ZnSb 単結晶の製作とその半導性*

増 本 剛** 小 宮 啓 義**

Katashi Masumoto and Hiroyoshi Komiya : The Preparation and Semiconducting Properties of ZnSb Single Crystals. Single crystals of a semiconducting intermetallic compound ZnSb have been grown by Bridgman's method and Czochralski's method. Particularly for Czochralski's method has been used a very simple apparatus to obtain large single crystals more easily than various complex equipments with some difficult techniques which have been reported so far. This compound crystallizes in the orthorhombic structure, and therefore its semiconducting properties should be anisotropic. Then its electronic and optical properties have been carefully studied in the three principal directions; measurements of the resistivity, Hall coefficient, Seebeck coefficient and the infrared absorption of ZnSb single crystals for these directions have been performed as a function of temperature. The results are as follows: (1) The single crystals of ZnSb thus obtained are quite brittle, cleaving readily on the (100) plane and occasionally on the (001) or (010) plane. (2) All of the single crystals are p-type. (3) The energy gap of 0.56 eV at room temperature is obtained from the slope of intrinsic resistivity curves. (4) For the hole mobility, $CT^{-\alpha}$ law holds approximately between 80° and 300°K, and α is 1.4 to 1.6. (5) The mobility ratio found by the method shown in Fig.12 is 2.2. (6) The effective mass of holes is calculated to be about 0.19 m_0 from Seebeck coefficient data. (7) The infrared absorption gives values for the energy gap for indirect transitions of 0.51 eV at room temperature and 0.61 eV at 0°K. (8) The resistivity, mobility and Seebeck coefficient are found to be anisotropic. The three principal mobilities are in the ratio $\mu_{(010)} : \mu_{(100)} : \mu_{(001)} = 1 : 2.6-2.9 : 4.1-4.5$ at the temperature of liquid nitrogen.

(Received December 23, 1963)

1. 緒 言

第II-V族金属間化合物半導体†の中の1つである ZnSb は単独材料として、あるいは同素化合物半導体 CdSb との固溶体半導体材料として、熱電冷却あるいは電力発生への応用方面において興味ある材料である。ZnSb の融点は 546°C であり、その結晶構造は斜方晶系に属する。それ故にその電子的性質は異方性をもっているはずである。

ZnSb の半導性に関する研究は、まず 1952 年に Boltaks および Zhuze⁽¹⁾ が行ない、P 型 ZnSb について、電気伝導度として約 $10^{-3} \Omega^{-1}\text{-cm}^{-1}$ および禁制帯の巾として 0.4~0.6 eV をえている。ついで Bruns および Lautz⁽²⁾, Kot⁽³⁾ ら

も電気伝導度の測定から禁制帯の巾として 0.6 eV をえたが、Busch et al.⁽⁴⁾ は 0.56 eV をえた。また Justi et al.⁽⁵⁾ は ZnSb の常温における熱起電力として +460 $\mu\text{V/deg}$ をえている。なお ZnSb の蒸着膜の性質に関しては Mochan⁽⁶⁾, Zhuze et al.⁽⁷⁾, Sineľnikov et al.⁽⁸⁾ らが電気伝導度、光電導度などについて実験を行なっている。その他、Telkes⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ は ZnSb に Sn, Ag あるいは Bi を添加して、太陽熱発電材料としての研究を行なっている。

以上はすべて多結晶の ZnSb に関する研究であるが、最近単結晶に対する研究も発表されている。すなわち Turner et al.⁽¹¹⁾, Silvey et al.⁽¹²⁾ らは、光学的測定により常温における禁制帯の巾として 0.53 eV を決定しており、Eisner

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

*** 三菱電機株式会社中央研究所 (Central Research Laboratory, Mitsubishi Electric Corporation, Amagasaki)

* 1962 年 10 月 本会広島大会に一部発表、本研究は米国 Purdue 大学物理学教室固体物理研究室において行なわれたものである。

† この部類に属する半導体で、研究されつつある材料は ZnSb および CdSb 以外に ZnAs_2 , Zn_3As_2 , CdAs_2 , Cd_3As_2 および Cd_4Sb_3 があり、 Cd_3As_2 はとくに大きな電子易動度を示す。いずれも立方晶系に属さず、 ZnAs_2 および CdAs_2 は顕著な異方性を示す。

(1) B.I. Boltaks u. V.P. Zhuze: Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Fiz., **16** (1952), 155.

(2) H. Bruns u. G. Lautz: Abhandl. braunschweig. wiss. Ges., **6** (1954), 47.

(3) M.V. Kot: Uchenye Zapiski Kishinev Univ., **24** (1956), 11; Referat, Zhur., Khim. 1957, Abstr. No. 25941.

(4) G. Busch, P. Junod, U. Katz et U. Winkler: Helv. Phys. Acta, **27** (1954), 193.

(5) E. Justi, G. Neumann u. G. Schneider: Z. Physik, **156** (1959), 217.

(6) I. V. Mochan: Zhur. Tekh. Fiz., **18** (1948), 1485.

(7) V. P. Zhuze, I. V. Mochan u. S. M. Ryvkin: ibid., **18** (1948), 1494.

(8) K. D. Sineľnikov, I. N. Shkilyarevskii u. E. A. Lupashko: Uchenye Zapiski Khar'kov. Univ., **64** (1955), 141; Referat, Zhur., Met. 1956, Abstr. No. 12642.

(9) M. Telkes: J. Appl. Phys., **25** (1954), 765.

(10) M. Telkes: Trans. Conf. Use Solar Energy, Tucson, **5** (1955), 1 (Pub. 1958).

(11) W. J. Turner, A. S. Fischler and W. E. Reese: Phys. Rev., **121** (1961), 759; J. Appl. Phys., **32** (1961), 2241.

(12) G. A. Silvey, V. J. Lyons and V. J. Silvestri: J. Electrochem. Soc., **108** (1961), 653.

et al.⁽¹³⁾はホール係数の測定から 0.49 eV を与えている。また Kot および Kretsu⁽¹⁴⁾は ZnSb の電気的性質が実際に異方性をもっていることを示した。しかしその報告は結晶の異方性の真の方向を決定しているわけではなく、単に劈開面を基礎にしての異方性である。よって著者中、増本はまず ZnSb の単結晶の種をブリッジマン法により製作し、この種を用いて結晶回転引上法により大きな単結晶を製作し、その電磁氣的諸性質を ZnSb の 3 主軸方向について温度の函数として精密に測定し、それらの性質の異方的変化に対応する結晶方向を決定した。ついで著者らはその光学的性質を種々の温度において測定し、各温度における禁制帯の巾を求め、比抵抗の真性領域における温度変化から求めた値と比較検討した。

II. ZnSb 単結晶の製作

ZnSb は包晶反応によって形成されるので、普通一般の方法で化学量論的組成の融体から所望の比較的大きな ZnSb の単結晶をうることは困難である。そこで Sb-Zn 2 元系状態図⁽¹⁵⁾から明らかなように、この単結晶は包晶温度 546°C と共晶温度 505°C との間の液相線上の温度を融点にもつ非化学量論的組成の融体から、正常偏析法(結晶引上法を含む)、あるいは帯状溶融法によって作るべきである。実際 Silvey et al.⁽¹²⁾は前者により、magnetic suspension を利用して ZnSb の単結晶引上げを行ない、また Eisner et al.⁽¹³⁾は両法をそれぞれ利用して ZnSb の単結晶をえている。増本はこれらの研究におけるごとき装置の複雑化および操作技術の困難さを避け、以下に詳述する方法で ZnSb の単結晶を引上げた。

1. ZnSb の単結晶の種の製作

まず Cominco 社(The Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada Ltd.) の 7 nines grade と称せられる高純度の Zn と Sb を秤量して得た非化学量論的組成 (33 wt% Zn + 67 wt% Sb) のものを、内径約 25mm の透明石英管中に 350 mm Hg He の圧力下で封じ込む。これを補助加熱体用上下封じの炭素管中に入れ、高周波誘導加熱炉で約 700°~800°C に加熱溶融し、渦電流による自然攪拌を充分に行なわせるため約 10 分間保持した後、電源を切り炉冷を行なつて多結晶 ZnSb 試料を得た。ついでブリッジマン法を行なうために、Fig. 1 に示すような下部尖端から成長する結晶を 1 個に絞るためのくぶりをもつ透明石英管中に、きわめて微細に粉砕された上記 ZnSb の非酸化多結晶粒をできるだけ緻密につめ、250 mmHg He の圧力の下で封じる。これを縦型 2 段ニクロム抵抗炉の上部ブリッジマン炉中に吊り下げ、ZnSb の融点上約 60°C の 610°C から

0.09 mm/min の速度で、下部焼鈍炉の均一温度範囲まで降下させる。ここで変態を完全に終了させ、しかも結晶を

Fig. 1 The transparent fused silica crucible with "Necking" to select a single crystal seed used for Bridgman process.

充分成長させるため、480°C にて 5 日間焼鈍を行なった後、熱歪みによる割れを防ぐために常温まで 5°C/hr の速度で徐冷する。ZnSb 単結晶引上げに用いる種は、石英管を高純度の濃弗化水素酸により溶解除去して得られる。このブリッジマン法により得た ZnSb 単結晶の常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などの例を示すと、Table 1 のごとくである。

2. ZnSb 引上げ単結晶の製作

Czochralski 法により ZnSb の単結晶の引上げを行

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

Ingot Number	7	8
Temperature T (°K)	298	298
Resistivity ρ (ohm-cm)	0.26	0.46
Hall Coeff. R_H (cm ³ /coul)	+58	+57
Mobility μ (cm ² /volt-sec)	230	120
Hole Concentration p (cm ⁻³)	1.1×10^{17}	1.1×10^{17}
Temperature T (°K)	78	78
Resistivity ρ (ohm-cm)	0.088	0.13
Hall Coeff. R_H (cm ³ /coul)	+89	+79
Mobility μ (cm ² /volt-sec)	1,000	600
Hole Concentration p (cm ⁻³)	7.0×10^{16}	7.9×10^{16}

なつたが、これに用いた装置は一般 Si 単結晶引上げ炭素抵抗炉を改造したものであり、内部観察用の覗き窓 2 個を備えた金属製水冷溶解室と結晶回転引上げ軸の速度調整用の連続可変減速機とからなる。

Fig. 2 は上記本体の概略図であり、さきに高周波誘導加熱炉で溶製した非化学量論的組成の多結晶 ZnSb (1) を装入せる凹底の高純度黒鉛用つば (2) が不銹鋼製管 (3) により中心部に支えられており、この管はまた本体下蓋 (4) の中心においてウィルソンシール (5) により支えられ、管中には温度測定用のアルメル-クロメル熱電対 (6) が装入されている。内径 60 mm の溝つき不透明石英管 (7) にニクロム線 (8) を巻いた抵抗炉は電流端子兼用のボルト (9) で支えられ、これらのボルトはテフロン (10) により下蓋 (4) と絶縁されている。抵抗炉の周囲および上部には放射熱防止のためのモリブデン製 2 重円筒および中心をくりぬいた

- (13) R.L. Eisner, R. Mazelsky and W.A. Tiller: J. Appl. Phys., **32** (1961), 1833.
- (14) M.V. Kot and I.V. Kretsu: Soviet Phys.-Solid State, **2** (1960), 1134.
- (15) M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys" 2nd ed., McGraw-Hill Book Co., N.Y. (1958).

円板(11)があり、輻射熱防止用黒鉛製台(12)により支えられている。上蓋(13)の中心からウィルソンシール(5)を経

ZnSb 熔融面上に落ち付きかす(scum)となり、引上げ結晶の多結晶化を招くことがあるので、これを防ぐために不銹鋼製傘(18)が軸に取り付けられている。溶解室の側面には、これら ZnSb 熔融面上の scum を物理的に取り除くための透明石英のいぼの付いた酒杯状皿(20)を細い白金線(19)で吊した不銹鋼製回転軸(21)が取り付けられており、耐圧ガラスの覗き窓(22)から監視しながら、この軸を回転して石英皿(20)を融体表面に接触させ scum を附着させて取り除く。もう 1 つの窓は内部を明るくするための光投入口として用いられる。

つぎに ZnSb 単結晶引上げ操作について簡単に述べる。まず溶解室を回転真空ポンプにより排気し、Deoxo 触媒純化器および液体窒素のコールドトラップを通した高純度水素で完全に置換させる。ついで水素の出口にあるバルブ(25)を閉めて、溶解室内の水素圧を 2 気圧まで上げる。これは単結晶引上げ中、融体中の成分元素の蒸発速度を幾分でも小さくすることが目的である。黒鉛るつぼ(2)中の ZnSb(約 100 g)をできるだけ速やかに溶解した後、表面に浮ぶ scum を軸(21)の操作により石英皿(20)で取り除く。つぎに軸(14)を手動で速やかに下げ、種(17)の先端を熔融 ZnSb(1)に浸け、両者が完全に溶けなじみ、熔融 ZnSb の温度が約 555°C に達したとき、引上げ速度 0.15 mm/min および回転数 12 rpm の条件で ZnSb 単結晶を引上げつつ成長させる。この際の温度制御には機械的スイッチにより電流を断続する Wheelco 社製温度調節機を用い、 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の偏差範囲で所定の温度に保つ。

以上の ZnSb 単結晶引上げ実験にて知られた 2,3 の事項について述べる。

(a) 熔融雰囲気：精製水素雰囲気気が適しており、He および Ar の雰囲気では精製不十分のためか、熔融終了までに試料表面が相当汚染され、多量の scum を生じた。

(b) 原料 ZnSb：入手できる最純の Zn および Sb(Cominco 7 nines grade)を用いたが、5 nines 程度のもので作った ZnSb でも、さらに横型带状熔融により精製すればよい。この多結晶 ZnSb の形状は皮膜状 scum の量を少なくするため、できるだけ表面積を小にする必要があるので大きな塊を用いる。

(c) 引上げ単結晶の直径制御：単結晶引上げ中に引上げ速度あるいは温度を変えて単結晶の直径制御を行なうが、ZnSb 単結晶の最適引上げ速度は 0.15~0.20 mm/min できわめて遅いので、主として温度調節により直径制御を行なつた。

(d) るつぼ：灰分などの少ない高純度の黒鉛を用いる

Fig.2 Schematic diagram of the apparatus for the growth of ZnSb single crystals by Czochralski technique. (1) ZnSb melt. (2) Ultra high purity graphite crucible. (3) Stainless steel thin tube support with a thermocouple. (4) Water cooled bottom plate. (5) Wilson seals. (6) Alumel-Chromel thermocouple. (7) Grooved silica tube. (8) Ni-Cr resistance furnace winding. (9) Current terminals. (10) Teflon insulation. (11) Molybdenum radiation shields. (12) Graphite pedestal. (13) Water cooled top plate. (14) Stainless steel rod. (15) Stainless steel chuck. (16) Quartz seed holder. (17) ZnSb seed. (18) Protective plate for the deposition of volatilized metal. (19) Braided platinum wire with two strands. (20) Quartz plate for removing "Scum". (21) Stainless steel turning rod. (22) window. (23) Cooling pipes. (24) O-ring seals. (25) Stop valves.

て溶解室中に導入されている不銹鋼製結晶回転引上げ軸(14)は上下両方向に 0~4.0 mm/min の速度で、回転速度も 10~15 rpm に連続可変である。軸の上下移動は手動にて早送りも可能である。軸の先端には不銹鋼製チャック(15)があり、これによつて ZnSb の種(17)を吊すための透明石英製ヘッド(16)が取り付けられる。またこの引上げ軸を上下に移動中に、ウィルソンシール(5)により軸上に蒸着した金属あるいは酸化物が剥離され、これが時として

ど、融体とるつぼの接触部に scum がなければ、融体と黒鉛の濡れはほとんどない。なお使用前に真空中で使用温度以上のから焼きが必要である。またすみやかに試料を所定の温度に達せしめるため、るつぼの壁はできるだけ薄くし、るつぼの深さの方向の温度差を少なくするため、浅い平底のるつぼを用いる。

(e). その他：種々の寸法、試料の量、炉に対するるつぼの位置などが一定、すなわち試料の温度分布が一定であれば、引上げ条件は常に一定で、単結晶製作はきわめて容易なはずである。しかし上述のごとく scum 除去の際の試料の減量が必ずしも一定でないで、試料の温度分布が実験ごとに異なり、単結晶製作の技術に熟練を要した。また本装置は ZnSb 用に作られた単結晶引上げ炉でなく、ことに試料の高い蒸気圧に対する対策も施されていないため、単結晶引上げ中に組成の変化を来した長い単結晶は得られなかった。しかし Photo. 1 に 1 例を示すごとく、研究用に

Photo. 1 A ZnSb single crystal as grown. c axis is nearly perpendicular to this paper. The crystal growth direction is in a direction about 48° from a axis and about 42° from b axis.

は充分な大きい単結晶が得られた。結晶の表面のこぼこは、引上げ中すでに成長した単結晶の表面に蒸発金属が付着したため、その層の厚さは $0.1 \sim 0.2$ mm である。この単結晶の方位は X 線回折の結果、紙面に垂直方向が c 軸であり、a 軸は写真に示すごとく、結晶成長方向に対し右側に約 48° 、b 軸は左側に約 42° 傾いている。なお製作された単結晶はすべて P 型半導体であった。

III. 実験方法

ZnSb 単結晶は比較的脆く、容易に (100) 面に沿って劈開

し、また (001) 面あるいは (010) 面に沿つてもしばしば劈開する。

比抵抗およびホール係数の電磁気的性質の測定には標準の直流法を用いた。その電気回路を Fig. 4 に示す。1~3 お

Fig. 3 Block diagram of the electric circuit for the measurement of resistivity and Hall voltage.

よび 2~4 の端子により比抵抗を、1~2 および 3~4 の端子によりホール係数を測定し、その平均値を採用した。

熱起電力の測定においては銅-コンスタンタン示差熱電対により試料に与えられた温度差 (約 1°C) が検出された。

試料の寸法はいずれも長さ約 10 mm、巾約 3 mm および厚さ約 1 mm で、表面はガラス板上で Buehler 社製 # 600 SiC 粉末により研磨仕上げされ、相対する面の平行度の誤差は $1/100$ mm 以内である。

赤外吸収測定は吸収端付近において、Leiss single beam double path prism monochromometer および AgCl 板 6 枚を用いた偏光子によつて行なわれ、その分解能は約 0.004 eV である。低温測定には透明石英の窓をもつ特製ジュワー瓶が用いられ、試片は試片支持枠の銅からの伝導によつて冷却される。各試片はまずガラス板上で前述の # 600 SiC 粉末により研磨され、ついで # 1,200 SiC 粉末でほぼ必要な厚さにパフ研磨後、 $0.1 \mu\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末で最終パフ研磨を行なった。

IV. 実験結果および考察

1. ZnSb 単結晶の電磁気的性質

ZnSb の [010], [100] および [001] の 3 主軸に対する比抵抗およびホール係数の常温および液体窒素温度における測定結果と、これから計算して求めた移動度および正孔

濃度を各々数試料ずつについて挙げると Table 2 の通りである。この中の数例に対する比抵抗およびホール係数の温度変化曲線を示すと Fig. 4~5 のごとくである。これら

有効質量が温度に無関係であり、 $\mu = CT^{-3/2}$ であると仮定するならば、上式はつぎのごとく簡易化される。

$$\rho = AeEg/2kT \quad (2)$$

Table 2 The electronic properties on three principal directions of ZnSb single crystals grown by Czochralski method at room temperature and the temperature of liquid nitrogen.

Direction	V_H <100>		I <010>		H <001>		V_H <001>	I <100>	H <010>	V_H <010>	I <001>	H <100>
Specimen	A	B	C	D	E	F	G	H	I	G	H	I
Temperature T (°K)	295	295	294	300	297	296	298	297	295	298	297	295
Resistivity ρ (ohm-cm)	1.07	1.86	1.26	1.63	0.82	0.73	0.94	0.21	0.10	0.94	0.21	0.10
Hall Coeff. R_H (cm ³ /coul)	+190	+420	+237	+295	+318	+206	+467	+125	+47	+467	+125	+47
Mobility μ (cm ² /volt-sec)	178	227	188	180	389	283	498	607	457	498	607	457
Hole Concentration p (cm ⁻³)	3.29×10^{16}	1.49×10^{16}	2.64×10^{16}	2.12×10^{16}	1.96×10^{16}	3.03×10^{16}	1.34×10^{16}	5.00×10^{16}	1.33×10^{17}	1.34×10^{16}	5.00×10^{16}	1.33×10^{17}
Temperature T (°K)	84	83	92	84	82	85	82	81	81	82	81	81
Resistivity ρ (ohm-cm)	0.25	0.47	0.34	0.41	0.17	0.15	0.18	0.055	0.035	0.18	0.055	0.035
Hall Coeff. R_H (cm ³ /coul)	+189	+489	+339	+451	+512	+296	+750	+190	+84	+750	+190	+84
Mobility μ (cm ² /volt-sec)	765	1,030	1,000	1,100	2,940	1,960	4,190	3,470	2,390	4,190	3,470	2,390
Hole Concentration p (cm ⁻³)	3.31×10^{16}	1.28×10^{16}	1.84×10^{16}	1.39×10^{16}	1.22×10^{16}	2.11×10^{16}	8.34×10^{15}	3.29×10^{16}	7.44×10^{16}	8.34×10^{15}	3.29×10^{16}	7.44×10^{16}

V_H : Hall Voltage, I: Current, H: Magnetic Field.

Fig. 4 The temperature dependence of the resistivity of ZnSb single crystals for the [010], [100], and [001] directions. The energy gap at room temperature calculated from the slope of the intrinsic resistivity curves is 0.56 eV.

の図から、真性領域に入る温度がもつとも純度の高い試料 G における約 300°K から、もつとも純度の低い試料 I における約 340°K まで、純度が低くなるにつれて次第に高温側に移ることがわかる。

比抵抗のデータから次式により常温における禁制帯の巾が決定される。

$$\sigma = 1/\rho = \frac{2(2\pi kT)^{3/2}}{h^3} (m_e m_h)^{3/4} e^{-E_g/2kT} (\mu_e + \mu_h) \quad (1)$$

ここで σ は電気伝導度、 k はボルツマン常数、 h はプランク恒数、 m_e , m_h , μ_e および μ_h はそれぞれ電子および正孔の有効質量および移動度、 E_g は禁制帯の巾である。もし

Fig. 5 The temperature dependence of the Hall coefficient of ZnSb single crystals for the [010], [100], and [001] directions.

よつて E_g は真性領域の比抵抗曲線の傾斜 (Fig. 4) からえられる。計算の結果、ZnSb の禁制帯の巾は常温において 0.56 ± 0.01 eV である。

つぎに不純物領域について計算した正孔移動度の温度変化を Fig. 6 に示す。これから常温と液体窒素温度の間において、移動度は CT^{-a} の法則にしたがい、 a は 1.4~1.6 であり、平均 1.5 であることが知られる。また試料 G に対する移動度は常温において $500 \text{ cm}^2/\text{volt}\cdot\text{sec}$ 、80°K において $4,200 \text{ cm}^2/\text{volt}\cdot\text{sec}$ の大きな値を示している。

熱起電力の 3 主軸に対する測定結果は Fig. 7 に示すごとくで、これとホール係数の符号とから、不純物領域における伝導粒子は正孔であることが知られる。

本実験においてはホール係数が符号の反転する高温まで求められていないので、普通の方法でホール係数の最大値から正孔移動度に対する電子移動度の比 b を決定する⁽¹⁶⁾

Fig. 6 The temperature dependence of the mobility of ZnSb single crystals for the [010], [100], and [001] directions.

Fig. 7 The temperature dependence of the Seebeck coefficient of ZnSb single crystals for the [010], [100], and [001] directions.

ことはできない。そこでこの場合は Hunter により導出された方法⁽¹⁷⁾によつて、比抵抗の温度変化曲線から決定する。すなわち Hunter は移動度が温度の simple power function であると仮定して、不純物領域の比抵抗曲線を外挿している。p 型の材料に対しては b は次式で与えられる。

$$b = \frac{1}{r-1} - r \quad (3)$$

$$r = \rho_e / \rho_0$$

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における比抵抗値で、 ρ_0 はこれと同じ温度における比抵抗の測定値を示す。しかしこの方法は 2 つの比抵抗の比であるから、不純物領域から真性領域への転移領域における比抵抗を正確に測定しなければならないし、外挿法も充分満足できるものでなければならない。この方法により試料 C に対して Fig. 8 により計算す

Fig. 8 The determination of the mobility ratio of a ZnSb single crystal.

ると、移動度比: b は 2.2 となる。

これら熱起電力の測定結果から伝導粒子の有効質量が計算される。隋円体エネルギー面に対しては、有効質量は次式により計算される⁽¹⁸⁾。

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

ここで e は自由電子の電荷、 m^* および n はそれぞれ伝導粒子の有効質量および数を示し、 s は次式で表わされる。

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

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。もし共有結合の材料において簡単に格子散乱のみを考え、 $s=1/2$ とすれば、[010] 方向の試料 E に対しては、293°K における熱起電力 $S=565 \mu V/^{\circ}K$ (Fig. 11) および正孔の数 $n=1.96 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (Table 2) を上式に代入して計算すると、有効質量 $m^*=0.19 m_0$ (m_0 : 自由電子の質量) がえられる。同様に [100] 方向の試料 G に対しては $m^*=0.12 m_0$, [001] 方向の試料 B に対しては $m^*=0.11 m_0$ がえられる。これは Stevenson によるサイクロトロン共鳴の実験結果⁽¹⁹⁾と大体一致する。したがつてこの値からエネルギー帯の最大点における曲率は比較的大きく、

(18) V. A. Johnson and K. Lark-Horovitz: Phys. Rev., 92 (1953), 226.

(16) R. G. Breckenridge, R. F. Blunt, W. R. Hosler, H. P. R. Frederikse, J. H. Becker and W. Oshinsky: Phys. Rev., 96 (1954), 573.

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

その点では状態数密度は割合小さいと思われる。

2. ZnSb 単結晶の光学的性質

ZnSb 単結晶の吸収測定も [100], [010] および [001] の 3 主軸に対して、電気ベクトルがそれぞれ平行な偏光を用いてなされた。

いま充分薄い厚さ d の試片を用い干渉縞を測定したとき、任意の i 番目および j 番目のピークの波長をそれぞれ λ_i, λ_j , 干渉縞の次数をそれぞれ p_i, p_j とし, λ_i および λ_j における屈折率をそれぞれ n_i, n_j とすれば, 次式が成り立つ。

$$p_i \lambda_i = 2 n_i d \quad (6)$$

もし $n_i \approx n_j$ であれば, $p_i \lambda_i \approx p_j \lambda_j$

ここで $j-i = p_j - p_i \equiv m$ とすれば

$$p_i \lambda_i \approx (p_i + m) \lambda_j$$

$$\therefore p_i = m \lambda_j / (\lambda_i - \lambda_j) \quad (7)$$

よつて厚さ 12.6μ および 27.7μ の ZnSb 箔の干渉縞の測定結果より (6) および (7) 式を用いて, 常温および液体窒素温度近傍 (84°K) における各主軸に対する屈折率を波長に対してえた結果が Fig. 9 である。常温では 25μ ま

Fig. 9 The wavelength variation of the refractive index of ZnSb single crystals for the [010], [100], and [001] directions at room temperature and the temperature of liquid nitrogen.

で, 液体窒素温度では 15μ まで求めた。なお [010] 軸の液体窒素温度に対する結果の短波長側は透過率不足と分光光度計の分解能不足のため測定できなかった。

つぎに屈折率を n , 消衰係数を k とすれば, 反射率 R は次式で表わされる。

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (8)$$

ここで k^2 が $(n-1)^2$ に比較して充分小さいときは

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (9)$$

と簡略化される。

また透過率を T とすれば, 干渉縞がない場合に 吸収係

数 α は次式によって求められる⁽²⁰⁾。

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-\alpha d}} \quad (10)$$

ここで $\alpha d \gg 1$ のときは

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (11)$$

また $\alpha d \sim 0$ のときは

Fig. 10 The wavelength variation of the absorption coefficient of a ZnSb single crystal for the [100] direction at room temperature, liquid nitrogen and liquid helium temperatures.

$$T = \frac{1-R}{1+R} \quad (12)$$

よつて数種の厚さ (2.816mm , 1.643mm , 0.452mm および 0.147mm) の ZnSb 単結晶を用いて測定した透過率の値と, 上述の屈折率の測定値を (9) 式に代入して得た反射率の値を, (10) および (11) 式に代入して吸収係数を得た。Fig. 10~12 は各主軸に対する常温, 液体窒素および液体ヘリウム温度近傍の各温度における吸収係数対波長曲線である。ただし液体ヘリウム温度に対する反射率には, 液体窒素温度における反射率を用いた。図の波長範囲では, 不純物の吸収は波長が大になるにつれて減少しており, 電子遷移に対する threshold エネルギーを算出するときは, 吸収係数曲線のこの部分を固有吸収端を経て逆に短波長側に外挿して差引かれる。

photon エネルギーの函数としての半導体の吸収端の形状の理論は多くの研究者^{(21)~(22)} によって研究されてきたが, 一般理論式はいま周波数を ν , threshold の周波数を ν_T とすれば, 次式で表わされる。

(20) H. Y. Fan and M. Becker: *The Infrared Optical Properties of Silicon and Germanium*, Symposium Volume of the Reading Conference (Butterworth Publishing Company, London, 1951).

(21) T. S. Moss: *Optical Properties of Semiconductors* (Butterworths Publications, London, 1959).

(22) T. P. McLean: *Progress in Semiconductors*, 5 (1960), 53.

(19) M. J. Stevenson: *Proceedings of the International Conference on the Semiconductor Physics* (Prague, 1960), p. 1070, 1091.

$$\alpha \cdot h\nu = K(\nu - \nu_T)^n \quad (13)$$

ここで指数 n は定数で、許容遷移に対しては $1/2$ 、禁制遷

Fig. 11 The wavelength variation of the absorption coefficient of a ZnSb single crystal for the [010] direction at room temperature, liquid nitrogen and liquid helium temperatures.

Fig. 12 The wavelength variation of the absorption coefficient of a ZnSb single crystal for the [001] direction at room temperature, liquid nitrogen and liquid helium temperatures.

移に対しては $3/2$ 、間接遷移に対しては 2 または 3 である。これら遷移のはじめの threshold エネルギーを正確に決定することは困難であるが、 $\alpha \cdot h\nu$ の $1/2$ 乗と photon エネルギーとの関係を求めれば、その直線の延長と吸収係数が 0 との交点がエネルギー間隙を与えるので、この ZnSb に対しても同様の手段で、各温度におけるエネルギー間隙を求めてみた。Fig. 13 はその一例で、Fig. 10~12 中の常温の値に対するエネルギー間隙がこれから求められる。エネルギー間隙は 3 主軸とも誤差範囲内で大体一致し、約 0.51 eV である。この値は前述の比抵抗曲線から求めた値より相当小さい。

Fig. 14 はかくてえられた温度の函数としての間接遷移エネルギー間隙の変化を示し、Ge において見出された極低温

Fig. 13 The extrapolation of square root of the absorption coefficient vs. photon energy to yield the absorption edge at room temperature for ZnSb.

側における直線関係からの偏倚⁽²³⁾が、この ZnSb の場合も認められる。この曲線を外挿して 0°K におけるエネルギー間隙を求めてみると 0.61 eV となる。

3. ZnSb 単結晶の異方性

斜方晶系に属する ZnSb 単結晶の 3 主軸に対する比抵抗の温度変化曲線 (Fig. 4) からわかる通り、Table 2 に示すごとく各試片の純度に多少の差はあるけれども、比抵抗に一定の異方性が存在する。すなわち不純物領域において [010], [100], [001] の順で比抵抗が小になっている。これは移動度の温度変化 (Fig. 6) から一層明瞭である。いま Table 2 において、液体窒素温度における正孔濃度の近い試料 A および H の移動度の比は $1:4.5$ で、試料 B および E の移動度の比は $1:2.9$ である。同様に他の試料についてこの比を取り総合すると、各方位に対する移動度の比は、 $\mu_{(010)}:\mu_{(100)}:\mu_{(001)}=1:2.6\sim 2.9:4.1\sim 4.5$ で表わされる。

また前述の熱起電力の測定結果からも異方性が認められる。

V. 総 括

ZnSb 単結晶をブリッジマン法および回転引上法により製作し、とくに回転引上法では、従来発表された複雑な装

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

置や難しい技術と異なるきわめて簡単な装置を用い、比較的容易に大きな単結晶を作った。これらの ZnSb 単結晶は

Fig.14 The variation of the energy gap for ZnSb with temperature.

斜方晶系に属するので、3 主要結晶軸に対し、半導性として電磁氣的性質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吸収の各測定を種々の温度で行なつた。その結果、つぎのことが知られた。

(1) 得られた ZnSb 単結晶は比較的脆く、容易に (100) 面に沿つて劈開し、また (001) 面あるいは (010) 面に沿つても劈開する。

(2) 得られた単結晶はいずれも ρ 型であつた。

(3) 比抵抗の真性領域における温度変化直線の傾斜から、常温における禁制帯の巾 0.56 eV を得た。

(4) 移動度は常温と 80°K の間において CT^{-a} の法則に従がい、 a は 1.4~1.6 であり、平均 1.5 である。

(5) 比抵抗の温度変化曲線から、移動度比が 2.2 と計算された。

(6) 熱起電力の測定結果から、常温における 3 主軸に対する正孔の有効質量 m^* が計算された。すなわち $m_{(010)}^* = 0.19 m_0$, $m_{(100)}^* = 0.12 m_0$ および $m_{(001)}^* = 0.11 m_0$ 。

(7) 赤外吸収により間接遷移に対する常温および 0°K における禁制帯の巾それぞれ 0.51 eV, 0.61 eV を得た。この常温の値は上記の比抵抗測定より求められた禁制帯の巾 0.56 eV より相当小さい値を示している。

(8) 比抵抗に異方性が認められる。これは移動度においてとくに明瞭で、各方位に対する移動度の比は液体窒素温度において $\mu_{(010)} : \mu_{(100)} : \mu_{(001)} = 1 : 2.6 \sim 2.9 : 4.1 \sim 4.5$ である。この異方性は熱起電力においても認められる。

終りに臨み、本研究遂行に際し種々御指導を賜わり、終始有益な助言と討論を下された米国の Purdue 大学物理学教室教授 H.Y. Fan 博士に厚く謝意を表する。また ZnSb 単結晶の X 線回折に御協力下された同大学物理学教室教授 H.J. Yearian 博士に深く感謝する。なお ZnSb 単結晶の半導性の詳細については、最近 Physical Review, **133** (1964), A 1679 に掲載された。