金属間化合物 ZnSnAs_2 単結晶の製作とその半導性*

増 本 剛** 磯 村 滋 宏**

Katashi Masumoto and Shigehiro Isomura: The Preparation and Semiconducting Properties of Single Crystals of a ZnSnAs_2 Compound. Large single crystals of a semi-conducting an intermetallic compound ZnSnAs_2 have been grown by the Bridgman method. This compound crystallizes in either the chalcopyrite structure or the zinc-blende structure. The semi-conducting properties of both structures have been studied. The resistivity, Hall coefficient, Seebeck coefficient and infrared absorption have been measured as a function of temperature. Measurements of the Seebeck coefficient and the infrared absorption were made only for the chalcopyrite structure. The results are as follows:

Single crystals of ZnSnAs_2 show p-type conductivity and cleave on the (110) plane. For single crystals having the chalcopyrite structure, a hole mobility of $130 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ and a carrier concentration of $1.2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ are observed at room temperature. The width of the forbidden energy gap for indirect transitions at 0°K of 0.59 eV is obtained from a slope of the intrinsic resistivity curve. The mobility ratios found by the usual procedure from the Hall coefficient maximum and determined from the resistivity data by the method derived by Hunter are 9 and 12, respectively. From the Seebeck coefficient data, the effective mass of holes is calculated to vary from $0.43 m_0$ at 296°K to $59 m_0$ at 557°K , and the relaxation time is found to be $2.6 \times 10^{-14} \text{ sec}$ at 296°K . The infrared absorption gives a value of 0.66 eV for the energy gap for direct transitions at room temperature and measurements over the temperature range from 88°K to 296°K suggest that the energy gap is about 0.74 eV at 0°K . For the disordered zinc-blende structure, a resistivity of the order of the 10^{-3} ohm-cm and a carrier concentration of the order of $10^{19}/\text{cm}^3$ are shown at room temperature.

(Received March 13, 1964)

I. 緒 言

ZnSnAs_2 3 元化合物は第 II-V-V₂ 族金属間化合物半導体に属す。この族の化合物は、すでに開発され、応用されつつある第 III-V 族化合物半導体からの誘導半導体と考えられ、種々の電子材料としての利用が期待されている。この第 II-V-V₂ 族化合物は 1957 年 Goodman⁽¹⁾ によつてはじめて研究され、黄銅鉱型結晶形をもつことが明らかにされた†。また Folberth および Pfister⁽²⁾⁽³⁾ はこれらの化合物の中の数種について格子定数を求め、 ZnSnAs_2 以外のすべてが $1.89 < c/a < 1.97$ なる範囲に入ることを見出した。これらの化合物の物理的性質に関しては、まだ詳細な研究が行なわれていないが、 CdSnAs_2 および ZnSnAs_2 に

ついては、その電気的および光学的性質がかなり明らかになつて来た。とくに CdSnAs_2 は 1961 年頃から多くの研究者^{(4)~(6)} によつてその半導性が報告され、ごく最近これらの測定結果をもとにして、第 II-V-V₂ 族化合物半導体の帯構造にも検討が加えられている⁽⁷⁾。

ZnSnAs_2 は、これら第 II-V-V₂ 族化合物の中で例外的に閃亜鉛鉱型結晶形をもち、Zn と Sn が無秩序に配列していることが Folberth および Pfister⁽⁸⁾ によつて報告された。ところが、その後 Gasson ら⁽⁹⁾ は詳細な示差熱分析法により、 ZnSnAs_2 が約 930°K 以上の温度でのみこの閃亜鉛鉱型結晶形をもつことを見出した。同時に彼らは不純物濃度 $10^{19} \sim 10^{21}/\text{cm}^3$ の ZnSnAs_2 の多結晶試料につき、比

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1963 年 4 月および 1964 年 4 月本会東京大会に発表

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

(2) O.G. Folberth and H. Pfister: *Internal Colloquium on Semiconductors and Phosphors*, Garmisch, 1956 (Viegweg, Garmisch-Partenkirchen 1958, p. 474).

(3) H. Pfister: Acta Cryst., **11** (1958), 221.

† この族の中、Sb および Bi を含む場合は単相化合物を形成しない。

(4) A.J. Strauss and A.J. Rosenberg: J. Phys. Chem. Solids, **17** (1961), 278.

(5) W.G. Spitzer, J.H. Wernick and R. Wolfe: Solid-State Electron., **2** (1961), 96.

(6) M. Matyas and P. Höschl: Czech. J. Phys., **12** (1962), 788.

(7) F.M. Gashimzade: Soviet Physics-Solid State, **5** (1963), 875.

(8) O.G. Folberth and H. Pfister: Acta Cryst., **13** (1960), 199.

(9) D.B. Gasson, P.J. Holmes, I.C. Jennings, B.R. Marathe and J.E. Parrott: J. Phys. Chem. Solids, **23** (1962), 1291.

抵抗、ゼーベック係数および熱伝導度の温度変化を測定している。この固相変態点は、後に Pfister⁽¹⁰⁾ による高温におけるX線回折の測定から $908 \pm 10^\circ\text{K}$ であることが見出された。さらにごく最近 Leroux-Hugon⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ は CdSnAs_2 、 CdGeAs_2 および ZnGeAs_2 とともに ZnSnAs_2 について、室温におけるゼーベック係数、ホール係数、伝導粒子の移動度および有効質量ならびに $100 \sim 700^\circ\text{K}$ の温度範囲における熱伝導度について報告している。

著者らは、以上の研究がいずれも多結晶試料についての結果であり、また真性領域における挙動や室温以下の温度における光学的性質については全く研究されていないので、この ZnSnAs_2 に関する研究をさらに広く進め、より詳しく特性を調べるために、従来の試料に比べてより高純度で、かつ単結晶の試料をブリッジマン法によつて製作して、比抵抗、ホール係数およびゼーベック係数の温度変化を測定した。さらに、これら ZnSnAs_2 単結晶の赤外線透過率および反射率を室温以下の種々の温度で測定し、エネルギー間隙を各温度について求め、種々検討を加えた。

II. ブリッジマン法による ZnSnAs_2 単結晶の製作

まず、99.999% 以上の純度の国産 Zn, Sn および As 各元素を化学量論的組成に秤量し(全重量約 12.5 g)、これをベンゼンの熱分解により内面にうすく炭素被膜をほどこした。角度約 35° の尖端をもつ内径 9 mm の透明石英管中

Fig.1 Δ cooling curve for ZnSnAs_2 compound.

に、 7×10^{-6} mmHg 以上の高真空のもとで封じ込む。この試料の熱分析を行なった結果、Fig.1 に示すごとく、

(10) H. Pfister: Acta Cryst., **16** (1963), 153.

(11) P. Leroux-Hugon: Compt. rend., **256** (1963), 118.

(12) P. Leroux-Hugon: Compt. rend., **256** (1963), 3991.

ZnSnAs_2 化合物の融点 1051°K および固相変態点 905°K が観察されたが、これらの温度は他の研究者ら⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ の結果と $\pm 3^\circ\text{K}$ の範囲内で一致している。

以上の調製試料を縦型ニクロム抵抗炉中で、 ZnSnAs_2 の融点直上約 45°K で $\pm 2^\circ\text{K}$ に熔融状態で 2 時間保ち、十分に融合させ、さらに同じ温度で約 40 分間、周波数 100 C/s、振幅約 0.2 mm の機械的振動を与えた後、所定の速度で試料の温度が室温に達するまで降下させて単結晶製作を終了する(試料が凝固する際の固相と液相の境界面における融体中での温度勾配は約 $10^\circ\text{K}/\text{cm}$ である)。この際融体に機械的振動を与えないと、インゴットの表面および内部に各元素の蒸気あるいはその他のガスによると思われる気泡がかなり多くでき、融体が透明石英管の尖端まで完全に行きわたらないことがしばしばあり、また酸化物その他の不純含有物が存在するとき、融体表面に浮上除去されないことがあるので、結晶核や割れの発生の原因となる。Photo. 1

Photo.1 Effect of vibration given at the molten state on the Bridgman process for ZnSnAs_2 .

はこの機械的振動を与えた場合と与えない場合とのえられた各インゴットの外観を示す。

つぎに ZnSnAs_2 単結晶生成におよぼす上記降下速度の影響をしらべるために、製作条件として加熱熔融条件を上述と同じく一定にし、降下速度を 1, 0.1 および 0.05 mm/min に変化させた。その結果 1 mm/min の場合は、主にインゴットの中心部に多く多結晶粒が発生し、数 mm の大きさの単結晶ができるにすぎないが、 0.1 mm/min では、これら多結晶粒の発生はほとんどなく、数個の双晶がインゴット周辺から発生している程度である。 0.05 mm/min の場合には、インゴットの尖端から全体積の $4/5$ 以上の部分が単結晶となり、(110) 面に沿つて容易に剪開した。この剪開面の背面反射ラウエ法 X 線回折写真を Photo. 2 に示す。これらから判定してこの降下速度 0.05 mm/min の場合はほぼ満足な単結晶製作条件であると考えられるので、以下実験に供した単結晶はすべてこの条件で製作された。これらの試料において結晶粒界は、 $\# 400 \text{ SiC}$ 粉末による機械的研磨仕上げにより十分識別できるが、硝酸: 醋酸: 水 = 1:2:1 の混合液で化学的に腐食後、10% 弗化水素酸液で洗滌しても結晶粒界が判別できる。

これら室温まで徐冷して製作した化合物の結晶形を X 線粉末、回折法により確かめた結果、すべて黄銅鉱型結晶形

を示し、296°Kにおける格子定数として $a=5.851 \pm 0.002$ Å および $c=11.710 \pm 0.015$ Å なる値がえられ¹¹、Gasson

Photo.2 Laue photograph (Cu target) taken by back-reflection for a ZnSnAs_2 single crystal with the chalcopyrite structure. X-ray beam is perpendicular to the (110) cleavage plane.

Fig.2 X-ray powder patterns ($\text{CuK}\alpha$ radiation) for ZnSnAs_2 compounds with the chalcopyrite structure and with the zinc-blende structure.

ら⁽⁹⁾のえた値とほとんど一致する。また上記と同じ条件で作成した単結晶を $990 \pm 2^\circ\text{K}$ で15時間保持した後、水冷してえたインゴットはGassonら⁽⁹⁾の指摘した高温相の結晶形閃亜鉛鉱型をもっている。急冷した際インゴットは数個の塊に割れたが、黄銅鉱型単結晶の電気的性質との比較測定に必要な大きさの単結晶試料を切り出すことができた。Fig.2はこれら黄銅鉱型および閃亜鉛鉱型結晶形試料の粉末法によるX線回折図形を示す。

なお製作された単結晶はすべてp型であった。

III. 実験方法

インゴットの比抵抗分布の測定には、通常の直流式4探針法(針間隔1mm)を用いた。また比抵抗

† 特性X線として、 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5405\text{\AA}$)を用い、また格子定数は(220)および(312)回折線を用いて算出した。

抗およびホール係数の液体窒素温度から約820°Kにわたる温度変化は標準の直流法により同時に測定されたが、約620°K以上で ZnSnAs_2 単結晶の成分元素の蒸発による組成の変化を生じるので、これを抑えるために約1.8気圧のアルゴン雰囲気中で測定を行なった。試料寸法は長さ約100mm、巾約2mmおよび厚さ約1mmで、導線として直径0.05mmの白金線を用い、試料に点溶接した。

ゼーベック係数の測定には、断面積 $5 \times 3.5 \text{ mm}^2$ および高さ15mmの角柱試料を用い、その上下両面にMo板を密着させ、試料に接していない外側にそれぞれ温度測定用のPt-Pt-Rh熱電対を溶接した。そして室温から約590°Kまでの各温度において、種々の温度差(10°K以内)を与えて熱起電力を測定し、温度差-起電力の直線関係の傾斜からゼーベック係数を決定した。

光学的性質としては、 ZnSnAs_2 単結晶の赤外吸収端付近において、赤外線反射率をCary Model 14赤外線分光光度計により、反射率100%の平面鏡との比較更正から求め、また室温および低温における赤外線透過率を、島津製作所製RS27型赤外線分光光度計により、石英の窓をもつ特製シェーダー瓶中で測定した。この際試料は銅製試料支持棒からの伝導によって冷却された。なお2.5~16 μ の長波長領域の透過率は日本分光工業株式会社製DS401G型赤外線分光光度計を用いて測定した。

IV. 実験結果および考察

1. インゴット中の不純物濃度分布

ブリッジマン法における降下速度が、 ZnSnAs_2 化合物のインゴット中の不純物濃度分布に与える影響を検討するために、前述の三つの異なった降下速度で製作したインゴットについて、軸方向およびインゴット先端部から21mmの点における直径方向の比抵抗分布を測定した。その結果を、Figs.3~4に示す。これから降下速度が小なるインゴ

Fig.3 Distribution of the resistivity in the direction from the starting toward the finishing end of ZnSnAs_2 ingots grown by the Bridgman process. These measurements were made along the straight line 1.7mm apart from the central axis of each ingot.

ットほど、液相中での十分な不純物拡散が行なわれやすく、したがってインゴット末端部への不純物偏析が大で、比抵抗が大になっていることが知られる。Fig.3において、降

下速度 1 mm/min の場合には正常偏析による不純物濃度の分布がもつともよく表われている, また Fig. 4 におい

Fig. 4 Distribution of the resistivity along a diameter at 21 mm from the starting end of ZnSnAs_2 ingots grown by the Bridgman process. Each ingot has a diameter of 9 mm.

Fig. 5 Distribution of the hole concentration along a diameter at 29 mm from the starting end of ZnSnAs_2 (ingot No. 23) grown by the Bridgman process.

Table 1 The electronic properties at room temperature and at liquid nitrogen temperature of ZnSnAs_2 single crystals grown by Bridgman method.

Sample	No. 23-37	No. 27-11	No. 16-21	No. 17-11	No. 28-13
Lowering speed in Bridgman process	0.05 mm/min		0.1 mm/min		0.05 mm/min (water-quenched) from 990°K
Crystal structure	Chalcopyrite				Zinc-blende
Temperature $T(^{\circ}\text{K})$	295	295	294	296	293
Resistivity $\rho(\text{ohm-cm})$	4.1×10^{-2}	4.2×10^{-2}	3.2×10^{-2}	4.1×10^{-2}	3.2×10^{-3}
Hall coefficient $R_H(\text{cm}^3/\text{coul})$	+5.3	+4.9	+1.9	+4.3	+0.093
Mobility $\mu(\text{cm}^2/\text{volt-sec})$	130	120	59	110	29
Hole concentration $n(\text{cm}^{-3})$	1.2×10^{18}	1.3×10^{18}	3.3×10^{18}	1.5×10^{18}	6.7×10^{19}
Temperature $T(^{\circ}\text{K})$	80	81	86	86	83
Resistivity $\rho(\text{ohm-cm})$	1.4×10^{-1}	1.6×10^{-1}	5.6×10^{-2}	1.2×10^{-1}	2.5×10^{-3}
Hall coefficient $R_H(\text{cm}^3/\text{coul})$	+4.8	+3.9	+1.1	+3.6	+0.10
Mobility $\mu(\text{cm}^2/\text{volt-sec})$	33	25	20	31	42

て比抵抗はインゴットの中心に近いほど小さく, この傾向は降下速度 1 mm/min の場合にもつとも著しい. これは結晶が成長する際の固相と液相の境界面が結晶成長方向に対して凹で, 中心に向い不純物が集積したためであり, これが前述したように, インゴット No. 19(降下速度 1 mm/min の場合)の中心部に多結晶粒が多い原因と関連していると思われる. つぎに Fig. 5 に, 0.05 mm/min の降下速

度の試料(インゴット No. 23)の尖端部から 29 mm の点において, 直径方向に測定したホール係数の室温における値から求めた正孔濃度分布を示す(ここで正孔濃度は $n=1/e R_H$ で与えられるものとする). その濃度分布はほぼ直線的であり, これから降下速度 0.05 mm/min の場合は, 固相と液相の境界面がインゴットの軸に垂直な平面に近いと推定され, ほぼ満足すべき製作条件であると思われる.

2. ZnSnAs_2 単結晶の電気的性質

黄銅鉱型単結晶の 2, 3 の試料および前述の閃亜鉛鉱型単結晶に対する, 室温および液体窒素温度における比抵抗およびホール係数の測定結果と, これから計算して求めた正孔の移動度および濃度を示すと, Table 1 の通りである. これから黄銅鉱型試料はいずれも $10^{18}/\text{cm}^3$ の範囲の正孔濃度を示し, とくに試料 No. 23-31 は室温において $1.2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ の低い正孔濃度および $130 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ の高い移動度を示しており, Gasson ら⁽⁹⁾, Leqroux-Hugon⁽¹¹⁾らがえた値に比べて非常に大であることが知られる. これは彼らの測定した試料が多結晶であり, しかも正孔濃度が大きく, 著者らの試料の約 17 倍であることが主な原因になっていると思われる.

Figs. 6~7 はそれぞれ黄銅鉱型および閃亜鉛鉱型 ZnSnAs_2 単結晶に対する上記電気的諸性質の温度変化の一例を示す. なお前者の試料の電流方向は $[110]$ 方向である. Fig. 6 から知られる通り, ホール係数は約 675°K で符号が反転して負に変わり, 真性領域に入り, その絶対値は約 780°K で最大値を示す.

いま p 型半導体のホール係数が, 低温領域で R_{HS} なる

一定値をもち, 高温領域でその符号が負に反転して, その絶対値の極大値 R_{Hm} を示す場合には, 移動度比 $\mu_e/\mu_h = b_H$ が温度によらない一定の値であれば, 次式により移動度比 b_H が求められる⁽¹³⁾.

$$R_{Hm}/R_{HS} = (b_H - 1)^2 / 4 b_H \quad (1)$$

Fig. 6 に示されたホール係数の温度変化は, 低温領域で一定値とならず, 約 140°K 付近で極大値を示してい

るので、(1) 式における R_{HS} を明確に定めることはできないが、この極大値を R_{HS} と仮定すれば、 R_{HS} および

R_{Hm} の値はそれぞれ 8.7 および 16 cm^3/coul であり、これらの値を (1) 式に代入して、 $b_H=9.0$ がえられる。また移動度比は、Hunter により導出された方法⁽¹⁴⁾ を用いると、比抵抗の温度変化曲線からも求められる。この方法によると、p 型半導体に対しては b_R は次式で与えられる。

$$b_R = \frac{1}{r-1} - r$$

$$r = \rho_e / \rho_v \quad (2)$$

ここで、 ρ_e は真性領域の比抵抗直線の延長と不純物領域の比抵抗曲線の延長との交点で表わされる比抵抗の値で、 ρ_v はこれと同じ温度における比抵抗の実測値を示す。Fig. 6 に示された比抵抗曲線からこれらの値を求め、(2) 式に代入すると、 $r=1.08 \pm 0.01$ および $b_R=12$ がえられる。この方法は誤差を伴いやすいという欠点があるので正確な値とは断定できないが、この b_R の値と前記のホール係数から求めた b_H の値とを用いて、試料 No. 23-35 の室温における電子の移動度を推定すると、950~1200 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ となる。

つぎに、この真性領域における比抵抗の温度変化の傾斜から、0°K におけるエネルギー間隙を求めることができる。すなわち、エネルギー間隙の温度変化が 0°K まで直線の関係にあるとすれば、真性領域においては、比抵抗 ρ は近似的に次式で表わされる。

$$\rho = A \exp(E_{go}/2kT) \quad (3)$$

ここで E_{go} は 0°K におけるエネルギー間隙、 k はボルツマン常数および A は温度に無関係な常数である。Fig. 6 において、約 750°K 以上の比抵抗値に (3) 式を適用して E_{go} を求めてみると 0.59 eV となる。

Fig. 7 に示す閃亜鉛鉱型試料においては、黄銅鉱型試料に比し、比抵抗は小さく 10^{-3} ohm-cm の範囲で、正孔濃度は大で $10^{19}/\text{cm}^3$ の範囲であり、その電気的諸性質は縮退した半導体の特性を示している。

Fig. 8 は ZnSnAs_2 単結晶に対する正孔移動度の温度変化の数列を示す。図において低温における移動度の減少は不純物や格子欠陥などによる正孔の散乱のためであると考えられる。一般に伝導粒子の散乱が不純物によるラザフォード型散乱のみの場合には、移動度は $CT^{3/2}$ (C は常数) に近似されることが理論的に知られている⁽¹⁵⁾。Fig. 8 における低温の移動度の温度変化も、 CT^a の法則に従っているが、いずれも a の値が上記理論値 $3/2$ より大きな値 1.7~2.2 を示している。これは Si においても見出されており⁽¹⁶⁾、

Fig. 6 One example of the temperature dependence of the electronic properties for ZnSnAs_2 single crystal (sample No. 23-35) with the chalcopyrite structure. The direction of current is $[110]$.

Fig. 7 Temperature dependence of the electronic properties for ZnSnAs_2 single crystal (sample No. 28-13) with the zinc-blende structure.

† この原因は現在不明であるが、禁制帯中にアクセプター準位の他の、何らかのエネルギー帯が存在することによるものではないかと思われる。

(13) R.G.Brackenridge, R.F.Blunt, W.R.Hosler, H.P.R.Frederikse, J.H.Becker and W.Oshinsky: Phys.Rev., **96**(1954), 571.

(14) L.P.Hunter: Phys.Rev., **91**(1953), 579.

(15) E.M.Conwell and V.F.Weisskopf: Phys.Rev., **77**(1950), 388.

(16) F.J.Morin and J.P.Maita: Phys.Rev., **96**(1954), 28.

不純物濃度が大きく、格子欠陥が多い場合に、正孔が捕獲される確率が増大するために生ずる現象であると考えられ

Fig.8 Temperature dependence of hole mobilities for ZnSnAs₂ single crystals with the chalcopyrite structure.

ている⁽¹⁷⁾。また高温側で移動度が低下しているのは、明らかに格子熱振動による影響と思われるが、もし伝導粒子の散乱が格子熱振動のみによらずとすれば、移動度の温度変化は $CT^{-3/2}$ に従うはずである。しかし Fig.8 から知られる通り、試料の不純物濃度がなお大きいために、測定された温度範囲ではまだ不純物による散乱が含まれており、移動度の温度変化が $CT^{-3/2}$ に従うまでには到っていない。

3. ZnSnAs₂ 単結晶の熱起電力

インゴット No.17 から切り出した単結晶試料のゼーベック係数の測定結果を Fig.9 に示す。室温および 557°K

Fig.9 Temperature dependence of the Seebeck coefficient of ZnSnAs₂ single crystal (sample No.17-12).

において、それぞれ 306 および 384 μV/deg であり、かなり大きな値を示す。このゼーベック係数の測定値から伝導粒子の有効質量を計算することができる。すなわち楕円体エネルギー面に対しては、有効質量はゼーベック係数 S を表

(17) G.W. Ludwig and R.L. Watters: Phys. Rev., 101 (1956), 1699.

わす次式により計算される。

$$S = \frac{k}{e} \left[\left(\frac{5}{2} - s \right) + \ln \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{n h^3} \right] \quad (4)$$

ここで m^* および n はそれぞれ伝導粒子の有効質量および濃度、 h はプランク定数、 T は絶対温度であり、 s は次式で表わされる。

$$\tau = c E^{-s} \quad (5)$$

ここで τ および E はそれぞれ伝導粒子の緩和時間およびエネルギーである。いま簡単に格子散乱のみを考えて $s=1/2$ とし、296°K および 557°K における上記ゼーベック係数および伝導粒子濃度 $n=1.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ (296°K) および $2.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ (557°K) を (4) 式に代入して計算すると、両温度における正孔の有効質量 $m_h^* = 0.43 m_0$ および $0.59 m_0$ (m_0 は自由電子の質量) が求められる。さらに、この値とインゴット No.17 の室温における正孔移動度 $\mu = 110 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ とを次式

$$\mu = e\tau/m_h^* \quad (6)$$

に代入して、正孔の緩和時間 τ を求めると、 $\tau = 2.6 \times 10^{-14} \text{ sec}$ となる。

4. ZnSnAs₂ 単結晶の光学的性質

インゴット No.17 から採取し、光学研磨した厚さ 48 μ の試料を用い、1.6~2.5 μ の波長範囲の赤外線透過率を 88°, 222° および 296°K の各温度で測定した結果を Fig.10 に示す。また同一インゴット中で、この試料の隣接部分から切り出し、同様に光学研磨した厚さ 27 μ の試料に対する、1~16 μ の波長範囲の室温における透過率曲線を示すと、Fig.11 の通りである。図中 2.5 μ および 7.5 μ 付近に何らかの吸収の存在を示しているが、これが何に帰因するかは今後の研究にまたなければならない。

吸収係数 α は透過率 T と次式に示す関係にある⁽¹⁸⁾。

Fig.10 Wavelength variation of the transmission for ZnSnAs₂ single crystal (sample No.17-20) at 296°, 222° and 88°K. The sample thickness is 48 μ.

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (7)$$

ここで R は反射率、 d は試料の厚さである。よつて吸収係

(18) H. Y. Fan and M. Becker: Symposium Volume of the Reading Conference (Butterworth Publishing Company, London, 1951).

数 α を (7) 式により求めるために、上記厚さ 48μ の試料の室温における反射率を測定した。その結果は Fig. 12 に示

Fig. 11 Wavelength variation of the transmission for ZnSnAs_2 single crystal (sample No. 17~30) at room temperature. The sample thickness is 27μ .

Fig. 12 Wavelength variation of the reflectivity at room temperature for the same ZnSnAs_2 single crystal as shown in Fig. 10.

す通りで、測定した波長範囲内では、反射率は約 43% でほぼ一定値を示している。Fig. 13 はこの反射率と Fig. 9 に示した透過率とから計算して求めた、各温度における吸収係数対光子エネルギーの関係である。これらの曲線から遷移の始めの threshold エネルギーを正確に求めることは困難であるが、曲線の高エネルギー側の直線的な部分を延長し、

Fig. 13 Photon energy variation of the absorption coefficient for ZnSnAs_2 single crystal at 296° , 222° and 88°K . These curves were calculated from the values shown in Figs. 10 and 12.

これと $\alpha=0$ との交点に対応する光子エネルギーをそのエネルギーとして求めてみた⁽¹⁹⁾。いまこれらのエネルギー間隙を

(19) たとえば, W.J. Turner, A.S. Fischler and W.E. Reese: Phys. Rev., **121** (1961), 759.

温度の関数として図示すると Fig. 14 のごとくであり、エネルギー間隙 E_G は温度に対して直線的に変化している。そ

Fig. 14 Variation of the energy gap of ZnSnAs_2 semiconducting compound with temperature.

の温度係数は $dE_G/dT = -2.8 \times 10^{-4} \text{ eV/deg}$ であり、この温度範囲では Ge, ZnSb において見出された低温側における直線関係からの偏倚⁽²⁰⁾⁽²¹⁾は認められない。いまこの直線関係が 0°K まで成り立つとして、 0°K におけるエネルギー間隙 E_{G0} を求めてみると、約 0.74 eV となる。この値が直接あるいは間接遷移のいずれに相当するかを考えると、この遷移に対する吸収係数が大で、このような場合に間接遷移が起ることは通常はほとんどなく、しかもまさに真性領域における比抵抗の温度変化から求めた値より大であることから、この遷移は直接遷移によるものと考えられる。

V. 総 括

金属間化合物半導体 ZnSnAs_2 の黄銅鉱型単結晶をブリッジマン法で製作し、その電気的および光学的性質をしらべた。すなわち、比抵抗、ホール係数、熱起電力および赤外線吸収の各測定を種々の温度において行なつた。また 908°K 以上で存在する閃亜鉛鉱型単結晶試料をも製作し、その電気的性質をしらべた。その結果、つぎのことが知られた。

(1) えられた ZnSnAs_2 単結晶はいずれも p 型であつた。

(2) ブリッジマン法において、内面に炭素被膜をほどとした透明石英管に試料を真空封じし、 1090°K で溶解中に、 100 c/s の機械的振動を与えた後、降下速度を 0.05 mm/min にすることにより、室温において約 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ の正孔濃度の満足すべき単結晶をえた。

(3) 黄銅鉱型単結晶試料に対しては、つぎの結果がえられた。

(a) ホール係数は高温において符号が正から負に反転する。

(20) G.G. MacFarlane, T.P. Mclean, J.E. Quarrington and V. Roberts: Phys. Rev., **108** (1957), 1377.

(21) 増本, 小宮: 本誌, **28** (1964), 273; H. Komiya, K. Masumoto and H.Y. Fan: Phys. Rev., **133** (1964), A 1679.

(b) 室温における正孔濃度および移動度はそれぞれ $1 \sim 3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ および $60 \sim 130 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ である。

(c) 真性領域における比抵抗の温度変化直線の傾斜から求めた、 0°K における間接遷移エネルギー間隙は 0.59 eV である。

(d) ホール係数および比抵抗の温度変化曲線から求めた移動度比は、それぞれ約 9 および 12 である。

(e) ゼーベック係数の室温および 557°K における値 306 および $384 \mu\text{V}/\text{deg}$ から求めた正孔の有効質量はそれぞれ $0.43 m_0$ および $0.59 m_0$ であり、また正孔の緩和時間は、室温において $2.6 \times 10^{-14} \text{ sec}$ である。

(f) 吸収端付近における赤外線吸収の測定から求めた室温における直接遷移エネルギー間隙は 0.66 eV である。また室温から液体窒素温度までの種々の温度における赤外線吸

収の測定結果から、 0°K におけるエネルギー間隙は約 0.74 eV と推定される。

(4) 閃亜鉛鉱型単結晶試料は 10^{-3} ohm-cm の範囲の比抵抗および $10^{19}/\text{cm}^3$ の範囲の正孔濃度をもち、縮退した半導性を示した。

終りに臨み、赤外線反射率の測定に関し、多大の御助力を頂いた NHK 技研物性特別研究室の方々に厚く感謝の意を表する。またこの研究の誌上発表を許可された金属材料技術研究所長橋本宇一博士および種々の御指導と有益な御助言とを賜わった同所電気磁気材料研究部長吉田進博士、ならびに実験上種々御協力下さった同所川瀬 晃博士および後藤 澄工学士に深く感謝する。

なお本論文中、単結晶製作の部分を除く半導性に関しては、近々 J. Phys. Chem. Solids 上に掲載される予定であることを付記する。