PbSe の Se 気 中 処 理

大 橋 伸 光* 井 垣 謙 三**

Nobumitsu Ohashi and Kenzo Igaki: Treatment of Lead Selenide under Selenium Pressure. Single crystals of PbSe were grown by the Bridgman technique. Specimens were heat-treated at various temperatures and under various selenium vapor pressures in order to control the deviation from stoichiometry. Cooling along the p - n transition i -boundary by the simultaneous control of the specimen temperature and of selenium reservoir is found to be efficacious in obtaining the uniform specimen with a low carrier concentration. The carrier concentration of the specimen was determined from the Hall effect measurement and was shown as a function of the partial pressure of selenium during heat-treatment. The P (selenium pressure)- T (temperature)- x (composition) diagram for PbSe and its stable range were given. From the analysis of the experimental results, the concentration of vacancies on lead and selenium sites in thermal equilibrium can be represented as $K_S = [V_{Pb}^-][V_{Se}^+] = 10^{13.8} \exp(-1.78/kT)$.

(Received January 14, 1964)

I. 緒 言

金属間化合物 PbSe は化学量論的組成よりも幾分過剰の Pb または Se を含むことができ、狭い組成範囲にわたって安定な半導体である。PbSe 結晶は Bridgman 法によって比較的容易に単結晶とすることができる。しかしこのような化合物半導体は、Ge や Si などの単体半導体の場合と異なり、どれほど純度の高い素材を用いても合成すべき 2 種類以上の元素が、丁度化学量論的組成に化合せず、物質の種類によって程度の差こそあれ、化学量論的組成からの偏差をきたす。この原因としては素材を丁度化学量論的組成に配合するのが容易でないことのほか、結晶成長時に化合物を構成する成分元素のうちの、より高い蒸気圧を有する元素が他の元素にくらべて昇華しやすいことや、結晶中の

空孔の存在を考えることができる。

ところで、化合物 PbSe の最高の融点は $1351^\circ\text{K}^{(1)}$ であつて、これに対応する組成は化学量論的組成よりも幾分 Se 過剰側によつてゐる⁽¹⁾⁽²⁾。したがつて化学量論的組成の融体を Bridgman 法によつて単結晶とする場合、特別の配慮をほどこさないかぎり最初に凝固した部分は Se 過剰の p 型半導体となり、結晶の後部は逆に Se が不足してゐるので Pb 過剰の n 型半導体となる。このようにして得られた単結晶は、結晶成長後に焼鈍操作をほどこすことによつて均一な組成にすることは可能であろうが、たとえ均一な組成にすることができても、このような化合物半導体では化学量論的組成からの僅かの偏差がその電気的性質に敏感に反映するから、単なる焼鈍の操作だけで所定の組成の結晶を得ることは困難である。また PbSe 結晶は Prior⁽³⁾によつて気相成長法で作られてゐるが、この場合は諸条件の調整がかなりむづかしく、あまり大きな結晶が得られ

* 大阪府立大学 工学部 金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, University of Osaka Prefecture, Osaka); 現在、東北大学工学部金属材料工学科 (Present address: Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学 工学部 金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

(1) K. Igaki and N. Ohashi: Bull. Univ. Osaka Pref., **A** 11 (1962), 89.

(2) A. E. Goldberg and G. R. Mitchell: J. Chem. Phys., **22** (1954), 220.

(3) A. C. Prior: J. Electrochem. Soc., **108** (1961), 82.

ない。そこで融体からの結晶成長後、これを成分元素の蒸気中で熱処理することが考えられ、PbSe の Se を S おきかえた PbS については、これまでにかなり詳細な研究が行なわれた^{(4)~(6)}。本研究では Bridgman 法で作った PbSe 単結晶を Se の蒸気中で処理することにより、化学量論的組成からの偏差を調節し、PbSe の組成安定領域内での任意の組成のものを得るための処理条件を求めた。

II. 実 験 方 法

素材として、大阪アサヒメタル社製の 99.9999% の Pb と American Smelting and Refining Co. 製の 99.999% の Se を用いた。硝酸と弗酸の等量混液で処理し蒸留水で充分洗じようした内径 10 mm の石英管に、化学量論的組成に秤量した素材をアルゴンとともに封入した。あらかじめ加熱炉中で反応させてから、垂直に保持した二段炉中に挿入し、8 mm/hr の速度で降下させ、約 900°K に保持した下炉中に達してからこれを水中急冷した。

このようにして得られた単結晶からへき開によつて $1.3 \times 2 \times 3 \text{ mm}^3$ 程度の大きさの試料を作り、これを Fig. 1 に示す形状の、下端に 200 mg 程度の Se を入れた石英管の (b) の部分に置き真空封入またはアルゴン封入した状態で、縦型の二段炉に挿入し、一定の試料温度と Se 温度の下で処理した。この際、アルゴンを封入したのは比較的高温で処理する場合に起る試料の昇華を防ぐためである。

Fig. 1 Quartz tube for heat-treatment under selenium vapor.

このように結晶を Se の蒸気中で処理する場合、まず平衡到達に要する時間が知らねばならない。Bridgman 法で得られた PbSe の単結晶は *p* 型であつたから、比較的 Se 蒸気圧の低い条件で一定時間処理し、急冷後試料の中

央部を二分し、遊動顕微鏡に取付けた温接点を、試料面をみながら接触させ、その新しいへき開面上の熱起電力を室温で測定した。このようにして試料の内部まで一定の熱起電力値になるに要する時間、すなわち平衡到達に要する時間が求められる。

種々の Se 蒸気圧中で処理し、急冷して得られた結晶の組成の決定のために、77°K から室温までのホール係数 R を測定し、 $R=1/ne$ なる関係を用いて、出払い領域の値から荷電体濃度 n を算出した。ここに e は電気素量である。ホール係数測定用の試料としては $1.4 \times 1.4 \times 4.5 \text{ mm}^3$ 程度の大きさの結晶を用い、一定の Se 圧下での熱処理後、水中急冷し、この冷却過程に变化を起す可能性の高い表面層をへき開によつて除いた。これに導線として直径 0.075 mm の白金線をコンデンサーの放電によつて溶着し、測定を行なつた。この際室温だけのホール係数から荷電体濃度を求めることは、熱処理して得られた試料の組成の不均一が見過されてしまうことや、化学量論的組成に近い組成を持つ結晶では室温付近ですでに固有伝導領域に入ることなどから望ましいものではない。

III. 実 験 結 果 と 考 察

1. 平衡到達に要する時間

Fig. 2 に 1.3 mm 厚の PbSe 結晶を 1100°K に保持し、Se 温度 443°K の下で一定時間処理し、急冷後中央部を二

Fig. 2 Thermoelectric power as a function of the distance from the edge on the cleaved surface after the heat-treatment at 1100°K for various times.

分して新しいへき開面上で測定した室温での熱起電力値と試料端からの距離の関係を示す。図より処理時間 0.8 hr では未だ内部に処理前の *p* 型領域が残っているが、4 hr では試料内部まではほぼ一定の熱起電力値を示しており、この程度の時間で十分に平衡に達しているものと解される。このようにして求められた熱処理温度と処理時間の関係を処

(4) J. Bloem and F. A. Kröger: Z. Physik. Chem., 7 (1956), 1.

(5) J. Bloem: Philips Res. Rep., 11 (1956), 273.

(6) R. F. Brebrick and W. W. Scanlon: Phys. Rev., 96 (1954), 598.

理条件とともに **Table 1** に示す。平衡到達に要する時間は、用いた試料の組成や表面から形成されてゆく平衡相の

Table 1 Times necessary for attaining the equilibrium with the vapor phases.

T (°K)	Keeping time for equilibrium (hr)	Selenium temperature (°K)	Argon pressure (mmHg, at room temperature.)
1100	4	443	150
950	12	418	80
820	45	398	50

組成や、封入したアルゴン圧にも依存する。さらに n 型の PbSe 結晶を p 型に変換するよりも、逆の場合の方が平衡到達時間の小なることが知られた。Table 1 に示した結果は成長直後の p 型結晶をかなり低い Se 圧下で n 型に変化させた場合であるから、これよりも高い Se 圧下で処理する場合は、アルゴン圧を変えないかぎり Table 1 に示した値で十分平衡に達すると考えられる。

ところで結晶成長させたままの化学量論的組成からかなり偏差した組成を有する試料を Se の蒸気中で処理する場合、処理温度が比較的低く荷電体濃度の小さい試料をえようとする時には、特定の Se 圧の下で均一な組成にもちきたすのに長時間を必要とするので、この平衡到達に要する時間を短くするためにつぎのような方法をとった。すなわち **Fig. 3** に示したように比較的高温に試料を保持して、一たん化学量論的組成に近い組成のものにしておき、しかる後 p 型と n 型との変換境界、すなわち i 境界 (後述する) に沿って*、試料の保持温度と Se 温度を同時に変えながら徐冷し、所定の温度に達してから、その温度に試料を保持して所定の Se 圧の下で処理すればよい。本研究では 820°K 以下での処理の場合にこの方法を用いた。**Table 2** に本研究に用いた処理温度と処理時間の関係を示す。前述の i 境界冷却後所定の温度に達してから急冷し、 i 境界冷却時の

Fig. 3 Schematic representation of the i boundary cooling.

- (1) approaching to the stoichiometric composition at the higher temperature,
- (2) cooling along the i boundary,
- (3) attaining the equilibrium with the vapor phase at a lower temperature.

* n 型の試料をえようとする時は n 型領域よりも、 p 型をえようとする時は p 型領域よりもずらせて i 境界に沿って冷却する。

アルゴン圧 (150 mmHg) よりも低い Table 2 に示した値で再封入してからその温度で処理する時は、時間は表中の

Table 2 Conditions of the heat-treatment for PbSe crystals of 1.4 mm thick.
(*After cooling along the p - n transition i boundary)

T (°K)	Keeping time for equilibrium (hr)	Argon pressure (mmHg, at room temperature.)
1100	8~10	150
950	20~24	60~80
820*	30~50	30~50
700*	50~100	~20
		(i boundary cooling: 150 mmHg)

下限値の程度でよい。この i 境界冷却の方法は後にも述べるように、とくに化学量論的組成からの偏差の小さい、かつ均一な組成の結晶を得る場合に有効なことが知られる。

2. PbSe における荷電体濃度の Se 圧依存性

Fig. 4 に PbSe 結晶を種々の Se 圧下で処理し、急冷して得られた試料についてのホール係数の測定から求められた

Fig. 4 Selenium pressure dependence of the carrier concentration.

The curves marked with open circles and crosses correspond to the equilibrium states at 1100° and 820°K respectively.

荷電体濃度の Se 圧による変化を示す。ここに用いた Se 蒸気圧と温度の関係は Table (7) によった。図中荷電体濃度は p - n 変換近傍を除いてはほぼ直線的に変化しており、Se 圧の高い側、すなわち p 型の場合の荷電体濃度は Se 圧の $1/4$ 乗に比例している。一方 n 型の場合は処理温度によって異なるが、820°K の場合は Se 圧の $-1/4$ 乗に比例している。荷電体濃度が Se 圧の $\pm 1/4$ 乗に比例しているという実験結果は化学量論的組成から偏差した組成を持つ PbSe において Pb を過剰に含む場合は、それによつて Se 空孔が形成され、この空孔 1 個が 1 個の自由電子を与え、一方

(7) Landolt-Börnstein: *Physikalisch Chemische Tabellen*, II (Springer, Berlin, 1923).

(8) *International Critical Table III* (McGraw-Hill, London, 1928).

過剰の Se は Pb 空孔をひき起し、これが 1 個の自由正孔を与えるとして仮定して得られる理論的な結果と一致する⁽⁹⁾

理温度との関係を示す図の上に描くことができる。この結果を Fig. 5 に示す。さらに、前述せるごとく過剰の 1 個の

Fig. 5 Equi-carrier-concentration curves and stable range of PbSe as a function of selenium pressure and temperature.

(9). 図中処理温度 1100°K の荷電体濃度曲線は低 Se 圧側で上述の $-1/4$ 乗則にしたがっていないが、これは処理に用いた石英管中の全圧が最小になる条件が支配的となるためと思われる。石英管中の Pb および Se の蒸気圧をそれぞれ P_{Pb} および P_{Se2} とすると次式のごとき関係が成立していることが知られており⁽⁹⁾,

$$P_{Pb} \times P_{Se2}^{1/2} \text{ (in atm)} = \text{constant} = \frac{1}{K} \quad (1)$$

管中の全圧を $P_{tot} = P_{Pb} + P_{Se2}$ とすると、これが最小になる条件は次式で与えられる。

$$P_{Se2} = \frac{1}{2} P_{Pb} = 2^{-2/3} \cdot K^{-2/3} \quad (2)$$

したがって Se 保持温度を低くした場合には管中の全圧が最小になる条件が支配的となつて、その温度に対応する Se 圧が実現されていないことに起因していると考えられる。PbS についての Bloem の結果⁽⁶⁾と異なる点は Fig. 4 に示す荷電体濃度と Se 圧との関係において、荷電体濃度最小の点を通る縦軸に平行な直線に関して対称でないことである。この事情はまだ明らかではないが、あるいは Pb が格子間隙位置を占める可能性⁽¹⁰⁾と関連があるものかも知れない。

3. PbSe の P-T-x 図

Fig. 4 に示された種々の熱処理温度における荷電体濃度と Se 圧との関係から荷電体濃度の等しい線を Se 圧と熱処

理温度との関係を示す図の上に描くことができる。この結果を Fig. 5 に示す。さらに、前述せるごとく過剰の 1 個の

$$n - p = [Pb] - [Se]$$

ここで PbSe の密度 8.273 g/cm³ および分子量 286.15 を用いて、これを原子数 100 の集団に換算すると PbSe における Se の原子 % は次式で表わされる。

$$\frac{\text{原子 \% Se}}{100} = \frac{1}{2} - \frac{n - p}{4 \times 1.741 \times 10^{22}}$$

ところで、通常は n, p のいずれかが他方よりはるかに大きいから、ホール係数から求められた荷電体濃度は上式中の $n - p$ に対応させて差し支えない。このようにして得られた PbSe の P-T-x 図を Fig. 6 に示す。Fig. 5 および Fig. 6 中の直線 AB は純 Se の蒸気圧を示し、曲線 ACD は一定の Se 圧下での熱分析を行なつて気相・液相・固相の三相共存点を求めて決定されたものである。また直線 DE は熱力学的計算によつて求められた (1) 式における平衡係数 K の値と純 Pb の蒸気圧とから定められる純 Pb の蒸気圧に対応する Se 圧を表わす⁽¹⁾。直線 FG は前述せる $p-n$ 変換の i 境界であり、この直線 FG と直線 AB と三相共存線とに囲まれた領域が熱処理によつて PbSe が Se 過剰の p 型となる領域であり、直線 FG と直線 DE と三相共存線とによつて囲まれた領域が熱処理によつて PbSe が Pb 過剰の n 型となる領域である。さらに図中の鎖線 P_{min} は (2) 式に示した石英管中の Pb の蒸気圧と Se の蒸

(9) F.A. Kröger and H.J. Vink: *Solid State Physics*, ed. by F. Seitz et al. Vol. 3, p.307 (Academic Press, Inc. New York, 1956).

(10) M. S. Seltzer and J. B. Wagner, Jr.: *J. Phys. Chem. Solids*, **24**(1963), 1525.

気圧の和が最小になる場合に対応する Se 圧を表わす。図より PbSe の融体を如何に精密に制御してもそれだけでは

Pb および Se 飽和の PbSe を作り、それらの荷電体濃度を測定しているが、その結果を Se 原子%に変換したのもの

Fig. 6 P-T-x diagram for PbSe.

化学量論的組成からの偏差の小さな結晶を得ることが困難であり、低温で焼鈍するほどその偏差を小さくすることができ、またその精度の高いことが知られる。したがって化学量論的組成からの偏差の小さい均一な組成の結晶を得ようとする場合には前にも言及したように、平衡到達速度の大きい高温でできるだけ偏差を小さくしておき、しかる後 i 境界に沿って徐冷し低温に達してから所期の等組成線に移る方法が最も有効であることが知られる。

4. PbSe の 組 成 安 定 領 域

荷電体濃度の Se 圧依存性から、つぎのようにして PbSe の組成安定領域についての知見が得られる。すなわち Fig. 4 に示す正孔濃度と Se 圧との関係を表わす直線部分を Se 圧の高い側に外そうして Fig. 5 における直線 AB との交点における正孔濃度を読みとる。一方電子濃度の方は荷電体濃度の Se 圧依存性の非対称性のゆえと Se 圧の低い部分での測定結果の不足から実験的に定めることができないので、荷電体濃度の Se 圧依存性が一応対称的であると仮定して p - n 変換に対応する Se 圧のところで正孔濃度の変化を示す曲線を左に折り返し、これが Fig. 5 における直線 DE と交わるところでの荷電体濃度から求める。これらを原子% Se の単位に変換すると化合物 PbSe が過剰の Se および過剰の Pb を含む限界の組成を Se の原子%で表わすことができる。これを温度の関数として図示すると Fig. 7 のごとくなる。

Brebrick ら⁽¹¹⁾が PbSe 結晶を 30 at % および 55 at % Se の Pb-Se 合金と同一温度に保持して、気相を通じて

Fig. 7 Stable range of PbSe.

Fig. 7 に同時に示されている。低温領域での両者の一致はあまり良くないが、Se 過剰側では彼らも言及しているように組成限界としては彼らの結果は低過ぎるようである。

5. PbSe の Schottky 定 数

Fig. 5 からつぎのようにして、Schottky 定数 K_s 、すなわち一定温度における Pb 空孔濃度 $[V_{Pb}^-]$ と Se 空孔濃度 $[V_{Se}^{2+}]$ との積を近似的に求めることができよう。すなわち Fig. 5 における電子および正孔の等濃度線は、 p 型および n 型と符号を異にするが同じ荷電体濃度に対応する線の組について注目すると、いずれも i 境界線とほぼ同一の点で

(11) R.F.Brebrick and E.Gubner: J.Chem. Phys., 36(1962), 170.

交わっていることから、これらの積を近似的にその交点の温度における K_S とすることができる。このようにして

Fig. 8 Schottky constant $K_S = [V_{Pb}^-][V_{Se}^+]$ for PbSe.

求めた K_S の温度依存性は Fig. 8 のように表わされ、図中の直線は次式のごとく表わすことができる。

$$K_S = [V_{Pb}^-][V_{Se}^+] = 10^{43.8} \exp(-1.78/kT)$$

PbS における Schottky 定数は Bloem⁽⁵⁾ によつてつぎのように与えられている。

$$K_S = [V_{Pb}^-][V_S^+] = 10^{48.4} \exp(-1.75/kT)$$

むしろ偶然の一致とさえ思われるが、PbS と PbSe とが非常に類似した化合物であることから見て不自然な結果ではない。

IV. 総 括

化合物半導体に関する研究を行なう上で、化学量論的組成からの偏差の現象は最も基本的かつ重要な問題であるが、このような観点から PbSe について実験を行ない所定の組成を有する PbSe を得るには、結晶成長後に Se の蒸気中で熱処理すればよいことを示し、その際に必要な P-T-x 図を作成した。また PbSe の組成安定領域を示した。

境界に沿つての徐冷という焼鈍方法により、化学量論的組成からの偏差の小さい均質なものを得ることができた。

荷電体濃度の Se 圧依存性から PbSe に含まれる過剰の Pb は Se 空孔をひき起し、この 1 個の Se 空孔が 1 個の自由電子を与え、過剰の Se は Pb 空孔を形成して 1 個の自由正孔を与えることが知られた。

さらに PbSe の Schottky 定数を決定した。