドナー準位の深さ ξ が求まる。式 (3.69) において、低温で n および $N_c \exp(-\xi/kT)$ が N_A に比べて十分小さくなれば、左辺第 1 項は無視出来て、電子濃度は

$$n = \frac{N_D - N_A}{N_A} N_c \exp(-\xi/kT) \quad (3.72)$$

で表わされる。

第 3.39 図および第 3.40 図において、Hall 係数の温度による変化が最も急激な部分では電子濃度は $1.6 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ (№ 39 (6) および № 26 (5), $T \approx 160^\circ\text{K}$) および $2.1 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ (№ 54 (2), $T \approx 110^\circ\text{K}$) であつて、 $N_c \exp(-\xi/kT)$ あるいは N_A と同程度である。この温度における特性から求めた活性化エネルギーは Te を添加した試料 № 39 (6) では 0.12eV , № 26 (5) では 0.13eV , Ga を添加した試料 № 54 (2) では 0.10eV となる。これらの値は、式 (3.71) および (3.72) を導くための仮定を考慮すると $\xi/2$ と ξ の中間の値であると考えられる。試料 № 39 (6) について、第 3.39 図の特性と最もよく一致するように、 N_D , N_A , N_c , ξ を選んだ場合、 ξ として 0.14eV を得た。このドナー準位の深さは CdSb の禁制帯の中 (150°K において 0.55eV^{18}) の約 4 分の 1 に相当し、深い準位が形成されていると云うことが出来る。

Ge および Si では深い準位が形成される場合には、同時に浅い準位も形成される場合が多い。⁴⁵⁾ CdSb について、Te の添加量を多くした場合に

Hall 係数がすでに室温付近で、温度とともに急激に変化していることは浅い準位は存在しないことを示している。Ga はⅢ族、Te はⅥ族に属し CdSb 結晶中でそれぞれ Cd および Sb と置換してドナーとなるものと考えられる。1 個の過剰電子が水素原子型の軌道をつくるものと仮定してドナー準位を求めると、p-CdSb の場合に示したように式 (3.52) を用い、 $m_e = 0.18 m_0$ とすると $\xi = 0.006 \text{ eV}$ になる。この値は n-CdSb について観測された値約 0.1 eV よりはるかに小さい。このことから、CdSb 中では Ga および Te によって出来るドナー準位は CdSb におけるアクセプタ準位あるいは Ge においてⅢ族、およびⅤ族の原子によって出来るドナーあるいはアクセプタ準位とは本質的に異なった状態であるものと考えられる。ドナー準位が深いことは過剰の電子がドナー原子に強く引きつけられているものと考えられる。この電子の状態を明かにするためには、CdSb の結合の性質、不純物原子が格子内にどのように入るか、ドナーをアクセプタで補償した場合の特性、転位や空孔などの格子欠陥との関係、などを明らかにすることが必要である。

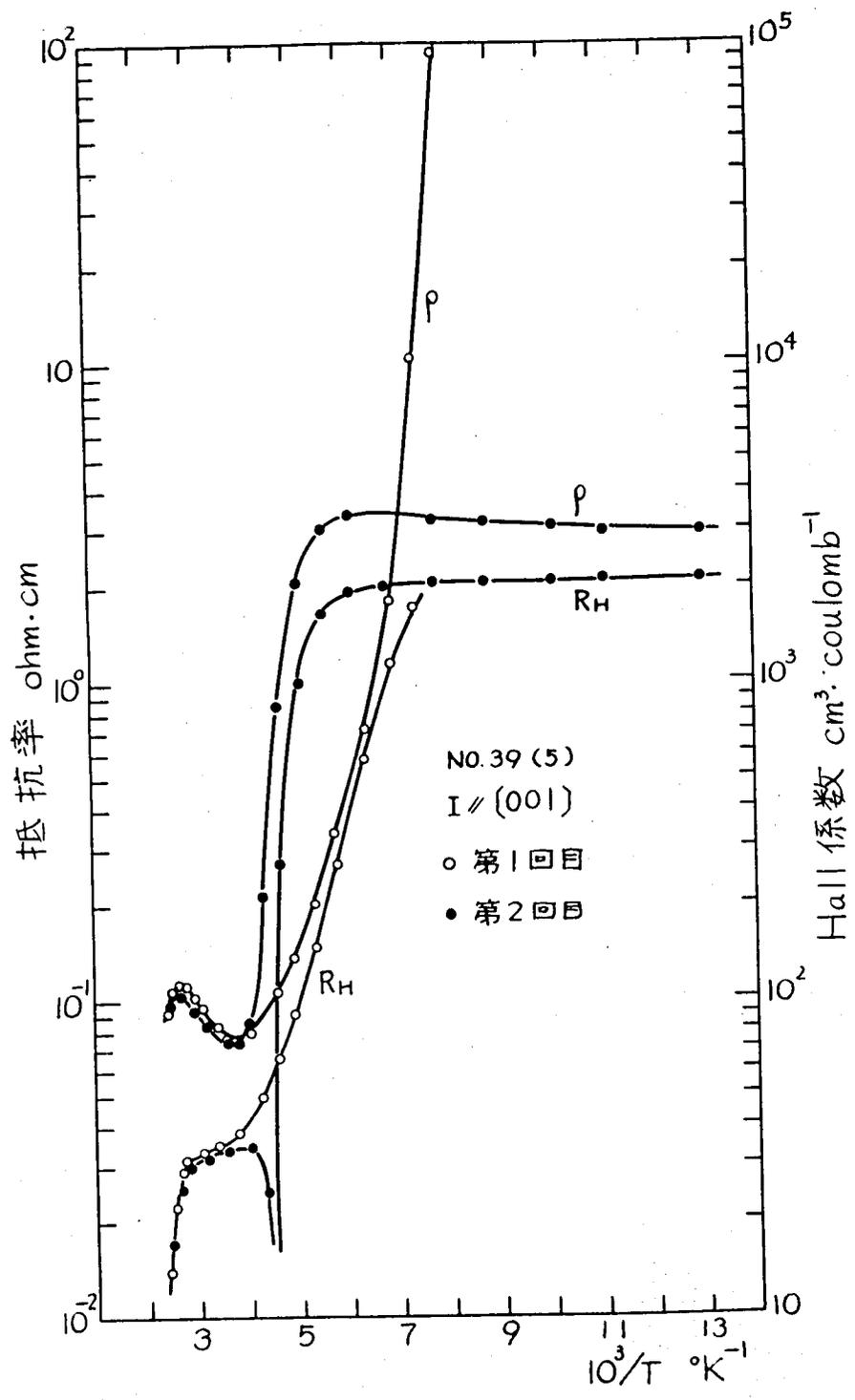
3.5.2 異常 Hall 効果

Te を添加した試料において、Hall 係数および抵抗率は、 $200^\circ\sim 250^\circ\text{K}$ 以下の温度で、温度低下とともに著しく増加する。第 3.39 図においてキャリア濃度が比較的小さい試料 $\#40$ (2) では 150°K 付近で Hall 係数の符号が反転する。CdSb において真性伝導は約 250°K の温度で始まるので、 150°K 付近における Hall 係数の符号の反転は真性伝導によるものとは考えられない。このような特性を異常 Hall 効果と呼ぶ。異常 Hall 効果は Te を添加した結晶にはみられるが、Ga を添加した結晶では観測されていない。Te を添加した結晶で、飽和領域における電子濃度が小さい結晶 $\#40$ から切り出した試料では、試料の方向に関係なく、 150°K 付近で Hall 係数の符号の反転が観測された。この場合、Hall 係数

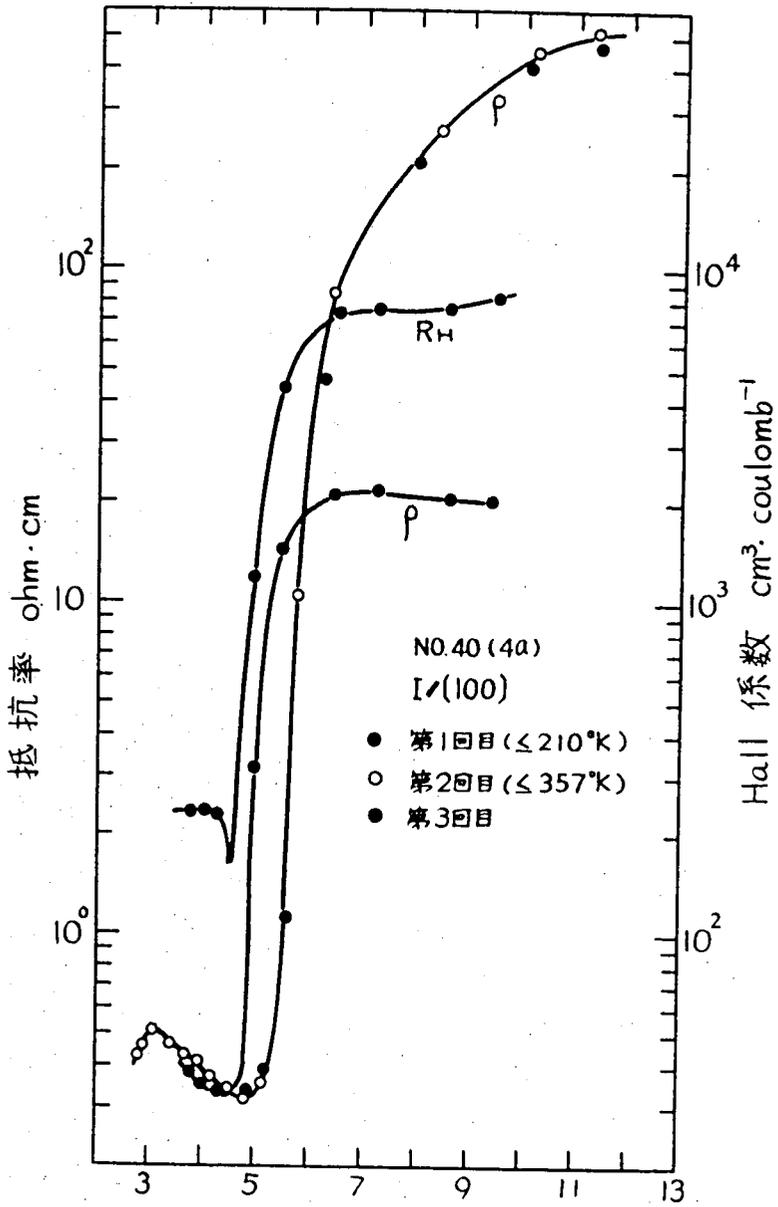
は反転する温度の低温側で温度低下とともに急激に増加し、 130°K 以下では温度による変化が小さくなって、飽和領域に似た特性となる。

試料 No. 39 (5) について測定した抵抗率および Hall 係数の温度特性を第 3.43 図に示す。第 1 回目の測定は液体窒素温度から 415°K までの温度範囲で温度を上昇する過程で行った。この特性においては Hall 係数の符号は反転していない。この試料を再び液体窒素温度まで冷却したのち測定を行った結果、液体窒素温度における抵抗率の値は第 1 回目の値に比べて著しく減少し、Hall 係数は 77°K と 170°K の温度範囲でほぼ一定で、正である。抵抗率および Hall 係数は 200°K から 250°K の温度範囲で温度上昇とともに急激に減少し、約 230°K において Hall 係数の符号が反転し、高温側で負になる。 250°K 以上の温度では飽和領域の特性を示し、抵抗率および Hall 係数の値は第 1 回目の測定値とほぼ等しい。試料 No. 40 (4a) について、抵抗率および Hall 係数の測定を繰り返して行った場合の特性の変化を第 3.44 図に示す。第 1 回目の測定は 85°K から 210°K 、第 2 回目の測定は 88°K から 357°K の温度範囲で行った。抵抗率は図に示すように、第 1 回目と第 2 回目ではほとんど差がない。第 1 回目と第 2 回目の測定において、Hall 係数は磁界と試料面のなす角が 90° からずれていたために正確な値は求まらなかったが、その符号は $T = 150^{\circ}\text{K}$ 付近で反転し低温側では正孔による伝導であることが確かめられた。 88°K における Hall 係数の値は約 $1.2 \times 10^5 \text{ cm}^3 \cdot \text{coulomb}^{-1}$ と推定される。第 3 回目の測定結果は図に示されるように、低温における抵抗率が、第 1, 2 回目に求めた値の 10 分の 1 以下になり、Hall 係数の符号が反転する温度は高温側にずれて約 210°K になった。

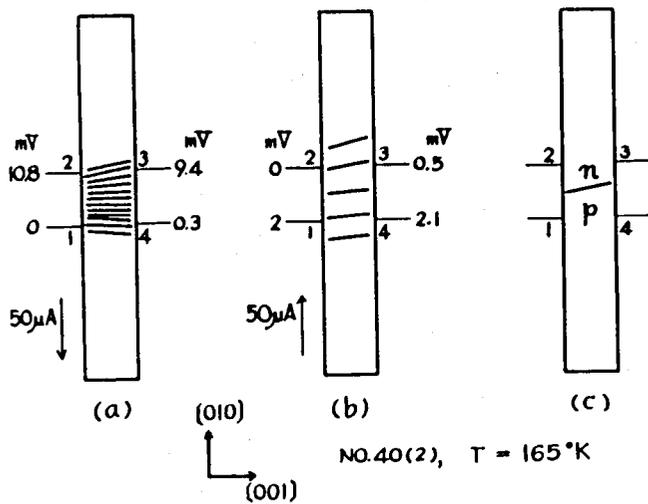
試料 No. 40 (4a), No. 39 (5) あるいは No. 40 (2) について、Hall 係数の符号が反転する温度付近における、抵抗率の温度による変化は真性領域における抵抗率の温度変化より急激であり、活性化エネルギーで表わすと約 0.32 eV となる。この温度領域では電圧端子に現われる電圧は第 3.45, 46 図に示されるように不平衡であり、第 3.47 図に示すように電流方向によつ



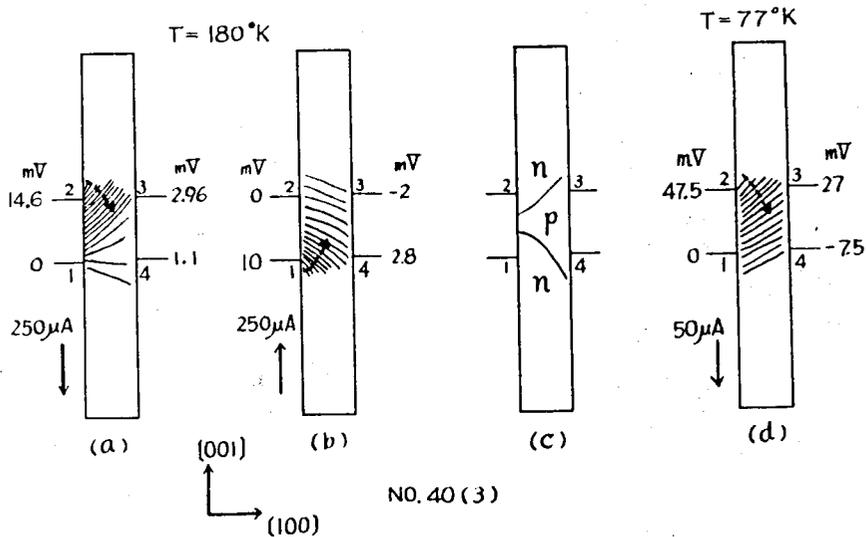
第343図 依温測定を繰り返し行った場合の特性の変化



第3.44 図 低温測定を繰り返し行った場合の特性の変化

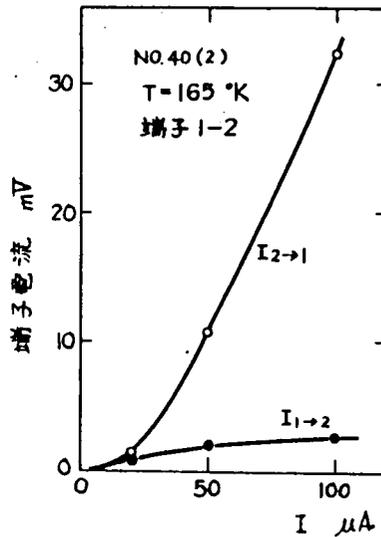


第3-45 異常Hall効果が生じる温度領域における端子電圧の不平衡
 試料NO.40(2), (a), (b) 電流方向による端子電圧の不平衡の変化と推定される
 等電位線, (c) 推定されるp-n 結合



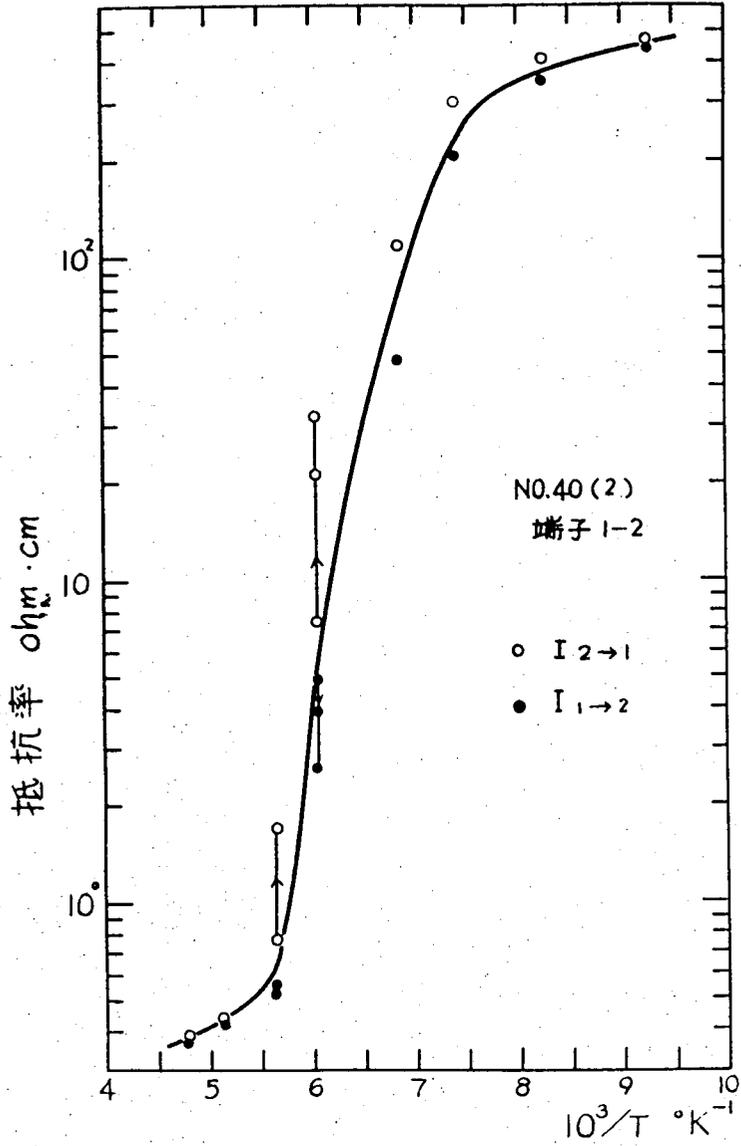
第3-46 異常Hall効果が生じる温度領域における端子電圧の不平衡, および
 推定される等電位線, p-n 結合. 試料NO.40(3)

て値が異なる。電圧の大きさは電流値に対して非直線的である。第3.45図および46図には端子電圧から推定される等電位線を示す。このような奇妙な特性は第3.48図に示すように、Hall係数の符号が反転する温度付近に強く現われ、この温度範囲外では、電流方向による端子電圧の差は小さくなる。端子電圧の不均衡は低温側では残るが、高温側ではほとんどなくなり、飽和領域では均一性のよい特性となる。



第3.47図 異常Hall効果が生じる温度領域における電流電圧特性

3.5.1に述べたようにTeを添加したCdSbには深いドナー準位が形成される。室温で伝導帯にある電子は200°K付近からドナー準位に落ちはじめ、電子の濃度は温度低下とともに減少する。不純物を添加しないで作製した結晶はすべてp型であり、飽和領域における正孔濃度は $2 \sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であることから、n-CdSbにおいてもこの程度の濃度のアクセプタが存在するものと考えられる。これらのアクセプタは均一性のよい結晶中ではドナーによつて補償されている。第3.43図および3.44図に示した特性のように、Hall係数の符号が反転することは、これらの試料において不純物が均一に分布せず、電子によつて補償されないアクセプタが存在することを示している。アクセプタの濃度はドナーの濃度よりも小さいので飽和領域では電子の濃度が正孔の濃度よりはるかに大きく、正孔の寄



第3·48図 抵抗率が電流値によつて変化する温度範囲

与は無視出来る。低温において、電子がドナー準位に落ち込み、補償されないアクセプタが存在すると、アクセプタの活性化エネルギーは小さいので、正孔の寄与が大きくなり、Hall 係数の反転が生じるものと考えられる。この反転温度付近では、第 3.45 図および 46 図に示したように、試料内の電位分布は複雑になり、電流方向による差も存在することから、図(c)に示すような局所的な p-n 接合が形成されるものと考えられる。さらに低温で、Hall 係数が飽和領域の特性を示す温度では第 3.39 図に示すように Hall 係数の値が大きいことから、先に記した 10^{15}cm^{-3} 程度のアクセプタのうち、大部分がドナーによつて補償され、残りの僅かの正孔によつて電気伝導が行われているものと考えられる。この場合、第 3.46 図(d)に示すように、電流は試料内で均一には流れていないものと考えられる。また端子電圧の大きさには電流方向による差はないので、p-n 接合は存在しないものと考えられる。

低温において、ドナーによつて補償されないアクセプタがどのような形で存在するかは明らかでない。p-CdSb において、アクセプタは均一に分布することから、アクセプタが局所的に集まるとは考えにくい。第 3.43 図および 44 図に示したように、測定を繰り返すことによつて、より高温で Hall 係数の符号が反転するようになることから、ドナー不純物 (Te) がこの操作によつて転位などの格子欠陥に析出し、局所的にドナー濃度の少ない部分が出来るといふ機構が考えられる。第 3.44 図に示した試料 No. 40(4a) の場合のように、 360°K 以下の温度で測定を行っただけで、熱拡散によつて不純物の析出が生じることは、一般には、考え難いことである。本節に示した異常な Hall 効果は結晶中の不純物の動きと格子欠陥との関係を調べるための一つの手段になるものと考えられる。

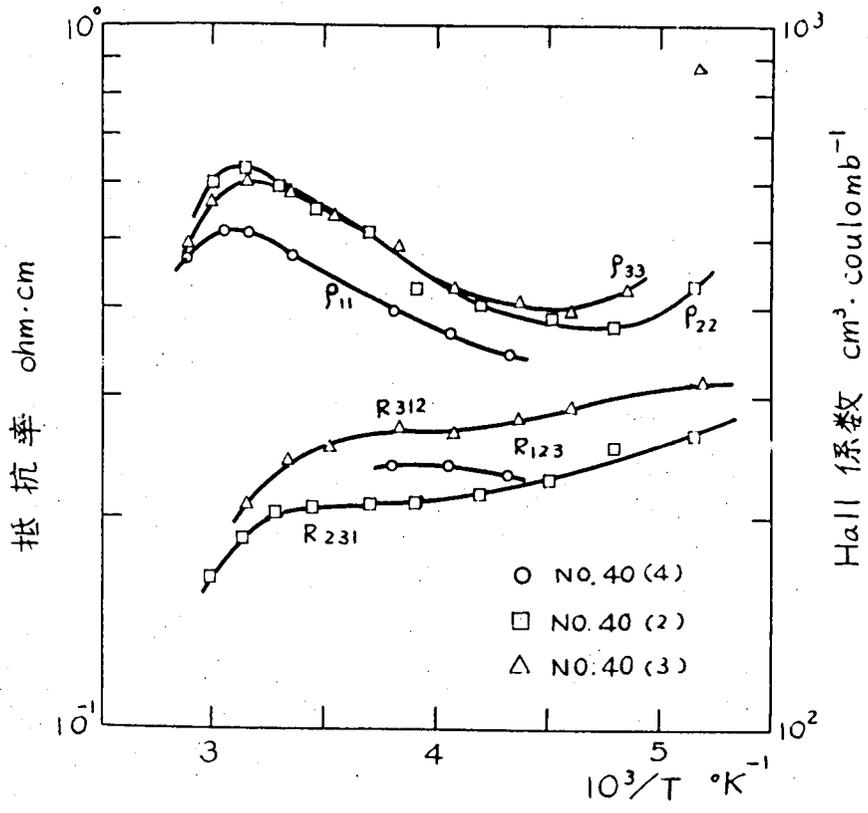
3.5.3 Hall 移動度の異方性

Te および Ga を添加した n 型単結晶について Hall 効果の測定を行い、

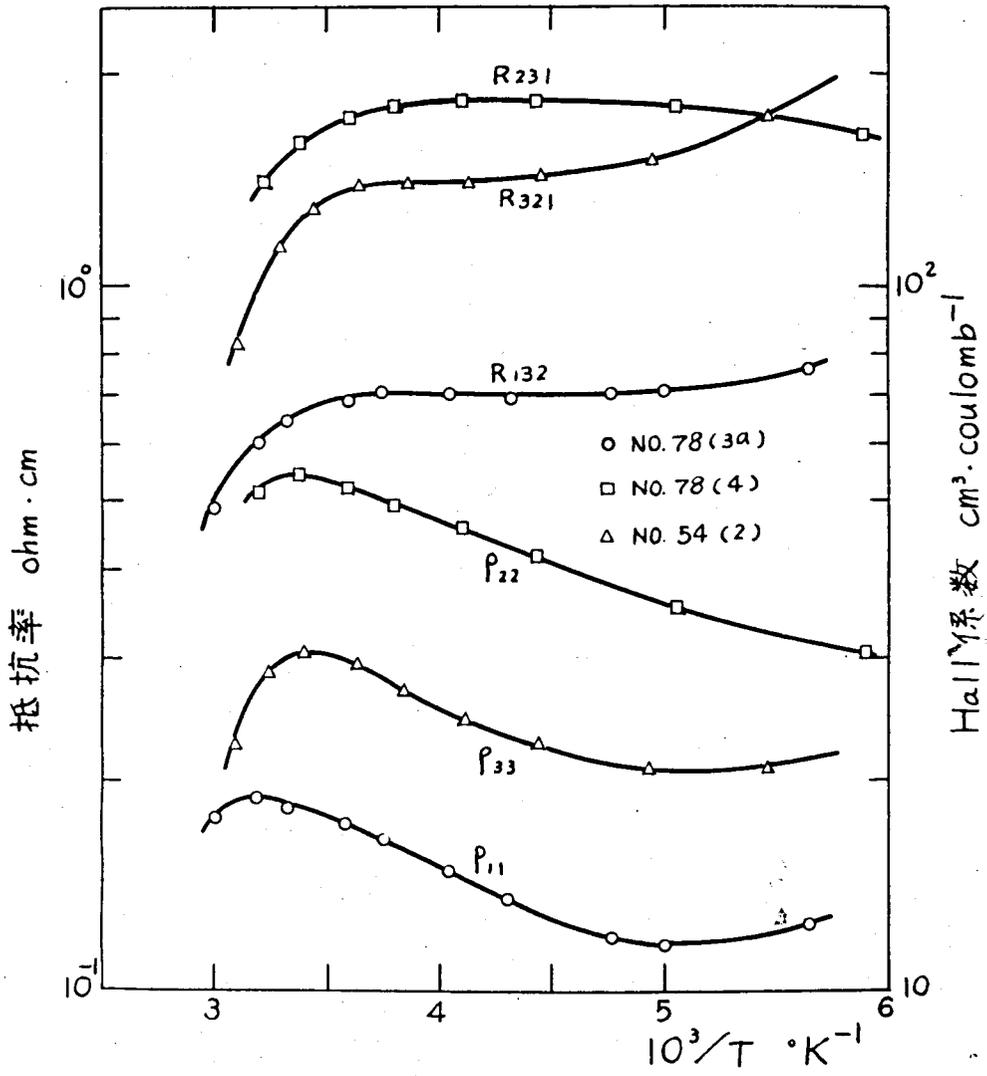
Hall 移動度の異方性を求めた。Te および Ga を添加した n-CdSb の抵抗率および Hall 係数は低温 ($< 200^{\circ}\text{K}$) において、3.5.1 および 3.5.2 に述べたように異常な特性を示す。200 $^{\circ}\text{K}$ 以下の温度における Hall 移動度は第 3.41 図に示したように、温度低下とともに減少する。しかもこの温度領域では Hall 移動度の温度特性は試料によってまちまちであり、その値を検討することの意味は少い。したがって異方性についての検討は飽和領域およびそれに近い温度領域について行う。高温においては、Hall 係数は第 3.39 図に示したように、300 $^{\circ}\text{K}$ 付近から減少しはじめ、真性領域に入る。したがって Hall 移動度の異方性を検討出来る温度範囲は 200 $^{\circ}\text{K}$ ~ 300 $^{\circ}\text{K}$ である。

結晶を [100], [010], [001] 方向に切り出した試料の抵抗率および Hall 係数の飽和領域における値を第 3.49 図および第 50 図に示す。これらの測定結果から求めた Hall 移動度を第 3.51 図に示す。測定を行ったすべての試料について抵抗率、Hall 係数および Hall 移動度の 250 $^{\circ}\text{K}$ における値を第 3.12 表に示す。第 3.22 図に示した電極配置において、端子 1-4 と 2-3 から求めた Hall 係数の値に大きい差がある場合は、二つの測定値の差を土で示した。端子による Hall 係数の差は一般に p-CdSb におけるより大きく、それだけキャリア濃度の均一性が悪いものと考えられる。Hall 係数の値には、同じ結晶から同じ方向に切り出した場合にも、試料によってかなりの差があるので、Hall 係数に異方性があるかどうかを明らかにすることは出来ない。例えば、Te を添加した結晶 No. 40 の Hall 係数の値は試料によって $130\text{ cm}^3 \cdot \text{coulomb}^{-1}$ から $270\text{ cm}^3 \cdot \text{coulomb}^{-1}$ の範囲の値をとる。Te の添加量が多い結晶 No. 39 の Hall 係数の値は $41 \sim 44\text{ cm}^3 \cdot \text{coulomb}^{-1}$ であり、No. 40 よりもばらつきが小さい。Ga を添加した結晶 No. 78 の Hall 係数の値は $70 \sim 185\text{ cm}^3 \cdot \text{coulomb}^{-1}$ であり、ばらつきが大きい。

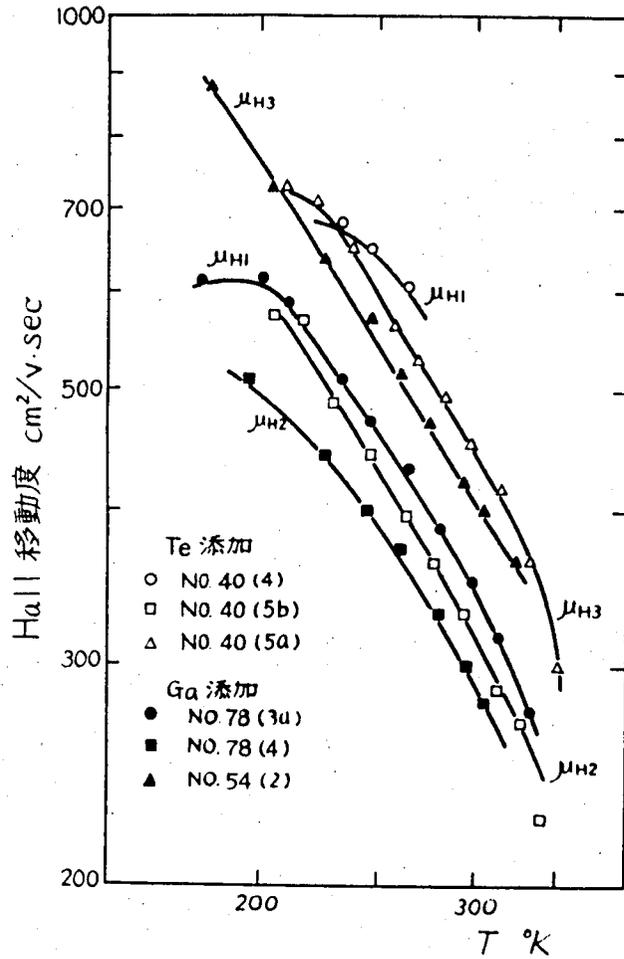
250 $^{\circ}\text{K}$ における Hall 移動度の値は第 3.12 表に示すように、[100],



第3.49図 Teを添加したn-CdSbの飽和領域における
抵抗率およびHall係数



第3.50図 Gaを添加したn-CdSbの飽和領域における抵抗率およびHall係数



第351図 GaおよびTeを添加したn-CdSbのHall移動度

[001] 方向では大きく, [010] 方向では小さい。Ga を添加した結晶の Hall 移動度は一般に Te を添加した結晶の Hall 移動度より小さい。この傾向は [100] 方向においてとくに著しい。不純物の種類によって移動度の値に差が存在することは, CdSb のように比較的移動度が低い結晶では考え難いことである。測定数が少ないのでここでは立入った検討は出来ないが, このような Hall 移動度の差は不純物が CdSb 格子内で均一に分布

第 3. 12 表 n-CdSb の抵抗率 ρ (ohm·cm), Hall 係数 R_H ($\text{cm}^3 \cdot \text{coulomb}^{-1}$)
Hall 移動度 μ_H ($\text{cm}^2/\text{v} \cdot \text{sec}$) および Hall 移動度の温度変化
($\mu_H = AT^{-2}$), 平均値の () は標準偏差

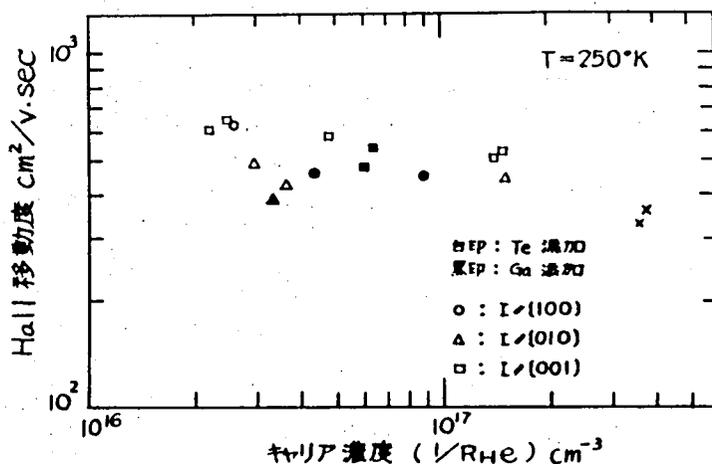
試料 №	不純物	電流方向	ρ	R_H	μ_H	n
40 (4a)	Te	[100]	0.38	240	640	
78 (3a)	Ga	[100]	0.15	70	460	1.47
78 (3b)	Ga	[100]	0.31	142	464	1.47
平均					521 (84)	1.47
39 (6)	Te	[010]	0.091	41	450	1.49
40 (2)	Te	[010]	0.43	210	490	2.00
40 (5b)	Te	[010]	0.40	170	430	1.60
78 (4)	Ga	[010]	0.47	185 ± 15	390 ± 30	1.36
平均					440 (36)	1.46
39 (5)	Te	[001]	0.079	42	530	1.16
39 (4)	Te	[001]	0.086	44	510	1.49
40 (3)	Te	[001]	0.45	270	600	2.40
40 (5a)	Te	[001]	0.22	130	590	1.54
40 (5c)	Te	[001]	0.39	250 ± 50	640 ± 130	1.43
54 (1)	Ga	[001]	0.21	103	480	1.50
54 (2)	Ga	[001]	0.26	140	540	1.54
平均					556 (54)	1.58

するかどうか, 結晶粒界などの格子欠陥に析出するかどうか, などによるものと考えられる。低温測定において Te を添加した試料では 200°K 付近で Hall 係数の符号が反転する場合があるが, Ga を添加した試料では

Hall 係数は反転しないが、このことも不純物による特性の差を示している。

キャリア濃度と Hall 移動度の関係において第 3.52 図に示すように、キャリア濃度が $1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の試料の Hall 移動度は $n = 2.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ の試料の Hall 移動度よりも小さい。キャリア濃度が 250°K において約 $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の試料は結晶軸に対する試料の方位は明らかでないが、Hall 移動度はキャリア濃度が $1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の試料よりさらに小さい。このように Hall 移動度はキャリア濃度の増加とともに減少する傾向がある。

Hall 移動度の異方性は p-CdSb におけるほど著しくはないが、第 3.52 図に示されるように [010] 方向が最も小さい。[100] 方向と [001] 方向の Hall 移動度には明らかな差は認められないが、わずかに [001] 方向の Hall 移動度が大きい。キャリア濃度の異なる試料の Hall 移動度を平均して、結晶の主軸方向の Hall 移動度を求めると第 3.12 表に示すように、 250°K では [100] 方向が 521, [010] 方向が 440, [001] 方向



第3.52図 n-CdSbのHall 移動度

が $556 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$ となる。Hall 移動度の値は [001] 方向が最も大きく [010] 方向が最も小さいが、これは p-CdSb における傾向と同一である。

Hall 移動度の温度依存性は 200°K 以上において、 T^{-2} に比例する形で表わされる。結晶の三つの主軸方向について n の値は第 3.12 表に示すように約 1.5 である。n-CdSb の場合、試料によって n の値にばらつきが大きく、 n の値の異方性を明らかにすることは出来なかった。 250°K における Hall 移動度の平均値および $n = 1.5$ を用いると Hall 移動度は

$$\begin{aligned}\mu_{H1} &= 2.06 \times 10^6 T^{-1.5} \\ \mu_{H2} &= 1.74 \times 10^6 T^{-1.5} \\ \mu_{H3} &= 2.20 \times 10^6 T^{-1.5}\end{aligned}\tag{3.73}$$

と表わされる。ここに μ_{Hi} は Hall 係数に異方性がないとした場合の i 方向の Hall 移動度であり、 $i = 1, 2, 3$ はそれぞれ、[100]、[010]、[001] 方向を表わす。

n-CdSb における Hall 移動度を p-CdSb と比較すると第 3.13 表のようになる。すべての方向で電子移動度と正孔移動度の比は 1 に近い。 250°K における Hall 移動度の値は [100] 方向および [010] 方向では $\mu_H^e > \mu_H^h$ であり、[001] 方向では $\mu_H^e < \mu_H^h$ である。結晶の方向によって電子の Hall 移動度の方が大きい場合と、正孔の Hall 移動度の方が大きい

第 3.13 表 正孔の Hall 移動度 μ_H^h と電子の Hall 移動度 μ_H^e および移動度の比 μ_H^e/μ_H^h (250°K , 単位 $\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$)

	[100]	[010]	[001]
μ_H^h	392	250	653
μ_H^e	521	440	556
μ_H^e/μ_H^h	1.33	1.76	0.85

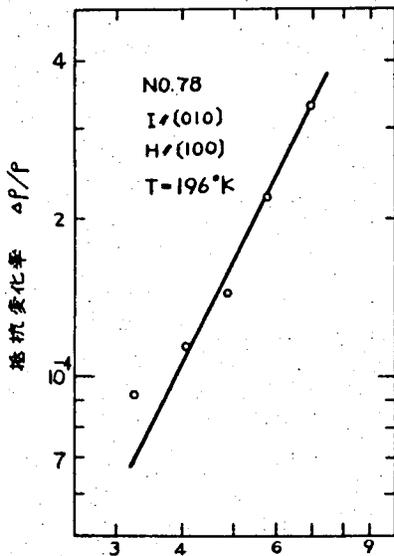
い場合とがあることは興味深い。結晶軸に対して一定角度だけ傾いた方向では電子の移動度と正孔の移動度が全く等しくなる場合が存在するはずである。電子と正孔の移動度が等しい場合、小数キャリアの注入の効果、PEM効果などにおいて問題が簡単になり、理論と実験を比較するのに適しているものと考えられる。

3.5.4 磁気抵抗効果

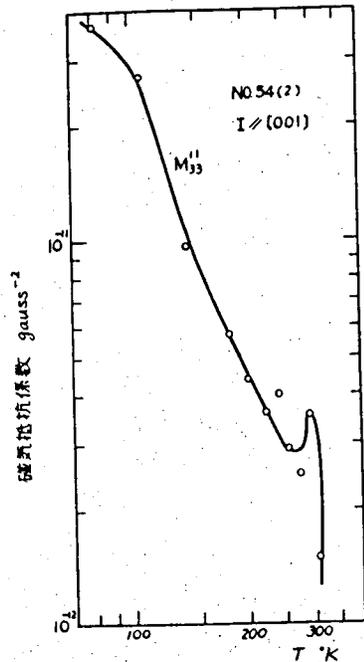
n型の試料の磁気抵抗効果の測定方法、クライオスタットなどは3.4.6に述べたp型の場合と同様である。測定に用いた試料はTeおよびGaを添加したもので、その形状は角棒状であり、その稜の方向は結晶の主軸方向と一致する。TeおよびGaを添加した結晶は3.5.1に示したように200°K以下では抵抗率およびHall係数が大きくなり、Hall移動度は小さくなる。この温度領域では電気伝導は試料内の不純物の不均一性に強く影響されるものと考えられる。200°K以上の温度ではTeおよびGaによって形成されたドナー準位にある電子が励起されて伝導帯に上がり、飽和領域の特性を示す。この温度領域ではHall移動度は温度上昇とともに減少し、格子散乱によって電気伝導が行われているものと考えられる。磁気抵抗効果の測定は主に、抵抗変化率が最も大きい約200°Kにおいて行った。試料をこの温度に保つために冷媒としてメチルアルコールを用い、ドライアイスで冷却した。p型の磁気抵抗効果の測定の場合に比べて測定温度が高いため、抵抗変化率は小さくなり、試料の均一性が悪いのでそれだけ測定の信頼性が低下する。

電流方向を〔001〕方向にとり、〔100〕方向に磁界を加えた場合の抵抗変化率の磁界依存性を第3.53図に示す。抵抗変化率は磁束密度が4 Kgaussから7 Kgaussの間ではほぼ H^2 に比例する。低い磁界において、測定値は H^2 の特性から外れるが、これは抵抗変化率が小さく、測定誤差が大きいためと考えられる。

磁気抵抗効果の温度特性を M_{33}^{22} および M_{33}^{11} について測定した。磁気抵抗係数 M_{33}^{22} は 200°K から 270°K の間で測定したが、その値は低温ほど大きい。係数 M_{33}^{11} の温度特性は、第 3.54 図に示すように最も低い温度 (81°K) において最大であり、温度上昇とともに減少して 280°K 付近で極小値をとり、僅かに増加したのち再び減少する。極小値をとる温度は、第 3.40 図に示したように、Hall 係数が減少し始める温度であり、高温側でわずかに増加することは p-CdSb の場合に述べたように、真性領域において Hall 電界が打ち消されるためと考えられる。n-CdSb の磁気抵抗係数の 81°K における値は、約 $3.7 \times 10^{-11} \text{ gauss}^{-2}$ であり、同じ温度における p-CdSb の M_{33}^{11} の値 $3 \sim 5 \times 10^{-11} \text{ gauss}^{-2}$ と同程度である。この試料 (No. 54 (2)) の Hall 移動度は第 3.42 図に示したように、 200°K 以下の温度では T^{-2}



第3.53 図 n-CdSb の磁気抵抗効果の磁界依存性

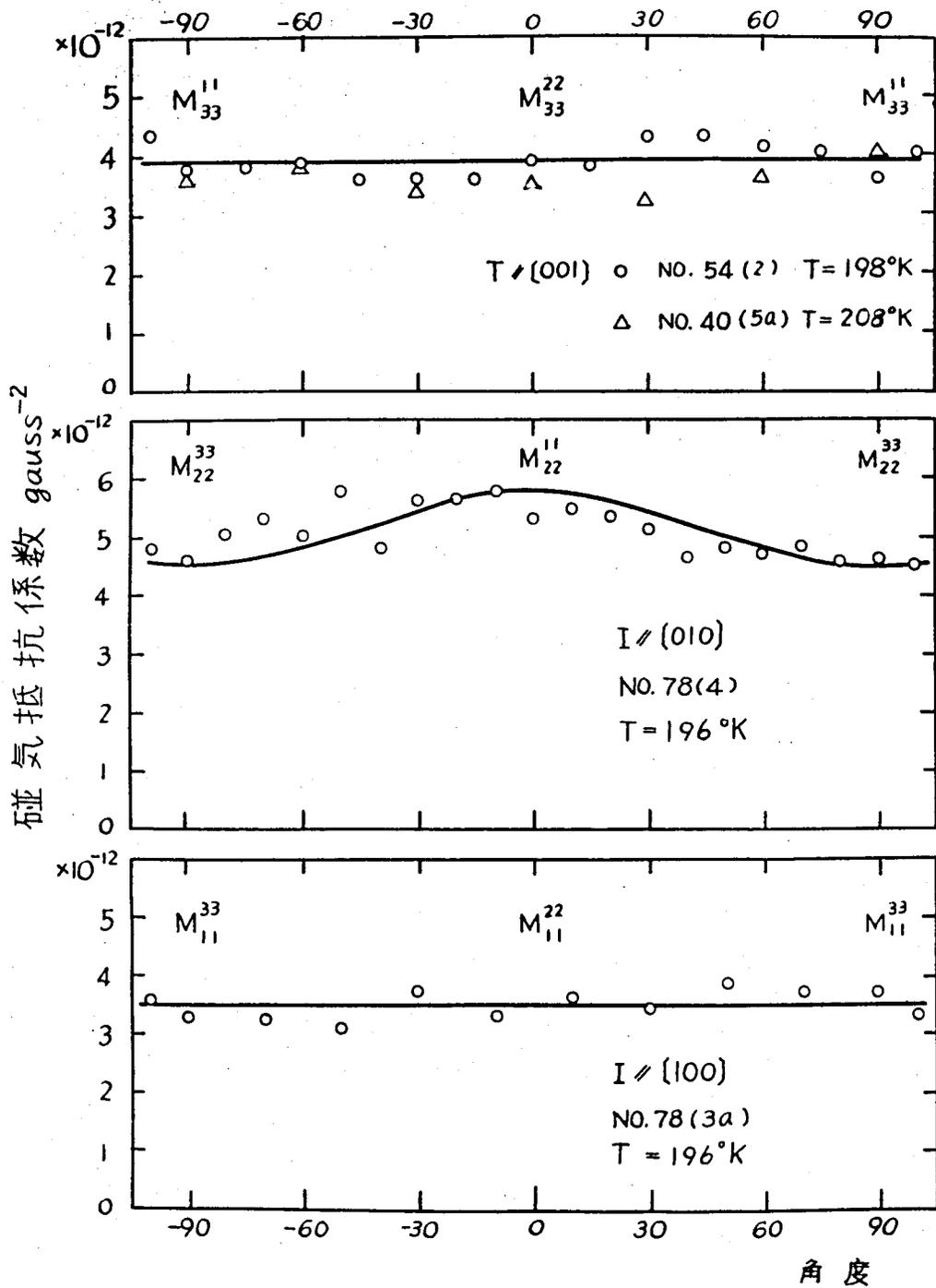


第3.54 図 磁気抵抗係数 M_{33}^{11} の温度依存性

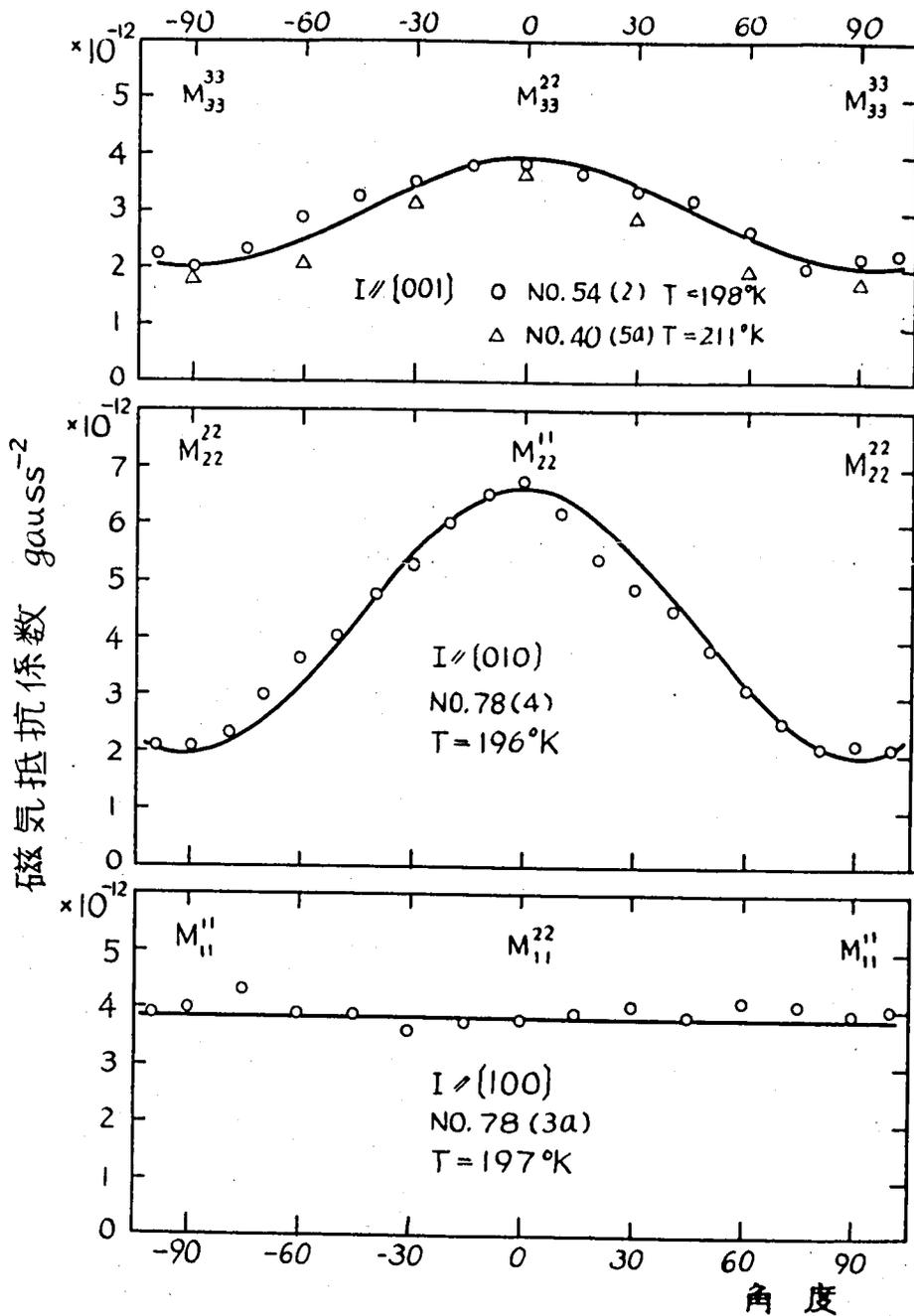
の特性からはずれ、低温で移動度は $1000 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$ 以上にはならないが、Hall 移動度が $T^{-1/2}$ の関係で低温においても増加すれば 77°K における値は約 $3000 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$ となるはずであり、磁気抵抗係数はさらに大きくなるものと考えられる。

試料を磁界中で回転して磁気抵抗効果の測定を行い、係数 M_{ii}^{kk} ($i, k = 1, 2, 3$) を求めた。測定温度は約 200°K 、磁界は 5730 gauss および 6940 gauss である。磁気抵抗係数は第3.55図および56図に示すように、 180° の周期をもって変化し、磁界の方向が結晶の主軸の方向と一致した場合に最大あるいは最小になる。磁気抵抗効果は電流方向が $[100]$ および $[001]$ 方向の場合、試料を回転してもほとんど変化せず、異方性が小さいものと考えられる。電流方向が $[010]$ 方向の場合、 M_{22}^{11} と M_{22}^{33} の値には約2割の差が認められる。電流方向が $[001]$ 方向の場合、2個の試料について測定を行ったが、その結果はよく一致している。p-CdSbにおいては3.4.6に述べたように横効果においても著しい異方性が観測されており、これに比べてn-CdSbは異方性が小さい。磁気抵抗縦効果は電流を主軸方向に流した場合に、いずれも零にならない。 M_{22}^{22} および M_{33}^{33} の値は約 $2 \times 10^{12} \text{ gauss}^{-2}$ であり、 M_{11}^{11} は $4 \times 10^{12} \text{ gauss}^{-2}$ である。 M_{11}^{11} の値は横効果 M_{11}^{22} および M_{11}^{33} の値と差は認められない。縦効果 M_{11}^{11} が大きく、 M_{22}^{22} および M_{33}^{33} が小さいことはp-CdSbの場合と異なっている。横効果の大きさはp-CdSbにおいては 200°K において M_{11}^{22} は約 $6 \times 10^{12} \text{ gauss}^{-2}$ であって、n-CdSbの M_{11}^{22} はこれとほぼ等しい。p-CdSbの M_{22}^{33} は約 $2 \times 10^{12} \text{ gauss}^{-2}$ であってn-CdSbの横効果のどの係数の値よりも小さい。

p-CdSbの磁気抵抗効果について考察したように、伝導帯の底の構造が楕円体で表わされ、その軸方向が結晶の主軸方向と一致する場合、磁気抵抗縦効果は零になる。n-CdSbの試料についての測定によれば縦効果は結晶の主軸方向について零にならないので、等エネルギー面が楕円体であるような構造は否定される。CdSbのサイクロトロン共鳴はStevensonに



第3.55図 n-CdSbの磁気抵抗横効果



第3.56 図 n-CdSbの磁気抵抗縦効果および横効果

よって行われ、エネルギー帯の端の構造が回軸楕円体であると報告されている。¹⁹⁾ この実験では共鳴が電子によるものか正孔によるものかは明らかにされていないが電子による共鳴である可能性がある。しかし本研究における磁気抵抗効果の測定によれば正孔についても電子についても、エネルギー帯の端の構造は回軸楕円体では説明出来ない。

エネルギー帯の構造が有効質量を用いて表わされ、緩和時間が式(3.31)に表すように $\tau_i = b_i(\Omega) \epsilon^{-\lambda}$ で表わされる場合、 $M_{ij}^{kk} = M_{jj}^{kk}$ となる。
 n-CdSb について第3.55図および56図に示した実験結果によると、第3.14表に示すように M_{11}^{22} と M_{33}^{22} はほぼ等しいが、 M_{33}^{11} と M_{22}^{11} 、 M_{11}^{33} と M_{22}^{33} は共に 20 ~ 30 % の差があり、等しいとは云えない。磁気抵抗係数の大きさを移動度の積を用いた式(3.63)から計算した値を第3.14表に記す。実験から求めた値は計算値に比べて2分の1から4分の1であり、p-CdSbの場合と同じ傾向である。計算では M_{ij}^{22} が最も大きくなるはずであるがこれは実験結果と一致しない。これらの結果はエネルギー帯構造が楕円体では表わせないという縦効果からの結論を裏付けている。

第3.14表 エネルギー帯構造が単一の谷間から成り、音響型格子散乱の場合の磁気抵抗係数の理論値と測定値の比較
 ($\times 10^{-12} \text{ gauss}^{-2}$)

	M_{33}^{11}	M_{22}^{11}	M_{11}^{22}	M_{33}^{22}	M_{22}^{33}	M_{11}^{33}
測定値	3.9	5.8	3.6	3.9	4.5	3.5
理論値	13.1		15.5		12.2	

3.6 真性領域における Hall 係数の異方性の考察

p-CdSb の Hall 係数は 3.4.5 に述べたように真性領域 ($> 250^\circ\text{K}$) において異方的になる。これは、この温度領域で熱的に励起された電子が伝導に

寄与するためと考えられる。1種類のキャリアだけが存在する場合の導電現象は3.4および3.5に述べた。飽和領域における電子および正孔の移動度は式(3.58)および式(3.73)で表わされる。Hall移動度の温度依存性は真性領域においても成り立つものと仮定しよう。ドリフト移動度に関する情報はないので、ドリフト移動度をHall移動度で置き換え、式(3.61)を用いるとHall係数は

$$R_{123} = \frac{e}{\sigma_{11}\sigma_{22}} (2.25 \times 10^{10} pT^{-2.23} - 3.58 \times 10^{12} nT^{-3})$$

$$R_{231} = \frac{e}{\sigma_{22}\sigma_{33}} (2.86 \times 10^{10} pT^{-2.18} - 3.83 \times 10^{12} nT^{-3}) \quad (3.74)$$

$$R_{312} = \frac{e}{\sigma_{33}\sigma_{11}} (1.36 \times 10^{11} pT^{-2.37} - 4.53 \times 10^{12} nT^{-3})$$

と書ける。導電率 σ_{ii} としては第3.32図に示した値を用いよう。飽和領域における正孔濃度は、その領域におけるHall係数から推定されるが、その値を $4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ とする。真性領域においても正孔と電子の濃度の差は一定であり、

$$p - n = 4 \times 10^{15} \quad (3.75)$$

となる。キャリアが縮退していない半導体においては電子と正孔の有効質量をそれぞれ m_e および m_h で表わすと、 p と n の積は

$$np = 4 (2\pi kT/h^2)^3 (m_e m_h)^{3/2} \exp(-E_g/kT) \quad (3.76)$$

で与えられる。禁制帯の巾 E_g として光吸収端の測定から求められた値¹⁸⁾

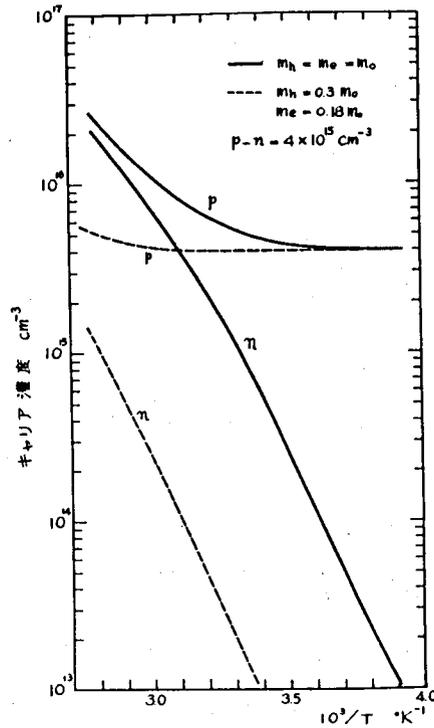
$$E_g = 0.63 - 5.4 \times 10^{-4} T \quad (3.77)$$

を用いると、式(3.76)は

$$n_p = 1.23 \times 10^{34} \left(\frac{m_e m_h}{m_0^2} \right)^{3/2} T^3 \exp(-0.63/kT) \quad (3.78)$$

となる。式(3.75)および(3.78)を用いると、有効質量を与えれば電子および正孔濃度の値が各温度について求まる。有効質量が自由電子の質量に等しい場合、 $m_h = m_e = m_0$ ，および熱起電力の測定から求められている値 $m_h = 0.30m_0$ ，²²⁾ $m_e = 0.18m_0$ ¹¹⁾，の場合について電子および正孔濃度を求めると第3.

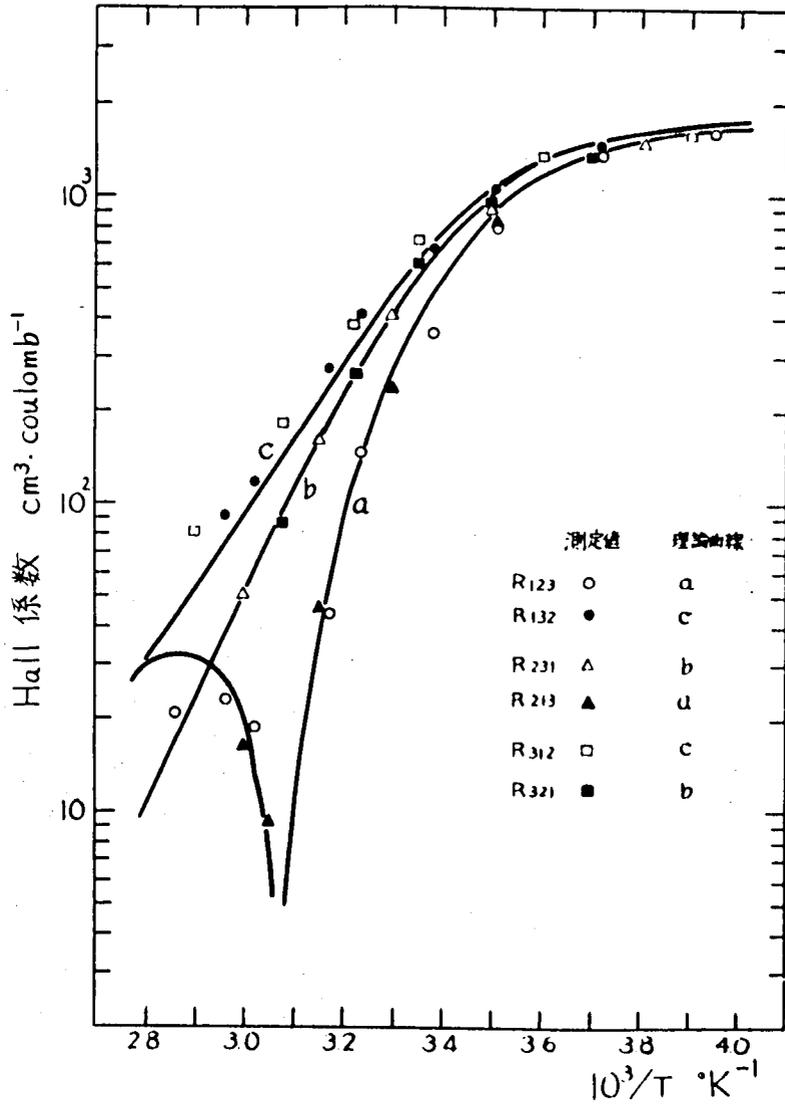
57図のようになる。正孔濃度が電子濃度に比べて十分大きい場合はHall係数に対する電子の寄与は無視出来るが、この条件は電子濃度が正孔濃度の1%以下の場合にほぼ満たされる。有効質量として $m_h = 0.30m_0$ ， $m_e = 0.18m_0$ を用いた場合電子濃度は $10^3/T = 3.2$ において正孔濃度の約1%であり、一方この温度においてHall係数はすでに低温の値



第357図 眞性領域における正孔濃度と電子濃度

の3分の1～10分の1になっていることを考えると、非常に小さい。有効質量として $m_h = m_e = m_0$ を用いた場合、式(3.74)を用いてHall係数を計算した結果は、第3.58図に示すように実験結果とよく一致している。

R_{312} については計算から求めたHall係数は実験値より小さいが、これは



第358図 眞性領域におけるHall係数の異方性

[001]あるいは[100]方向について正孔の移動度に比べて電子の移動度を大きく見積ったためと考えられる。 R_{123} および R_{231} については計算値と実験値はよく一致しており、 R_{123} では 310°K 付近でHall係数が反転することが説明される。

キャリアの有効質量として熱起電力の測定から求めた値を用いると電子濃度が小さくなりHall係数の異方性を説明出来ない。式(3.78)で与えられるnp積は等エネルギー面が球であり、ただ一つの場合に成立つ式である。エネルギー帯構造が多谷間である場合、あるいは縮退している場合、式(3.78)は訂正されなければならない。上に行った計算は有効質量をパラメーターとしたが、禁制帯の中の測定値に誤差があれば、これがキャリア濃度に大きく影響する。本節で行った考察は、式(3.74)において、三つの方向について同じpおよびnの値を用いて、Hall係数の異方性を説明した点に意味がある。計算値と実験値とがよく一致することから、式(3.58)および(3.73)に示した移動度はほぼ正しい異方性を与えるものと考えられる。

第 4 章 圧抵抗効果および弾性定数の測定

4.1 序

物質に圧力を加えたときにその電気抵抗が変化する現象は圧抵抗効果として知られている。半導体の圧抵抗効果が金属のそれに比べて著しく大きいことが Ge, Si などについての測定によって明らかにされた。⁴⁴⁾ 圧力の加え方としては静水圧を加える場合と一方向性の力を加える場合とがある。静水圧を加えた場合の抵抗の変化から変形ポテンシャルの値が求まり, これを用いて格子散乱によるキャリアの移動度を求めることができる。³⁹⁾ 一方向性の力を加えた場合の抵抗変化は結晶およびエネルギー帯構造の異方性に敏感であり, サイクロトロン共鳴, 磁気抵抗効果などとともにエネルギー帯構造を解明する有力な手段となっている。

CdSb における圧抵抗効果の研究は従来なされていなかった。半導体について圧抵抗効果の測定を行うことは, エネルギー帯構造および導電機構を明らかにする手がかりを得ると同時に, 効果が大きい場合は圧電変換器としての応用の可能性がある点に興味がある。CdSb のように異方的な結晶では圧抵抗効果にも著しい異方性が期待される。本研究では p-CdSb について結晶の主軸方向すなわち [100], [010] および [001] 方向に切り出した試料の長さ方向に引っばりの力を加え, その方向の抵抗変化を測定し, 圧抵抗係数 π_{ii} ($i = 1, 2, 3$) を求めた。測定は 190°K から 340°K の温度範囲で行った。

圧抵抗効果の測定結果を導電機構と関連づけて検討するためには, 応力によって生じた歪みと抵抗変化の関係を与える歪抵抗係数を用いることがより直接的である。このために必要な弾性定数は CdSb については求められていないので, 本研究では弾性定数の測定をも併せて行った。CdSb 単結晶から棒状の試料を切り出し, 棒の縦振動の共振周波数を測定して, 長さ方向のヤン

グ率を求め、このヤング率を用いて結晶中の音速および弾性コンプライアンスを求めた。このようにして弾性コンプライアンス s_{ii} ($i = 1, 2, 3$) が求められたが、他の s_{ij} ($i \neq j$), s_{ii} ($i = 4, 5, 6$) の値を求められなかった。したがって弾性定数 c_{ij} を明らかにすることはできなかった。

4.2 斜方晶系の結晶における圧抵抗係数および弾性定数

4.2.1 圧抵抗係数およびその測定原理

CdSb は斜方晶系に属する。斜方晶系の結晶では抵抗率 ρ_{ij} において、 ρ_{11} , ρ_{22} , ρ_{33} は独立な量であり、 $\rho_{ij} = 0$ ($i \neq j$) である。結晶に圧力を加えて抵抗率テンソル ρ が $\rho + \delta\rho$ となった場合、電流を一定とすれば電界の変化 δE は

$$\delta E = \delta \rho \cdot J \quad (4.1)$$

となる。式 (4.1) をテンソル成分で表わすと

$$\frac{\delta E_i}{\rho_{ii}} = \Delta_{ij} J_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (4.2)$$

と書ける。ただし、

$$\Delta_{ij} = \frac{\delta \rho_{ij}}{\rho_{ii}} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (4.3)$$

は抵抗変化率である。 Δ が応力 \mathbf{T} によって引き起こされたものとする

$$\Delta = \pi \cdot \mathbf{T} \quad (4.4)$$

と書ける。 π を圧抵抗係数と呼ぶ。 Δ および \mathbf{T} は 2 階のテンソルなので π は 4 階のテンソルである。 Δ および \mathbf{T} は対称テンソルであるので独立な成分の数は 6 個であり

$$(\Delta_{ij}) = \begin{pmatrix} \Delta_1 & \Delta_6 & \Delta_5 \\ \Delta_6 & \Delta_2 & \Delta_4 \\ \Delta_5 & \Delta_4 & \Delta_3 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

$$(T_{ij}) = \begin{pmatrix} T_1 & T_6 & T_5 \\ T_6 & T_2 & T_4 \\ T_5 & T_4 & T_3 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

と書きかえられる。したがって π の独立な成分の数は36個であり、式 (4.5), (4.6) を用いて

$$\Delta_i = \pi_{ij} T_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6) \quad (4.7)$$

で表わされる。結晶が斜方晶系に属する場合、その対称性から π_{ij} の成分は減り12個になる。

$$(\pi_{ij}) = \begin{pmatrix} \pi_{11} & \pi_{12} & \pi_{13} & & & \\ \pi_{21} & \pi_{22} & \pi_{23} & & & \\ \pi_{31} & \pi_{32} & \pi_{33} & & & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ & & & \pi_{44} & & \\ & & & & \pi_{55} & \\ & & & & & \pi_{66} \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

抵抗変化 Δ が歪み ϵ によって引き起こされたものとする、歪抵抗係数 m を用いて

$$\Delta = m \cdot \epsilon \quad (4.9)$$

と書ける。歪み ϵ は応力 T と弾性定数 c によって

$$T = c \cdot \epsilon \quad (4.10)$$

の関係で結ばれる。式 (4.4), (4.9) および (4.10) から歪抵抗係数は圧抵抗係数および弾性定数を用いて

$$m = \pi \cdot c \quad (4.11)$$

で与えられる。

斜方晶系の場合に圧抵抗係数は以下に示すようにして求められる。

1) 静水圧を加えた場合

$T_1 = T_2 = T_3 = T$, $T_4 = T_5 = T_6 = 0$ であるから

$$\Delta_i = (\pi_{i1} + \pi_{i2} + \pi_{i3}) T \quad (4.12)$$

したがって結晶の主軸方向について抵抗変化

$$\frac{\Delta_i}{T} = \frac{\delta E_i}{\rho_i J_i T} \quad (4.13)$$

を測定することによって三つの係数の和が求まる。

$$\begin{aligned} \pi_{11} + \pi_{12} + \pi_{13} &= \frac{\delta E_1}{\rho_1 J_1 T} \\ \pi_{21} + \pi_{22} + \pi_{23} &= \frac{\delta E_2}{\rho_2 J_2 T} \\ \pi_{31} + \pi_{32} + \pi_{33} &= \frac{\delta E_3}{\rho_3 J_3 T} \end{aligned} \quad (4.14)$$

2) 試料を第 4.1 図に示すように主軸方向に沿って切り出し、〔100〕方向の抵抗変化を測定した場合

(i) 力 T_1 を〔100〕方向に加えると

$$\pi_{11} = \frac{\delta E_1}{\rho_1 J_1 T_1} \quad (4.15)$$

が求まる。

(ii) 力 T_2 を〔010〕方向に加えた場合

$$\pi_{12} = \frac{\delta E_1}{\rho_1 J_1 T_2} \quad (4.16)$$

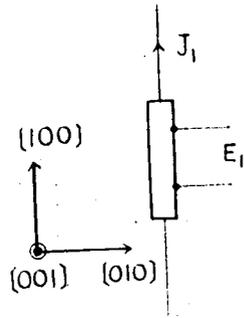
(iii) 力 T_3 を〔001〕方向に加えた場合

$$\pi_{13} = \frac{\delta E_1}{\rho_1 J_1 T_3} \quad (4.17)$$

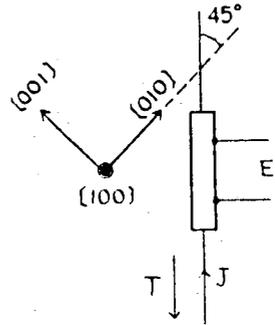
が求まる。

3) 2) と同様の方法で〔010〕および〔001〕方向の抵抗変化を測定することによって π_{2i} および π_{3i} ($i = 1, 2, 3$) が求まる。

4) 試料を第 4.2 図に示すように (100) 面内で〔010〕軸から 45° 傾いた方向に切り出し、試料の長さ方向に力 T を加え抵抗変化を測定すると



第 4・1 図



第 4・2 図

$$\frac{1}{4}(\pi_{22} + \pi_{23} + \pi_{32} + \pi_{33} + 2\pi_{44}) = \frac{\delta E}{\rho J T} \quad (4.18)$$

が求まる。 π_{44} 以外の値は、2), 3) に述べた方向で求まるので (4.18) から π_{44} が求まる。

5) (010) 面内で [001] 軸から 45° 傾いた方向に試料を切り出すことによって π_{55} が、(001) 面内で [100] 軸から 45° 傾いた方向に試料を切り出すことによって π_{66} が求まる。

以上のようにして12個のすべての圧抵抗係数が求まる。

4.2.2 弾性定数およびその測定原理

固体内の応力 \mathbf{T} と歪み \mathbf{e} の関係は

$$\mathbf{T} = \mathbf{c} \cdot \mathbf{e} \quad (4.10)$$

あるいは

$$\mathbf{e} = \mathbf{s} \cdot \mathbf{T} \quad (4.19)$$

で表わされる。ここに \mathbf{c} は弾性定数、 \mathbf{s} は弾性コンプライアンスである。

\mathbf{c} および \mathbf{s} の成分 c_{ij} および s_{ij} は互いに

$$s_{ij} = \frac{\Delta c_{ji}}{|c_{ij}|}, \quad c_{ij} = \frac{\Delta s_{ji}}{|s_{ij}|} \quad (4.20)$$

の関係で結ばれる。ただし、 Δc_{ji} は c_{ij} の余因子、 Δs_{ji} は s_{ij} の余因子である。●および■は対称テンソルであり、

$$c_{ij} = c_{ji}, \quad s_{ij} = s_{ji} \quad (4.21)$$

の関係があるので、独立な成分の数は21個である。

斜方晶系に属する結晶の弾性定数は、対称性を考慮すると

$$(c_{ij}) = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & & & \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & & & \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & & & \\ & & & c_{44} & & \\ & & & & c_{55} & \\ & & & & & s_{66} \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

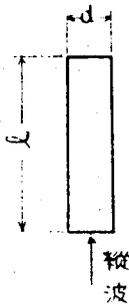
$$(s_{ij}) = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & c_{13} & & & \\ s_{12} & s_{22} & c_{23} & & & \\ s_{13} & s_{23} & c_{33} & & & \\ & & & s_{44} & & \\ & & & & s_{55} & \\ & & & & & s_{66} \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

の9個で表わされる。

試料を第4.3図に示すように棒状に切り出した場合、その長さ方向の縦波の共振周波数は長さ ℓ が巾 d に比べて十分大きければ、

$$f_i = \frac{n}{2\ell} \sqrt{\frac{E_i}{\rho}} \quad (4.24)$$

で与えられる。ただし i は試料の方向を表わし、 n は振動の次数、 ρ は結



第 4・3 図

晶の密度である。\$E_i\$ は \$i\$ 方向のヤング率であり
弾性コンプライアンス \$s_{ii}\$ と、

$$s_{ii} = 1/E_i \quad (4.25)$$

の関係にある。したがって結晶の主軸方向に試料を切り出し、その共振周波数を測定することによって \$s_{11}\$, \$s_{22}\$, \$s_{33}\$ が求まる。

試料を主軸方向に対して一定の角度、方向余弦 \$(l, m, n)\$ だけ傾けて切り出した場合、変換された弾性コンプライアンス \$s'_{11}\$ は \$s_{ij}\$ を

用いて

$$s'_{11} = l_1^4 s_{11} + m_1^4 s_{22} + n_1^4 s_{33} + l_1^2 m_1^2 (2s_{12} + s_{66}) + l_1^2 n_1^2 (2s_{13} + s_{55}) + m_1^2 n_1^2 (2s_{23} + s_{44}) \quad (4.26)$$

と表わされる。式 (4.26) は、試料を結晶の主軸に垂直な面内で切り出した場合はより簡単な式となる。

i) (100) 面内で [010] 軸から \$\theta\$ の角度だけ傾いた方向では

$$s'_{11} = \cos^4 \theta s_{22} + \sin^4 \theta s_{33} + \sin^2 \theta \cos^2 \theta (2s_{23} + s_{44}) \quad (4.27)$$

ii) (010) 面内で [001] 軸と \$\theta\$ の角度だけ傾いた方向では

$$s'_{11} = \cos^4 \theta s_{33} + \sin^4 \theta s_{11} + \sin^2 \theta \cos^2 \theta (2s_{13} + s_{55}) \quad (4.28)$$

iii) (001) 面内で [100] 軸と \$\theta\$ の角度だけ傾いた方向では

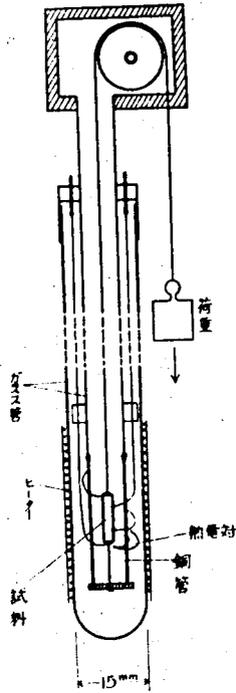
$$s'_{11} = \cos^4 \theta s_{11} + \sin^4 \theta s_{22} + \sin^2 \theta \cos^2 \theta (2s_{12} + s_{66}) \quad (4.29)$$

となる。これらの方向に試料を切り出して \$E'_1 (= 1/s'_{11})\$ を測定し、\$s'_{11}\$ を求めることによって \$2s_{23} + s_{44}\$, \$2s_{13} + s_{55}\$, \$2s_{12} + s_{66}\$ を求めることができる。しかし縦波の共振法を用いる限り \$s_{23}\$ と \$s_{44}\$, \$s_{13}\$ と \$s_{55}\$, \$s_{12}\$

と s_{66} を分離して求めることはできない。

4.3 圧抵抗効果の測定

4.3.1 測定法

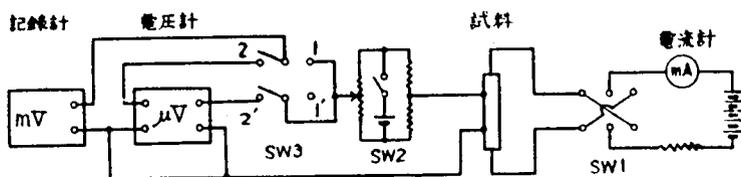


第4.4図 圧抵抗効果測定装置

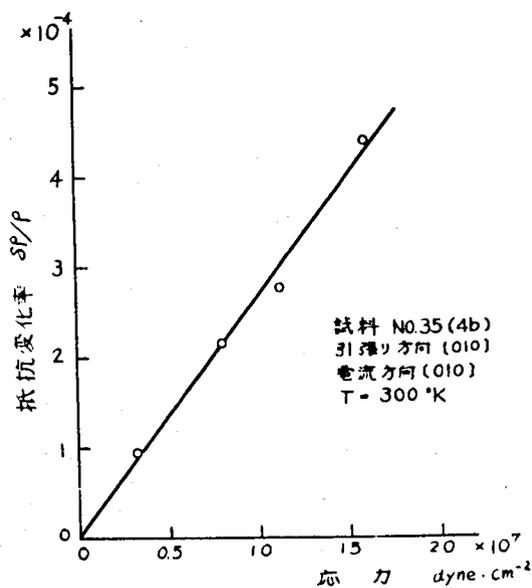
圧抵抗効果の測定に用いた装置を第4.4図に示す。温度特性の測定を行うためにガラス管の先端に試料室を設け、ガラス管の外側に加熱用のヒーターを巻いてある。試料の形は電氣的性質を測定したものと同一角棒状であり、長さは8~10 mm, 断面は0.5~1.5 mm²である。試料の両端面に金熱圧着法によって電流端子をつけ、その上から試料を引張るための糸をアラルダイトで接着した。試料の一端につけた糸は試料室に固定し他端につけた糸をガラス管の外に出す。外に出した糸に荷重を加え試料に引張りの力を加

えた。圧抵抗効果の測定回路を第4.5図に示す。試料に直列に高抵抗を入れ、定電流を流した。荷重を加えた場合と外した場合について、端子電圧の変化を高感度真空管電圧計(全目盛±25 μV)で検出し、その出力を記録計で読み取った。

試料は不純物を添加しないで作製した p-CdSb で Hall 係数から求めた



第4.5図 圧抵抗効果測定回路 SW1-電流方向反転.
SW3 1-1'(SW2 OFF)-抵抗率測定. SW3 2-2'(SW2 ON)- ΔE 測定



第4.6図 引張応力と抵抗変化率との関係

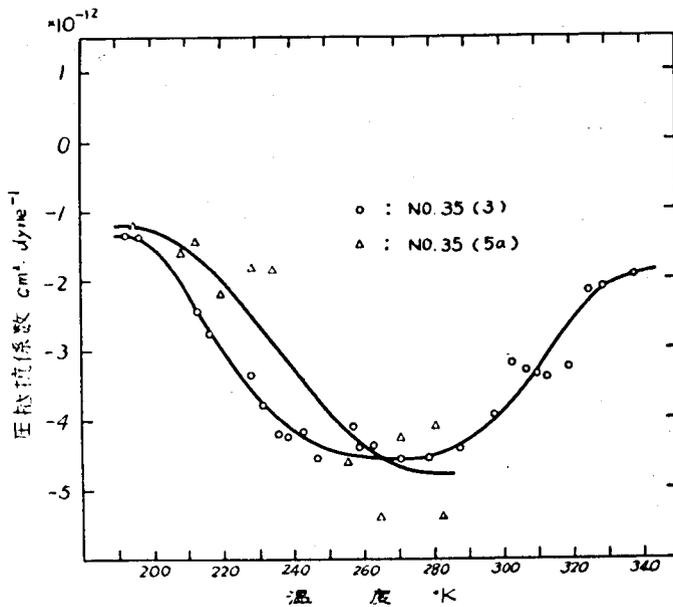
キャリア濃度は約 $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ である。試料の長さ方向は結晶の三つの主軸方向に平行であり、各方向について2個の試料について測定を行った。

4.3.2 測定結果

試料に加える応力を変えた場合、抵抗変化率は、第4.6図に示すように

応力に比例して増加する。図は {010} 方向についての特性であるが、他の方向についても同様の結果が得られた。本研究において加えた最大応力は $2 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ である。

結晶の三つの主軸方向に切り出した試料について圧抵抗効果の温度特性を測定した。測定の温度範囲は 190°K から 340°K の間である。温度を、 340°K 付近まで上げると、アラルダイトに接している試料の端の部分が割れてそれ以上の温度で測定することはできなかつた。第 4.7 図に {100} 方向についての測定結果を示す。

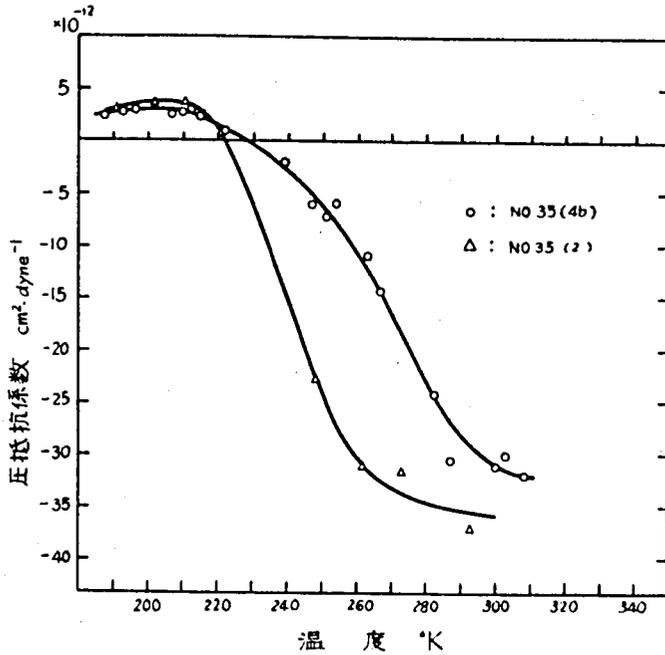


第4.7図 圧抵抗係数 π_{11} の温度特性

π_{11} は全温度範囲で負である。*) 210°K 以下の温度では π_{11} の値は小さく温度によってほとんど変化していない。 210°K 付近から π_{11} の値は温度上昇とともに増加し、 270°K 付近で極値をとる。 280°K 以上の温度で温

*) $\pi > 0$ は試料に引張りの力を加えた場合に抵抗が増加する場合に、
 $\pi < 0$ はその逆の場合に対応する。

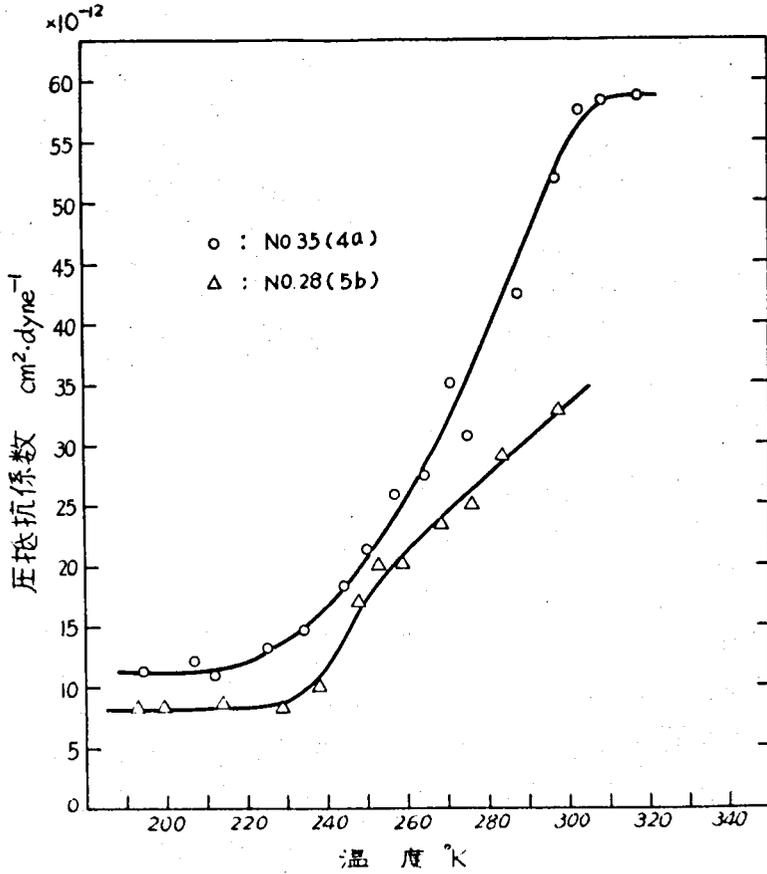
度上昇とともに減少する。



第4.8図 圧抵抗係数 π_{22} の温度特性

第4.8図に π_{22} の測定結果を示す。 π_{22} は210°K以下では温度による変化が小さく値は正である。210°K付近から減少しはじめ220°~230°Kで符号が反転し、温度上昇とともに絶対値が増し280°~300°Kにおける値は210°Kにおける値の約10倍になる。300°K付近で温度による変化が小さくなる。

π_{33} は第4.9図に示すように全温度範囲で正である。220°K以下では温度による変化が小さい。230°K付近から値は増加しはじめ、300°K付近で低温における値の4~5倍になる。試料No 35(4a)の圧抵抗係数は300°Kにおいて約 $58 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ dyne}^{-1}$ であり、本研究で測定した中で最も大きい。この試料の抵抗変化率は300°K以上の温度でほぼ飽和する。本研究



第4.9図 圧抵抗係数 π_{33} の温度特性

で測定した試料について 200°K および 293°K における圧抵抗係数，抵抗率およびHall 係数の値を第 4.1 表に示す。

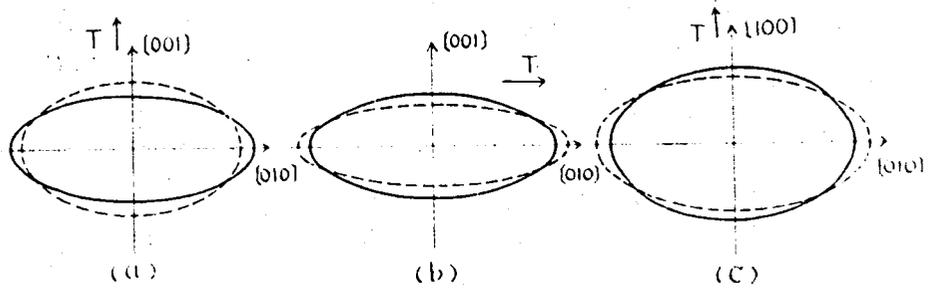
4.3.3 考 察

CdSb の圧抵抗効果は低温領域と高温領域とでは異なる特性を示す。低温領域は 210°K 以下の領域であって，圧抵抗係数の絶対値は小さく温度による変化も小さい。高温領域は 210°K 以上の領域であって，圧抵抗係数の絶対値は温度上昇とともに増加し室温付近で低温領域における値の 4 ~ 10 倍になる。Hall 効果の測定においては 3.4.5 に述べたように，真性

第 4.1 表 飽和領域 (200°K) と真性領域 (293°K) における圧抵抗係数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{dyne}^{-1}$), 抵抗率 ($\text{ohm} \cdot \text{cm}$) および Hall 係数 ($\text{cm}^3 \cdot \text{coulomb}^{-1}$)

試料 No.	電流方向	200°K			293°K		
		$\pi_{ii}, \times 10^{-12}$	ρ_{ii}	RH	$\pi_{ii}, \times 10^{-12}$	ρ_{ii}	RH
35 (3)	[100]	- 1.5	3.2	1700	- 3.0	2.8	350
35(5a)	[100]	- 2.1	2.8	1500	- 6.3	2.8	440
35 (2)	[010]	+ 3.5	7.9	2400	- 38	3.7	230
35(4b)	[010]	+ 3.3	5.2	1610	- 31	4.0	380
28(5b)	[001]	+ 8.8	1.8	1500	+ 33	1.8	540
35(4a)	[001]	+ 11.4	1.7	1530	+ 43	2.0	530

キャリアの影響は 250°K 付近から顕著になる。磁気抵抗効果においては真性キャリアの影響が現われる温度はやや低く、第 3.34 図に示したように、220°~230°K である。圧抵抗効果における低温領域と高温領域の境界の温度 210°K は電流磁気効果において真性キャリアの影響が現われる温度よりわずかに低い。しかし真性キャリアの数は圧力によって変化すること、わずかのキャリア濃度の変化 (10^{-4} 程度) でも測定値に影響することなどを考慮すると、210°K 以上の温度における圧抵抗係数の急激な変化は、真性キャリアの影響によるものと考えられる。低温領域ではキャリアは正孔だけと考えてよく、特性は価電子帯の性質のみを示すものと考えられる。p-CdSb においては Hall 係数は 77°~250°K の温度においてほぼ一定であり、アクセプタ準位は浅い ($\sim 0.005\text{eV}$) ので、200°K 付近では試料に力を加えた場合に正孔濃度が変化するものとは考えられない。したがってこの低温領域による圧抵抗効果はエネルギー帯の形の変化あるいはキャリアの散乱機構の変化によるものと考えられる。価電子帯のエネルギー帯構造として最も簡単な楕円体を考えると、第 4.10 図 a), b) に示すよう



第 4.10 図

に、結晶を $[010]$ あるいは $[001]$ 方向に引っばった場合にエネルギー帯が図の点線のように変化すれば圧抵抗係数は正になる。 π_{11} は負であることから、 $[100]$ 方向に引っばった場合は同図 c) に示すようにエネルギー帯が変化する場合が考えられる。ここに示した図は一つの推察にすぎないが、CdSb 結晶における結合が第 2.26 図に示したように、 $[010]$ および $[001]$ 方向には強いイオン性の結合が連続して存在し、 $[100]$ 方向には最近接原子による結合のない層が存在することが、圧抵抗効果の異方性に関連するものと考えられる。

立方結晶においてエネルギーの最小あるいは最大が Brillouin 帯の中心にあり、等エネルギー面が球で表わされるものとしては、InSb, InAs, GaAs の伝導帯などがある。これらの物質の圧抵抗係数 π_{11} ($= \pi_{22} = \pi_{33}$) は第 4.2 表に示すように比較的小さく、CdSb における値と同程度である。Si, Ge の伝導帯のように多谷間 (many valley) 構造の場合は、Ge のように $[111]$ 方向に谷がある場合は π_{11} は小さいが、Si のように、 $[100]$ 方向に谷がある場合は π_{11} は非常に大きい。Ge や Si の価電子帯のように Brillouin 帯の中心にエネルギーの極大があつて縮退しており、エネルギー面の歪みが大きい場合、 π_{11} は小さく CdSb の値と同程度である。Ge の π_{11} は負であるが、Si の π_{11} は正である。これらの立方結晶

第 4.2 表 2, 3 の物質の圧抵抗係数 π_{11}

物 質	エネルギー帯の端の構造		π_{11}	温度 °K	文 献
	位 置	等エネルギー面	$10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{dyne}^{-1}$		
n - Ge	[111]	回転楕円体	- 2 ~ - 6	300	(44)
n - Si	[100]	同 上	- 102	300	(44)
p - Ge	[000]	歪む, 2重に縮退	- 6 ~ - 9	300	(44)
p - Si	[000]	同 上	+ 3.1	300	(44)
n-InSb	[000]	球	- 17	77	(45)
n-GaAs	[000]	球	- 2.2	300	(46)

における π_{11} との比較から, CdSb の価電子帯の構造として Si の伝導帯のような多谷間構造は否定されるが, 第 4.2 表に示した他の場合はすべて考慮の余地がある。圧抵抗効果の測定によって CdSb の価電子帯の構造を推定するためには $\pi_{ii} (i = 1, 2, 3)$ 以外に $\pi_{ij} (i \neq j)$, π_{44} , π_{55} , π_{66} の値を明らかにしなければならない。

高温領域においては π_{11} , π_{33} は同じ符号のまま温度上昇とともに大きくなるが, π_{22} は $220^\circ \sim 230^\circ \text{K}$ において符号が反転し, 温度上昇とともに値が大きくなる。このような特性の著しい変化が正孔の効果だけによるものとは考え難い。この温度領域では価電子帯から伝導帯に上った真性キャリア (電子) が存在する。真性キャリアの濃度は 3.6 で検討したように 260°K 以下では正孔濃度の 1% 以下, 290°K では 10% 以下であると考えられる。一方圧抵抗係数は 260°K において低温における値の 2 ~ 10 倍となる。このように大きい効果は伝導帯にあるわずかの電子の圧抵抗効果によっては説明できない。高温領域の圧抵抗効果は結晶を引っぱった場合に禁制帯の中が変化して真性キャリアの濃度が変化するためと考えられる。測定を行った試料の数が少ないので最終的なことは言えないが, 第 4.1

表および第 4.7 図～第 4.9 図からわかるように、低温における Hall 係数の大きい試料ほど低い温度で高温領域に入るとは、この考察と一致する。 π_{22} と π_{33} の符号が反対であることから、結晶を [010] 方向に引っぱった場合禁制帯の中 E_g が減少して抵抗が減少し、[001] 方向に引っぱった場合 E_g が増加して抵抗が増加するものと考えられる。[100] 方向に引っぱった場合の効果が小さいのは、この方向に最近接原子のない層が存在し歪みが主にこの層で生ずるので、真性キャリアの増減の程度が小さいためと考えられる。このように真性領域における特性に著しい異方性があることは、CdSb における結合が、第 2.26 に示したように異方的であるためと考えられる。真性領域における圧抵抗効果についても、結晶の主軸から傾いた方向について測定することによってさらに多くの知識を得ることが必要である。

真性領域における圧抵抗係数、とくに π_{22} 、 π_{33} は値が大きい。試料 No. 35(4a) は 300°K における π_{33} の値が $55 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ dyne}^{-1}$ であり、第 4.2 表に示した n - Si における π_{11} の約 2 分の 1 である。CdSb の圧抵抗係数は方向によって異なるので、 π_{33} より大きい値が得られる可能性があり、歪率計などへの応用が考えられる。

4.4. 弾性定数の測定

4.4.1 測定法

棒状の試料の共振周波数の測定には第 4.11 図に示す装置を用いた。試料の両端は針で支えられ、針には励振用および検出用のチタン酸バリウム圧電体が接続されている。励振用圧電体を周波数 f で振動させ、試料にその振動を伝える。周波数 f が試料の共振周波数に一致した場合に検出用圧電体の出力が最大になる。針が試料を押える力が弱ければ共振周波数は試料の自由共振周波数に等しい。試料の断面に比べて長さが十分大きい場合、共振周波数は

$$f = \frac{n}{2\ell} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (4.24)$$

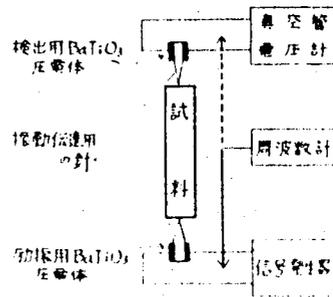
で与えられる。周波数の測定は周波数カウンターを用いて行った。励振側と検出側の周波数を測定することによって高調波が振動に影響していないことを確かめた。

試料は不純物を添加しないで製作した単結晶から切り出した。試料の形状は角棒状である。長さ方向の端面の平行性が共振に影響するので注意して研磨を行った。測定はすべて室温で行った。

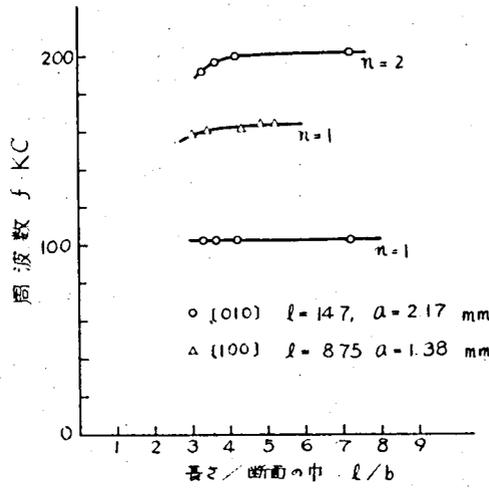
4.4.2. 測定結果

(i) [010] 方向

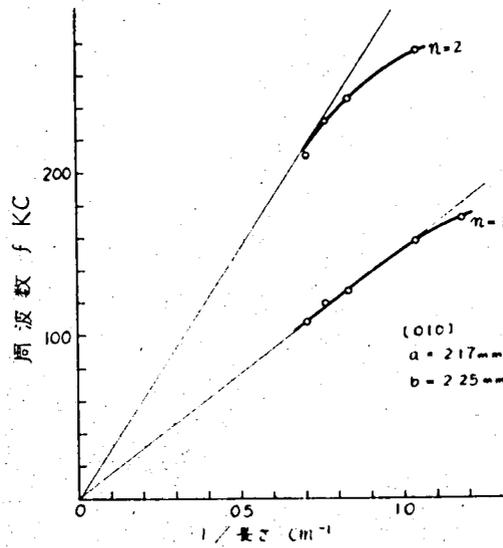
試料は結晶 No. 70 から切り出したもので、最初の長さは $\ell = 14.7 \text{ mm}$ 、断面は $a = 2.17 \text{ mm}$ 、 $b = 4.46 \text{ mm}$ の直方体である。b の値を小さくした場合の共振周波数の変化を第 4.12 図に示す。n = 1 は基本共振に対応し n = 2 は 2 次の共振に対応する。基本共振周波数は測定を行った ℓ/b の値の範囲では一定である。2 次共振周波数は ℓ/b が 4.5 より小さくなると減少しているが、これは 2 次の振動に対して試料の実効的な長さが短くなり、式 (4.24) が成り立たなくなるためと考えられる。b を小さくした場合に共振周波数が一定の領域では (4.24) が成り立っているものと考えられる。b の値を 2.25 mm にしたのち ℓ を変えて共振周波数の変化を測定した結果を第 4.13 図に示す。長さ ℓ が大きい間は共振周波数



第4.11図 共振周波数の測定



第4-12図 試料の巾を変えた場合の共振周波数の変化



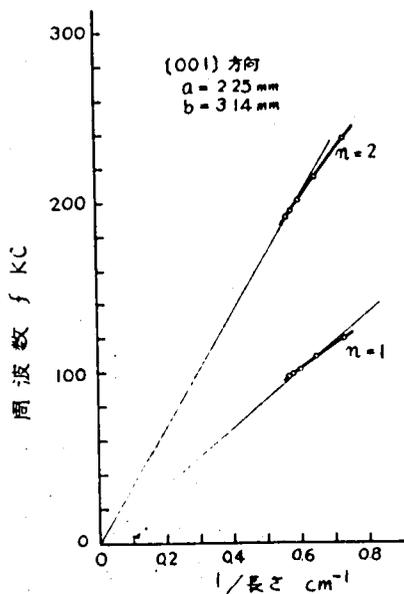
第4-13図 試料の長を変えた場合の共振周波数の変化

は $1/l$ に比例して変化し、式(4.24)の関係を満たしている。 l が短くなるとまず2次共振が直線から外れ、さらに l を小さくすると基本共振も直線から外れる。式(4.24)を用いてヤング率を求める場合には、第4.12図あるいは第4.13図において基本共振が直線で表わされる部分を用いた。このようにして求めたヤング率の値は $6.30 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$ である。

(ii) [100] 方向

試料は結晶 No. 83 から切り出したもので、 $l = 8.75 \text{ mm}$ 、 $a = 1.38 \text{ mm}$ 、 $b = 2.78 \text{ mm}$ である。この試料は長さが短いので、巾 b を変えて共振周波数の変化を測定した。第4.12図に示すように l/b の値が 4.5 以上で周波数はほぼ一定になる。この値から求めたヤング率は $5.42 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$ である。

(iii) [001] 方向



第4.14図 試料の長さを変えた場合の共振周波数の変化

試料は結晶 $\#71$ から切り出したもので、 $l = 15.0 \text{ mm}$ 、 $a = 2.25 \text{ mm}$ 、 $b = 3.14 \text{ mm}$ である。試料の長さを変えた場合の共振周波数の変化を第4.14図に示す。測定した $1/l$ の値の範囲では共振周波数はほぼ直線的に変化している。この傾斜から求めたヤング率は $5.87 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$ である。

第4.3表 CdSbにおける縦波の音速 c_0 、ヤング率 E および弾性コンプライアンス s_{ii}

	$c_0 \text{ (cm} \cdot \text{sec}^{-1}\text{)}$	$E \text{ (dyne} \cdot \text{cm}^{-2}\text{)}$	$s_{ii} \text{ (cm}^2 \cdot \text{dyne}^{-1}\text{)}$
[100]	2.82×10^5	5.42×10^{11}	$s_{11} \quad 1.84 \times 10^{-12}$
[010]	3.04×10^5	6.30×10^{11}	$s_{22} \quad 1.59 \times 10^{-12}$
[001]	2.93×10^5	5.87×10^{11}	$s_{33} \quad 1.70 \times 10^{-12}$

以上三つの主軸方向について、ヤング率が求められたが、これらの値から式(4.25)を用いて、弾性コンプライアンス s_{11} 、 s_{22} 、 s_{33} が求まる。主軸方向の音速 c_0 、ヤング率 および弾性コンプライアンスを第4.3表に示す。

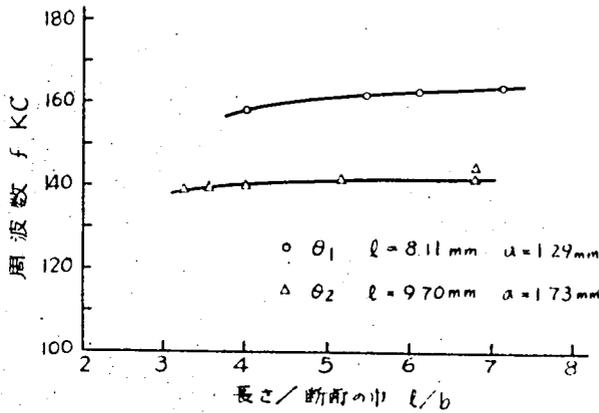
(iv) 主軸方向から一定の角度だけ傾いた試料

主軸に対して傾いた試料についてヤング率および s'_{11} を測定すると、式(4.26)～(4.29)に示されるように、 $s_{ij} \text{ (} i \neq j\text{)}$ 、 s_{44} 、 s_{55} 、 s_{66} に関する知識を得る。本研究では(100)面内で[010]方向から $\theta \approx 45^\circ$ および $\theta \approx 65^\circ$ の試料を切り出して測定を行った。用いた結晶は $\#55$ である。試料が結晶軸となす傾きは、2.7に述べた腐蝕の線を用いて測定した。

傾きの角度は二つの試料について

$$\theta_1 = 44.6^\circ, \text{ および } \theta_2 = 65.6^\circ$$

である。 θ_1 の試料は $l = 8.11 \text{ mm}$, $a = 1.29 \text{ mm}$, θ_2 の試料は $l = 9.70 \text{ mm}$, $a = 1.73 \text{ mm}$ である。 b を変えて共振周波数の変化を測定した結果を第4.15図に示す。これらの試料について求めた音速, ヤング率, 弾性コンプライアンス s'_{11} を第4.4表に示す。式(4.27)において s'_{11} , θ , s_{22} , s_{33} は求まっているので, $2s_{23} + s_{44}$ が求まる。



第4.15図 結晶軸に対して斜めに切出した試料の共振周波数

第4.4表 結晶軸に対して斜め方向の音速 c_0 , ヤング率 E および弾性コンプライアンス s'_{11}

方向	c_0 ($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$)	E ($\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-2}$)	s'_{11} ($\text{cm}^2 \cdot \text{dyne}^{-1}$)
θ_1	2.64×10^5	4.76×10^{11}	2.11×10^{-12}
θ_2	2.72×10^5	5.07×10^{11}	1.98×10^{-12}

(1) $\theta = 44.6^\circ$ の場合

$$2s_{23} + s_{44} = 5.25 \times 10^{-12} [\text{cm}^2/\text{dyne}]$$

(2) $\theta = 65.6^\circ$ の場合

$$2s_{23} + s_{44} = 5.35 \times 10^{-12} \text{ [cm}^2\text{/dyne]}$$

このように切り出しの角度を変えて求めた $2s_{23} + s_{44}$ の値は 2% の差で一致している。同様の方法を用いて $2s_{12} + s_{66}$, $2s_{13} + s_{55}$ を求めることができる。 s_{23} と s_{44} , s_{13} と s_{55} , s_{12} と s_{66} を分離して求めることは、本研究で用いた方法ではできず、結晶のすべり成分を直接検出する方法、例えばねじり振動などを用いなければならない。

4.4.3 考察

CdSb の弾性コンプライアンスは第 4.3 表に示したように $s_{11} > s_{33} > s_{22}$ である。弾性コンプライアンスは結合が強い方が小さいので、CdSb においては $[010]$ 方向の結合が最も強く、 $[100]$ 方向の結合が最も弱いといえることができる。この傾向は 2.4.3 に述べた CdSb 結晶における劈開性が強いほどその方向の結合が弱いことを示している。ただし、弾性コンプライアンスあるいは音速の異方性はそれほど大きくはなく、 $[100]$ 方向と $[001]$ 方向で約 4%、 $[001]$ 方向と $[010]$ 方向で約 4% の差がある程度である。 (100) 面内で主軸から傾いた方向の音速は第 4.4 表に示したように主軸方向の値より小さい。すなわち $[010]$ 方向から 44.6° 傾いた方向の音速は $[010]$ 方向の値の 87% であり、 65.6° 傾いた方向では 89.5% である。このように主軸に対して傾いた方向の結合が弱いことは、その方向の結合は主軸方向ほど規則的でなくそれだけ歪みに対する抵抗力が小さいことを示している。

CdSb の弾性コンプライアンスは、2, 3 の非金属の弾性コンプライアンス s_{11} と比較した場合に第 4.5 表に示すように、Ge よりはるかに大きく、NaCl より小さい。InSb よりはずかに小さいが同程度である。InSb は共有結合にイオン性を含む結晶であり、In と Sb の電気陰性度の差は 0.2 である。この値は 2.4.3 に述べたように Cd と Sb の電気陰性度の差に

等しい。このような点から CdSb における結合の強さは InSb と同程度であるといふことができる。

第 4.5 表 2, 3 の物質の弾性コンプライアンス
 s_{11} ($\text{cm}^2 \cdot \text{dyne}^{-1}$)

	Ge	LiF	InSb	NaCl
$s_{11}, \times 10^{-12}$	0.964	1.17	1.95	2.4
文 献	(47)	(48)	(49)	(47)

第 5 章 導電機構についての考察

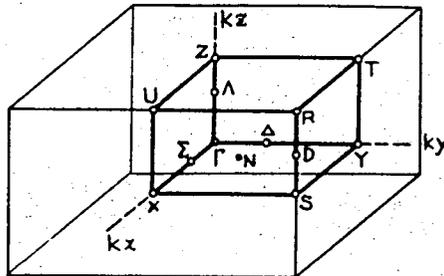
5.1 エネルギー帯構造

第 3 章および第 4 章においては CdSb の物理的性質に関する測定結果を述べ、その検討を行ってきた。本章ではこれらの結果を総合的に検討し、さらに今までに報告されている CdSb のエネルギー帯構造に関する理論的ならびに実験的研究の結果を考慮して、どのようなエネルギー帯構造が可能であるかを検討する。

CdSb は斜方晶系 ($Pbca - D_{2h}^{15}$) に属するので、結晶の三つの主軸方向に関してエネルギー帯構造は同等ではない。この結晶にある対称要素は三つの主軸のまわりの 2 回回転 C_2 , (100), (010), (001) 面に関する鏡映 σ および反転 C_i を含めて合計 8 である。点群 D_{2h} に属する結晶の Brillouin 帯を第 5.1 図に示す。Brillouin 帯において対称性の高い点は Γ , R, Σ , X, S などの点である。

エネルギー帯の端における等エネルギー面が楕円体

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_1^2}{m_1} + \frac{k_2^2}{m_2} + \frac{k_3^2}{m_3} \right) \quad (5.1)$$

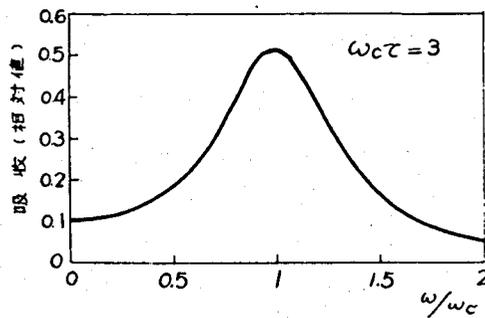


第 5.1 図 Brillouin 帯における対称性の高い点

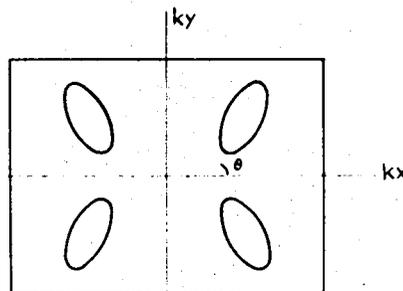
である場合をまず考えよう。楕円体が唯一つ存在する場合は、エネルギー帯の端は Brillouin 帯の中心 Γ 点にあり、楕円体の三つの軸の方向は、結晶の主軸の方向と一致する。このようなエネルギー帯構造の場合の輸送現象は 3.2.2 で述べた理論で記述される。p-CdSb においては導電率の値は $\sigma_{11} : \sigma_{22} : \sigma_{33} \approx 2 : 1 : 3$ であって著しい異方性があるが、Hall 係数 R_{123} , R_{231} , R_{312} には異方性は認められない。これらの事実および 4.3 に述べたように飽和領域における圧抵抗係数の値が小さいことは、価電子帯の端が Γ 点にあつて等エネルギー面が楕円体であることと矛盾しない。このようなエネルギー帯構造の場合、磁気抵抗縦効果を表わす係数 M_{ii}^{ii} は式 (3.32) に示すように零になる。p-CdSb についての測定によれば、 M_{33}^{33} は測定誤差の範囲で零であるが、 M_{11}^{11} および M_{22}^{22} は明らかに有限の大きさをもつ。とくに、 M_{22}^{22} は電流方向が同じ場合の横効果を表わす係数 M_{22}^{11} および M_{22}^{33} と同程度である。p-CdSb において M_{11}^{11} および M_{22}^{22} が零にならないことから、価電子帯の上端の構造は Brillouin 帯の中心に一つの楕円帯が存在するものではないことが結論づけられる。n-CdSb については Hall 係数に異方性が存在するか否かは明らかにされなかつた。導電率の異方性は p-CdSb に比べて小さく、伝導帯の構造は価電子帯の構造に比べて異方性が小さいことを示している。磁気抵抗効果の測定によれば、縦効果を表わす係数 M_{ii}^{ii} ($i = 1, 2, 3$) はいずれも零にならないで有限の大きさをもつ。このことから CdSb の伝導帯の底の構造も Brillouin 帯の中心に一つの楕円体が存在するものではないことが結論づけられる。

CdSb におけるサイクロトロン共鳴の実験が Stevenson によつて行われ等エネルギー面が b 軸を回転軸とする回転楕円体であることが示された。有効質量は b 軸方向が $m_2 = 0.140 m_0$ で b 軸に垂直な方向が、 $m_1 = m_3 = 0.159 m_0$ であり、回転楕円体の形は扁平である。この報告では共鳴が電子によるものか正孔によるものかは明らかでない。エネルギー帯の構造が回転楕円体である場合、先に述べたように磁気抵抗縦効果の係数 M_{ii}^{ii} は零になるはずで

あるが、p-CdSbについても、n-CdSbについても M_{ii}^{ii} は、p-CdSb における M_{33}^{33} を除いて、零にはならない。サイクロトロン共鳴の実験は周波数 24 KMC と 35 KMC において行われ、緩和時間 τ は共鳴がもつともよい場合で 1.5×10^{-11} sec であると報告されている。サイクロトロン共鳴が観測されるためには周波数 ω と緩和時間 τ の間に $\omega \tau > 1$ の関係が必要であり、⁵⁰⁾ 明瞭な共鳴線を得るためには $\omega \tau$ が 10 程度であることが望ましい。この実験においては、 $f = 35$ KMC において、 $\omega \tau \approx 3$ であり、周波数を変えたときの吸収の形は第 5.2 図に示すように巾が広い。Stevenson は CdSb におけるエネルギー帯の構造が回転楕円体であると報告しているが、第 5.2 図に



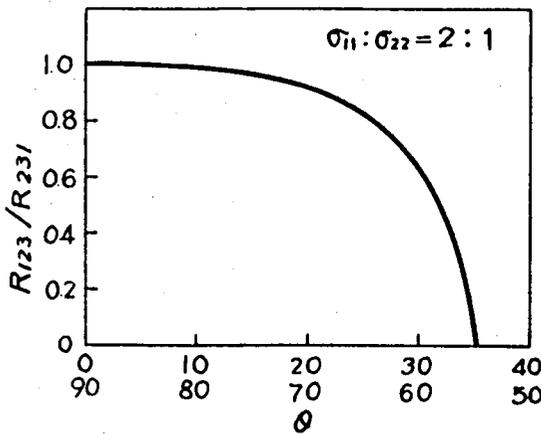
第 5.2 図 サイクロトロン共鳴における吸収曲線



第 5.3 図 many valley 構造

示すような共鳴線の構造からはエネルギー帯構造の微細な部分は検出できないものと考えられる。

磁気抵抗縦効果の係数 M_{ij}^{\parallel} が零にならない場合として、等エネルギー面が楕円体であつてその軸が結晶の主軸に対して傾いている場合がある。この場合対称性の要請によつて楕円体は Brillouin 帯において対称性の高い Γ , Δ などの点には存在しないで一般の点 (k_x^0, k_y^0, k_z^0) , あるいは a , b あるいは c 面内に、エネルギーの極値があつて多谷間 (many valley) 構造を形成する。楕円体が c 面内にあつて第 5.3 図に示すようなエネルギー帯構造をとる場合は Hall 係数は 3.2.3 に述べたように、 $R_{123} \approx R_{231} = R_{312}$ となつて異方的となる。 $\sigma_{11} : \sigma_{22} = 2 : 1$ として、 R_{123} / R_{231} を計算すると第 5.4 図のようになる。楕円体の軸の傾き θ が小さい場合には Hall 係数の異方性も小さいが、この場合磁気抵抗縦効果の係数も小さくなるはずである。傾きが 20° 以上になると Hall 係数の異方性は顕著になる。 $\sigma_{11} : \sigma_{22} = 2 : 1$ の場合には、傾きが $35^\circ 16' < \theta < 54^\circ 44'$ の間にあるような構造は存在しない。本研究では Hall 係数の異方性を検出するために、3.4.3 に述べたように一つの試料から R_{ijk} と $R_{ikj} (= -R_{kij})$ を測定した。その結果



第 5.4 図 楕円体の傾きと Hall 係数の異方性

は第3.6表に示したように異方性は認められなかった。したがってCdSbの価電子帯の端の構造は第5.3図に示すようなエネルギー帯構造ではないと考えられる。n-CdSbについてはHall係数に異方性があるか否かは明らかではないので、第5.3図あるいは楕円体の軸が結晶の三つの主軸に対して傾いているような構造をとることを否定できない。

3.2.3に紹介したように、Товстюк-Гемусは群論的な考察によつてCdSbの型の結晶における可能なエネルギー帯構造を求めた。²⁵⁾それによるとBrillouin帯のR, D, Nなどの点では等エネルギー面は楕円体でありその軸は結晶の主軸方向と一致する。この場合磁気抵抗縦効果の係数は零になるはずであり、本研究における実験結果と一致しない。Brillouin帯の Γ , Σ 点などにおいては等エネルギー面は式(5.2)で表わされる複雑な歪んだ面(warped surface)となる。

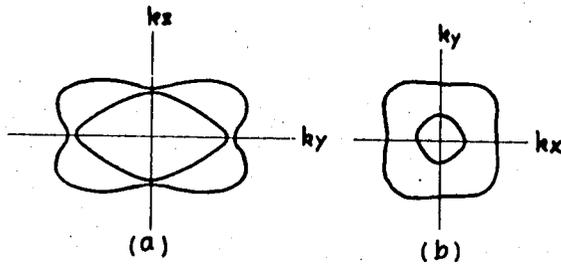
Γ 点

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{k}) = & ak_x^2 + bk_y^2 + ck_z^2 \\ & \pm \sqrt{\alpha k_x^2 k_y^2 + \beta k_y^2 k_z^2 + \gamma k_x^2 k_z^2} \end{aligned} \quad (5.2a)$$

Σ 点

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{k}) = & ak_x^2 + a_1 k_x + bk_y^2 + ck_z^2 \\ & \pm \sqrt{\delta k_y^2 + \eta k_z^2} \end{aligned} \quad (5.2b)$$

Γ 点における等エネルギー面は、GeおよびSiにおける価電子帯の等エネルギー面を引伸ばして異方的にした形である。 $k_x = 0$ の面におけるその切り口を第5.5図に示す。p-Geおよびp-Siの電流磁気効果については多くの報告があるが、Mavroides-Laxによれば、p-Geの磁気抵抗係数は 300°K において $M_{100}^{100} = 4 \times 10^{-11}$, $M_{110}^{110} = 2.1 \times 10^{-10}$, $M_{100}^{010} = 1.3 \times 10^{-9}$ gauss⁻²である。⁴²⁾ p-Geでは電流を[100]方向に流した場合は縦効果は横効果の約3%である。電流を[110]方向に流した場合は縦効果は横効果



第5.5図 (a)式(5.2a)で表わされる等エネルギー面の $k_x=0$ における切り口、(b)Geの価電子帯の等エネルギー面の切り口。

の約17%となる。p-Geの 300°K におけるドリフト移動度は約 $1700\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であり、p-CdSbの 77°K におけるHall移動度と同程度である。p-CdSbの磁気抵抗縦効果の係数は 77°K において $M_{11}^{11} = 0.4 \times 10^{-11}$ 、 $M_{22}^{22} = 1 \times 10^{-11} \text{ gauss}^{-2}$ であって 300°K におけるp-Geの M_{100}^{100} の値に近い。したがってこの程度の磁気抵抗縦効果は第5.5図に示したエネルギー帯構造の場合に存在しうることがわかる。p-CdSbの磁気抵抗横効果は、 77°K において最大 $5 \times 10^{-11} \text{ gauss}^{-2}$ であってp-Geの 300°K における横効果の値の約25分の1である。これはp-Geにおいては第5.5図に示した軽い正孔が磁気抵抗横効果を大きくするためと考えられる。

エネルギー帯の構造が第5.5図に示す形である場合、エネルギー帯の端は2重に縮退しており、有効質量の異なる2種類のキャリアが存在する。電流磁気効果の測定において磁界を増していくと、有効質量の小さいキャリアがまず強磁界の条件を満たすので、Hall係数および磁気抵抗係数の大きさが磁界を増すにつれて減少する。本研究ではp-CdSbについて 77°K において $2.5 \sim 7 \text{ Kgauss}$ の磁界範囲で測定を行ったが、Hall係数および磁気抵抗

係数の変化は認められなかった。このことは CdSb の価電子帯の構造が第 5.5 図に示すものであつても、有効質量の小さいキャリアは 77°K において 7 Kgauss の磁界では弱磁界の条件を満たしているものと考えられる。

等エネルギー面を磁界に垂直な面で切った切り口をホドグラフと言う。宮沢氏によれば、ホドグラフ上を一周する間にキャリアの速度の磁界方向成分が大きく変動するほど、磁気抵抗縦効果は大きい。⁵¹⁾ 価電子帯の端の等エネルギー面が第 5.5 図で表わされる場合、磁気抵抗縦効果は結晶の三つの主軸方向について零にならない。このことは p-CdSb において $M_{33}^{33} \approx 0$ であることと一致しない。式 (5.2) において、 α 、 β 、 γ の値を適当に選ぶことによって M_{33}^{33} を小さくすることができると考えられるが、完全に零にすることは難しい。 $\beta = \gamma = 0$ の場合、式 (5.2) は

$$\epsilon(k) = ak_x^2 + bk_y^2 + ck_z^2 \pm \sqrt{\alpha} |k_x k_y| \quad (5.3)$$

となる。Hall 移動度の異方性が有効質量の異方性によるものとしてエネルギー帯構造を考えると、等エネルギー面は [001] 方向に最も短く、[010] 方向に最も長い形になる。このようなエネルギー帯構造の場合、定性的には [010] 方向および [100] 方向について、エネルギー面のゆがみが大きく、[010] 方向についてはゆがみが小さい。ゆがみが大きい場合ホドグラフにおける速度の磁界方向成分の大きさの変化が大きく、それだけ磁気抵抗縦効果が大きくなるものと考えられる。このようなエネルギー帯構造は p-CdSb の磁気抵抗効果と矛盾しない。式 (5.3) で表わされるエネルギー帯構造では有効質量の小さい軽いキャリアと有効質量の大きい重いキャリアが存在する。CdSb の価電子帯の構造がこのようなものであるとすれば、磁界を強くした場合に Hall 係数および磁気抵抗係数の大きさが変化するはずであり、今後この点に関する研究が期待される。

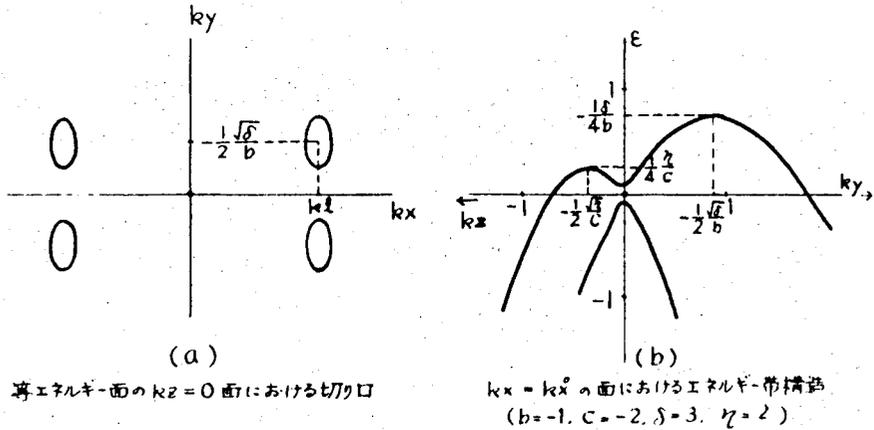
式 (5.2) に示した \mathcal{L} 点にエネルギーの極値がある場合について考察しよう。価電子帯の場合、エネルギーの極値は最大値であり、 $a < 0$ 、 $b < 0$ 、

$c < 0$ に対応する。この場合、極値が存在する位置は b , c , δ , η について次の関係で定められる。

$$\frac{c}{\eta} - \frac{b}{\delta} > 0 \quad \text{極値} (k_x^0, 0, \pm \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\eta}}{c}) \quad (5.4a)$$

$$\frac{c}{\eta} - \frac{b}{\delta} < 0 \quad \text{極値} (k_x^0, 0, \pm \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\delta}}{b}) \quad (5.4b)$$

式 (5.4b) が成り立つ場合のエネルギー帯構造を考察しよう。エネルギーの極大は、 D_{2h} の対称性のために、 k_x 方向については $\pm k_x^0$ の位置にある。エネルギー帯の上端では等エネルギー面は k_x 方向について、 $\frac{1}{2} \frac{\sqrt{\delta}}{b}$ の位置と $-\frac{1}{2} \frac{\sqrt{\delta}}{b}$ の位置にわかれ、第 5.6 図(a)に示すように 4 個の谷ができる。1 つの谷の等エネルギー面は楕円体に近く、その軸の方向は結晶の軸の方向と一致する。このようなエネルギー帯構造においては磁気抵抗縦効果は現われない。エネルギーの値は上端から負の方向に大きくなると第 5.6 図(b)からわかるように k_x 方向にもエネルギーの極値が現われ、全体で 8 個の谷ができる。それぞれの谷が離れている場合、等エネルギー面は楕円体に近く、この場合にも磁気抵抗縦効果は現われない。エネルギーの値がさらに大きくなると、谷の間が重なってきて、切り口は第 5.6 図(c)に示すようにゆがんだ形になる。このようなエネルギー帯構造の場合、ホドグラフにおける速度の磁界方向成分はかなり変化するものと推察される。この場合磁気抵抗縦効果は零にならない。エネルギー帯構造が第 5.6 図で表わされる形をとるとすると、電流磁気効果はキャリア濃度によって大きく変化するはずである。p-CdSb の電流磁気効果の測定はキャリア濃度が約 $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ の結晶について行ったが、磁気抵抗縦効果は零にならなかった。したがって CdSb の価電子帯の構造が第 5.6 図に示すものであれば、 $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ の濃度ですでに同図(c)の領域にあることを示している。キャリア濃度がより少ない試料について測定を行うことによってこのようなエネルギー帯構造をとるか否かを明らかにすることができるものと考えられる。式 (5.2b) については p-CdSb



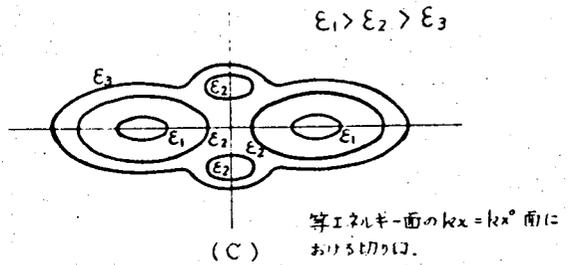
を対象にして考察したが、
n-CdSbについても同じ議論が
成り立つ。

半導体において、伝導帯と価
電子帯の極値の Brillouin 帯
における位置が一致するか否か
は真性光学吸収端における吸収
の形から調べることができる。

V. Frei 等, および Ermanis
-Miller は吸収の形は間接遷

移に対応すると報告している。この場合 Brillouin 帯における伝導帯と価
電子帯の極値の位置は異なっている。伝導帯のエネルギー最小の位置が Γ 点
にある場合、価電子帯の上端は Δ 点などにあり、伝導帯のエネルギー最小の
位置が Δ 点にあれば、価電子帯の上端は Δ 点、 Γ 点などにあるものと考えら
れる。

CdSb におけるエネルギー帯構造について考察してきたが、その結果等エ
ネルギー面は価電子帯の上端は warped surface であって極値は Brill-



第5.6図

式(5.4b)と表わされるエネルギー帯構造

lounin 帯において Γ 点あるいは Δ , Δ , A 点に存在し, 第 5.5 図あるいは第 5.6 図の形をとるものと予想される。導電帯の端の位置は価電子帯の端の位置とは異なっており, 等エネルギー面の形は warped surface である可能性が強い。

電流磁気効果について今後に残された問題は, p-CdSb については

- 1) 電流磁気効果の磁界依存性を 10K gauss 以上の磁界において測定すること。
- 2) キャリア濃度を変えた場合の特性の変化を調べること。
- 3) 適当なエネルギー帯構造のモデルを立て, 理論値を求め, 実験値と比較すること。

などである。圧抵抗効果については, 本研究で測定しなかった係数 π_{ij} ($i \neq j$) および π_{ii} ($i = 4, 5, 6$) についての研究が期待される。n-CdSb については, 結晶製作において不純物の選択, 濃度の制御, 均一性の点を改善しなければならない。n-CdSb の電流磁気効果については均一な試料について測定を行い, Hall 係数, 磁気抵抗係数などの異方性を正確に求めることが必要である。

CdSb のエネルギー帯構造を明らかにするためには電流磁気効果の他に, サイクロトロン共鳴, 赤外における自由キャリア吸収, Faraday 効果などの実験が必要である。サイクロトロン共鳴に関しては, $\omega\tau$ を大きくするために低温において, 不純物散乱あるいは他の格子欠陥による散乱が十分小さいような良い結晶を製作することが必要である。CdSb は比較的純度の高い結晶が得られるので, 今後の発展が期待される。

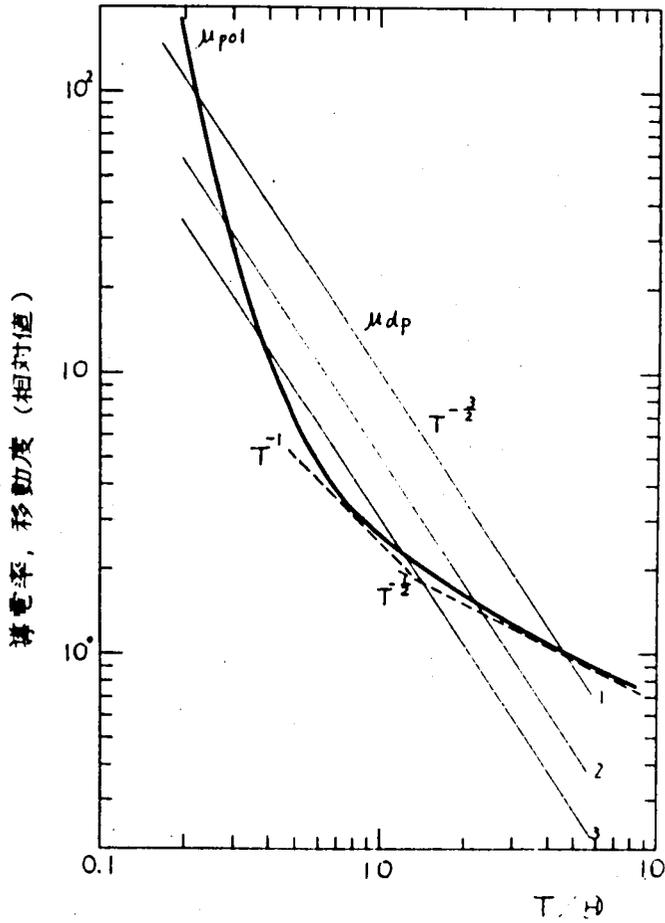
5.2 散乱機構についての考察

本節では, 導電率および Hall 移動度の温度依存性, 異方性等の実験結果をもとにして, キャリアの散乱機構についての検討を行う。p-CdSb の Hall 移動度の温度依存性は 3.4.4 に示したように $\mu_{Hi} = A_i T^{-n_i}$ ($i = 1, 2, 3$) の

形に書ける。 A_i および n_i の値は結晶の方向によつて異なり、 n_i は 1.0 ~ 1.3 の値をとる。キャリア濃度の異なる試料について求めた [001] 方向の Hall 移動度は 3.4.1 に示したように、キャリア濃度が $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ の試料と $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ の試料とでは $77^\circ\text{K} \sim 250^\circ\text{K}$ の間で差は認められない。したがつてキャリア濃度が $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ の試料では、 77°K 以上の温度で、散乱に不純物は関与せず、格子散乱だけを考えればよい。格子散乱には 3.2.4 に述べたように音響型振動による散乱、光学型振動による散乱などがある。音響型振動による散乱については、散乱が変形ポテンシャルで与えられる場合、移動度は $\mu = AT^{1.5}$ の形に書ける。p-CdSb の移動度の温度依存性 T^{-n} において n の値は 1.0 ~ 1.3 であつて 1.5 より小さい。したがつて CdSb における正孔の散乱には変形ポテンシャル以外の散乱の機構がはたしているものと考えられる。CdSb における原子間の結合は有極性であり、したがつてキャリアの散乱には有極性の光学型振動が関与するものと考えられる。Howarth-Sondheimerによれば、有極性散乱による導電率は 3.4.3 に述べたように式 (5.5) で表わされる。

$$\sigma = 16a^3 M \nu_0 (kT)^2 (e^2 - 1) G(\xi, z) / 3e^2 h^2 \quad (5.5)$$

ここに $G(\xi, z)$ は ξ および z の複雑な関数であり、級数で与えられている。式 (5.5) において、 $G(\xi, z)$ の近似値 (第 3.4 図) を用いると、導電率の温度依存性が求まる。キャリア濃度が考えている温度範囲で一定であるとして導電率の相対値を T/θ に関して求めたものを第 5.7 図の曲線 μ_{pol} に示す。ここで、キャリア濃度を一定としているので、導電率の温度変化の割合は移動度のそれに等しい。移動度の温度依存性は三つの温度領域に分けられる。 $T/\theta > 3$ の高温領域では $T^{-0.5}$ に比例し、 $T/\theta < 0.3$ の領域では式 (5.5) の $(e^2 - 1)$ の項で定まる指数関数的な変化をする。 $0.3 < T/\theta < 3$ が中間の温度領域であるが、移動度の温度依存性が T^{-1} に近い温度領域は $T/\theta = 0.6 \sim 1$ であつて、かなり狭い。p-CdSb の Hall 移動度は 77°K

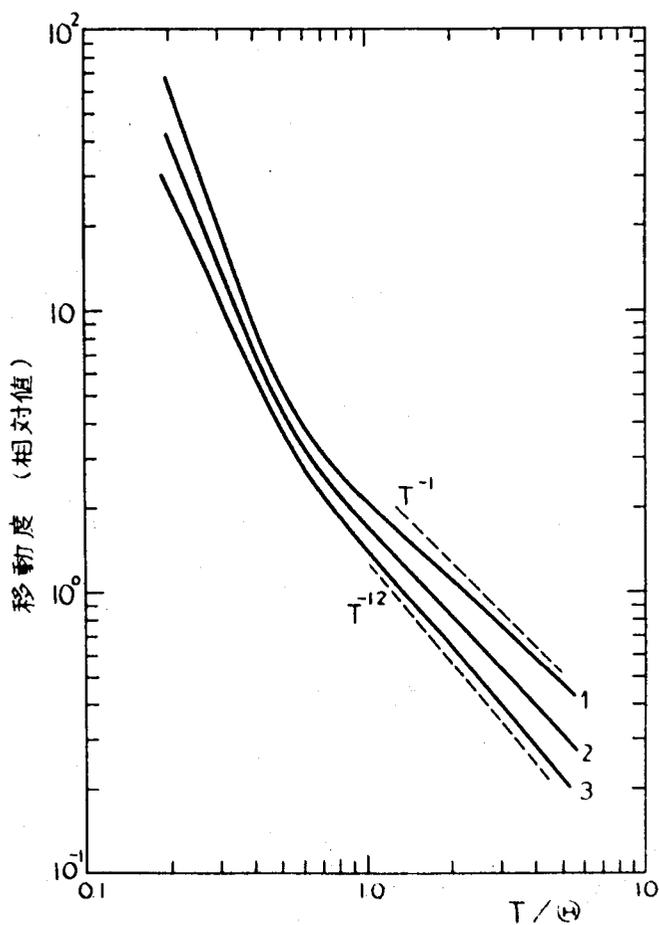


第5.7図 導電率と移動度の相対値. 温度依存性.

~ 250 °K の温度範囲で $\mu = AT^{-1.0 \sim -1.3}$ で表わせるので、これを有極性散乱だけで説明するのは困難である。

正孔の散乱において有極性散乱と変形ポテンシャルによる散乱とが重なっている場合について考えよう。有極性散乱のみによって定まる移動度を μ_{pol} 、変形ポテンシャルのみによる移動度を μ_{dp} とすると合成した移動度 μ は

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{pol}} + \frac{1}{\mu_{dp}} \quad (5.6)$$



第5.8図 合成した移動度の温度依存性

曲線1, 2, 3は第5.7図の1, 2, 3にそれぞれ対応する。

で与えられる。 μ_{dp} は $T^{1.5}$ に比例するものとして第5.7図に示される。 μ_{dp} を μ_{pol} と組み合わせると第5.8図に示すように、 μ_{dp} と μ_{pol} の相対的な大きさによって μ は T^n に比例し、 n として1.0~1.3の値をかなり広い温度範囲で得る。このように、有極性散乱と変形ポテンシャル散乱とを組み合わせることによってp-CdSbのHall移動度の温度依存性を説明出来る。しか

し、 μ_{pol} および μ_{dp} の絶対値については、CdSb における有効電荷 e^* ，変形ポテンシャル E_1 ，静的誘電率 ϵ などの量が明らかにされていないので検討することが出来ない。また散乱機構を実験的に明らかにするためには更に広い温度範囲での導電率，Hall 移動度の温度依存性などの測定を行う必要がある。

p-CdSb の Hall 移動度には先に述べたように，その大きさおよび温度依存性 n に異方性がある。移動度の大きさは [100] 方向では [010] 方向と [001] 方向の間であり， n の値は [100] 方向が最も大きい。[100] 方向の原子間の結合は第 2.26 図に示したように層状になっており，層の間には Cd-Sb の最近接結合は存在しない。この方向で n の値が大きいのは，有極性散乱が小さく，変形ポテンシャル散乱が大きいためと考えられる。層状構造の結晶では層に垂直な方向の導電率は一般に小さい（黒鉛など）。CdSb の場合，この方向の導電率は [010] 方向よりも大きい，それは層の間に最近接の次に近接する結合が存在すること，有極性散乱が小さいことが移動度の低下を補っていること，などによるものと考えられる。[010] 方向は p-CdSb においても，n-CdSb においても移動度が最も小さく， n の値も最小である。このことは散乱に有極性散乱の寄与が大きいことを示している。[001] 方向は移動度が最も大きく， n の値も [010] 方向より大きいことから，有極性散乱が小さいものと考えられる。

CdSb において Hall 移動度の大きさ，および温度依存性に著しい異方性が存在することは興味深い。今後，広い温度範囲での精密な実験ならびに導電機構に関する理論的研究が進められることが期待される。

結 言 お よ び 謝 辞

本研究で得た主な成果は次のとおりである。

1. 横型 Bridgeman 法および帯溶融法によつて高純度の CdSb 単結晶を得た。単結晶の種を用いて結晶を $[100]$, $[010]$, $[001]$ 方向に成長させ単結晶を得た。
2. 不純物を添加しない場合は得られた結晶は p 型であるが, Te および Ga を添加することによつて, キャリア濃度が $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の均一性のよい n 型単結晶を得た。
3. CdSb を化学腐蝕することによつて, 転位に対応すると考えられるエッチピットを得た。エッチピット密度は $1 \sim 5 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ であり, GaAs などと観測されている値と同程度である。
4. 化学腐蝕によつて平行線状の腐蝕像を見出した。この現象は, 腐蝕がまず表面の欠陥 (ステップ, 転位, 傷など) の部分から始まり, $[001]$ 方向に伸びて線状の腐蝕像になることで説明出来る。
5. p-CdSb の導電率および Hall 移動度には著しい異方性があり, $77^\circ\text{K} \sim 250^\circ\text{K}$ の温度範囲で $\sigma_{11} : \sigma_{22} : \sigma_{33} \approx \mu_{H1} : \mu_{H2} : \mu_{H3} \sim 2 : 1 : 3$ である。p-CdSb の Hall 係数には異方性は認められない。
6. p-CdSb の磁気抵抗効果の測定を $77^\circ\text{K} \sim 330^\circ\text{K}$ において行った。縦効果を表わす係数 M_{33}^{33} は実験誤差の範囲で零であるが, M_{11}^{11} および M_{22}^{22} は零にならない。横効果を表わす係数の異方性は大きく, 77°K では方向によつて $1 \sim 5.5 \times 10^{11} \text{gauss}^{-2}$ の値をとる。
7. Hall 係数および磁気抵抗係数は 77°K において磁束密度が 7Kgauss まで一定であり, 弱磁界の条件を満たしている。
8. n-CdSb について Hall 効果の測定を行い, Hall 移動度の大きさおよび異方性を明らかにした。n-CdSb についても $\mu_{H3} > \mu_{H1} > \mu_{H2}$ の関係

があるが、異方性は p-CdSb におけるより小さい。

9. n-CdSb について磁気抵抗効果の測定を 200°K において行った。縦効果を表わす係数 M_{ii}^{ii} ($i = 1, 2, 3$) は零にならない。横効果を表わす係数の異方性は小さく $4 \sim 6 \times 10^{-12} \text{ gauss}^{-2}$ の値をとる。
10. p-CdSb について圧抵抗係数 π_{ii} ($i = 1, 2, 3$) を測定した。飽和領域において $\pi_{11} < 0$, $\pi_{33} > \pi_{22} > 0$ である。絶対値は π_{11} が最も小さい。真性領域において、圧抵抗係数の絶対値は低温における値の数倍~10倍に増加する。 π_{22} は 230°K 以上の温度で負になる。
11. 弾性定数の測定を行い、主軸方向の縦波の音速を求めた。音速は [010] 方向が最も大きく、[100] 方向が最も小さい。その差は約 8% である。
12. 価電子帯の上端および伝導帯の下端の等エネルギー面としては、軸方向が結晶の主軸方向と一致するような楕円体では特性を説明出来ない。価電子帯の上端はゆがんだ面 (warped surface) であるものと考えられる。
13. Hall 移動度は 77°K ~ 250°K の温度範囲で $T^{-1.0 \sim -1.3}$ に比例するがこの特性を有極性の散乱 (polar scattering) と変形ポテンシャルの散乱の重ね合せて説明した。

本研究を遂行するにあたって終始御指導をいただき、本論文に目を通され御指導をいただいた京都大学教授田中哲郎博士に深い感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたっては京都大学工学部川端昭助教授、当時京都大学工学部助手猪口敏夫氏、豊田耕一氏の御指導、御鞭撻をうけた。CdSb の結晶解析については大阪市立大学教授島田章博士および同大学樋口泰一氏の御助力、御指導をうけた。分光分析、電子顕微鏡写真および本論文の作成については松下電子工業株式会社研究所穂積英夫所長の御援助をうけた。圧抵抗効果の測定には京都大学工学部田中研究室の石黒武彦氏、結晶解析およびHall効果の測定には松波弘之氏、化学研磨には岩見基弘氏の御協力をえた。Hall効果の測定には京都大学工学研究科電気および電子工学専攻の藤目俊郎氏、

園田嘉文氏，吉田裕氏，佐藤哲也氏，山本英雄氏の御協力をえた。弾性定数の測定には同電子工学科の細見二三夫氏の御協力をえた。

本研究は以上のように多くの方々の御助力と御協力とによって始めて完成されたものである。ここに心からの感謝の意を表す次第である。

本研究に関する発表

- 河崎, 田中: 「CdSb 単結晶の電気的性質」
物理学会秋の分科会 1962年9月。
- 河崎, 田中: 「CdSb 表面の Etch Pattern」
物理学会第 18 回年会 1963年4月。
- 河崎, 田中: 「CdSb 単結晶の電気的性質」
昭和 38 年度電気四学会連合大会 1548。
- 河崎: 「CdSb の Etch Pattern」
物性研究所短期研究会 1963年7月
- T. Kawasaki and T. Tanaka : Japan. J. Appl. Phys.
2 (1963) 516.
- 河崎, 石黒, 田中: 「CdSb の圧抵抗効果」
物理学会秋の分科会 1963年10月
- 河崎, 田中: 「CdSb の電気的性質の異方性」
物理学会秋の分科会 1963年10月。
- 河崎, 田中: 「CdSb の磁気抵抗効果」
物理学会第 19 回年会 1964年4月。
- T. Kawasaki, T. Ishiguro and T. Tanaka : Japan. J. Appl.
Phys. 3 (1964) 172.
- 河崎: 「CdSb の電流磁気効果」
物性研究所短期研究会, 1965年1月。

- 1) H. Welker : Z. Naturforsch. **7a**, (1952) 744
- 2) E. Mooser and W. B. Pearson : J. Electronics **1**, (1956)
629.
- 3) C. H. L. Goodman : J. Phys. Chem. Solids **6** (1958) 305.
- 4) M. Hansen : Constitution of Binally Alloys 2nd ed.
McGraw-Hill (1958) P437.
- 5) K. E. Almin : Acta Chem. Scandin. **2** (1948) 400.
- 6) E. Justi and G. Lautz : Z. Naturforsch. **7a** (1952) 191.
E. Justi and G. Lautz : ibid **7a** (1952) 602.
- 7) И. М. Пират : Ж. Тех. Физ. **27** (1957) 119.
- 8) В. А. Юрков and Н. Е. Алексеева : Ж. Тех. Физ. **26**
(1956) 911.
- 9) И. К. Андроник and М. В. Кот : Физ. Тверд. Тела **2**
(1960) 1128.
- 10) И. К. Андроник, М. В. Кот and О. В. Емельяненко :
Физ. Тверд. Тела **3** (1961) 2548.
- 11) С. М. Гусев and Г. В. Ракин : Физ. Тверд. Тела **4**
(1962) 2328.
- 12) С. М. Гусев : Украин. Физ. Ж. **8** (1963) 883
- 13) И. М. Пират and Л. И. Андроник : Физ. Тверд. Тела **6**
(1964) 18.
- 14) F. Ermanis and E. Miller : J. Electrochem. Soc. **108**
(1961) 1048.
- 15) G. A. Silvey, V. J. Lyons and V. J. Silvestri :

J. Electrochem. Soc. **108** (1961) 653.

- 16) W. J. Turner, A. S. Fischler and W. E. Reese :
Phys. Rev. **121** (1961) 759.
- 17) W. J. Turner, A. S. Fischler and W. E. Reese :
J. Appl. Phys. **32** (1961) 2241.
- 18) W. J. Turner, A. S. Fischler and W. E. Reese : Proc. Intern.
Conf. Semicond. Phys. Prague (1960) P1080.
- 19) M. J. Stevenson : ibid, P1083.
- 20) K. Šmirous, A. Hrubý and J. Beránková :
Czech. J. Phys. **B12** (1962) 796.
- 21) K. Toman : Czech. J. Phys. **B13** (1963) 431.
- 22) A. Hrubý and L. Štourač : Czech. J. Phys. **B14** (1964) 130.
- 23) M. Závětová : Czech. J. Phys. **B14** (1964) 271.
- 24) V. Frei, M. Matyáš, B. Velický, M. Závětová and J. Škácha :
Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys. Exeter
(1962) p 776.
- 25) В. Е. Харциев : Физ. Тверд. Тела : **4** (1962) 983.
- 26) К. П. Товстюк and П. М. Гемус : Физ. Тверд. Тела **5**
(1963) 142.
- 27) Я. А. Улаш : Доклады АН СССР **138** (1961) 856.
- 28) W. D. Lawson and S. Nielsen : Preparation of Single
Crystals, Butterworth Sci. Publ. (1958) p 126.
- 29) K. Šmirous, A. Hrubý and L. Štourač : Czech. J. Phys.
B13 (1963) 350.
- 30) L. Pauling : The Nature of the Chemical Bond 3rd ed.
(1960) p 98.
- 31) A. Hrubý and J. Kašpar : Czech. J. Phys. **B12** (1962) 799.

- 32) G.A. Bassett : Acta Metallurgica **7** (1959) 754.
- 33) M.S. Abrahams and L. Ekstrom : Properties of Elemental
and Compound Semiconductors (1959) p 225.
- 34) A.C. Beer : Galvanomagnetic Effects in Semiconductors,
Academic press (1963) p 6
- 35) J.R. Drabble and R. Wolfe : Proc. Phys. Soc. **69B** (1956)
1101.
- 36) C. Herring and E. Vogt : Phys. Rev. **101** (1956) 944.
- 37) J.W. McClue : Phys. Rev. **101** (1956) 1642.
- 38) A.C. Beer and R.K. Willardson : Phys. Rev. **110** (1958)
1286.
- 39) C. Herring : Bell Syst. Tech. J. **34** (1955) 237.
- 40) H. Eherenreich : J. Phys. Chem. Solids **2** (1957) 131.
H. Eherenreich : Phys. Rev. **120** (1960) 1951.
- 41) D. J. Howarth and E.H. Sondheimer : Proc. Roy. Soc.
A219 (1953) 53.
- 42) J.G. Mavroides and B. Lax : Phys. Rev. **107** (1957) 1530.
- 43) W.W. Tyler : J. Phys. Chem. Solids **8** (1959) 59.
- 44) C.S. Smith : Phys. Rev. **94** (1954) 42.
- 45) R.F. Potter : Phys. Rev. **108** (1957) 652
- 46) A. Sager : Phys. Rev. **112** (1958) 1533.
- 47) W P Mason : Physical Acoustics and the Properties of
Solids (1958) p 358.
- 48) C. Kittel : Introduction to Solid State Physics
2nd ed. (1956) p 93.
- 49) H. J. MacSkimin, W.L. Bond. G.L. Pearson
and H. J. Hrostowski : Bull. am. phys. Soc. (1956) 111.

50) G. Dresselhaus, A. F. Kip and C. Kittel : Phys. Rev.

98 (1955) 368.

51) 宮沢久雄 : 物性 4 (1963) 111.