

SbSI単結晶の導電現象

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2015-06-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 石川, 賢司, 古屋, 里子, 豊田, 耕一 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00008618

SbSI 単結晶の導電現象

石川賢司・古屋里子・豊田耕一

Electrical Conduction of SbSI Crystals

Kenji ISHIKAWA, Satoko FURUYA and Koichi TOYODA

The behaviors of carriers in photoconducting ferroelectric SbSI crystals are investigated by measuring the thermo-emf, optical absorption and photoconductivity. From the measurements of thermo-emf at paraelectric phase, it is concluded that the carriers in dark conduction are positive holes, and the Fermi energy level is about 0.4 eV above the top of the valence band. The temperature dependence of the energy at peak photocurrent E_p obeys the relation $E_p = E_0 - \beta T$. The value of temperature coefficient β is 0.6×10^{-3} eV/°K above T_0 , and 2.4×10^{-3} eV/°K below T_0 . A model for the electrical conduction in this crystal is proposed.

1. 緒 言

V-VI-VII族間化合物の存在は前世紀末に明らかにされていたが、1960年頃にチャーリッヒのRCA研究所においてこれらの物質の光導電性が予備的に調べられた。¹⁾ それに引き続いてこのうち SbSI が異常な電気光学効果ならびに電気機械効果、すなわちその吸収端が電界により短波長側に大きくずれ、その際圧電ひずみを示すことが見いだされた。²⁾ そして強誘電性が発見³⁾ されるにおよんで、この結晶が強誘電体としても異常な性質を示すことがわかった。従来は誘電的性質と導電的性質とは相容れないものとされてきたが、この物質においては電気的(誘電性)、機械的、光学的、半導体的性質の間に相互作用が存在することが示唆される。

このように SbSI は光導電性を示す数少ない強誘電体の一つであり、またその比抵抗は $10^9 \Omega \text{ cm}$ とかなり小さい。従って強誘電体としての性質とともにその半導体としての性質、すなわちキャリアの伝導の状態を知ることはきわめて興味ある課題といえるが、導電現象に関する系統的な研究はほとんどなされていない。そこでわれわれは結晶内のキャリアの様子を知る第一歩として、光電流と熱起電力を調べたので報告する。

2. 結晶作成

試料のSbSI単結晶は気相成長法によって作成した。原料としては Sb_2S_3 と SbI_3 を用いた。 Sb_2S_3 はおの

おの99.999%のSbとSを化学量論的組成比よりSを幾分過剰にして石英アンブルに真空封入し、炉温600°Cに2日ほど保って得られた Sb_2S_3 を使用した。なおその際使用した炉は2セクション炉で、過剰なSをアンブルの一端に凝結させるよう、アンブルの一端をまず冷却し、つぎに他端(原料封入部分)を冷却した。 SbI_3 は同様に99.999%のSbとIを化学量論的組成比にパイレックスアンブルに真空封入し、まずアンブルの原料封入部分を200°C、他端を100°Cに保ってSbとIをアンブル両端に分離したのち、Sbの部分250°C、Iの部分100°Cに約2日間保ってアンブル中央部にできた SbI_3 を使用した。 $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{SbI}_3 = 3\text{SbSI}$ であるが、 SbI_3 ガスは成長したSbSIの結晶や種結晶を溶かし去るので、 SbI_3 ガスの発生を防ぐために Sb_2S_3 と SbI_3 の混合の割合は Sb_2S_3 を過剰としそのモル比はおよそ5:1とした。

これらの原料をパイレックスアンブルに真空封入する。封入の際、結晶成長の核としてアンブルの上端にSbSIの種結晶を入れたガラスの細管を取り付けた。真空度は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mmHg程度である。SbSIの作成に使用した電気炉は透明石英管とパイレックス管を用いた透明炉⁴⁾ である。この炉は熱容量が小さく、外気温の影響を受けやすい欠点をもつが、透明材料を用いることにより結晶成長の様子を観測できることは大きな利点である。炉の設定温度はアンブルの下部(原料部分)を約395°C、上部(結晶成長部分)を345°Cとした。なおSbSIの融点は約390°Cである。成長中アンブルの上部はSCR温度コントローラを用いて制

御したので、温度変動はほとんど認められなかったが下部はスライダックを手動することにより制御したので±5°C程度の変動はまぬがれなかった。炉の温度分布を Fig. 1 に示す。結晶は温度設定後間もなく、多くの場合種結晶より発生し、その後太さ、長さとも成長をみせるが、順調な成長期間は3日くらいでそれ以後の成長はほとんど認められなかった。

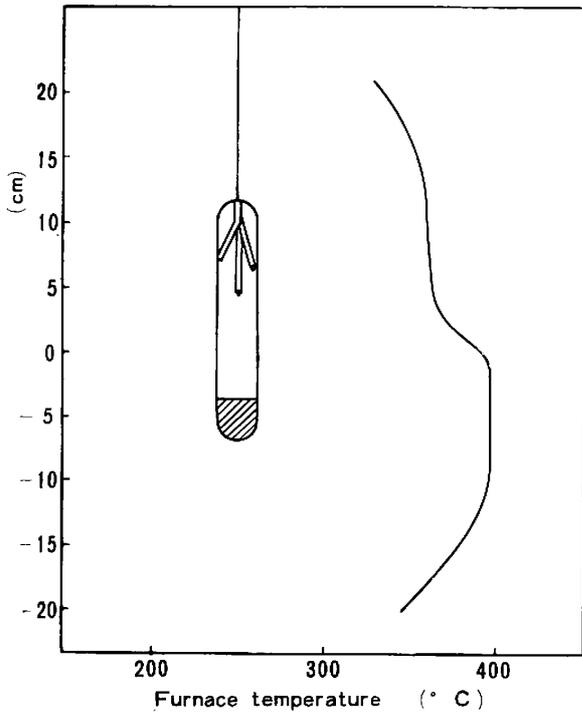


Fig. 1. Temperature distribution in the furnace used for growing single crystals.

できあがった単結晶は通常 *c* 軸方向に長く、断面が六角形の針状結晶であるが、ごくまれに厚さ 0.1 mm くらいの板状結晶も得られた。どのようなとき板状結晶が生じるかは不明である。結晶の反射光は金属光沢であり、透過光は赤色であった。これまで得られた最良の結晶の大きさは $1 \times 1 \times 20$ mm である。ときに大きな結晶が得られても、*c* 軸方向に平行に空洞を生じ測定に使用できなかった。現在、成長しても空洞を有する結晶が多く、今後更に作成方法の改善に努める必要がある。

2. 熱起電力

2.1. 熱起電能

SbSI の光導電電流の測定に先立って、熱電的性質を調べた。

半導体のキャリアの種類判別は Hall 係数の正負によって行なわれることが多いが、SbSI 程度の比抵抗になると Hall 効果の検出は困難となる。そこでわ

れわれは熱起電能（単位温度あたりの熱起電力）の正負を調べるによりキャリアの正負に関する知見を得ることを主たる目的として熱起電力の測定を行なった。

熱起電能は後に述べる幾つかの仮定のもとに、

$$\alpha = \frac{k}{q} \left[-\frac{E_F}{kT} + r + \frac{5}{2} \right] \quad (1)$$

と表わされる。⁵⁾あるいは

$$n = N_0(T) \exp\left(\frac{-E_F}{kT}\right) \quad (2)$$

$$N_0(T) = \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3}$$

とすれば(1)式は

$$\alpha = \frac{k}{q} \left[\log \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3 n} + r + \frac{5}{2} \right] \quad (3)$$

となる。ここで、*k*: Boltzmann 定数、*q*: 符号を含めてのキャリアの電荷、*E_F*: Fermi エネルギー、*m**: キャリアの有効質量、*n*: キャリアの濃度、*r*: 散乱の緩和時間を $\tau = \tau_0(T)e^r$ とおいたときの指数で、散乱の機構に関する。Boltzmann の方程式から(3)式を導くにあたって用いた仮定のうち特に問題になると思われるものは、バンドモデルを用い、キャリアの濃度として(2)式を仮定したことであろう。(1)式あるいは(2)式の [] 中の符号が何らかの方法で判明すれば α の符号から *q* の符号がわかることになる。

2.2. 熱起電力の測定とその結果

熱起電能を測定するには試料の両端に温度差をつけて、そのとき発生する起電力を求めればよい。測定装置を Fig. 2 に示す。強誘電相においては圧電効果による電圧を生ずることから、結晶は機械的に自由な状態にあることが望ましい。そのために試料の一方の端はシリコン油の中に浸してある。結晶に温度差をつけ

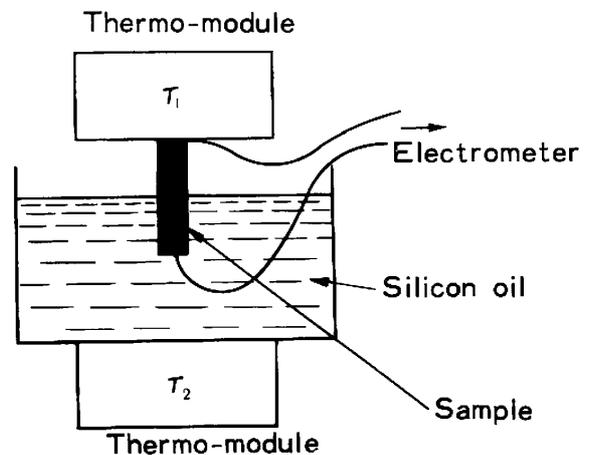


Fig. 2. Setup for thermo-emf measurements.

るための温度制御には早川電機のサーモモジュールを用い、サーミスタを検出に用いたコントローラで温度を制御し、 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 程度の安定度を得た。熱起電力測定用の電圧計としてはタケダ理研の TR-84M 型微小電位計を使用した。

試料は気相成長により得られた針状結晶で、アクリル樹脂に埋め込み切断したものの両端に金を蒸着し、その上にリード線を銀ペーストで接着した。

測定は低温側の温度を固定してパラメータとし、高温側の温度を変えて温度差 $30\sim 50^\circ\text{C}$ を得るようにした。Fig. 3 に結果を示す。それによれば高温側が負に帯電しており、これは熱起電能が正であることを示している。 T_0 以下の強誘電相においては焦電流の影響が大きく、正確な測定ができなかった。

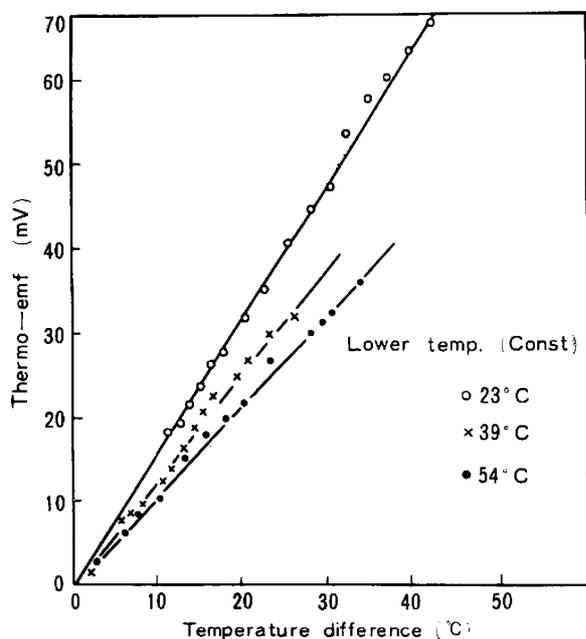


Fig. 3. Thermo-emf vs. temperature difference.

2.3. 討論

熱起電能の正負よりキャリアの種類を決めるためには(3)式が成立つと仮定した場合、右辺の [] の中の符号がわからなくてはならない。そのためには m^* , n , r に関する情報が必要であるが、SbSI にはこれらのデータがない。そこで適当に仮定をおいて大体的見積りをする。SbSI の導電率は $10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ の程度であるから移動度を $\mu=1 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ と仮定すれば $n=\sigma/e\mu=10^{10} \text{ cm}^{-3}$ となる。SbSI の光電流の移

動度は $50\sim 100 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ という報告があり、⁶⁾ 後に述べるような理由で暗電流の移動度は光電流のそれよりかなり小さいと考えられるし、また BiSI において暗電流の移動度が $1 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ という報告⁷⁾ があるので、 $\mu=1$ という仮定はかなり妥当なものと考えられる。 $m^*=m_0$ (電子の静止質量) と仮定すれば(3)式より

$$\alpha = \frac{k}{q} \left[25 + r + \frac{5}{2} \right]$$

となる。ここでキャリアのエネルギーと緩和時間の間の関係として仮定した $\tau=\tau_0(T)^r$ の指数 r について考えてみる。 r はキャリアの散乱機構によりいろいろな値をとるが、たとえばイオン化された不純物による散乱では $r=3/2$, piezoelectric potential による散乱では $r=1/2$, deformation potential による散乱では $r=-1/2$ であり、いずれの場合にもその絶対値は 2 を超えない程度であるから結局 [] の中は正となり、従って q の符号は α の符号と一致することになる。一般に金属の熱起電能は半導体のそれにくらべて無視し得るほど小さいから、結局 SbSI の熱起電能は正となる。従ってキャリアは正孔であると推論される。実験値と式との一致を見るため、たとえば 39°C における傾きから α を求めると $\alpha=1.36 \text{ mV}/^\circ\text{K}$ となる。一方(3)式に上記の仮定を用いると $\alpha=2.2 \text{ mV}/^\circ\text{K}$ となって近似の荒さを考えればかなりよい一致を示すといえよう。つぎに(1)式を用いて E_F を計算してみる 39°C における $\alpha=1.36 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ を用いると $E_F=0.42 \text{ eV}$ を得る。

3. 光導電

3.1. SbSI の光導電

SbSI は光導電性を示す強誘電体の数少ない例であ

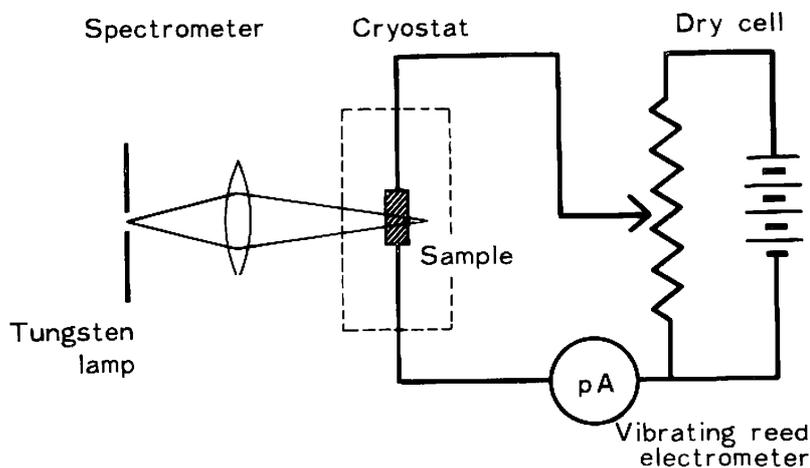


Fig. 4. Setup for photoconductivity measurements.

り、その光電流のスペクトルの温度依存性を強誘電性と関連させて考えることは興味ある問題であるが、現在の段階ではこの二つ (**atomic** と **electronic**) の面を統一的に解釈することは困難である。

SbSI の導電率 σ は $10^{-8}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度であって、導電の機構を説明するのに通常のパンドモデルを用いるのが適当かどうかは疑問のあるところであるが、2.3 で述べたように熱起電力の測定結果が簡単なパンド理論を用いてかなりよく説明できたことから、パンドモデルを採用してもよいのではないかと考えられる。

3.2. 測定方法

光電流の測定には電池を電源とする直流法を用いた (Fig. 4)。試料としては気相成長により作成した単

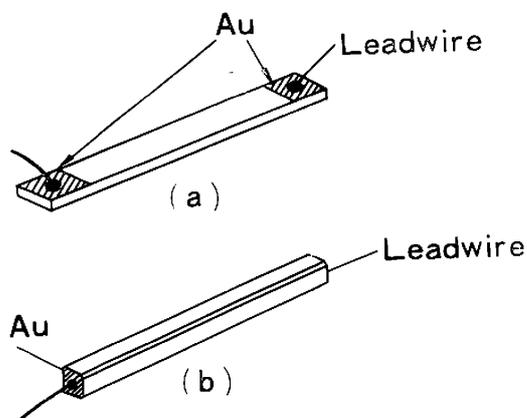


Fig. 5. Shapes of electrodes, (a) thin plated sample, (b) long pillared sample.

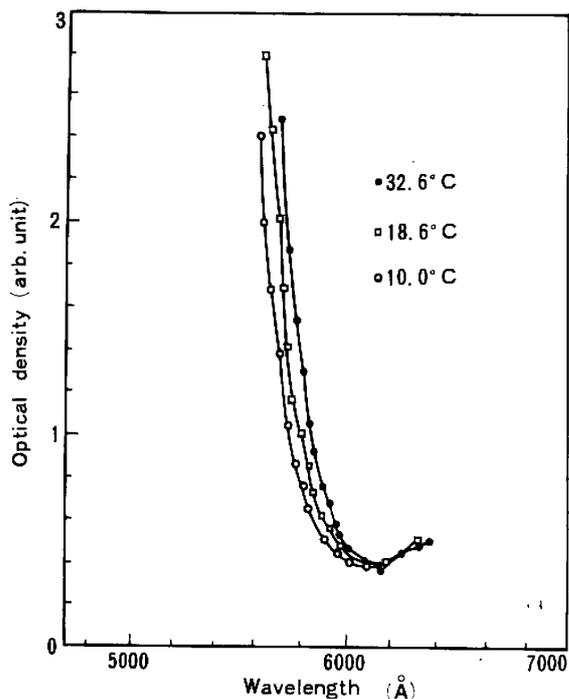


Fig. 6. Optical density vs. wavelength.

結晶試料で、 $0.08 \times 1.0 \times 10 \text{ mm}$ の短冊状のものおよび $1.0 \times 1.0 \times 10 \text{ mm}$ の針状のものを用いた。Fig. 5のように金を蒸着した上に銀ペーストでリード線を接着した。

測定用恒温槽にはサーモモジュールを用いて $-10 \sim 50^\circ\text{C}$ にわたり温度制御可能なものを試作使用した⁸⁾。試料の温度は試料の近くに設定した銅-コンスタンタン熱電対によって測った。光源としてはタングステン電球を用い、プリズム式モノクロメータによって分光し、その分光感度特性をthermopileにより測定した。また試料の吸収端の温度依存性を同じ恒温槽を用いて測定した。

3.3. 測定結果

短冊状結晶の吸収端の温度依存性を Fig. 6 に示した。それによれば吸収は 5800Å 付近より短波長側で急激に増大している。その吸収端の (たとえば optical density $A=2.0$ となるような) 波長に対応するエネルギー $E_{2.0}$ を温度に対してプロットすると Fig. 7 の

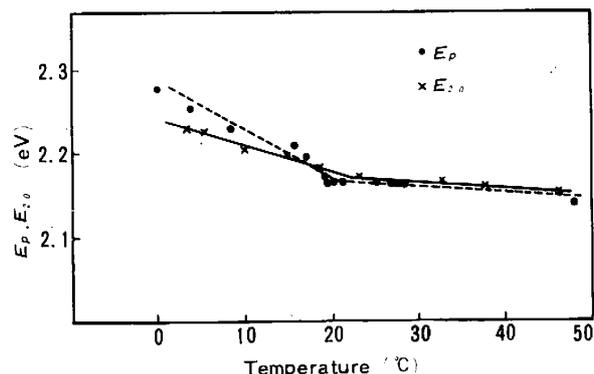


Fig. 7. Temperature dependence of the energy at peak photocurrent, and the energy at optical density $A=2.0$.

実線のように、キュリー点より上では傾きが $-0.6 \times 10^{-3}\text{eV}/^\circ\text{K}$ 、キュリー点より下では $-2.4 \times 10^{-3}\text{eV}/^\circ\text{K}$ となり Harbeke の値⁹⁾ とほぼ一致する。このような吸収特性をもった試料の光電流の分光特性を Fig. 8 に示した。吸収端付近にピークをもち、その位置はやはり温度により大きく変化している。入射光の分光特性と光電流の光量依存性がわかれば入射光の単位光子数あたりの光電流が (相対的に) わかるわけである。Nitscheらの報告¹⁾によれば光電流は入射光量の $0.4 \sim 0.6$ 乗に比例しているの、仮に測定全波長域にわたって 0.5 乗に比例するとして補正を加えると (すなわち入射光エネルギーの平方根で電流値を割ってやると)、光電流のスペクトルは Fig. 9 のようになって形状が吸収曲線と似てくる。Fig. 9 について光

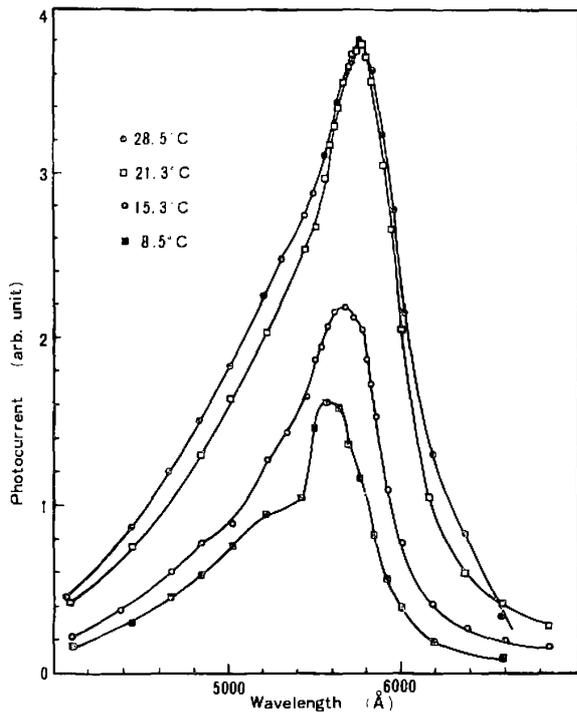


Fig. 8. Spectral distribution of photocurrent for thin plated sample.

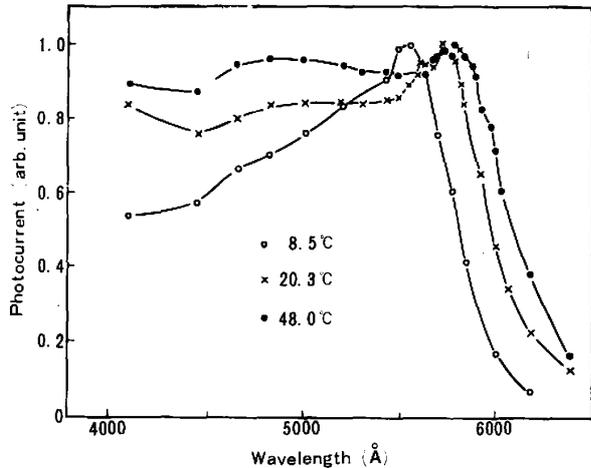


Fig. 9. Spectral distribution of photocurrent for thin plated sample. It is assumed that the photocurrent are proportional to square root of the incident light flux.

電流のピークを与える入射光のエネルギー E_p の温度による変化を Fig. 7 に点線で示した。常誘電相では吸収曲線の温度依存性とほとんど一致するが、強誘電相では $-6.1 \times 10^{-3} \text{ eV}/^\circ\text{K}$ となり、吸収曲線の傾きより少し大きくなる。

針状結晶の光電流のスペクトルに前述の補正を行なった場合 Fig. 10 のようになり、Sasaki¹⁰⁾ の求めた光電流のスペクトルとよく似たものとなる。針状結晶において、一般にそうなりやすいかどうかはデータ不足でわからないが、いずれにしてもスペクトルの形状

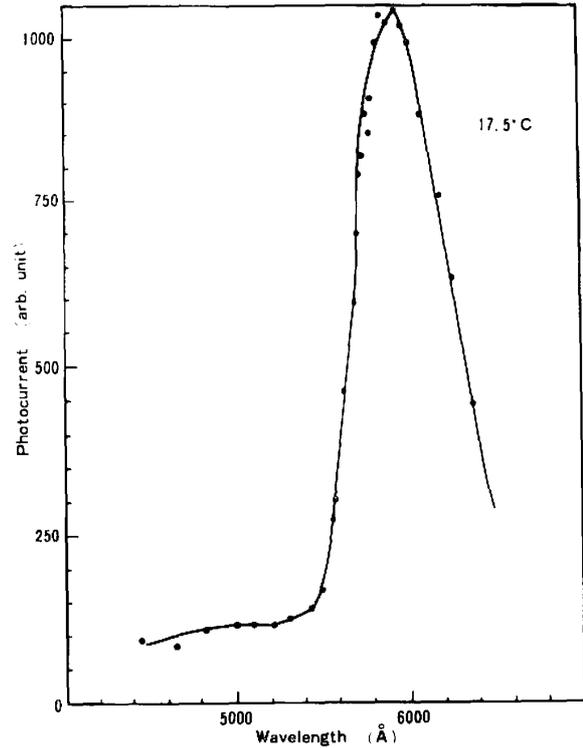


Fig. 10. Spectral distribution of photocurrent for long pillared sample.

の相違は表面準位の影響と考えられる。また、暗電流の電界依存性は $100 \sim 500 \text{ V/cm}$ の範囲ではほぼ直線的であった。また、試料は前記のものとは異なるが、暗黒時の導電率の温度依存性を Fig. 11 に示した。

3.4. 討論

薄片状試料の光電流のピークの温度依存性は Fig. 7 で明らかなようにキュリー点 T_c の上下ではっきり異なっている。 $T > T_c$ における傾き $-0.6 \times 10^{-3} \text{ eV}/^\circ\text{K}$ は Si, Ge などの普通の半導体でも充分期待できる程度の変化量であり、原因としては熱振動によりエネルギー帯がぼやける効果および、格子間隔の変化が考えられるが、一方 $T < T_c$ における傾き $-2.4 \times 10^{-3} \text{ eV}/^\circ\text{K}$ は $T > T_c$ の場合にくらべてかなり大きい値であって、単なる熱膨脹などでは説明されそうにない。おそらく強誘電性の発現と関係のある効果であろうが、その電子構造との関連がほとんど研究されていない現段階では何ともいえない。

光電流が短波長側で減少しているのは表面での再結合が効いてくるためであるから、短波長側における曲線の様子は試料の処理方法、試料の厚さなどの影響を受けやすく、かなりのバラつきを示すはずである。

Fig. 10 に示した針状結晶の光電流のスペクトルが入射光量を考慮して補正したにもかかわらず Fig. 9 の分光特性とかなり形状が異なるのはこのような再結合

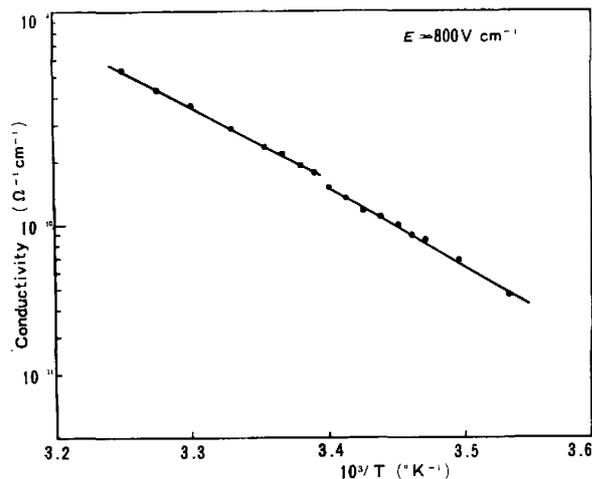


Fig. 11. Temperature dependence of dark conductivity.

の影響を大きく受けているためであると考えられる。

4. 導電機構に関する考察

導電現象を調べた結果の主なものを簡単にまとめると次のようになる。i) 熱起電能の符号からキャリアは正孔であると推論される。ii) 同じく熱起電能の大きさから、たとえば 39°C において Fermi エネルギーは $E_F = 0.42 \text{ eV}$ となる。iii) 暗電流の温度依存性より求めた活性化エネルギーは試料によりかなりのバラつきがあるが $0.6 \sim 0.8 \text{ eV}$ 程度である。iv) 吸収端より求めた禁制帯の幅は約 2.1 eV である。i) と iii) から、キャリアは価電子帯より測って $0.3 \sim 0.8 \text{ eV}$ 上にあるアクセプタより熱的に励起されると考えられる。Fermi エネルギーの大きさから考えるとアクセプタは平衡状態においてその一部が空いており正孔トラップとして働くと推定される。以上のことを vi) と考え合わせてエネルギー帯の模式図を描けば

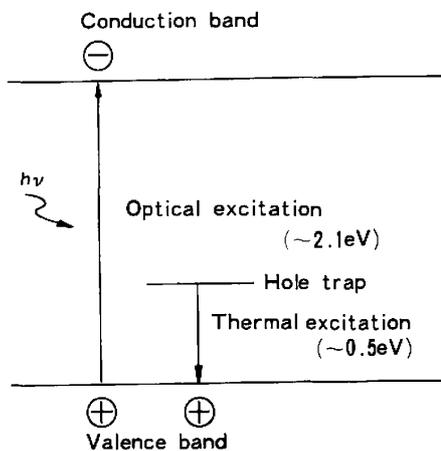


Fig. 12. Schematic diagram of energy band.

Fig. 12 のようになるであろう。

Alekseeva らの報告⁶⁾によると、v) 光 Hall 効果の測定からキャリアは電子であり、vi) 熱刺激電流の解析結果からトラップの深さは 0.40 eV である。この二点で考慮すると SbSI の導電機構はつぎのように考えることができる。すなわち 2 eV 以上のエネルギーをもった光をあてることによって intrinsic な電子正孔対生成が起こる。電子の移動度を μ_e 、正孔の移動度を μ_h とすると光電流が N 型であるから $\mu_e > \mu_h$ である。 $\mu_e > \mu_h$ となる理由としては有効質量の相異および正孔トラップの存在が考えられる。ここでは正孔トラップが存在するために正孔のドリフト移動度が小さくなり、光電流のほとんどが電子によって運ばれると考えてみる。この正孔トラップが前述の空いているアクセプタであると考えても矛盾はない。一方暗電流はこのアクセプタから熱的に励起された正孔によると考えれば熱起電能が正であることが説明される。以上のように考えれば導電現象に関する今までに判明した実験結果のほとんどが説明できるわけであるが、アクセプタが何であるかというもっとも根本的な問題が未解決のまま残されているので、上述の推論を確かめるためには、アクセプタの性質と成因を研究する必要がある。一つの可能と思われるモデルとして、I の空孔に S が入ってアクセプタを形成しているようなものがあげられる。気相成長により結晶をつくる場合、2 で述べたように stoichiometry より I が少なく、S が多くなっているため、一つの可能なモデルとして I+イオンの空孔に S^{2-} イオンが入り込んでアクセプタを形成しているようなものが考えられる。これを確かめるためには試料を各成分蒸気中でアニールすることによる電気的特性の変化を調べていく必要がある。

5. 結 言

光導電性強誘電体 SbSI の導電機構について、光電流と吸収の測定および熱起電力の測定によってその導電機構を考察した。それによれば熱起電能は正であり、これは暗電流のキャリアが正であることを示している。トラップの種類は正孔トラップであり Fermi エネルギーは 0.4 eV 程度である。また光電流のピークを与える入射光の波長が温度依存性を示し、その程度は $T > T_0$ で $-0.6 \times 10^{-3} \text{ eV}/^\circ\text{K}$ 、 $T < T_0$ で $-2.4 \times 10^{-3} \text{ eV}/^\circ\text{K}$ である。特に $T < T_0$ における異常に大きい変化率は強誘電性と深い関連があると思われるが、詳細は不明である。SbSI の導電性の研究はまだその緒についたばかりであり、さらに精密な実験を行なうことが必要である。

文 献

- 1) R. Nitsche and W. J. Merz: *J. Phys. Chem. Solids* **13**, 154 (1960).
- 2) R. Kern: *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 249 (1962).
- 3) E. Fatuzzo, G. Harbeke, W. J. Merz, R. Nitsche, H. Roetschi and W. Ruppel: *Phys. Rev.* **127**, 2036 (1962).
- 4) 森: *物性* **8**, 678 (1967).
- 5) 植村泰忠, 菊池誠: *半導体の理論と応用 (上)* (裳華房, 1960), p.220-230.
- 6) K. G. Alekseeva and E. G. Landsberg: *Soviet Phys. - Solid State* **8**, 2518 (1967).
- 7) Y. Sasaki: *Japan. J. Appl. Phys.* **4**, 614 (1965).
- 8) K. Ishikawa and K. Toyoda: *Bull. Res. Inst. Electron. Shizuoka Univ.* **3**, 53 (1968).
- 9) G. Harbeke: *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 957 (1963).
- 10) Y. Sasaki: *Japan. J. Appl. Phys.* **3**, 558 (1964).

(1968年6月30日受理)