金属間化合物HgTeの電流磁気効果とその解析

籠 谷 登 志 夫*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 8(1985), pp. 583-590

Galvano-Magnetic Effects and Their Analysis of Intermetallic Compound HgTe Single Crystals

Toshio Kagotani*

The Hall coefficient R_H and the magneto-resistance $\Delta\rho/\rho_0$ were measured near 4.2 K on HgTe single crystals annealed at 553-723 K in the Hg vapour of 300 Pa-500 kPa.

R_H and $\Delta\rho/\rho_0$ showed the dependence upon the magnetic field in the range between 0 and 960 kA/m. Analyzing these results by the two carrier model, the carrier concentrations, N_e and N_h , and the carrier mobilities, μ_e and μ_h , were obtained. The subscripts e and h refer to electron and hole, respectively. N_e was in proportion to Hg vapour pressure P_{Hg} , while N_h was in reverse proportion to that in the experimental range of P_{Hg} . μ_e and μ_h had the maximum μ_e^* and μ_h^* at almost the same P_{Hg}^* , respectively. Both varied in proportion to $P_{Hg}^{1/2}$ in the case of $P_{Hg} < P_{Hg}^*$, but to $P_{Hg}^{-1/2}$ in the reverse case. The concentration product $N_e \cdot N_h$ was calculated at different temperatures and found to be constant independent of temperature, even though the crystals were annealed at different temperatures and pressures. The value of $N_e \cdot N_h / T^3$ was plotted against $1/T$, and then thermal energy gap $E_g = -0.32$ meV was obtained from the slope of the curve. The negative value suggested that HgTe behaved as semimetallic.

(Received April 25, 1985)

Keywords: mercury telluride, intermetallic compound, single crystals, mercury vapour annealing, Galvano-magnetic effect, two carrier model, thermal energy gap, semimetal, liquid helium temperature

I. 結 言

前報では⁽¹⁾, 金属間化合物 HgTe の簡便な単結晶作成法を述べ, 雰囲気処理の効果について考察検討を加えて, 雰囲気処理が結晶の電気的性質の向上に十分有効であることを明らかにした. 室温から 77 K までの測定では, ホール係数が温度変化により p-n 変換を示し雰囲気処理の条件によっても p 型あるいは n 型を示した. このような挙動を示す HgTe に対して, 一般の半導体のように単一荷電体近似の $n=1/R_{He}$ の関係式を適用して一義的に n, p の伝導型や荷電体濃度を決定することは幾分問題が残る.

HgTe はバンドギャップが小さく⁽²⁾⁻⁽⁴⁾, 零⁽⁵⁾⁽⁶⁾または負の値⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾の報告もあり, このことは少なくとも電子と正孔が相互に無視し得ない程度に共存することを示唆し,

電気的性質の測定にはこの 2 者の寄与を考慮した取扱いが要求される.

Fisher と MacDonald⁽¹⁰⁾は HgTe のように, バンドギャップが小さく (0.1 eV) n, p 両型伝導を示す InSb に於いて電気的性質の磁場依存性を測定して電子と正孔の 2-バンドモデルで解析を試みているが, HgTe でもこのような研究は幾つか報告されている. Stradling⁽¹¹⁾は 2-バンドモデルを基にした簡単な近似モデルで, Harman らは 2⁽¹²⁾または 3-バンドモデル⁽¹³⁾で解析を行ったが, ホール係数と磁気抵抗の結果を同時に満足させるには至っていない. その他, 西沢と須藤⁽¹⁴⁾がホール係数測定だけに基づいて 3-バンドモデルで解析した例もある. 以上のように電流磁気効果の測定や解析が 2, 3 報告されているが, 結果的には現在までいずれも明解な結論を導き得ていない. この

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

ような研究状況の下で、本報では単結晶を Hg 雰囲気処理した試料について 2.1~9.2 K の数種の温度領域で電流磁気効果を測定した。この結果を 2-バンドモデルで解析して電子および正孔の濃度や移動度を求めて、これら諸特性値と処理温度や処理 Hg 圧との関係を調べ、所期の性質を結晶にもたらすような雰囲気処理条件を追求した。

II. 実験方法

試料としての単結晶の作成は前報⁽¹⁾に詳述した Bridgman 法(降下速度 $0.83 \mu\text{m/s} \approx 3 \text{ mm/h}$)で行った。この方法では特に Hg と Te を混合溶融した時の Hg の蒸気圧対策として、石英の試料容器を 2 重封管にして両管の間に少量の Hg を挿入した。これは Hg の高い蒸気圧を逆に利用して試料管の内外の圧力差を石英管の耐圧強度(肉厚 1 mm で約 20 MPa=20 気圧)以下に抑制して管の破裂を避けるためである。得られた単結晶は安全剃刀の刃で劈開され、処理温度 523~673 K, Hg 圧 0.13~270 kPa の下で雰囲気処理された。処理試料は $1 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 程度の角柱状に整形加工された。この試料には電流端子、ホール電圧、抵抗の各測定端子線 6 本の Pt 線($\phi=50 \mu\text{m}$)がコンデンサー放電により溶着され、Cu 製の試料ケースに格納され、クライオスタット中に設置された。4.2 K 以下での測定装置は Fig. 1 に示す。この場合の試料ケースは底部が開放されており、試料は液体 He に浸漬されている。4.2 K 以下の低温は、真空ポンプで排気して液体 He の強制気化を行い、その吸収潜熱を利用して得られ、最低

1.8 K に達した。温度は Ge 抵抗温度計と Cu-コンスタンタン熱電対を併用して測定された。

4.2 K 以上では上述の場合と基本的に同じであるが、試料ケースがやや異なり、厚さ 1 mm の Cu 管製で試料の装着の度毎にウッドメタルで密封され、気体による熱伝導をできるだけ抑制するために $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下の高真空にされた。試料温度は内蔵された加熱器に微小電流を断続的に通じて液体 He 温度 4.2 K から徐々に昇温されて目標温度に調節された。

電流磁気効果の測定は試料電流を 10 mA の一定とし、印加磁場 0~960 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ の範囲で行われた。測定値はすべて電位差として digital voltmeter (タケダ理研製)で $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ V}$ の単位まで測定された。

III. 実験結果および考察

1. 電流磁気効果の測定結果

ホール係数は電流磁気効果の一種であるホール電圧に伴う係数で、多くの半導体では磁場に依存せず一定である。しかし HgTe についてはホール係数の磁場変化の実験報告^{(4) (13) (15) (16)}があり、本実験でも予備的に幾つか磁場を変えて測定してホール係数の値に微妙な差を観察しており、電気抵抗も無磁場の値に比べて 0.1~1% 程大きく、磁場の強弱により異なった値が得られていた。この差異は試料の形状、接点の不備、測定誤差等に起因するとは解釈し得えず、印加磁場の変化によりホール係数や電気抵抗が変動するものと考えられた。

Fig. 2 にホール係数の磁場依存性を示す。n 型試料と目される試料 KH 9 のホール係数 R_H は、低磁場で略一定の

Fig. 1 Schematic view of apparatus for the measurement of Galvano-magnetic effects in HgTe at low temperature near 4.2 K.

Fig. 2 Hall coefficient R_H at 4.2 K of HgTe annealed at 673 K under various Hg partial pressures, as a function of the magnetic field.

負の値を示し磁場増大と共に絶対値 $|R_H|$ の値が減少の傾向を示した。また試料 KH 15 では磁場増大により急激に $|R_H|$ の値が減少し、さらに磁場を増大させるとホール係数は符号を負から正に転じた。図示されていないが、低磁場でのホール係数の値が正の試料では、磁場増大にも変化せず符号も正のままである。それ故、後述の電流磁気効果の解析は低磁場でホール係数が負の試料に限って行れた。処理 Hg 圧の差に注目して言及すると、例えば試料 KH 10 のように低 Hg 圧で処理された試料では、 R_H は低磁場で負のほぼ一定の値を示しても磁場 H の増大と共に絶対値 $|R_H|$ は次第に減少し、 $160 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上になるとさらに減少の度を増し、 $560 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上では $1/100$ 以下になり、 $640 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ではホール係数は負から正に転換して、その後 R_H の値は急激に増加している。中間の Hg 圧で処理された試料 KH 9 では磁場 H が小さい間は $|R_H|$ はほぼ一定であるが、磁場増大と共に漸減し $400 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上になると急激に減少しつつ、 $800 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上では $1/10$ 以下の値を示し、その磁場増大と共にさらに減少した。KH 3 のように比較的大きい Hg 圧で処理された試料では $|R_H|$ は磁場 H と共に僅かに減少の傾向を示すが、 $960 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ までの測定範囲では少し減少するに過ぎない。しかし、さらに印加磁場を増大していくと $|R_H|$ はいずれも急激に減少し、その符号も負から正に変化することも予想される。

Fig. 3 は Fig. 2 に示した試料の磁気抵抗効果を磁場 $H=0$ の時の抵抗 ρ_0 に対する増加の割合 $\Delta\rho/\rho_0 = (\rho - \rho_0)/\rho_0$

Fig. 3 Magneto-resistance $\Delta\rho/\rho_0$ at 4.2 K of HgTe annealed at 673 K under various Hg partial pressures, as a function of magnetic field.

ρ_0 の磁場依存性を示す。低磁場では H^2 則に従って増大し磁場増大と共に $\Delta\rho/\rho_0 \propto H^2$ の関係から偏って、その増大の傾向が小さくなることが知られる。図では処理 Hg 圧の高い方の試料では、 $\Delta\rho/\rho_0$ の値は H^2 則に従って増大する傾向が高磁場まで継続し、低 Hg 圧で処理された試料では、より低い磁場で H^2 則から偏り始め、磁場依存性が小さくなるのが見られる。高磁場での $\Delta\rho/\rho_0$ は高い Hg 圧で処理した場合の値よりも小さな値を示すことがわかる。以上のようなことは 553~673 K で処理された他の試料でも、ほぼ同様の傾向が観察された。

2. 電流磁気効果の解析

次に本実験での解析法を述べる。実験結果からも明らかに、本実験では少なくとも電子と正孔の 2 種の荷電体の存在を考慮する必要がある。横磁場下における電子の挙動を説明するために、相互作用のない 2 種の荷電体として電子と正孔を想定し、Chambers のモデル⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾を参考に解析を行った。まず、2 種の荷電体を含む伝導体としての HgTe に対して電流磁気効果のホール係数と電気抵抗を取上げて考察する。

電子と正孔の挙動は磁場 H 中で相互に独立で、各々に起因するホール係数を R_e, R_h 、電気伝導度を σ_e, σ_h とすると、系全体の電気伝導度 σ とホール係数 R は

$$\sigma = \frac{(\sigma_e + \sigma_h)^2 + H^2 \sigma_e^2 \sigma_h^2 (R_e + R_h)^2}{\sigma_e + \sigma_h + H^2 \sigma_e \sigma_h (\sigma_e R_e^2 + \sigma_h R_h^2)} \quad (1)$$

$$R = \frac{\sigma_e^2 R_e + \sigma_h^2 R_h + H^2 \sigma_e^2 \sigma_h^2 R_e R_h (R_e + R_h)}{(\sigma_e + \sigma_h)^2 + H^2 \sigma_e^2 \sigma_h^2 (R_e + R_h)^2} \quad (2)$$

と表現される。ここで電子と正孔に関して各々、易動度 μ_e, μ_h 、濃度 N_e, N_h 、ホール係数 $R_e = 1/N_e e, R_h = -1/N_h e$ 、電気伝導度 $\sigma_e = -N_e e \mu_e, \sigma_h = -N_h e \mu_h$ とし、 μ_e, μ_h は磁場 H とエネルギーに依存しないものとする。

今、 $\mu_h/\mu_e = \alpha, N_h/N_e = \beta$ とおき、電気抵抗は $\rho = 1/\sigma$ で、磁場 $H=0$ の時の ρ を ρ_0 とし $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ とすれば、式(1),(2)は

$$\Delta\rho/\rho_0 = \frac{\alpha\beta(1+\alpha)^2(\mu_e H)^2}{(1+\alpha\beta)^2 + (1-\beta)^2\alpha^2(\mu_e H)^2} \quad (3)$$

$$R = R_0 \cdot \frac{1 - \alpha^2\beta + (1-\beta)\alpha^2(\mu_e H)^2}{(1+\alpha\beta)^2 + (1-\beta)^2\alpha^2(\mu_e H)^2} \quad (4)$$

と表わされる。式(4)で $R=0$ の時は次式が成立する。

$$1 - \alpha^2\beta + (1-\beta)\alpha^2(\mu_e H)^2 = 0 \quad (5)$$

この $R=0$ の時の磁場 H を H_c とし、 $\mu_e H_c = X_c$ とおけば、式(5)から

$$\beta = \frac{1 + \alpha^2 X_c^2}{\alpha^2 (1 + X_c^2)} \quad (6)$$

となる。 $r = \Delta\rho/\rho_0, \mu_e H = X$ とおくと、式(3)と(4)から

$$\frac{r}{R} = \frac{1}{R_0} \cdot \frac{\alpha\beta(1+\alpha)^2 X^2}{1 - \alpha^2\beta + (1-\beta)\alpha^2 X^2} \quad (7)$$

の関係が導かれる。式(6),(7)から β を消去すると、 α の 4 次方程式が得られて次式のように表現できる。

$$A_{1j}\alpha^4 + A_{2j}\alpha^3 + A_{3j}\alpha^2 + A_{4j}\alpha + A_{5j} = 0 \quad (8)$$

ここで α の各次の係数 A_{ij} は

$$A_{ij} = F_{ij}(H_j, R_j, r_j, H_c, R_e, X_c) \quad (9)$$

と書ける。係数 A_{ij} は式(9)のように、見かけ上6変数の関数であるが、 H_c , R_e , X_c はホール係数 R の磁場依存性の実測値、あるいはそれとの対比によって決定される。以下にこの H_c , R_e , X_c の定め方を述べる。

まず、 H_c は測定された R の磁場依存性に於ける R の符号の反転位置で、実験的に決定される。次に式(4)は $H \rightarrow 0$ の時、

$$R = R_e \cdot \frac{1 - \alpha^2 \beta}{(1 + \alpha \beta)^2} \quad (10)$$

と表わされる。 α は普通用いられる易動度比 $b = \mu_e / \mu_h$ の逆数であり、 b の報告されている値は $70^{(19)} \sim 300^{(11)}$ とかなり大きな変動が見られるが、これらの値を参考に α の値を見積もると、 $3/1000 \sim 14/1000$ と小さく、式(10)の $(1 - \alpha^2 \beta) / (1 + \alpha \beta)^2$ は差当り 1 と近似できる。実験的には後にこの項だけ補正される。実験結果の磁場依存性から、磁場 H が小さい時 R は H に殆んど依存しない。そこで R_e の値として最小測定磁場に於ける R の値で近似することができる。 $R_e = R$ とし、 $N_e = 1/R_e$ の関係式から電子濃度 N_e を評価する。

次に、 $R/R_e = R'$ とおくと、 $\mu_e H = X$ であるから式(3)、(4)は次式のように書ける。

$$r = \Delta \rho / \rho_0 = \frac{\alpha \beta (1 + \alpha)^2 X^2}{(1 + \alpha \beta)^2 + (1 - \beta)^2 \alpha^2 X^2} \quad (11)$$

$$R' = \frac{1 - \alpha^2 \beta + (1 - \beta) \alpha^2 X^2}{(1 + \alpha \beta)^2 + (1 - \beta)^2 \alpha^2 X^2} \quad (12)$$

α と β はエネルギーや磁場 H に依存せず一定と見なすと、 $r = \Delta \rho / \rho_0$ や R' は X のみの関数となる。

そこで、式(11)と(12)で α と β に適当な値を設定して X の値に対する R' と r の値が計算される。その計算例を Fig. 4(a), (b) に示す。この図は $\alpha = 0.005$, $\beta = 1, 3, 5, 10, 20$ の時の曲線を列挙して描いたもので、実際には既知の諸特性値から推定される可能な値を α, β に設定した。 α よりも β の変化による曲線の変動の方が大きいので、 α の値を設定した後、 β の値を変化させた。

R' の値は X が小さい間は 1 に近く、 X にほとんど依存しないが、 X の増加と共に R' は漸減して、さらに X が増大すると急激に減少し符号反転させた後、急上昇して X に殆んど依存しない一定値に近づく。 r の曲線については、 X の小さい時 r は X^2 に比例して変化し、 X の増加と共に X^2 則から偏ってその依存性が小さくなる傾向がうかがえる。実測値の R vs H および $\Delta \rho / \rho_0$ vs H の曲線を R' vs X および $\Delta \rho / \rho_0$ vs X の曲線と同じ単位の数値で描き、 $R(H)$ と $R'(X)$, $\Delta \rho / \rho_0(H)$ と $\Delta \rho / \rho_0(X)$ が対比される。まず、横軸は R の符号反転位置の磁場 H と R' の変換位置とを一致させ、縦軸は R と R' が一定と見做せる小さな値の H と X の領域を(理論上は $H=0, X=0$)一致

Fig. 4 (a) Calculated ratio R/R_e of total Hall coefficient R to the Hall coefficient R_e originated from electron, as a function of the product $X = \mu_e H$ for $\alpha = \mu_h / \mu_e = 0.005$ with $\beta = N_h / N_e$ as a parameter.

(b) Calculated magneto-resistance $\Delta \rho / \rho_0$ as a function of the product $X = \mu_e H$ for $\alpha = \mu_h / \mu_e = 0.005$ with $\beta = N_h / N_e$ as a parameter.

させ重ね合わせる。次にこれらの曲線が低磁場 H から符号反転磁場 H_c までの経路、さらに反転後の経路も重ね合わせることができることを確める。しかし、この R と R' の曲線の重ね合わせがすべての試料の曲線の経路で満足されとは限らない。そのため、 α と β を図形の比較だけでは正確に決定することは望めない。それで、略満足すべき図形の対応、重ね合わせを得た上で R と R' の符号反転位置を一致させることにより、測定された反転位置 H_c から X_c の値も定められる。

以上のように H_c , R_e , X_c は決定されたので、式(9)の係数 A_{ij} は1組の実測値(H_j, R_j, r_j)の関数として $A_{ij} = G_{ij}(H_j, R_j, r_j)$ と表現される。この3変数の組の値は測定毎に得られるので A_{ij} はすべて決定され、式(8)は一義的に定まり、根 α を解くことができる。一つの試料で測定された(H_j, R_j, r_j)の組は30~60あり、得られた α がすべての組で一致するとは限らない。それで α の H による変動を調べたが、その変動幅は最大10%以下におさまるこ

とが確められたので、試料毎に平均値を求めることにした。標準偏差 σ_s は $\sigma_s \leq 0.05$ であった。

μ_e は $\mu_e H_c = X_c$ の関係から決定されるので、 α が定まれば $\alpha = \mu_h / \mu_e$ から μ_h が定まる。また、 α と X_c を式(6)に代入すれば β が決定される。 $R_e = 1/N_e e$ から N_e が求められるので、 $\beta = N_h / N_e$ が定まれば直ちに N_h が得られる。以下、この手順で一つの試料について測定された印加磁場 H_j 、ホール係数 R_j 、磁気抵抗 r_j の3変数毎に N_e 、 N_h 、 μ_e 、 μ_h が定まることになる。

ここで、 α の4次方程式について言及すると、数学的には4根が得られるはずであるが、 $\alpha = \mu_h / \mu_e = 1/b$ であって、電子と正孔の易動度比の逆数であり、HgTe では $0 < \alpha < 0.1$ という関係が成立することが知られているので、4根の内の1根だけがこの条件を満足し、 α が一義的に決定される。

3. 電気的性質の処理 Hg 圧依存性

前述のように、HgTe の極低温の電流磁気効果は単一荷電体モデル近似では解釈できず、電子と正孔の2種の荷電体を導入したモデルによって解析し、共存する電子と正孔の濃度と易動度を決定することができた。以下にその解析結果を個々の試料の雰囲気処理条件と関連させて考察検討する。

電流磁気効果は 2.1~9.2 K の温度範囲で測定されたが、4.2 K での測定が種々の処理温度や処理 Hg 圧で最も多く行われたので、主に 4.2 K の結果について論及する。

Fig.5 は 4.2 K での結果から得た電子濃度 N_e と Hg 圧 P_{Hg} との関係を調べたものである。各処理温度毎に N_e と P_{Hg} との关系到注目すれば、どの処理温度の場合でも近似的に $N_e \propto P_{Hg}^n$ で表わされ、 $n = 1.05 \sim 0.95$ であり、 N_e は略 P_{Hg} に比例して変化していることが知られる。図に示された中で最も高温の 673 K で処理された試料の N_e は同じ P_{Hg} に対して最も小さく、 10^{20} m^{-3} の桁のものが得られている。処理温度が低くなるにつれて同じ処理 Hg 圧で電子濃度が大きくなっている。

Fig.5 Dependence of electron concentration N_e on annealing partial pressure of Hg.

Fig.6 Dependence of hole concentration N_h on annealing partial pressure of Hg.

Fig.6 は Fig.5 に示した試料の正孔濃度 N_h の処理 Hg 圧依存性を示したものである。正孔濃度は電子濃度とは全く逆の傾向を示す。同じ P_{Hg} に対して正孔濃度は高温で処理した方が高く、 N_h は処理温度の低下と共に減少している。また同じ処理温度の試料については P_{Hg} の増大と共に N_h は P_{Hg} に逆比例して減少しており、 $N_h \propto P_{Hg}^{-n'}$ で近似され $n' = 0.95 \sim 1.0$ である。

Fig.5 と 6 を一組の結果として観察すると、 N_e は $10^{21} \sim 10^{23} \text{ m}^{-3}$ 、 N_h は $5 \times 10^{23} \sim 5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ に渡っており、この処理条件で雰囲気処理された試料では、正孔濃度が電子濃度よりも大きいものが多い。これらの試料の電流磁気効果の測定では、低磁場でホール係数は負の値を示すが、これは電子易動度 μ_e が正孔易動度 μ_h より1桁以上大きいことによる。この N_e や N_h の処理 Hg 圧依存性は、2.1 K、7.1 K、9.2 K でも観察された。どの温度に於いても $N_e \propto P_{Hg}^n$ 、 $N_h \propto P_{Hg}^{-n'}$ の関係が成立し、 $n \approx 0.9 \sim 1.05$ 、 $n' \approx 0.9 \sim 1.0$ の範囲にあることが知られる。

そこで、この電子濃度 N_e と正孔濃度 N_h の相関関係を各測定温度について詳細に調べることにする。各試料毎に得られた一組の N_e と N_h を対数軸にプロットしたのが Fig.7 である。図は 4.2 K での結果で、すべての試料の N_e と N_h は処理温度や処理 Hg 圧とは無関係に略一直線上に集中していることが知られる。図上の諸点は、左上から右下へ直線的に略 45° の傾きをもって分布し、一般の半導体で観察される $N_e \cdot N_h = C(T)$ (const.) (T : 温度) の関係が実現していることを示す。図上の $\log N_e$ と $\log N_h$ で表示されたこれら諸点を満足する直線の実験式として、 $\log N_h = A \log N_e + B$ (A, B は定数) を想定して、この式を定める。すなわち、各 (N_e, N_h) の組のデータを代入して最小二乗法によって実験式を求めた結果、 N_e と N_h の濃度積 $N_e \cdot N_h^{1.03} = 4.05 \times 10^{44} (\text{m}^{-6})$ という関係式が得られた。このことから、 $N_e \cdot N_h = C(\text{const.})$ なる量を導入して C の値を各 (N_e, N_h) の組から計算して平均値を求めると、 $N_e \cdot N_h = 4.03 \times 10^{44} (\text{m}^{-6})$ が得られ、標準偏差 $\sigma_s = 1.26 \times 10^{43}$ であった。この $N_e \cdot N_h = 4.03 \times 10^{44}$ という関係は、

同じ温度で測定された試料についての電流磁気効果の解析に有力な関係式として利用され、電気的性質の決定が簡明に行われる。また、 $N_e \cdot N_h = C$ という関係は一般の半導体に於ける intrinsic な濃度 n_i について、 $n_i^2 = N_e \cdot N_h = AT^3 \exp(-E_g/kT)$ (A は定数、 E_g はバンドギャップ、 k はボルツマン定数) の関係を想起させ、他の温度の結果をも含めて考察を深めることが期待される。

次に、易動度の処理 Hg 圧による変化を見ることにしよ

Fig.7 Relation between electron concentration N_e and hole concentration N_h measured at 4.2 K.

Fig.8 Dependence of electron mobility μ_e on annealing partial pressure of Hg.

Fig.9 Dependence of hole mobility μ_h on annealing partial pressure of Hg.

う。Fig.8 は Fig.5 と 6 に示された試料の 4.2 K に於ける電子易動度 μ_e の処理依存性を示す。易動度の値としては、処理温度が高い方が μ_e の高い試料が得られ、 $45 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ にも達している。本実験で示した試料は、いずれも μ_e の最大値 μ_e^* を与える Hg 圧 P_{Hg}^* を境に、 $\mu_e \propto P_{Hg}^{1/m}$ ($P_{Hg} < P_{Hg}^*$) と $\mu_e \propto P_{Hg}^{-1/m'}$ ($P_{Hg} > P_{Hg}^*$) の領域があり、 m, m' は 2 に近い値を占める。処理温度毎に見ると、最大電子易動度 μ_e^* を与える P_{Hg}^* は処理温度の低下と共に低 P_{Hg} 側に移動していることが知られる。

Fig.9 は Fig.8 に示した試料の正孔濃度 μ_h の P_{Hg} 依存性を示す。 μ_e の場合と同様な傾向が見られるが、 μ_e と μ_h の P_{Hg} 依存性では、それぞれ最大値 μ_e^* , μ_h^* を与える処理 Hg 圧は実験的には殆んど区別されないので、 μ_e^* , μ_h^* に対する処理 Hg 圧は P_{Hg}^* で代表させると、 $P_{Hg} > P_{Hg}^*$ で $\mu_h \propto P_{Hg}^{-1/2}$, $P_{Hg} < P_{Hg}^*$ で $\mu_h \propto P_{Hg}^{1/2}$ が観察された。

4. 電子濃度 N_e と正孔濃度 N_h の濃度積 $N_e \cdot N_h$

次に前項で得られた電子濃度 N_e と正孔濃度 N_h の相関関係、 $N_e \cdot N_h = C(T)$ (const.) について検討する。

Table 1 にこれまでに得られた 4.2 K での N_e と N_h の結果を本実験の結果と併せて示す。この表で、Stradling は 2 種⁽¹¹⁾、Harman は 3 種⁽¹³⁾ の荷電体を仮定したモデルから得たものである。Harman の 3-バンドモデルでは 2 種の電子が報告されているが、その一方は他方に比べて易動度が $1/10$ と小さく、その濃度も $1/10$ 以下である。それで Harman の結果は、この両者の総量を電子濃度として記載した。同一試料の N_e と N_h が示された報告はこの表の参考データ以外に見当らず、極めて少ない。Stradling は 1 個、Harman は 3 個のデータしか報告しておらず、試料の熱処理条件についても言及していない。Harman のデータを検討すると 3 個とも相違しており、これらからは、 $N_e \cdot N_h = \text{const.}$ の関係は得られない。この表で本実験も含めて 3 者の結果に共通していることは、 $N_e \cdot N_h = C$ の値が 10^{44} の桁を示していることであり、Harman の 3 個の値の相乗平均も 10^{44} の桁で、 10^{44} の桁が正しい数値を代表していると推定しても差支えないと思われる。4.2 K 以外では西沢らの 77 K での結果⁽¹⁴⁾があり、 $N_e = 5 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$, $N_h = 3.7 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, $N_e \cdot N_h = 1.9 \times 10^{46} (\text{m}^{-6})$ となる。

Table 1 Comparison of the product $N_e \cdot N_h$ of the present work with others (ref. (11) and (13)).

Worker	$N_e (\text{m}^{-3})$	$N_h (\text{m}^{-3})$	$N_e \cdot N_h (\text{m}^{-6})$
Stradling (ref. (11))	2.2×10^{21}	5.5×10^{22}	1.2×10^{44}
Harman (ref. (13))	9.1×10^{21} 4.5×10^{21} 1.2×10^{22}	6.2×10^{20} 6.4×10^{22} 2.5×10^{24}	5.7×10^{42} 2.9×10^{44} 2.8×10^{46}
Present	1.25×10^{21}	3.2×10^{23}	4.0×10^{44}
	mean of about 50 samples		

Table 2 The product $N_e \cdot N_h$ and $N_e \cdot N_h / T^3$ at various measurement temperature T .

Temperature (K)	$N_e \cdot N_h = C(T)$	$N_e \cdot N_h / T^3$
2.1	1.23×10^{44}	1.43×10^{43}
4.2	4.03×10^{44}	5.43×10^{42}
7.1	1.36×10^{45}	3.79×10^{42}
9.2	2.62×10^{45}	3.37×10^{42}
55	4.04×10^{47}	2.41×10^{42}

次に $N_e \cdot N_h = C(T)$ の温度依存性について考察する。この濃度積 $N_e \cdot N_h$ と $N_e \cdot N_h / T^3$ を測定温度毎に示したものが Table 2 である。半導体に於ける自由電子モデルを用いた Fermi-Dirac 統計によると、伝導バンドにある電子の数 N_e は

$$N_e = AT^{3/2} \exp\{-(E_C - E_F)/kT\} \quad (A \text{ は定数})$$

価電子バンドにある正孔の数 N_h は

$$N_h = BT^{3/2} \exp\{-(E_F - E_V)/kT\} \quad (B \text{ は定数})$$

で表わされる。 E_C , E_V はそれぞれ伝導バンド端、価電子バンド端のエネルギー単位で、 E_F はフェルミ単位である。ここで、 $E_C - E_V = E_g$ (バンドギャップ) とおき、積 $N_e \cdot N_h$ を求めると $N_e \cdot N_h = C'T^3 \exp(-E_g/kT)$ (C' は定数) が得られる。そこで、HgTe に対してこの式が適用できるものとして、実験的に得た $N_e \cdot N_h / T^3$ を T の関数としてプロットしたのが Fig. 10 である。図から 10 K 以下では略直線的に変化しており、この温度以上ではやや傾きが小さくなっている。10 K 以下の温度域を直線で近似すると、この勾配は $-E_g/k$ に相当する。そこで、この傾きからバンドギャップ E_g が $-5.1 \times 10^{-23} \text{ J}$ と計算される。この数値のもつ意義は E_g が負の値を示すことであり、 $E_g < 0$ であるから $E_C < E_V$ となって価電子バンドの上端 E_V が伝導バンド下端 E_C より上位にあること、すなわちこのバンドは重なっていることを意味する。この点だけを考慮すれば、この重なりは HgTe が金属的であるといえる。また、HgTe は極低温でも $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ の桁の電気伝導度を示し、温度上昇と共にその値を増大する。この電気伝導度の温度変化を考えれば金属的ではなく半導性を有することを意味する。

Fig. 10 Variation of $N_e \cdot N_h / T^3$ plotted against measurement temperature T .

従って、上述のことを考慮すれば半金属の性質を示唆するものといえる。

この物質のバンドギャップについては 1960 年頃までは、電気的性質の温度依存性から、0.02 eV を中心に 0.01 ~ 0.07 eV⁽²⁾⁻⁽⁴⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾ の値が幾つか報告されている。1960 年代後半になると光学的性質や Interband magneto-reflection の測定⁽²²⁾、k-p 理論⁽²³⁾ の適用等によって、バンドギャップ $E_g = \Gamma_6 - \Gamma_8$ が計算され、 E_g の値は -0.283 eV ⁽²²⁾、 -0.29 eV ⁽²⁴⁾、 -0.14 eV ⁽²⁵⁾ 等々多くの値が報告されている。しかし、これらの E_g の値は $E_g = \Gamma_6 - \Gamma_8$ としての値であり、価電子バンドと伝導バンドの重なりを意味するものではなく、HgTe がバンド反転半導体と称される所以を示すものである。実際、伝導バンドと価電子バンド間のギャップはかなり狭小か⁽²⁾⁻⁽⁴⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、あるいは重なり⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ も報告されているが、その重なりも 2, 3 の報告では 1 meV 以下⁽⁸⁾⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾ の値もある。

本実験で得たバンドギャップは $-5.1 \times 10^{-23} \text{ J}$ (-0.32 meV) であり、微小ながら負で、重なりとしては極めて小さい値といえることができる。

IV. 結 論

雰囲気処理された HgTe の電流磁気効果を極低温で測定し、2 荷電体モデルで解析した。主な結果は次の通りである。

(1) 電流磁気効果の解析法として、本実験では実測値と、電子、正孔の 2 荷電体モデルに基づく理論値との対比による計算法を試みた。この方法により電流磁気効果のホール係数と磁気抵抗の実測値を同時に満足しつつ、共存する電子と正孔の濃度や易動度を算定することができた。

(2) 本実験の雰囲気処理の範囲では、荷電体濃度は処理 Hg 圧に依存して、電子濃度 N_e は $N_e \propto P_{\text{Hg}}$ 、正孔濃度 N_h は $N_h \propto P_{\text{Hg}}^{-1}$ に従って変化する。

(3) 易動度 μ_e , μ_h は極大値を示す処理 Hg 圧 P_{Hg} を境に、 $P_{\text{Hg}} < P_{\text{Hg}}^{\text{opt}}$ では $\mu_e \propto P_{\text{Hg}}^{1/2}$, $\mu_h \propto P_{\text{Hg}}^{1/2}$, $P_{\text{Hg}} > P_{\text{Hg}}^{\text{opt}}$ では $\mu_e \propto P_{\text{Hg}}^{-1/2}$, $\mu_h \propto P_{\text{Hg}}^{-1/2}$ の依存性を示す。4.2 K で μ_e は $45 \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ に達した。

(4) 濃度積 $N_e \cdot N_h = C(T)$ (const.) の関係が成立し、4.2 K で intrinsic 濃度 $n_i = \sqrt{N_e \cdot N_h} = 1.4 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ が得られた。

(5) 濃度積 $N_e \cdot N_h$ の温度依存性から、エネルギーバンドギャップ $E_g = -5.1 \times 10^{-23} \text{ J}$ (-0.32 meV) が得られた。この負の値を示すという金属的性質と電気伝導度の半導体的挙動から、HgTe は半金属であることが示唆された。

終りに、東北大学名誉教授、井垣謙三先生に本研究全般に渡り懇切丁寧な御指導と叱咤激励を賜ったことを深く感謝致します。

文 献

- (1) 籠谷登志夫：日本金属学会誌，49(1985)，243。

- (2) T.C.Harman, M.J.Logan and H.L.Goering : J. Phys. Chem. Solids, **7**(1958), 228.
- (3) J.Black, S.M.Ku and H.T.Minden : J.Electrochem., **105**(1958), 723.
- (4) R.O.Carlson : Phys. Rev., **111**(1958), 476.
- (5) S.Porowski and T.Zakrzewski : Phys. Status Solidi, **11**(1965), K39.
- (6) J.G.Broerman : *Proc. 11-th Int. Conf. Phys. Semiconductors*, Polish Scie Pub., Warsaw, (1972), 917.
- (7) R.R.Galazka : Phys. Lett., **32A**(1970), 101.
- (8) V.V.Sologub, V.I.Ivanov-Omskii, V.M.Muzhdaba and S.S.Shalyt : Soviet Phys. Solid Stat., **13**(1971), 1452.
- (9) B.A.Lombos, E.Y.M.Lee, A.L.Kipling and R.W.Krawczyński : J.Phys. Chem. Solid., **36**(1975), 1193.
- (10) G.Fisher and D.K.C. MacDonald : Canad. J. Appl. Phys., **36**(1958), 527.
- (11) R.A.Stradling and G.A.Antcliffe : J.Phys. Soc. Jap., **suppl. 21**(1966), 374.
- (12) T.C.Harman : *Phys. and Chem. of II-VI Compounds*, Ed. by M.Aven and J.S.Prener, North-Holland, Amsterdam, (1967), 795.
- (13) T.C.Harman, J.H.Hönig and P.Trent : J.Phys. Chem. Solids, **28**(1967), 1995.
- (14) 西沢潤一, 須藤 健: 日本結晶成長学会誌, **3**(1976), 15.
- (15) W.D.Lawson, S.Nielsen, E.H.Putley and A.S.Young : J.Phys. Chem. Solids, **9**(1959), 325.
- (16) V. I. Ivanov-Omskii, B. T. Kolomiets, A. A. Malikova, V. K. Ogorodnikov and K. P. Smekalova : Phys. Status Solidi, **8**(1965), 613.
- (17) R.G.Chambers: Proc. Roy. Soc., **A238**(1956), 660.
- (18) R. G. Chambers : Proc. Phys. Soc., **A65**(1952), 903.
- (19) H.Rodot : J.Phys. Chem. Solids, **25**(1964), 85.
- (20) N.P.Mokrowskii and A.R.Regel : Zh. Tekn. Fiz., U.S.S.R., **22**(1952), 1281.
- (21) I.M.Tsidilkovskii : Zh. Tekn. Fiz., U.S.S.R., **27**(1957), 1744.
- (22) S.H.Grove, R.N.Brown and C.R.Pidgeon : Phys. Rev., **161**(1967), 779.
- (23) E.O.Kane : *Semiconductors and Semimetals*, vol.1 Ed. by R.F.Willardson and A.C.Beer, Academic Press, New York, (1966), 75.
- (24) W.Giriat : Phys. Rev. Letters, **24A**(1967), 515.
- (25) C.Vérié and E.Decamps : Phys. Status Solidi, **9**(1965), 797.
- (26) R.R.Galazka : Phys. Letters, **32A**(1976), 161.
- (27) H.Overhoff : Phys. Status Solidi, **24**(1971), 221.