

7

元素半導体テルルおよびセレンの
結晶製作とその電氣的性質
に関する研究

1966年3月

石黒武彦

目 次

第Ⅰ部 テルルの単結晶製作と高電界における電氣的性質

第1章 序論	1
第2章 テルル単結晶の製作	2
2・1 序	2
2・2 テルル単結晶の製作	2
原料, 回転引上法によるテルル単結晶の製作, 帯溶融法によるテルル 単結晶の製作, 結晶製作に関する考察	
2・3 結晶軸の決定	8
2・4 結晶加工法	9
2・5 化学腐食	10
第3章 テルルの電氣的性質	11
3・1 序	11
3・2 低電界におけるテルルの電氣的性質	13
測定法, 測定結果	
3・3 高電界におけるテルルの電氣的性質	17
—非オーム性導電現象	
測定法, 導電率の非線形性, 非線形効果の異方性, 非線形効果の温度 依存性, Hall 効果の測定, 非線形導電現象の成長時間, 電位分布	
3・4 高電界におけるテルルの電氣的性質	27
—導電率の振動的变化	
測定法, 電位分布, 導電率の振動的变化に対する磁界の影響	
3・5 非線形導電現象のマイクロ波による検討	33
序, 測定法, 測定結果	
3・5 考察	36
テルルの非線形導電現象, テルルの導電率の不安定性	
第4章 テルル中の超音波増巾	42
4・1 序	42
4・2 テルル中の音速	43
4・3 テルル中における弾性波と電流の相互作用	44
4・4 テルル中の超音波増巾実験	47
実験方法, 実験結果	
4・5 実験結果の考察	50

第Ⅱ部 半導体セレンの単結晶製作とその電氣的性質

第5章 序論	53
第6章 セレン単結晶の製作	54
6・1 序	54
6・2 セレン単結晶の製作	55
結晶製作の工程, 結晶の生成とその条件.	
6・3 結晶の加工と化学腐食	58
加工, 化学腐食.	

DOC

1966

10

電気系

第7章 セレン単結晶の電氣的性質および導電機構	59
7.1 序	59
7.2 電氣的性質の測定結果	60
測定法, オーム性電極, 導電率の温度依存性, 導電率の電界依存性, 導電率の時間変化, 光減衰, 熱刺激電流.	
7.3 実験結果および導電機構の考察	68
実験結果の検討, セレンの導電機構.	
第8章 セレンの圧電効果	73
8.1 序	73
8.2 セレンの圧電効果	73
測定法, 試料調整, 電気機械結合係数, 電気機械結合係数の温度依存性, 直流バイアスの影響.	
8.3 考察	76
試料の振動モード, セレンの圧電効果の機構	
第9章 セレン整流器の圧電効果	78
9.1 序	78
9.2 試料	78
9.3 圧電直接効果	79
測定法, 高周波振動ひずみによる圧電直接効果, 低周波振動ひずみによる圧電直接効果.	
9.4 圧電逆効果	82
測定法, 測定結果, 電気機械結合係数.	
9.5 圧電特性の温度変化	83
9.6 ゲルマニウム p-n 接合の圧電効果	84
9.7 考察	84
第10章 結言	86
謝辞	87
附録	87
テルルおよびセレンの結晶構造・弾性マトリックス, テルルの弾性定数, 回路図 (RFパルス発生器, 受信機).	

第1部 テルルの単結晶製作と高電界における電気的性質

第1章 序 論

Ge, Si をはじめとする半導体は多くの研究者により精密に研究され、その導電的性質はかなり解明されるに至った。半導体 Te もその例外ではない。しかしながら、これら電気的性質は Joule 熱による加熱が無視できるほどの低電界において研究されたものであり電子分布状態が熱平衡値からほとんどずれていない状態における性質を検討しているに過ぎない。

それに対し、Shockley と Ryder による n-Ge 中の熱い電子に関する研究に端を発し、高電圧パルスを使った導電性の研究が行なわれるようになった。Geにつづき、Si, InSb をはじめとする半導体中で熱い電子（正孔）の研究が重ねられ、最近になって、CdSなどの圧電半導体中では高電界において、電流が飽和し、あるいは振動すること、²⁾ また、GaAs, InP, InSb より高電界でマイクロ波が発生することなどが発見されるに至った。³⁾ また CdS 中では高電界において超音波が増巾されたり発生させられたりすることが、明らかにされた。⁴⁾ これら諸現象は外力のかからない熱平衡状態からかなりずれた電子分布あるいはフォノン分布状態において現われる現象として、また電子格子相互作用を研究するのに都合のよい現象として物性研究の上で興味深いものであるが、工学的にも、半導体応用の新しい可能性を有するものとして注目し値する。

半導体 Te も多くの研究者によって研究されていて、帯域構造などについての詳細な知見がまだ不十分な部分はあるがその低電界における諸性質はよく知られるようになった。⁵⁾ このような Te で、高電界における特性を調べることは、その異方性、圧電性をはじめとする Te 固有の性質との関連をみること、他の物質中の高電界効果と比較しその普遍性、特異性を検討し、高電界効果研究の一寄与をすること、などの点で意味がある。

本論文ではまず Te の単結晶製作についてのべる。Te は結晶化しやすい物質ではあるが良質の大きな単結晶を得ることはむづかしく、また、ひずみにより諸性質が変化しやすいので、加工も容

易ではない、第2章では、これらの諸問題とその解決法につき述べる。

第3章においては、高電界における電気的諸性質について実験的研究の結果を詳述するが、Te の低電界における電気的性質も検討した。これは Te の電気的性質が結晶製法、不純物濃度によって変化するのみならず試料の加工整形法によっても著るしく変化するため高電界効果を検討するために必要なデータを試料毎に測定しなくてはならなかったためである。

Te ではそのキャリアのドリフト速度が音速にほぼ等しくなるところから、電流電圧特性が非線形的になるという点で CdS の非線形伝導に類似している。CdS については実験的理論的に多くの研究がなされ、定性的にはかなり理解されるに至ったが、定量的な検討は一部をのぞいて、ほとんどなしえない状態にある。これは実験的に得られている諸現象が本質的に顕著な非線形現象であるのに対し、現在扱っている理論が線形ないしは線形からわずかにずれる場合を対象にしているからである。これらは実験面での現在の研究方法が改善され、更に微視的な情報が集積されると共に、理論のより一層の発展があって解決されることであろう。本論文では Te について得られた興味ある実験結果につき詳述する。

第4章には、Te 中での超音波増巾の実験につき記述する。これは、Te 中での圧電性を介した電子格子相互作用についての知見を与えるものであり、また超音波増巾の工学的応用に関する研究に寄与するものである。

文献

- 1) E. J. Ryder and W. Shockley, Phys. Rev. 81 (1951) 139.
W. Shockley, Bell Syst. Tech. Journal 30, (1951) 990.
- 2) R. W. Smith, Phys. Rev. Letters 9 (1962) 87.
- 3) J. B. Gunn, Solid State Comm. 1, (1963) 88.
- 4) A. R. Hutson, J. H. McFee and D. L. White, Phys. Rev. Letters 7 (1961) 237

第2章 テルル単結晶の製作

2.1 序

単結晶製作法は物質毎にことなり、その物質の物性に応じた製作法によらなくてはならない。しかし、一般的に凝固法により結晶を作成するのが最も容易であり、しかも比較的短時間に大きな結晶を入手出来る。このためには物質の融点が高すぎもせず、($<1000^{\circ}\text{C}$)低すぎもしない($>0^{\circ}\text{C}$)こと、液化すること、融液をいれる容器が入手可能なことが必要である。この点 Te はこれらの条件をよく満している。すなわち、Te は 452°C で溶解して液体になり、熔融石英、黒鉛などの材料を容器用に使うことができ、また化合物の単結晶を作るときに必要な化学量論的な配慮が不必要であることも都合がよい。

本研究では次の2方法による Te の結晶製作を試みた。

回転引上法^{1) 2)}

帯溶融法(水平管状炉内でルツボを移動させる方式)

本研究では前者によって良質の結晶を得ることができたが、後者では良い結晶は得られなかった。このほか、Bridgman 法³⁾によっても良好な結晶が得られている。

また単結晶の実験用試料を得るには単結晶の製作だけでは不充分である。製作した結晶についてその方位決定、組成分析、さらには試料にするための結晶の切断ならびに整形、結晶試料の熱処理および化学処理などの表面処理の技術が必要になる。これら諸技術は結晶固有の性質とは無関係ではなく、物質の種類、大きさ、方位などにより各々非常に異った様相を呈する。

本章では、測定に使う結晶の製作(2.2)、その結晶の結晶軸の決定(2.3)、結晶から切り出して測定用の試料を得るための加工法(2.4)、そして、加工後の試料の化学処理および熱処理(2.5)について記述する。

2.2 テルル単結晶の製作

2.2.1 原料

原料として99.9999%の純度の Te を三菱金属鉱業から購入した。この原料の分析結果を表2.1に示す。この原料は純度が高いので精製は行わず、表面層を除去するための化学処理のみ行った。

Table 2.1

Assay of high purity Te

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

この化学処理では、原料を HF—HNO₃—CH₃COOH 混液(体積比 3:5:6、以後 HF 混液と略称することがある)にひたし化学腐食によって表面層を除去したのち、脱イオン水で長時間洗滌した。この際 HF 混液は Te と強く反応し、しかも Te 原料の一部を強く腐食し、その結果原料塊に亀裂を作るため、水洗を長時間(20分以上)するかあるいは超音波をあてつつ水洗しなければ裂目に入った液は除去できなかった。このような亀裂を作るのをさけるため化学腐食液として、CrO₃—HCl の混液(重量比 1:1)をつかったのち熱濃硫酸中にひたしてから水洗したりした。

このようにして十分水洗した原料は室内で乾燥させてから真空ポンプで減圧した容器内にいれて水分を完全に除去するようにした。

2.2.2 回転引上法によるテルル単結晶の製作

回転引上法では原料素材を凝固温度よりわずかに高い温度に保ち、上から冷却軸につながれた種結晶を下ろして液中に十分浸し種結晶と原料をよくなじませた後種を回転させつつ緩やかな一定速度で引きあげる。このとき種結晶と原料がよくなじんでいて原料の温度が高すぎもせず低すぎもしない状態であれば、表面張力により種結晶に接す

る部分を中心にして液面がもり上り種結晶を伝って熱が散逸させられるため融液表面の少し上方において規則的に結晶化し単結晶が引上がる。

本研究では Ge 単結晶引上用に開発された単結晶引上装置を十分掃除し、空焼きしてから単結晶引上げを行った。図 2・1 はこの引上炉の略図である。

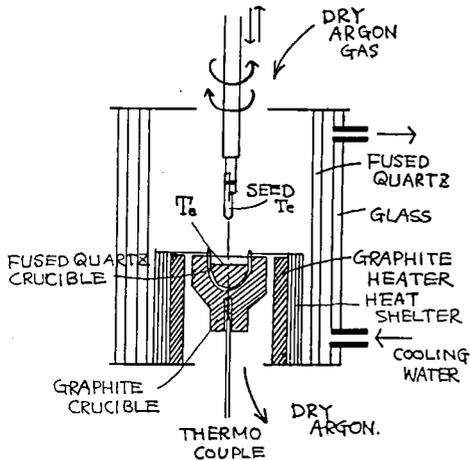


Fig. 2.1 Apparatus

原料をいれて溶解させるルツボは原子炉用の高純度黒鉛からできており、これに直接原料をいれたり、黒鉛ルツボに石英ルツボをはめこんでその中に原料をいれたりした。このルツボには底から白金-白金ロジウム熱電対をさしこみルツボの温度を測れる様にしてある。ルツボのすぐ外側には黒鉛の円筒に切り込みをいれて作った抵抗加熱ヒータがあり、さらにその外側にはチタンでできた熱しゃへい板を数層重ねてある。炉の一番外側には、石英ガラスと硬質ガラスの円筒で作られた部分があり、冷却水を通すことができるようになっている。炉の内部の様子はこのガラスおよび水を通した炉壁を通して観察することができる。

ルツボ上方には結晶引上軸が上下し、かつ軸の回転が可能になっている。この駆動は直流モーターによってなされその上下速度は0.25~11mm/min、回転速度は8~70 r. p. m の範囲で連続可変になっている。引上軸内には水を環流させ冷却させることができるようになっている。引上軸の最下端部には種結晶の取り付け部があり、これに Ni 線をつかって種結晶をとりつける。

炉内には上部から下部に乾燥アルゴンを通した。アルゴン・ガスには約20%見当の水素ガスを混入させた。両ガスはそれぞれポンペからとり出した後硫酸の入った洗気びんを通してから混合

し、シリカゲル、塩化カルシウムのはいった洗気びんをそれぞれ1つ宛通してデ・オキソ中にいれ、更にシリカゲルの洗気びん1つ、ソーダー石灰の洗気びん2つ、苛性カリの洗気びん2つ、塩化カルシウムの洗気びん1つ五酸化リンの洗気びん2つを経て最後にガラスウール中を通してから炉内に導入した。このような精製系により O₂, CO₂, および H₂O, はほぼ完全に除去されていると考えられる。

図 2・2 は、引上炉の温度制御の系統図である。ルツボの温度は白金-白金ロジウム熱電対で検出するが、一方ルツボを設定したい温度の熱電対出力に相当する電圧を電位差計に設定する。実際の熱電対出力と、電位差計設定値の間に偏差のある時には偏差は直流増巾器で増巾され、それが記録されると同時に、PID 三項動作の電気式調節計にいられる。すると調節計は偏差に応じてサーボモーターを駆動してスライダックを調節し検出出力と設定値の間に偏差のなくなる様に働く。こ

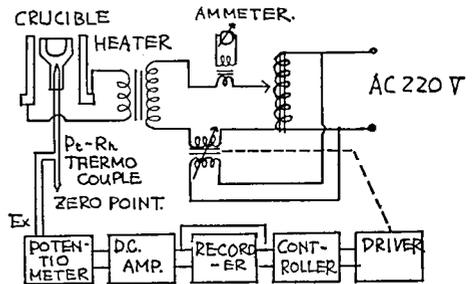


Fig. 2.2 Temperature control system.

の調節系で温度制御を行なうことにより Te の融点附近で ±0.1 °C, 高々 ±0.2 °C の偏差の範囲内に温度を制御することができた。

実際の引上げ操作は以下ようになる。すなわち、2・2・1 の要領で用意した原料を 100g から 150g ルツボ内にいれて乾燥させる。第 1 回目の引上げに使った種結晶は帯溶融法により作った結晶塊から切り出し整形したものである。この種結晶は軸方向が 3 回軸に一致したものであるが幾つかの結晶の集合体になっており単結晶ではない。まずこの種結晶をもとに大きな結晶塊（完全な単結晶にはなっていない）を引上げ、その中から 3 回軸方向、2 回軸方向、および両者に垂直な軸方向の種結晶を切り出した。この際、種結晶は先端の溶けた原料と接する部分が単結晶になっていればよく、全体が単結晶である必要はない。種結晶は原料と同じ表面処理を行ってから Ni 線をつかって引上軸にとりつけた。この際引上軸を回転、

上下させたときに種結晶の先端が正しく回転軸上にあるようにしておく必要がある。

原料、種結晶の装填が終ると引上炉を密閉し、回転ポンプにより排気する。15分程排気が続けた後、乾燥・アルゴンガスを導入し、しばらくガスを通した後炉を密閉し排気してから再び乾燥アルゴンを導入し、以後乾燥アルゴンガスを流しつつけておく。空気の置換を終えると、水を流して、炉壁などを水冷する。つぎにヒーターに電流を流してルツボを加熱しはじめルツボにとりつけた熱電対の出力を記録計に導いて温度上昇過程を監視しつつ、原料が融解するまで温度をあげる。融解完了後は液面に樹枝状の結晶が析出するまでルツボの温度を徐々に下げる。結晶析出の温度が求まれば再び析出した結晶が融解しはじめると徐々に温度をあげる。結晶の析出と融解の温度は一致せず前者は後者に比して $5^{\circ}\sim 6^{\circ}\text{C}$ 低くなる。これら温度は引上げ時のルツボの温度をきめるものになる。まず種結晶を原料の液面に浸した時、原料の温度が高過ぎると種結晶は融解され、逆に温度が低過ぎると種結晶を原料に接させたとき急激に結晶が析出し種結晶の結晶性とはあまり関係のない多結晶に近い不揃いな結晶ができることになる。種結晶の大きさ、方位、引上軸の冷却度により多少変動はあるがTeを引上げる場合原料の温度は融解点より $1^{\circ}\sim 2^{\circ}\text{C}$ 高い温度に設定するのがよい。また引上げが進むに従い後述のごとく温度を上下させるがその間温度は常に結晶析出点より高くなる様にしなければならない。

種結晶は原料液面に接したのち $16\sim 25\text{rpm}$ の速度で回転させつつ $0.4\text{mm}/\text{min}$ の速度で $1\sim$

2分間液中に押し込み、更に引上げ速度を零にして $1\sim 3$ 分間保って液と種子結晶をよくなじませた後、 $0.25\text{mm}/\text{min}$ 程度の速度で引きあげていく。図2・3は引きあげはじめ後の原料の温度制御過程の一例を示している。ここで左端の数字は熱電対出力を示し、 3.82mV で原料が融解し、 3.779mV で結晶析出がみられたものである。原

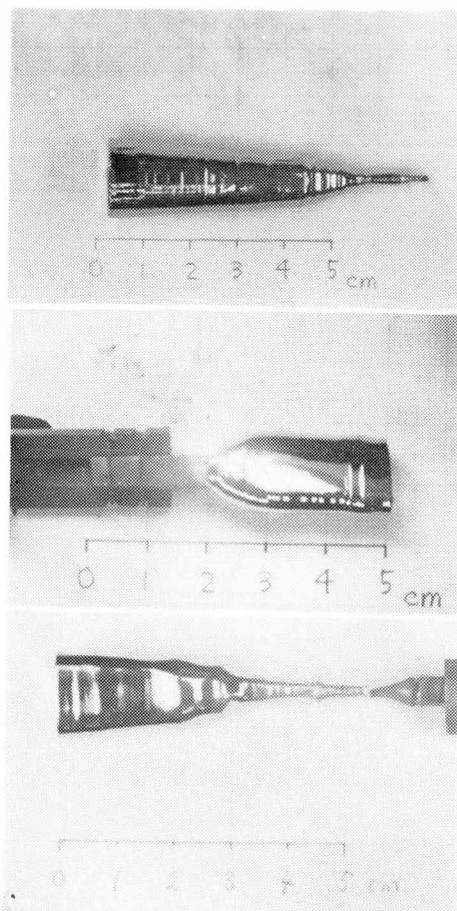


Fig. 2.4 Shapes of pulled up crystals
(a) Pulled up along Z axis.
(b) Pulled up along X axis.
(c) Pulled up along Y axis.

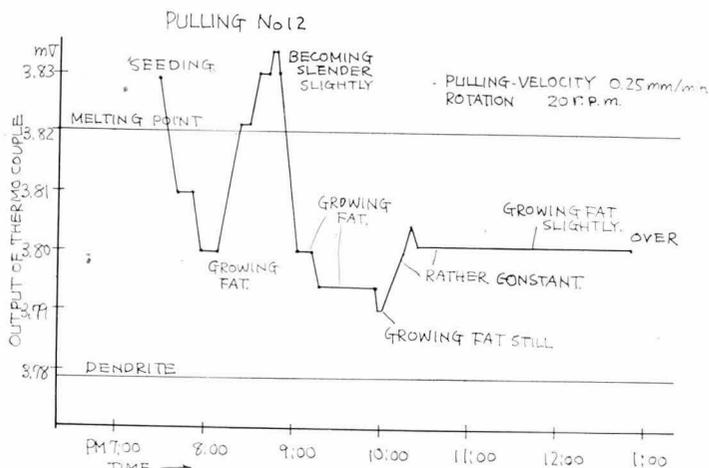


Fig. 2.3 Temperature change of crucible during pulling up crystal which is shown in Fig. 2.4(a)

料に種結晶をなじませた後、種結晶を引上げはじめるがこのとき急に温度を下げ始め結晶が引上がりはじめたのを確かめて、再び温度を上げる。こうすることによって、種子結晶と引上げられた結晶の接続部でできた結晶不整を除去することが出来る。その後は必要に応じて徐々に結晶を太らせ成長させていく。図2・3の温度過程に対応して引上げられた結晶を図2・4(a)に示す。

3 回軸、2 回軸およびそれらに垂直な方向の種結晶を使って引上げた例を図 2・4 の (a), (b), (c) に示した。このうち、3 回軸方向に引上げた結晶は断面が 6 角形の柱状結晶であり、太さは最大直径 2.5cm 程度のもも得たが幾つかの互いに少しづつ結晶方位のずれた結晶の集合体となりやすく、完全な単結晶を得ることはできなかった。2 回軸方向に引上げた結晶は板状の単結晶になり (図 2・4 b) 3 回軸はその板面内に横たわっている。そしてその平坦な面は Y 面に相当している。第 3 の軸方向に引上げた結晶も単結晶になる。その平坦な面は引上軸に対して傾斜をもちやはり Y 面になっている。(図 2・4 c)

以下に Te の引上げに際し注意すべき条件につきのべる

Te 原料を融解させたとき液面に残滓の現われることがある。これは原料の水洗の不充分なときおよび外部より空気が洩れこんだと考えられるときにみられ白味がかかった色を呈しているが、融解状態で長時間放置すると蒸発してしまう。結晶の種付けのとき、あるいは結晶引上げ中にこのような残滓があると著しく結晶性が乱される。

引上げ操作中は炉内を観察していなくてもはならないが、Te は融点附近の蒸気圧が $3 \times 10^{-1} \text{ mmHg}$ となり、1 気圧のアルゴン・ガス雰囲気中においても蒸発がはげしく起こり、蒸発した Te は炉の観測壁に凝縮付着して壁を曇らせ内部の観測を困難にする。付着した Te が多くないうちは投光器を用いて内部を照らし炉内の観測を続けることができるが、それも 6~7 時間が限度でそれ以上になると付着した Te 膜による光の反射および吸収が大きくなり内部の観察は不可能になる。融点附近の蒸気圧がそれぞれ $1.3 \times 10^{-2} \text{ mmHg}$, $3 \times 10^{-2} \text{ mmHg}$ の Ge および Si ではこの種の蒸発による引上げ操作上の困難がないことから考えて、 $1 \times 10^{-1} \text{ mmHg}$ 程度以上の蒸気圧をもつ物質を引上げるときには凝縮付着層による観測壁の曇りは予期しておかなくてはならないと考えられる。

引上げられる結晶の大きさは引上げ速度、融液の温度、種結晶および引上げつつある結晶の形状などの関数になる。また引上げ速度を遅くすれば遅いほど結晶性のよい結晶を製作できる様に考えられるが、一般的に結晶性の良さが引上げ速度のどの様な関数になっているかは明確にされていない。⁴⁾ しかし引上げ中に引上げ速度を変化させると、双晶ができたたり結晶性が悪くなったりする

し、また引上げられる結晶の外形が変化すると、方位のちがった結晶が一諸に出来たりする。したがって出来るだけ遅い一定速度で引きあげしかも結晶は出来るだけ凹凸の少ないものが望ましい。また、種結晶を回転させることは融液内の温度分布および不純物の濃度分布を一樣に保ちまた結晶の異方的成長による形のひずみをとる上で役に立つ。以上の様に結晶製作用、原料の温度、引上げ速度、回転速度をはじめとする数多くの条件を考慮しなくてはならないが、引上げる結晶の大きさ、形状、結晶性に影響を及ぼすその他の因子を列記すると次のようになる。

- 1, ルツボの間口, 内容積, 及びその中に入れる原料の量——これらは温度制御上からも考慮しなくてはならないものであるが引上げられる結晶の大きさにも関係する。すなわちルツボ壁は融液とほぼ同温になっておりこの様な高温部が結晶化部を被っていると、結晶部の冷却のされ方が弱くなる。一般に原料の量が少なく融液の液面がルツボの深部にあるときは太い結晶は作りにくい。また、結晶化部の観察は困難になる。本研究につかったルツボの間口は直径 4 cm, 内容積約 60 cm^3 , 原料の容積は $20 \sim 30 \text{ cm}^3$ 程度である。
- 2, 種結晶の大きさ, 形, 方位。引上げ法による結晶化は主として種結晶を伝って凝固熱が散逸させられるために生ずるものであるから種結晶の熱伝導度, 太さが大きく影響する。従って引上げ時に不整結晶を除くために細めた後は手際よく結晶を太らせなければ, 太い結晶は作れなくなる。本研究で使った種結晶は 4~5 mm 角のものでその先端 5 mm 程度は特に強く化学腐食させ細めておいた。
- 3, 引上軸の冷却度。
引上軸には冷却水が環流出来る様になっているが、この水を通すか否か、またその流速を調節するにより、冷却度が変化する。
- 4, 雰囲気ガスの流速, 温度。
- 5, 引上軸が鉛直に立っているか否か, 回転時に偏心があるか否か。
引上げ方向が液面の法線方向に一致していないと、結晶の回転により結晶化した部分が再び融液内に突入することになり、結晶が太くならず、結晶性を乱すもとなる。また、回転時に偏心があると種結晶は液面上を移動し、結晶性を乱すもとなる。

2・2・3 帯溶融法によるテルル単結晶の製作

帯溶融法は通常不純物の偏析現象を利用して材料の精製に用いられる方法であるが固化しはじめるところに良質の結晶ができるか(種の自己形成)、あるいはあらかじめ種結晶をいれておいてこの種結晶に融解素材が接するよう帯溶融を行う(種付け)と単結晶ができる。

Te 原料を2・2・1に述べた要領で処理した後パイレックスあるいは溶融石英でできた一端を閉じて支持棒を溶接した円筒状の容器(内径8~13mm 長さ7~10cm)にいれ、15~30分間回転ポンプで排気した後、酸水素炎で封じ切った。この容器はあらかじめ王水および重クロム酸濃硫酸混液で洗滌したのち脱イオン水で洗滌、更に乾燥後は真空ポンプで排気しつつ500°Cで空焼きした。

Te をいれて真空封入した容器は図2・5に示すような炉内に設置した。この炉は外部ヒーターにより全体が300°C位に加熱されており、その内部で帯溶融用ヒーターが局部的に高温を作りTeを帯状に融解させるようになっている。この融解した帯状の部分は1cm程度の中に調節できる。

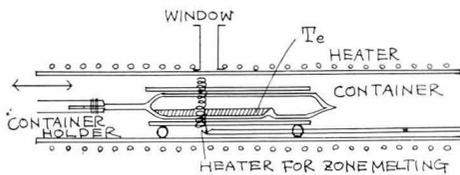


Fig. 2.5 Horizontal furnace for zone melting

この溶解部の上方は炉に穴がけられ内部を観察するための窓になっている。容器は支持棒の先端で左右に移動可能な棒に繋がれ0.5cm/hourの速度で帯溶融ヒーター内を移動させることができる。また炉全体は最大25°程度の傾斜をもたせることができ融解したTeを容器内部で片方に寄せることができることになっている。

炉内にいれたTeは帯溶融ヒーター中を2cm/hour程度の速度で全体を移行させて融解させてから、次いで一端より0.5~1.0cm/hourの速度で移行させて結晶化させた。このとき、最初に結晶化する部分を特に細めて、最初に出来るいくつかの結晶のうち結晶方位が成長に有利なものが他を圧倒して単一の結晶となる様試みたが、Teの表面張力のために細い部分へ溶けたTeが入り込まなくなり、成功しなかった。

出来た結晶は完全な単結晶ではなく幾つかの結晶の集合塊になっている。図2・6は帯溶融法で作った結晶を割ったもので、結晶面に現われてい

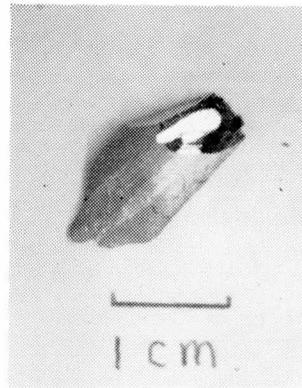
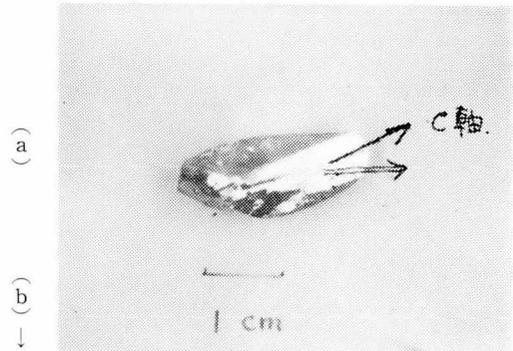


Fig. 2.6 Crystal prepared by zone melting

るしま模様、割った面の様子から単一の結晶ではないことがわかる。図2・6に示した結晶は、各単結晶間の結晶軸の傾きが著しい例であるが一般に互いの傾きは数度以下になる。結晶塊がこのような結晶の集合体になっていると、へきかい面の一部が乱れていたり結晶塊を化学腐食すると表面にしま模様が現われるので単結晶になっているか否かは容易に見分けることができる。

また、出来た結晶の3回軸は結晶の成長方向に対して10°~50°程度傾き、(図2・7(a),(b))この角度をあらかじめきめることは出来なかった。結晶性は3回軸方向にはよいが、3回軸に垂直方向においては乱れやすく、結晶塊から3回軸方向に長い棒状の試料は切り出せても3回軸に垂直方向に巾広い試料は切り出せなかった。



先述のように種の形成を制御するのは困難であったが、帯溶融させて作った結晶は成長するにつれて、比較的結晶性がよくなることに注目し、一度結晶化させた試料の後部を残して溶解させ、後部を種として、はじめの結晶化過程とは逆方

Fig. 2.7 Crystals prepared by zone melting. Growing direction and C axis are shown by \Rightarrow and \rightarrow , respectively.

向に溶融帯を移動させて結晶化させた。この操作を2~3回くりかえすとかなりよい結晶がえられるようになった。しかし、3回軸に垂直な方向の結晶性を広い範囲にわたって揃える事はできていない。

2・2・4 結晶製作に関する考察

液体状態の原料素材から凝固法により単結晶を製作する際、種結晶のあるときは融液の温度が融点より少し低くなると、結晶成長がはじまり、また種結晶のないときには融液が相当に過冷却されてはじめて安定な結晶核が生成され結晶化する。また液体から固体へ転移する部分を調節し、規則正しく結晶化が生ずるようにしなくてはならない。このためには固液境界面で液体分子が固体表面に規則正しく付着し、凝結するよう、調節される必要がある。一般にこのような固液境界面の性質は物質自体の性質によってきまるが、外部的にはこの性質を考慮した上で、固液境界面近傍の温度勾配、したがって凝固熱の散逸を調節する必要がある。⁵⁾ そして實際上この熱の散逸をどう行うかによって結晶製作法がきまることになる。

結晶を成長させるときの固液境界面についての性質は多くの研究者により検討されているが、Jacksonは熱力学的な取扱により固液境界面の性質と、物性定数の関係について論じている。⁶⁾ すなわち、固体表面に不規則にならぶ過剰な原子の数は考えている全系の自由エネルギーを極小にする条件より求めるとすると、N個の格子点をもつ結晶表面に接する単原子層を N_A 個の原子が占めるときの自由エネルギーの変化は、

$$\frac{F_s}{NkT_M} = \frac{\alpha(N-N_A)}{N^2} - \ln\left(\frac{N}{N-N_A}\right) - \frac{N_A}{N} \ln\left(\frac{N-N_A}{N_A}\right)$$

$$\text{となる。ここに } \alpha = \frac{\Delta H_f}{kT_M} \frac{\phi}{\nu}$$

で与えられ T_M は融点、 ΔH_f は融解の潜熱、 ϕ は全ての隣接原子数、 ν はそれらのうちの占められている数、になる。結晶表面が乱れているときは $N_A \sim \frac{1}{2}N$ となり、結晶表面が平坦なときには $N_A \sim 0$ あるいは N となると考えられるが Jackson によれば、 $\alpha > 2$ では $N_A \sim 0$ あるいは N となり平坦な面となるが、 $\alpha < 2$ では $N_A \sim \frac{1}{2}N$ となって結晶面は乱れたものになっている可能性があることになる。

Teの場合、 $T_M = 725^\circ\text{K}$ であり、 $\Delta H_f = 7.4\text{Cal}$

$$/\text{mole} = 1.92 \times 10^{23}\text{ev/mole} = 0.32\text{ev/atom}$$

$$\nu = 2, \phi = 1 \text{ とすると,}$$

$$\alpha = (0.32/0.067)(1/2) = 2.4$$

となり固液境界面はかなり平坦であることがわかる。しかし、面は完全に平坦ではなく、 $N_A/N \approx 0.2 \sim 0.3$ となり乱れもかなり残っていることになる。

よい単結晶を作るには固液境界面で液体分子を固体表面に規則正しく付着させる必要がある。そのためには固液境界面が平坦であることが望ましい。Te の場合、上に述べたようにこの面は完全に平坦ではなく、乱れたものになりやすい。このことは、Te の完全な単結晶を得るのが困難なことと関連があると考えられる。

さらに、Jackson の取扱いは簡単な結晶について行われたものであり、Te の結晶にみられるような異方性は考慮されていない。Te ではC軸(3回軸)方向がC軸垂直方向に比して結晶成長は容易である。このことは、Te 結晶を徐冷法あるいは帯溶融法により、種子を自己形成させて成長させるとき固液境界面がC面またはそれに近い角度をもつ面が出来やすいことから結論される。また、後述するように Te を化学腐食するとき腐食により削られる速度は、C面とC軸垂直面ではことなり、前者が、後者に比して速く削られるということは、結晶成長の容易さと共に、Te のC面の活性度がC軸に垂直な面に比して高いことを示している。このような活性度の異方性は Te のC軸方向の結合が、共有結合であるに比し、C軸垂直方向には、主として分子間力で結びつけられ、両方で結合が著しく異っていることを反映している。

固液境界面に付着した原子があるとき、Te では一定の方向(C軸方向)に特に成長しやすいために、結晶の他の方向の影響は強く受けずに成長していく可能性があり、結晶化した際成長容易な方向には良い結晶性をもっている、その垂直方向の原子の配列は完全に規則正しくはならなくなる。

しかし、C軸方向に垂直に引き上げるような場合、結晶成長の容易な軸方向に原子の配列が生ずる間に結晶面の影響を受け、しかもすでに生じたC軸方向の原子列と結晶面の結合力が比較的ゆるいために、結晶成長過程で結晶面と、C軸方向にのびる原子列(鎖)の間の結合が修正され、適切な配列をすることになると考えられる。したがっ

てC軸に垂直方向に成長させる場合の方がよい結晶を得ることができるようになる。

Se は Te と同じ結晶構造を有しているために Te と同様の結晶作成が可能なのではないかと期待されるが Se は液体状態においてすでに、幾つかの原子からなる結状分子を形成しており、その配列が、困難なために結晶化速度が著るしく遅く、凝固法による成長は極めて困難になる。

2・3 結晶軸の決定

Te のように異方性の顕著な結晶では、電気的性質機械的性質の測定に当っては結晶の方向を明らかにしておく必要がある。そのためには試料結晶の方向をX線を使って決定する必要があるが、これらを個々の試料について行うことは容易ではなく、またそのような取扱い過程で試料を損傷する危険性も大きい。

一般に異方性の顕著な物質では結晶の成長の仕方、結晶の強度の差に基づくへきかいが結晶の方位を反映するので、このことを利用することにより比較的容易に結晶の方位をきめ、あるいはあらかじめ結晶方向を定めつつ加工することができる。

Te の場合もへきかいがみとめられ、また引上法により結晶を製作したとき、結晶の成長軸に垂直な断面は円にならず、(2・2)でのべたように、六角形または、平坦な側面がみられるようになる。したがってこれらのへきかい面または平坦な面をX線回折法により検討し面の法線方向を知っておけば、後の加工あるいは方位決定が容易になる。また、へきかい面の法線が低い指数で指定される方向に向いているときにはX線回折法による検討も比較的容易になる。

結晶方向を知るためのX線的方法⁷⁾にはラウエ

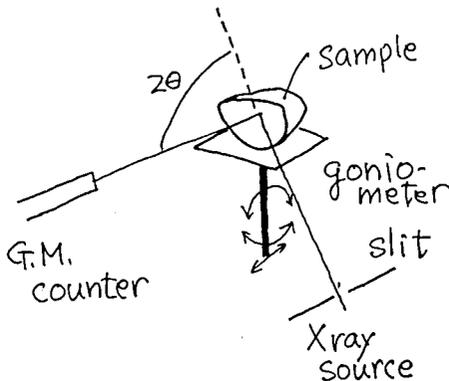


Fig. 2.8. Xray diffractometer.

法、回転結晶法をはじめとする多くの方法があるが、大きな結晶塊を対象に検討する場合には、背面ラウエ法、X線分光計法が適用できる。本研究では後者によって方向を決定した。

結晶に角度 θ の方向からX線が入射したときこの入射角 θ が Bragg の条件、

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

を満たしていればX線は反射されることになる。ここに n は整数、 λ はX線の波長、(本研究ではCuの $K\alpha$ 線を使ったので $\lambda = 1.5392\text{\AA}$) d は格子面の間隔である。したがってたとえばへきかい面が特定の入射角 θ のところでX線を強く反射したとすれば、その反射している面の格子面間隔がわかりあらかじめ格子定数が知れているときにはX線を反射した面がどの面かわかることになる。

測定にあたっては図2・8のようなディフракトメータを使う。X線源は固定されているが試料が回転したとき、ガイガ計数管は 2θ 回転するようになっている。まず試料としてはTeの粉末結晶を使って θ を連続的に変化させX線が強く反射される角度を知る。反射の生ずる角 θ とX線を反射している面の指数(h, k, l)⁸⁾の間に次の関係

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

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

があるので θ がわかればどの面による反射であるか知ることができる。次に反射が最大になる角にディフракトメータを固定し、単結晶の試料をおき調べようとする面の法線がX線の入射および反射の方向の中間になるようにする。このように試料をとりつけた後、X線を入射させガイガ管に強い反射X線が検出されるか否かを調べる。もし強い反射がみとめられればX線を反射している面が何であるかわかるので調べている面が何面に相当しているかわかることになる。この際、試料のとりつけがよくないと、反射がみとめられにくくなる。このようなときにはゴニオメータを調整して試料の向きを調整する。

測定によれば、へきかい面および、引上げた結晶の平坦な側面は、 $\theta = 11.8^\circ$ のところで極めて強くX線を反射する。Braggの式よりこれに対応する面間かくは $d = 3.85\text{\AA} = \sqrt{3}/2 a$ となり($a = 4.44\text{\AA}$: 格子定数)この面の法線は結晶のY軸に相当していることがわかる。またC軸に垂直な面では、 $\theta = 23.1^\circ$ のところでX線が極めて強く反射されるがこれは、 $d = 1.97\text{\AA} = c/3$

($c = 5.91\text{\AA}$) なる格子面間隔が関与していることを示している。

この測定において、へきかい面および自然面で反射されるときには、特定の角度においてのみ強い反射がみとめられるが、カーボランダム粉末で研磨した面では、いくつかの多くの角度でかなりはっきりした反射がみとめられるようになる。このような反射は深く化学腐食することにより除去することができるので結晶面が研磨により著しく乱されていることを示していると考えられる。

2.4 結晶加工法

結晶の諸特性を調べるにあたり、各々の測定法に最も適した試料の形状、寸法があることはいうまでもない。Ge, Si などでは、結晶の方位さえきまれば、ダイヤモンド、カッター、超音波カッター、により結晶を必要な形状に加工できる⁸⁾が Te はひずみに敏感なために加工時にひずみを導入するような加工法は極力さける必要がある。⁹⁾ 本研究では種々の加工法を試みた。その加工過程を図で示すと図2.9のようになる。

2.4.1 試料の整形法

作成した結晶を加工するのにシリコンカーバイド

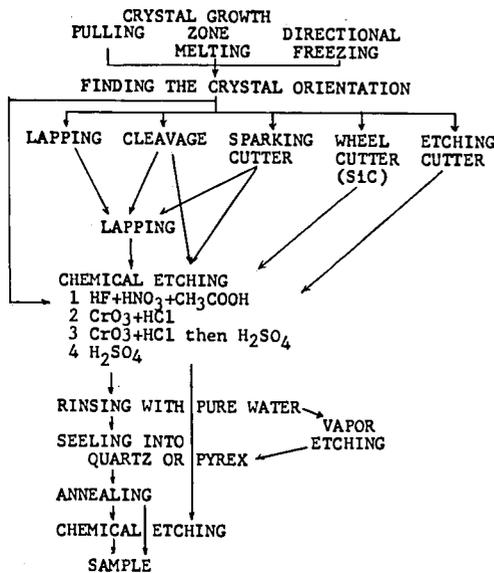


Fig. 2.9. Flow chart of preparing samples.

トで作られた回転刃で切断する方法、へきかいによって切る方法、放電加工法による方法、化学腐食により切断する方法、試料を長時間かけて注意深く研磨して加工整形する方法がある。以下にはこれらの方法について説明する。

A) シリコン・カーバイド・カッター法. Ge, Si

などは通常、ダイヤモンドの粉を埋め込んだ回転刃により切断されるが、Cu や Te のように軟らかい結晶ではダイヤモンド粒子を埋め込んだ回転刃は使えなくなり、シリコン・カーバイドで作られた回転刃を使う。この際結晶に与えられる機械ひずみを少なくするには、回転刃のぶれをなくすこと、試料への切り込み速度を遅くすることが必要である。このためにぶれが極力少なくなるよう注意して回転刃をとりつけしかも高速度で回転させる。また刃の送り速度は遅くし、図2.10のように刃を0.3mm づつ下ろしながら試料を切断する。

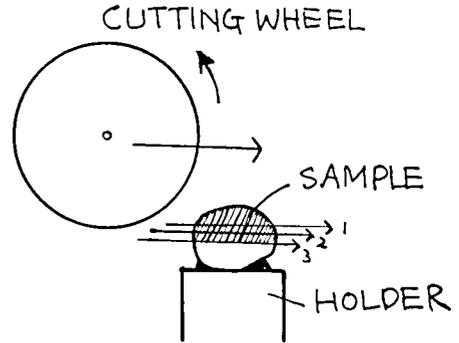


Fig. 2.10 Cutting the crystal with wheel cutter.

しかし、このような方法にもかかわらず、C 軸に垂直に切断するときは、結晶面にかなりのひずみを導入する。このことは、切断面を HF-HNO₃-CH₃COOH 混液で化学腐食するとひずみが導入された部分が選択的に腐食されるために亀裂を生ずることからわかる。

B) へきかい法. 前節にのべたごとく、Te はへきかいしやすく、非常にへきかいしやすい面の法線は結晶の Y 軸に平行になっているので、このことを利用すれば C 軸に平行に切断することは容易になる。このへきかいに当っては、片刃の安全かみそりを使うが、刃のあてる方向はへきかい面に十分平行であることが必要で、へきかいを生ぜしめるに使う衝撃力は一回で切断しきるほどの強さでありかつ必要以上に強過ぎないようにしなければならない。

C) 放電加工法

図2.11に示したように台座に固定した試料に上から Mo 板でできた板を下ろし試料を正極、Mo 板を負極にしておくと Mo 板が試料に非常に近づいたとき、または試料に接していた Mo 板が離れるときに、両極間に放電が生じ、それに伴う熱によって試料が削られ、これをくりかえすことによって、試料を切断することができる。切断中試料

は冷却油中に浸し、放電が適当な強さで持続する

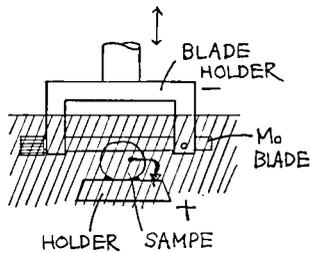


Fig. 2.11 Sparking cutter

よう試料が削られるに従がい、Moの電極を切断部に追従させる。この追従を適当に行うことにより試料には機械的応力がか

けることなく切断できる。しかし、この切断法では放電時の熱で試料の局所を加熱することになるので、試料の表面は溶けて表面近くに熱ひずみを残すことになる。したがってこの切断した試料を化学腐食液で強く腐食すると亀裂が現われ、試料加工法として望ましくない。なお切削速度は、0.05mm/min~0.1mm/min程度である。

D) 化学腐食切断法

試料の局部に化学腐食液を送り化学腐食により切断する方法がある。化学腐食液としてはHF, HNO₃, CH₃COOH 混液のように腐食力の強いものが望ましいが、長時間かけて切断することになるので、本研究の場合 CrO₃ HCl 混液の CrO₃ をやや過剰に入れたものをつかった。腐食液はナイロン糸を伝わして供給した。図2・12

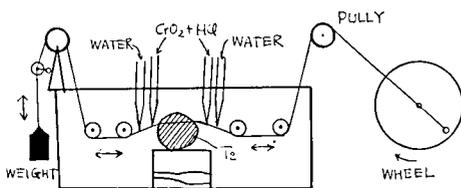


Fig. 2.12 Etching cutter

にはこのカッターの略図を示した。この方法ではひずみの導入は極めて少ないと考えられるが切削速度が極めて遅く (1/50cm/hour), しかも切断面は平坦にならないという欠点がある。しかし、C軸に垂直に切断するときにはこの方法に頼らなくてはならない。

E) 研磨法

機械的な切断法では試料にひずみを導入しやすいので1000メッシュおよび1200メッシュの粒度の研磨粉を使って注意深く研磨し整形することを行った。この際試料はmm程度の厚さのプレパラート・ガラスに、レモンセラックをつかって貼りつけ、研磨するときに試料に均一に応力がかかるようにした。このように研磨して整形した試料は研磨後深く化学腐食して、焼鈍すれば、電気的性質

の測定結果から考えてひずみによる影響は非常に少なくなっていると考えられる。(キャリア濃度が少なくなる。)しかし、研磨は細心の注意を払いつつ、時間をかけて行なわなければ、へきかいによる切断、化学腐食したときに亀裂の現われること、など不都合な事故が起こりやすい。

F) その他

結晶を引上げて作るときに、試料の方位を適当に選び、注意して引上げを行うと、ほぼ均一な太さの結晶を得ることができる。例えばX軸方向に引上げた結晶は(2・2)でのべたごとく、板状になり、6mm~10mmの長さであればほぼ均一な太さにするのは困難ではない。このようにして引上げた結晶をへきかいによりC軸に平行に切断すればひずみの少ない試料を得ることができる。

結局、試料の加工にあたってはC軸方向の切断はへきかいを出来るだけ利用するのがよくC軸垂直方向には化学腐食による切断のがぞましいが、注意深く研磨したあと深く化学腐食して表面層を除去し十分に焼鈍してもよい。また、結晶を引上げるときに形の整ったものを作るよう配慮するのもよい。

2・5 化学腐食

母結晶から試料を作る整形加工過程で試料の表面を乱したり、ひずみを導入したりすることが多いが、このような試料の乱れた表面層は化学的に腐食させて除去する。Teの場合このような目的に使う化学腐食液として次のようなものが適当である。⁹⁾¹⁰⁾

- 1° HF, HNO₃, CH₃COOH, H₂Oを 3:5:6:6 の体積比で混合したもの
- 2° CrO₃, HCl を1:1重量比で混合しそれをほぼ等量の無イオン水でうすめたもの
- 3° 100°~150°Cの濃 H₂SO₄

以下にこれらの特徴を述べておく。

1°の腐食速度は極めて速く、その速度を遅くするには無イオン水を加えてうすめる必要がある。激しく反応するときは液は黄色から緑色を経て茶褐色になり、茶褐色の蒸気を激しく出すようになる。普通は無イオン水を加え、液が黄色くなる程度で化学腐食する。適当に化学腐食すると多量の無イオン水を加えて反応をとめ30分程度無イオン水で洗滌する。化学腐食後はC軸に平行な腐食面にはC軸に平行に並ぶ筋がみとめられるがC軸に垂直な面は光の入射方向によって反射が強くなっ

たり極めて弱くなったりするようになる。このとき結晶をC軸のまわりに120°回転したときには同程度の強さの反射がみとめられる。

試料面にひずみがあるときにはその部分が選択的に腐食され、亀裂が現われるようになり、ついには試料が切断されるに至るほどになる。腐食液がこのような亀裂にはいったときは十分洗滌しなければ、除去されずにのこることがあるので超音波洗滌などを行う必要がある。

図 2.13 (a) はC軸に垂直な面を軽く研磨した後軽く化学腐食させたときに得た食像である。

2°の CrO_3 と HCl の腐食液は褐色を程し、 CrO_3 が過剰のときには刺激臭は出なくなる。試料を1500メッシュ程度の研磨粉で研磨後この液で化学腐食すると鏡面が得られる。また平坦な自然面、C面には図2.13(b)に示したような食像がみとめられるようになる。反応速度は1°ほど速くは

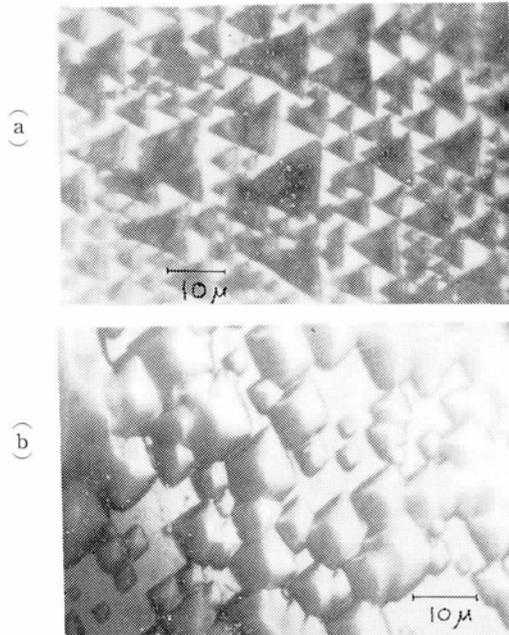


Fig. 2.13 Etch patterns.

- a) on the face perpendicular to Z axis b) on the face perpendicular to Y axis.

なく手頃であり、(4 μ /min程度, 1°は 25 μ /min程度) 化学腐食面も平坦で鏡面状になるが、Cr イオンが水洗によって完全に除去できず、腐食孔に残ることがある。このようなときには、腐食処理後超音波洗滌をするか濃硫酸にひたして Cr イオンを除去した。

3°熱濃硫酸はTeを除々に溶かして桃色から赤褐色に変化する。腐食速度は、1°, 2°の腐食液に比して非常に遅いので食像の観察などには都合がよい。また2°の腐食液を使って容易にCr イオンが除去できないとき、硫酸中にひたすことにより溶かし去ることができる。しかし、硫酸で処理したあとの試料は十分に水洗しなくてはならない。

Teを化学腐食するときに1°, 2°, 3°のどの液を使っても、C軸方向とC軸垂直方向では腐食される速度が異なり、C軸に垂直な面は平行な面より腐食されやすい。したがって、C軸に垂直方向に長い角柱状試料を十分に腐食した後には、試料の断面は矩形になる。

文献

- 1) T.J.Davis.: J. appl. Phys. 28 (1957) 1217
- 2) R.v.Kujawa: Phys. Stat. Solidi 1 (1961) K34
- 3) V. Bottom: Science 115 (1950) 570
- 4) W.D. Lawson and S. Nielsen: "Preparation of Single Crystals" (Butterworths 1959) p176
- 5) 山本美喜雄: 物理学実験室, 長崎編, (アグネ社 1964) p2,
- 6) J. Brice: "The Growth of Crystals from the Melt" (North Hollahnd 1965)
- 7) 仁田勇: X線結晶学 p489
- 8) 山本, 渡辺: 物理学実験室, 長崎編 (アグネ社1964)
- 9) J.S. Blakemore et al: Advances in Semiconductors 6. (Heywood, 1962) P.39.
- 10) J.S. Blakemore: J. appl. 31 (1960) 2226

第3章 テルルの電気的性質

3.1 序

Te単結晶の性質を最初に系統的に研究したのは Fukuroi, Tanuma および Tobisawa¹⁾ である。彼らは、Teが半導体的であり、真性領域の

抵抗の温度依存性から活性化エネルギーが0.33 eVであること、低温の不純物領域ではp形の伝導を示し、温度を上昇させていくと200°K付近でHall係数が反転してn形になるが500°Kで再びp形になることを明らかにした。この場合はじ

めの Hall 反転は、温度が上昇して真性領域にはいるにつれ移動度の大きな電子が励起されその移動度の平方と電子濃度の積が正孔の移動度の平方とその濃度の積に比して大きくなるために生ずるものであるが、500°K での Hall 反転は伝導帯が2つの帯域に分れていて温度が上昇するにつれて移動度の大きい下の帯域から移動度の小さい上の帯域に電子が励起され平均的な電子の移動度が低下するために生じると説明されている。

Fukuroi らは Te の異方性には言及しなかったが Te は三方晶系に属し本質的に異方性を有する。Okada は Te 中の電流磁気効果を表示するに必要な独立な成分は、2つの導電率 σ_{11}, σ_{33} , 2つの Hall 係数 R_{123}, R_{231} , 8つの磁気抵抗係数, $\rho_{1111}, \rho_{1113}, \rho_{1122}, \rho_{3333}, \rho_{3313}, \rho_{1313}, \rho_{1123}, \rho_{2311}$ であることを指摘した。²⁾

これら定数は Roth および Nussbaum らによって求められた。³⁾ Roth は測定の結果低温では $R_{123} > R_{231}$ となるが室温になれば両者はほぼ等しくなること、室温では、縦磁気抵抗効果が零になることから、運動量空間において伝導帯は単純な構造をしているが、価電子帯は2回対称軸にそった3内至⁴⁾の回転楕円体から成っていることを指摘した。Nussbaum らも77°K および4.2°K での電流磁気効果の異方性をもとに価電子帯は6つの回転楕円体から出来ていることを指摘している。

500°K あたりの Hall 反転については、Nussbaum らは試料の純度によらずほぼ一定であり、試料に圧力をかけると反転温度は上昇することを指摘した。Mcaay は200°K 附近の Hall 反転は試料のキャリア濃度が増えると反転温度は高くなるが500°K あたりでの Hall 反転はキャリアの濃度によらないことを示し、高温側の反転の原因として、価電子帯が2つに分れている場合についても検討している⁴⁾。

Blakemore らは、Te は極めて転位が導入されやすく、それによって電気的性質が著しく変化することを明らかにした⁵⁾。その後、熱処理による焼鈍の効果が Düsterhöft のほか Parfen'ev を中心とするソ連のグループにより勢力的に調べられた⁶⁾。Parfen'ev らは Te の移動度は不純物濃度と必ずしも相関はなくむしろ格子不整によって規定されており、320°~350°C で70時間~150時間焼鈍することで、これら格子不整はよくとり除かれ、77°K での移動度は8,000~10,000

cm² V⁻¹ sec⁻¹ 程度になることを示し、焼鈍をして移動度の大きくなった試料では Hall 効果から求めた移動度と弱磁界における横磁気抵抗効果から求めた移動度はよく一致するようになることを明らかにした。

Rigaux は Bi を添加した Te の電流磁気効果の測定を行ない、その結果価電子帯の構造は定エネルギー面から成り高温側の Hall 反転は伝導帯が2つに分かれているために生じ、そのエネルギーの差は約0.36 eV あるとした⁷⁾。また、Parfen'ev らは、Te をよく焼鈍すれば、77°K においても Roth の指摘した縦磁気抵抗は非常に小さくなり価電子帯は中心が K = 0 にあり軸が3回対称軸に—対する単純な回転楕円体になることを明らかにし、有効質量として $m_{||}^* = 0.35m_0$, $m_{\perp}^* = 0.43m_0$ を求めている。($||$, \perp は C 軸に平行および垂直を意味する。)⁸⁾ Fisher らは、透磁率の測定から、 $n = 1.5 \times 10^{19}$ cm⁻³ の試料では、40°K で $m^* = 0.24m_0$ となることを報告し、⁹⁾ Caldwell らは、光学的な測定から100°K で $m^* = 0.36m_0$, 300°K で $m^* = 0.45m_0$ になることを報告している¹⁰⁾。また、Timochenko らは、 $10^{15} \sim 10^{19}$ cm⁻³ のキャリア濃度の試料では100°K ~ 200°K の範囲で $m^* = (0.35 \sim 0.45) m_0$ となることを報告している¹¹⁾。さらに最近 Rigaux らは Te で磁気光学吸収の実験を行ない4°K で $m^* = 0.06m_0$ を求め同時に禁制帯巾として0.3340 eV を求めている。¹²⁾

Te は、異方性が顕著なのでそれを検討することは重要であるが、格子不整が導入されやすく格子不整によって電気的特性が変化するために、同じ特性の試料を用意することは困難である。したがってちがった試料で得た特性を比較して異方性についての知見を得るのには誤差が入りやすい。Drichko らは一つの試料で抵抗の異方性を測定する方法を開発し78°K ~ 200°K の間で $\sigma_{||} / \sigma_{\perp} = 2.0 \pm 0.1$ となることを報告している¹³⁾。

Caldwell らは光吸収の測定をもとに価電子帯が2つに別れ、その差は、0.11 eV に相当し、各帯の有効質量の比は $m_1 / m_2 \cong 4$ となり下の価電子帯の有効質量の方が小さいことを示した。¹⁰⁾ Soborev はまた、光学吸収の測定により、Caldwell らの結論を確認している¹⁴⁾。

Te に光を照射して電子正孔対を作っても表面で再結合してしまうので、光伝導は顕著ではない。Vincent は、このような Te の光伝導につ

いて研究し、価電子帯より上方 0.072 eV のところにトラップ準位のあることを明らかにした¹⁵⁾。

Goldobin らは Te の C 軸方向の圧抵抗効果を測ってその効果が大きいこと、特に 0°C 付近では急に大きくなっていることを報告している¹⁶⁾。

他方、Te の帯域構造についての理論的計算も行なわれている¹⁷⁾。Te は一次元の鎖状の高分子結晶ともみなされ、その点では取扱いが簡単になるようではあるが対称中心を欠くためにそのままの結晶構造では計算を遂行するのは困難になる。この困難をさけるために Callen は D_{4h} の対称性を有す正方晶系の構造で計算し、Gáspár は鎖の中のとおり合った 3 つの原子に注目して帯域構造を計算している。以上は格子間距離と帯域構造の関係を示したものであるが k 空間での帯域構造は、Reitz をはじめとして、二、三の研究者により調べられている。

以上が単結晶 Te の電気的性質に関して報告している主たる論文の概要であるが、Te に関する研究は多くの研究者により詳細な実験が行なわれてきたにもかかわらず、結晶の取扱いがむずかしいことも原因して、帯域構造についても確定的結論は得られていない。また不純物領域で n 形になる Te はみつかっていないし、真性領域での電子の移動度なども推定の域を出ていない。そういった意味で Te の電気的特性について詳細に検討する余地はあるが、これまで勢力的に検討されてきた研究方法を単に踏襲しデータの数を増やすことに寄与するというだけでは、現象の解明にどれだけ寄与出来るか疑問である。また Te はフランス、ソ連の研究グループを中心にこれまでの成果を基礎としより詳細に研究されつつある。

本研究ではこれまで Te についてはあまり検討されていない高電界における導電現象を中心に検討する。その際、高電界の導電現象を低電界のそれと比較検討する必要があるので高電界における現象と共に低電界の電気的性質の測定も行った。

Te 中の高電界効果ははじめ Kanai によって行なわれた¹⁸⁾。彼は 77°K において、キャリアのドリフト速度が音速に達するところで導電率が非線形的になることをみ出した。そしてこれを正孔が電界に加速されて熱くなるために生ずる効果であると見た。しかし本研究で明らかにするようにこの現象は熱い正孔による効果とは考え難い点がある。その後本研究とほぼ時を同じくして Thullier, Quentin らによって Te の中で圧電効果が

あることがみ出され、同時に高電界における導電率の飽和現象が観測され彼らによりこれが超音波増巾現象と関連のあることが指摘された¹⁹⁾。

超音波増巾と関連があると考えられる電流飽和および電流振動ははじめ Smith によって観測され McFee はこれが超音波増巾と深い関連のある現象であることを証明した²⁰⁾。すなわち、CdS 中で電流飽和あるいは電流振動の生ずる条件は超音波増巾現象の観測される条件とよく一致し、電流振動の周期は音の伝播速度と関連が付き、電流振動に応じて超音波束が発生し伝播していることが明らかになった。その後この CdS 中の高電界特性は多数の研究者により実験的理論的に研究されている²¹⁾。高電界における導電率の非線形性は、CdSe, CdTe, GaAs, Bi などにおいてもみつけられている^{22) 23) 24)}。

本研究では Te についてみられる高電界における導電率の非線形性について、主として超音波増巾現象の立場から検討を行ない合せて Te 中の導電現象の解明に寄与したいと考える。以下、3・2 では低電界における Te の電気的性質について述べ、3・3 では、高電界においてみられる導電率の非線形性 3・4 では非線形性と関連して現われる導電率の振動現象について論じる。

3・2 低電界におけるテルルの電気的性質

3・2・1 電気的性質の測定法

測定に用いた試料は第 2 章で述べた方法で製作され加工されたものである。試料の寸法は断面は 2 mm × 3 mm 程度、長さは 10 mm 程度のものが標準的であるが目的に応じて色々の寸法のものを使った。

Te には Ni メッキがよいオーム性接触になることが知られているので²⁵⁾、試料の両端に Ni メッキをして電流端子電極とし、その上にローズ合金で細い銅線を半田付けした。Ni メッキをするときは試料のメッキを施さない部分はポリスチロールあるいはビゼインで被って、メッキされないよう注意した。メッキ後はすぐに水でメッキ液を洗い去らないと、時間と共にメッキ電極が黒く変化していく。

試料の電圧端子電極のとりつけには金線を熱融着させる方法を用いた。電流端子側を一方の電極とし、押ボタン・スイッチを通して直径が 30 μ あるいは 45 μ の金線にもう一方の電極をつけておき、約 0.3V の交流電圧をかけると試料に接した

部分の金線が加熱されて、Te と合金を作って溶接する。このとき押ボタンを押している時間は溶接に必要とされる以上には長くないよう注意する。金線をつける位置は微小操作台の下で操作することによって、数10 μ m 以内の精度で制御することができる。このようにしてつけた金線の電極はオーム性を示す。

上記の金電極のつけ方は溶接時に試料内に過大電流を流す恐れがある。本研究では金線を熱圧着して電極とする方法も行った。この方法は図 3-1

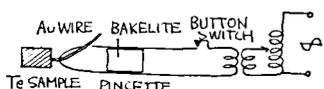


Fig 3-1 Thermal bonding.

に示すように、両端を絶縁したピンセットで金線をはさんでおき押ボタンスイッチでピンセットに電流を流し接触抵抗による発熱で金線を加熱し試料に溶接するものであるが、熟練を要し、電極をつける位置を細かく制御するのはむづかしいという欠点がある。

試料の寸法および電極端子間距離の測定には微小操作台をつかった。これにより、0.05mm までの読みとりが可能になった。

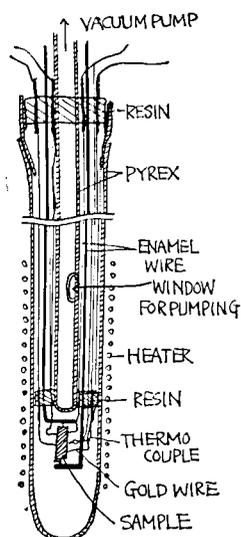


Fig 3-2 Cryostat

電気的特性の測定には図 3.2 に示す測定装置を用いた。試料は直径が約 0.3mm の Cu 導線で保持されている。測定容器内は真空にしたり乾燥空気をいれて密閉したりした。後者の場合 77°K では空気は液化するが液化した空気は測定容器の底にたまるようにし、試料の支持位置は底から十分高くなるようにした。Te の導電率および、Hall 係数測定の場合、乾燥空気のあるときと、真空にしたときとでは差はみとめられなかった。

この測定装置は後述する高圧パルスによる測定の際にも使用するので、導線間の絶縁は完全におこなった。たとえばエナメル被ふくで絶縁されている二本の銅線が接している場合 500V 程度の高圧パルスがかかると絶縁が破れ放電する。したが

って導線の間かくは可能なかぎり離れた。

導線は出来るだけ短くなるようにつないだ。ただし試料に直接つながる導線には十分余ゆりをもたせて、冷却による収縮で試料に応力がかかったり電極がはずれたりすることのないよう注意した。

試料の温度は試料の近くにとりつけた直径 0.3 mm のアルメル・クロメル熱電対を用いて行った。熱電対の校正は液体窒素温度 (77°K) および 0° C でおこなった。温度制御はヒーターに流れる直流電流を加減して行った。

温度測定範囲は 77°K から、310°K までとした。電極としてローズ合金 (融点 100° C) をつかっているためあまり高温までの測定は出来なかったが、本研究の場合 250°K 以下での Te の特性が必要になるに過ぎないのでこれで十分である。特に高温まで測定するときには、Pb-Sn ハンダを使った。

低電界における電気的特性測定をするときの電極配置を図 3-3 に示す。

試料には 50~200 μ A の電流を流した。電流の測定は可動コイル形の精密級電流計によって行ない、電位の測定には電子管式直流微小電圧計を用いた。測定にあたっては、あらかじめ電流の大きさと抵抗率測定用の端子間電圧の間の直線性、電流の反転により抵抗率に変化のないこと、磁界の大きさと Hall 電圧の比例すること、磁界、あるいは電流の方向反転により Hall 係数に変化の生じないことを確かめた上で、一定電流について抵抗率の測定を行ない、磁界方向を反転して Hall 効果の測定を行なった。

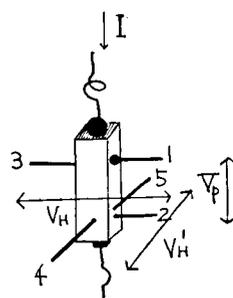


Fig 3-3 V_p : potential difference
 V_n, V_n' : Hall voltage

3-2-2 測定結果

Te の単結晶は不純物領域では全て p 型になる。本節であつかう試料のうち帯溶融法で作った結晶から切り出した試料には試料番号の頭初に Z 引上法で作った結晶から切り出した試料には C とつけた。続いて X, Y, Z とつける記号は結晶の長さ方向の軸が結晶軸 X, Y, Z 軸に平行になっていることを示す。

Te の導電率および Hall 係数の独立な成分

は、 σ_{11} σ_{33} および R_{123} , R_{231} である。²⁾ ここに、添字 1, 2, 3 は結晶の X, Y, Z 方向に対応し、 σ_{ii} は i の方向に電界 E_i をかけて同じ方向に流れる電流密度 J_i から、

$$\sigma_{ii} = J_i / E_i \quad (3.1)$$

で定義され、 R_{ijk} は、 H_k を K 方向にかけた磁界とし、 $i \neq j \neq k$ として次のように定義される。

$$R_{ijk} = E_j / J_i H_k \quad (3.2)$$

Te の場合

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} \neq \sigma_{33} \quad (3.3)$$

$$R_{123} \neq R_{231} = R_{312} \quad (3.4)$$

$$\text{但し } R_{jik} = -R_{ijk}$$

の関係が成り立つ。1 軸および 2 軸方向に電流を流すようにした試料では一つの試料で σ_{11} , R_{123} および R_{312} の測定が可能である。それに対し 3 軸方向に電流を流す試料では σ_{33} , R_{312} の測定のみが可能である。ただしこれは低電界の電気的性質について云えることである。また上記のことから明らかなごとく 1, 2 軸方向に電流を流した時得られる電気的性質は同じである。しかし、Te の電気的性質は結晶の同じ部分から切り出し、同じ程度の不純物を含むものであっても、試料の加工過程が少し異なると電気的性質が著しく変化するので異方性の測定には注意を要する。一般に、機械的ひずみが導入されると、キャリアは増え、移動度は低下する。特に結晶表面に出来る結晶の乱れは表面伝導を伴い、結晶内部の性質を測定し難くする。

等方的な半導体ではその不純物領域の導電率 σ と Hall 係数 R の積から

$$R\sigma = \mu \quad (3.5)$$

によって移動度 μ が求まる。しかし、Te のように異方性の大きい物質ではこのようなり扱いは問題がある。Herrig-Vogt は²⁶⁾ 緩和時間 τ_1 に異方性のあるとき τ_1 が

$$\tau_1 = b_{1i} \lambda \quad (3.6)$$

で表わされ、そのエネルギー ϵ の依存性 λ に異方性がないときには

$$R_{ijk} = R_{jki} \quad (3.7)$$

になることを示した。このようなとき、

$$\mu_{Hijk} = \sigma_{ii} R_{ijk} \quad (3.8)$$

で求めた Hall 移動度 μ_H は Hall 係数の求め方によらず一定になり、 μ をドリフト移動度としたとき、 μ_H/μ はキャリアの散乱の性質によって異なるが、1 に近い定数になる。

しかし Te の場合 $R_{123} \neq R_{312}$ となり上の関係があてはまらない場合が多い。(ただし Parfenev らはよく焼鈍された試料では、 $R_{123} \cong R_{312}$ が成り立つことを報告している。)⁶⁾ Te ではその対称性から考えて、1-2 面内の散乱は等方的と考えられるので、電流の流れる方向および Lorentz 力の働く方向が共に 1-2 面内にある場合の Hall 係数、すなわち R_{123} は、 σ_{11} との積によって、1-2 面内で運動するキャリアの移動度をかかなりよく表わしているものと考えられる。したがって 1, 2 両軸方向のキャリア移動度 μ_{11} は

$$\mu_{11} = \sigma_{11} R_{123} \quad (3.9)$$

で求めることとし、3 軸方向に電流を流して測定を行うときは R_{312} しか求まらないので

$$\mu_{33} = \sigma_{33} R_{312} \quad (3.10)$$

により、 μ_{33} を求めることにした。

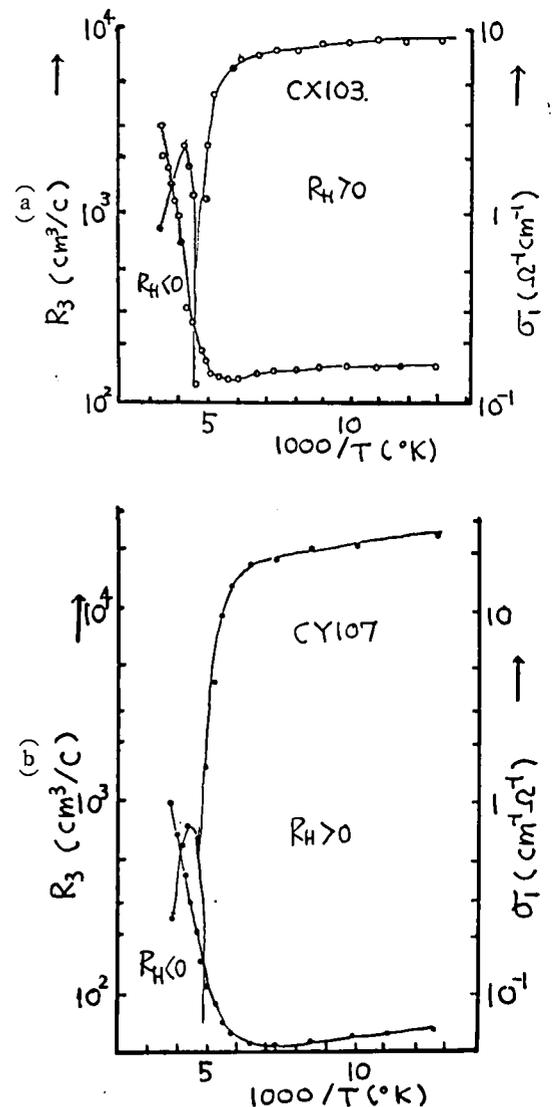


Fig 3.4 (continued)

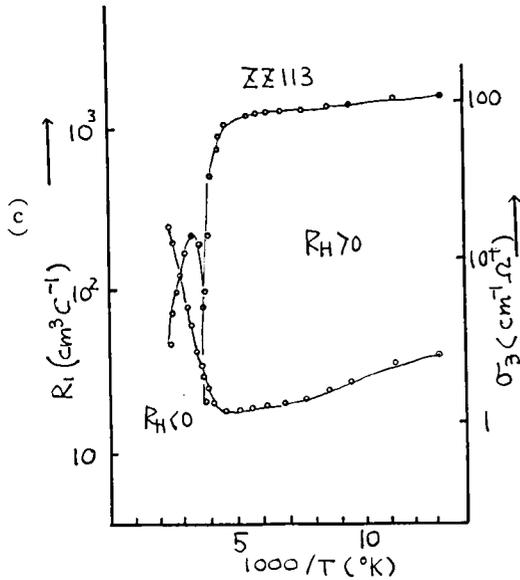


Fig. 3.4. Temperature dependence of R and σ .
 (a) parallel to X axis, (b) parallel to Y axis, (c) parallel to Z axis,

なお、これ以後、 σ_{11} は σ_1 , σ_{33} は σ_3 , R_{312} は R_1 , R_{123} は R_3 と略記し、1, 2, 3 軸はそれぞれ X, Y, Z 軸と呼ぶことにする。

測定によって得た X, Y, Z の各軸方向に電流を流すようにした試料の導電率および Hall 係数の温度依存性の例を図 3.4 (a) (b) (c) に示す。図示のように導電率は 150°K 以下ではほぼ一定でないし、少し温度の上昇と共に低下する。その間 Hall 係数はほぼ一定であることから考えて、この領域ではキャリア数は一定になっており、移動度が温度上昇と共に低下していることがわかる。温度が 205°K あたりで試料の Hall 係数が反転して低温側の正の値から負の値へと変化する。導電率は 200°K より大きくなると温度の逆数と共に指数函数的に増大し、低温では数 Ωcm から数 $10\Omega\text{cm}$ であったものが室温では約 $0.1\Omega\text{cm}$ になる。この特性は典型的な半導体の特性であり、温度上昇に伴う導電率の増大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濃度が増えるために起る。導電率の高温領域における温度依存性は

$$\sigma \propto \exp(-E_g/kt)$$

となっておりこの依存性から禁制帯のエネルギー巾 E_g が求まる。

表 3.1 は測定した試料の電気的性質の一覧表で

Table 3.1

Sample	R_1	$R_1^{1)}$	$\sigma^{2)}$	$\mu^{3)}$	$n^{4)}$	$T^{5)}$	$E_g^{6)}$	
ZZ101	R1	9960	0.140	1038	6.5	196	0.33	Without annealing
ZZ111	R1	5580	0.226	1260	11.2	203	0.35	Without annealing
ZZ113	R1	1680	2.74	4030	38.4	252	0.35	Without annealing
ZZ115	R1	1590	0.55	872	39.2	222	0.32	Without annealing
ZZ012	R1	9600	0.063	606	6.5	207	0.32	
ZZ021	R1	5520	0.16	884	11.3		0.29	
ZZ022	R1	8250	0.248	2040	7.6	220	0.34	
CX601	R1	24000	0.026	620	2.1	203	0.34	$\sim 100^\circ\text{C}$, 2 hours
	R3	23000		599	2.7			
CX602	R1	21000	0.087	1820	3.0			$\sim 200^\circ\text{C}$, 2 hours
	R3	23200		2010	2.7			
CX603	R1	22000	0.109	2400	2.4	197	0.34	$\sim 300^\circ\text{C}$, 2 hours
	R3	15300		1670	3.3			
CX701	R3	19200	0.098	1960	2.5			$\sim 250^\circ\text{C}$, 2 hours
CX702	R3	8900	0.13	1150	5.8			$\sim 250^\circ\text{C}$, 4 hours
CZ711	R1	10800	0.25	2700	5.7			$\sim 250^\circ\text{C}$, 4 hours
CZ712	R1	14600	0.216	3160	3.5	204	0.33	$\sim 300^\circ\text{C}$, 4 hours
CX918	R3	12400	0.082	1020	4.1	207	0.34	$\sim 300^\circ\text{C}$, 4 hours
CZ101	R1	34900	0.144	5020	1.8	204	0.37	$\sim 340^\circ\text{C}$, 7 days
CY102	R3	44900	0.048	2560	1.4	197	0.33	$\sim 340^\circ\text{C}$, 7 days
CX103	R3	8790	0.16	1430	6.9	210	0.36	
CX104	R3	7030	0.293	2040	8.9	210	0.31	$\sim 340^\circ\text{C}$, 7 days
CY105	R3	9630	0.264	2540	6.5		0.37	$\sim 340^\circ\text{C}$, 7 days
CY106	R3	31900	0.069	2200	2.0		0.35	As grown
CY107	R3	25000	0.067	1680	2.5	208	0.39	$\sim 340^\circ\text{C}$, 7 days

1) R (cm^3C^{-1}) at 77°K , 2) σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) at 77°K , 3) μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$) at 77°K , 4) n (cm^{-3}) at 77°K , 5) Hall reversal temperature, 6) E_g (eV).

ある。試料は大体測定した順に並べてある。はじめは帯溶融法で作った結晶を使って測定した。前章で述べたごとく帯溶融法による結晶からは軸方向に長い試料しか切り出せなかった。引上法による結晶は、帯溶融法による結晶より、結晶性がよいこと、大きな単結晶が得られること、などの点ですぐれているので、引上法による結晶作成に成功してからは試料は全て、引上結晶から作った。このときの加工法等については前章に詳述した。

表 3.1 より明らかなように正孔の移動度とキャリア濃度の間には相関はない。この様子は図 3.5 より一層明らかである。また焼鈍との関係も明らかではない。E_g の値は 0.32~0.35eV になったものが多いがこの値からかなりずれるものもあった。これは十分高温領域の完全に真性領域とはみなしえる範囲に至らぬ領域で求めているためと考えられる。Hall 係数の反転点は 204~210°K の間にあるがキャリアの濃度の高いものでは高温側にずれる。

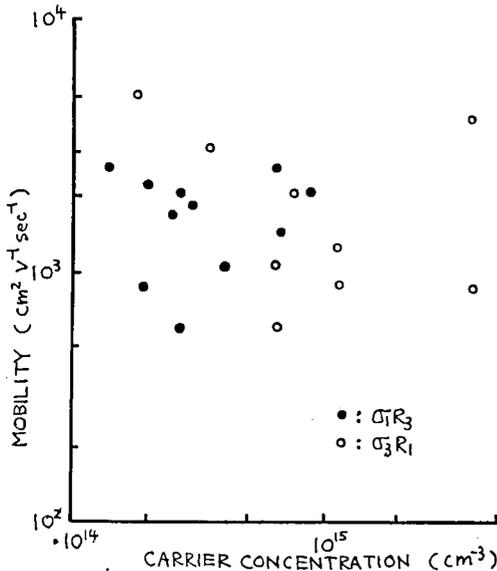


Fig. 3.5 Relation between μ and n

図 3.6 には電子がまだ熱励起されていないと考えられる領域（不純物領域）における Hall 係数の温度依存性を示す。

一般に移動度の温度依存性は

$$\mu = AT^\alpha$$

で表わされることが多い。この場合キャリアの散乱機構が、音響モードによる格子散乱によるときは、 $\alpha = -3/2$ 、転位による散乱によるときは、 $\alpha = -1$ 、圧電分極による散乱によるときは、 $\alpha = 1/2$ 、中性不純物による散乱によるときは、 $\alpha = 0$ 、

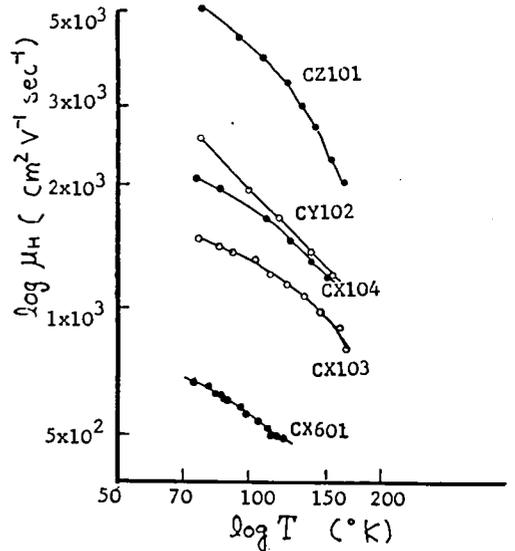


Fig. 3.6 Temperature dependence of mobility

イオン化不純物による散乱によるときは、 $\alpha = 3/2$ 、電子正孔衝突による散乱によるときは、 $\alpha = 3/2$ 、になる。²⁷⁾ ただしこれは等方的で、帯域構造の単純な場合について云える関係であって異方性が強くなり、また帯域構造が複雑になってくると、上の関係は必ずしも成り立たなくなる。

Te の場合温度依存性は試料によって大きく異なるが大体の傾向として、120°K~150°K を境に 2 つに別れ、低温側では、 α は -0.3 から -0.9 高温側では -1.0 から -1.9 になる。高温側は大体格子散乱により移動度がきまっていると考えられ、低温側では圧電分極による散乱がきいている可能性がある。

3.3 高電界におけるテルルの電気的性質

—— 非線形特性 ——

3.3.1 測定法

2.2.1 でのべたように低電界での測定をした試料に高電界をかけその時試料に流れる電流を調べた。高電界をかけた際試料のジュール熱による加熱効果をなくすため $1\mu\sim 20\mu\text{sec}$ の中のパルスを使い、そのくりかえしは 0.1 c/s~20 c/s の程度とした。

実験に使用した高圧パルス発生装置は最大 4000 V の負極性の電圧パルスを発生させることができ、その出力インピーダンスは 1 K Ω で最大 4 A の電流がとれる。図 3.7 はこのようなパルサーを

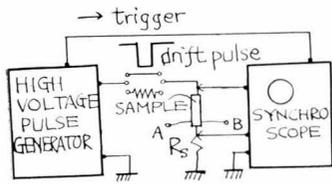


Fig. 3.7

つかった高電界特性の測定法を示している。高圧パルス発生装置の出力端子には試料をつなぎ、試料に直列に電流測定用低抵抗をつないで接地した。試料の抵抗が低くなり過ぎるときにはパルス発生装置の出力端子と試料の間に数 100Ω の抵抗をつないだ。測定回路に使う抵抗は炭素被膜抵抗にかぎり、配線は出来るかぎり短くなるようにした。電流測定用抵抗にかかっている電圧、試料の電圧はシンクロ・スコープで読んだ。特に試料の電圧の高いときには図 3.8 に示したようなハンゴ形電圧分割器を用いた。試料の被測定電圧には、電流測定用抵抗の電位降下分も含まれるがこの値の被測定電圧に及ぼす影響は高々 3% である。

波形観測をするとき複雑な波形はブラウン管面の波形をカメラで撮影してから比較検討した。この際 CODAC の TRIX を使えば、 $1 \mu\text{sec}/\text{cm}$ の速さで掃引される波形でも一回の掃引だけで撮影することができる。

パルスによる Hall 係数の測定には、パルストランスを使う方法もあるが Hall 電圧測定のための A, B 両端子を差動増巾器につなぎその差に相当する波形をブラウン管面に描かせた。このとき直流測定のとくのように不平衡電圧を補償することは困難なので、Hall 端子の位置が互いにずれないようにしておく必要がある。また差動増巾器は A および B の電圧に対して線形的に応答できる範囲で使用しなくてはならず、拡大することは出来ない。したがって A, B に現われる電圧にくらべて Hall 電圧があまり小さくならない領域で測定するのが都合がよい。このため、Hall 端子は出来るだけ接地点に近い部分でとった。

一般にブラウン管面上で波形を観測するとき、波形の振巾が 1 cm 以下になると、5% 近い誤差が入る可能性があるので注意を要する。

3.3.2 導電率の非線形性

77°K での導電率は室温での導電率に比して

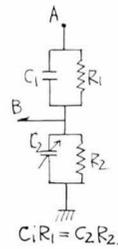
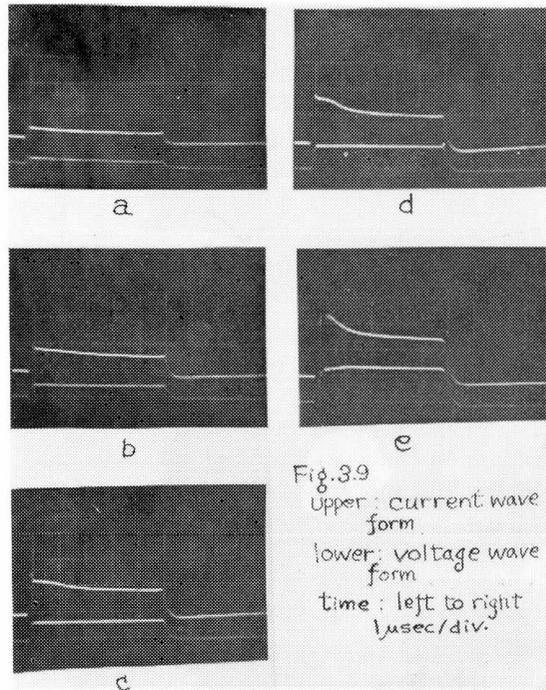


Fig. 3.8

$1/20 \sim 1/50$ になる。試料に高電圧パルスをかけ高電界における導電現象を調べようとするときには試料の導電率が出来るだけ低いことが望ましい。

たとえば、断面が $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 、長さが 10 m で、導電率が $0.1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の試料に、巾 $10 \mu\text{sec}$ 、高さ 100 V 、くりかえし 1 c/s の電圧パルスを加えたとするとき、 T_e の受けとる電力は $2 \times 10^{-4} \text{ W}$ になり、毎秒 $5 \times 10^{-3} \text{ cal}$ の熱量が供給され、熱の放出が無視出来るとし、 T_e の比熱を $0.1 \text{ cal/deg} \cdot \text{g}$ としたとき毎秒 5°C の温度上昇があることになる。しかし、抵抗率が $10 \Omega \text{ cm}$ 程度になれば、温度上昇は毎秒 0.05°C 程度と考えられ殆んど無視出来ると考えられる。



T_e の Z 軸方向に電流を流すようにした試料 Z 2021 (表 3.1) に 77°K において電圧パルスを印加し、その値を次第に大きくしていくと、電流波形が次第にひずみだす。図 3.9 a b c d e には、2 現象シンクロ・スコープをつかって、電圧パルスと電流パルスの波形を同時観察した結果を示している。ここにパルスの極性は負であり、パルス中は $5 \mu\text{sec}$ 、図の下の波形が電圧パルス、上の波形が電流パルスの波形を示している。低電界では電圧パルスと電流パルスは相似形である (a) が、電圧パルスの波高値が高くなると、電流パルスはパルス印加直後から $1 \mu\text{sec}$ 程度まではほぼ一定であるが $1 \mu\text{sec}$ 以後少し減少し $3 \mu\text{sec}$ 後には再び一定値になる (b)。この間電圧パルスは一定

である。さらに電圧が高くなると (c, d), 電流波形にみられる波高値はパルス印加直後から 1.0 ~ 0.6 μsec の間の部分と, 3 μsec 以後では異なってくる。ここで, パルス印加直後の電流の波高値は I_0 , 3 μsec 以後にみられる定常的な電流の波高値を I_n で示すことにする。図 b, c より明らかながとく, I_0 は 2 μsec 位の間に I_n へと変化していくが, I_0 の持続時間ならびに I_0 から I_n への変化に要する時間 t_{tr} は印加される電圧が大きくなるにしたがって次第に短くなる。 I_0 , I_n を電圧に対して, プロットしたのが図 3.10 である。

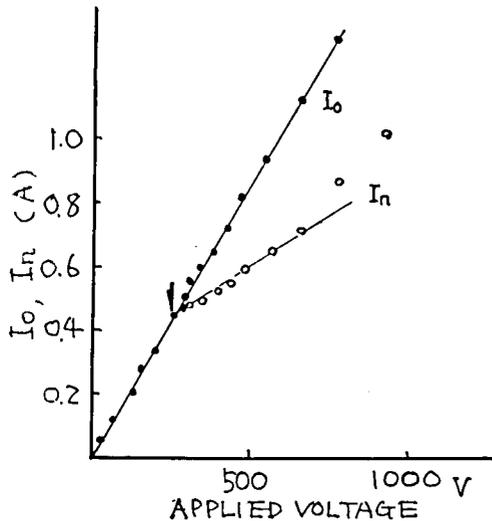


Fig. 3.10 Nonlinear V-I characteristics. I_0 : ohmic current, I_n : stationary non-ohmic current.

すなわち, 図の矢印の所から, 電流波形は一定でなくなり時間と共に変化しはじめ I_0 と I_n の 2 つの部分に別れはじめる。 I_0 , I_n をそれぞれ ●, ○ で示すと, 明らかに, I_0 は低電界における特性の延長上にありオーム則を満しているが, I_n は, オーム則を満さない非線形電流になっていることがわかる。試料の長さは 11.25mm であったことを考慮して電流波形がひずみはじめる電界 (以後臨界電界と呼ぶ) E_c を求めると $E_c = 231 \text{ V/cm}$ になる。キャリアの Hall 移動度 μ_H は $\mu_H = 884 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{sec}^{-1}$ であったことから, E_c のところでのキャリアのドリフト速度を $\mu_H E_c$ により求めると, $\mu_H E_c = 2040 \text{ m/sec}$ になる。これは, 一般の固体中の音速 $V_s = 3000 \text{ m/sec}$ とくらべてかなりよく似た値であることがわかる。しかし, このような比較検討を詳しくはじめる前に図 3.10 に示した電流波形が本質的なものであるかどうかを検討する必要がある。この場合検討すべきこととし

て, 1°) 観測した電流波形は試料の誘電性あるいは回路の浮遊容量が試料の抵抗に並列に入って, 微分回路を構成しているのではないか, 2°) ジュール熱による試料の加熱が関与していないか, 3°) 試料内の不均一性が関与したために現われた現象で試料を作っている物質自体の特性ではないのではないか, などの問題がある。まず, 1°) は T_e の試料の代りにほぼ同じ値の炭素被膜抵抗をつないで, その電圧電流波形を観測しても図 3.9 のような波形の異状はみられず, 電流と電圧の関係は常にオーム則で記述できることから, 外部回路の特性ではないことがわかる。また微分回路が構成されているときにみられる波形ならばすでに低電界から波形はひずんでおりその形は高電界における波形と相似的であるはずである。

第 2 のジュール熱効果は, パルスの中をかえること, パルスのくりかえしを変えることにより検討できる。まず, 試料内の加熱の効果があるならばパルス巾をひろげることにより試料の温度は次第に上昇していくはずであり, したがって電流もパルス巾が増えるにつれて変化するはずであるが, 10c/s ていどのくり返しときにはパルス巾を 5 μsec より, 20 μsec 程度まで変えていっても I_n は殆んど変化しないことがわかる。また, パルス巾を 5 μsec に定め, パルスのくり返し周波数を 200c/s 程度にあげても, やはり波形は殆んど変化しない。しかし, 以上は電流パルス波形がひずみはじめる比較的低電界での検討であるが, 更に電界を高くしたところで, パルス巾をひろげると, パルスの終端部から時間と共に次第に波形が不安定になっていくことがわかる。同じことはくり返し周波数をあげたときにもみられる。この場合は明らかにジュール損による加熱が効いてきている。

また, T_e は 200°K 以上で温度が上昇するにつれ導電率は急に増大する。したがって, パルスによって試料が加熱されたならば, 電圧波形が一定のもとでは電流波形は時間と共に尻上りに増えることが予想される。(図 3.11) しかし後に検討するように, パルスのくり返しが 1c/s 以下, パルス巾が 20 μsec 以下であれば, 図 3.9 と同様の波形を観測することができる。

以上のことから図 3.9 の波形にはジュール損による加熱効果はきいてい

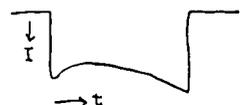


Fig. 3.11

ないことがわかる。

次に3°)の試料の不均一性については、試料の接地端子をいれかえても同じ波形を得たこと、後に明らかにするように図3・9の波形異状がみられるときの試料内の電界分布が一様であることなどの点から試料の不均一性によって現われた現象ではないことがわかる。

以上の検討により図3.10のV-I特性がTeの本質的な性質であることが結論できる。

ここで、図示のように、 I_n の部分も、かなりよく直線で近似出来ることがわかる、帯溶融法で作った方向に電流を流す試料では、いずれも、電圧Vがあまり大きくないかぎりにおいて($V_c < V < 2V_c$) I_n はVの一次函数で近似でき、その勾配 Σ_n は $I_0/V = \Sigma$ の1/2程度あるいはそれ以下になる。特に試料の抵抗が低く、表面伝導がきいているとみなされる試料では I_n はほとんど I_0 に一致し、臨界電圧 V_c は極めて読み取りにくくなる。しかし試料を化学腐食し表面の乱れた層を除去することによって I_n は I_0 と次第に区別できるようになり、 Σ_n/Σ も次第に小さくなる。しかし、その場合でも1/2よりも小さくなることはなかった。

I_n は、電圧Vが V_c に比べて大きくなると図3・10に示したように、 I_n とVは直線では示せなくなる試料が多いが、このVを可能なかぎり大

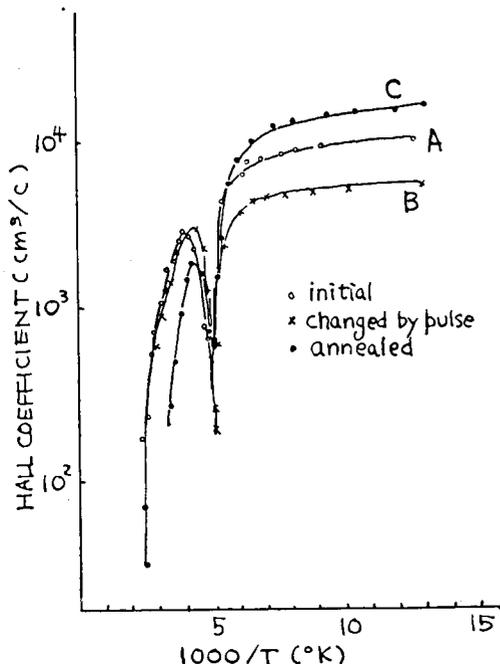


Fig. 3-12 Temperature dependence of Hall coefficient.

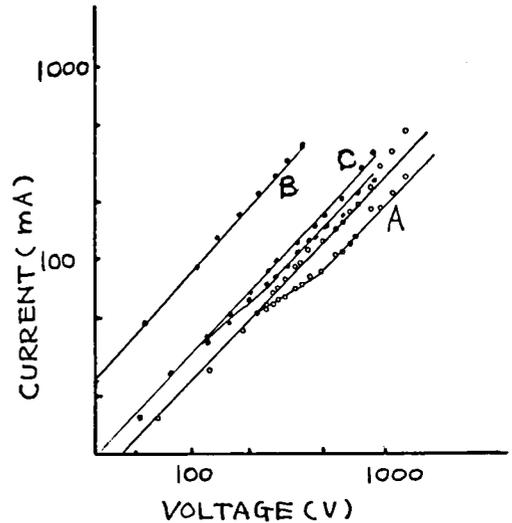


Fig. 3-13 V-I characteristics. B: after break down, C: after annealing.

きくすることを試みた。試料 ZZ 012 について導電率、Hall 係数 (図 3・12) の測定を行った後、V—I 特性を測定した結果が図 3・13 A である。ここでは、V を V_c に対して大きくとるので V—I の関係を、対数で示した。図から明らかのように非線形電流 I_n が観測されはじめる電圧 V_c に対して 5 倍程度の電圧 V を印加すると試料を流れる電流は次第に増え出す。このような領域で、パルスのくり返し周波数を 10c/s から、30c/s 程度に上げると、電流パルス波形は時間と共に I_n の部分が次第に増え出し、図 3・14 に示した 1, 2 のような波形になっていく。ここでパルスを切つてしばらくおくと、大体元の波形に戻るが再びパルスのくり返しを上げると、波形は 1, 2 のように変化する。しかし 3

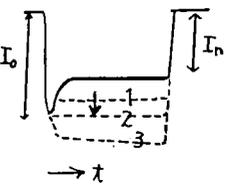


Fig. 3-14

の形にまでなると、再びもとの電流波形はみられなくなってしまう。その時の V—I 特性は図 3・13 B のようになりもはや非線形性はみられなくなる。このとき試料の 77°K における抵抗は、異状の生ずる前の 400Ω から 110Ω にまで下がったことがわかる。そこでこの試料の Hall 係数を測ってみた。図 3.12 の B の Hall 係数は、この試料に異状が生じた後に測定されたものである。この結果明らかに Hall 係数は低くなりキャリアの数は増えていることがわかる。この Hall 係数は 77°K より 60°C まで測定したものであるが、この測定

後に、再び冷却し、試料の V-I 特性を測定すると、電流波形には非線形部分が観測され、そのときの V-I 特性は図 3.13 C に示すようになった。明らかに試料の Hall 係数を測定するために 60°C まで暖める間に試料は焼鈍され、かなり元にもどったことがわかる。この V-I の測定後試料に非常に高い電圧をかけて特性を変化させる前に Hall 係数を測定した結果が図 3.12 C に示されている。その後、同じ試料について、高圧をかけて試料の特性をかえること、それを焼鈍すること、をくり返したところ、上述の現象がくりかえされることがわかった。ただし、試料の非線形電流は次第に観測されにくくなった。

3.3.3 非線形効果の異方性

Te では低電界での導電性が異方的であるということについては 3・2 で述べたが、高電界での

非線形特性においてもやはり異方性がみられる。

非線形特性の異方性をみるために試料は全て引上法によって得た結晶から切り出し、それらの電流を流す方向は X 軸、Y 軸、Z 軸に選んだ。

図 3.15a, b, c には 77°K において X 軸方向、Y 軸方向、Z 軸方向に電流を流したときにみられた V-I 特性の非線形性の例を示す。これらの写真の横軸には電圧、縦軸には電流が示されている。

3.3.2 でも述べたごとく、電圧—電流特性ははじめはオームの法則にしたがって正比例関係が成り立っているが高電界において電流—電圧特性に折れ曲りが生じる。これらは図 3.10 に示した I_n の電圧依存性をしめしている。臨界電界 E_c よりも大きい領域における I_0 は薄くてよく読みとれなくなっているが波形を観測すれば I_0 に相当する電流が流れていることが確認される。

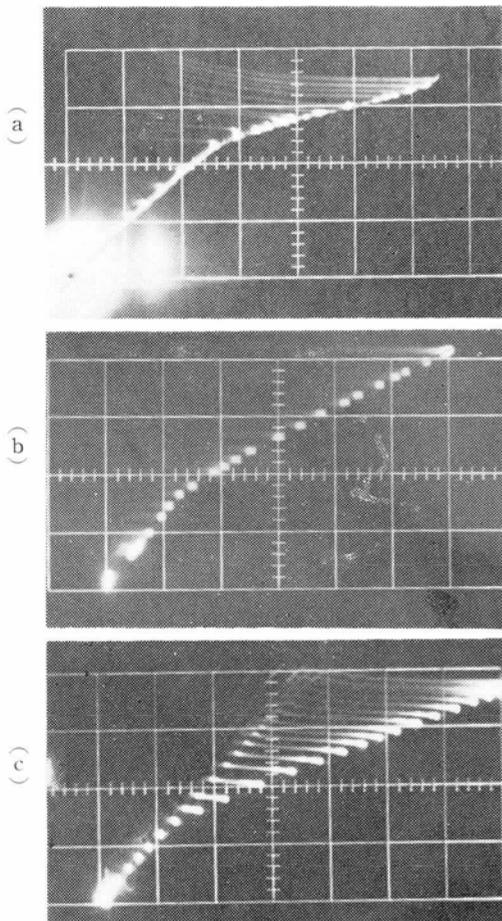


Fig. 3.15 V-I characteristics.

- (a) CX 104: vertical—0.3A/div.
horizontal—51V/div
- (b) CY 102: vertical—0.3A/div.
horizontal—34V/div.
- (c) CZ 101: vertical—0.38A/div.
horizontal—36V/div.

Table 3.2

	Mobility of holes (cm ² /V·sec)	Critical field (V/cm)	Drift velocity of holes (m/sec)	E_c
X-axis				
CX103	1430	150	2150	
CX104	2060	114	2350	
CX603	1670	104	1740	
Y-axis				
CY102	2560	54	1980	
CY105	2540	73	1850	
CY106	2200	73	1600	
CY107	1680	80	1340	
Z-axis				
CZ712	3160	76	2350	
cz101	5020	51	2550	

表 3.2 には結晶の X, Y, Z の各方向に電流を流したときに電流—電圧特性に折れまがりの生じ始める電界 E_c 、キャリアの移動度 μ 、 E_c の電界におけるキャリアのドリフト速度 μE_c を示した。また参考のために X, Y, Z 各結晶軸方向に走る弾性平面波の速度、および、各音波がその伝播方向に波の位相に応じた圧電分極電界が生ずるか否かについて検討した結果を表 3.3 に示す。こ

Table 3.3

Propagation direction	Wave mode	Phase velocity of sound(m/sec)	Coupling of sound
X-axis	Longitudinal	2410	Yes
	Transverse-1	2570	No
	Transverse-2	1040	No
Y-axis	Transverse	1470	Yes
	Quasi-longitudinal	2810	No
	Quasi-transverse	1850	No
Z-axis	Longitudinal	3590	No
	Transverse	2350	No
	Transverse	2350	No

の伝播方向の分極電界（縦方向分極電界ともいう）があるときには弾性平面波と電流が相互作用することになる。（第 4 章）

表 3.2 より明らかなように、X 軸方向で、非線

形導電現象のはじまるときのキャリアのドリフト速度は1590~2350m/sec になっている。このうち表 3・1 に示したように焼鈍をあまりおこなっていない試料では、 μE_c は比較的小さくなっている。

Y 軸方向では μE_c は1340~1850m/sec になっている。これは表 3・3 に示した、縦方向分極電界を伴い電流と相互作用する可能性のある横波の速度とかなりよく一致している。

Z 軸方向では μE_c は2350~2550m/sec になりこれは Z 軸方向に走る横波音波の速度とよく一致している。しかし、これは Y 軸方向の横波とは異なり、縦方向の分極電界は伴っていない。

上記の μE_c の値は同じ結晶方向でもかなりばらつき、音速からも少し異なっているが、その原因としては次のようなことがあげられる。

まず、Hall 移動度 μ_H が、ドリフト移動度 μ_d とよく一致しているかどうかという問題がある。Ge などの等方的な物質においても、 μ_H/μ_d は 1 に近い値にはなるが厳密には 1 に等しくない。特に Te のように異方性が強く、3・2 においてのべたように散乱機構にも異方性のあるような物質では、 μ_H/μ_d は 1 とはかなり異なる可能性がある。

第 2 には、 E_c の値は、普通 5% 近い誤差が生じ、折れ曲りが鋭くなく、徐々に折れ曲っているときには +10%、-15% 近い任意性があること。

第 3 には、加工の際に作られた表面附近の格子の乱れによって表面伝導がもたらされ、この表面伝導に寄与するキャリアの移動度が試料内のキャリアの移動度とことなるために、測定により得た Hall 移動度が音波と相互作用するキャリアの移動度と一致していないこと。X 軸方向の試料で、焼鈍処理が不十分なものでは、 μE_c の値が小さく出ていることは μ の小さい表面キャリアの存在を暗示している。

Te は、弾性的にも電氣的にも異方性の顕著な物質であるが、各方向において本節に示したように、音速と μE_c の値がかなりよく一致していることは、Te の非線形導電現象が Te 中の弾性波と密接な関連のもとに現われるものであることを、はっきりと示している。

3・3・4 非線形効果の温度依存性

導電率の非線形が $\mu E_c = v_s$ なる関係が満たされる電界で生ずるとすると、 v_s は温度によってほとんど変化しないので、 μ が温度により大きく変化するのに対応して E_c も変るはずである。図

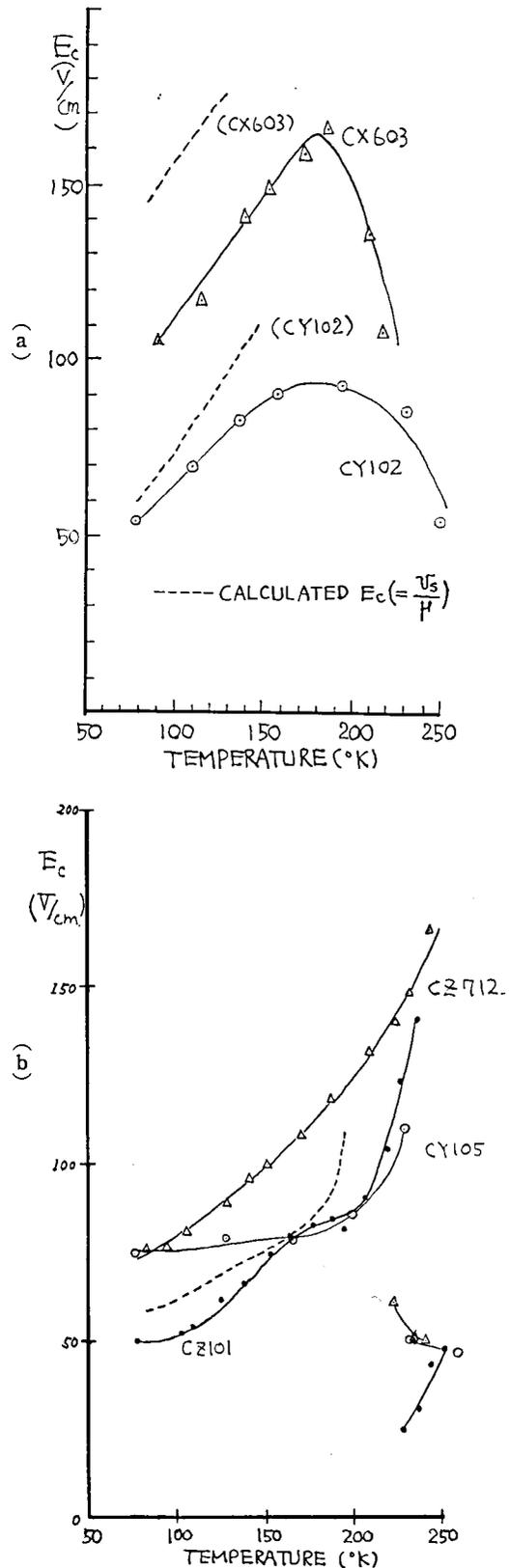


Fig. 3.16 Two types of temperature dependence of E_c : (a), (b).

3.16 (a) (b) は E_c の温度依存性を示している。150°K 以下では $\mu E_c \cong \text{const}$ の関係はかなりよく満される。図の点線は、 $\mu E_c = v_s$ の関係をつかい μ の値から予想される E_c の温度依存性を示しているが、実験とかなりよく一致している。しかし、150°K をこえると、 E_c が急に低下しはじめる場合 (a) と E_c は温度と共に増えるがそれより低電界側に別の折れ曲りがみられる場合 (b) の

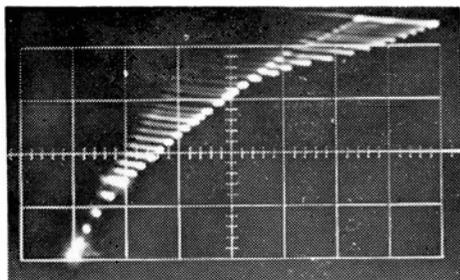


Fig. 3-17 Double kinks at 225°K. Sample CZ 101, vertical—0.38A/div., horizontal—37V/div.

二種の温度依存性が現われる。図 3.17 にはこの 2 つの折れ曲りのみられる例を示した。このような μ の電界依存性に異状のみられる領域は 3.2 にのべたことから明らかなように、正孔以外に電子も励起されはじまる温度領域に相当している。2 つの折れのみられるような場合、2 番目の E_c (E_{c2}) は低温領域の延長上にあるので正孔の関与するものであると考えられ、はじめの E_c (E_{c1}) は電子の μ が正孔の μ の 2 倍程度と考えられるので電子の関与するものと考えられる。また図 3.16 (a) の場合にも E_c はこの領域で低下する。

V-I 特性の折れ曲りが一つあるか二つあるかについて、他の特性との関連を示したのが表 3-4 である。

Table 3.4

Sample	Kink	σ^*	μ^*	n_0^*	σ_{HR}
cx601	Single	0.026	600	2.7	0.05
cx603	Single	0.087	1670	3.3	0.15
cx103	Single	0.160	1430	6.9	0.2
cx104	Double	0.293	2040	8.9	0.35
cy102	Single	0.048	2560	1.4	0.06
cy105	Double	0.264	2540	6.5	
cy106	Single	0.059	2200	2.0	
cz713	Double	0.216	3160	3.5	0.30
cz101	Double	0.144	5020	1.8	0.15

* at 77°K. σ in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, μ in $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$, n_0 in 10^{14}cm^{-3} . σ_{HR} : conductivity at Hall reversal temperature

X, Y の両軸方向と Z 軸方向とでは導電性はかなり異っているので、まず X 軸, Y 軸方向について検討すると、V-I 特性の折れまがりの数と、

結晶軸方向の間には相関がないことがわかる。また μ も相関はない、しかし、 n_0 とは関係がありそうで、 $n_0 \lesssim 6.9 \times 10^{14}$ では折れは 1 つ、 $n_0 \gtrsim 6.5 \times 10^{14}$ では折れが 2 つ現われている。一方、Z 軸方向について調べると、2 つの試料について n_0 の大きさには関係なく折れは 2 つになっている。このことは Z 軸の導電性が X, Y のそれとは異なるためだとも考えられなくはないが、試料全体にわたって折れの数と相関のあるパラメータとしては不純物領域における導電率があげられる。すなわち $\sigma \lesssim 0.16 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ では折れは一つ $\sigma \gtrsim 0.15 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ では折れが 2 つになっていることがわかる。なお、問題にしている現象は 200°K 附近の非線形形であるので Hall 反転のところで導電率と関係づけると $\sigma \lesssim 0.2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ のとき折れは 1 つ、 $\sigma \gtrsim 0.15 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ のとき折れは 2 つになるということがいえる。

200°K 附近になると更に次のような現象が現われる。まず、3.4 で詳述するように導電率が時間と共に振動的に変化する。(このような振動的変化は、200°K で顕著に観測されることが本研究で明らかにするが、77°K でもみられることが Quentin により報告されている²⁸⁾。)

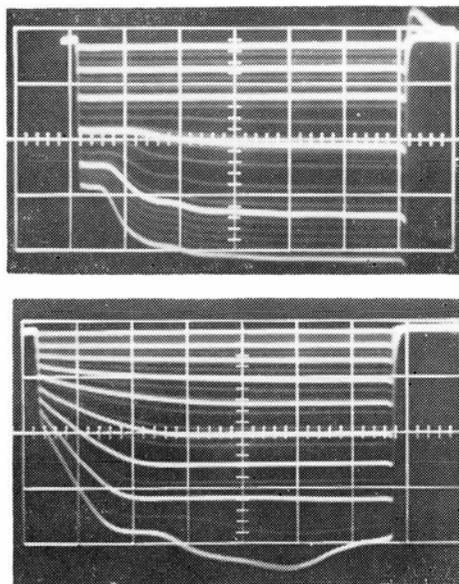


Fig. 3-18 Temperature dependence of voltage wave forms when constant current pulses were applied. Sample CZ 101, horizontal 2 $\mu\text{sec}/\text{div}$., upper at 77°K, lower at 180°K.

次に導電率の時間的変化も 77°K 附近とは異なる。図 3.18 は定電流パルスを通したときの試料の電圧波形を示す。上は 77°K の波形、下は 180°K

の波形である。上の場合、波形がひずみはじめる
ところで折れが生じ、下の場合は、波形が湾曲し
はじめるところではじめの折れが生じ、波形に山
がのるあたりから第2の折れが生じる。

230°~240° 以上では導電率の非線形性はみら
れなくなる。

3.3.5 Hall 効果の測定

Te に高電圧パルスが印加され導電率の非線形
性が生じているときに、Hall 係数がどのよう
になっているかは、非線形導電現象を説明する上
で、重要な資料になると考えられる。

図 3.19 (a)~(g) は Z 軸方向に電流を流す試

電圧パルスの波高値があまり高くなく試料の導電
性は Ohm 則にしたがっている領域にあるときの
Hall 電圧である。(b) は電圧が高くなって非線
形伝導がはじまりかける電圧 V_c における Hall
電圧である。ここではパルス印加後 $7 \mu\text{sec}$ 後あ
たりから Hall 電圧が減少しはじめる。図 3.20 に
は、(a), (b)……各波形から読み取った Hall 電
圧と電極のところにかかる電圧との関係を示して
いる。非線形導電が生じると Hall 電圧波形は時
間と共に変化するので、パルス印加後、 $0.5 \mu\text{sec}$ 、
 $2 \mu\text{sec}$ 、 $4 \mu\text{sec}$ 、 $10 \mu\text{sec}$ 後の値をそれぞれ○、△、
●、□で示してある。図中の④ ⑤ … ⑧ は図 3.19

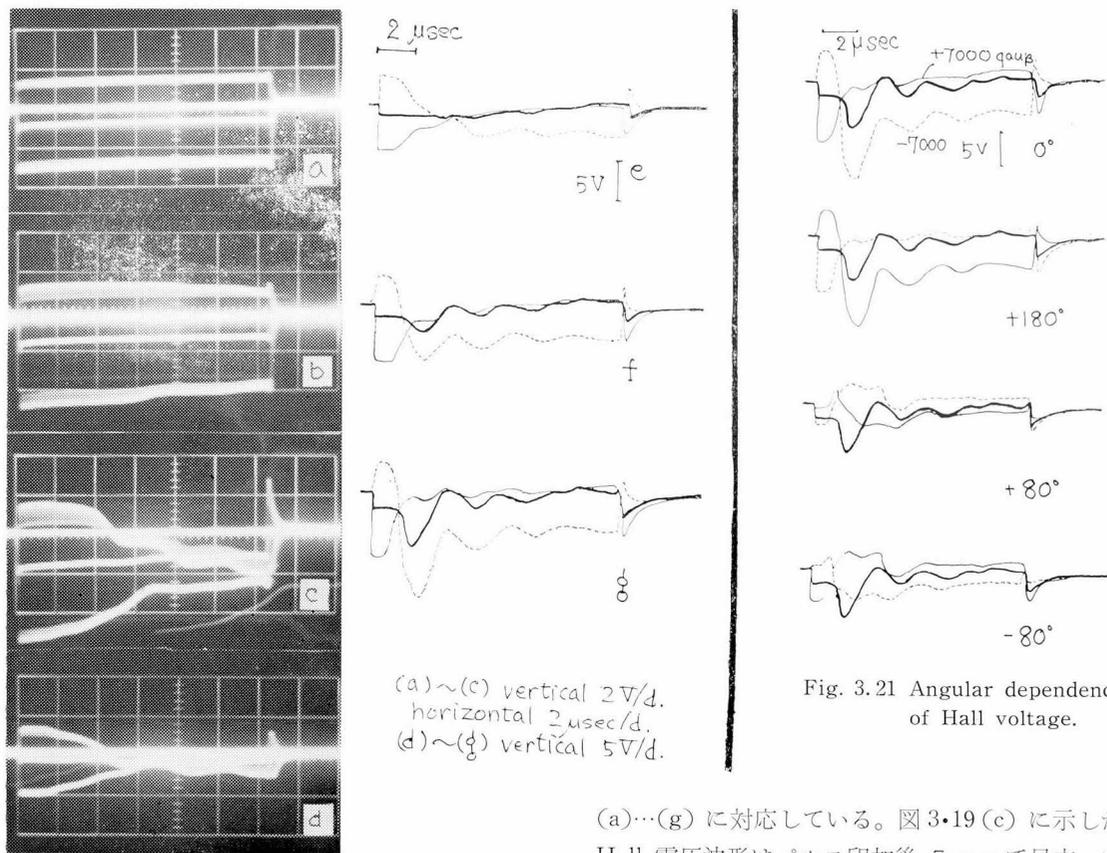


Fig. 3.21 Angular dependence of Hall voltage.

Fig. 3.19 Wave forms of Hall voltage. Middle trace—no magnetic field.

料 CZ 101 について、Hall 電圧の測定結果を示
している。この試料では Hall 効果測定用の金電
極は接地側の電極より 1.5mm はなれた X 面上
につけ、磁界は Y 軸方向にかけた。測定は 77°K
で行った。図 3.19 (a) に示す三本の波形のうち、
真中の波形が磁界がかからないときにみられる
Hall 端子間の不平衡電圧波形である。これに 7000
gauss の磁界をかけると波形は上の波形になり、
磁界方向を逆転すると下の波形になる。(a) は、

(a)~(g) に対応している。図 3.19 (c) に示した
Hall 電圧波形はパルス印加後 $7 \mu\text{sec}$ で目立って
減少することを示し、磁界の反転に対して波形は
対称ではなくなる。図 3.20 には、Hall 電圧の値
が磁界反転に対して対称でないときには両者の平
均をとって表示することはせず、2つの値をその
まま記した。(d)になると、磁界方向によっては
Hall 電圧は時間と共に変化しやがて反転する。
(e)以後は写真で示すと不明瞭になるので、磁界
のかかっていないときの不平衡電圧の波形を実線
で、磁界がかかったときの波形をそれぞれ細実線
および点線で示してある。(e)では一方の磁界を
かけているとき Hall 電圧は時間と共に符号が変

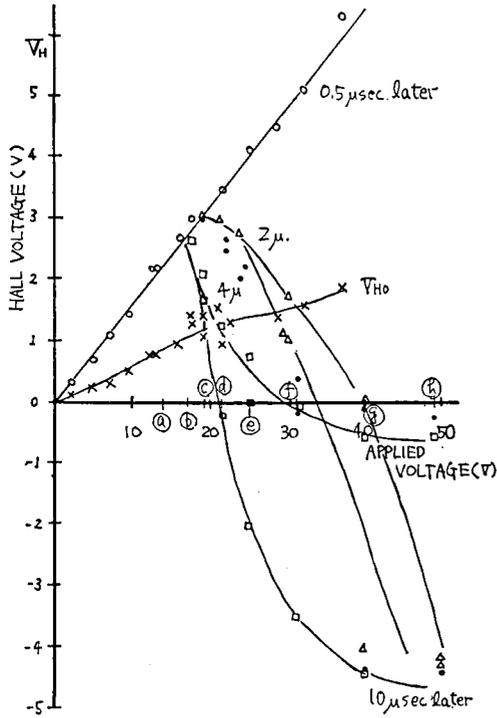


Fig. 3-20 Applied field dependence of Hall voltage.

るが、逆方向の磁界に対しては時間と共に零に近づく。この間注目すべきことは電圧パルス印加直後から 0.5 μsec の間の導電率がオーム則にしたがうところでは Hall 電圧は印加されるパルスの

電圧と共に比例的に増大していることである。このことは印加される電圧が更に大きくなって非線形性が更に顕著になってくる領域においても成り立っている。

上述のような Hall 電圧の測定が試料の本質的な性質であることを確かめる一つの手段として、

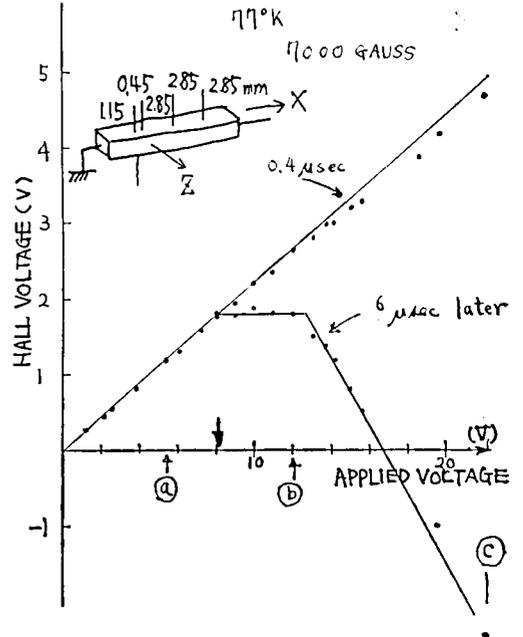


Fig. 3-22 Applied field dependence of Hall voltage.

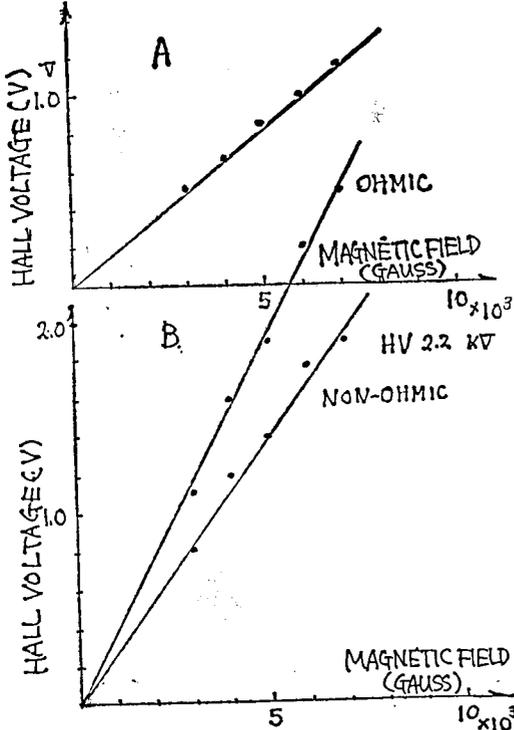
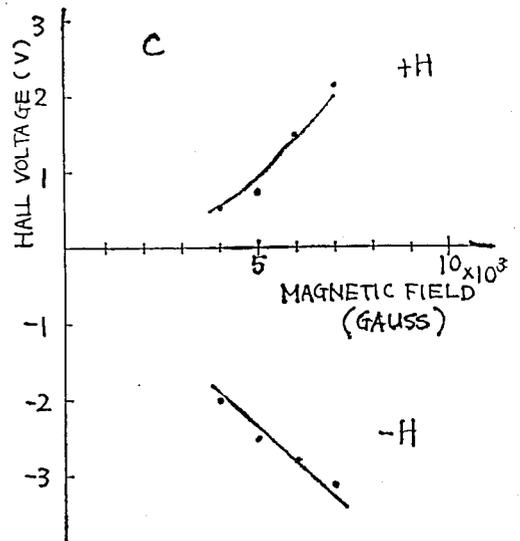


Fig. 3-23 Magnetic field dependence of Hall voltage.



磁界内での試料の回転を行って測定した結果を図3・21に示す。これらは、図3・19の(g)の状態にある試料を $+80^\circ$ (A) -80° (B) $+180^\circ$ (C)変化させた状態で Hall 電圧の測定を行ったものである。明らかに、試料を 180° 回転させるとき、磁界の向きを反転させればほぼ同じ電圧が観測され、試料を 80° 回転させると Hall 電圧は非常に小さくなる。

図3・22は試料CX104について上記の試料と同様の測定を行なった結果を示している。ただしこの図中の①②③は、図3・23の Hall 電圧の磁界強度依存性を示す図(A)(B)(C)に対応している。この試料では Hall 電圧は、磁界の反転に対してかなり対称的である。(a)は Ohm 則が成り立つ低電圧パルス印加直後の Hall 電圧の磁界強度依存性、(b)はパルスの電圧が高くなり非線形導電の生ずる領域で、はじめの Ohm 性領域およびそれについて現われる定常的な非線形導電領域においてみられる Hall 電圧の磁界強度依存性、また(c)は、非線形導電現象が顕著に現われるところでの Hall 効果の磁界強度依存性を示す。このときの Hall 電圧はパルス印加直後にみられる Ohm 性の領域における Hall 電圧とは符号が逆になっている。この場合図より明らかごとく、Hall 電圧は磁界の方向の反転に対して非対称であるばかりでなく磁界の強さと比例関係にはない。

以上の結果は、 77°K における Te の非線形導電現象の生じている時の Hall 電圧が高電界において反転することを示しており、上記、CZ101, CX104, のほかCY105においても確かめられている。例外として試料CX103では図3・24に示したように、非線形性が著るしくなるにつれて Hall 電圧は減少するが、反転してはいない。

以上のデータから Te 非線形導電現象の生じて

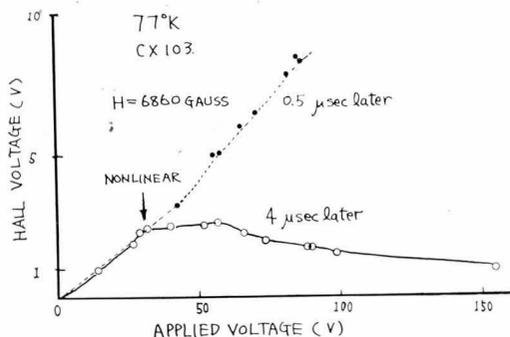


Fig. 3.24 Applied voltage dependence of Hall voltage

いるときの Hall 効果には次のような異状な点が指摘できる。

1°) 非線形性が著るしくなると、Hall 電圧は減少し、その極性が反転するに至る。

2°) 非線形導電が著るしいときの Hall 電圧は磁界の反転に対して、必ずしも対称とならない。

3°) また Hall 電圧は、磁界強度とは比例関係にはなくなる。

3.3.6 非線形導電現象の成長時間

Te に高電界パルスを印加するとき、印加直後から $0.5 \sim 1 \mu\text{sec}$ の間に Ohm 則に従う電流がながれ、やがて時間と共に変化して、非線形導電状態へ変化する。このように、非線形導電状態がパルス印加直後にすぐに現われないのは、その形成に時間がかかるためとみられる。一般に電子の衝突緩和時間は 10^{-12}sec 程度であるので電子だけでこのような非線形導電状態を形成するとすればその成長時間はもっと短くなる。

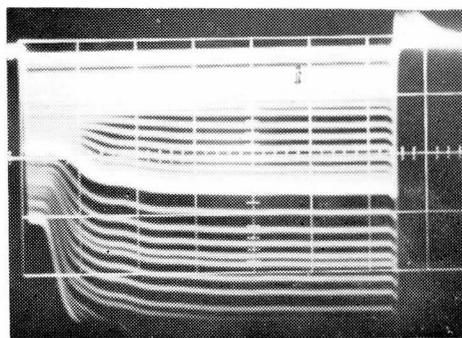


Fig. 3.25 Applied voltage dependence of build up time of nonlinear. (CZ 101) $2 \mu \text{ sec/div.}$

この非線形導電状態の形成時間は一つの試料においても印加される電界の大きさによっても異なる。図3・25は電圧が大きくなるに従って形成時間が短くなることを示している(定電流パルス使用)。図3・26は試料ZZ421の非線形導電の形成時間を電圧の函数として示している。

この形成時間は試料によっても異なり、試料の寸法(特に長さ)導電率、温度、などに複雑に依存しているために簡単な結論は引出せないが、試料が短くなるほど、形成時間が短くなる傾向にあることは指摘できる。また温度によって変化する一例は図3.18に示した。

3.3.4 電位分布

77°K で非線形導電現象が生じているときの試料内の電位分布を調べることは、電極部が非線形現象の原因を作っていないか、試料内のどの部分

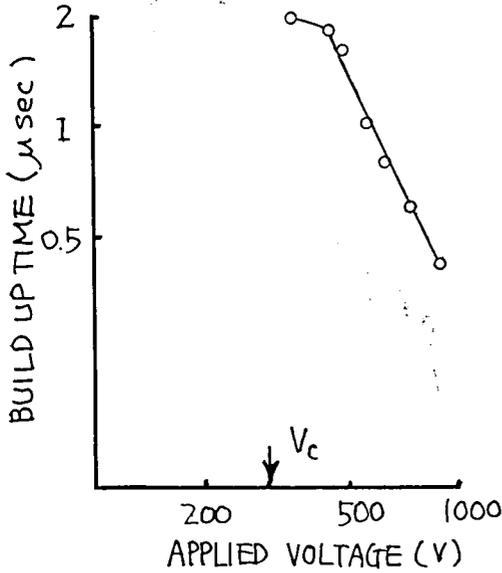


Fig. 3-26

で非線形が生じているのかを検討する資料として重要である。

図3-27は試料内の電位分布を示している。これによれば、非線形導電現象が生じたとしても、試料内の電位分布はほぼ一様であり、それは結晶

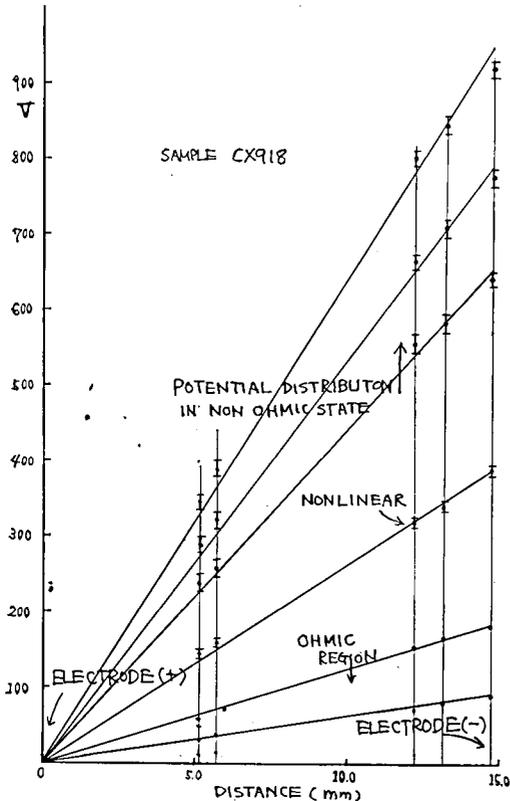


Fig. 3-27 Potential distribution in the sample at 77°K.

軸のいかにかわらず成り立つ。この事実は非線形導電現象が電極付近の表面効果ではなく結晶自体の性質の変化によって現われるものであることを示している。

3・4 高電界におけるテルルの電氣的性質——導電率の振動的変化——

Te では 200°K 附近で高電圧パルスをかけると導電率が時間と共に振動的に変化するようになる。本節では振動的に導電性が変化しているときの試料内の電位分布の測定を行ない、振動現象が試料端での接触、測定回路の影響などによって生ずるのではなく、Te 自体の性質に基くものであることを明らかにし、同時にこの現象に関する実験的検討を行なう。

3・4・1 測定法

試料内の電位分布を知るために、Te の試料には 9 本の金線電極をほぼ等間隔につけ、(図3-28)各電極における電位波形、および電極間の電位差波形を調べた。これら波形の観測にはシンクロスコープを使ったが電位差波形を観測するには差動増巾器を併用した。

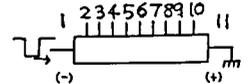


Fig. 3-28 Position of probes.

測定は主として 200°K 程度の温度領域で行なった。この領域では Te の試料の抵抗は小さくなるのでパルス発生器に過負荷をかけないようにするために試料に直列に 300~1000Ω の炭素被膜抵抗をつないだ。試料に直列に高抵抗が繋がれたとき、試料に流れる電流は大きな変化を示さなくなり、導電性の変化に伴って試料にかかる電圧が変化する。なお試料に直列につなぐ抵抗の値を変化させても導電性の振動的変化の仕方に本質的な差はみとめられなかった。

振動的変化の様子は磁界によって変化する。

3・4・2 電位分布

導電率が振動的に変化するとき電極など界面の性質に基くものかバルクの性質に基くものかを知る必要がある。また、導電性の異状が試料自体に起因するものであるとしても試料の内部でどのようなことが生じているのか知れるならばその現象を追求していく上で非常に都合がよい。このためには電位分布の測定を行うのがよい。

測定につかった試料で主としてその結果をここ

に記述するものは、表 3・1 に CX 918 としてその低電界における特性が記載されているもので、その X, Y, Z, 方向の寸法はそれぞれ、14.75, 1.80, 3.20mm となっている。電流は X 軸に沿って流し、金電極は Y 面につけた。3・3・4 にのべたように、Te には 200°K あたりで V-I 特性の折れ曲りが 1 つ観測出来るものと 2 つ観測できるものがあるが、この試料は前者に相当する。

この試料のほか、折れ曲りが 2 つある試料 CX 110 についても測定した。また、Y 軸方向の試料その他の試料においても Hall 端子に現われる波形などを随時検討して同様の現象を確かめている。

3・3・5 にも述べたごとく、77°K においては E_c よりも低電界側、 E_c よりも高電界側のオーム則にしたがう部分、非線形導電の部分の各部分で試料内の電界分布はほぼ一ようになり電界のかたよりはみられない。図 3・27 は CX 918 内での 77°K における電位分布を示している。図より明らかなごとく、低電界ではもちろん非線形導電ははじまってからも試料の内部の電界は一様である。このことはまた、試料が均質であることを示している。

CX918 にはまた、図 3.28 に示すように等間かくに 9 本の金電極をつけた。これら電極は、接地端子を 11 とて、順に、10・9・8…1 までの番号をつけた。

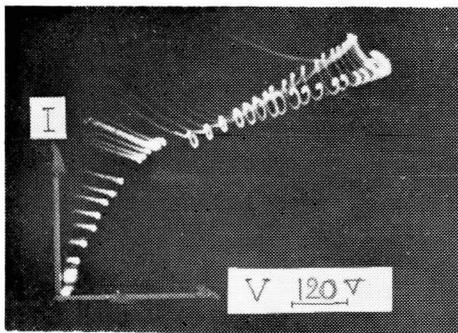


Fig. 3.29 V-I characteristics at 214°K.

図 3・29 は、214°K においてみられた CX 918 の電流電圧特性を示している。このとき試料の抵抗は 170Ω で、試料には 300Ω の炭素被膜抵抗が直列につながれてあり、この測定ではパルスのくり返しは 0.5 c/s とし、パルス幅は $10\mu\text{sec}$ 、パルス極性は負としている。図より明かなように、電流電圧特性にはっきりとした折れ曲りがみられるよりも低い電界において、すでにオーム則から

徐々にずれはじめていることがわかる。また折れより高電界側ではうずをまいたようになり導電率が時間と共に振動的に変化していることが示されている。

試料にかかる電界がふえ振動的变化が生じはじめると共に、試料内の電位分布は変化する。この様子が図 3・30 に示されている。

まず図 3・30 a は、試料に 80V の電界がかかったときの電位分布を示している。図 3・19 に示されているようにこの領域ではまだオーム則が成り立っている。このとき観測されるパルス波形も図示のように定電圧パルスで等間かくに並んでいる。

ところが図 (b) に示したように、~~80~~¹⁴⁰ V のパルスがかかると、1 端子に近い側に高電界がかかりはじめる。図 3・29 との対比から、この電界付近では導電率はオーム則より徐々にはずれ出す、電流電圧特性にはまだはっきりとした折れ曲りはみられない。また波形にはまた振動成分はほとんどみとめられない。

図 3・30 c に示した波形は折れ曲りが生じた直後に観測されるものである。ここでは、1 の端子側にかかる電界はいよいよ大きくなり、それと共に、波形には軽く振動成分がのりはじめる。しかしこの振動成分は途中で消えている。

図 3・30 e では振動成分は、全ての端子で観測されることになる。しかもここで注目値することは高電位の部分が負極より正極にひろがりつつ伝播していることである。電界がかかるとすぐに負極側に高電界の部分が現われそれが約 $10\mu\text{sec}$ 後に正極側に達している。これから平均的な高電界層の伝わる速度を求めると 1400m/sec 程度になっている。なおこの図で、正極側の 2 つの波形が途中で交っているがこれは、振動波形が常に安定なものではなく時々変化することがあることを示している。しかし、普通はかなり再現性のよい波形が得られる。

図 3・30 f は全ての端子で観測された波形に振動成分がよくのっていることを示している。また正極側の端子でみられる電位の山は 2 つ連続してあらわれこの振動はかなり持続性のあるものであることがわかる。この条件のもとでは高電界領域が負極から正極に伝わるのに $6.4\mu\text{sec}$ かかり平均的な伝播速度を求めると 2200m/sec になる。第 2 の電位の山は第 1 の山に約 $7\mu\text{sec}$ 遅れて現われる。

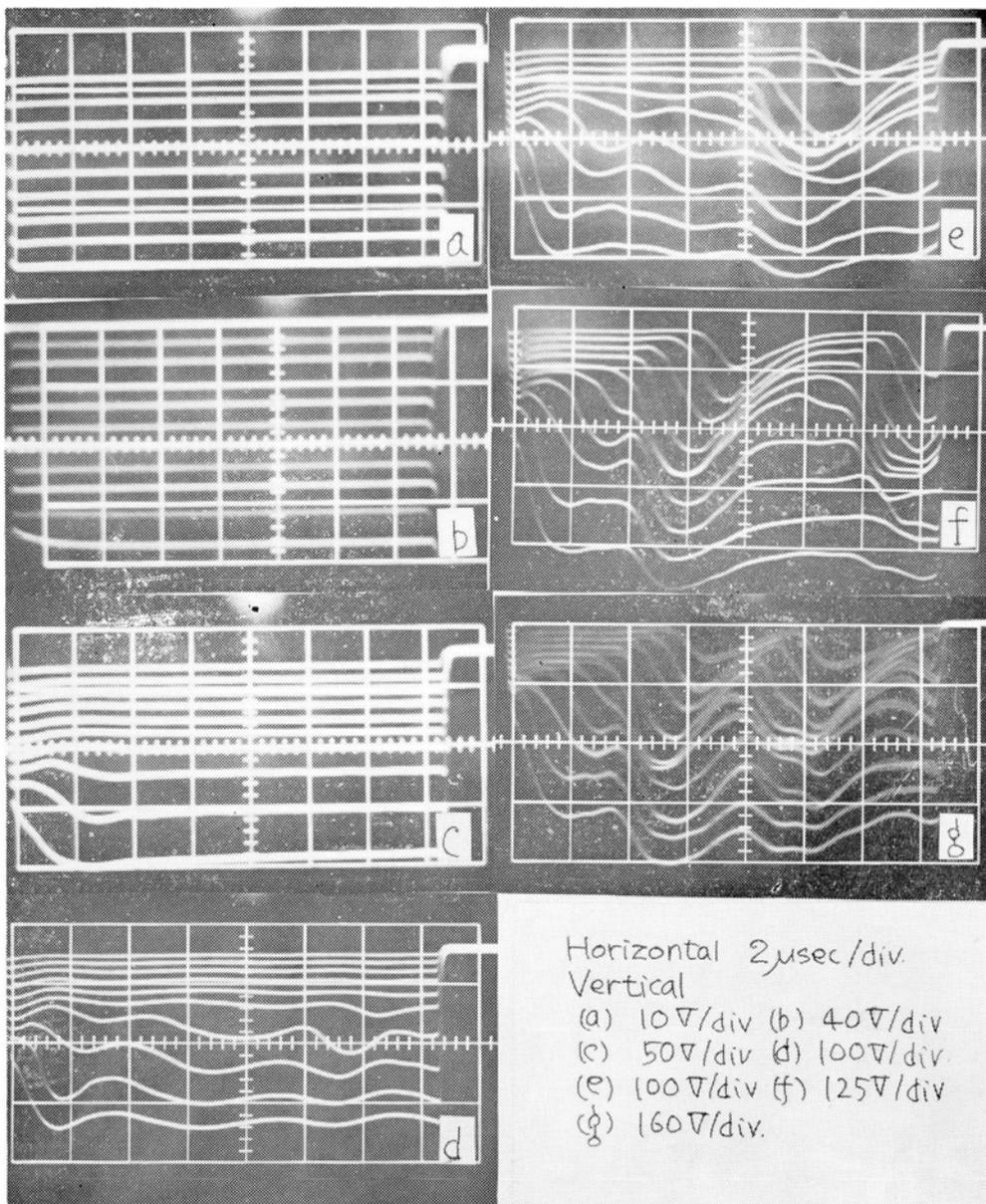


Fig. 3-30 Potential distribution in Te.

図 3-30 g は更に高電界を印加したときにみられる波形である。このときには第 3 の山までみえはじめる。高電界部分がはじめに正極側に現われるのはパルス印加後約 $5.4 \mu\text{sec}$ 後である。その後、約 $4.4 \mu\text{sec}$ 後に第 2 の山が続く。ただしこれらの山は正極側の端子でははっきりと認められるが、負極側では後続の電位の山は見わけにくくなる。

図 3-31 にはパルスの幅をひろげて、電位振動が持続性のあるものであることを示している。

なお、図示の波形は端子 10 においてみられるものである。

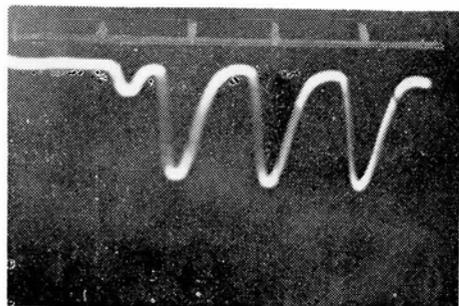


Fig. 3-31 Continuous oscillation in potential detected at probe 10 (c. f. Fig. 3.28). $5 \mu\text{sec/div.}$

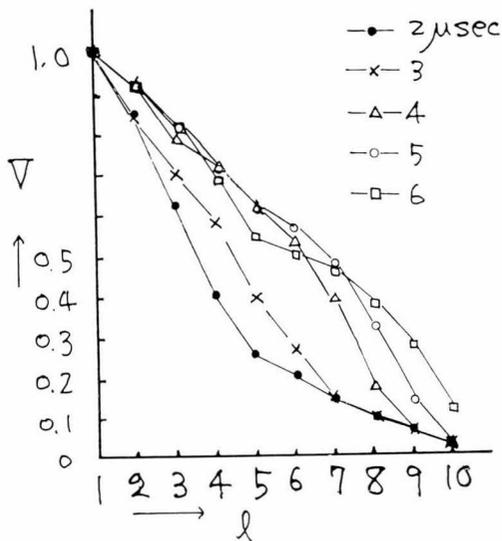


Fig. 3-32 Potential distribution in the sample.

図3-32には図3-30 g の測定より試料内の相対的な電位分布が時間と共に変化する様子を電極1における電圧を1.0として示している。まず、電界が印加された瞬間には試料内の電位分布は一

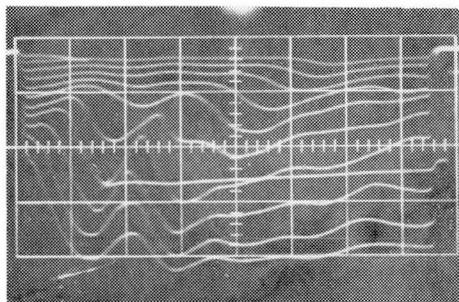


Fig. 3-33 Potential distribution. Horizontal — 2 μ sec/div. vertical—200V/div..

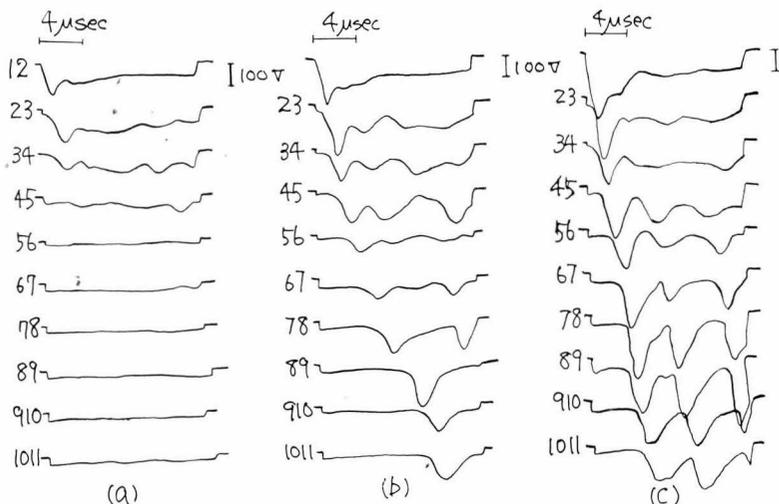


Fig. 3-34 Potential difference. 1, 2, ..., 11 are correspond to probes of Fig. 3.28.

様であるが2 μ sec 後には電極1-5の間には高電界がかかるが、電極6-11の間は低電界のみである。さらに3 μ sec 後には、高電界のかかる部分は電極1-7の間にまでひろがる。しかしこのとき電極1-4の間にかかる電界は電極4-7の間にかかる電界に比してやや小さい。4 μ sec 後には電極6-8の間には高電界がかかるが、電極1-6の間にかかる電界はやや低く、電極9-11の間にはまだ電界印加直後の電圧しかかかっていない。それが5 μ sec 後には最も電界の大きい部分は電極7-9の間にうつる。そして6 μ sec 後には電極10の電位が高くなる。以上のことから高電界の部分が時間と共に負極から正極に移動し、その高電界の部分のひろがり約3 mm (隣接電極間の距離は1.48 mm) 程度であることがわかる。

図3-33は試料の電極1と11とをいれかえてパルスを逆方向から加えたときにみられる試料内の電位分布を示している。この図は、図3-30 e に対応する電圧パルス

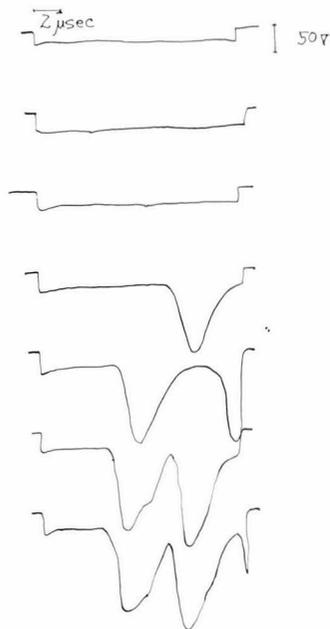


Fig. 3-35 Wave forms detected at the probe of 10. (Fig. 3-28).

スが印加されたときに観測されたものである。両者を対比したとき、互いに少し異った波形にはなっているが、振動が生じていることなど本質的な点では相違はみられない。

以上のような各点における電圧と共に各電極間における電位差も試料内部の電界分布をよく表わす。試料内部の電界をE(x,t)としたとき、端子iとi+1間の電位差 $V_{i,i+1}(t)$ は l_i を接地端子よりの距離とし

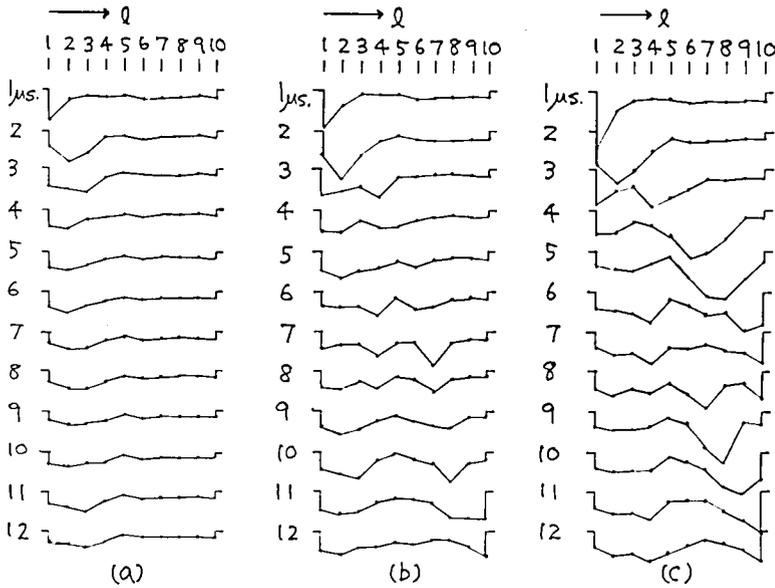


Fig. 3.36 Change of field distribution in the sample with time. The voltage appeared between neighboring probes is plotted. (a), (b) and (c) correspond to (a), (b) and (c) of Fig. 3.34

て与えられる。図3.34 a, b, c にはそれぞれ図3.32のCより少し低い電圧パルスを印加したときにみられる各隣接電極間の電位差、および図3.30の e および g においてみられる各隣接電極間の電位差 $V_{i, i+1}$ を示している。

図3.35は電極10-11間における波形が印加するパルスの高さが高くなると共に変化する様子を示している。(印加するパルスの高さは上から順に高くなっている。)

図3.36 a, b, cはそれぞれ図3.34 a, b, cをもとに、各時間においてとなり合った金線電極間に現われる

電位差を示している。これらは各時間における試料内の電界をかなりよく反映してはいるが、隣接端子間においても電界はかなり大きく変化しているために、試料内の電界分布を忠実に表わしているとはいえない。すなわち、図3.36は $t=t_0$ における試料内の電界を $E_0(x)$ で表わしたとき、 $V_{Di} = -\int_{l_i}^{l_{i+1}} E_0(x) dx$ を示すものであり、 $E_0(x)$ が、 l_i-l_{i+1} 間で均一なときに、かなりよく $E_0(x)$ を反映できるが、 $E_0(x)$ が l_i-l_{i+1} 間で大きく変化するときには、 V_{Di} は $E_0(x)$ を示しているとはいえない。ここで取扱う試料の場合は $E_0(x)$ は l_i-l_{i+1} 間でもかなり大きく変化していると考えられるが、多くの時間において得られた V_{Di} を比較してながめることにより、全体的な電界の変化の様子をよく、知ることができる。

図3.34の波形は次のように考えるとかなりよく説明できる。いま試料内を速度 v で、非常に狭い高電界領域が走ったとすると、隣接電極間の距離を $l_{i, i+1}$ として、パルス波形には、図3.37(a)のように、 l_p/v の間だけ電位差が大きく観測されることになる。一方高電界領域が巾 l の間ぐらひろければ、図3.37(b) のようになりまみをおびた実際の波形に近いものは図3.37(c)のように考えればよい、すなわち、図3.36は試料内を高電界領域が走っていると考えればよい。したがって、 $V_{i, i+1}$ は次のように近似できる。

て、

$$V_{i, i+1}(t) = -\int_{l_i}^{l_{i+1}} E(x, t) dx$$

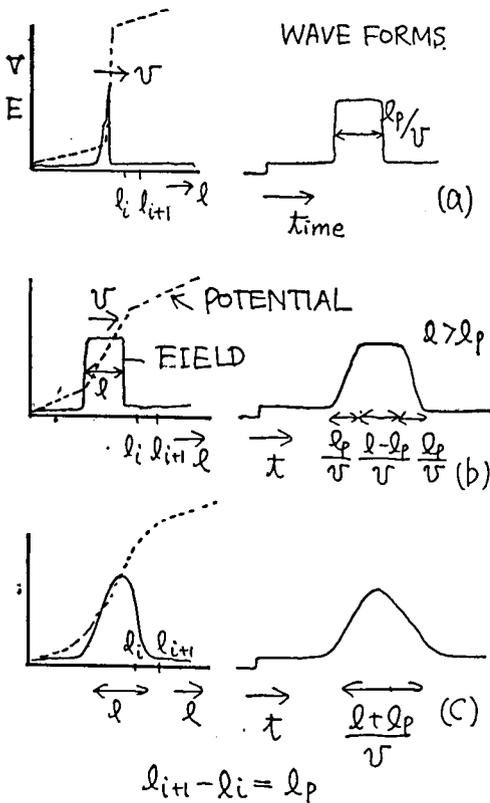


Fig. 3.37

$$V_{i, i+1}(x, t) = - \int_{l_i}^{l_{i+1}} E(x-vt) dx$$

ただし実際には、 E の函数形自体 x 、および t と共に変化し、また v も x, n によってかわると考えられる。以上を要約すると次のようなことがいえる。

- 1°) 低電圧では試料内の電界分布は一様で時間的にも変動しない。
- 2°) パルスの電圧が高くなるにつれて負極側には相対的に大きな電界がかかる。しかし、電流電圧特性にはっきりと折れ曲りが生ずる電圧 V_c より低電圧においては電界分布の時間的変動はない。
- 3°) 印加するパルスの電圧が V_c より大きくなると、導電率は時間と共に変化するようになる。しかしそのような変化は電極1の近くでははっきりとわかるが、電極1より遠ざかるにつれて、現われにくくなる。
- 4°) 電位が時間的に変化して高くなったり低くなったりする現象があらわれるのは電極1から遠ざかるにつれて、少しずつ遅くなる。このことは高電界領域が、電極1から11の方へ伝わっていることを示している。この際印加されるパルスの電圧が十分高くなければ、高電界領域は途中で消失してしまう。
- 5°) 印加されるパルスの電圧が十分高くなると高電界領域は試料の接地側まで到達する。すなわち高電界領域が負極より正極へ走りきるようになる。
- 6°) 一度高電界領域が走ったあと、再び高電界領域が走るようになるが、その出発点は必ずしも負電極端ではなく、試料の途中から、走り始めることもある。十分高電界になると、電極1-2の間の電位差は高くなったままほぼ一定となり時間的にはあまり変化しなくなる。しかし、接地端子近くではほぼ一定周期で非常に電界の高い領域が移動することになる。
- 7°) 第一番目の高電界領域が電極1から電極2まで走るに要する時間は、パルスの印加電圧が高くなると、速くなる傾向にあり、1400m/s から2200m/s 程度と変わり、これは Te 中を X 軸方向に走る平面弾性波のうち、縦方向の圧電分極を伴う縦波音波の音速、2300m/sにかなり近い。

8°) 第1番の高電界領域につづいて第2の高電界領域の現われるまでの時間は5.4~4.4 μ sec程度で、印加されるパルスの電界が大きくなるほど短くなる傾向にある。

9°) 高電界領域はかなり巾がひろく、電圧とか試料内の位置によって異なるが3~4mmのひろがりをもっていると考えられる。

以上は電流電圧特性の折れまがり一つである試料 $CX 918$ について観測された結果である

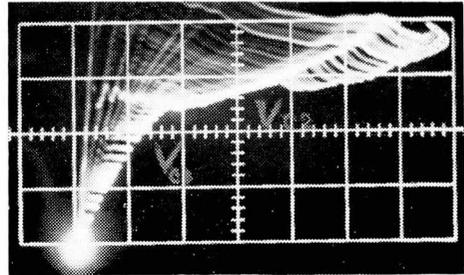


Fig. 3-38 V-I curve in Te ($CX 110$) at $213^\circ K$. Horizontal—173V/div., vertical—0.77 A/div..

が、図3-38に示すように電流電圧特性に2つの折れまがりが見られる試料 $CX 110^*$ においては、

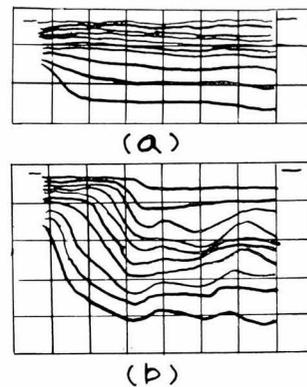


Fig. 3-39 Potential distribution in Te ($CX110$). Horizontal—2 μ sec/div., vertical—200V/cm (a), 314V/cm (b).

電位分布は図3-39 (a) (b) のように変化する。すなわち、電流電圧特性にはじめて、折れ曲りが現われる電圧を V_{c1} 、2番目の折れ曲りが現われる電圧を V_{c2} としたとき、

- 1°) V_{c1} より低電圧においても電流電圧特性は徐々にオーム則からずれ出す。この領域では、負電極側に、高電界のかかる部分が出来ることが電位波形は時間と共にほとんど変らない。

脚註* この試料の長さ方向は X 軸から、 Z 軸の方向に、 10.45° 傾いている。

- 2°) V_{e1} より高電圧で V_{e2} より低電圧のときには、電位波形が時間と共に変わり次第に高電界領域が接地電極へ伝わりひろがっていく。
- 3°) V_{e2} より高電圧になると、試料内の電位の時間的変化は更に大きくなり、高電界領域は接地電極にまで到達するようになる。
- 4°) この場合にも高電界領域は負極より正極へ向けて走っている。
- 5°) 試料の長さは 12.4 mm であるが、高電界領域は 10 μ sec から、4.4 μ sec で試料を走りきる。
- 6°) しかし、第 1 番目の高電界領域が走り切ったあと、第 2 番目以下の高電界領域の走る様子は明瞭ではなく、特に電極 10 における電位は、第 1 番目の高電界が到達したあと、高くなったままほぼ一定になってしまう。(図 3.39 b)

以上 2 つの試料について試料内部の電位の形には違いはあるが、高電界領域が負極から正極へ走ること、電圧の高さが十分でないときには高電界領域は途中で減衰するが、電圧が十分高くなると高電界領域は試料内を負極より正極へと走り切りしかも高電界領域の電界強度は走るにつれて大きくなっていること、走行速度はほぼ音速に一致し、電圧が高くなると少しづつ速くなっていること、最初の高電界領域が走り去ったあとは次の高電界領域が走り始めるが、その出発は必ずしも試料の負極端ではないこと、試料に直列につなぐ抵抗値を大きくし、特に定電流パルスのようにもこのような導電率の時間的場所的変化はみとめられること、などの諸点を指摘できる。

3.4.3 導電率の振動的変化に対する磁界の影響、

200°K 附近においてみられる Te の導電率の不安定性は磁界によって顕著に変化する。この変化は定量的に記述することはむづかしいので本節では変化の様子を示す波形を示しておく。

印加した磁界の方向はキャリアのドリフトする方向に垂直で強さは 7000 ガウス程度である。磁界による変化は磁界強度が大きくなるにつれ連続的に次第に顕著になる。

図 3.40 には試料 CX 110 において、204°K でみられた、導電率の不安定性の磁界依存性を示している。この波形を観測した電極は試料の接地端より 1.0mm のところにつけられてあり電流は X 軸方向に流し、磁界は Y 軸方向にかけ、電極は面上につけられている。写真に示された三つの波形のうち真中のものが磁界が零のとき、上、下の波

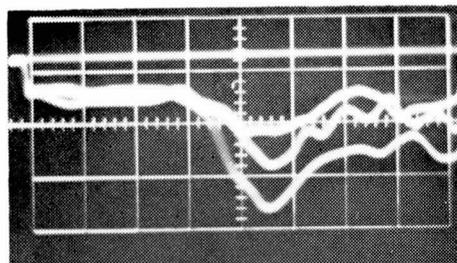


Fig. 3.40 Change of wave forms by application of 7000 gauss at 210°K. Middle trace—no magnetic field.

形はそれぞれ 7000 ガウスの磁界がかけられたときにみられるもので磁界の方向を逆転すると上下の波形は逆転する。200°K 附近では正孔、電子が共存するために磁気抵抗効果は大きくなるが、その大きさは高々 20% 程度であり、ここでのべた磁界依存性は説明できない。

3.5 非線形導電現象のマイクロ波による検討

3.5.1 序

Te に高電界がかけられ導電性が非線形になると、マイクロ波に対する Te の性質もオーム則にしたがう状態にあるときにくらべて変化する。図に示すようにマイクロ波導波管に穴をあけて試料をそう入し、この試料に高圧パルスをかけてその導電性を非線形的にすると、内部の電界分布が変化し、導波管のインピーダンスが変化するためにこの導波管を透過あるいはここから反射されるマイクロ波のパワーが変化する。このようなマイクロ波によって高圧パルスを切った後に非線形効果が残っているかどうかを調べることができる。あるいは本研究では行なわなかったが電極の影響のはいらない測定が可能になる。

Te の抵抗率を ρ 、透磁率を μ とすると周波数 ω のマイクロ波高周波電界の浸入する深さ δ は

$$\delta(\text{cm}) = 159\sqrt{\rho(\Omega\text{cm})/\mu\text{f}(\text{kc/s})}$$

で与えられる²⁹⁾。いま $\rho = 50\Omega\text{cm}$ 、 $\mu = 1$ 、 $f = 10^7$ kc/s とすると、 δ は 0.4cm 程度になる。測定にあたって試料の厚みを δ 以下にしておくと、マイクロ波が内部にまでよくゆきわたっているといえる。

また、半導体は帯制帯巾に相当する周波数 f_g の光あるいはそれ以上の周波数の光を強く吸収するが、 f_g より低い周波数の電磁波も吸収する。その吸収係数は次式で与えられる³⁰⁾。

$$\alpha(\omega) = \frac{nq\mu_d}{c\epsilon_0 N} \frac{1}{1 + \frac{\omega^2}{q^2/m^* \mu_d^2}} \quad (3.5.1)$$

ここに N は屈折率の実数部、 n はキャリア濃度、 ω は角周波数、 c は光速、 m^* は有効質量である。Te では 77°K で、 $q/m^* \mu_d \approx 2 \times 10^{12} \text{sec}^{-1}$ となるので、 $\omega \gg q/m^* \mu_d$ となる故、上式は次のように簡単化される。

$$\alpha_1(\omega) \approx \frac{nq^3}{c\epsilon_0 N m^* \mu_d} \frac{1}{\omega^2} \quad (3.5.2)$$

一方、 $\omega = 10^{11} \text{c/s}$ 程度のマイクロ波に対しては、

$$\alpha_M(\omega) \approx \frac{nq \mu_d}{c\epsilon_0 N} \quad (3.5.3)$$

となる。上2式より明らかなように α_1 は n/μ_d に比例し、 α_M は $n\mu_d$ に比例する。したがって、非線形効果の生じたとき α_1 、 α_M の増減を調べればその非線形効果の生じているとき、 n が変化しているか μ_d が変化しているかについて検討できる。

3.5.2 測定法

測定にはKバンドのマイクロ波を使った。図3.41には測定に使用したマイクロ波回路の概略図を示す。クライストロン24V10で発振させた22 Gc/sのマイクロ波をアイソレータ、減衰器、定在波定器、EH調整器を通して試料をそう入した導波管に導き、この導波管を通過したマイクロ波

を鉍石検波器により検出する。

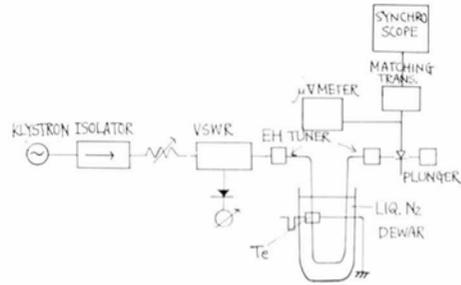


Fig. 3.41

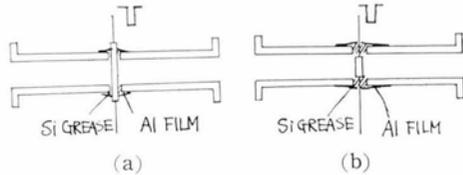


Fig. 3.42 Mounting of Te sample in wave guide

測定使用した試料は X, Y, Z 軸方向の寸法がそれぞれ $2.3 \times 1.0 \times 11.0 \text{mm}$ の CZ711。および、 $3.5 \times 0.6 \times 2.2 \text{mm}$ の CX701 の2つで、前者は Z 軸方向に、後者は X 軸方向に高圧パルスを印加している。試料の導波管へのそう入の仕方は、CZ711 は図3.42(a)のように、CX701 は図3.42bのようにした。試料はアクリル樹脂で作った支持台によって支え、その外側はポリエチレンの布で被い密閉した。また、導波管の各部分

の所にポリエチレンの布をはさみ、導波管を冷却したときに内部に液体窒素あるいは液体空気がたまることのないようにした。

試料を装填した導波管は液体窒素あるいはドライ・アイスとメチル・アルコールから成る寒剤中にひたして冷却した。

測定はまず2つのEH調整器、終端調整器をそれぞれ調節して定在波比を最小ならしめるよう回路の整合をとる。試料を装填していないときには定在波比は1.10ぐらいに出来るが試料の装填の仕方がよくなければ、定在波比は小さくなくなり、終端部につけた検波ダイオードの出力も極めて少ない。本実験の場

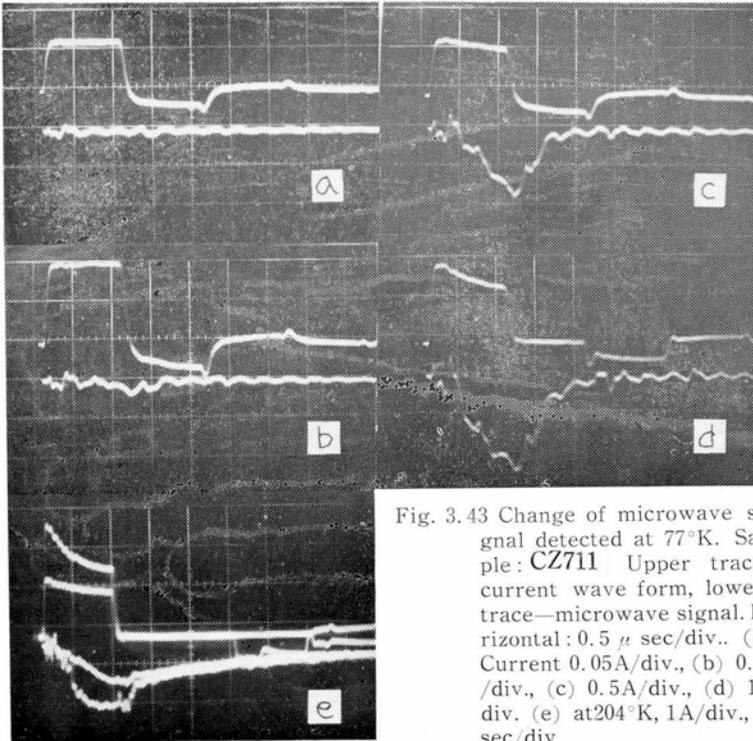


Fig. 3.43 Change of microwave signal detected at 77°K . Sample: CZ711 Upper trace—current wave form, lower trace—microwave signal. Horizontal: $0.5 \mu \text{sec/div.}$ (a) Current 0.05A/div. , (b) 0.2A/div. , (c) 0.5A/div. , (d) 1A/div. (e) at 204°K , 1A/div. , $1 \mu \text{sec/div.}$

合試料の位置を調整することにより定在波比は1.3 ぐらいにすることが出来た。このように調整しておいて、試料に電圧パルスを加え、マイクロ波透過量の変化を観測する。

なおこの測定にはパルス発生器として同軸型のものを用いた。

3・5・3 測定結果

図3.43および図3.44には試料を流れる電流パルスの波形(上段)と透過するマイクロ波電力の変化(下段)を現象シンクロ・スコープにより観測したものを示す。電流パルスは上に正をとり、またマイクロ波電力の波形が下に凸になったときは検波ダイオードで検出される電力が大きくなっていることを示している。

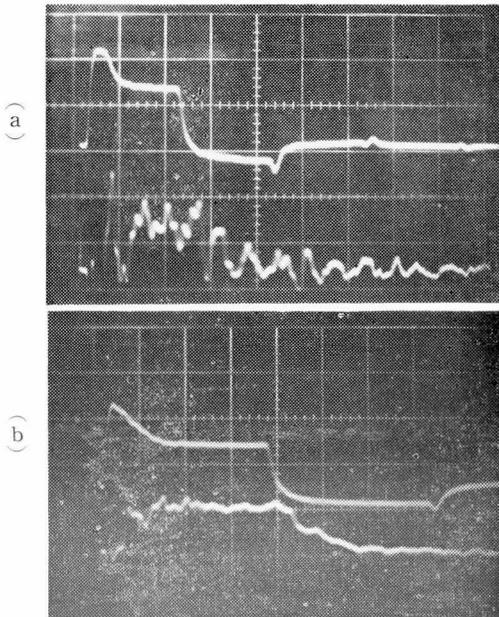


Fig. 3.44 Change of microwave signal detected at 77°K (a) and 201°K (b). (a) 1 μ sec/div. (b) 0.5 sec/div.

図3.43abcdは試料CZ711について77°Kにおける測定結果を示している。図(a)のようにパルス電圧が高く非線形導電のはじまっていないところではマイクロ波の透過量は変化しないが、(b)のように少し電圧が高くなると、パルスの終り近くで少しマイクロ波電力の透過量が増えはじめる。更に印加されるパルスの電圧が高くなり非線形導電のはじまり電流パルス波形がひずみはじめるとマイクロ波の透過量ははいよいよ増え出す(c),(d)。マイクロ波の透過量はオーム則の成り立っている瞬間には変化はほとんどなく、非線形導電へと移っていくにしたがってマイクロ波の透過量の変化は次第に大きくなっていく。測定に使

用したパルスは巾が短かく1 μ secしかなかったので非線形導電が定常になる部分が観測されていない。試料に印加されるパルスが消えると、マイクロ波の透過量は減衰し、元にもどりはじめるが、パルスの消えるのと同時に消えるのではなく、1 μ sec ぐらいの間に徐々に元にもどっている。これはマイクロ波の透過量に変化をもたらしたものがパルス印加が終了した後も残っていることを示すもので、測定回路の応答が遅いことを示すものではない。マイクロ波の透過量の変化はTeの非線形性にもとずくと考えられるからマイクロ波による測定結果はこの非線形性がしばらく残ることを示している。そしてその減衰に要する時間は非線形性が強くなるほど長くなる傾向にある。

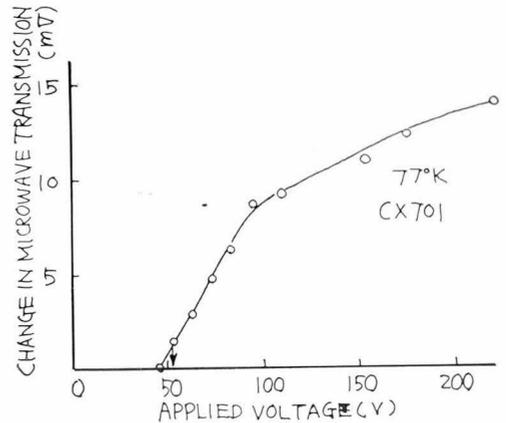


Fig. 3.45 Applied voltage dependence of change in microwave transmission

マイクロ波の透過量の変化分の最大値と、印加したパルスの電圧の関係を示すと、図3.45のようになる。ただしこの測定ではダイオードに出力抵抗として1k Ω の抵抗をつなぎ、パルスが加えられる前に25mVの電圧が出ている。この図より電流電圧特性に非線形性の現われ始めるよりやや低い電界において少しずつマイクロ波の透過量に変化が現われるようになり、非線形が現われるとマイクロ波透過量の変化は急に大きくなるがやがて飽和する傾向にあることがわかる。

クライストロンの発振をとめておいて試料にパルス電圧を印加し非線形性を生ぜしめてもマイクロ波検波ダイオードには、電圧は現われなかった。すなわち、Teは非線形領域においてGaAsのようにマイクロ波を放射することはない。また仮に放射されていたとしてもその放射パワーは非常に低いか周波数は18G c/s以下と考えられる。

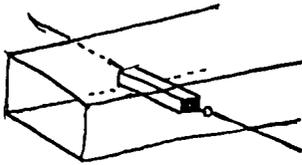


Fig. 3.46

(導波管の遮断周波数は 17.6G c/s)

図 3.43(e) は試料を、ドライ・アイスとメチル・アルコールの寒剤で冷しておいた状態で測定した波形で 2 つの電圧パルスを加えた結果を 2 重に写したものである。

図 3.44 (a) (b) には試料 CX701 を 77°K および 200°K に冷した状態で定電圧パルスを印加したときにみられる電流パルス波形と、マイクロ波の透過量の変化分を示す。この試料(あるいは試料の装填法)では高圧パルスが印加されるとマイクロ波の透過量はへるようになる。この試料はその寸法が 0.35cm と非常に短かかったためか、非線形が定常的になるまでの時間が大変短かく、非線形導電が定常的になったところでマイクロ波透過量の変化分も飽和して一定になることが示されている。またパルスが切れた後、マイクロ波透過量がパルス印加前の値にもどるにはやはり 1 μ sec あまりかかっている。

図 3.44(b) には、77°K においてみられた、電流パルスと、それに呼応するマイクロ波透過量の変化分を示す。

また試料 CZ711 を図 3.46 のように、電界ベクトルに垂直にいれ、高圧パルスを印加したが、マイクロ波透過量に変化はみとめられなかった。

以上をまとめると次のようなことがいえる。

1° 外部磁界をかけないで Te に、高電圧パルスを印加して非線形導電現象を生ぜしめたとしても、マイクロ波放射は観測されなかった。しかし、18 Gc/s より低い周波数のマイクロ波が放射されているか否かについては検討の余地がある。

2° Te に高電圧パルスがかけられ導電率が非線形的になるとき、Te のマイクロ波電界に対する性質が変化し試料をそう入した導波管のインピーダンスが変化する。この変化は、Te に高電圧パルスが印加された直後でもまだオーム則が成り立つ領域にあるときにはみられないが、しだいに非線形現象に移る過程で大きくなり、非線形導電現象が定常的になるところではほぼ一定になる。

3° Te に生じたマイクロ波に対する性質の変化は印加パルスが消えた後にも 1 μ sec 程度残る。

これは非線形効果の寿命を与えていると考えられる。この長い寿命は非線形性が電子的過程のみで形成されるものではなく、それ以外のたとえば格子振動が関与して形成されるものであることを示している。

4° 非線形性が生じた時のマイクロ波の変化の仕方は試料 CZ711 では増大となったが、試料 CX701 では減少した。このことは、試料の性質による違いを示すものではなく、導波管への試料の装填の違いを反映しているものと考えられる。すなわち、図 3.43(a) の場合試料取付部より外へ流れ出るマイクロ波は極めて少ないと考えられるが図 3.43(b) の場合は一部は試料を通して外部へ逃げるのが考えられる。したがって図 3.43(a) の場合は導波管内の電界分布のみが問題となるが、図 3.43(b) の場合は、導波管外へ流出するマイクロ波が試料の非線形性により変化することも考慮しなくてはならない。

5° 測定は X 軸方向と Z 軸方向の試料について行ったが両者の特性には注目すべき差はみとめられなかった。

3.6 考 察

3.1 に述べたように、CdS をはじめとする半導体あるいは半金属中で高電界において現われる非線形導電現象が実験的に研究され、その理論的な検討も、行なわれている³¹⁾。これらの理論はいずれも十分なものであるとはいえないが、現象を考えていく上で、基本的な考え方、またその限界などについての知見を与えてくれる。本節ではこれらの理論的な考え方などを基礎に、Te でみられた非線形導電現象について検討する。

半導体あるいは半金属では、Se などのわずかな例外は別として、バルクの電流電圧特性はオーム則にしたがうと知られ、理論的な検討もこのことを支持している³²⁾。しかし、これは、低電界において成り立つことであり、高電界においては必ずしもオーム則が成り立つとは限らなくなる。したがって高電界の非線形導電現象はむしろ当然のことと考えられ熱い電子による導電³³⁾をはじめとする多くの現象が実験的にみとめられている。さらにこのような導電率の非線形性は単なる非線形特性以外に、振動成分を発生させることがある。オッシリスター現象³⁴⁾、ソジコン現象³⁵⁾などがこれに相当する。

3・6・1 テルルの非線形導電現象

A) Z 軸方向の非線形伝導

Te の非線形導電現象の特徴の一つは、3・3・3 の表 3・2 に示したように電流電圧特性がオーム則からずれると始めるときのキャリアのドリフト速度 v_d が同方向に走る弾性波の速度 v_s とかなりよい一致をしていることである。このことは次章で述べる Te の中で超音波の増巾が可能なることと共に、CdS, ZnO においてみられると同じような機構³¹⁾、非線形導電現象が現われることを示している。また非線形の生じるキャリアのドリフト速度があまり高くないこと、また非線形導電現象の現われる臨界電界が極めてはっきりしていることから考えて、この現象には熱い電子（正孔）の寄与はあまりないものと考えられる。

圧電性半導体中において、キャリアが弾性波と相互作用するために導電率が変化し始める臨界電界についての検討は線形近似で行なわれ、 $v_d > v_s$ が満たされれば、フォノンが増巾され不安定となるために導電率が非線形になることが明らかにされている³¹⁾。Te において、弾性波が増巾される条件については 4・3 で検討するが、全ての弾性波がドリフトするキャリアにより増巾されるとは限らず、結晶軸方向についてキャリアの走る方向と増巾される弾性波のモードの関係を示すと表 3・3 のようになる。実験結果は、X, Y 両軸方向では、ドリフトキャリアによって増巾される弾性波の速度 v_s よりキャリアのドリフト速度 v_d が大きくなるところから非線形性がはじまることを示している。しかし Z 軸方向に電流を流す試料では上記考察によっては増巾されない筈の横波弾性波の速度より、 v_d が大きくなったあたりで非線形が生じている。

この原因として次のようなことが考えられる。

1°) 試料の軸が結晶軸によく一致していなかったこと。

2°) McFee が CdS や ZnO で指摘した²⁰⁾ ような off-axis 効果が関与していること。

3°) 表 3・3 は線形近似で扱って得た結果であるが実際上更に高次の効果がきいていること。また、電子格子結合の機構として圧電効果のみを考えているが変形ポテンシャル効果が関与していること。

4°) 4・3 の取扱いではキャリアのドリフト方向に直角な方向に電気分極を伴う波はキャリアと相互作用しないとしているが、実際には相互作用し

うるかも知れないこと。

5°) Z 軸方向に伝播する音波のエネルギー流の方向が Z 軸からずれていること。

まず 1° については、Te は C 軸方向に平行な面で容易にへきかいされ、試料作成に当ってはこのへきかいを利用して試料を切り出しているため、試料の軸は結晶軸からずれる可能性は極めて少ない。したがってこの 1° は除外して考えて差支えない。

CdS 中を C 軸方向にドリフトするキャリアは、 4.41×10^8 m/sec の音速をもつ縦波としか相互作用しないと考えられるがドリフト速度が、2400 m/sec となるあたりから非線形性ははじまる。McFee は、この原因を off-axis 効果によると述べているが off-axis 効果が具体的にどのような現象を指しているのかは明らかにしていない。しかし次のようなものと考えられる。いま CdS 中を、(l, m, n) 方向に走る粒子振動の方位が (α, β, γ) の弾性波を考えたとする。このとき、4・3 で Te について行うと同様の取扱いにより弾性波によって C 軸方向に誘起される電気分極の大きさを求めると、

$$\{e_{31}(\alpha + m\beta) + e_{33}n\gamma\}d$$

になる。ただしここに d は振動ひずみの振巾、 e_{31} e_{33} はそれぞれ圧電定数を示している。また、このような分極波の位相速度は弾性波の速度を、 v_s として、 v_s/n で与えられる。表 3・5 には、 $d=1$ として、C 軸より θ だけ傾いた方向に伝播する

Table 3.5 Off-axis effect in CdS.

θ	V_s (m/s)	$V_s/\cos\theta$ (m/s)	Relative polarization
0°	4460	4460	1.00
	1805	1805	0.00
5°	4460	4480	0.98
	1810	1820	0.12
	1800	1805	0.15
10°	4450	4520	0.96
	1840	1870	0.23
20°	1805	1935	0.29
	4400	4690	0.84
	1935	2060	0.46
30°	1805	1920	0.54
	4330	5000	0.65
	2050	2350	0.64
	1815	2090	0.71

波の速度および C 軸方向の分極の相対的な大きさを示している。この場合、CdS では C 軸のまわりの対称性が極めてよいために、l, m の相対的な変化によって、Vs の大きさは殆ど変化しないので弾性波の伝播方向の C 軸からの傾き θ だけを問題にすればよい (図 3・47)。表 3.5 より明ら

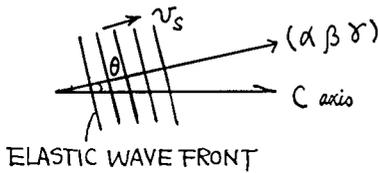


Fig. 3・47

かなように CdS では、C 軸から少しずれた方向に伝播する弾性波もかなり大きな分極電界を伴ないキャリアと相互作用する。そしてそれらの波の中には、C 軸方向に伝播する縦波よりはるかに低いものがありこの弾性波が実際に効いたと考えれば CdS における実験結果はよく説明できることになる。

同じことを Te について検討してみると、Te の場合は結晶対称性から、いかなる方向に伝播する波も、Te の Z 軸方向に分極電界を作りえないことがわかる。したがって、Te の Z 軸方向の非線形性は、CdS の場合の off-axis 効果では説明できない。

しかし、もしキャリアの走行方向が軸から少しでもずれると、キャリアは弾性波と相互作用しうる。これまでは、キャリアは一方方向のみに走ると考える一電子の取扱いであるが実際には種々の方向、速度で走っておりドリフト速度は単なるその平均を示しているに過ぎない。このような C 軸方向から傾いた方向に走る正孔を考慮すると平均として C 軸方向に走る正孔の一部が音波と相互作用し非線形導電に寄与することになると考えられる。

半導体中におけるキャリアは圧電性のみならず変形ポテンシャルによっても弾性波と相互作用しえる。半導体にひずみ波 A が与えられると V_d を変形ポテンシャル定数としてポテンシャルは、 $V_d A$ だけ変化する。したがってそれによって作られる電界は、 $E = -ikV_d A = -i \frac{\omega}{v} V_d A$ となる。ただしここに k, ω, v はひずみ波の波数、周波数、速度を示している³⁶⁾。いま $V_d \approx 10\text{eV}$ とすると $v \sim 3 \times 10^{-3} \text{m/s}$ とし、 $|(E/A)_{\text{def}}| = \omega V_d / v \approx 3 \times 10^{-3} \omega$ (V/m) となる。これに対し

て、圧電性により作られる分極電界は、 $|(E/A)_{\text{piezo}}| = e/\epsilon = 10^{10}$ (V/m) となる。ここに、 e は圧電定数で 1Coul/m^2 、 ϵ は誘電率で、 10^{-10}Farad/m と仮定する。したがって、ひずみ波の周波数の低いときには、変形ポテンシャルによる相互作用は極めて小さいが 10^{11}c/s 程度の周波数では圧電性を介した相互作用と同程度になる。固体中には熱じょう乱により発生するひずみ波があり、それらの周波数は、 $10^{11} \sim 10^{12} \text{c/s}$ 程度と考えられるので、キャリアはこれらと相互作用する可能性がある。しかし實際上、Z 軸方向に伝播する横波に関する V_d の値が十分大きいかどうかは不明であるし、また、Ge, Si などでは、 $V_d \sim 10\text{eV}$ 程度の変形ポテンシャル効果があるにもかかわらずキャリアが熱くなるまで、導電性に非線形が現われないという事実を考慮すればこの変形ポテンシャル効果によって非線形性が現われるとする説明は十分なものであるとはいえない。

Te の Z 軸方向に伝わる横波は、Z 軸方向に分極電界を伴ないが、Z 軸に垂直方向には分極電界を作る。このような分極はキャリアと相互作用しないと考えることは一次元化したモデル、あるいは媒質が軸に垂直な方向に無限に広がっていると

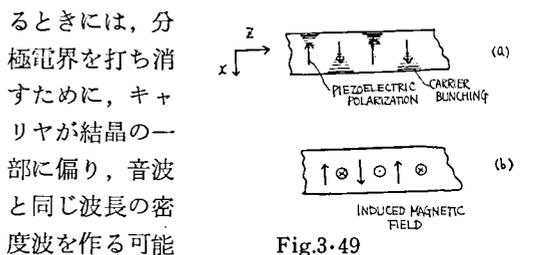


Fig.3・49

するモデルでは、正しいと考えられるが、図3・49(a)のように、x 軸方向の媒質の寸法が有限であるときには、分極電界を打ち消すために、キャリアが結晶の一部に偏り、音波と同じ波長の密度波を作る可能性

がある。また寸法が有限ではなくとも、分極電界に従って流れるキャリアが作る磁界がドリフトするキャリアに、ローレンツ力を与える可能性もある。ここでは X 軸方向に分極電界の及ぼす影響について考えてみる。いま簡単のため Y 軸方向の寸法は有限ではないとしてその方向の境界条件は考慮する必要はないとし、Z 方向に $(u, 0, 0)$ なる格子変位をもつひずみ波が伝播するとする。このとき媒質内には空間電荷

$$n_s(x, z, t) = n_s(x) e^{j(kz - \omega t)}$$

が出来るとする。また格子変位および電界は

$$n_s(x, z, t) = u(x) e^{j(kz - \omega t)}$$

$$E_1(x, z, t) = E_1(x) e^{j(kz - \omega t)}$$

$$E_2(x, z, t) = E_2(x) e^{j(kz - \omega t)}$$

$$E_3(x, z, t) = E_0 + E_3(x) e^{j(kz - \omega t)}$$

ここに、 E_1, E_2, E_3 は X, Y, Z 方向の電界成分、 E_0 は外部電界とする。このような条件の下で、4・3の取扱いに準じて、圧電性を考慮した弾性方程式は次のようになる。

$$\begin{aligned} -\omega^2 \rho u &= C_{11} \frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^2} - k^2 C_{44} u(x) - e_{11} \\ &\times \frac{\partial E_1(x)}{\partial x} - e_{14} ik E_2(x) \\ 0 &= 2C_{14} ik \frac{\partial u(x)}{\partial x} + e_{11} \frac{\partial E_2(x)}{\partial x} - e_{41} ik E_1(x) \\ 0 &= C_{44} ik \frac{\partial u(x)}{\partial x} + C_{14} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + C_{13} ik \frac{\partial u(x)}{\partial x} \\ &+ e_{14} \frac{\partial E_2(x)}{\partial x} \end{aligned}$$

他に Maxwell の式、電荷の連続方程式を使い、また、定数質および高周波の質を無視すると ω の振動数をもつ u の成分の大きさは次式で与えられる。

$$\begin{aligned} A \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} + B \frac{\partial^3 u}{\partial x^3} + C \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + D \frac{\partial u}{\partial x} &= 0 \\ A &= -\frac{iC_{14}}{\omega \mu_0} \\ B &= \frac{k}{\omega \mu_0} (C_{44} + C_{13}) \\ C &= C_{14} \left(\frac{ik^2}{\omega \mu_0} - \sigma_0 + j\omega \epsilon_{11} \right) \\ D &= \omega k e_{14}^2 + ik(C_{44} + C_{13}) \left(\frac{ik^2}{\omega \mu_0} - \sigma_0 + j\omega \epsilon_{11} \right) \end{aligned}$$

ここに μ_0 は真空の誘磁率、 C_{1j} は弾性定数、 σ_0 は結晶に外部からひずみ波の導入されないときの低電界における導電率を示している。

上記方程式は、媒質の一端にひずみ波が与えられたとき、その内部のひずみの振巾分布を規定する式であるが、この中には E_0 は助変数として入っていない。このことは u は E_0 の影響を受けない、すなわち、ひずみ波とドリフト・キャリアは線形的な取扱いをするかぎりにおいて相互作用しないことを示している。

したがって、Z 軸に垂直方向に出来る分極電界と、ひずみ波の関係は線形近似の範囲では無視できることになる。しかし、非線形的な取扱いを行なえば、相互作用は十分生じえる。しかし、そのときに $E_0 \mu > v_s$ となれば、 $u(x)$ は、Z 方向に伝播するにつれ、増巾されうるという結論が出るという保証はない。

Te のような異方性の著しい結晶では固体中の平面弾性波の波面の法線と、エネルギーの伝わる方向とは必ずしも一致しない³⁷⁾。Te のような三

方晶系の結晶の場合 C 軸方向に伝播する波のうち、縦波のエネルギー束の流れる方向は C 軸に一致するが横波のエネルギー束は C 軸に対し、 $\tan^{-1} C_{14}/C_{44} \cong 22^\circ$ 傾いた方向に伝わる。これに対し、4・3での議論あるいは現在発表されている理論ではこのような異方性に対する考慮は全く払われていない。

また、本章で記述したような顕著な非線形効果の検討は現在遂行されているような、線形近似理論では不十分であり、本質的に非線形性を処理出来る方法で検討し直す必要がある。

B) Hall 電圧の反転

Te の Hall 電圧は高電界で反転する。このような Hall 電圧の反転は InSb でもみられ、それが、電極を通したキャリアの注入とその Shul 効果による分布の偏りによって現われるものであることが Okamoto らによって報告されている³⁸⁾。Te の場合、p 型の試料について正側の電極に近いところで Hall 電圧を観測しているので少数キャリアの注入の影響はないと考えられる。

このような、Hall 電圧の反転は正孔のほかに電子も存在する場合には容易に理解できる。そのためには、伝導帯の一部が価電子帯に重なっているとす Mooser と Pearson の提出した帯域構造³⁹⁾ を考えるのが都合いいが、このモデルは Te の他の電気的性質も十分説明できるものとはいえないので、一般にあまり採用されていないため、これで説明するには無理が伴う。

Hall 電圧の反転が生ずる領域では、フォノンが増巾され、結晶格子の乱れが大きくなっていると考えられる。特にこのフォノンの大部分は、キャリアのドリフト方向に、走るために、結晶内のキャリアのドリフトする空間は著しく異方的になり、また、理想的な帯域構造をあてはめうる状態ではなくなっている。したがって、通常の等方的な帯域構造モデルで導出した、Hall 効果の諸関係は修正を要することになる。しかし、その場合でも、一種のキャリアを考えるかぎり Hall 電圧の反転は説明できない。反転を説明するには正孔と共に電子がなくてはならない。この電子は Mooser と Pearson による帯域構造を採用しなければ 77°K ではあらかじめ存在しないことになるが、結晶内に平衡分布状態におけるよりもはるかに多くのフォノンが出来たとすると、そのフォノンによる電子の励起などの可能性が考えられる。しかも、それら電子の移動度はフォノン散乱によ

り非常に小さくなっているとする必要がある。

また、低電界では、Hall 係数から キャリヤ 濃度が導出されるが、高電界により作られたフォノン群によって異方的な散乱が生ずると考える場合、非線形領域における Hall 係数からこの濃度を求めることには問題が残る。

3・6・2 テルルの導電率の不安定性

ここでは導電率が時間と共に変動することを不安定性と呼ぶことにする。本研究では、200°K の Hall 反転が生ずる領域での導電率の振動的变化についてのべるが、Quentin らは 77°K においても導電率が振動的に変化する場合があることを指摘している²⁹⁾。

高電界における導電率の不安定性がはじめて問題にされたのは、CdS および GaAs においてである。CdS の場合導電率が低い ($\sigma \leq 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) ときには試料の長さを l 、音速を v_s としたとき キャリヤのドリフト速度が音速を超えると、導電率が $2l/v_s$ なる周期で振動的に変化し、導電率が $\sigma \sim 1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ になったときには、振動の周期は、 l/v_s になる⁴⁰⁾。前者は音速で往復運動する音波、後者は片道運動する音波が関係していると考えられ、後者の場合音速で高電界領域が負極から正極に走行していることが観測されている。この高電界領域の移動は超音波増中効果により形成された音束が電子の散乱を増し、高抵抗領域を形成するために生ずるものと考えられる。導電率が高くなると、往復しなくなるのは、キャリヤが多くなるとキャリヤのドリフト方向に走る音波は著しく減衰させられるためである。

それに対し、GaAs は、キャリヤのドリフト速度が音速よりはるかに高くなったところで導電率が振動的になり、それに応じて、高電界領域の走ることが確かめられ、帯構造と関連した負性抵抗が生じるために高抵抗領域が生じ、それが電子のドリフト速度で試料内を走るとされている⁴²⁾。

Te の場合、音速をこえたところで、非線形性がはじまって導電率が不安定になることを考慮すると、CdS の場合と同様の現象であると考えられる。特に Quentin により指摘された、77°K における高電界領域の移動は CdS の電子を正孔におきかえるだけで殆んど変るところはない。それに対し、220°K 附近の電子と正孔が共存する附近での導電率の振動現象は二種のキャリヤがあるために非常に複雑になる。そして高電界領域は、負極から正極へと音速に近い速度で走り、あ

たかも濃度は低い移動度が大きい電子が主要な役割をしているかにみえる。したがって超音波増中効果が関与していることはまず疑えないが、二種のキャリヤがあるときには圧電性などにより内部に電界の変化が生じたときそれに応じてキャリヤが集中する際にクーロン力の影響が少なくなるために非常に密度変動されやすい状態になっているといえる。しかし、単純にキャリヤが集中する現象を考えるならば高抵抗領域よりは低抵抗領域が形成されるとするのが妥当であろう。

Te の場合伝導帯あるいは価電子帯が subband を有しているらしいことが知られているから、Gunn 効果形の導電率不安定性が生じる可能性もある。しかしこれが支配的であるとは考えられない。何故なら Ridley によれば高抵抗領域の走行速度はキャリヤのドリフト速度によってきまり、音速とは直接関係をもたないからである⁴¹⁾。

試料内を高電界領域が走るとき、Te にかぎらずいずれの場合でもその出発点は試料の端になっている。圧電物質に電界がかけられたとき、試料端がひずみの発生源になることは Jacobsen により明らかにされているが⁴²⁾、パルスをかけた状態で一回試料内をドリフトし終えたあと、次の高電界領域の出発点はやはり試料端附近にあるという事実はよく説明できない。しかしこれは、多くの導電率不安定性において共通してみられることであり、遠からず明解な説明のあたえられるであろう。

高抵抗領域の走行速度は音速の程度ではあるが音速とはかならずしも厳密に一致しない。しかも、電界と共にその速度はわずかに変化する。この不一致および変化の原因として次のようなものがあげられる。まず White により明らかにされたように圧電半導体中では電界をかけるに従がい音速が速くなることである。この速くなり方は試料の導電率、音波の周波数、電界によって変化し、 K を電気機械結合係数とすると、最大 $\frac{K^2}{2} \left(\frac{c}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}$ 程度増加する。Te の場合これは 10% 位音速が速くなることに相当する。

第 2 には、電界が十分大きいときには試料内を高電界領域が走るとき、高電界領域の前面にあらたに高電界領域を作りながら走るとすればみかけ上の速度は速くなるということがあげられる。

しかし、いずれにしろ、Te 中の非線形導電現象、不安定性は弾性波と密接な関連をもっていると考えられる。

文 献

- 1) T. Fukuroi, S. Tanuma and S. Tobisawa; The Science Report of the Research Institute Tohoku University, A-1 (1949) 373, A-1 (1949) 365, A-2 (1950) 233, A-2 (1950) 239, A-4 (1952) 283. T. Fukuroi and S. Tanuma; Sci. Rep. RITU, A-4 (1952) 353. T. Fukuroi, S. Tanuma and Y. Muto; Sci. Rep. RITU A-6 (1954) 18. S. Tanuma; Sci. Rep. RITU A-6 (1954) 159.
- 2) T. Okada; Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., B 1 (1955) 157.
- 3) H. Roth; J. Phys. Chem. of Solids; 8 (1959) 525.
A. Nussbaum; Phys. Rev. Letters 2 (1959) 6., Phys. Rev. 123 (1961) 1958. Semicond. Conference, Prague (1960) 990
- 4) R. W. Mcay; Canad. J. Phys., 39 (1961) 534.
- 5) J. S. Blakemore et al; J. Appl. Phys. 31 (1960) 2226.
- 6) H. Düsterhöft; Phys Status Solidi 1 (1961) k-22
R. V. Paren'ev, et al; Soviet Phys. Solid State., 2 (1961) 2599., 3 (1962) 1820.
- 7) C. Rigaux; J. Phys. Chem. of Solids 23 (1962) 805.
- 8) R. V. Parenev et al; Soviet Phys. Solid State 4 (1963) 2630.
- 9) G. Fisher et al; J. Phys. Chem. Solids 17 (1961) 246.
- 10) R. S. Caldwell and H. Y. Fan; Phys. Rev. 114 (1959) 664.
- 11) I. N. Timochenko et al; Soviet Phys. Solid State 4 (1962) 685
- 12) C. Rigaux et al; Solid State Comm., 3 (1965) 21.
- 13) I. L. Dricho; Soviet Phys. S., 4 (1963) 1842.
- 14) V. V. Soborev; Soviet Phys. Doklay 8 (1963) 815.
- 15) A. Vis Vincent; J. appl. Phys. 35 (1965) 336.
- 16) A. N. Goldobin; Soviet Phys. S. S., 3 (1962) 2057.
- 17) H. B. Callen; J. Chem. Phys. 22 (1954) 518.
R. Gaspar; Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 7 (1956) 289.
J. R. Reitz; Phys. Rev. 105 (1957) 1233.
F. Herman; Rev. mod. Phys. 30 (1958) 102
- 18) Y. Kanai; J. Phys. Soc. Japan 14 (1959) 1118.
- 19) G. Quentin and J. M. Thuillier; Proc. International Conference on the Physics of Semiconductors; Paris, (Academic press, 1964) p 571.
- 20) R. W. Smith; Phys. Rev. Letters 9 (1962) 87.
J. H. McFee; J. appl. Phys., 34 (1963) 1548.
- 21) この関係の論文は極めて多い, 例えば, A. R. Hutson; Phys. Rev. Letters, 9 (1962) 296.
R. Tsu; J. appl. Phys., 35 (1964) 125.
H. Kroger et al; Phys. Rev. Letters 12 (1964) 555.
C. Hamaguchi et al; Japan. J. appl. Phys., 3 (1964) 492.
- 22) M. Kikuchi; Japan. J. appl. Phys., 2 (1963) 807, 812. Ibid, 3 (1964) 448. Ibid, 4 (1965) 233.
- 23) 例えば J. B. Gunn; Solid State Comm., 1 (1963) 88, IBM Res. Develop. 8 (1964) 141.
I. Kuru; J. Phys. Soc. Japan. 19 (1964) 1083.
- 24) L. Esaki; Phys. Rev. Letters, 8 (1962) 4.
T. Yamada; J. Phys. Soc. Japan., 20 (1965) 1647.
- 25) S. Tanuma 私信
- 26) C. Herring and E. Vogt; Phys. Rev., 101 (1956) 944.
- 27) C. Hilsum and A. C. Rose-Innes; Semiconducting III-V Compounds (Pergamon press 1961)
A. R. Hutson; J. appl. Phys. 32 (1961) 2287
- 28) T. Ishiguro, S. Nitta, A. Hotta and T. Tanaka, J. Phys. Soc. Japan 4 (1965) 703.
G. Quentin 私信, G. Quentin. Phys. Letters. 19, (1966) 631.
- 29) 例えば, 竹山説三; 電磁気現象理論 (丸善. 1944) 第15章
- 30) R. M. Grant; "Photo electrically Induced Free Carrier Modulation and Amplification of Light in Semiconductors" (Drukkering Pasmans -S' Gravenhage 1964) p 27.
- 31) 21) にあげたほかに
Prohofsky; Phys. Rev. 134 (1964) A 1302
R. Abe; Tech. Report ISSP Ser A No 101 (1964).
K. Nakamura; Prog. Theor. Phys. 30 (1963) 919.
N. Mikoshiba; J. Phys. Soc. Japan 20 (1965) 2160
V. L. Grevich; Soviet Phys. Solid State 5 (1963) 892
- 32) F. J. Blatt; Solid State Physics, ed. by Seitz and Turnbull, vol. 4 (1957).
- 33) W. Shockley; Bell system Tech. J., 30 (1951) 990
- 34) R. Larrabee et al; J. appl Phys., 31 (1960) 1519
- 35) M. Kikuchi and Y. Abe; J. Phys. Soc. Japan 17, (1962) 881.
- 36) Pomerantz; Proc IEEE 53 (1965) 1438.

H. N. Spector; Phys. Rev. 130, (1963) 910.
 37) P. C. Waterman; Phys. Rev. 113 (1958)1240.
 38) F. Okamoto et al; Japan, J. appl. Phys. 3
 (1964) 605.
 39) E. Mooser and W. B. Pearson; J. Phys. Chem. Solids 7 (1958) 65
 40) I. Yamashita, T. Ishiguro, T. Tanaka; Japa-

n. J. appl. Phys. 4 (1965) 470
 41) J. B. Gunn; Solid - State Plasma Conf. Paris 1964 (Academic press 1964) p 199
 C. Hilsum; Proc. I. R. E. 50, (1962) 185.
 B. K. Ridley; Proc. Phys. Soc. 82 (1963) 954
 42) E. H. Jacobsen; Phonons and Phonon Interactions, ed. T. A. Bak (Benjamin 1964) p 505.

第4章 テルル中の超音波増巾

4・1 序

半導体 Se 同様、Te でも顕著な圧電性が観測されている¹⁾。一方、Hutson らおよび White は CdS をはじめとする圧電半導体中では、固体中の超音波を増巾させることが可能であることを実験的、また現象論的に明らかにした²⁾。

彼らによれば、圧電半導体中で超音波が増巾されるためには

- 1) 圧電性を介した電気機械結合が強いこと。
- 2) キャリヤを固体中の音速より速くドリフトさせ得ること。

3) 結晶性のよいかかなり大きな単結晶が入手出来ること、

などの条件が満たされる必要がある。

Se と Te は同じ結晶構造を有していることから考えて、圧電性の他にも類似の物性を有することが期待されるが Se では上記条件のうち、後の2条件を満たさせるのは困難である。しかし Te ではこれらの条件を満たさせることが出来る。

このような Te で超音波を増巾させる試みはそれ自体興味あることであるが、第3章に詳述したように、Te の高電界においてみられる非線形導電現象は超音波と深い関連をもっているの、超

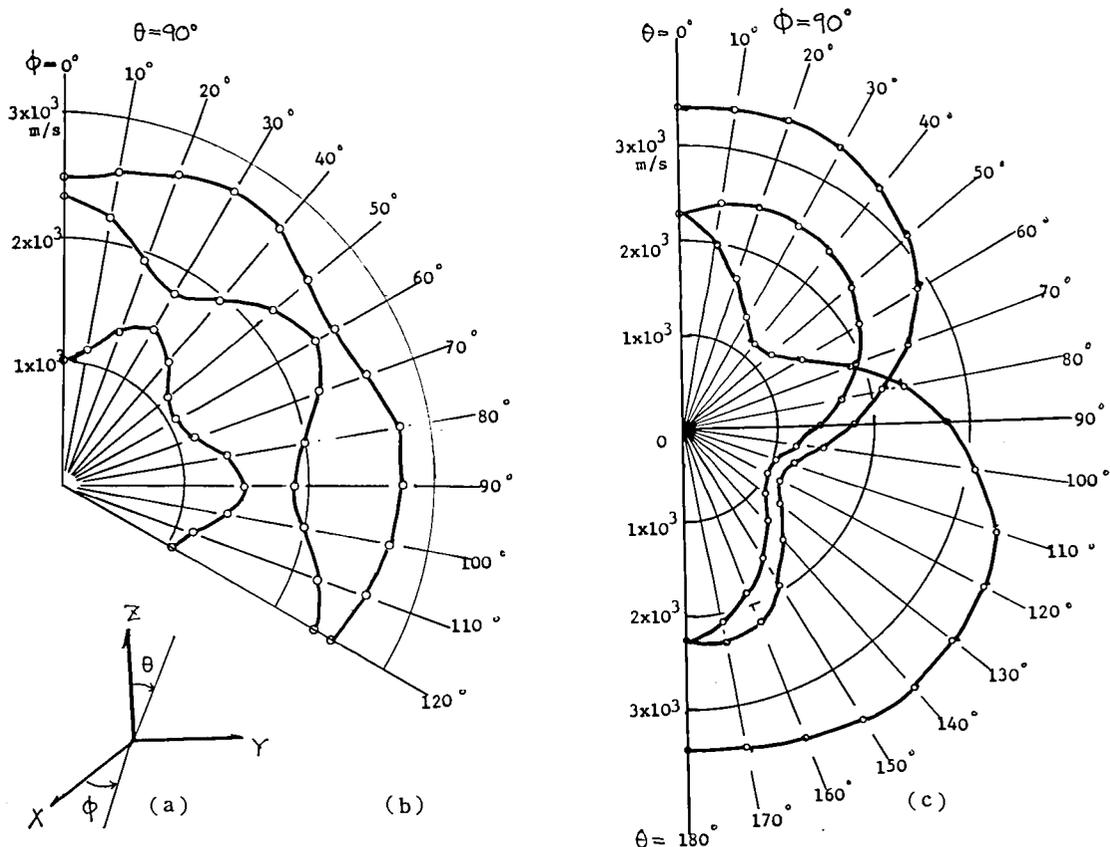
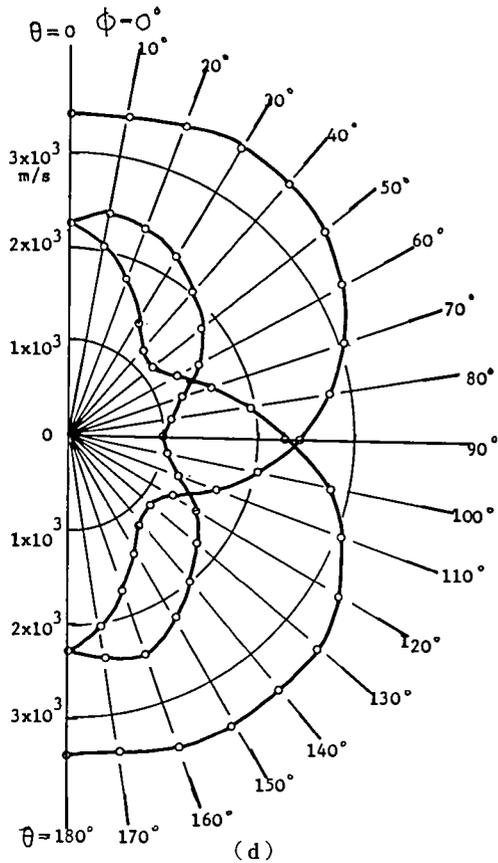


Fig. 4.1 Angular dependence of phase velocity of sound.



音波増巾について検討することは、非線形導電現象の解明にも役立つものと考えられる。

本章では、まず、4.2でテルル中の音速を求めておく。これは、超音波増巾を検討する上で重要な資料になる。4.3では、テルル中における弾性波と電流の相互作用について考える。本論文でのとり扱いは超音波の周波数はあまり高くなく(100Mc/s以下)音波の波数を q 、キャリアの平均自由行路を l としたとき、 $ql < 1$ の場合に相当する。4.4では、超音波増巾の実験についてのべ、4.5でその考察を行う。

4.2 テルル中の音速

Te中の超音波増巾の検討を行うに先だって本節ではTe中の超音波の音速について検討する。

固体中の音速は普通固体の弾性定数によって求められるが、音の伝播する固体が圧電性をもち、しかも導電的である場合には電子格子相互作用によって音速は変化する。分散的になる。

Hutsonらによれば、圧電半導体中で音の伝播方向を1軸とし、それに垂直に2,3軸がとられるような直交座標系をとったとき、音の伝播は次の

永年方程式で決められることになる³⁾。

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{c_{1111}'}{\rho} - \frac{\omega^2}{k^2} \right) & \frac{c_{1112}'}{\rho} & \frac{e_{1113}'}{o} \\ \frac{c_{1211}'}{\rho} & \left(\frac{c_{1212}'}{\rho} - \frac{\omega^2}{k^2} \right) & \frac{c_{1213}'}{\rho} \\ \frac{c_{1311}'}{\rho} & \frac{c_{1312}'}{o} & \left(\frac{c_{1313}'}{\rho} - \frac{\omega^2}{k^2} \right) \end{vmatrix} = 0 \quad (4.1)$$

$$c_{111k}' = c_{111k} + \frac{e_{111} e_{11k}}{(\epsilon_{11} + j\sigma_{11}/\omega)} \quad (4.2)$$

ここに k は音の波数、 ω は音の角周波数、 ρ は密度、 c_{ijkl} は電界が一定の下における弾性テンソル、 e_{ijk} は圧電テンソル、 ϵ_{ik} は誘電率テンソルであり、誘電率は等方的で、自由空間のそれと同じとしている。また、 c_{ijkl} 、 e_{111} は普通の結晶軸に関して定義されている定数 c^*_{jlmn} 、 e^*_{ijk} によって次のように表わされる。

$$c_{111k} = a_{ij} a_{11} a_{1m} a_{kn} c^*_{jlmn} \quad (4.3)$$

$$e_{11c} = a_{11} a_{1m} a_{1n} e^*_{1mn}$$

ただし、 a_{pq} は適当にとられた方向余弦である。

以上より明らかなように圧電半導体中の音の伝播は一般には極めて複雑になり分散的になる。しかしながら、(4.2)式より明らかなように試料の導電率が高く音の角周波数があまり高くなければ、(4.2)式右辺の第2項は一応無視して差支えない。一般に導電率の高いTeの場合この仮定は、10Mc/s以下の音波にはかなりよくあてはまる。すなわち、

$$c_{111k}' \approx c_{111k} \quad (4.4)$$

としても実際上大きな誤差は伴わない。

(4.4)の仮定のもとでは、(4.1)式は非常に簡単になり分散性もなくなり、圧電性のない固体の音速を求める式に帰結する。Te中の音速はこのような仮定をおくことによってかなり簡単に計算できるようになるが、圧電性のない固体内の音速を求めるのであれば(4.1)式を使うよりむしろ、次のChristoffelの永年方程式⁴⁾を使うのが便利である。

$$\begin{vmatrix} \varphi_{11} - \rho v^2 & \varphi_{12} & \varphi_{13} \\ \varphi_{12} & \varphi_{22} - \rho v^2 & \varphi_{23} \\ \varphi_{13} & \varphi_{23} & \varphi_{33} - \rho v^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (4.4)$$

ここに φ_{ab} は l, m, n を音の伝播方向の方向余弦として、次の式で与えられる。

$$\begin{aligned} \varphi_{ab} = & l^2 c_{1a1b} + m^2 c_{2a2b} + n^2 c_{3a3b} \\ & + lm(c_{1a2b} + c_{2a1b}) + ln(c_{1a3b} + c_{3a1b}) \\ & + mn(c_{a3b} + c_{3a2b}) \end{aligned} \quad (4.5)$$

普通実験データとして与えられる弾性定数はVoigtの表示によっているので c_{ijkl} は $ij, kl = 11, 22, 33, 23, 31, 12$ を $p, q = 1, 2, 3, 4, 5, 6$,

でおきかえておく。このおきかえを行ない、結晶の対称性を考慮すると、Te の場合、

$$\begin{aligned}\varphi_{11} &= l^2 c_{11} + m^2 c_{66} + n^2 c_{44} + 2 m n c_{14} \\ \varphi_{22} &= l^2 c_{66} + m^2 c_{11} + n^2 c_{44} - 2 m n c_{14} \\ \varphi_{33} &= l^2 c_{44} + m^2 c_{44} + n^2 c_{33} \\ \varphi_{12} &= 2 l n c_{14} + l m (c_{12} + c_{66}) \\ \varphi_{13} &= l n (c_{13} + c_{44}) + 2 l m c_{14} \\ \varphi_{23} &= (l^2 - m^2) c_{14} + m n (c_{13} + c_{44})\end{aligned}\quad (4\cdot6)$$

となる。ただし、 $c_{66} = 1/2 (c_{11} - c_{12})$

Malgrange らによって得られた弾性定数(附録A2)⁵⁾を使って、結晶の主要な角度方向に走る音の位相速度を求めると図4・1b, c, d, のようになる。ただし θ, φ は、音の伝播方向を規定するので、図4・1a に示したように定義される。なお $c_{14} > 0$ とした。もし $c_{14} < 0$ であったとしても、 $|c_{14}|$ は他の c_{ij} に比して小さいと考えられるので、音速の値に及ぼす影響は小さいと考えられる。特に X, Y, Z の主軸にそって走る音波には変化を与えない。

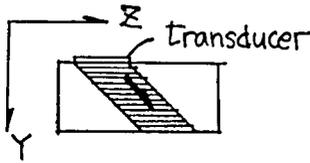


Fig. 4-2 Energy flux of transverse wave propagating along Y axis.

以上は音の位相速度に対する検討であるが Te のような異方性を有する結晶では、平面波の波面の法線とエネルギー束の伝わる方向とは特定方向に伝わる音波を除いては一致しなくなる⁶⁾。Te の場合、X 軸、Z 軸方向に走る音波は波面の法線と、エネルギー束の方向は同じになるが Y 軸方向に伝播する横波は YZ 面内で、Y 軸から、Z 軸側に 46° 傾いた方向に伝わるようになる(図4・2)。このような場合、波面と平行な面で波が反射されると波は入射方向に戻っていくことになる。

4・3 テルル中における弾性波と電流の相互作用

圧電性結晶中を伝播する弾性波を論ずるとき、圧電性のない結晶中におけるように、原子に働く復元力を局所的なひずみによってきめることはできなくなる。そして、応力 $[T_i]$ 、ひずみ $[S_i]$ の

間には Hook の法則の代わりに次の圧電関係式が成り立つ、

$$[T_i] = [c_{ij}] [S_j] - [e_{ik}] [E_k] \quad (4\cdot7)$$

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

ここに $[]$ はマトリックス* またはベクトルを示すものとし、 $[c_{ij}]$ は弾性マトリックス、 $[e_{ik}]$ は圧電マトリックス、 $[E_k]$ は電界ベクトルを示している。

一方、変位、 u, v, w と応力 $X_x (= T_1), Y_y (= T_2), Z_z (= T_3), Y_z = Z_y (= T_4), X_z = X_z (= T_5), X_y = Y_x (= T_6)$ の間には次の弾性方程式が成り立つ。

$$\begin{aligned}\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \\ \rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z} \\ \rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} &= \frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z}\end{aligned}\quad (4\cdot8)$$

また、ひずみ、 S_1, S_2, \dots は次のように表わすことができる。

$$\begin{aligned}S_1 &= \frac{\partial u}{\partial x}, \quad S_2 = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad S_3 = \frac{\partial w}{\partial z}, \\ S_4 &= \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}, \quad S_5 = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}, \\ S_6 &= \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\end{aligned}\quad (4\cdot9)$$

いま、 $[c_{ij}], [e_{ik}]$ について、Te 結晶対称性を考慮して単純化した結果(附録 A-3)をつかい、(4・7)~(4・9) 式を組合せることにより、Te について次のような弾性方程式が求まる。

$$\begin{aligned}\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= c_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + c_{12} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + c_{13} \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \\ &+ c_{14} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial z} \right) + c_{14} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 w}{\partial y \partial x} \right) \\ &+ c_{66} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + c_{14} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z \partial x} \right) \\ &+ c_{14} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 u}{\partial z \partial y} \right) - \left(e_{11} \frac{\partial E_1}{\partial x} - e_{11} \frac{\partial E_2}{\partial y} \right. \\ &\left. - e_{14} \frac{\partial E_2}{\partial z} \right)\end{aligned}\quad (4\cdot10a)$$

$$\begin{aligned}\rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= c_{14} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right) + c_{66} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} \right) \\ &+ c_{12} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + c_{11} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + c_{13} \frac{\partial^2 w}{\partial z \partial y} - c_{14} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right. \\ &\left. + \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial z} \right) + c_{14} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} - c_{14} \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial z} + c_{44} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial y \partial z} \right. \\ &\left. + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) - \left(-e_{11} \frac{\partial E_2}{\partial x} - e_{11} \frac{\partial E_1}{\partial y} + e_{14} \frac{\partial E_1}{\partial z} \right)\end{aligned}$$

脚註* 3階または4階のテルソルを Voigt の記法にしたがってかきかえたもの。

(4.10 b)

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = & c_{44} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right) + c_{14} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \right. \\ & + \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} \left. \right) + c_{14} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} - c_{14} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + c_{44} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right. \\ & + \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial z} \left. \right) + c_{13} \frac{\partial^2 u}{\partial z \partial x} + c_{13} \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial z} + c_{33} \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \\ & - \left(-e_{14} \frac{\partial E_2}{\partial x} + e_{14} \frac{\partial E_1}{\partial y} \right) \end{aligned} \quad (4.10 c)$$

$$\text{ただし, } c_{66} = \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12})$$

一方、電束密度 $[D_i]$ も圧電性のあるときには電界 $[E_k]$ では完全に規定できなくなり、

$$[D_i] = [e_{i1}] [S_i] + [\epsilon_{ik}] [E_k] \quad (4.11)$$

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

ここに $[\epsilon_{ik}]$ は圧電テンソルである。普通、(4.7) および (4.11) を合せて圧電関係式と称する。(4.11) も (4.9) をつかえば次のように表わされる。

$$D_1 = e_{11} \frac{\partial u}{\partial x} - e_{11} \frac{\partial v}{\partial y} + e_{14} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) + \epsilon_{11} E_1 \quad (4.12 a)$$

$$D_2 = -e_{14} \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) - e_{11} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \epsilon_{11} E_2 \quad (4.12 b)$$

$$D_3 = 0 \quad (4.12 c)$$

他方、電束密度 $[D]$ と電界の間には Maxwell II の関係式が成り立ち

$$\text{curl}[E_i] = -[\mu_0] \frac{\partial [H_i]}{\partial t} \quad (4.13)$$

$$\text{curl}[H_i] = [j_i] + \frac{\partial [D_i]}{\partial t}$$

となる。ここに $[j_i]$ は電流密度、 $[H_i]$ は磁界強度、 $[\mu_0]$ は透磁率テンソルである。

圧電性媒質が水晶のように絶縁体であるときには $[j_i] = 0$ となるが、Te のように導電的であり、しかもそれが正孔にあるものであるときは、

$$[j_i] = q(c + n_s) [\mu] [E_0 + E_1] - [D_n] \text{grad } Q \quad (4.14)$$

$$\text{div } [j_i] = -\frac{\partial Q}{\partial t} \quad (4.15)$$

となる。ここに q はキャリアの電荷量、 n_0 は平衡状態でのキャリア濃度、 E_1 、 n_s は弾性波が導入されたことにより生じた分極電界によって誘起される内部電界およびキャリア濃度のそ密 (bunching)、 $[\mu]$ は正孔の移動度、 $[E_0]$ は外部より印加した電界、 $[D_n]$ は拡散定数、 Q は空間電荷を示し、キャリアが正孔のときには qn_s に等しくなる。

圧電半導体の結晶中を、 x 軸方向に波数 k で伝播する角周波数が ω の平面弾性波を考えると、その弾性波による格子変位 δR の各結晶軸方向成分 u 、 v 、 w は次の式で表わすことができる。

$$\begin{aligned} n &= u_0 \exp\{i(kx - \omega t)\} \\ v &= v_0 \exp\{i(kx - \omega t)\} \\ w &= w_0 \exp\{i(kx - \omega t)\} \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$\text{ただし, } \delta R^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

このときひずみによって誘起される電界 E_1 、 E_2 、 E_3 および磁界 H_1 、 H_2 、 H_3 も $\exp\{i(kx - \omega t)\}$ の周期性をもつと考えると、(4.13) 式より、

$$\begin{aligned} j_1 - i\omega D_1 &= 0 \\ j_2 - i\omega D_2 &= -ik \frac{kE_2}{\omega\mu_0} \\ j_3 - i\omega D_3 &= -ik \frac{kE_3}{\omega\mu_0} \end{aligned} \quad (4.17)$$

一方、(4.13) を、(4.10)、(4.12) にいれて、次の式を得る。

$$\begin{aligned} -\omega^2 \rho u &= -k^2 c_{11} u - e_{11} ik E_1 \\ -\omega^2 \rho v &= -k^2 c_{14} w - k^2 c_{66} v + e_{11} ik E_2 \\ -\omega^2 \rho w &= -k^2 c_{44} w - k^2 c_{14} v \\ D_1 &= e_{11} iku + \epsilon_{11} E_1 \\ D_2 &= -e_{14} ikw - e_{11} ikv + \epsilon_{11} E_2 \\ D_3 &= \epsilon_{33} E_3 \end{aligned} \quad (4.18)$$

いま E_0 は x 軸方向に平行にかけられてあるとすると、(4.18) の第1式、(4.19) の第1式(4.14) および (4.15) を書きかえた、

$$\frac{\partial j_1}{\partial x} = -q \frac{\partial n_s}{\partial t} \quad (4.20)$$

より、 j_1 、 n_s 、 E_1 、 D_1 を消去し、 $\exp\{i(kx - \omega t)\}$ に比例する項のみ考えるという仮定の下で、次式を得る。

$$-\omega \omega^2 = c' k^2 \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned} c' = & c_{11} \left(1 + \frac{e_{11}^2}{\epsilon_{11} c_{11}} \left\{ 1 + \frac{j\sigma_{11}}{\epsilon_{11} \omega} \left[1 - \mu_{11} \frac{k}{\omega} E_0 \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + jD_{n11} \left(\frac{k}{\omega} \right)^2 \right]^{-1} \right\}^{-1} \right) \end{aligned} \quad (4.22)$$

$$\sigma_{11} = qn_0 / \tau_{11}$$

ここに ω が与えられると $k = j\alpha + \left(\frac{\omega}{v_s} \right)$ は複素係数を有する4次方程式の根になるが、 $|\alpha| \ll \omega/v_s$ とおき、また $\sigma_{11}/\epsilon_{11} = \omega_c$ (誘電緩和周波数)、 $v_s^2/D_n = \omega_D$ (拡散周波数)、 $1 - (\mu_{11} E_0 / v_s) = \gamma$ 、 $e_{11}^2/\epsilon_{11} c_{11} \ll 1$ として、 α 、 v_s を求めると、次のようになる。ただし、ここに α は音波の減衰率、 v_s は音速を示す。

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{e_{11}^2}{\epsilon_{11} c_{11}} \frac{\omega_c}{v_s \gamma} \left[1 + \frac{\omega_c^2}{\gamma^2 \omega^2} \left(1 + \frac{\omega^2}{\omega_c \omega_D} \right)^2 \right]^{-1} \quad (4.23)$$

$$v_s = \left(\frac{c_{11}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{e_{11}^2}{2\epsilon_{11} c_{11}} \frac{1 + \frac{\omega_c}{\omega_D \gamma^2} + \frac{\omega^2}{\omega_D^2 \gamma^2}}{1 + \frac{\omega_c^2}{\gamma^2 \omega^2} \left(1 + \frac{\omega^2}{\omega_c \omega_D} \right)^2} \right] \quad (4.24)$$

以上より明らかに、x 軸方向に走る (u, 0, 0) なる格子変位を伴う波、すなわち縦方向の平面弾性波は走行するキャリアの影響を受けてその減衰率は変化し、音速は分散的になる。特に減衰率は $\mu E_0 > v_s$ ときには負になり音波は負の減衰をうける、すなわち増巾されることになる。

他方、(4.18)、(4.19) の第 2, 3 式 (4.14) (4.20) より、

$$E_2 = k\omega \frac{e_{14}w + e_{11}v}{\left(\sigma_{11} - i\omega\epsilon_{11} + i \frac{k^2}{\omega\mu_0} \right)} \quad (4.25)$$

$$E_3 = 0$$

さらに (4.25) を使って、

$$\begin{aligned} -\omega^2 \rho v &= -k^2 w \left(c_{14} - i \frac{e_{11} e_{14} \omega}{p} \right) \\ &\quad - k^2 v \left(c_{66} - i \frac{e_{11}^2 \omega}{p} \right) \quad (4.26) \end{aligned}$$

$$-\omega^2 \rho w = -k^2 \cdot w \cdot c_{44} - k^2 v c_{14}$$

$$\text{ここに } p = \sigma_{11} - i\omega\epsilon_{11} + i \frac{k^2}{\omega\mu_0}$$

が得られ、これから次の永年方程式を得る。

$$\begin{vmatrix} k^2 \left(c_{66} - \frac{i e_{11}^2 \omega}{p} \right) - \omega^2 \rho & k^2 \left(c_{14} - \frac{i e_{11} e_{14} \omega}{p} \right) \\ k^2 c_{44} & k^2 c_{44} - \omega^2 \rho \end{vmatrix} = 0 \quad (4.27)$$

(4.27) 式は v, w なる格子の変位成分をもち、X 軸方向に走る Te 中の弾性波は圧電性およびキャリアの存在するために分散的になり、減衰率に変化をうけるが、x 軸方向に走るキャリアとは直接的には相互作用しないことを示す。すなわち x 方向に外部電界をかけ、キャリアを走らせてもその速度によって、音波の減衰率は影響を受けない。

上述の検討より明らかなように、圧電半導体中を伝播する音波がキャリアと相互作用するか否かは、音波によって誘起される分極電界に縦方向成分があるか否かにかかっている。一般に平面弾性波がその伝播方向に走るキャリアとどの程度相互作用するかを検討するには、先に軸方向について行ったと同じ検討をする必要があるが、任意の方

向に伝播する音波についていちいちこの方法を適要するのは実際的ではない。特に伝播方向が結晶軸方向に一致しない場合については、(4.18)

(4.19) 式は著るしく複雑になり適当な近似を使っても解を求めるのは容易でない。しかし、音波にどの程度の縦方向の分極電界成分が伴うかに注目して、音波とキャリアの相互作用が評価できるとすれば、とり扱いは容易になりしかも系統的にあらゆる方向に伝播する波について検討できるようになる。

いま、Te 中を (l, m, n) 方向に伝播する音波の粒子振動方向の方向余弦を、 $(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$ とするとき、音波の振巾の絶対値を δR_i とし、X, Y, Z 各軸方向の粒子振動変位 u_i, v_i, w_i は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} u_i &= \delta R_i \alpha_i \exp \{ i(k_l x + k_m y + k_n z - \omega t) \} \\ v_i &= \delta R_i \beta_i \exp \{ i(k_l x + k_m y + k_n z - \omega t) \} \\ w_i &= \delta R_i \gamma_i \exp \{ i(k_l x + k_m y + k_n z - \omega t) \} \end{aligned} \quad (4.28)$$

このとき、(4.12 a, b, c) 式を使うと、この音波に伴う電気分極が求まって次のようになる。

$$\begin{aligned} p_1 &= \delta R_i \cdot k_i \{ e_{11} (l\alpha_i - m\beta_i) + e_{14} (m\gamma_i + n\beta_i) \} \\ p_2 &= \delta R_i \cdot k_i \{ -e_{14} (l\gamma_i + n\alpha_i) - e_{11} (l\beta_i + m\alpha_i) \} \\ p_3 &= 0 \end{aligned}$$

したがって (λ, μ, ν) 方向に走るキャリアは $E = (1/\epsilon_{11})(\lambda p_1 + \mu p_2)$ だけの音波による分極電界を感じるようになる。特に、音波の伝播方向と電流方向が一致するときには、

$$\begin{aligned} E_p &= \frac{1}{\epsilon_{11}} (l p_1 + m p_2) \\ &= \frac{\delta R_i k_i}{\epsilon_{11}} \{ e_{11} (l^2 \alpha_i - 2lm\beta_i - m^2 \alpha_i) \\ &\quad + e_{14} (ln\beta_i + nm\alpha_i) \} \quad (4.29) \end{aligned}$$

となる。もし $E_p = 0$ となるか E_p が極めて小さくなるときは弾性波はドリフトするキャリアとは相互作用しないことになる。

(4.29) 式に必要な格子振動変位の方向余弦は次の式によって与えられる⁴⁾。

$$\begin{aligned} \alpha_i \varphi_{11} + \beta_i \varphi_{12} + \gamma_i \varphi_{13} &= \alpha_i \rho v_i^2 \\ \alpha_i \varphi_{12} + \beta_i \varphi_{22} + \gamma_i \varphi_{23} &= \beta_i \rho v_i^2 \\ \alpha_i \varphi_{13} + \beta_i \varphi_{23} + \gamma_i \varphi_{33} &= \gamma_i \rho v_i^2 \\ \alpha_i^2 + \beta_i^2 + \gamma_i^2 &= 1 \\ i &= 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (4.30)$$

ここに $\varphi_{11}, \dots, \varphi_{33}$ は (4.6) 式、 v_i は (4.4) 式から求められる。電子計算機を使えば $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ は容易に求めることができる。

Te のような D_3 なる対称性を有する圧電体で

は、 e_{14} は e_{11} に比して、小さくなるのが経験的に知られているので、 e_{11} に比して e_{14} を無視すれば、(4.29) 式より、

$$l^2\alpha_1 - 2lm\beta_1 - m^2\alpha_1 = p_1 \quad (4.31)$$

は縦方向の分極電界の大きさの程度を示すものと考えられる。Te の X, Y 面内で、(4.31) の値を求めると、図 4.3 のようになる。ここに θ は、

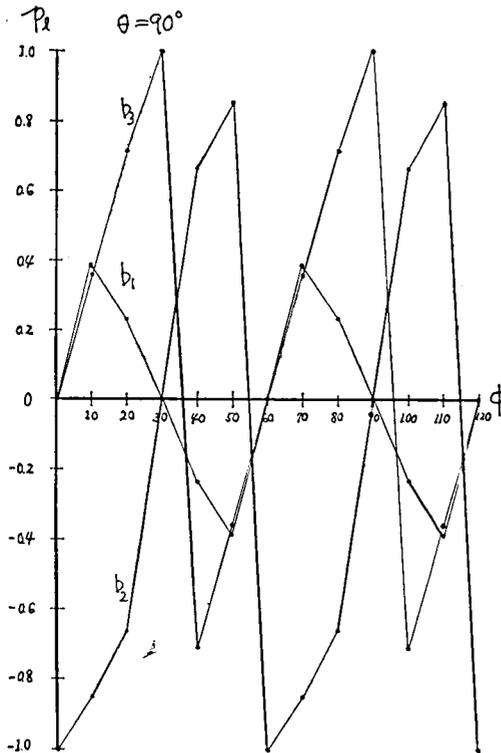


Fig. 4.3 Angular dependence in XY plane of relative longitudinal polarization accompanied by ultrasonics through piezoelectricity.

音波の伝播方向の Z 軸に対してなす角、 φ は X 軸に対してなす角である。図中の記号 b_1 , b_2 , b_3 は、図 4.1.b の音速の三つの分枝 b_1 , b_2 , b_3 に対応している。この図からたとえば X 軸方向に伝播する波のうちキャリヤと相互作用するのは縦波だけであり、Y 軸方向に伝播する波では横波だけであるが、その中間の角度方向に伝播する波はキャリヤと複雑に結合する。

また、 $k_1 = \omega/v_1$ となるので、(4.29) 式より明らかのように、角周波数が大きくなり、また、音速が遅くなる程、音波のキャリヤとの結合は強くなる。

表 4.1 には、Te 中の主軸方向に伝播する音波について 77°K での音速、電流との相互作用の有無を示す。

Table 4.1

propagation direction	polarization of sound	sound velocity	interaction with carriers
X axis	longitudinal	2410 m/s	yes
	transverse-1	2570	no
	transverse-2	1040	no
Y axis	transverse	1470	yes
	quasi-longitudinal	2810	no
	//-transverse	1850	no
Z axis	longitudinal	3590	no
	transverse-1	2350	no
	transverse-2	2350	no

4.4 テルル中の超音波増巾実験

前節において明らかにしたように、Te 中の音波はキャリヤと相互作用し、音の角周波数キャリヤの走行速度によって減衰率が変化する。特に X 軸方向に伝播する縦波音波の場合、(4.23) 式に示すように $\mu_{11} E_0 > v_s$ となると、音波の減衰率は負になり、増巾されることになる。一般に、(4.29) 式の E_p を零にしない音波は走行するキャリヤと相互作用し、増巾されるが、伝播方向が結晶軸に一致していない音波の場合、その振動モードが複雑になるため、取扱いが困難である。また図 4.3 に示すように圧電結合も小さくなる。したがって、出来るだけ結晶軸方向に伝播する音波について検討することが望しい。特に本研究のようにはじめて Te 中の超音波増巾を行なおうとする場合には、実験結果を検討し、評価する立場からも主軸方向を選ぶのが便利である。

結晶軸方向に伝播する音波の場合、表 4.1 に示したように走行するキャリヤと相互作用するのは X 軸方向に走る縦波と Y 軸方向に走る横波にかぎられる。しかもこのうち、実際に増巾を確かめるためには次の点で Y 軸方向に伝播する波の方が都合がよい。

1°) Y 軸方向に走る音波の方が音速が小さくしたがって、(4.29) 式より明らかのように相互作用が大きくなりうる。

2°) 結晶は Y 軸に垂直にへきかいしやすいので、へきかいをつかって加工することにより試料の端面の平行度および面精度をよくすることができる。

3°) 3つの音波モードのうち最も音速の低い音波がキャリヤと相互作用できること。もし相互作用

しうる音より遅い音があるとき、off-axis 効果*が生じ別の音波が励起され雑音を作る危険性がある。

しかし、4.2節でのべた様に Y 軸方向に走る横波では波面の法線とエネルギー束の方向が一致しないという欠点がある。このため普通水晶の Y カットのロッドは超音波の実験には用いられない。しかし、この性質をよく把握しておれば、実験は可能である。

実験は Y 軸方向に伝わる横波を使い、ジュール損失が少なく、キャリアが一種になって複雑な要素の少なくなる 77°K で行なう。

4.4.1 実験方法

試料は Y 軸方向に引上げた結晶からへきかいを利用して切り出した。第3章に詳述したように Te の電気的特性はひずみによって著るしく変化するので、ひずみの導入をさけるために試料側面に機械加工は施さず、自然生成面のままとするか、化学腐食により整形した。化学腐食液としては、 CrO_3 と HCl の混液を使った。化学腐食後は試料を H_2SO_4 中にひたしてから、無イオン水で洗じょうした。水洗後は十分乾燥させてから、330~350°C のアルゴン雰囲気のもとで、3日間焼鈍した。焼鈍後は結晶端に Ni メッキを施して Ohm 性電極とし、その上に Au を蒸着した。電極には細い銅線をローズ合金で半田付けし

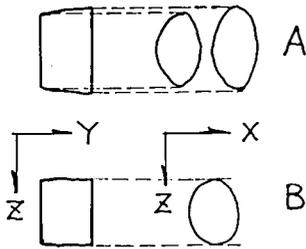


Fig. 4.4 Shapes of samples.

て導線とした。図 4.4 には、試料の形状とその結晶軸の方向を示している。試料 A は円錐台状になっており、Y 軸方向の長さは 3.9 mm、円錐台の底面積はそれぞれ、 $45mm^2$ 、 $53mm^2$ である。試料 B は、円柱状試料でその高さ (Y 軸方向の長さ) は、3.9 mm、底面積は $42mm^2$ になっている。ただし、この試料は A を化学腐食により整形したもので側面には最大 0.5 mm 程度の凸凹がある。しかし、これは試料の断面積に比して無視できるものと考えられる。

このような試料に基本振動数が、15Mc/s の Y カット水晶厚み振動子を高真空用グリースあるいはカナダ・バルサムを使ってはりつけた。接着剤をやや温めて振動子をよく押しつければ、接着剤の厚みは 10μ 程度にすることができる。試料に横波を導入するときには Y カット水晶の Z 軸と試料 Te の Z 軸とを平行になるようにはりつけ、またその他の波 (縦波と横波の混合したものになってる) を発生させるには Y カット水晶の Z 軸が Te の Z 軸に垂直になるようにはりつけた。はりつけ位置は、図 4.2 に示したとき音のエネルギー束の伝播方向を考慮して試料の端につける。

振動子をはりつけた試料を支持台にとりつけ

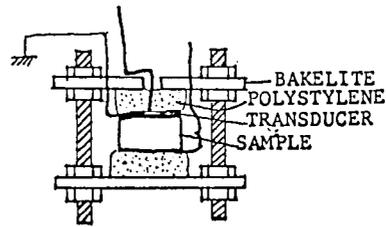


Fig. 4.5 Sample holder

た。(図 4.5) 試料は発泡ポリスチロールで軽く押しつけて支持した。この試料台は保護ケースに入れ、その外をポリスチロールの布で包んで密閉し液体窒素素中にいれて冷却した。

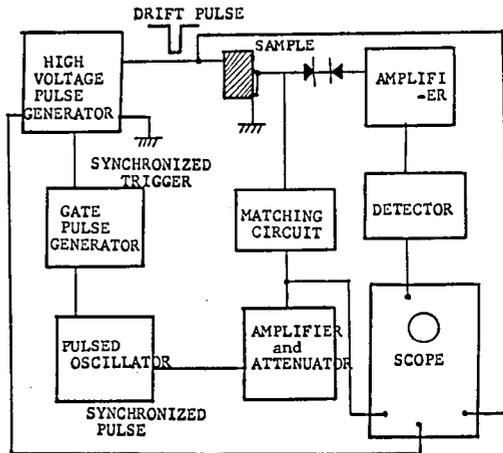


Fig. 4.6

図 4.6 は測定回路のブロック図を示す。高圧パルス発生器からは試料にかけるドリフトパルスと共に同期用トリガがとり出され、トリガはゲートパルス発生器に導かれてゲートパルスを発生さ

脚注* 第3章 3.6.1 参照

せ、高周波発振器をパルスの動作させる。この高周波の周波数は40~50Mc/sで可変でその中は0.5~1 μ secにする。この高周波パルスは増巾器、整合回路を通して振動子に導かれる。振動子からは超音波が発生されるがその超音波は試料内で反射して再び振動子のところにもどったときにその一部は高周波電圧に変換される。振動子に生じた電圧は増巾され検波されてシンクロスコープ上にえがかれる。

ゲートパルス発生器、高周波発振器などの回路図は付録に記した。

測定は45 Mc/s, 15Mc/sの超音波について行ない、2現象シンクロスコープをつかって、超音波励振電圧、エコー、ドリフト・パルスを観測した。

4.4.2 実験結果

試料にはりつけた振動子に励振用の高周波パルスが加えられると、超音波が試料内を往復する時間を経たのちに、超音波によって振動子が駆動され、エコーが観測されることになる。本研究における試料の場合、45Mc/sの横波では、約5.6 μ sec後にエコーが観測された。熔融ガラスの場合、音波が2往復、3往復するにつれて次々とエコーの出ることがみとめられたが、Teでは第2のエコーの観測はほとんど出来なかった。このことは、

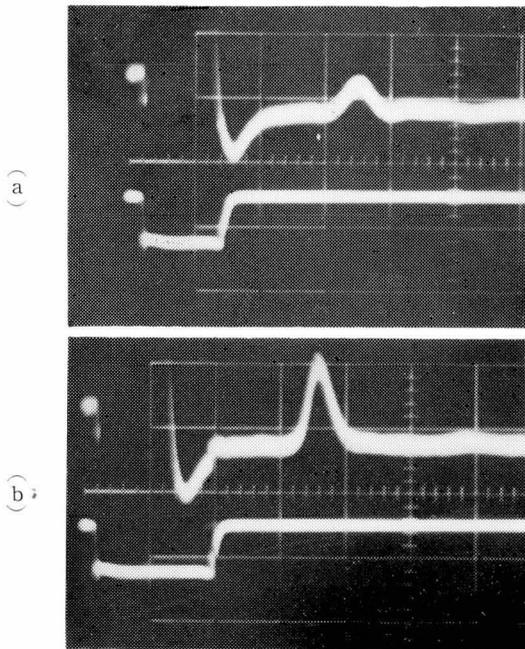


Fig. 4.7 Upper trace: ultrasonic echo. Lower trace: drift pulse. Scale: 2 μ sec/div. Amplitude of echo changes with pulse width.

Te 中の音波の減衰が著しいことを示している。

Teにドリフト電界がかけられていないとき45 Mc/sの超音波は非常に減衰させられる。たとえば20vp-pの励振電圧を供給するとき、そのエコーによる出力電圧は2 mv程度またはそれ以下になる。しかし、この減衰は試料に適当な負のドリフトパルスをかけ、その大きさを増すにつれて小さくなり、エコーは指数函数的に大きくなる。図4.7には、加えた電圧パルスと、エコーの一例を示した。印加した電圧パルスの中が変わるとエコーの大きさが変化する。また第2次以下のエコーはみとめられない。

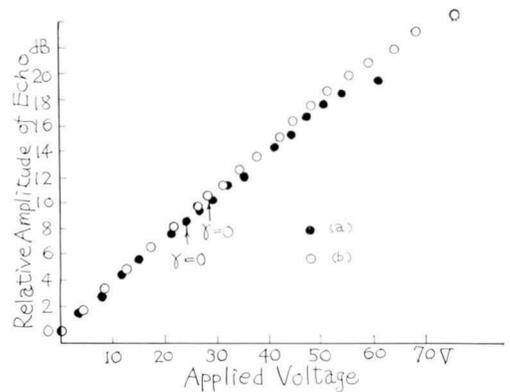


Fig. 4.8 Relative amplitude of ultrasonic echo versus applied voltage. (a)—sample A, (b)—sample B.

超音波励振電圧を一定としたときのドリフトパルス電圧と、45Mc/s横波音波エコーの関係を図4.8に示す。(a),(b)はそれぞれ試料A,Bにおける測定結果である。ここでは、ドリフト・パルスの中は、エコーが最大になるように選ばれている。また図の矢印は電流電圧特性が非線形的になりはじめるところを示している。

図4.9には電圧の大きさを一定として試料についてパルスの中と、エコーの大きさの関係を示した。パルスは超音波が励起される前からかけられているが発生した超音波が試料の他のに達するまではエコーはパルス中と共に指数函数的に増大する。しかし、超音波が反射された後はパルスの中が増えるに従って、エコーの振幅は減少する。このことは、超音波の伝播方向が同じか逆かによって、音波とキャリアのエネルギー授受関係が逆転することを示している。また、超音波エコーは、 l をドリフトキャリアと相互作用している距

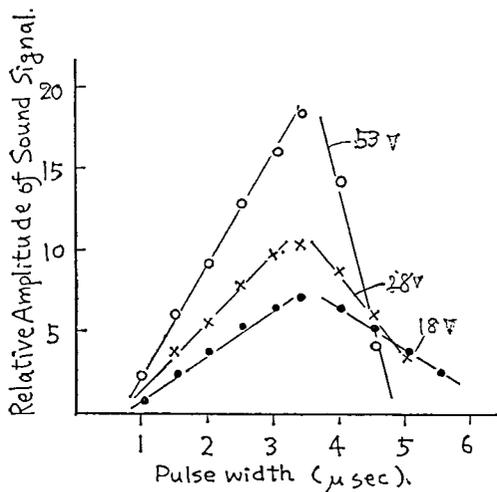


Fig. 4.9 Relative amplitude of echo versus pulse width.

離として、 $e^{\alpha l}$ に比例することがわかる。

図4.10には、45Mc/sの擬横波がドリフト電界によって変化を受ける様子を示した。これより、これらの波では横波のように、ドリフト・キャリアによって増大させられることはなく、逆にわずかに減衰が大きくなっていることを示している。またパルスの中にも依存しない。

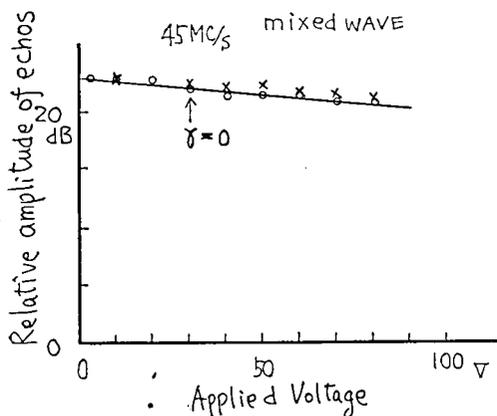


Fig. 4.10 Relative amplitude of echos of quasi-transverse wave. ○ 4 μsec pulse × 9 μsec pulse.

また15Ms/cの横波の場合にはエコーはほとんど電界に依存しなかった。

試料の導電率 σ は、2端子間に微小電流を流したときの電流電圧比を求め、試料の寸法を考慮して算出した。その結果試料Aでは $\sigma = 2.9 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ となり試料Bでは $\sigma = 2.7 \times 10^{-2}$

$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ になった。

また、移動度 μ は、非線形伝導のはじまる電界 E_c から $E_c \mu = v_s$ の関係を使って求めた。表3.2より明らかなようにこの方法で求めた μ は、Hall係数から求めたのとかかりよく合う。試料Aの場合は77°Kで $\mu = 2380 \text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{sec}^{-1}$ 、Bの場合は $\mu = 2070 \text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{sec}^{-1}$ になった。しかし、Aの試料は円錐台状になっており、電界分布が試料内で一様でないため試料の一端で非線形伝導が生じて他の部分では、Ohm則が成り立つ領域にあるようになり、試料の電流電圧特性から求めた E_c は、正しい値より低くなり算出される μ は大きくなる危険性がある。

4.5 実験結果の考察

4.3に詳述したごとく、線形近似の範囲内ではY軸方向に伝播する超音波のうち、横波のみがドリフトするキャリアと相互作用し、その減衰率 α は、ドリフト電界と次のような関係で与えられる。

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{e_{11}^2}{\epsilon_{11} C_{66}} \frac{\omega_c}{V_s \gamma} \left[1 + \frac{\omega_c^2}{\gamma^2 \omega^2} \left(1 + \frac{\omega^2}{\omega_c \omega_D} \right)^2 \right]^{-1} \quad (4.31)$$

$$\gamma = 1 - \mu E / v_s$$

試料の導電率を $\sigma_{11} = 2.7 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}^{-1}$ としたとき $\epsilon_{11} = 22.9$ * となるので $\omega_c = \sigma_{11} / \epsilon_{11} \epsilon_0 = 1.34 \times 10^{10} \text{c/s}$ となり、また $\omega_d = 1.15 \times 10^9 \text{c/s}$ 、 $V_s = 1.43 \times 10^5 \text{cm/s}$ とすると、超音波の角周波数 ω が $\omega < 10^9 \text{c/s}$ のときには(4.31)式は、

$$\alpha = 23 \times 10^{-16} \omega^2 \beta \gamma \text{ dB/cm} \quad (4.32)$$

となる。 $\omega = 2.83 \times 10^9 \text{c/s}$ ($f = 45 \text{Mc/s}$)のときには、次のようになる

$$\alpha = 184 \beta \gamma \text{ dB/cm} \quad (4.32)$$

$$\beta = e_{11}^2 / \epsilon_{11} C_{66}$$

図4.9に示す実験結果は、エコーの振巾は、ドリフト電界と共に指数函数的に増大することを示している。すなわち電界のかからないときのエコーの振巾を、 A_0 とし、電界 E のかかったときの振巾を A_E とすると、

$$-20 \log_{10} A_E / A_0 = \alpha_A \frac{E}{E_c} l \quad (4.33)$$

となる。これを(4.32)式と比較するには、 E/E_c を $(1 - E/E_c)$ でおきかえればよい。すなわち、

脚註 * これは Caldwell らが求めた屈折率 $n = 4.78$ より求めた値であるが、Caldwell のデータでは、 n は波長が長くなるほど小さくなるという傾向にある。一方 Hartig らによれば $n = 3.9$ になる。

A₀の代りにキャリアのドリフト速度を音速にする電界をかけたときのエコーの振巾 A_{EC}をとればよい。したがって次の関係が成り立つ

$$-20 \log_{10} A_E/A_{E_0} = \alpha_A \left(1 - \frac{E}{E_s}\right) l \quad (4.34)$$

試料 B の場合 α_A は 27 dB/cm になる。この値を (4.32) 式と比較すると、 $\beta = 0.15$ なる値を得る。

この β の値は、CdS をはじめとする II-VI III-V 化合物半導体における値よりも大きい。たとえば CdS では、0.038 の程度である。また β

$$\alpha = \frac{\beta}{2} \frac{\omega_c}{v_s} \times \frac{r \left\{ r^2 + \left(\frac{\omega_c}{\omega} + \frac{\omega}{\omega_D} \right)^2 \right\}}{\left\{ r^2 + \left(\frac{\omega_c}{\omega} + \frac{\omega}{\omega_D} \right)^2 + \beta \left(r^2 + \left(\frac{\omega_c}{\omega} + \frac{\omega}{\omega_D} \right) \left(\frac{\omega}{\omega_D} \right) \right)^2 + \beta r^2 \left(\frac{\omega_c}{\omega} \right)^2 \right\}} \quad (4.35)$$

となるが、 ω_d , ω_c として、前述の値を代入して、近似を行なうと、(4.32) 式を得る。

Te の場合は CdS のように光を照射するなど的手段によってキャリア数を広い範囲にわたって変化させることは出来ないために、キャリアがないときの減衰率を出し、それを基準として減衰率を比較することが出来ないので White²⁾ に従って、キャリアのドリフト速度が音速に達するときには正孔との相互作用で生ずる減衰は零と考えると、上述のごとく、Te の中での超音波減衰あるいは増巾は White の理論でよく説明できることになる。すなわちキャリアドリフト速度が音速に達しないときには超音波は正孔との相互作用で減衰させられるが音速をこえると増巾される。しかし、電界が零のときの超音波減衰率を基準と考えればキャリアを音波と同方向にドリフトさせるような電界をかけると、電界の多少にかかわらず、みかけ上の増巾が生じていることになる。しかも、この増巾度は電界があまり大きくなりすぎないかぎりにおいて、EがE₀より大きくなりドリフト速度の増え方が減少しても指数函数的に増大する。

電界が E₀ の 2 倍をこえると、みかけ上の増巾率の増え方は減少し、飽和する傾向にある。この原因として考えられることは、White の理論が小信号理論の取扱いによって得られた結果であること、また、電界の印加によって、外部より導入した音波とは無関係に自発的に音波群が発生し、それが音波と相互作用し、音波を減衰させることが考えられる。

図 4.11 に示すように横波以外の音波に対してはエコーはドリフト電界によって増大されない。このことは 4.3 の理論を裏付けることになる。しかし、エコーはドリフト電界と共に少し減少する

と c₆₆, ϵ_{11} から e_{11} を求めると

$$e_{11} = 0.6 C_{out}/m^2$$

となる。(4.32) を求めるためにつかった ϵ_{11} と、ここで使う ϵ_{11} は消し合うので ϵ_{11} の不確かさは問題にならなくなる。

(4.31) 式は $\beta \ll 1$ の仮定のもとに導出された式ではあるが、Te のような高い導電性をもつ物質では、 $\beta \ll 1$ が満たされなくても、(4.32) 式が成り立つ。すなわち、 $\beta \sim 1$ のとき、

傾向にあるという事実は White の理論では説明できない。この場合も、ドリフト電界により、自発的に出来る超音波群との相互作用の影響が考えられる。

また、図 4.9 のエコーの大きさとドリフトパルスの中の関係において、超音波が結晶端で反射されて正孔のドリフト方向と逆方向に伝播するようになったときの減衰は非常に著しい。この場合 (4.31) (4.32) の取扱いによれば、図の左側の傾斜と右側の傾斜は等しくならなければならない。それが理論で期待されるよりも減衰がはげしくなるのは逆方向に伝わる自発的に生成された超音波群と衝突し、相互作用するためと考えられる。

CdS, CdSe の場合には増巾特性は、図 4.11 のように共鳴形の増巾特性になる¹¹⁾。Te の場合には

$$\begin{aligned} \omega \leq 10^9 \text{ では} & \quad \alpha \propto \omega^2 \sigma \\ \omega \geq 10^{11} \text{ では} & \quad \alpha \propto \sigma / \omega^2 \end{aligned} \quad (4.36)$$

となりいずれの場合でも、 α は電界 E と共に増大する。しかし、 $\omega = \sqrt{\omega_D \omega_c} \approx 10^{10}$ では、 $E_{p1} \approx 6 E_0$, $E_{p2} \approx -\frac{5}{4} E_0$ のところに、共鳴の山と谷が現われることになる。このように、Te で共鳴形の増巾特性が得られないのはキャリア濃度が CdS や CdSe に比して大きいことが原因している。

(4.36) より明らかなように、Te では、 $\omega \leq 10^9$ であれば、 α は ω^2 に比例するので、増巾利得を大きくするには周波数が高いことが望ましい。また増巾特性は音波の特定の横波 (Y 軸方向に伝播する場合) のみを選択的に増巾するので、超音波を発生する場合理想的な横波がえられず種々の分極をもつ波が混在していても適当な距離を伝播したのちには、特定のモードをもつ波のみがのこることになる。このことは応用上、音波の発生を

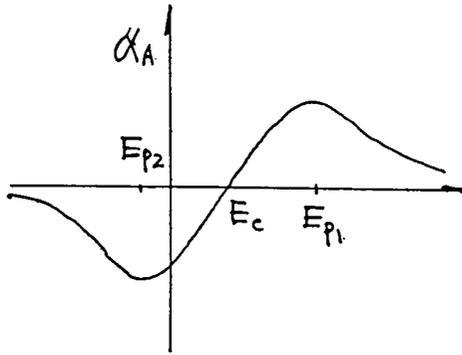


Fig. 4-11

容易にし、また、モード選択などの手段として有用である。

また超音波増巾はX軸方向に伝播する縦波および主軸方向に伝播しない波についても原理的に可能なことは4.3に詳述した。しかし、後者は波のモードが複雑なために解折上扱いにくいこと、前者は v_{s1} が大きく、(Y軸方向に伝播する横波を、 v_{st} とすると $v_{s1}/v_{st} \approx 1.7$) また、 β の C_{66} の代わりに用いる C_{11} が大きいこと ($C_{11}/C_{66} = 2.75^{5)}$ のために、増巾率はY軸方向に伝播する波に比して、1/5程度になる。さらに v_{s1} が大きいいため、ドリフト電界が大きくてはならぬこと、 v_{s1} より低い速度をもつ横波が伝播可能であって、理想的な平面波を考えるかぎりにおいて正孔と相互作用はしないが寸法が有限の場合には、第3章でのべた off-axis 効果の影響を受ける可能性のあることなど不都合なことが多い。実際 Quentin はX軸方向に伝播する縦波を増巾しようとしたが成功していない。

これに対し、Y軸方向に伝播する音波は本研究で明らかにしたように、原理的に最も増巾しやすいし、更にへきかいを利用すれば、Yカットの試料は非常に作り易くなることである。したがっ

補遺 p49 Fig 4.8 は超音波励振入力を一定としてえがかれているが、測定にあたっては受信器の非線形特性を考慮し受信量が一定となるよう励振電圧を変化させている。

て、Teをつかう際にはY軸方向に伝播する横波を利用するのが都合がよい。

しかし、音波面の法線が、エネルギー束の方向に一致しないこと、 10^8 c/s 以上の音波でなければ実用的な利得の得にくいこと、 77°K の低温を要すること、結晶加工が困難なことなどの欠点がある。

文献

- 1) G. Quentin and J. M. Thuillier; Proc International Conf. on Semiconductors, Paris 1964 (Academic Press 1964) P 571.
- 2) A. R. Hutson, J. H. McFee and D. L. White; Phys. Rev. Letters 7 (1961) 237.
D. L. White; J. appl. Phys. 33 (1962) 2547.
- 3) A. R. Hutson and D. L. White; J. appl. Phys. 33 (1962) 40.
- 4) W. P. Mason; Physical Acoustics and the Properties of Solids (van Nostrand, 1958) Appendix.
- 5) J. L. Malgrange, G. Quentin and J.-M. Thuillier; Phys. Stat. Sol. 4, (1964) 139.
- 6) R. C. Waterman; Phys. Rev. 113 (1959) 1240, G. W. Farnell; Canad. J. Phys. 39 (1961) 65.
- 7) W. P. Mason; "Piezoelectric Crystals and their Application to Ultrasonics (Van Nostrand 1950)
- 8) C. Kittel; Introduction to Solid State Physics (Wiley, 1956) Chap. 4.
- 9) R. S. Caldwell and H. Y. Fan; Phys. Rev. 114 (1959) 664.
- 10) 小川: 応用物理 33 (1964) 153.
- 11) Tatsuo Ishiguro, I. Uchida, T. Suzuki and Y. Sasaki, IEEE Trans. on Sonics and Ultrasonics. SU 12 (1965) 9.
- 12) T. A. Midford; J. appl Phys 35 (1964) 3423

第2部 半導体セレンの単結晶製作と その電氣的性質

第5章 序 論

Se は1817年に Berzelius に発見されてから硫黄によく似た物質として実験的研究が重ねられて来た。Se の導電的性質に関する研究としては J. J. Berzelius, P. Riess により非晶質 Se が極めて電気を通しにくいことが明らかにされたのが最初で、その後1851年には J. W. Hittorf が灰色の金属 Se (三方晶系 Se) の導電率はかなり大きく、しかも温度と共に増大することを明らかにしている。これはまさに半導体的性質であり、Se の半導体研究は J. W. Hittorf によりはじめられたと言ってよいであろう。その後1873年に Se の導電率が光の照射により変化することが W. Smith により発見され、1876年には整流効果のあることが W. G. Adams, N. Day により発見されている。¹⁾

Se には三つの同素体があり、色が異なり、光学的電氣的性質も異なる。しかも熱処理、含有不純物などにより性質が変化する。

これら Se の諸性質は現在においても興味ある研究対象であるが、当時においては、複雑すぎて取扱にくいものであったにちがいない。

Se の電氣的性質が一般の注目をあびるようになったのは1930年代末に Se をつけた実用的な整流器が作られてからである。その後整流器の立場から研究が重ねられ Se は工業用材料として重要な機能を果たしてきたにもかかわらず、Se 自体の電氣的性質の解明は現在においても十分ではない。

複雑な Se の諸性質を把握するためには高純度の材料をもとにして作った単結晶について研究を行なうのが正道であろう。

Se の単結晶をはじめて作ったのは F. C. Brown である。彼は昇華法により単結晶を得、その簡単な電氣的測定を行なった。²⁾ F. C. Brown の昇華法は現在行なわれている単結晶作成法と基本的に同じものである。

半導体 Se (三方晶系 Se) の結晶構造を決定してその物理的研究に重要な寄与をしたのは

von Hippel である。彼は Se が附録A—1図に示すような原子配列をする構造をもち、三角状のらせん鎖が六角状に並べられて出来るものであることを明らかにし、しかもその原子間距離の関係から、鎖内の結合は共有結合、鎖間は van der Waals 力およびいくらかの金属結合の混成であると述べた。また周期律表の VIB 族元素が、O, S という絶縁体、Se, Te という半導体、そして、P。なる金属へと原子量が増えると共に連続的に変化していることに注目し、その構造の関連について論じている。³⁾

Se 単結晶を凝固法によりはじめて作り、その複雑な導電現象を系統的に研究したのは H. W. Henkels であり、⁴⁾ ほぼ時を同じくして、K. W. Plessner, 少し遅れて P. T. Kozirev らの報告がある。⁵⁾ そのより詳細な紹介は第7章で行なう。

最近においても A. L. Regel' らソ連の研究者により精力的に実験的研究が重ねられ、⁶⁾ また、欧州では1964年に European Selenium Tellurium Committee が結成されその主催のもとに、“Seにおける物理の最近の進歩”なる研究会がもたれた。この研究会の報告を検討すると Se の研究は少しずつながらも地道に進められつつあることがわかる。⁷⁾ 就中この報告にある D. E. Harrison の高圧下での結晶成長の試みは Se の結晶作りに明るい可能性をもたらすものと考えられる。

Se の帯域構造についての理論的研究も Callen (1954), Gaspar (1955) らによって行なわれているが、Se が中心対称を欠く複雑な構造を有しているためにいずれの場合についても便宜的な近似が必要となり、十分な検討が行なわれているとはいえない。

本研究は Se 整流器の圧電効果の機構の解明にはじまった。Se 整流器に極めて大きな圧電性のあることが Numata により報告され、⁸⁾ その後田中、川村らによってその現象のかなり詳細な検討がなされた。⁹⁾ その結果、Se 整流器の圧電性

は整流器の空間電荷層がひずみにより変化し、外部に電荷を誘起する現象として解釈された。しかし、第9章で詳述するように、この解釈では説明しきれない特性もみつけられた。

この Se 整流器の圧電性について検討するうち元素半導体である Se 自体に圧電性のあることが Gobrecht らによってみつけられ¹⁰⁾ 報告されていることを知った。この Se の圧電性は第8章に述べるごとく従来の圧電結晶がすべてイオン性をもっているのと対照的であり、もし確かなものであれば新しい事実として興味もたれることであり、また発表されているデータも十分詳細なものではなかったのでその確認が必要と考えられた。また、Se の結晶の導電現象は、理論的にはもちろん実験的にもよく把握されているとはいえない。

そこで本研究では Se の単結晶を育成して、Se の導電的性質ならびに圧電的性質を検討し、合わせて、セレン整流器の圧電性について検討する。

Se の研究が進まないのはその単結晶の育成が困難なことに帰せられていることから明らかなように Se の育成は必ずしも容易ではない。第6章には Se の結晶の育成条件を中心に試料の製法につきのべる。

Se の電気的測定は従来の研究が主として室温以上で行われていたのに対し、室温以下でのデータを得ることを目的とした。Se の電気的性質には導電率に電界依存性のみられることをはじめとして導電率に電界ヒステリシスのみられること、光伝導が大きくしかも低温では光遮断後も光伝導が長く残って消えにくいことをはじめとし

て、Ge, Si などの半導体では観測されない現象が現われるが、これらを実験的に検討し、それらの諸現象を統一的に説明できるモデルについて検討した。この結果については第7章に詳述する。

第8章には圧電効果を確認した実験結果と、Se の圧電効果についての考察について述べ、第9章にはセレン整流器の圧電効果についてその特性の測定および、その結果に関する討論を行なう。

文 献

- 1) J.W. Meller, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry vol. XI, Se (1930)
- 2) F.C. Brown, Phys. Rev 4, (1914) 85.
- 3) A. von Hippel, J. Chem. Phys. 16, (1943) 372.
- 4) H.W. Henkels, Phys. Rev, 76 (1949) 1737.
H.W. Henkels, J. appl. Phys. 22, (1951) 916
- 5) K.W. Plessner, Proc. Phys. Soc. 64 (1951) 671.
P. T. Kozirev, J. Tech. Phys. (Russian) 28, (1958) 500.
- 6) A.R. Regel et al, Soviet Phys. Solid State 6, (1964) 773.
- 7) European Selenium Tellurium Committee "Recent Advances in Selenium Physics" (1965)
- 8) T. Numata, J. Phys. Soc. Japan 13, (1958) 1066
- 9) 田中ら, 電気連大(昭和34年) 964.
川村ら, 電気関西支部連大(昭和34年) 160.
田中ら, 電気連大(昭和35年) 1070.
- 10) H. Gobrecht et al, Z. Phys. 148 (1957) 209.

第6章 セレン単結晶の製作

6.1 序

固体 Se には三つの同素体、すなわち、液体 Se を急冷したときに得られる非晶質 Se、単斜晶系の Se、三方晶系 Se がある。

このうち三方晶系 Se が最も安定で、Te と、同じ原子配列をしている。しかし格子定数は Te に比して小さく、最近接および第2近接原子までの間隔はそれぞれ 2.32Å, 3.46Å である。本研究で扱うのはこの三方晶系 Se であり、別名六方晶系 Se、金属 Se と呼ばれ半導体性を示す。

三方晶系 Se の多結晶は、熔融 Se の徐冷あるいは、非晶質 Se を 90°C 以上の温度に保持することによって得られる。この際結晶化の熱処理の条件によって三方晶系 Se の電気的性質は著しく変化する。

一方、三方晶系 Se の単結晶は昇華法、¹⁾ 凝固法、²⁾ によって作られるが、結晶製作に時間がかかり、しかも良質の大きな単結晶は入手出来ない現状である。しかし最近、5 kbar 程度の高圧下では徐冷法によってかなりの速度 (10^{-4} cm/sec) で単結晶を生長させたという報告がある。

これは常圧下での液体 Se が沢山の原子がつながれてできる鎖状の分子によって形成されているために、分子が運動しにくく、適当に配列し結晶化するのが困難になっているのに対し、高圧下では分子が運動しやすくなり、結晶化が促進されるものと考えられる。このことは高圧下では液体 Se の粘性が小さくなるという事実から明らかである。

本章では、横形の電気炉を利用して、昇華法による結晶製作を行なった結果に基づき、得られた結晶の形状、大きさとその生成条件につき検討する。

6.2 セレン単結晶の製作

6.2.1 結晶製作の工程

結晶製作工程は結晶育成用容器作り、その洗じょう、原料の洗じょう、容器に封入、適当な温度分布の炉内に容器の装填、温度の制御・監視などからなる。

まず、結晶育成用容器を内径 15mm~25mm のガラス管で作る。ガラス管は一端を閉じ、その閉じられた端より 20mm 程度はなれたところに管にくびれをつけ原料とする Se をいれておく部分を作る。くびれは原料 Se が溶融したときに結晶生成部に流入するのを防ぐ役をする。くびれの次には 60~150mm の結晶生成部を作り、結晶生成部の後は、細めて、真空ポンプで減圧し、封じ切ることが出来るようにしておく。容器の材料ははじめ鉛ガラスを使ったが後にはパイレックスに改めた。

原料をいれ封じ切る前に容器はクロム硫酸混液をいれて数時間保った後、無イオン水で繰り返し洗じょうしてから乾燥させる。その後は廻転ポンプで減圧しながら 300°C~400°C の温度で空焼きする。

Se 原料として横沢化学より入手した 99.999% の純度の粒状非晶質 Se を使った。この Se の 3g から 20g を容器に入れて、容器内を廻転ポンプで減圧しつつ、300°C 程度に加熱し、(Se の融点は、220°C) ガス抜きを行なう。ガス抜き後、Se を冷却して固化させ、結晶生成部に凝縮した Se を蒸発させて除去してから、容器を封じ切る。このとき、室温での結晶育成用容器内での真空度は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mmHg 程度である。

上記の工程で得た結晶育成用容器を、横形の電

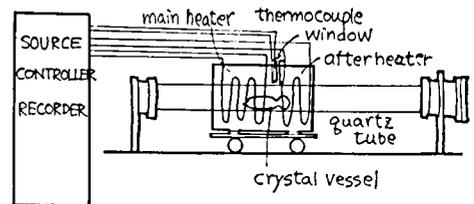


Fig. 6.1. Furnace

気炉にいれる (図6.1)。容器を置く炉の内壁は固定された内径 30mm の石英管でできており、石英管の外側は左右に移動可能なトンネル管状炉でかこまれている。この炉の温度はPID動作調節計によって磁気増巾器が駆動され制御される。温度の検出制御用の熱電対がそう入された部分は土 0.1°C 以内の誤差で制御されており、長時間予熱しておけば炉の他の部の温度変化も非常に少なくなると考えられる。炉は主ヒーター、後部ヒーターの 2 つの部分から成り二つのヒーターに供給する電力を変えることにより炉の温度分布を変えることができる。図 6.2 は、炉内の温度分布の一例

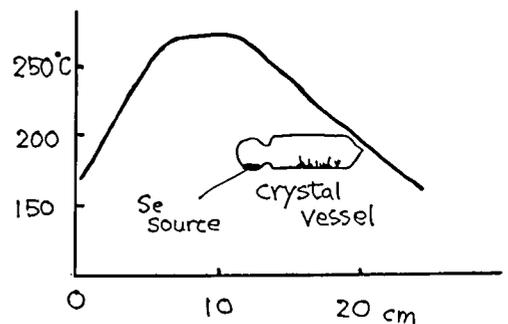


Fig. 6.2. Temperature distribution in the furnace and the position of the vessel

を示し、同時に、結晶育成用容器の配置を示している。また炉には内部観察窓がついており、結晶生成過程の観察および、結晶生成状態の観察はこの窓を通して行なったが、時には結晶核がうまく出来結晶生成が可能であるか否かを詳細に観察して判断するために素速やく移動炉を除去し、石英管内の結晶育成用容器を見たりした。しかし後者の観察法は結晶が成長しはじめてからは行なわなかった。

炉に結晶育成容器をそう入する時は、速やかにいれてもいいが、結晶生成部に Se の蒸気が少しでも凝縮している場合は結晶生成部の温度を 250°C 程度に保ち、原料部を 200°C 程度以下にしばらく保ったのち、結晶育成を行なう温度分布のところに移す。

結晶育成には一週間以上要するが、炉にそう入後1日～3日位の間に、小さな結晶が容器内に一面に出来るような時には長期間かけても大きな良質の単結晶が得られることはほとんどない。また、仮に、大きな結晶が生長したとしても隣合った結晶が接触、または、入り乱れて、単一の結晶はとり出せない。それに対し、小さな結晶が点々と出来る場合には長時間かけて結晶育成することにより大きな結晶を入手できる。

炉の温度にはゆらぎがなく一定していることが望ましいが、結晶育成期間中を通じて、一定にしているよりも、初期には、後部ヒーターの温度をあげず Se の蒸発量は少なくしてよく核を発達させ、しかる後後部ヒーターの温度をあげ所定の温度に保つのがよい。

結晶が生成し、炉からとり出すときにはまず後ヒーターを切って原料の蒸発を押さえ、しかる後、徐冷すれば Se 蒸気が凝縮して非晶質 Se となり結晶の表面に付着する可能性がある。

容器から結晶をとり出すときは、容器の結晶が育成していない部分に傷をつけ、傷をつけた局部を加熱して熱ひずみにより容器を割る。こうすることによって、結晶にショックを与えないですむ。

6.2.2 結晶の生成とその条件

結晶を生成させる場合結晶核をいかに作るか、そしてそれをいかに成長させるかという二つの問題にわかれる。

A) 核の生成

昇華法により結晶を生成させるとき、はじめに出来る結晶核の数が問題になる。結晶核自体は僅かの原子により形成されるので肉眼では見ることはできないが、結晶核から少し発達して出来る微細な結晶をみて結晶核の出来方を知ることができる。種々の測定に使える大きな結晶を作ろうとするときにはこの微細結晶の数が少ないことが必要である。核の形成には、不純物、温度、容器内の蒸気圧、容器の表面の性質などが関与するがその条件はつかめていない。一般的に、結晶生成部の温度が高く Se の蒸気圧が低い方が核の数は少なくなる傾向にあり、不純物は少なくする必要がある。

結晶核を制御する代わりにあらかじめ Se の単結晶の少片を容器内にいれておき、それを種とし結晶を育成させるということが考えられる。実際にこの種つけの試みを行ない、種の部分によく Se

が凝縮することは認めたが種が成長して大きな結晶に育つということはなかった。しかし、一度結晶成長を中止した育成容器を再び炉内にいれ適当な温度分布に保ったとき結晶は成長をつづけることを認めた。種つけが成功しなかったのは種をいれた位置、温度条件も問題だったと考えられるがまた種の表面が空気分子などを吸着し、変化していたこともその原因の一つとして考えられる。

B) 結晶の育成

結晶の育成には原料部の温度、生成部の温度、温度勾配 (Se 原子の輸送速度に関係する)、管の太さ、不純物 (ハロゲン元素は結晶育成を促進するという報告がある。) などが関係しこれらによって結晶の形状、大きさ、成長速度が変化する。出来る結晶の形状は、柱状結晶、板状結晶、針状結晶に大別される。表 6.1 は、成長条件と出来る

Table 6.1 Shapes of crystals and their temperature conditions

Temperature gradient	Crystal shapes and temperature condition			
~6.5°C/cm	Prism	220°-200°C Thick but short (Fig.6.3)	200°-180°C Big and long (Fig.6.4)	180°C~ Needles (Fig.6.6)
	Plate	220°-190°C Leaf or plate (Fig.6.5)	190°-180°C Thick but small or belt-like	180°C~ Needles
~17°C/cm		220°-190°C Bundle of needles (Fig.6.9)	200°C~ Small crystals	
~30°C/cm		Polycrystals (Fig.6.7)	Belt-like (Fig.6.8)	

結晶についてまとめたものである。温度は炉の温度分布曲線から推定したものである。この表は大体の傾向を示すもので例外もある。なお、参考のため Eckart が得た³⁾ 結晶形状と結晶育成容器の各部の温度の関係を示す。(表 6.2)

Table 6.2 Shapes of crystals and their Temperature condition (reference 3)

Temperature of source Se	Temperature of crystallizing place	Shapes
240°-260°C	160°-170°C	Needles
225°-240°C	170°-190°C	Prisms
220°-225°C	150°-160°C	Plates

以下に結晶の形状に注目し、その成長条件、性質などにつき述べる。

a) 柱状結晶、柱状結晶とはC方向に長く太い (太さ1mm以上) 結晶を指すことにする。この中には図 6.3 に示すような、太くて短い、断面は六角または三角になり晶癖がよく現われ外観から非常によい結晶と考えられるものと、図 6.4 に示すような太く長い (2×1.5×10mm) 結晶になるが中に空洞ができたり、結晶の片側の側面は鏡面状のきれいな結晶面になるがその反対側は細

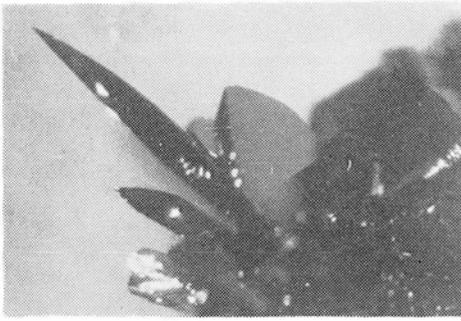


Fig. 6. 3. Short prismatic crystals.

い結晶の集合体を思わせる乱れた面になるものができる。一般にこれら針状結晶は温度の高い部分に出来る。条件を整えば、3日位の間に長さ10m

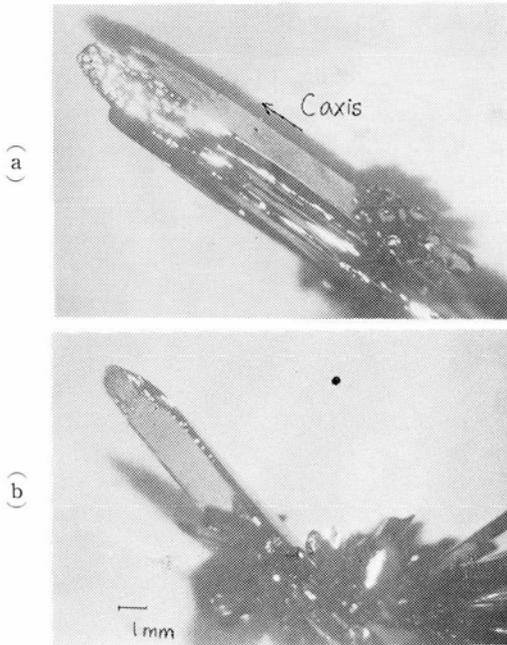


Fig. 6. 4. (a)(b) Prismatic crystals.

m程度の柱状結晶が得られるが、結晶の生長が容器の管壁に当たり容器内の温度の高い部分へ伸びて行って成長できなくなることが多い。

b) 木葉状結晶, 板状結晶, 板状結晶はC軸に垂直な方向に成長していき, 図6・5のような木葉

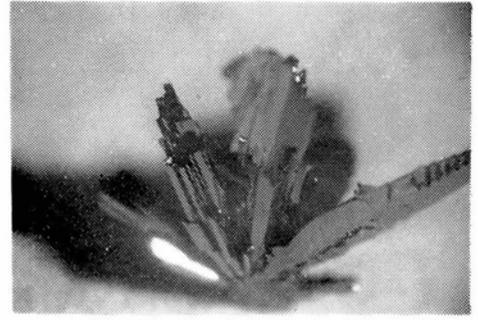
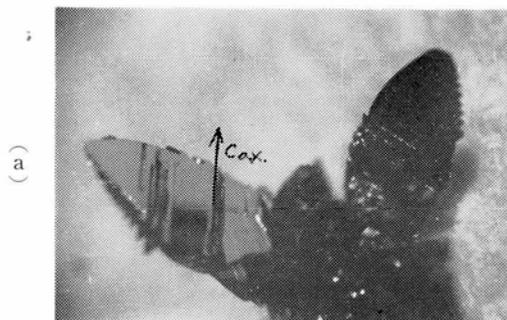


Fig. 6. 5. (a)(b) Leaf-like crystals.

のような形を呈することが多い。板状の結晶も温度の高い部分によく生成する。しかし柱状結晶と板状結晶とが同じ一つの容器内に共存することはない。Eckart の得た結果によれば, Se の蒸気の過飽和度によって結晶生成しやすい方向が決まり, 過飽和度が低くなると, 軸垂直方向が伸びやすくなり板状結晶が出来る。

出来た結晶の一面は平坦で(010)面に相当しているが板の厚さは必ずしも一様ではない。

c) 針状結晶, 結晶生長用容器の温度勾配がきつくないとき, すなわち, Se の補給速度があまり大きくないとき, 180°C以下の低温部には細い長い針状の結晶が生長する。針はC軸にそってのびその断面は六角形になる。図6・6は, ガラス容

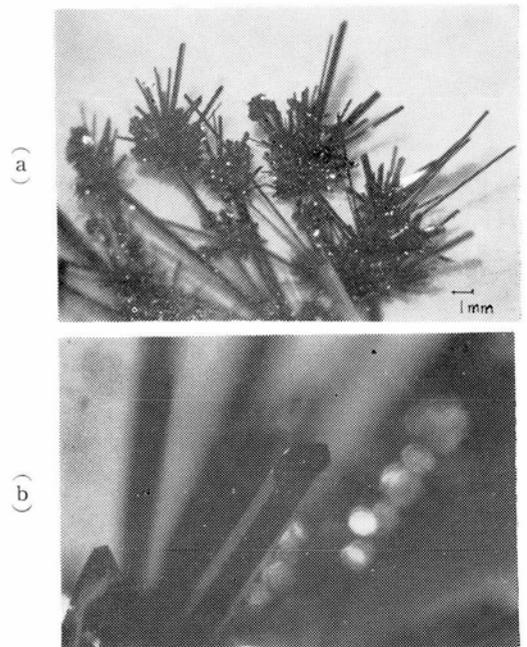


Fig. 6. 6. (a) Needles
(b) Magnified needles.

器に当たって成長が止った結晶の先端面の写真である。針状結晶にも太い目のものには中心に空洞の

あるもの、片面はきれいだが反対面は十分成長しないものなどができる。

針状結晶は大抵図6・6に示すようにいが栗状に、成長する。すなわち結晶核あるいはそれから成長する微細結晶は単結晶ではなく多結晶であり、それから成長条件にあった結晶方向に幾本もの結晶が成長していくものと考えられる。

d) 帯状結晶、温度勾配がきつくなり、Seの補給速度が増えると、高温部には多結晶が成長する。その表面は単結晶のように黒光りせず、灰色を呈し、また平坦な面は現われず弾丸あるいは松かさのような形状になる。(図6・7)しかし、その低

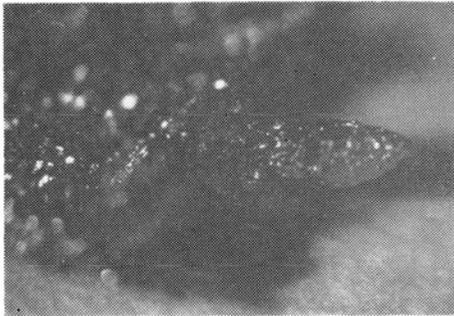


Fig. 6. 7. Polycrystals

温部では、C軸垂直方向にのびる細く薄い帯状結晶ができる。この帯状結晶は、C軸垂直方向には彎曲し、巻いたりすることもある。帯の一面は平

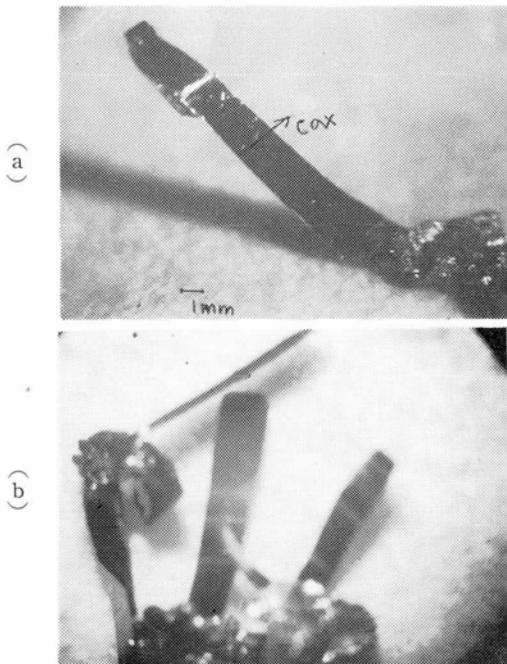


Fig. 6. 8. (a)(b) Belt-like crystals.

担であるが他の面が必ずしも平坦でないことは板状結晶の場合と同じである。

e) その他、Seの供給速度がかなりはやくなると、C軸方向にのびる結晶が出来ても、図6・9に示すような、C軸方向にのびた結晶の束になることが多い。根の部分は細くなっているが、伸びるに従って太くなっていく。このような束状結晶は少しの力で針状結晶に解体される。しかし、各単位結晶自体、完全なものではなく、空洞などの結晶不完全性が多くみ



Fig. 6. 9. Bundle of needles.

とめられるものである。

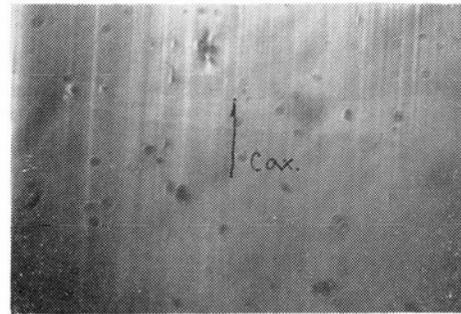


Fig. 6. 10. Face of the crystal. Lines along C-axis is presented.

生成したSe単結晶の表面にはC軸に沿った筋がみえる。図6.10は生成した結晶の面の拡大写真である。

以上のことからSeの単結晶の生成について下記のことがいえる。

1°) 結晶育成部の温度が高い所では太い結晶が成長しやすい。しかし太い結晶には空洞が出来たり、Seの原料に面した片側にはきれいな結晶面が現われるがその反対面は乱れた面になったものができやすい。しかし、融点よりわずかに低い温度の所では、太いきれいな結晶ができる。ただしこれはあまり長い結晶にはならない。

2°) 大きな結晶を育成させるには結晶核の数があまり多くならないようにしなくてはならない。

3°) Seの蒸気の過飽和度が高いと、C軸方向に成長しやすいが、過飽和度が低くなるとC軸垂直方向に成長しやすくなる。しかしあまり過飽和度が高くなり過ぎると多結晶になる。

6・3 結晶の加工と化学腐食

6・3・1 加工

Se単結晶は、非常に軟らかく傷つきやすい。

また、Te と同じく 結合力の 異方性を 反映して、C 軸 平行方向には へきかいによって 割れやすい。したがって C 軸 平行方向の加工は 極めて容易ではあるが、C 軸 垂直方向に力をかけたときには、結晶内に 塑性変形が生じたり、へきかいによって 割れたりする。たとえば 結晶に 硬いもので力を加えたり 引っかいたりすると 図 6・11 のような 傷が 極めて容易につく。

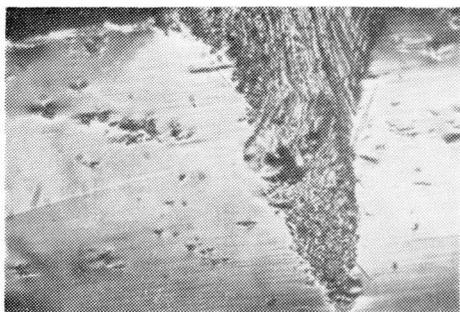


Fig. 6. 11. Damaged surface with pincette.

したがって、もし、結晶の C 軸を法線とするような面の加工をするときは、適当なろう、あるいはセラックなどで 固め慎重に 研磨しなくてはならない。また加工後は 熱処理により 焼鈍する必要がある。

6.3.2 化学腐食

Se のように 機械加工により 塑性変形 の生じやすい物質は、その 塑性変形の部分が 化学腐食により 除去できるならば 都合がよい。また、この 化学処理により 結晶粒界の検出、転位、格子欠陥の検出が可能になると 考えられる。

本研究では Te の 化学腐食に関する 研究の成果をもとに、組成を変えたりして Se の 化学処理を試みたが、Te に対するほどに 激しく 反応する

処理液は 見つからなかった。しかし、下記の液が、化学処理液として 使える。

- 1°) HF, HNO₃, CH₃ COOH 混液 (3:5:6)
- 2°) H₂SO₄, HNO₃, H₂O 混液 (1:1:1)
- 3°) 熱濃硫酸 (200°C)

図 6・12 は 結晶の (010) 面を 1°) の 腐食液で

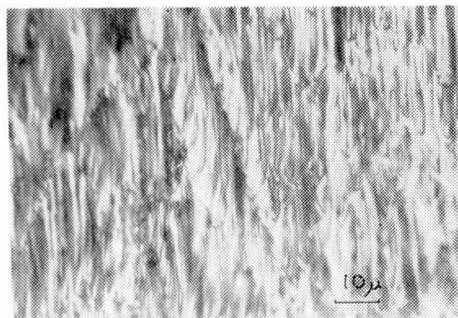


Fig. 6. 12. Etch patterns.

十分よく 化学腐食したとき 現われた 腐食像を示す。この図は 結晶が、単一の結晶ではなく 中に多くの 格子不整があり ミセルを形成していることを 裏付けるものと考えられる。

なお三方晶系 Se は CS₂ には 溶けないが 非晶質 Se は わずかづつながら 溶ける。したがって 三方晶系 Se の表面などについて 非晶質 Se を 除去したいときには CS₂ に 結晶を 長時間つけておけばよい。

文 献

- 1) F.C. Brown, Phys. Rev. 4, (1914) 85
- 2) H,W, Henkels, Phys. Rev. 76, (1949) 1737.
- 3) Eckart, Recent Advances in Selenium Physics (1965) Chap. 7 P85.

7 章 セレン単結晶の電氣的性質および導電機構

7. 1 序

三方晶系 Se は Te と同じ結晶構造を有しているので 両者の電氣的特性を測定し 比較することにより、この種の半導体的性質がより深く理解できると 考えられる。Te は第 3 章においてのべたごとく 多くの研究者によって その電流磁気効果の詳細な検討が行なわれ、その帯域構造に対する推論もよく行なわれている。それに対し、Se は良質の大きな結晶が 入手し難いばかりでなく、その電氣

的特性も複雑であるため 実験的把握も 充分ではない。また本論文で明らかにする如く 非常に移動度が小さいこと、また導電率の電界依存性の大きいこと、禁制帯巾のひろいことなどの事実から、電氣的特性は結晶の帯域構造よりはむしろ、格子欠陥により生じるトラップの影響を強くうけていると 考えられる。この点は Te の導電現象が帯域構造をよく反映していると考えられているのとは全く 対照的である。

以下には後の考察の参考とするために Se の電

氣的性質を中心とした研究を要約しておく。

Henkels は 180°K から 480°K の間で単結晶の導電率の温度変化を C 軸平行、C 軸垂直の二方向について測定し、活性化エネルギーが常温以上では C 軸平行方向には 0.25~0.33eV、C 軸垂直方向では 0.23~0.25eV になることを示し、低温になると高電界では活性化エネルギーが大きくなる傾向にあることを示した。また導電率は室温以上では電界と共に小さくなるが室温では電界と共に大きくなること、導電率が時間と共に変化すること、熱起電力の測定結果よりキャリア数は 10^{14}cm^{-3} と移動度は $0.3 \text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{sec}^{-1}$ となることを明らかにした¹⁾。

Plessner は、導電率の温度依存性、Hall 係数、熱起電力の測定を 200°K から 490°K の温度範囲で行ない、導電率の活性化エネルギーは約 0.26eV となること、293°K から 480°K の範囲で熱起電力は少し増加傾向にあること、室温以下では正確な測定は出来なかったが熱起電力はほぼ一定なこと、寸法の大きな抵抗の低い結晶で Hall 係数を測定すると 300°K から 480°K の間でほぼ一定であること、以上よりキャリア（正孔）濃度を求めると 10^{14}cm^{-3} となること、熱起電力と試料の導電率には相関のあること熱処理により試料を焼鈍すると導電率は低くなり熱起電力は大きくなることを明らかにした²⁾。以上の結果から、Se の導電率の温度依存性は移動度 μ の温度依存性によるものであり、 $\mu \propto \exp(\Delta E/kT)$ で示され、これは Se 結晶内に格子欠陥により作られた障壁がありそれをキャリアが熱エネルギーを得るとび越えることを示していると考えられ、その際、障壁の高さは電界の影響を受けて変化するとした。そして低温における電界による導電率の増大はキャリアがトンネル効果により障壁層を通過することを示すものだとしている。

Spearらは非晶質 Se の移動度を Kepler 法で測定し導電率の温度変化をトラップ・コントロール移動度に帰している。室温での正孔の移動度は、 $0.1 \text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{sec}^{-1}$ となり電子の移動度は $5 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{sec}^{-1}$ となることを示した³⁾。

一方 Regel らは導電率の電界依存性について検討し、導電率の電界依存性はキャリア数が増えていることを反映していると結論した⁴⁾。

本研究では光学的測定は行なわれなかったが導電現象と帯域構造の間の関係を考察するとき、光学的測定との比較検討が必要になる。Gobrecht

は偏光をつかって光吸収の波長依存性を詳細に検討し、吸収端は 1.8eV 程度のところにあるが、C 軸に垂直なベクトルをもつ偏光と平行なベクトルをもつ偏光では微細な構造は異なることを明らかにし、それが Reitz により計算された結果とかなりよく合うことを示した⁵⁾。Prosser は光伝導の波長依存性を示し、やはり電界ベクトルの向きによって、光伝導が異なることを示した。⁶⁾ Soborev は、紫外領域の光吸収のデータをもとに、Gaspar の計算に関連づけた帯域構造を提案している⁷⁾。

以下 7.2 には Se の電氣的性質の測定結果について述べる。測定した主たる特性は導電率の電界依存性、温度特性で、それぞれ試料に光を照射したときとしないときについて比較する。また、Se は低温では光射導後、光を遮断してから長時間放置しても導電率は元に戻らない。そのような特性を明らかにするために光遮断後の光電流の減衰、熱刺激電流などについて調べた。

7.3 には、7.2 の測定結果を検討し、それをよく説明する Se の導電機構について考察する。

7.2 電氣的性質の測定結果

7.2.1 測定法

電気特性の測定は主として柱状結晶を使って C 軸に平行な方向 C について行なったが、板状結晶を使って C 軸に垂直な方向 (X 軸方向) の特性の測定も行った。しかし以下特に断わらないかぎり C 軸に平行な方向の特性について記述する。

電氣的特性の測定は大きく長い試料については、2 探針法によったが、一般に試料の寸法が小さく、また抵抗が高いので主として電流電圧法によった。この場合直流電流は反照形検流計 (10^{-10} A まで測定可能) あるいは振動容量形微小電流計 (10^{-12} A まで測定可能) によって測定した。後者を使用する時は電磁遮へいを完全に施さないと指示針が振動し正しい測定ができなくなるが前者は回転指示部の慣性が大きくまた制動抵抗を適当に選ぶことにより安定な読み取りができる。また後者は必ず一端を接地しなくてはならないが前者は絶縁を完全にするにより、両端子共接地する必要がなくなる長所がある。他方電圧測定には真空管電圧計あるいは振動容量形電位計を使った。試料の抵抗が著しく高くなったときは充電法⁸⁾によったりした。しかし、この方法では試料の

抵抗に非線形性の著しいときには正確な値を求めることはむづかしい。

また比較的抵抗の低い試料で高電界での電気的特性を調べるときはジュール熱による試料の温度上昇をさけるため高電圧パルスを使って測定した(図7.1)。この場合、試料の抵抗 R_0 に並列に

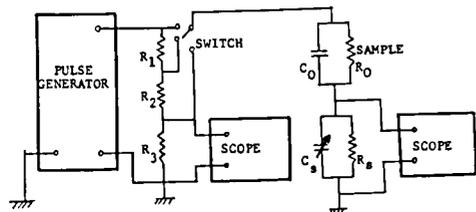


Fig 7.1 Measurement of resistivity of sample using high voltage pulse.

直流測定では問題にならなかった静電容量 C_0 の影響を考慮しなくてはならないことになる。したがって、試料を流れる電流を求めるのに単に既知の低抵抗 R_s をつなぐだけでは不十分で、 R_s と並列に変容空気コンデンサー C_s をつなぎ、 $C_0 R_0 = C_s R_s$ となるよう調節する必要がある。測定に使ったパルスのパルス巾は、 $120 \mu\text{sec}$ であったが導電率の電界依存性が大きく現われ、試料の導電現象が著しく非線形的になるときは十分な調節はできなくなった。この際には 1msec 程度、あるいは 1sec 程度の長いパルスを使う必要があると考えられる。

測定装置は図7.2に示すごとく、パイロックス・ガラス管の一端を封じて作り、その先端部に試料を製填した。試料に至る諸導線は、アクリル樹脂を通して導入し、その際生じる隙間にはエポキシ樹脂を充填した。測定試料室は、真空ポンプにより内部を減圧できるようにした。試料の温度を知るために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

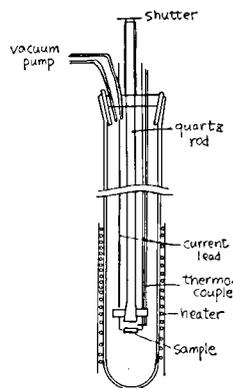


Fig 7.2 Sample chamber

対を導入し、試料を加熱するために試料充填部の外側には加熱用ヒーターを巻いた。試料室には光の入らないよう光の遮へいを十分行ない、光を照射する必要のあるときは、石英丸棒をつかって、光を導入し試料にあてるようにした。このような試料室は魔法びん中にいれ、液体窒素、液体空

気、ドライアイスとメチル・アルコールより成る寒剤中につけた。

測定温度範囲は $77^\circ\text{K} \sim 330^\circ\text{K}$ 程度で、その間の温度調節は、熱電対の出力電圧を記録計で監視しつつヒーターに供給する電力を手動で制御して行なった。しかし一定温度で長時間にわたって精密な測定をするときは、液体窒素あるいは液体空気の大気圧下での沸点、寒剤、氷の融点などを利用して温度を一定に保った。

光伝導に関連する諸現象を観測するための光源としては単光色が望ましいが、本研究では白熱電球をつかい、赤外フィルターあるいは Ge 薄板をフィルターとして使ったりした。Se の光吸収端は 1.9eV 程度とされているので光を照射するときこれらフィルターを使うか使わないかで、光による真性励起により生じた現象か否かの判定はつけられると考えられる。また、赤外フィルターあるいは Ge フィルターを通過した光は Se には強く吸収されないので試料の内部にも均一に浸透すると考えられる。

7.2.2 オーム性電極

試料の抵抗を2探針法で測定するときには電極は必ずしもオーム性接触より成ることは必要ではないが、電流電圧法で抵抗を測定するときには電極はオーム性接触より成りかつ電極部の接触抵抗が小さくなければならない。

本研究では電極として、銀ペーストを塗布したもの、ローズ合金の半田、In 蒸着、Bi 蒸着、Ni 蒸着、Te 蒸着、Te を蒸着しその上に Ni をメッキしたもの、などを選び、その電流電圧特性

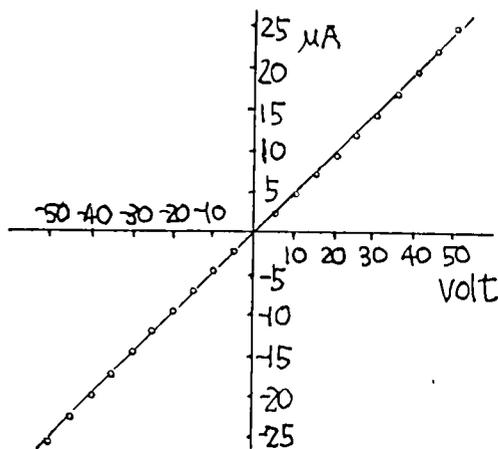


Fig 7.3 Current voltage characteristics of the sample with evaporated-Te and electroplated Ni electrodes.

について調べ、ローズ合金の半田、Te 蒸着電極、Te 蒸着 Ni メッキ電極、などが良好なオーム性電極になることを確かめた。図 7.3 には Te を蒸着した上に Ni をメッキし、その上から、銀ペーストをつかって Cu 導線をつないだ試料の室温における電流電圧特性を示し、図 7.4 には同じ電

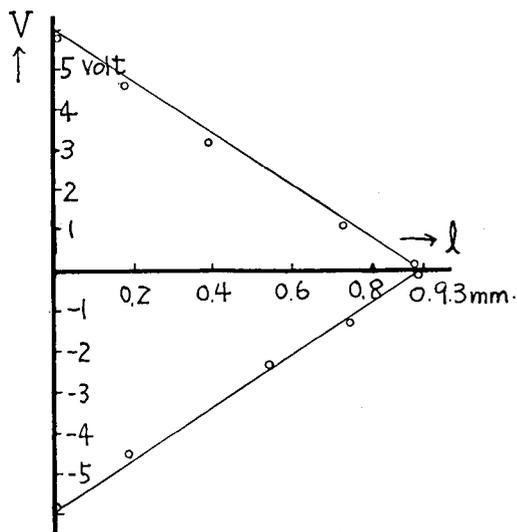


Fig 7.4 Potential distribution in the sample with evaporated-Te and electro-plated Ni electrodes.

極をつかったときの試料内の電位分布を示している。探針電極はローズ合金の小さな半田、あるいは Te の蒸着膜により形成した。

7.2.3 導電率の温度依存性

Se の C 軸 平行方向の導電率は室温で、 $4 \sim 12 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度であるが温度に強く依存し、温度が下がるにつれ減少する。また、室温では強い光が照射されないかぎり光伝導は顕著ではないが、低温では光の照射の有無によって試料の導電率は著しく変化し、一度光の照射により増大した導電率は光遮断と共に、減少はするが、容易に元の導電率にはもどらない。特に 77°K あたりでは、光の照射によって 2 桁程度導電率は増加するが光遮断後一時間程度経っても、試料の導電率は光照射前のそれより 1 桁あまり大きいままになる。これを敢えて元の導電率に戻すには、試料を加熱して室温あるいはそれ以上にまで温め、しかる後、光を全く照射しない状態で冷却しなくてはならない。

図 7.5 は 2 探針法で測定した試料の抵抗の温度依存性である。ここで注意を要することは、Te の導電率は低温では電界強度に強く依存し、みかけ

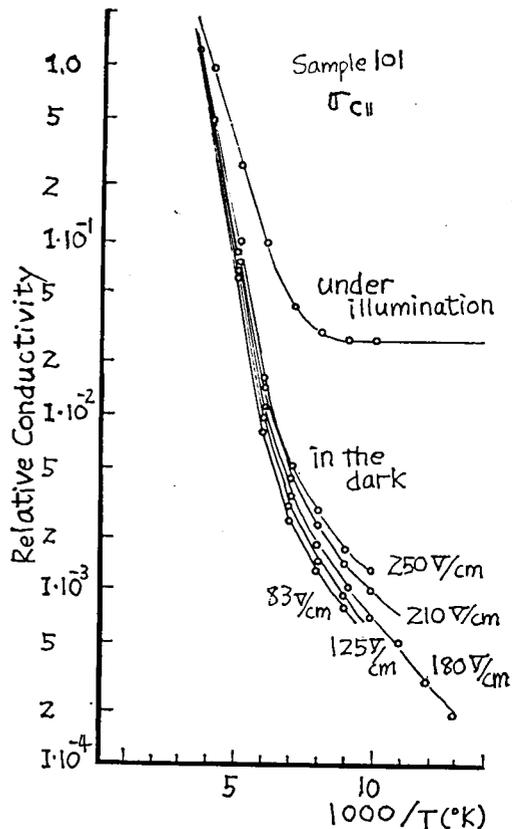


Fig 7.5 Temperature dependence of conductivity parallel to C-axis. Conductivity changes with applied volage.

上の試料の活性化エネルギーが変化することである。図 7.6 には試料の導電率の電界依存性を 100

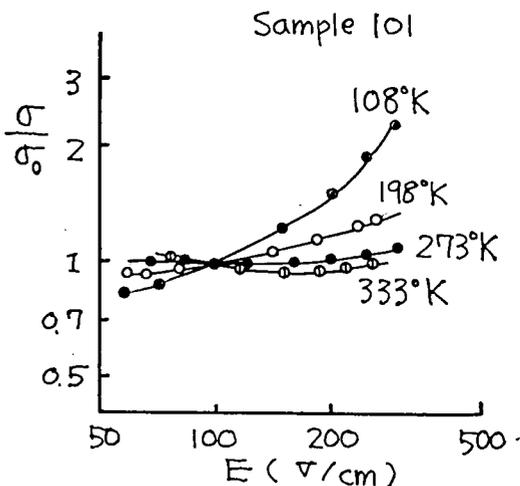


Fig 7.6 Field dependence of conductivity; vertical- σ/σ_0 where σ_0 represents the conductivity at 100v/cm .

Table 7.1.

Activation energy (150°~300°K)

Sample	Activation energy (ev)
101	0.15
102	0.14
103	0.17
104	0.15
111	0.25
112	0.25
113	0.25

Electric field : for 101~104 80~100v/cm,
for 111~113 ~ 10v/cm

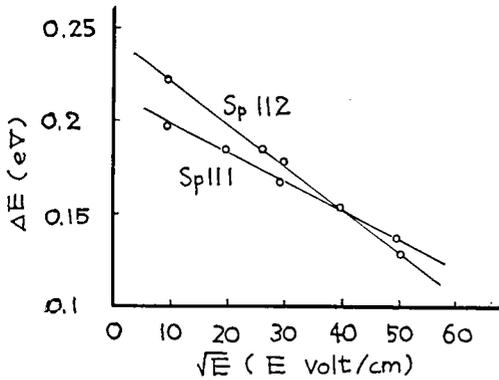


Fig 7.7 Field dependence of activation energy

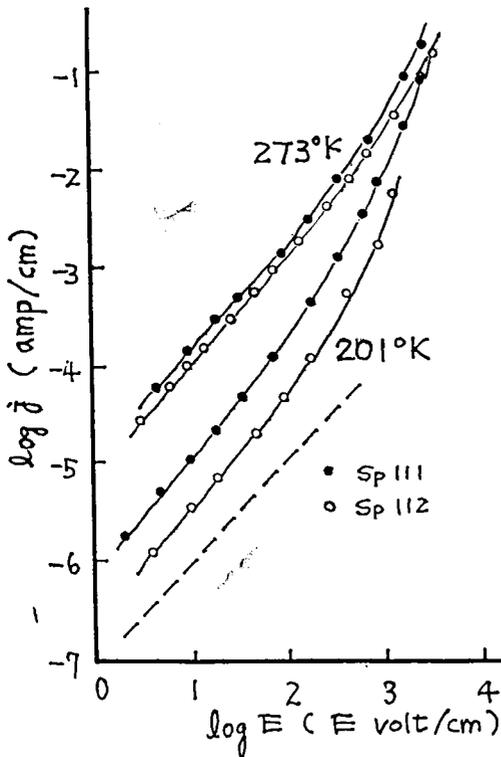


Fig 7.8 Current-voltage characteristics at 201°K and 273°K

v/cm のときの導電率を基準に示した。低温になる程導電率の電界依存性が大きく、室温付近では導電率はほとんど電界に依存しなくなる。しかし高温になると、導電率は電界と共に低下しはじめることになる。

表 7.1 には 180°K~300°K で求めた 試料の活性化エネルギーを示した。試料 101~104 と 111~113 で活性化エネルギーが異なっているのは前者が 80~100 v/cm, 後者が, 10v/cm の電界強度ではかられたことに原因していると考えられる。

図 7.7 には, 150°K 以下の温度で活性化エネルギーが電界により変化する様子を示した。

7.2.4 導電率の電界依存性

7.2.3 で述べたように, Se の電流電圧特性はオーム性電極が使われていてもオーム則に従わな

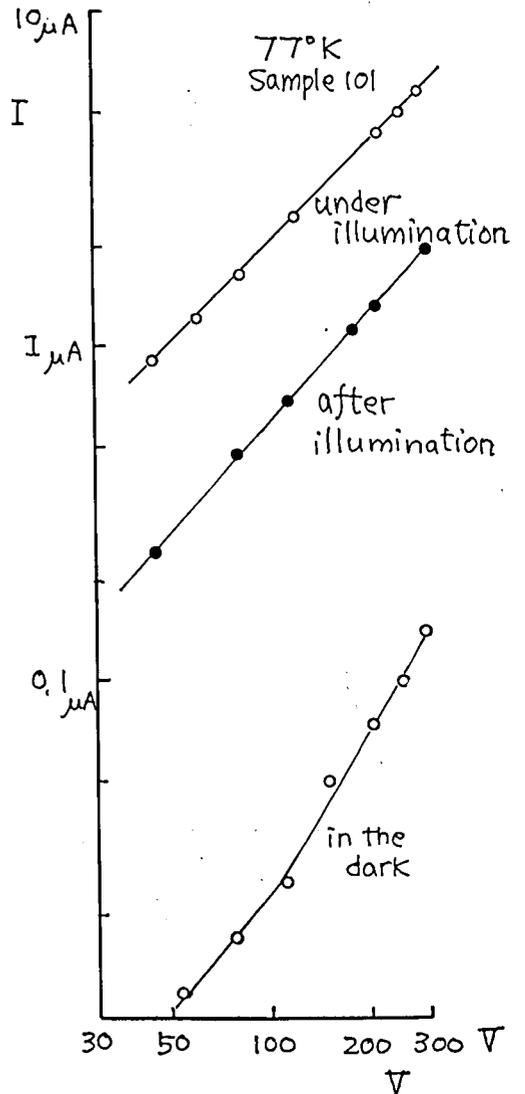


Fig 7.9 Current-voltage characteristics at 77°K

くなる。図7・8は201°K および 273°K における試料の電流電圧特性を示す。オーム則が成り立つ時には電流電圧特性は点線に平行になるはずである。この傾向は高電界になる程著るしいまた低温になる程著るしい。しかし、光が照射され導電率が增大すると、電流電圧特性はかなりよくオーム則に従うようになる。また光遮断後の導電率についてもオーム則がかなりよくあてはまり、赤外フィルターを通して照射したときにも試料の導電率は増大し、その時の電流電圧特性もかなりよくオーム則に従う。(図7・9)

以上の電流電圧特性から導電率を求め Ioffe に従って、 $\log_{10}\sigma - \sqrt{E}$ なるグラフに整理すると、かなりよく直線にのることがわかる。図7・10には77°K, 201°K, 273°K における導電率の電界依存性を示した。ここに試料141は板状結晶から作ったものでC軸垂直方向に電流を流している。

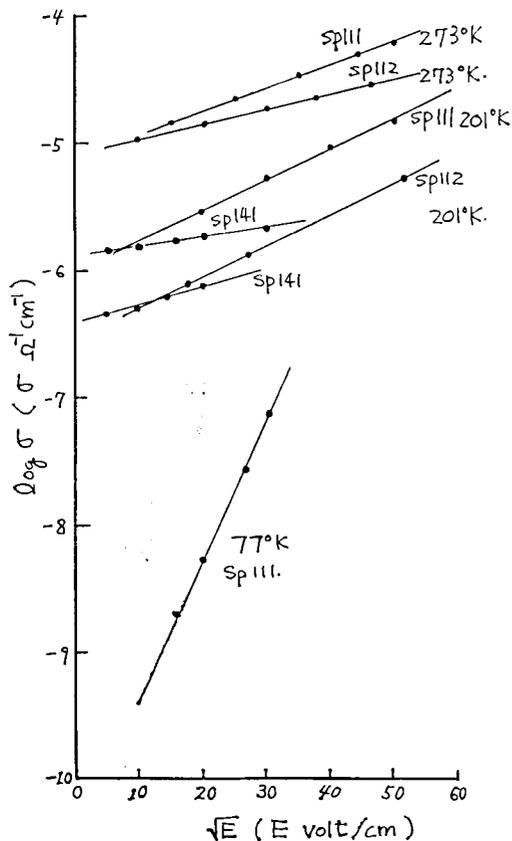


Fig 7-10 Electric field dependence of conductivity; in $\log \sigma - \sqrt{E}$ scheme.

図7・11, 12は、201°Kにおける導電率の電界依存性を示したものである。この図で●は光を照射する前に低電界から高電界へと測った導電率を示し、○は暗中で導電率を測定し終えてから弱い

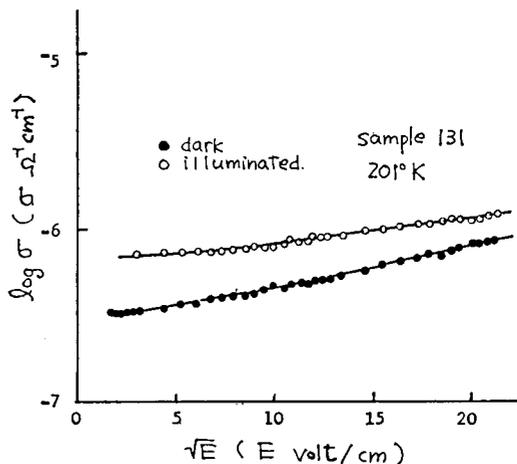


Fig 7-11 Electric field dependence of conductivity; comparison of dark conductivity with illuminated one.

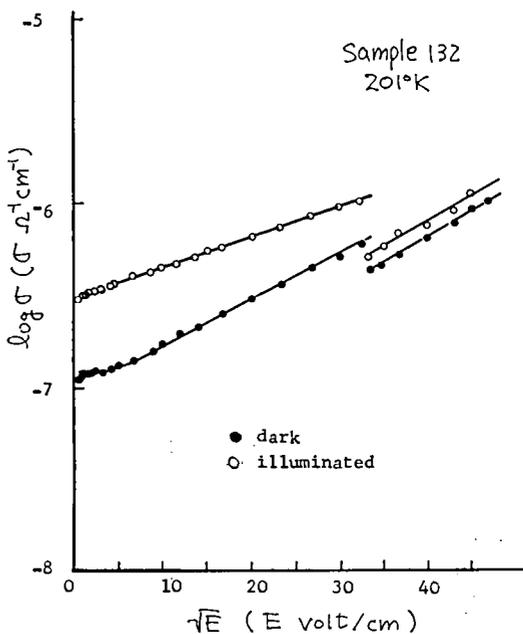


Fig 7-12 Electric field dependence of conductivity; discrepancy appeared when the D. C. method was changed to pulse method.

光を照射しつつ測定した導電率である。図7・13は比較的強い電界が照射されたときの導電率の電界依存性と、暗中で導電率を比較したものである。

図7・14には77°Kにおける導電率の電界依存性を示す。この場合低電界側と高電界側では電界依存性は異なっている。

暗中で導電率を測るとき低電界から高電界まで順次測定し、次に低電界へと下していくと、はじめの導電率より低くなる。図7・15はこの様子

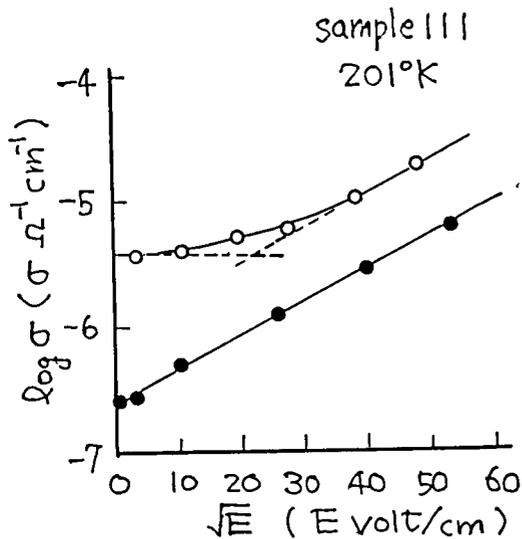


Fig 7-13 Electric field dependence of conductivity; rather strong illumination.

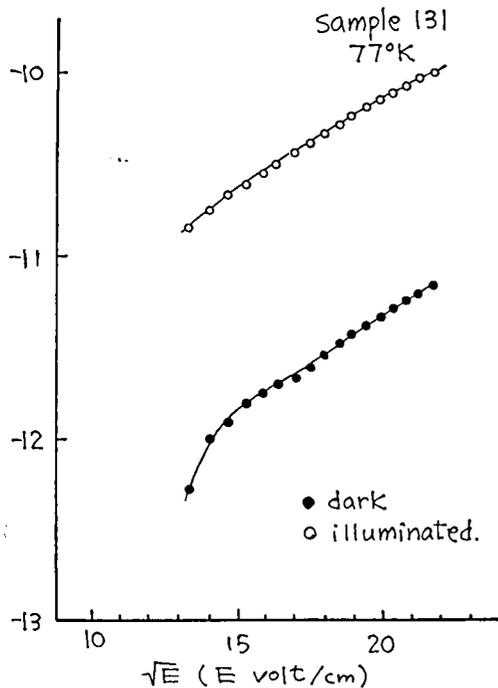


Fig 7-14 Electric field dependence of conductivity at 77°K

を示している。本論文ではこのような現象を導電率のヒステリシスと称することにする。導電率ヒステリシスを少なくするには、一度高電界を印加し、それより低い電界で測定すればよい。図7-16は導電率ヒステリシスのあることを考慮し、一度高電界を印加した後それより低電界での暗中の導電率と微弱な光の照射下での導電率を比較したものである。このような場合、電界が高くなるに従

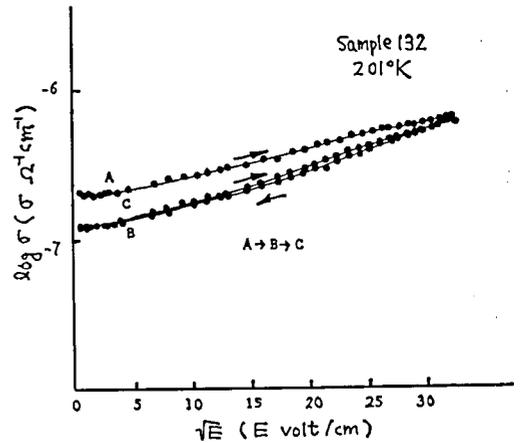


Fig 7-15 Conductivity hysteresis.

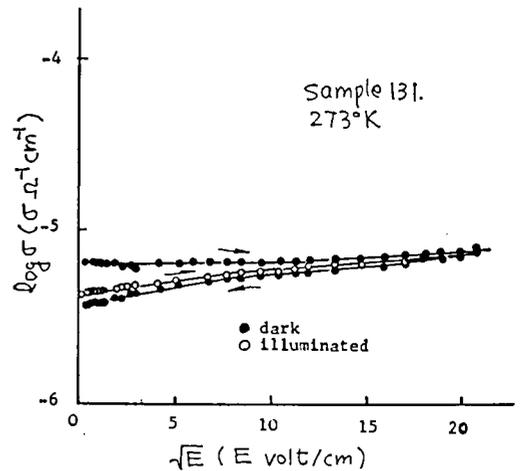


Fig 7-16 Electric field dependence of conductivity under slight illumination.

い、両導電率は漸近していく。

以上のことから次のことが結論できる。

1° 室温~200°K では導電率の電界依存性は、 β を定数、 σ_0 を極めて弱い電界における導電率として、

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\beta \sqrt{E}) \quad (7.1)$$

で与えられ、光が照射されると、

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\beta \sqrt{E}) + \sigma_{\text{photo}} \quad (7.2)$$

で表わされるようになる。ただし、 σ_{photo} は光の照射により増える導電率で光が強い場合には電界によらなくなる。光を照射したときの導電率は高電界で暗中の導電率に漸近する傾向にある。

2° 77°Kでの暗中の導電率は(7.1)式では近似できず、低電界と高電界側では、 β の値が異なってくる。

7.2.5 導電率の時間変化

Seの導電率は時間と共に変化する。図7-17は77°Kと201°Kでの電圧印加後の電流の時間変

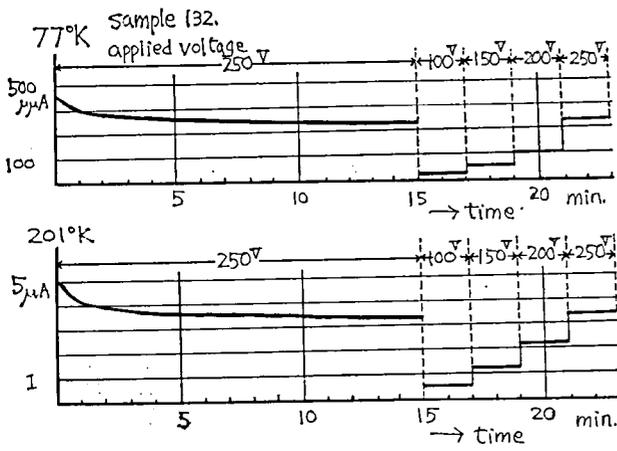


Fig 7-17 Time dependence of current while the applied voltage was constant.

化を示している。この変化は高電界における程大きく現われ、また一度高電界をかけた後にはより低電界では導電率の時間変化はほとんどみられなくなる。

図 7-18 は光を照射した時、時間と共に電流が

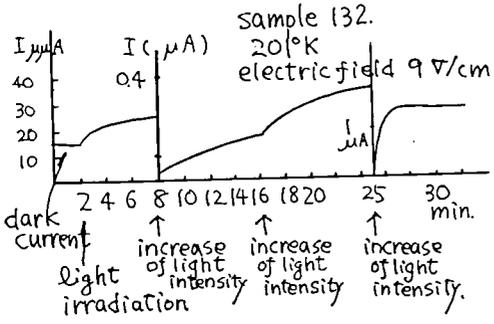


Fig 7-18 Time dependence of photo-current while applied voltage was constant.

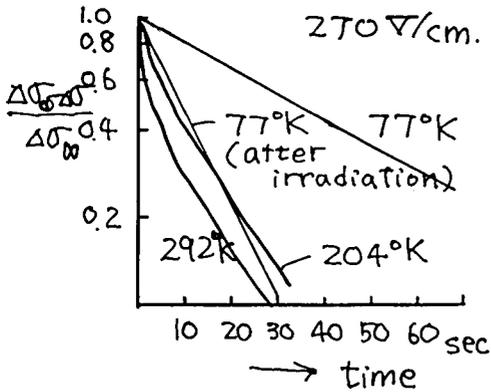


Fig 7-19 Time dependence of conductivity; $\Delta\sigma_\infty$ photoconductivity at stationary state, $\Delta\sigma$ photoconductivity at any instance.

変化していく様子を示している。この場合にも光の強度が弱いと、光伝導が一定値になるまでかなりの時間を要することになる。

強い光を照射した時、光電流が増大していく様子を温度をパラメーターとして示したのが図7-19である。このグラフの横軸には時間(秒)、縦軸には、定常的になったときの光照射による導電率の増加分を $\Delta\sigma_\infty$ 、各時間での光照射による導電率の増加分を $\Delta\sigma$ として、 $\Delta\sigma_\infty - \Delta\sigma/\Delta\sigma_\infty$ が目盛りされてある。

光を照射した時の電流の増え方は次のよ

うに要約される。

- 1° 光が弱くなるほど $\Delta\sigma_\infty$ に達するに要する時間が長くなる。
- 2° 温度が低くなるほど $\Delta\sigma_\infty$ に達するに要する時間が長くなる。
- 3° 低温では一度光を照射し導電率が光遮断後も光照射前の導電率に戻らない状態(準定常状態と呼ぶことにする)にある試料に再び光を照射すると、一度も照射していない試料に比してすみやかに $\Delta\sigma_\infty$ に達する。

7-2-6 光減衰

7-2-1でSeの光伝導が光を遮断した後も長く残ることに関連した測定上の注意をのべた。ここでは図7-20に示したような回路をつかって光減衰を調べた結果についてのべる。測定用光源としては白熱電球を用いた。試料に一面に光を照射

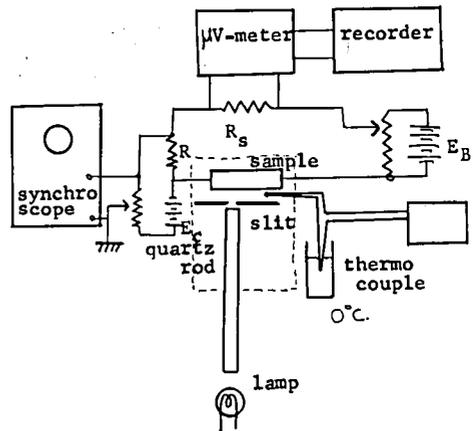


Fig 7-20 Arrangement for measurement of photodecay. Rapid change in less than 1 sec was detected by synchroscope and slow change was detected by recorder. Ec; battery for voltage compensation.

することはせず、スリットを通した光を試料の一部に照射した。したがってキャリアは試料の一部の表面近い所で励起されていることになる。

図7・21は光伝導が定常的になるまで光を照射したのちに光を遮断したとき、光伝導が減衰していく様子を示している。また図7・22にはストロボ・ランプで光パルス照射した時パルスの消えた後の光伝導の変化を示している。図から明らかなようにいずれの場合にも単純な指数関数状の減衰曲線にならず、減衰時定数も定義し難いが、便宜上図7・21の場合について光遮断直後の減衰時

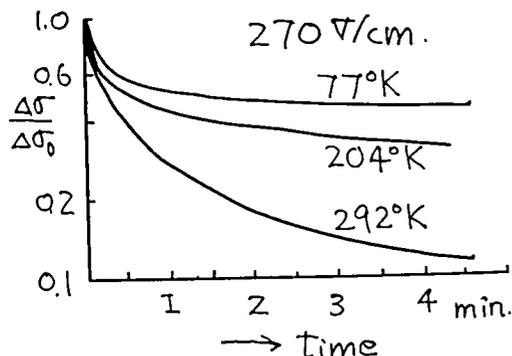


Fig 7-21 Decay from stationary photoconductivity.

定数 τ_{s1} と3~5分後の時定数 τ_{s2} 、光パルスを照射した直後の時定数 τ_{p1} を表にすると、表7・2のようになる。

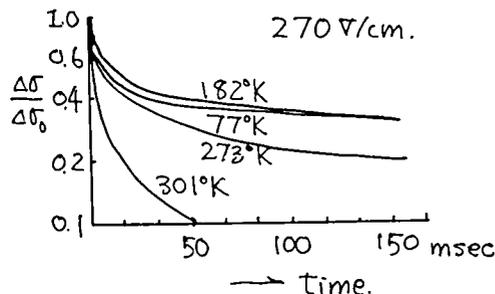


Fig 7-22 Photoconductivity decay after pulsed illumination.

Table 7・2

	τ_{s1}	τ_{s2}	τ_{p1}
77°K	0.25sec	$>10^4$ sec	77°K 9msec
204°K	1.0 sec	8.3×10^2 sec	182°K 12msec
292°K	0.25sec	5.7×10^2 sec	273°K 8.5msec

光減衰の測定は次の様に要約出来る。

1° 減衰特性は単純な減衰時定数で表わすことができない。このことは光により励起されたキャリアが再結合して消えるまでの過程が複雑な

ことを示している。

2° 光伝導の減衰は極めて遅く77°Kでは30分間から1時間を経ても光伝導は消えず、光照射前の導電率にもどらない。

3° 光伝導が定常的になるまで光を照射した後の光減衰は極めて遅いが、光パルスにより励起した光伝導はパルスが消えたあと比較的速く減衰する。

4° 光伝導は電界強度が大きくなると速く減衰し、その傾向は低温になるほど著しく現われる。

5° 照射する光の照度が強くなる程減衰は速くなるが、5分以上経過した時には、光の照度が一定値より強ければ、ほぼ同じ大きさの光伝導が残る。

7・2・7 熱刺激電流

光伝導が光遮断後も長く持続することはSeの試料内には電子あるいは正孔のトラップが多くあることを示している。このトラップについての知見を得る一つの方法として熱刺激電流の測定を行った。図7.23にはその測定回路を示す。

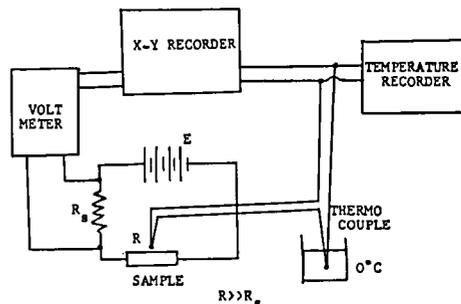


Fig 7-23 Arrangement for measurement of thermally stimulated current

測定にあたってまず試料を低温に保ち光伝導が定常的になるまで光を照射する。しかる後光を遮断し、記録計で温度を監視しつつヒータに電力を供給して、 $0.3^\circ\text{C}/\text{sec} \sim 2.5^\circ\text{C}/\text{sec}$ の一定速度で温度を上昇させる。一方、XY記録計を使って試料中を流れる電流と温度の関係を記録する。同じ測定を光を照射しない試料についても行ない、光を照射した時としない時の差をとると熱刺激電流が求まる。図7・24にはこのようにして求めた熱刺激電流を温度上昇速度をパラメーターとして示してある。この図からも明らかな様にSeではCdSにおけるように熱刺激電流に鋭いピークあるいは複雑な曲線は得られず、全体的に210°Kから280°Kにわたって、巾ひろいピークが観測されて

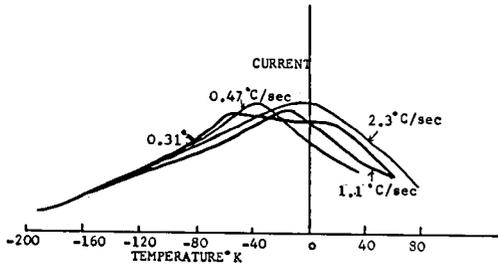


Fig 7-24 Thermally stimulated current.

いる。このことは、0.02 eV 程度の深さのところに、巾ひろくトラップ準位が分布していることを示している。また、曲線のピークは温度上昇が遅くなると共に低温側にずれていく傾向にある。

7.3 実験結果および

導電機構の考察

7.3.1 実験結果の検討

本節では7.1で述べたこれまで発表されているデータ、あるいはモデルと7.2で述べたデータとを比較し検討する。

7.2.4にのべたごとく Se の導電率の温度変化は、200°K 以上で 100V/cm 以下の電界では

$$\sigma = \sigma_0 \exp\{4E/kT\} \quad (7.3)$$

で表わされるが Gobrecht らおよび Soborev の光吸収の実験結果⁵⁾⁷⁾によれば Se の帯制帯巾は 1.8~1.9ev 程度となる。したがって、 $4E = 0.15 \sim 0.25$ ev は禁制帯の中ではなく、障壁の高さあるいは不純物準位、トラップ準位などを示していると考えられる。Plessner⁸⁾と Henkels⁹⁾によればこのような導電率の温度依存性は、Hall 係数、熱起電力が室温以上ではほぼ温度に依存せず、キャリア数は一定と考えられることから移動度 μ の温度依存性に帰せられるとしている。しかし、図 7.5 に示したように、光伝導が室温から低温になるにつれて次第に顕著になるという事実は少なくとも低温ではキャリア数が非常に減少していることを示している。またその時の導電率の活性化エネルギーが室温以上の場合のそれと同じであるという事実から考えて、室温以上の場合についてもキャリア数が温度と共に変化している可能性がある。Plessner らの論拠は Hall 係数あるいは熱起電力が殆んど温度に依存していないということにあるが障壁あるいはトラップが導電率を支配しているばあい、Hall 係数から単純な計算でキャリア数を推定することには問題がある。

また障壁が電界によって変化する場合、室温以上では電界によって障壁が高くなるということは説明し難いことであり、しかも 7.2.4 で述べたように低温で

$$\sigma \propto \exp\{\beta\sqrt{E}\} \quad (7.1)$$

となることと矛盾する。またこの障壁が支配的に効いていると考える場合は光を照射した時導電率の電界依存性が変化するという事実は説明し難い。

以上のことから障壁が Se の導電現象を支配しているという説は支持し難いことがわかる。

トンネル効果が効く場合は電流 I と電圧 V の関係は V の大きいところでは

$$I = A \exp(\beta V) \quad (7.4)$$

で近似することができるが Se の導電性はこの関係とも異なっている。

移動度が大変小さいと考えられることから、ホッピングによる導電の可能性が考えられるが、その場合にも、電流 I と電圧 V の関係は (7.4) 式に一致する。

また、Se の複雑な導電現象には単純な帯域論的な考察をあてはめることは出来ない。また逆に、Se の電気的性質から帯域構造についての知見を得ることも困難である。

(7.1) 式は熱電子放出における Shottky の理論式と類似している。この類似に注目して、半導体で (7.1) で示されるような導電率の電界依存性が現われる場合について考察してみる。⁹⁾

いま結晶にトラップあるいは不純物中心が存在しその深さを W とし、図 7.25 に示すようなポテンシャル井戸を形成していると考え。Se では正孔がキャリアとして働いているので負の電荷を

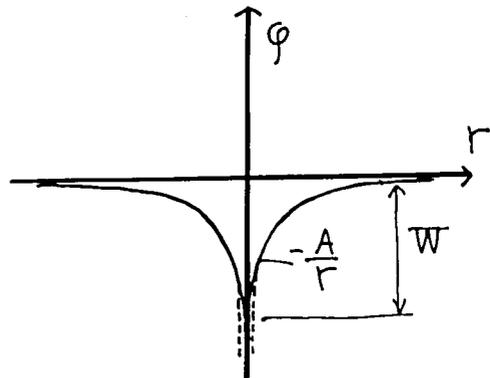


Fig 7-25 Potential well trapping carriers.

もつ中心を考えればそれによる Coulomb 場がこのポテンシャル井戸に相当することになる。キャ

リヤはこのような井戸にとらえられたり熱的に励起されたりしているが、そのうちの熱的に励起されたものが伝導に寄与する。したがって伝導に寄与するキャリア濃度 n は

$$n = n_0 \exp(-W/kT) \quad (7.5)$$

となる。

さてポテンシャル井戸の壁は、

$$\varphi_1 = -\frac{A}{|r|} \quad (7.6)$$

で近似できるものとする。以下簡単のため一次元の取扱いをする。ここに A は正の定数とする。このようなポテンシャル井戸のある所に外部電界 E がかけられると、このポテンシャル井戸は変形して

$$\varphi = \varphi_1 + Er = -\frac{A}{r} + Er \quad (7.7)$$

のようになる (図7.26)。このとき $r > 0$ ではポテンシャルの井戸はみかけ上浅くなる。すなわち、ポテンシャルの井戸は $r_m = \sqrt{A/E}$ のところで $\varphi_m = 2\sqrt{AE}$ だけ浅くなり結局ポテンシャルの深さは、

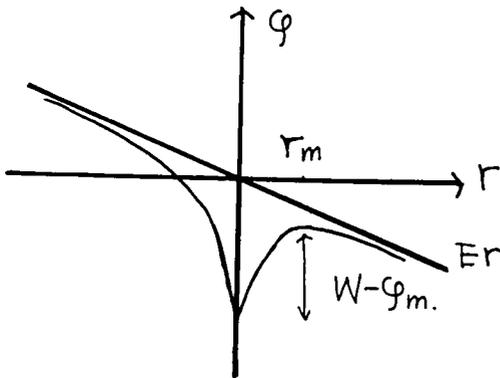


Fig 7.26 Deformation of potential well by external field.

$$\varphi' = W - 2\sqrt{AE} \quad (7.8)$$

になってしまふ。

(7.5) 式で、 W を (7.8) の φ' でおきかえると、自由なキャリアの濃度は

$$n = n_0 \exp\left\{-\frac{(W - 2\sqrt{AE})}{kT}\right\} \quad (7.9)$$

となる。半導体の電流密度 J は拡散電流を考慮する必要がないときには $J = qn\mu E$ とかける。いま μ は電界により変化しないとし、 n として (7.9) 式をとると、

$$J = qn_0 \exp\left\{-\frac{(W - 2\sqrt{AE})}{kT}\right\} \mu E \\ = \sigma_0 \exp(\beta\sqrt{E}) E \quad (7.10)$$

$$\sigma_0 = q\mu n_0 \exp(-W/kT)$$

$$\beta = 2\sqrt{A}/kT$$

となり、

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\beta\sqrt{E})$$

なる関係が導びけることになる。なお A はさらに書きかえられて次のようになる。

$$A = q/4\pi\epsilon_0\epsilon_r \quad (7.11)$$

ここに ϵ_r は比誘電率で $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m である。

いま試料に光が照射され光励起により n_q のキャリアが追加されたとすると、

$$J = q\mu (n_q + n) E \quad (7.12)$$

となり、 $n_q \gg n$ では、オーム則が成り立ち、 E が大きくなり、 $n_q \ll n$ となると、オーム則よりずれ出すことになる。図7.9のように、温度が低く、 n が小さいときに、強い光を照射すると、光によって生じたキャリアはオーム則に従っているという事実は上の考え方で説明がつく。図7.27

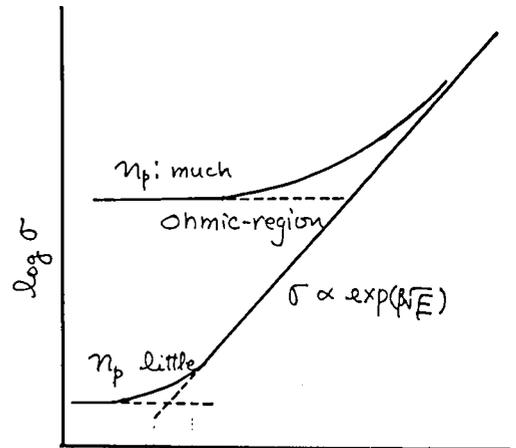


Fig 7.27 Schematic field dependence of conductivity.

には n_p の大小で、導電率の電界依存性が変化する様子を示している。

図7.7には電界 E で活性化エネルギーが変化することを示したが上のようにトラップ準位あるいは不純物準位にあるキャリアが電界により解放されやすくなったと考えると、

$$\Delta E = W - (\beta\sqrt{E})$$

$$\beta = 2\sqrt{q/4\pi\epsilon_0\epsilon_r}/kT = 2\sqrt{A}/kT \quad (7.13)$$

なる関係が成り立つ。

β と温度の関係を示すと、図7.28になる。

さてここで $\epsilon_r = 8.2$ として A の値を求めると、 $A = 2.8 \times 10^{-8}$ Vcm となる。それに対し、試料111の β から A を求めると、 1.3×10^{-6} Vcm となり両者は大きく食い違うことになる。この食い違いおよび、 β が試料によってかなり異なるのは次

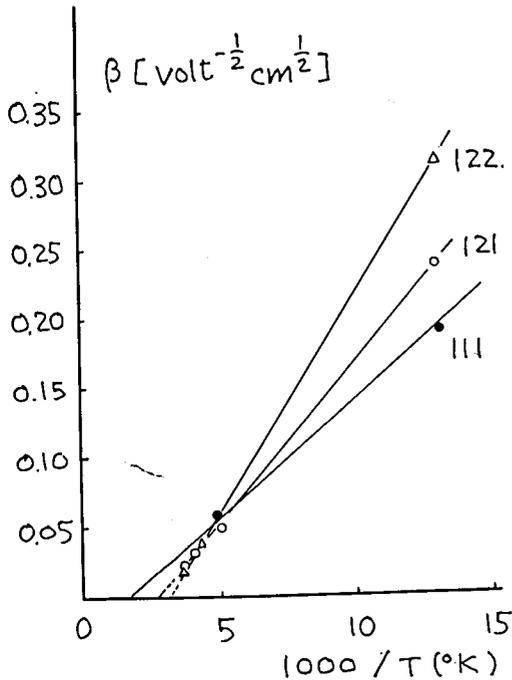


Fig 7-28 Temperature dependence of β

のように考えればよい。

Se の単結晶には格子欠陥に基くと考えられる部分がありそれがキャリアのトラップを形成していると考えられる。そして格子欠陥のない部分でのキャリアの移動度は非常に大きいと考える。(図7・29 a) これは、Plessner らのモデルで、障壁の

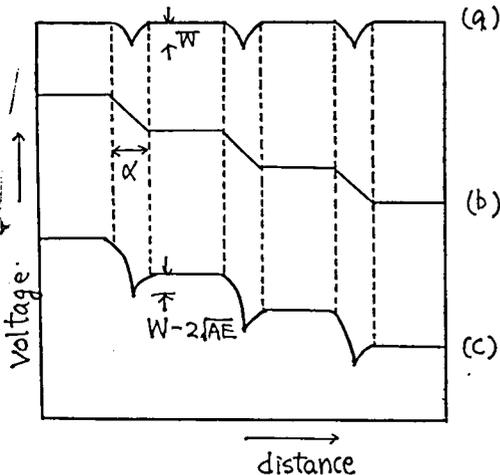


Fig 7-29 Potential distribution in Se.

(a) no external field. (b) application of external field. (c) series of deformed potential well.

生ずるところにトラップがあると見なすことに相当する。このような試料に外部電界 E がかけられると、電界はキャリアの移動度の大きい所にはかからず、トラップの部分に集中的にかかり、ポ

テンシャル井戸を強くひずませることになる(図7・29 b, c)。こう考えると、実効的な電界 E_{eff} は E よりも大きくなり、また試料によってトラップの濃度が異なると E_{eff} と E の比が異なり、図7・28 の β の値が異なることになる。図7・28に示した試料のうち、試料122がよく焼鈍した試料であることは、焼鈍した試料では格子欠陥が少なくなることを考慮すれば、上の説明を裏付けることになる。

しかし、図7・28で β が $1/T=0$ で0にはならず負になることは上のモデルだけでは説明できない。これは7・3・2で検討する。

以上トラップ(あるいはアクセプター)からのキャリアの励起のされ方が、導電率の温度依存性、電界依存性を規定しているとするモデルは、定量的にはまだまだ不十分であるが定性的にはかなり納得のいく説明を与えてくれる。さらに定量的な検討を行なうにはもっと多くの試料についてデータを出した光伝導の波長依存性などを調べる一方ポテンシャル井戸の形などにつきもっと詳細な検討を要する。

Prosserによれば照射光の波長が 0.75μ より長くなると光伝導は小さくなる。⁶⁾しかし、本研究ではGeフィルターを通した 1.8μ 以上の長い波長の光でも光伝導の生じることを認めている。ただし波長依存性などの定量的な検討は行なえなかったので Prosser のデータと比較することは出来ない。ただ長波長の光による光伝導は、必ずしも再現性のあるデータを出さず電界依存性などの測定についてもデータがばらつくことが多かった。

7.3.2 Se の導電機構

前節において、トラップによるキャリア濃度の制御が行なわれていると考えて、Se の導電現象がかなりよく説明されることを示した。

しかし、Se には上のモデルで説明しきれない特性として次のようなものがあげられる。

- 1° 図7・28で $1/T=0$ で $\beta=0$ とならないこと。
- 2° 77°K では、 $\log \sigma - \sqrt{E}$ 特性が2つの勾配で近似できること。
- 3° 導電率にヒステリシスのあること。
- 4° 導電率あるいは光を照射しはじめたときの導電率が時間と共に変化すること。
- 5° 光を遮断した後にも光伝導が減衰しにくいこと。

6° 長波長の光でも光伝導の観測されること。

7° 熱刺激電流。

本節では Se における電子のエネルギー準位を仮定し、これら現象の定性的な説明を行っていくことにする。モデルとして、図 7.30 のようなものを考える。

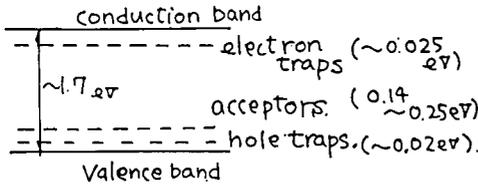


Fig 7.30 Energy diagram in Se.

いま電子の移動度 μ_e は正孔の移動度 μ_h に比して無視出来るほどに小さいとし、³⁾ 電子の伝導帯にある寿命は極めて短かく、仮に、電子が伝導帯にあったとしても、 μ_e が小さいため殆んど伝導には直接的寄与はせず、むしろ正孔と再結合して、正孔の数を減らし導電率を低下させる役割をするものとする。

また、トラップの深さはアクセプター準位と同様電界の影響を受けて変化するものとする。

さて、順序は前後するが 5° の光伝導が減衰しにくいことから考えていく。

光照射によって毎秒単位体積当り u 個の伝導電子、正孔対を作ったとする。このとき、電子、正孔対は直接再結合、再結合中心を介しての再結合・電子あるいは正孔（または両者共）がトラップに捕獲される、などの過程によって伝導帯および価電子帯より消えていく。電子および正孔が各帯にいる寿命を τ_n , τ_p とすると伝導にあずかる電子と正孔の熱平衡値からのずれは $\delta n = \tau_n u$, $\delta p = \tau_p u$ となる。したがって導電率の光照射による増加 $\delta\sigma_{ph}$ は

$$\delta\sigma_{ph} = q\{(\tau_n u) \mu_n + (\tau_p u) \mu_p\} \quad (7.14)$$

となるが $\mu_n \ll \mu_p$ の仮定に基づき

$$\delta\sigma_{ph} \approx q\tau_p u \mu_p \quad (7.14a)$$

とおける。

光を遮断すると $u \rightarrow 0$ となり、光で作られた電子の一部は正孔と再結合して消えていくが、他の一部はトラップに捕獲され再結合しにくくなる。この減衰の様子は減衰時定数 τ_d をつかって、

$$d\delta\sigma_{ph}/dt = -\delta\sigma_{ph}/\tau_d \quad (7.15)$$

で示される。光を照射してトラップを充填したときに、 n_0 を熱平衡条件より決まる伝導帯の電子濃度とすると、次の関係が成立する。

$$\frac{dn_0}{dt} = -\frac{n_0}{\tau_r} - \frac{n_0}{\tau_t} + n_{et} \nu e^{-E_t/kT} \quad (7.16)$$

ここに、 $1/\tau_r$ は再結合する確率、 $1/\tau_t$ はトラップに捕獲される確率、 n_{et} は光により励起された後にトラップに捕獲されている電子数、 ν は脱出周波数、 E_t はトラップの深さである。また、 n_{et} については

$$\frac{dn_{et}}{dt} = -n_{et} \nu e^{-E_t/kT} + \frac{n_0}{\tau_t} \quad (7.17)$$

となる。

$$\frac{dn_0}{dt} = 0 \quad (7.18)$$

とすると、再結合により消える正孔の減衰時定数 τ_r は、 n_{et} の減衰時定数に相当することになる。すなわち、

$$\frac{dn_{et}}{dt} = -\frac{n_{et}}{\tau_d} \quad (7.19)$$

しかるに、(7.16)、(7.17)、(7.18) より

$$\frac{dn_{et}}{dt} = -\frac{n_0}{\tau_r}$$

となる、上式と (7.19) より

$$\tau_d = \frac{n_{et}}{n_0} \tau_r \quad (7.20)$$

となる。仮定により n_0 は非常に少ないと考えると、 $n_{et} \gg n_0$ となり、 $\tau_d \gg \tau_r$ となって非常に長い減衰時定数が説明できることになる。

7.2 で述べた如く、複雑な τ_d を考えるには、上述の議論で使った τ_r , τ_t が n_0 , n_{et} に依存すること、トラップ準位が複雑になること (7.18) の仮定などを検討し直す必要があるが、現段階では最もよく研究されている CdS などについても詳細な議論の出来る状態にはない。

しかし定性的な議論は (7.20) を解釈していくことにより、かなり進めることが出来る。たとえば光パルス照射した時の τ_d が小さいのは、トラップされている電子の数が十分ではなく、 n_{et}/n_0 があまり大きくないためと考えられる。

光を照射した時の導電率が時間と共に変化することは、正孔もまたトラップされることを示している。すなわち、(7.14) で

$$\frac{1}{\tau_p} = \frac{1}{\tau_{pr}} + \frac{1}{\tau_{pt}} \quad (7.21)$$

であるときに、時間と共に正孔のトラップが埋められたとき、 v_t を正孔の熱速度、 S_{pt} を正孔トラップの捕獲断面積、 N_{pt} をトラップの濃度とすれば

$$\frac{1}{\tau_{pt}} = v_t \cdot S_{pt} \cdot (N_{pt} - n_{pt}) \quad (7.22)$$

なる関係が成り立つことより $\frac{1}{\tau_{pt}}$ が零に近ずき、 τ_{pt} が大きくなると考えればよい。低温で一度光を照射した後光を遮断し、再び光を照射したとき

光伝導が定常的になるまでに要する時間が短いことはこの考えを支持するものである。

熱刺激電流はトラップから正孔が解放されたことを示していると考えればよい、もし電子が解放されたためにこの熱刺激電流が観測されたのだとすると、はじめに示した伝導帯の電子は移動度が小さいために導電には余り寄与せずむしろ正孔と再結合しやすくなり導電性を少なくする役をするという仮定に矛盾することになる。しかし、電子も温度上昇と共にトラップから解放される。この効果は明瞭には現われていないが熱刺激電流の高温側で、トラップから電子が解放され再結合により電流を減少させていると考える。このことは、正孔トラップよりも電子トラップの方がやや深いと考えることに相当する。この仮定については後に検討する。

導電率にヒステリシスがあることも電子トラップがあることを示している。低温での暗導電率を測定するとき、本研究では試料を室温程度まで加熱し、その後光を遮断した状態で数分～10分間で冷却した。これはトラップにキャリアを捕獲させないために行った過程ではあるが、やはり幾らかのトラップはキャリアを捕獲していると考えられる。このような条件の下で低電界より電界を増しつつ導電率を測定していくと、7.3.1で述べた機構で電界増加と共に次第に電子トラップが浅くなり、より多くの電子が解放されることになるが、その解放された電子の一部は正孔と再結合して消える。したがって再び電界を下げた時、正孔は再結合した数に相当する数だけ減るので、導電率は低下することになる。光を照射してトラップにキャリアを捕獲させた後ではこの導電率ヒステリシスが著じるしくなること、高電界がかかると光伝導の減衰時定数が小さくなることはこの考え方を支持している。また暗導電率が時間と共に変化することも電界によりトラップされたキャリアが解放されやすくなることと関係していると考えられる。

暗導電率は低温になると、低電界側で $\sigma \propto \exp \beta \sqrt{E}$ では記述できなくなる (7.14図)。これは次のように考えれば説明できる。

正孔の濃度 n_p は定常状態では

$$n_p = \frac{n_{pt} \exp(-E_{pt}/kT)}{\frac{1}{\tau_{pt}} + \frac{1}{\tau_r}} \quad (7.23)$$

で示される。また、

$$n_p + n_{pt} = N_a \exp(-E_a/kT) \quad (7.24)$$

なる関係が成立する。ここに n_{pt} はトラップされている正孔の数、 E_{pt} は正孔トラップ単位の深さ、 $1/\tau_{pt}$ は正孔をトラップする確率、 N_a はアクセプター濃度、 E_a はアクセプター単位の深さである。簡単のため、 $1/\tau_r$ を無視すると (7.23), (7.24) から

$$n_p = N_a \exp(-E_a/kT) \frac{\frac{1}{\tau_{pt}} \exp(-E_{pt}/kT)}{1 + \frac{1/\tau_{pt}}{1/\tau_{pt}} \exp(-E_{pt}/kT)} \quad (7.25)$$

$$1/\tau_{pt} = V_t \cdot S_{pt} \cdot (N_{pt} - n_{pt})$$

ここに S_{pt} は正孔トラップの捕獲断面積、 N_{pt} は正孔トラップの数とする。そして E_a のみならず E_{pt} も電界によって深さが変わり、それぞれ $E_a - \beta_a \sqrt{E}$ 、 $E_{pt} - \beta_{pt} \sqrt{E}$ となるとする。高電界になると、トラップされた正孔は少なくなると、 $n_p > n_{pt}$ となり、

$$n_p \approx N_a \exp\{-(E_a - \beta_a \sqrt{E})/kT\} \quad (7.26)$$

となるが、低電界で、しかも低温となると、

$$n_p \ll n_{pt} \text{ となり、}$$

(7.25) で、

$$1 \gg \frac{1/\tau_{pt} \exp(-E_{pt}/kT)}{V_t \cdot S_{pt} (N_{pt} - n_{pt})}$$

が成り立って、

$$n_p \approx N_a \exp\{-(E_a - \beta_a \sqrt{E})/kT\} \exp\{- (E_{pt} - \beta_{pt} \sqrt{E})/kT\} \propto \exp\{(\beta_a + \beta_{pt}) \sqrt{E}/kT\} \quad (7.27)$$

となり、 n_p 電界依存性が、顕著になることが説明できる。

1° の $\beta \propto 1/T$ とならず、 $1/T$ で β が負になる (図 7.28) のを説明するために電子トラップの影響を考えてみる。一定の電子濃度 $n_e + n_{et}$ があるとき、既に取り扱ってきたように n_e は正孔と再結合しやすい状態にあり、實際上導電に寄与する正孔の数 n_p^* は

$$n_p^* = n_p - n_e \quad (7.28)$$

となる。ここで、

$$n_e = n_{et} \exp\{-(E_{et} - \beta_{et} \sqrt{E})/kT\}$$

となる。そして、温度 (T) が低い所では効かなかった n_e が温度が高くなると、無視できなくなり、電界が大きくなるにつれ n_e の増分が増える。一方、正孔トラップは熱刺激電流の所で考えたように、0°C をこえたあたりではほとんどキャリアを捕獲していないため電界をかけても導電に寄与するキャリアを放出することはなくなる。また、アクセプター単位にとどまっているキャリアも温度が高くなるにつれて少なくなってい

る。このことは Henkels, Plessner らが室温以上で求めた活性化エネルギー $4E$ が低温のそれより一般に小さく求められていることによって支持される。したがって電界をかけても正孔の数はあまり変化せずむしろ、電子の励起量が正孔のそれより多くなり、再結合しやすくなると考えられる。こう考えれば高温では電界と共に導電率の低下することが説明できる。

以上により、電子のトラップ準位は室温ではまだ十分に励起されえないほどに深いと考えるのが都合がよい。低温で電界ヒステリシスが観測されたのは室温まで温度をあげてから暗中で急冷しても電子の一部はトラップにとらえられたままになっていることを示すものである。

第 8 章 セレンの圧電効果

8・1 序

ひずみ Si (応力 Ti) が加えられたとき電気分極 P (単位体積当りの電気双極子) を発生し、逆に電界をかけたときひずみ (応力) を生じる結晶を圧電結晶と呼び、前者を圧電効果、後者を逆圧電効果と呼ぶ。

圧電効果は中心対称を欠き、イオン性のある結晶ではよく観測されてきた。これは、格子点に局在した電荷がひずみによって相対的に変位して電気双極子を作り、逆に、外部電界が加えられると格子点の正負の電荷の符号に応じて、互いに逆方向に電気的な力が作用するため格子がひずむと考えて定性的に理解されてきた。したがって、圧電性が観測されるには中心対称を欠きイオン性を有することが必要と考えられて来た。

六方 Se は中心対称を欠く結晶構造を有しているが、結晶は共有結合および Van der Waals 結合とわづかの金属性結合から成り²⁾、格子点にイオン結晶のように電荷が局在しているとは考え難い。したがって上述のような圧電効果の機構を考えるかぎりにおいて、Se では圧電効果は現われない、もし現われたとしてもその効果はわずかなものと予測される。

しかし Gobrecht らは Se 単結晶に圧電性があり非常に大きいことを報告している³⁾。また第 4 章では Te の圧電性についてのべた。

本章では Se の圧電性を確認すると共に、Y カ

文献

- 1) H.W. Henkels, J. appl. Phys. 22 (1951) 916.
- 2) K.W. Plessner, Proc. Phys. Soc. 64, (1951) 671.
- 3) W.E. Spear et al, Proc. Semiconductor Conf. Prague (1960) 987.
- 4) A. R. Regal et al, Sov. Phys.-Solid State 6 (1964) 773.
- 5) H. Gobrecht et al, Z. Phys. 161, (1916) 205.
- 6) V. Prosser, Proc. Semicond. Conf., Prague (1960) 993
- 7) V. V. Soborev, Soviet Phys.-Doklady 8, (1963) 815
- 8) 前田, 山口, 平井, 電気計測工学 (オーム社 1960)
- 9) J. Frenkel, Tech. Phys. USSR 5 (1938) 685.

ット Se の電気機械結合について検討するがそのデータの精度は十分であるとは云えない。その原因は第一に測定に手頃な結晶が得難かったことがあげられるが、Gobrecht らの報告が簡単すぎるのに対し、冒頭にも述べたごとく、この問題は圧電性の本性に対して新たに基本的な考察を要求していると考えられたので、その確認自体に重要性をみとめたためでもある。Gobrecht らに対し本研究の新しい点は前者が X カットを使い d_{11} 定数のみを求めたのに対し、後者は、Y カットを使い d_{14} の検討をしたことにある。また、圧電性の発生機構について考察する。

なお Se の圧電マトリックスは附録に記した。

8・2 セレンの圧電効果

8・2・1 測定法

圧電体の相対する面に電極をつけて交流電圧をかけアドミッタンスの周波数特性を調べると、鋭い山 (共振周波数 f_R) および谷 (反共振周波数 f_A) が現われる。この f_A , f_R が測定できると電気機械結合係数 K を求めることができる。さらに

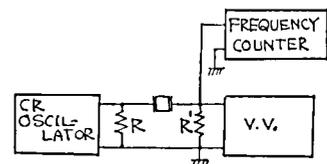


Fig. 8・1 Circuit for measurement of f_R and f_A .

誘電率 ϵ 、弾性定数 S 、が求めればこの K から圧電定数を求めることができる。

図 8.1 の測定回路において発振器の周波数を変化させたとき真空管電圧計の最大および最小になる周波数 f_R 、 f_A がそれぞれ共振および反共振の周波数を与える。この周波数が求まると、誘起される振動が縦振動である場合には

$$K^2 = 2.46 \frac{f_A - f_R}{f_R} \quad (8.1)$$

で結合係数が求まる。このとき f_R は試料の固有振動数に相当し、次式で与えられる。

$$f_R = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{1}{S\rho}} \quad (8.2)$$

その他の振動モードの場合には、(8.1)(8.2) は一般には適用できない²⁾。(1: 試料長)

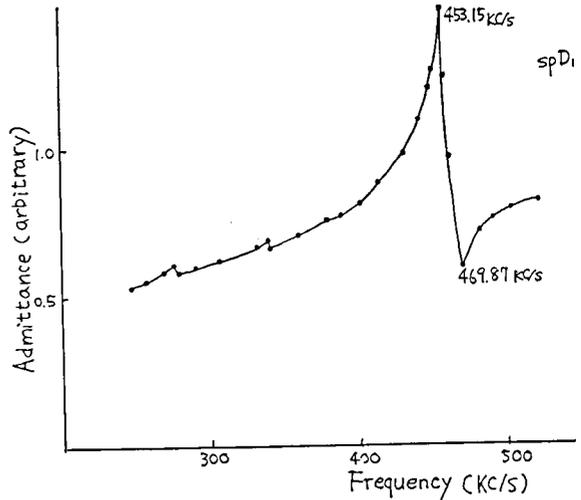
8.2.2 試料調整

昇昇法で作った柱状および板状結晶をへきかいを利用して加工し、板状の試料をえた。板面は Se の Y 面に相当し、柱状結晶から作った試料は Z 軸方向に長く、板状結晶から作った試料は X 軸方向に長い。 Se 結晶は軸に垂直にかけられる力によって容易に塑性変形し、著るしくひずみが導入されるので、結晶の面は自然生成面のままとした。後に明らかにする如く、試料の機械共振は主として X 軸方向の寸法で規定されるが、 Z 軸方向の寸法も一部に関係するため、 Z 軸方向の寸法誤差はデータの誤差になる。

試料の対向する板面にはそれぞれ銀ペーストを塗布、あるいは金を蒸着して電極とした。電極の中央に銀ペーストをつかってつけた 80μ の金線あるいは銅線で試料を中空に保持した。

8.2.3 電気機械結合係数

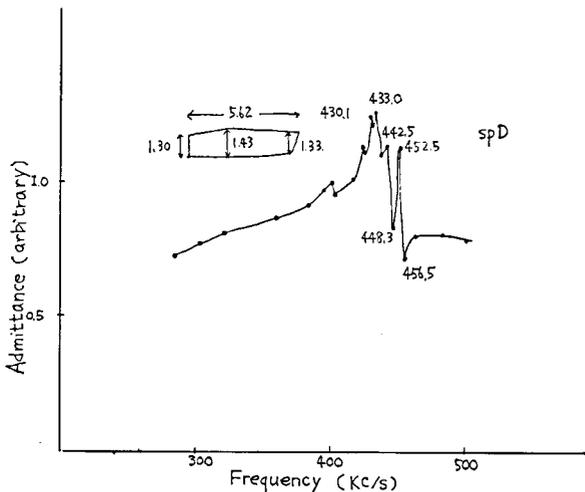
図 8.2 に試料のアドミッタンスの周波数依存性を



(b)

Fig. 8.2 Frequency dependence of admittance of sample. (a) : sample of irregular shape.

を示す。(a) 図は加工整形が不十分なとき、(b) 図は試料の巾を整形したのちにえられた共振特性を示している。一般に試料の加工がよくないときには複雑な周波数特性が現われて共振点、反共振点が不明瞭になる。特に反共振点は読み取りにくくなる。しかし試料の巾、すなわち X 軸方向の長さはよく整形し均一にしないでならないが、 Z 軸方向の長さは不ぞろいであっても共振特性に大きな影響はなかった。すでに述べた如く、 Z 軸に垂直な面を加工することは極めてむづかしいので、 Z 軸に垂直な面には凹凸を残したまま測定を行ったときでもきれいな共振特性を得ることができた。このことは試料の共振は X 軸方向の寸法できまっていることを示している。図 8.3 は測定



(a)

Table 8.1

	Width (mm)	Length (mm)	Thickness (mm)	f_R (Kc/s)	k (%)
Sp A*				720.9	
Sp C*	0.67	4.6		910	
Sp D ₁ *	1.3	5.6		453	30.2
Sp D ₂ *	1.05	5.6		571	30.5
Sp D ₃ *	0.55	5.6		1140, 950	
Sp E ₁	1.3	6.7-5.7	0.3	599	33.2
Sp E ₂	1.06	6.4-5.9	0.3	602	44.7
Sp E ₃	1.04	6.3-5.9	0.3	623	
Sp F ₁	1.1-1.3	2.6-4.9	0.43-0.47	597	40.1
Sp F ₂	1.0	3.3-4.4	0.43-0.45	695	44.7
Sp F ₃	0.65	3.6-4.0		875	
Sp G**	3.05	1.1-1.5		248	

* Ag painted

** Plate crystal.

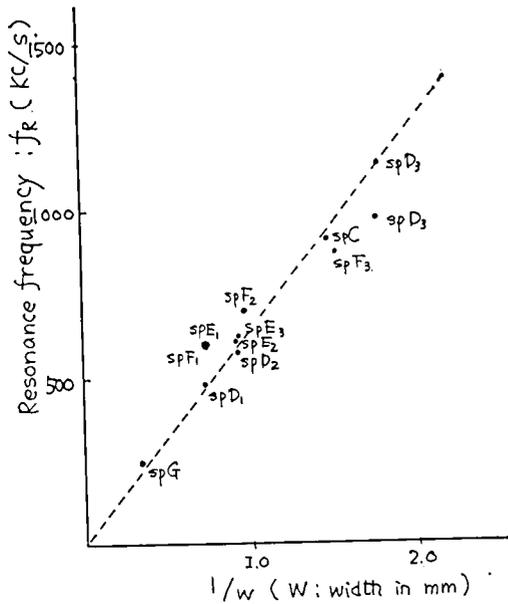


Fig 8.3 Resonance frequency versus width of samples.

した試料の X 軸方向の長さ w の逆数と共振周波数 f_r の関係を表わしたものである。この図に示した試料の特性は表 8.1 に示してある。ここに spD_1, spD_2 のように添数字のついたものは一つの試料を何回も加工し直して測定した事を示している。この図 8.3 もまた試料が X 軸方向の長さでできる共振を起していることを示している。

これから $f_r w$ を求めると、

$$f_r w = 6.4 \times 10^4 (\pm 15\%) \text{ cm/s} \quad (8.3)$$

となる。

また、(8.1) 式にしたがって電気機械結合係数 K を計算した結果を表 8.1 に示してある。これ

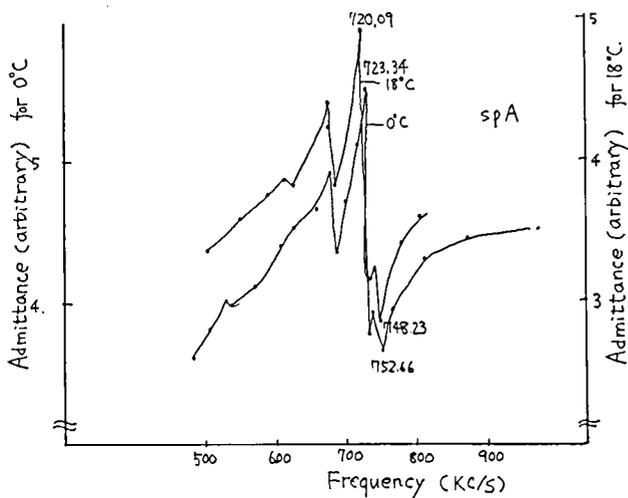


Fig. 8.4 Temperature dependence of resonance curve.

より検出された振動モードに関して得られる結合係数は 30~45% の間にあるが、整形するにつれ結合係数が大きくなっていることが注目値する。しかし巾 w を長さ l に比して小さくとり過ぎると共振周波数ははっきりとわかるが反共振周波数は不明瞭になり電気機械結合係数は求められなくなる。また銀ペーストを塗布して電極とした試料の K は金を蒸着し電極とした試料の K より小さくなる傾向にある。

8.2.4 電気機械結合係数の温度依存性

8.2.3 の測定は 18°C~30°C で行なったものであるが、測定時の温度が変化すると弾性定数、密度、長さ、圧電定数の温度変化のために、共振周波数、反共振周波数が温度と共に変化する。図 8.4 は試料 spA について、その 0°C および 18°C でのアドミッタンスの周波数特性を比較したものである。この周波数特性は試料が十分整形されていないために複雑な構造をしていて、これから電気機械結合係数を求めることは出来ない。しかしその共振特性の形が温度により変わらないので、注

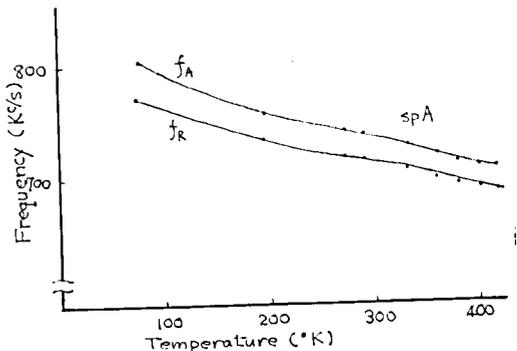


Fig. 8.5 Temperature dependence of f_A and f_r .

目する共振特性の山および谷の生じる周波数の温度変化は試料の圧電的性質の温度変化を反映していると考えられる。図 8.5 は同じ試料の f_r および f_A の温度変化を示している。この図から、 f_r すなわち弾性定数あるいは密度は温度と共にかなり変化するが、 $(f_A - f_r)/f_r$ がほぼ一定なことから考えて電気機械結合係数は、温度によって余り変化しないことがわかる。

8.2.5 直流バイアスの影響

Se に圧電効果と共に電気ひずみ効果が顕著に現われるときあるいは圧電効果の非線形性が顕著なときには、みかけ上の圧電効果、すなわち電気機械結合係数は試料に励振用交流電界と共に加えた直流バイアス電界に

より変化すると考えられる。

室温で試料に高電界をかけると抵抗が十分高くないために試料がジュール熱で加熱されるので、ドライ・アイスをつかって 200°K に冷して測定した。直流バイアスとしては最大 2300v/cm まで、かけたが、 f_A , f_R にはっきりとした変化を認めることは出来なかった。

このことから電気ひずみ効果あるいは圧電効果の非線形性があったとしても電気機械結合に著しい影響を与えるほど大きくはないことがわかる。

8・3 考 察

8・3・1 試料の振動モード

Se に Y 方向に電界 E_2 をかけると、 S_5 , S_6 という二種のひずみが生じる。これらのひずみのどちらもすべりひずみであって四角い結晶を菱形にかえる。 S_5 は XZ 面内で、 S_6 は XY 面内で結晶をひずませる。本研究のように Y カット板のときには S_5 は面すべり、 S_6 は厚みすべりのひずみになる⁴⁾。

本研究で測定した f_R は $1/w$ にほぼ比例し、周波数も厚みすべりに対応させるには低すぎ、面すべり振動の共振周波数に相当している。すべり振動の f_R は次式で与えられる⁴⁾。

$$f_R = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \sqrt{\frac{m^2}{w^2} + \frac{n^2}{l^2}} \quad (8.4)$$

ただし、 C_{44} は弾性定数、 ρ は密度、 m , n , は振動の次数、 w , l は面の辺長である。基本振動の場合 $m=n=1$ と考えられるので $w^2 \ll l^2$ が成り立てば $f_R \propto 1/w$ になる。表 8・1 に示したように spG をのぞいてこの条件はかなりよく満たされている。(8・3) (8・4) から、 C_{44} を求めると、

$$C_{44} = 0.75 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$$

になる。

一方電気機械結合係数は電氣的総入力に対する機械的エネルギーの比の平方根であり、次のように定義される⁵⁾

$$K = \frac{|T_{idmj} E_m|}{\sqrt{(T_i S_{ij} T_j)(E_m \epsilon_{mk} E_k)}} \quad (8.5)$$

$$i, j = 1, 2, \dots, 6 \quad m, k = 1, 2, 3$$

いま T_5 のみ零でないとする、

$$K = \frac{|d_{14}|}{\sqrt{S_{44} \epsilon_1}} \quad (8.5')$$

となる。

こまた、 k と、 f_A , f_R は、面すべりの場合にも近似的に (8・1) 式がつかえる⁴⁾。

(8・5)(8・5') は圧電体の導電率を零とみなして得た結果であるが、圧電体が半導体的であるときは、弾性定数 S_{44}^* は

$$S_{44}^* = S_{44} \left\{ 1 + \frac{j \frac{\sigma_1}{\epsilon_1 \omega} d_{14}^2}{[(j\sigma_1/\omega) + \epsilon_1] S_{44}} \right\}^{-1} \quad (8.6)$$

となる故(8・5')は

$$K \approx \frac{d_{14}}{\sqrt{S_{44} \epsilon_1}} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{d_{14}^2}{\epsilon_1 S_{44}} \frac{\left(\frac{\sigma_1}{\epsilon_1 \omega} \right)^2}{1 + \left(\frac{\sigma_1}{\epsilon_1 \omega} \right)^2} \right\}$$

となる。ここに、 σ_1 は導電率である。しかし、周波数が非常に低いか σ_1 が非常に大きい場合でなければ (8・6) の { } の値は 1 とおいて差支えない。8・2 の場合で $f > 500 \text{ kc/s}$ ではこの条件は満たされている。Se の導電率 σ_1 は温度の低下と共に急に減少し、図 8・5 に示したように f_R は温度と共に変化するが、 K はあまり変っていないことはこのことを支持している。表 8・1 のうち K の最も大きいものを使って d_{14} を求めると、 $\epsilon_r = 8.2$ として、

$$\begin{aligned} d_{14} &= 1.3 \times 10^{-6} \text{ C. G. S.} \\ &= 4.2 \times 10^{-11} \text{ C/N} \end{aligned}$$

となった。一方 Gobrecht は $d_{11} = 1.95 \times 10^{-6}$ C. G. S. を求めている。

8・3・2 セレンの圧電効果の機構

序に述べたように、Se, Te は対称中心のない結晶構造を有しているため圧電性が現われても必ずしも不思議ではない。しかし、これら結晶にはイオン性が考えられないため符号の異った電荷をもつイオンが相対的に変位し、正負の電荷の分布の重心が互いにずれるために分極電荷が現われ、圧電性が現われるとする考え方によるかぎり、Se の圧電効果はイオン結晶でみられるそれよりは大きくはならないと考えられる。

しかし Se と全く同じ結晶構造を有し、イオン性結合を有していると考えられる水晶の圧電性は 8・3・1 でのべた Se の値の約 30 分の 1 になっている³⁾。すなわち、Se の圧電性はイオン結晶のそれより大きいということは十分注目に値する。

結晶にひずみが増えられたとき電気分極が生じるには上述のような正負イオンの位置が相対的にずれる変位分極以外に結晶を構成する原子内の電子雲が変形することによって生じる電子的分極が考えられる。あらかじめイオン性のない Se や Te の場合ひずみにより電気分極が生ずるのはこの電子的分極が生ずるためと考えるのが妥当であろう。

この電子分極の可能性は2つ考えられる。

まず、Se 原子は共有結合でつながれて三角状のらせん鎖を形成しているがこの共有結合は、s, p および d 軌道の適当な混成でできており、混成軌道、原子間斥力、孤立電子対などが関与した上で、結合角がきまり結晶構造がきめられていると考えられる。このような結晶にひずみがかげられ、結合角、あるいは、結合距離が強制的にかえられると、その原子配置に応じた安定な電子状態を形成すべく電子雲が変形し、電子雲の電荷中心と原子核の電荷中心が一致しなくなり電気的分極が生ずると考えられる。Se と同じ外殻電子構造を有する O は水分子を形成する際、図8・6に示すように H 原子と結びついて水分子を構成する。つまり、O のもつ $(2s)^2 (2p)^4$ の電子のうち、2s 電子および、2p 電子のうちの2つ ($(2p_z)^2$) は孤立電子対を形成しているために結合に寄与しないが、 $2p_x (2p_y)$ を占める原子は Ha (Hb) の 1s 電子と対を作るとすれば、Ha(Hb) が、x (y) 軸上にあるとき重なりが最大になり、各 OH 結合は最も安定となるから結合角は直角になる (図8・6)。しかし H 間の斥力、O の s, p

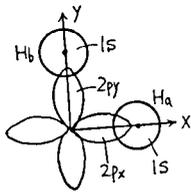


Fig. 8.6

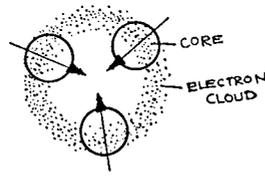


Fig. 8.7

Fig. 8.6. Water molecule.

Fig. 8.7. Electronic polarization of Se atom

混成、イオン構造との共鳴などにより実測される結合角は $104^\circ 27'$ になっている。このような水分子の結合角が仮に外力で強制的に少し変えられたとき、H間の斥力の働き方、Oのsp混成のされ方などが変化したとき、O(H)のところにより多くの電子雲が集中したとすれば分子の変形に応じて電子分極が出来ることになる。

Se と Te の結合角はそれぞれ 105.5° 102.6° でありまた、外殻電子は $s^2 p^4$ であることからOとよく似た結合をしている可能性もあるが s, p 軌道がより複雑に混成し結合していると考えられる。そして、この場合にも、結晶が変形させられたとき新しい原子配置のもとで安定な新しい混成軌道を形成するために電子雲の分布がずれ、特定の位置の原子に集中することになり、電子分極が生ずることになる。

電子分極が生ずるとする第2のモデルではひずみのかからない状態で全体としては正負の電荷の重心は一致しているが、一つの原子核を考えるとその周辺では電子雲の重心と原子核の重心はずれていて電気的双極子が形成されていると考える。図8・7は Se の鎖状分子を鎖の中心軸方向からみたときの平面図である。Se の鎖間の結合は Vander Waals 的で弱く、となり同志影響を及ぼし合いにくいのに対し、鎖内の電子は相互作用が強く、Coulomb 力で反発しあうことになり、全体として、電子分布が外にずれるようになると考えられる。

この電気双極子は図8・8に示すように互いに $\frac{2}{3}\pi$ だけ傾いている。電気双極子群から r だけ離れた点での電界 E_r, E_θ は

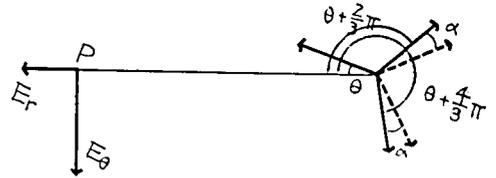


Fig. 8.8 Electric dipole field.

$$E_r = 2P \frac{1}{r^3} \left\{ \cos\theta + \cos\left(\theta + \frac{2}{3}\pi\right) + \cos\left(\theta + \frac{4}{3}\pi\right) \right\}$$

$$E_\theta = P \frac{1}{r^3} \left\{ \sin\theta + \sin\left(\theta + \frac{2}{3}\pi\right) + \sin\left(\theta + \frac{4}{3}\pi\right) \right\}$$

になる。ただしここで θ は図示の角とし、P は原子のところにある電気双極子のモーメントとする。簡単な計算からわかるように、上記 E_r, E_θ は零になる。

しかし、結晶が変形させられ、それによって、図に点線で示した矢のごとく α だけ電気双極子の向きが傾けられたとすると E_r, E_θ は

$$E_r = 2P \frac{1}{r^3} \left\{ \cos\theta + \cos\left(\theta + \frac{2}{3}\pi + \alpha\right) + \cos\left(\theta + \frac{4}{3}\pi - \alpha\right) \right\}$$

$$E_\theta = P \frac{1}{r^3} \left\{ \sin\theta + \sin\left(\theta + \frac{2}{3}\pi + \alpha\right) + \sin\left(\theta + \frac{4}{3}\pi - \alpha\right) \right\}$$

となってもはや零ではなくなる。すなわち、結晶内にはみかけ上の電気分極が生じることになる。

Se の場合これら2つの電子分極機構のどちらが支配的であるのかはわからない。しかし、後者のあらかじめ電気双極子があってそれらが相対的

に変位するために分極が生ずるとする機構は Te や Se にかぎらず多くの物質でも考えられ、実測では圧電性の小さい水晶などのばあいこのような形で形成されるモーメントはかえって Se や Te より大きいと考えられる。それに対して、電子の分布状態がひずむというのは Se や Te 固有の結合状態に基くものであり、詳細に検討する価値がある。

結晶にレーザー光のような強い光を照射すると非線形分極が生じ、それによって非線形光学効果が観測される。このうち 2 倍高調波発生などは反転対称性のない物質で観測され、その非線形分極率テンソルは圧電テンソルと同形になるため、圧電結晶を用いた非線形光学の実験が多い。Ducuing らは Te の表面でこの種の非線形分極現象を観測し⁶⁾また Patel は Te の非線形光学効果が極めて大きいことを指摘している⁷⁾。特に Patel は、その非線形光学効果の大きさはこれまで測定されたいかなる圧電結晶よりも大きいことを示した。非線形分極と圧電分極の関係についてもよくわかっていないが、非線形分極率は電気分極の電界について 2 次の項の係数になっているので分極のされやすい程非線形分極率も大きくなると

考えられる。

結晶がイオンの相対変位によって分極する場合は振動の周波数が高くなると追従できなくなるのに比し電子分極の場合は周波数が高くても現われる。BaTiO₃ などは圧電性は大きいがいオン分極をするために周波数の高い光の振動には追従出来ず分極率は小さくなるが、Se や Te では電子分極が支配的と考えられるために、光に対しても分極率は大きいと考えられる。

文 献

- 1) D. Berlincourt, Phys. Rev. 129 (1963) 1009.
- 2) A. von Hippel, J. Chem. Phys. 16, (1948) 372.
- 3) H. Gobrecht et al, Z. Phys. 148 (1957) 209.
- 4) W. P. Mason, 'Piezoelectric Crystals and Its Application to Ultrasonics.' (1950) p 97.
- 5) Berlincourt 'Physical Acoustics' Vol 1 Part A ed. Mason (1965)
- 6) J. Ducuing et, Phys. Rev. Letters. 10, (1963) 474.
- 7) C. K. N. Patel, Phys. Rev. Letters. 15, (1965) 1027.

第 9 章 セレン整流器の圧電効果

9.1 序

機械的応力をかけて Se 整流器をひずませると起電力が発生し、逆に交流電圧を印加すると Se 整流器は機械的に振動する。これは整流器に圧電性があるために現われる現象であって、水晶などの圧電体にならい前者を圧電（直接）効果、後者を圧電効果と称することにする。

このような圧電性を有する Se 整流器は多結晶 Se から出来ている。そういう点で主として単結晶 Se, Te を扱ってきた本論文では少し色合いが異なる内容になるが、本研究において扱われている強い関心の一つは Te, Se の圧電性にあり、また、本研究のきっかけは Te, Se の整流器の圧電性の研究にあったこと、またこの問題についての詳細な報告は殆んどないということに鑑み一章をもうけ記述することにした。

Se 整流器圧電効果についての最初の簡単な報告は Numata¹⁾によってなされ、その後、田中、

川村²⁾らにより詳細に調べられた。本論文では更に検討を重ね、その発生機構について考察する。

9.2 では測定した試料について記述し、9.3 には圧電直接効果、9.4 には圧電逆効果、9.5 には温度依存性、9.6 には Se 整流器に対し、Ge p-n 接合について調べたところ圧電効果が検出出来なかったことについて述べ、9.7 には本研究で得た実験データをもとに考察を行う。

9.2 試料

試料として使った Se 整流器は 20×4×0.87 mm の Al 板上に作られ、Se 層の厚さは 0.13 mm である*。図 9.1、図 9.2 に試料とした Se 整流器の静電容量 C および電流 I のバイアス電圧依存性を示す。1/C²-V 特性曲線より Se 整流器の拡散電位 V_d を求めると 0.4~0.5V になった。

圧電性を検出しようとする Se 整流器に振動歪

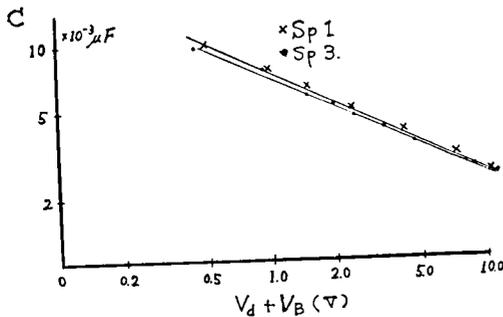


Fig. 9.1 C-V characteristics of Se rectifier.

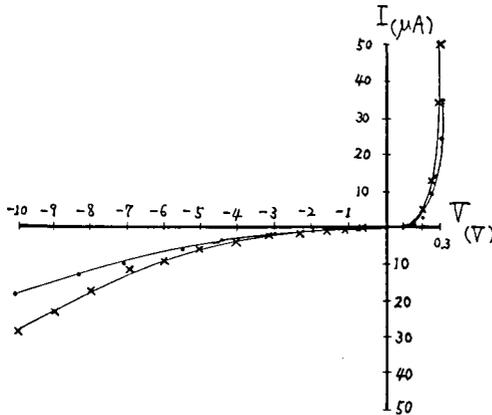


Fig. 9.2 I-V characteristics of Se rectifier.

を与えたり、Se 整流器により発生された振動歪を検出するためにエポキシ樹脂で PZT 振動子（強誘電体 $PbZrO_3$ と $PbTiO_3$ の固溶体を焼結したセラミック）をはりつけた（図 9.3）。PZT

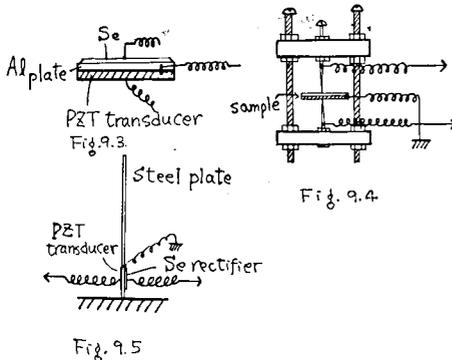


Fig. 9.3 Sample.

Fig. 9.4 Sample holder.

Fig. 9.5 Sample holder.

振動子をはりつけた試料は図 9.4 に示すように 2 本の針で保持し、同時にこの針を通じて電氣的入出力の供給ならびに検出を行った。この場合試料に縦方向振動を生ぜしめるときは試料の中央を保持するが試料に横振動を生ぜしめるときは試料の中央から 1/4 程度端に片寄った所を保持する。*
こうすれば振動の節に相当する所を保持することになる。

また低周波振動に対する Se ダイオードの圧電性を見るため、80mm 長の一端を固定した鋼板の一面に支持点近く Se 整流器をはりつけたものを用意した（図 9.5）。この鋼板には図示のごとく PZT 振動子をはりつけて機械的振動を駆動させた。

9.3 圧電直接効果

本節では PZT 振動子に交流電圧を供給して同じ周波数の機械的振動を生ぜしめたとき、Se 整流器に現われる交流起電力 V_{out} について記述する。

9.3.1 測定法

図 9.6 は測定回路を示す。試料の斜線を引いた

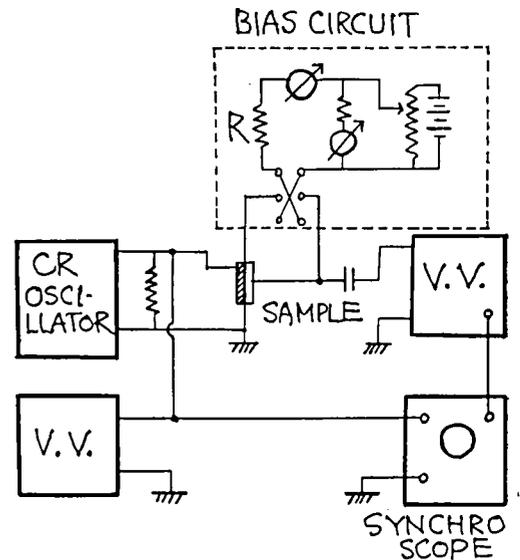


Fig. 9.6 Circuit for measuring piezoelectric direct effect. PZT transducer is derived by the output of CR oscillator.

脚註* この Se 整流器はサンケン電気 K.K. で調整されたものである。Se 整流器はメーカーにより製法が少し異なり V-I, C-V 特性も異なる。したがって、メーカーの製品によって圧電性が変化したり、なくなったりする可能性がある。しかし、他の二つのメーカー製の Se 整流器についても本論文で、示すのと同様の特性の得られることが確かめられている。²⁾

脚註** 両端を拘束しないバイモルフ振動子の長さが 1 であるとき基本振動モードでは端から 0.2241×1 の所に振動の節ができる。

部分は PZT の振動子を示す。この PZT 振動子には周波数可変の CR 発振器の出力を導き、Se 整流器の出力 V_{out} は直流阻止コンデンサーを通してつないだ真空管電圧計で測定する。また V_{out} をシンクロスコープの縦軸入力端子、CR 発振器の出力を横軸入力端子に導いてリサーチ図形を描かせ両者の位相差を観測した。試料が機械的共振をするときにはこの位相差は 90° ずれることが確かめられ、 V_{out} が駆動入力誘導によるものではないことが確かめられた。また試料に直流バイアスを印加するため図のようなバイアス回路をもうけた。バイアス回路の直流抵抗は試料のインピーダンスに比して十分大きくなるよう選んである。

図 9.7 には PZT の入力電圧を一定に保ちその周波数を変化させたときの V_{out} の変化の様子を示した。

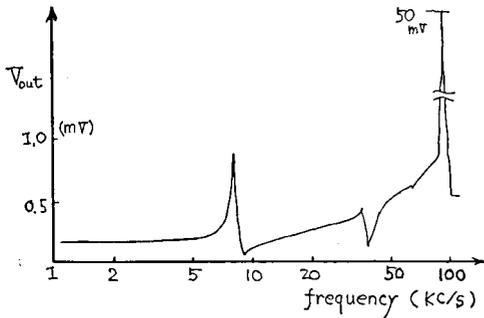


Fig. 9.7 Output voltage of Se rectifier versus frequency of driving voltage.

PZT 振動子に Se 整流器をはりつけた試料では $8 \sim 9$ kc/s および $98 \sim 100$ kc/s の周波数のところで V_{out} が非常に大きくなるが、棒状試料の弾性振動の式を使い試料のヤング率をもとに検討すれば、前者が横振動の基本共振、後者が縦振動の基本共振に相当していることがわかる。* また低周波における圧電性をみるために作った試料の横振動の基本周波数は 100 c/s 程度になった。

PZT 振動子を駆動するために供給した交流電圧は 500 v/cm 以下であり、PZT 振動子へ供給する電圧とそれにより生ずるひずみがほぼ正比例関係にある領域で測定を行った。

9.3.2 高周波振動ひずみによる圧電直接効果

脚註* 両端自由の振動子のため振動、横振動の基本モードの振動数 f は次式で与えられる。

$$\text{たて振動 } f_{11} = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad \text{よこ振動 } f_{11} = \frac{(4.73)^2}{2\pi l^2} R \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad R: \text{回転半径}$$

いま試料に Se はついていないものとし、

$$\sqrt{E/\rho} = 5 \times 10^5 \text{ cm/sec とし、} l = 2.4 \quad R \approx 0.02 \text{ とすると、} f_{11} = 125 \text{ kc/s, } f_{11} = 9 \text{ kc/s, になる。}$$

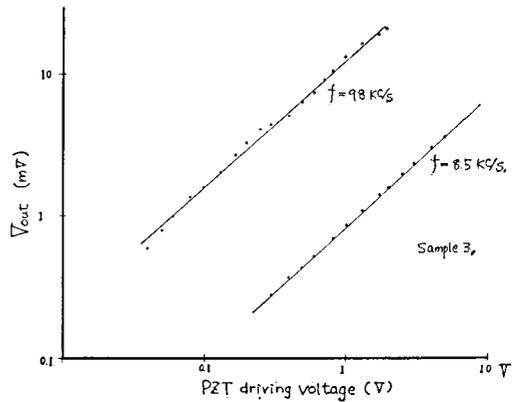
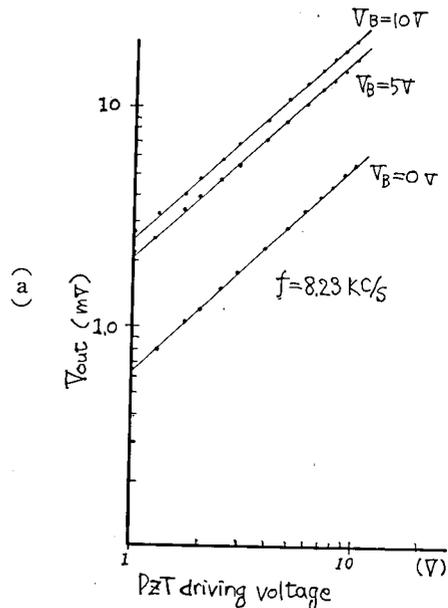


Fig. 9.8 Output voltage of Se rectifier versus driving voltage of PZT.

図 9.8 は PZT 振動子に供給した交流入力電圧と Se 整流器の圧電出力 V_{out} の関係を示したもので、縦振動、横振動の 2 つのモードに対して示されている。これによれば V_{out} は振動モードにかかわらず、PZT の入力電圧、すなわち、ひずみに比例して大きくなるのがわかる。この測定において縦モードによる V_{out} は横モードによる V_{out} より大きくなっているが振動ひずみの大きさが 2 つの振動モードで異なることが関係しており、電気機械結合係数のちがいを直接反映している訳ではない。

Se 整流器はバイアス電圧により障壁容量が変



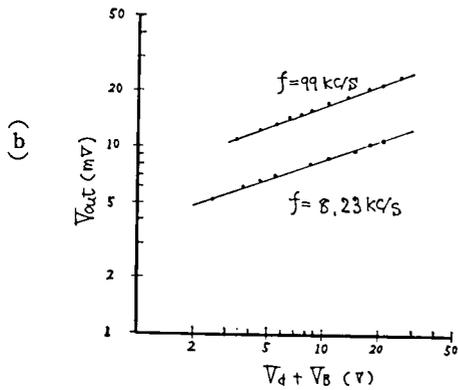


Fig. 9.9 Bias dependence of V_{out} .

化し(図9.1)等価的に障壁部の厚みが変化する。図9.9(a)はバイアスをパラメータとして V_{out} の入力依存性を示す。図9.9(b)には PZT を一定電圧で駆動しておき, Se 整流器の逆方向バイアスを変化させたときの V_{out} の変化を示した。これより V_{out} とバイアス ($V_d + V_B$) の間には 99 kc/s の縦振動のときには

$$V_{out} \propto (V_d + V_B)^{0.39} \quad (9.1)$$

8.23 kc/s の横振動の共振の生じているときには

$$V_{out} \propto (V_d + V_B)^{0.26} \quad (9.1')$$

の関係が成り立つことがわかる。その他の試料でも振動モードにかかわりなく,

$$V_{out} \propto (V_d + V_B)^n \quad (9.2)$$

となり, n は 0.36 ~ 0.40 の間にある。これは C-V 特性の

$$C^{-1} \propto (V_d + V_B)^{n'} \quad (9.3)$$

の n' が, 0.48 ~ 0.50 であるのとくらべてべき指数 n は n' より少し小さくなっているが, 両者の

バイアス電圧依存性はよく類似していることがわかる。

Se 整流器内で圧電効果によって交流起電力が発生するとき, その出力は障壁容量により短絡される。このことを確かめるために試料に並列に可変インダクタンス L と直列阻止コンデンサーをつないで(図9.10) L を調節すると V_{out} は次第に大きくなり, 適当な L のところで反共振回路が構成され V_{out} は最大になることがわかった(図9.11)。明らかに普通の状態の V_{out} は, 障壁容量 C で短絡され減少させられていたことになる。

図9.12には反共振回路を構成しつつ測定した V_{out} のバイアス依存性を示している。

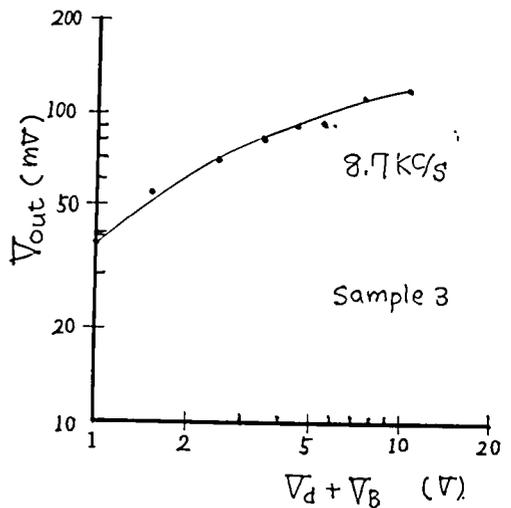


Fig. 9.12 Bias dependence of V_{out} under the condition of parallel resonance.

9.3.3 低周波振動ひずみによる圧電直接効果 V_{out} の周波数が 10kc/s より大きいと, 障壁

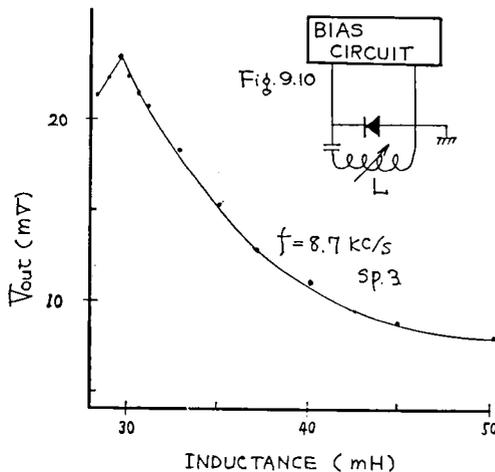


Fig. 9.10 Parallel resonance circuit to eliminate the effect of barrier capacitance.

Fig. 9.11 Effect of parallel inductance.

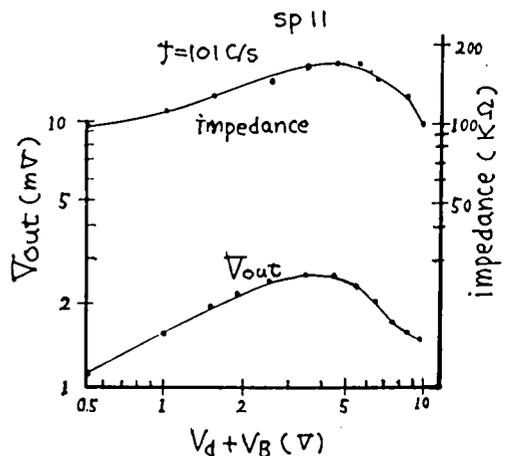


Fig. 9.13 Bias dependence of V_{out} and impedance for small signal at 101 c/s.

容量のアドミッタンスに対し整流器のコンダクタンスは無視できる。しかし周波数が 100c/s 程度の低周波になると整流器のコンダクタンスは無視出来なくなる。図 9・13 には 100c/s の小振幅交流に対するインピーダンスの逆方向バイアス依存性を示している。交流の振幅が小さいときインピーダンスに寄与するコンダクタンスは直流 V-I 特性の微分勾配で与えられるので、図 9・2 より明らかな如く、バイアス電圧が大きくなると共にコンダクタンスの影響が顕著になる。このときの V_{out} のバイアス依存性はやはり図 9・13 に示されている。 V_{out} とインピーダンスのバイアス依存性はかなりよく類似している。なお 100c/s の振動は横振動に相当している。

図 9・14 にはひずみの加えかたと現われる電圧

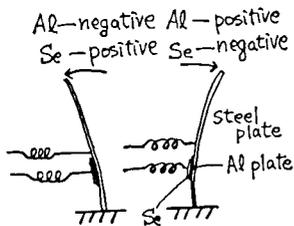


Fig. 9-14 Relation between the stress and the polarity of charge appearing on the rectifier.

の極性の関係を示した。すなわち、Se が内側にたわめられると Se 側に正、Al 板側に負の電荷が現われ、たわめられ方が逆になると起電力の極性も逆転する。

9・4 圧電逆効果

9・4・1 測定法

Se 整流器に交流電圧を印加すると試料は機械的に振動する。ここでは試料の振動ひずみを PZT 振動子によって検出しその特性について調べた結果について述べる。この場合発生したひずみはあ

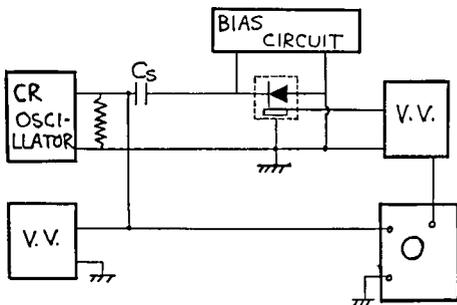


Fig. 9-15 Circuit for measuring piezoelectric inverse effect.

まり大きくないと考えられるので PZT 振動子の出力電圧とそれにかげられたひずみは正比例関係にあるとみなせる。図 9・15 は測定回路を示し Se 整流器に直流阻止コンデンサー C_s を通して可変 CR 発振器の出力を導入し、PZT の出力電圧を真空管電圧計で検出する。図 9・16 は Se への入力電圧を一定にし、周波数を変えたときの PZT

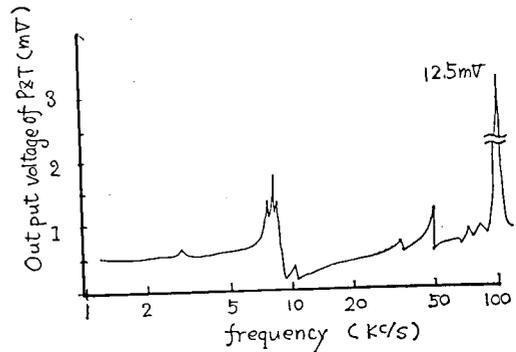


Fig. 9-16 Frequency dependence of output of PZT strain induced by Se rectifier.

の出力電圧の変化を示す。

9・4・2 測定結果

図 9・17 には Se 整流器とそれに直列につないだコンデンサー C_s にかかる CR 発振器の出力電

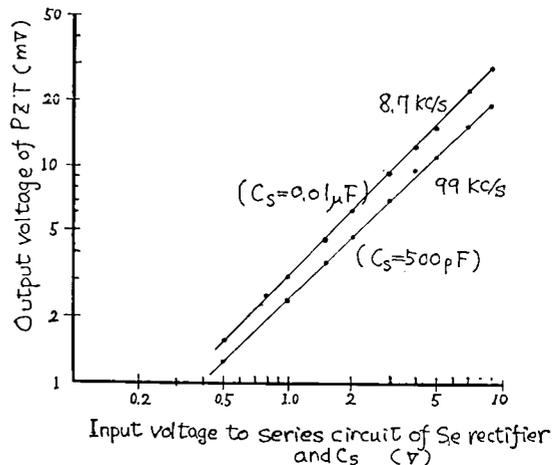


Fig 9-17 Output voltage (strain) versus applied voltage to series connection of Se rectifier and capacitance (C_s).

圧と PZT の出力電圧すなわちひずみの関係を示している。ここに C_s は Se 整流器の障壁容量と同程度あるいはそれより小さくしておかないと、発振器の出力波形がひずみ、電圧の測定が出来なくなる。 C_s に適当なものが選ばれてあれば CR 発振器の波形ひずみは小さくなり図示のように入力電圧と発生ひずみはほぼ正比例関係にあり整流

器の非直線特性の影響はこの関係には顕著には現われない。しかし、49.7kc/s の周波数の大きな電圧で励振したとき 99.5 kc/s の振動歪の発生することが確かめられた。(図9・16で $f=49\text{kc/s}$ でピークがあるがこの時の出力電圧の周波数は99kc/s になっている。)

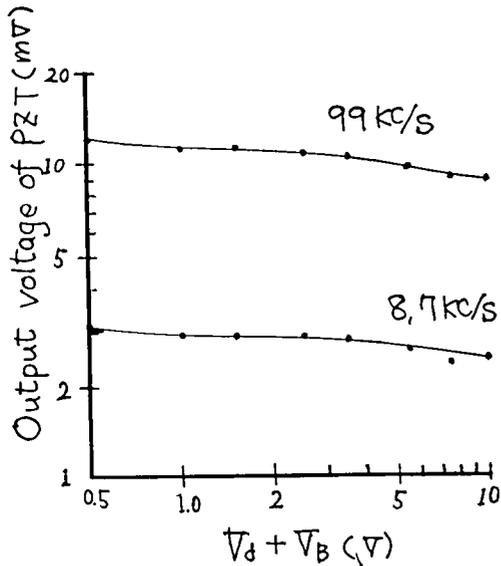


Fig. 9.18 Bias dependence of output of PZT (induced strain), when 0.2 V of A. C. voltage is applied.

Se 整流器に逆バイアスを加えたとき圧電逆効果がどのように変化するかを示したのが図9・18である。このとき Se 整流器に直接かかっている電圧は 0.2V とし、バイアス電圧は 0.4V 以上のところで測定している。この領域では 10kc/s 以上の周波数の交流に対してはコンダクタンスの影響は無視出来、インピーダンスは障壁容量できめられる。図9・18より、圧電逆効果は圧電直接効果にみられるようなバイアス依存性は示さず、バイアスによらずほぼ一定でむしろバイアス電圧と共に少し減少する傾向にあることがわかる。

9・4・3 電気機械結合係数

一般の電気→機械変換器ではそのインピーダンスの周波数特性に共振、反共振点がみとめられ、それらの点での周波数をもとに電気機械変換の結合係数が求められる。Se 整流器についてもこの電気機械結合係数を測定するためにインピーダンスの周波数特性を調べたが共振、反共振は認めることができなかった。したがって電気機械結合係数は非常に小さいと考えられる。しかし、これは Se 整流器全体についていえることであって直接的に圧電性を示していると考えられる整流器の数

μ の厚さの空間電荷層の電気機械結合係数は相当大きいと考えられる。ただ、空間電荷層だけを取り出して測定することは不可能で質的には Se 整流器のほとんどを占めるが圧電体としては働かない部分を常に付加しているために、Se 整流器としてのみかけの電気機械結合係数が低下し、周波数特性に共振、反共振が観測されにくくなったものと考えられる。

9・5 圧電特性の温度変化

Se 整流器の圧電効果はすでに明らかにしたよ

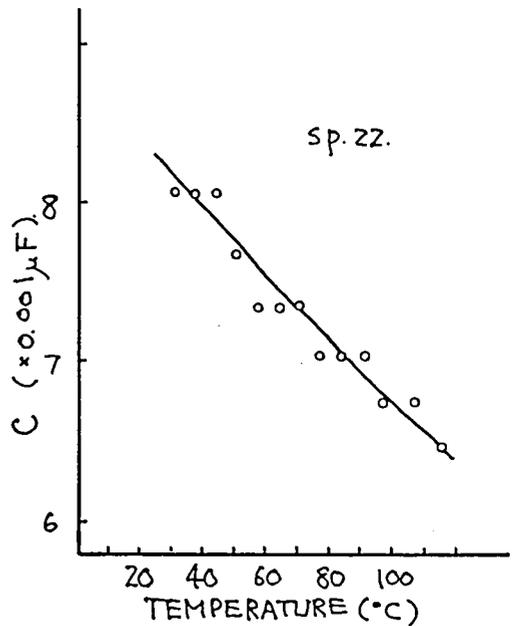


Fig. 9.19 Temperature dependence of barrier capacitance ($V_n=0$).

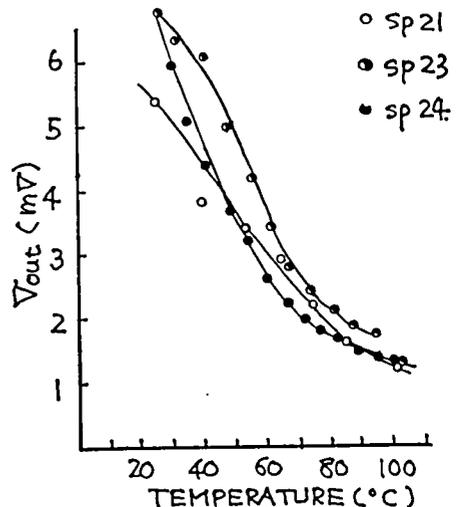


Fig. 9.20 Temperature dependence of V_{out} .

うに検出しやすい現象であり、応用的に利用することができると考えられる。そこで室温以上の温度での V_{out} 温度依存性を調べた。

この際便宜的に図 9.3 に示した構造の試料を使った*。図 9.19 は整流器の障壁容量の温度による変化を示している。図 9.20 は PZT 振動子に一定振巾の交流電圧を供給したときの V_{out} の温度による変化を示した。このときバイアスはかけていない。

9.6 ゲルマニウム p-n 接合の圧電効果

Se 整流器には空間電荷により形成される電気的二重層があるがこれが等価的に静電コンデンサーとして働くために静電マイクロフォンあるいは静電スピーカーと同様の機構で圧電性が現われる可能性がある。それならば圧電性を有しない Ge においても p-n 接合を作り、空間電荷層を形成することにより圧電効果が見出せるはずである。

この考えのもとに、n-Ge をもとに、合金法、拡散法、成長法により p-n 接合ダイオードを作り圧電効果を検出する事を試み、バイアスをかけておいたときには振動ひずみに応じた交流が発生するが、バイアスがなくなれば試料が破損する程大きな振巾の交流ひずみを加えても $2\mu V$ 以上のはっきりと圧電出力とみなせるものは観測されないことを確かめた。すなわち、Ge p-n 接合では圧抵抗効果ははっきりと観測されたが圧電効果は観測されなかった。

9.7 考察

圧電体に一定の振動ひずみがかけられたとき、振動ひずみに応じて、電気分極が発生し時間と共に変化する。したがって、振動する圧電体は一種

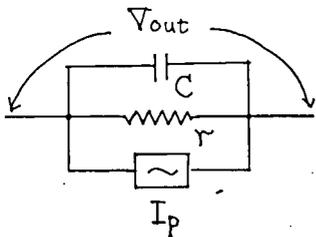


Fig. 9.21 Equivalent circuit of Se rectifier. C: barrier capacitance, r: resistance of diode.

の定電流源とみなされ、その電流の大きさは振動ひずみの振巾に比例すると考えられる。Se 整流器の場合、図 9.21 に示すように、圧電体が振動させられて生ずる定電流源 I_p は整流器の障壁容量 C とコンダクタンス r によって短絡されていると考えられる。従って外部に検出される電圧 V_{out} は

$$V_{out} = I_p \left(r \parallel \frac{1}{\omega C} \right) \quad (9.4)$$

となる。ここに ω は振動ひずみ角周波数である。

$C = 8 \times 10^3$ pF とすると 100 kc/s では、インピーダンスは 200Ω となるのに純抵抗は $100 \text{ k}\Omega$ 以上であるために、 $r \gg 1/\omega C$ となり、 r は無視できて

$$|V_{out}| \approx |I_p \cdot (1/\omega C)| \quad (9.5)$$

となる。Se 整流器では C は、(9.3) に示すごとく、バイアスに依存し

$$C^{-1} \propto (V_d + V_B)^{0.48-0.50}$$

となる故

$$V_{out} \propto (V_d + V_B)^{0.48-0.50}$$

となる。これは実験結果が、(9.2) で示されるのと、かなりよい一致をしている。 $V_d + V_B$ の指数が十分一致しなかった理由については後述する。

一方、 100 c/s 程度の周波数では、 $1/\omega C$ と r とは同程度になり、インピーダンスは図 9.13 のようなバイアス依存性を示すようになるが、このときには V_{out} も同様のバイアス依存性を示している。

以上のように圧電直接効果の出力は、圧電体に並列に入っているインピーダンスの影響を受けて変化するが、圧電逆効果はインピーダンスの影響は受けず、圧電体の圧電的性質がわかっているれば、外から実際にかけられている電圧にのみ依存する。9.4 で明らかにしたように、外部からかけられた電圧とひずみとは比例関係にあり、また、圧電直接効果とは異り、バイアス電圧をかえてもひずみはあまり変化しない。

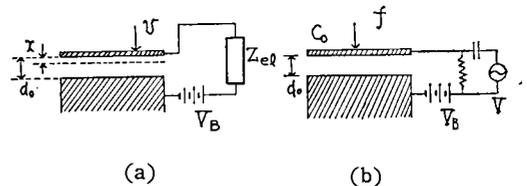


Fig. 9.22 (a) Condenser microphone; V —displacement velocity, Z_{el} —load impedance, V_B —bias voltage, d_0 —distance between plates, x —displacement.

脚註* このような温度特性を調べるときは、圧電体として、温度変化の少ない水晶振動子を使うのが妥当である。

Se 整流器の障壁層は図 9.22 (a) (b) に示した平行板コンデンサーと等価な構造を有している。このような平行板コンデンサーは静電マイクロフォン (図 9.22(a)) あるいは静電スピーカ (図 9.22(b)) として働く。ただし Se 整流器の場合、コンデンサーの容量 C, 平行板の間の距離 d は、それぞれバイアス電圧 V_B によって次のように変る。

$$C \propto V_B^{-0.5}$$

$$d \propto V_B^{0.5}$$

応力がかからず変形の生じないときを添字 o で示すと外部より振動的な速度変位が与えられたとき、 Z_{el} に現われる電圧 V_{out} は

$$V_{out} = -\frac{C_o}{d_o} Z_{el} V_B^{0.5} \quad (9.6)$$

となる。

逆に V_B なるバイアス電圧をかけた静電コンデンサーに交流電圧 V が重畳されると、

$$f = \frac{C_o}{d_o} V + \frac{C_o}{2d_o} V_B^{-1} V^2 \quad (9.7)$$

なる力が働くことがわかる。

(9.6) (9.7) 式を、9.4 9.3 の特性と比較すれば、Se 整流器の圧電効果は定性的にかなりよく説明できるが、実際の整流器では外部電圧をかけなくともすでに拡散電位 V_d だけバイアスをかけられた状態にあることと上のモデルとを明瞭に対応させるにいくため整流器の正しいモデルになっているか否か疑問が残ること、(9.7) 逆効果の場合、 $V > V_B$ の場合の特性が確認されていないことのほかに障壁容量をもち静電変換器と類似の構造をもつ点では、Se 整流器と全く同じ事情にある Ge の p-n 接合では圧電効果が観測されないことなどから、この機構によって顕著な圧電性が現われたとするより次の考え方をとる方が妥当であろう。

第 8 章で明らかにしたように Se には顕著な圧電性があるが、Se 整流器は多結晶 Se から出来ているため、個々の微細結晶の示す圧電性は打ち消し合い結晶全体としては現われないことになる。しかし微細結晶が適当な配向をすると、圧電性は打ち消し合われず全体として圧電性を有することになる。Katayama らは Se の整流器では障壁層附近で適当に配向していることを示している³⁾。

いま Se 整流器の障壁層附近で微細結晶が配向しており圧電性を示すとしその圧電定数を e とするとひずみ S によって誘起される電界 E は

$$E = \frac{\zeta \varepsilon \omega}{\sqrt{1 + \rho \varepsilon \omega}} \frac{eS}{\varepsilon} \quad (9.8)$$

で与えられる。ここに ρ, ε は整流器の障壁部の固有抵抗、および誘電率、 ω は振動ひずみの角周波数である。(9.8) の電界 E に圧電層の厚み d を掛けると整流器の起電力 V_{out} が求まる。

$$V_{out} = d E \quad (9.9)$$

周波数が高く、 $\rho \varepsilon \omega \gg 1$ のときは、 V_{out} は厚さと共に、変化し、 $V_d + V_B$ に対して、 $V_{out} \propto (V_d + V_B)^{0.5}$ となる。しかし、101c/s で振動させたときには周波数が低いために、 $\rho \varepsilon \omega \sim 1$ となりかつ整流器の抵抗 R (すなわち ρ) がバイアスと共に変化するために V_{out} の $(V_d + V_B)$ 依存性は複雑になる。

また Se が障壁部に配向していたとしても障壁部を離れるにしたがって配向度が悪くなっていることは普通の Se 多結晶が圧電性を示すような配向をしていないことから考えて十分推測できる。実際

$$V_{out} \propto (V_d + V_B)^{\frac{0.36}{0.5} - 0.40}$$

となったことはこの配向性が障壁部が遠ざかるにしたがい悪くなることを反映していると考えられる。

一方、圧電逆効果ではひずみ S は駆動電圧 V が一定であればバイアスにほぼ無関係であるがわずかにバイアスと共に減少の傾向にあり、

$$(\text{試料の振動ひずみ}) \propto (V_d + V_B)^{-0.1} \quad (9.10)$$

で近似できる。

この試料を機械的にひずませる力は、圧電層で作られる応力と圧電層の厚みの積に比例する。したがって、バイアスによって空間電荷層の厚みが変わっても、その厚み変化に逆比例して電界強度が変わるために試料を機械的にひずませる力はバイアスによって変化しないことになる。しかし、圧電層が厚くなるにつれて、結晶の配向の悪い部分が増えてくると、圧電定数は見かけ上減少するためにひずみは小さくなる。(9.10) の特性もこの配向度の減少と関係があると考えられる。

Se 整流器の圧電効果のバイアス依存性を測定する場合、外部バイアス電圧 V_B を供給しているときには V_{out} には圧抵抗効果による起電力も重畳されている可能性がある。すなわち整流器にバイアス回路により電流 I が流されているときに、振動ひずみによって整流器の抵抗 r が $r + \delta r$ に変化したとすれば、(図 9.23(a))

$$I (r + \delta r) = I r$$

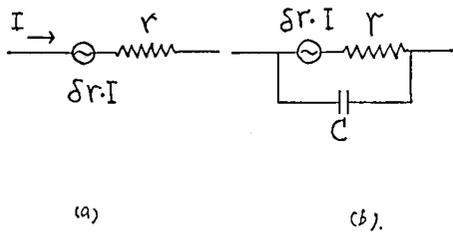


Fig. 9.23 Equivalent circuit of piezoresistance.
 δr : change in r .

だけの電圧が V_{out} に含まれている可能性がある。しかし整流器には障壁容量 C が r に並列に入っている (図 9.23(b)) ので $\delta r \cdot I$ は C で短絡されることになる。すなわち、振動ひずみの周波数が 100kc/s のときには $C \sim 10^3\text{pF}$ として、 $1/\omega \cdot C \approx 130\Omega$ となり、整流器の逆方向抵抗 r より極めて小さくなり、抵抗変化による起電力 V_{out}' は

$$V_{out}' \approx \delta r \cdot I \frac{1}{\omega Cr} \quad (9.11)$$

となる。ここで $I = 50\mu\text{A}$, $\delta r/r = 10^{-4}$ としても

V'_{out} は $65\mu\text{V}$ にしかならずこれは本研究で取扱った V_{out} に比して無視できる。

以上のことは静的には非常に顕著なダイオードの圧抵抗効果も高周波の振動ひずみに対してはみかけ上小さくなることを示している。すなわちダイオードの応力効果を利用した機械電気変換器は周波数の高い振動ひずみに対しては圧電効果を利用する方がよいことがわかる。一方、圧電体中のひずみによる分極は時間が経つとキャリアの移動によって、遮へいされてしまうので静的なひずみに対しては圧抵抗効果を用いるのが有利である。

文 献

- 1) T. Numata, J. Phys. Soc. Japan 13, (1958)1066.
- 2) 田中, 猪口, 豊田, 川村, 電気連大 (昭和34年) 964.
川村, 田中, 電気関西支部連大(昭和34年)160
田中, 川村, 電気連大(昭和35年)1070
- 3) S. Katayama, J. Phys. Soc. Japan. 5 (1950)385.

第10章 結 言

各章で述べてきた研究結果を要約すると次のようになる。

- 1) Te 単結晶を引上法により製作した。この際、結晶の X 軸, Y 軸方向に引上げると大きな単結晶を得ることができる。へきかい面および結晶表面に現われる平坦な面は Y 面に相当している。結晶加工に当り機械的な方法はひずみを導入し不都合であるがへきかいはひずみの導入が少ない。研磨などの処理をした後は深く化学腐食し、その後アルゴンあるいは水素雰囲気中で焼鈍する必要がある。
- 2) Te 中の高電界効果, すなわち、非線形導電現象, 導電率の不安定性につき, Te の低電界における導電的諸性質との関連, 異方性, 温度依存性, 電界分布, Hall 効果の測定, マイクロ波による検討など実験的研究を行ない, この高電界効果が固体中の超音波と密接に結びついていることを明らかにした。これら実験結果には高電界における Hall 電圧の反転など, これまでの知識では理解し難い問題を含んでいる。それらについては, 実験結果を整理し, 記載した。
- 3) Te 中で超音波増巾の可能なことを明らかにし, これを実験的に確かめた。すなわち, Te 中では結晶の主軸方向に走る音波のうち X 軸方

向に伝播する縦波, Y 軸方向に伝播する横波が同方向にドリフトする正孔によって増巾されるが, Y 軸方向に伝播する音波の方が, 増巾度が大きいこと, 必要なドリフト電界が低くてよいこと, 結晶加工の容易なことなどで増巾されやすい。実験の結果, $\sigma = 2.7 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ で $\mu = 2030 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ の試料で, 45Mc/s の横波に対し, $\alpha = 27 (E/E_c) \text{ dB/cm}$ の増巾率を得た。White の理論との比較により Te の圧電定数を求めると

$$e_{11} = 0.6 \text{Cm}^{-2} \text{となった。}$$

- 4) Se の単結晶を気相法により製作し, その温度条件につき検討した。得られた結晶の形は柱状, 板状, 針状に大別される。大きな単結晶を得るには結晶の核の数を少なくする必要があるが, その条件はまだ十分に把握されていない。
- 5) Se 単結晶について, 導電率の電界依存性, 温度変化, 時間変化, ヒステリシス, 光照射の影響, 光減衰, 熱刺激電流の測定を行ない, Se 中にある電子および正孔のトラップが外部電界により変形させられるために活性化エネルギーが変化すると考えれば, Se の特異な導電現象がよく説明できることを示した。
- 6) Se が圧電効果を有することを確認し, 測定

を行うと共に、その発生機構につき考察した。

7) Se 整流器の圧電効果の諸特性を実験的に調べ、その等価回路を導き、振動歪の検出器として、有用であることを指摘し、また圧電性の発生機構につき考察した。

謝 辞

本研究は京都大学教授田中哲郎博士の御指導の下に行なわれたものであり、終始御懇切な御教示と御べんたつを賜ったことに対し深堪な謝意を表します。

本研究をすすめるにあたっては京都大学助教授川端昭博士から御指導御はげましを受け、Se に関する研究については当時京都大学助手猪口敏夫氏、豊田耕一氏、大学院生河崎達夫氏の御指導御助力を受けた。

京都大学教授松原武生博士からは筆者が VI 族元素半導体の圧電性につき疑問をもち、研究をすすめる否か迷った段階で有益な御教示御討論を賜りそれが本研究を遂行する一つの支えになった。

また長谷川洋博士からも御激励賜った。

Te の非線形性をマイクロ波をつかって検討する機会 RCA 基研所長 M. Glicksman 博士に与えて頂き、Te の高電界効果については電気試験所御子柴宜夫博士、RCA 基研十島創一郎博士から有用な御討論を頂いた。大阪大学教授青柳健次博士を委員長とする総合研究班超音波増中研究会の諸会員からも貴重な御討論を頂いた。

Te 単結晶の製作には大学院生堀田厚生氏、Te の電気的性質の測定には大学院生仁田昌二氏、学部学生田中知行氏、伊勢太一郎氏、木下裕道氏、Se の電気的性質の測定には大学院生松本修文氏、学部学生藤田茂夫氏、Se 整流器の測定には学部学生山中成介氏の御協力を得た。また京都大学助手松波弘之氏はじめ田中研究室の諸氏からは直接関接に御助力を頂いた。

本研究は以上のように多くの方々の御指導御助力によってはじ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します。

附 録

A-1 テルルおよびセレンの結晶構造

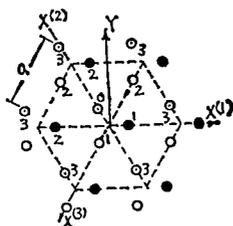


Fig. A-1

結晶構造

三方晶系

点群 D_3^4 (32)

空間群 D_3^4 ($P3_1 21$) あるいは

D_3^6 ($P3_2 21$)

原子配置図は図-A 1 に示す。

格子定数

	Te	Se
a	4.44 Å	4.36 Å
c	5.91 Å	4.96 Å
最近接原子間距離	2.86 Å, 2.32 Å	

第2最近接原子間距離 3.45 Å, 3.49 Å
最近接原子間の結合角 102.6°, 105.5°

A-2

弾性マトリックス

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

圧電マトリックス

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

A-3 テルルの弾性定数

弾性スタフネス定数 C_{ij}

$C_{11} = 3.63 \times 10^{11}$ C. G. S.

$C_{12} = 0.906$

$C_{13} = 2.73$

