



Title	HgSe結晶の欠陥構造
Author(s)	熊崎, 賢次; 福井, 孝志; 小関, 秀夫; 小田島, 晟
Citation	北海道大學工學部研究報告, 74, 1-10
Issue Date	1975-03-05
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/41264
Type	bulletin (article)
File Information	74_1-10.pdf



[Instructions for use](#)

HgSe 結 晶 の 欠 陥 構 造

熊崎賢次* 福井孝志 小関秀夫
小田島 晟

(昭和49年7月31日受理)

Defect Structures in Mercury Selenide Crystals

Kenji KUMAZAKI* Takashi FUKUI Hideo KOSEKI
and Akira ODAJIMA

(Received July 31, 1974)

Abstract

Large HgSe single crystals of a few cm in length were prepared by the modified Bridgman method. Hall coefficients and lattice parameters of HgSe were measured in both Hg and Se atmospheres. Thermodynamical considerations indicate that the native lattice defects in HgSe are composed of doubly ionized Hg interstitials or Se vacancies produced under nonstoichiometric conditions due to high mercury pressure. The electron concentration is varied from 2.5×10^{17} to $7.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ by thermal treatment in Hg atmosphere.

The dominant ultrasound dissipations are the Akhieser loss and loss due to motion of dislocation. The low value of the Peierls stress calculated from the experimental data casts some doubt on the applicability of the Seeger model to compounds in interpreting the observed peaks in HgSe, but they may be associated with sideway motion of kinks as well as with point defects. The ultrasonic parameters of HgSe obtained in these experiments are compared with those of HgTe.

1. はじめに

II-VI 族半導体の中の HgSe や HgTe, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ で代表される水銀カドミウムカルコゲナイドは、ナロー・ギャップ半導体 (もしくはギャップレス半導体) として知られている¹⁾。これらの物質はバンドギャップが狭いために、お互いのバンド間の相互作用が強くなりバンド構造も複雑になる。このような特殊なバンド構造に関する特色のある電気的性質が着目されている。特に $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ などは赤外線レーザーおよび検出器として実用化されているが、広く水銀カルコゲナイドもこのような応用性に富む物質として注目されている。

これまでに HgSe や HgTe は数種の方法^{2~8)} で単結晶が作られているが、水銀の蒸気圧が高

工学部応用物理学科応用数理物理研究室

* 現在: 北海道工業大学教養部

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo.

* Present Address: Hokkaido Institute of Technology, Sapporo.

いために作られた結晶はキャリア濃度や欠陥濃度が高い。これの改良法として熱処理^{4,6)}が有効であることが知られている。われわれもこれについて既に報告⁸⁾したが、これらはいずれも系統的処理ではなかった。キャリア濃度の制御や欠陥の除去のためには温度と圧力の効果を分離する系統的処理が必要である。一方、われわれはHgSeでの超音波吸収の原因として格子欠陥が大きく寄与していることを報告⁹⁾したが、欠陥と音波の関係についてはまだ不明なことが多い。

本研究では従来の Bridgman 法を改良し、欠陥の少ない低キャリア濃度の単結晶の育成を試み、ホール係数と格子定数の測定から HgSe 結晶中の格子欠陥の種類とその電気的特性を明らかにした。また系統的熱処理法によってキャリア濃度の存在範囲を示した。最後に、HgSe 中で欠陥と音波とはどのように相互作用するかを超音波吸収の測定から調べた。これらの実験で得た HgSe の結果は HgTe の結果と比較し検討された。

2. 実験方法および結果

2.1 単結晶育成

単結晶育成は Blue と Kruse の方法⁶⁾に基づいたが、下降温度領域を広くしたこと、また下降速度を変えたことなどの改良を試みた。試料は 99.999% の Hg と 99.999% の Se を化学当量比 1:1 にしたが、水銀の蒸気圧を下げ爆発を防止するために Se を 1 at % 多くし、石英管 (180 mm×9 mmφ) 中に入れ真空封入した。この石英管を縦型電気炉に入れ、6 時間で 600°C まで上げ、この温度で 1 日保温した。次に 600°C から 5 時間で 850°C まで上げ、さらに 1 日保温した。その後、毎時 1 mm から 50 mm の速度で 850°C から 400°C まで下降させ急冷した。Fig. 1 に用いた装置を示す。用いた電気炉は高さ 60 cm、内径 6.8 cm、温度勾配 17°C/cm で、上から 25 cm に温度のピークを作り石英アンプルを下げた。温度制御にはパルス PID 方式を用いた。Fig. 2 には石英管から取り出した結晶を示す。色は灰黒色である。この結晶の Laue 写真は単結晶であって、成長軸〈100〉は温度勾配に対して約 10 度傾斜していることを示したが回転は認められなかった。またホール係数の測定は、全ての結晶が数 cm に渡り電子濃度が $0.8 \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ なる均一なものであることを示した。Fig. 3 は電子濃度およびホール移動度の下降速度に対する関係を示す。両者ともに下降速度に大きく依存し一桁の変化を示すが、低下降速度ではほぼ一定しているようである。以下に述べる実験には全て、試料を統一するために、3 mm/H の下降速度で作った結晶を用いた。



Fig. 1. A picture of experimental apparatus.

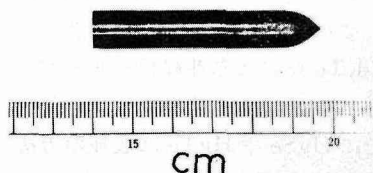


Fig. 2. A photograph of a HgSe single crystal prepared by the Bridgman method.

室とガス室にした。このようにして、両室の温度を変化させることによって自由にガス圧を調整させた¹⁰⁾。1×1×10 mm³の棒状試料を Se 雰囲気中で 300°C⁸⁾ で熱処理すると約 6 時間で電子濃度とホール移動度は一定となった。したがってこの時間で雰囲気中の圧力効果を測定した。Fig. 4 は Hg 蒸気圧および Se 蒸気圧と電子濃度との関係を示す。括弧の中は試料室の温度を示す。以後はこれを試料保持温度とよぶ。Hg 雰囲気下では、電子濃度は Hg 蒸気圧の 1/3 乗に比例して増加するが、試料保持温度の増加に対しては減少している。一方、Se 雰囲気下では、高圧側では 1/3 乗に比例しているようであるが低圧側では直線からはずれている。Fig. 5 は Hg 蒸気圧、試料保持温度および電子濃度間の状態図である。固相安定領域では、電子濃度は $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $7.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ まで変化している。外側

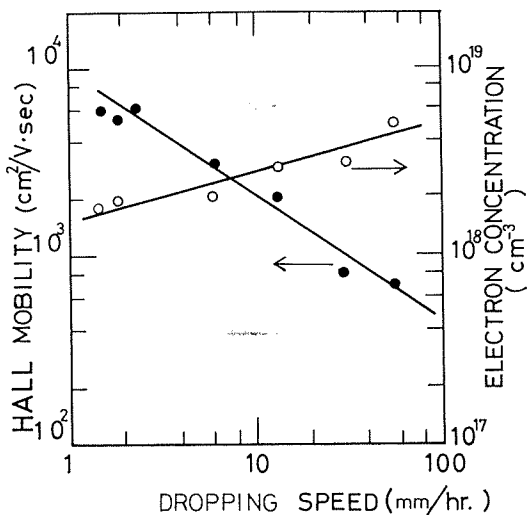


Fig. 3. Electron concentration and Hall mobility as a function of dropping speed.

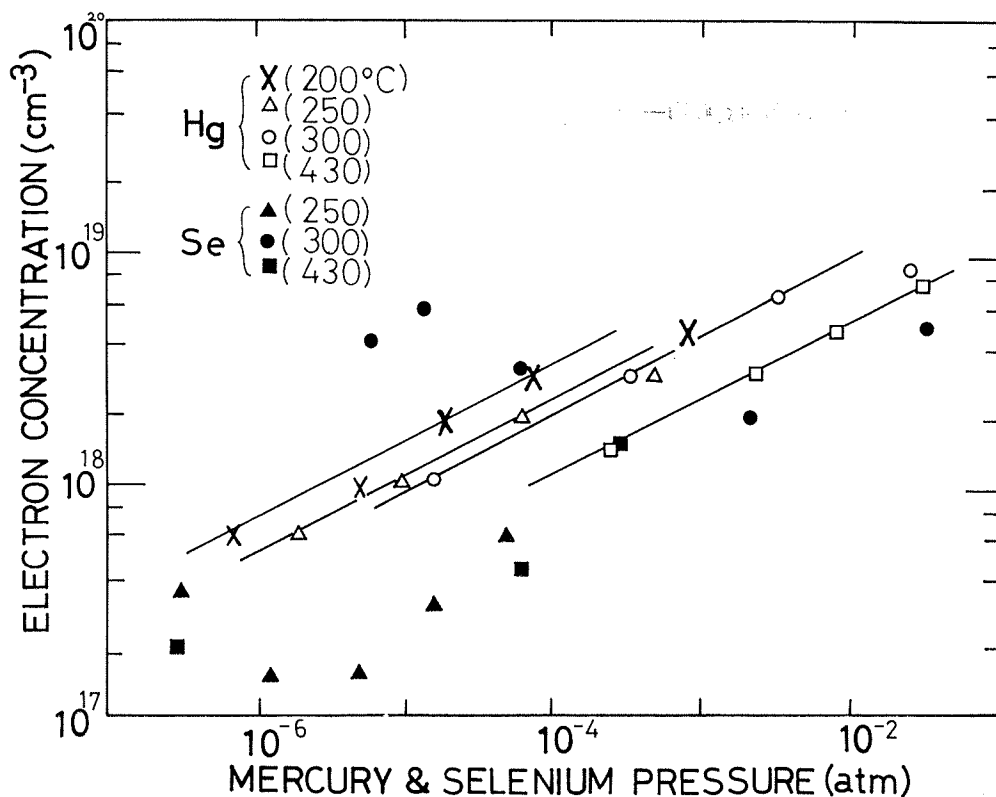


Fig. 4. Electron concentration at various sample heating temperatures as a function of mercury and selenium pressures. Sample heating temperatures are given in parentheses.

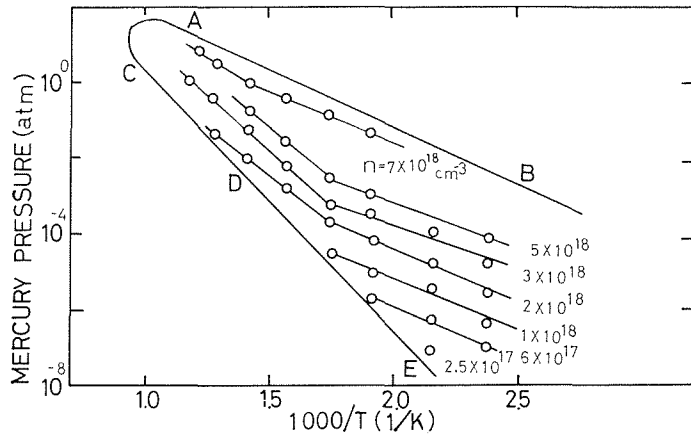


Fig. 5. The phase diagram between mercury pressure and electron concentration as a function of sample heating temperature.

の曲線 BACDE は光学的密度測定¹¹⁾から求めた固相安定領域であり、ホール効果より求めた領域と一致している¹²⁾。Fig. 6 には Se 雰囲気下で 300°C で熱処理した試料と as-grown 試料の電子濃度とホール移動度の温度変化を示す。雰囲気処理によって電子濃度は約一桁の減少を示し、ホール移動度も約一桁の増加を示している。

2.3 育成結晶の特性

Blue と Kruse の方法⁶⁾では 750°C から急冷するために偏析¹³⁾が生じ易くそのために多結晶状になり易い。われわれの方法はこの欠点を改良したものであるが、Fig. 3 のように低下降速度では温度変動などの影響を受け易かった。このために石英管を鉄パイプ中に入れることでこの温度変動をできるだけ除去するようにした。HgSe の育成方法には大別して、(i) 気相法^{2,3)}、(ii) 帯域熔融法^{4,5)}、

(iii) Bridgman 法⁶⁻⁸⁾、などがある。これらの方法で育成した結晶の電気的特性を比較するために、(ii)と(iii)によるものとわれわれの結果をまとめると Fig. 7 のようになる。(i)の方法によるものには電気的特性の報告がなされていないので省いた。結晶は電子濃度が小さく、ホール移動度が大きい程良質であると考えられるから、この2つの電気的特性でのみ比較する限り、帯域熔融法は Bridgman 法より優れていることが Fig. 7 より知れる。しかし適当な雰囲気下での熱処理によって両者の方法による結晶間には殆んど差は認められなくなる。特に Se 雰囲気下での処理は非常に有効であることがわかる。一方、Hg 雰囲気下での処理については低 Hg 圧で有効である。(i)の方法によると結晶サイズは小さいが転位密度は(ii)と(iii)の方法より1~2桁小さい良質の結晶が得られる^{2,3)}。われわれの方法は、下降時間に約6日間も費すのが欠点ではあるが、安

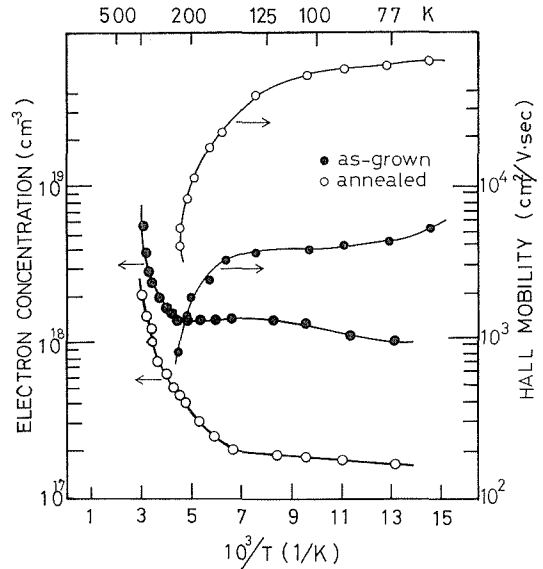


Fig. 6. Electron concentration and Hall mobility of as-grown and annealed samples as a function of temperature.

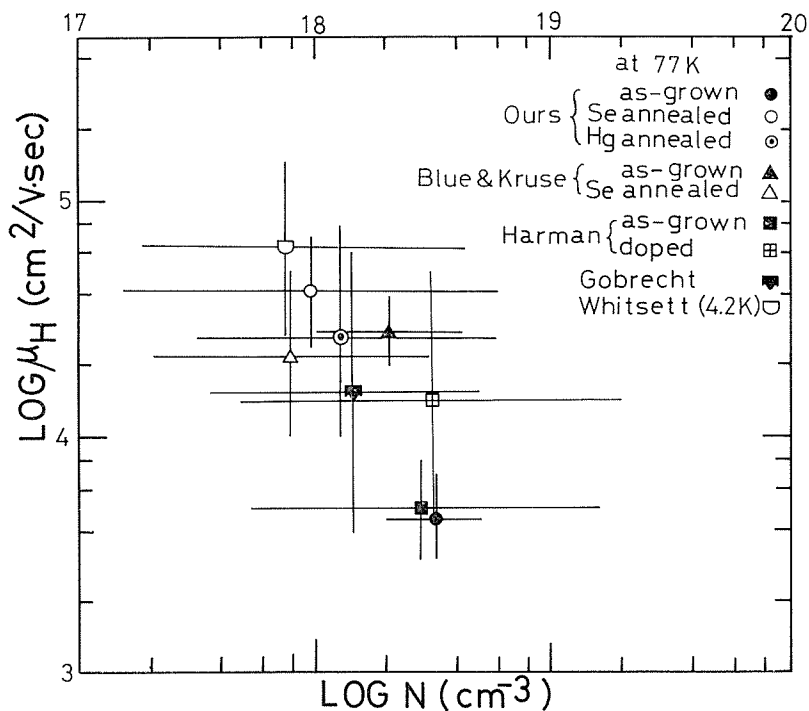


Fig. 7. Electron concentration and Hall mobility of HgSe single crystals prepared by the Bridgman and the molten zone methods.

備で十分大きな単結晶を得ることができるものである。

2.4 格子定数の測定

板状試料を酸化アルミナで研磨し棒状に切り出し、腐食液¹⁴⁾で針状にした。このように加工した試料は真空封入したガラス管中で100°C、1日間熱処理し、その後1日要して室温まで徐冷した。この前処理した試料は2.2に述べた方法で、150°Cから550°Cまでの温度範囲で約5時間処理してから急冷した。格子定数はDebye-Scherrer写真法によりその反射角度を読み、Nelson-Riley関数で外挿して算出した。一般に結晶中の欠陥濃度を n_D 、全格子点を N とすると

$$n_D/N = \exp(\Delta S/k) \exp(-\Delta H/kT) \quad (1)$$

で表わされる。ここで ΔS 、 ΔH は欠陥の形成に伴うエントロピー変化とエネルギー変化である。一方、格子定数の変化分 $\Delta a/a$ も n_D/N に比例している¹⁵⁾から、式(1)より ΔH を求めることが可能になる。Fig. 8には格子定数

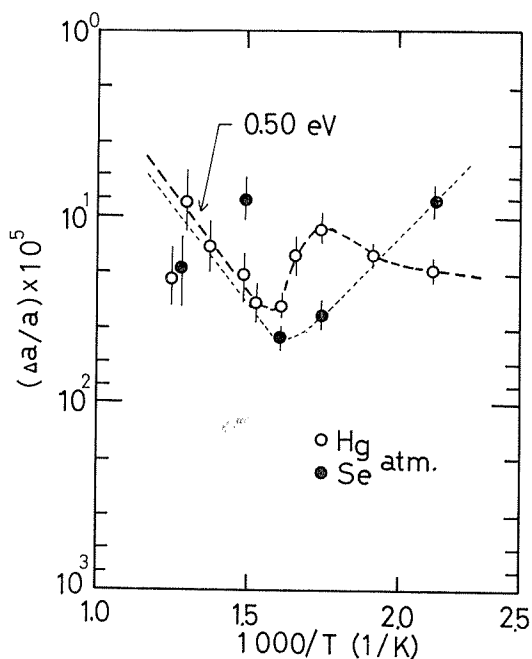


Fig. 8. Change of relative lattice parameter $\Delta a/a$ as a function of quenching temperature, where $\Delta a = a_0 - a$, $a_0 = 6.0857 \text{ \AA}$.

の急冷温度依存性を示す。Hg と Se 雰囲気中での熱処理によって両者ともに約 350°C で最小値を示している。高温側の傾斜から活性化エネルギーとして 0.50 eV をえた。格子定数に与える効果は、電子濃度に対する効果と同様に Se 雰囲気下での熱処理の方が大である。

2.5 超音波吸収の測定

試料は 8 mm×9 mmφ 中の大ききで、結晶軸は [100], [110], [111] の 3 方向に切り出し、面は 5×10^{-4} 程度の平行度に仕上げた。音波の吸収率は Matec 社の Model 6000 を用い、パルス・エコー法によって、周波数 10 MHz から 300 MHz までの縦波で、また温度は 77 K から 350 K までに渡って測定した。Fig. 9 には [110] 方向の吸収率の周波数特性を白丸で示す。他の方向の吸収もこれに類似するが、周波数の 2 乗で変化していた。Fig. 9 での特長は約 180 MHz で共鳴型のピークが認められることである。次に [110] 方向の吸収の温度変化を測定すると、10 MHz では 170 K と 200 K に、30 MHz では 225 K と 280 K に、また 50 MHz では 250 K にピークが見出された。これらのピークを生ずる温度と周波数との間には Arrhenius の関係が成立し、この関係は Fig. 10 で示される。低温側に生ずるピークを主ピーク、高温側のそれを副ピークとすれば、2 つのピークは図の如く分離する。これらのピークの特長は、用いた周波数が大きくなれば生ずる温度も高くなり、熱処理によって相対的にピークの高さは減少するが位置は余り変化しないことである。

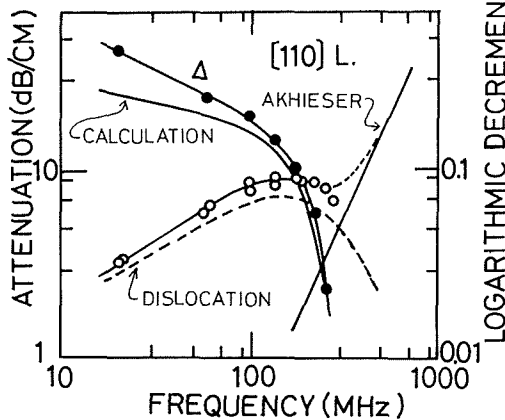


Fig. 9. The frequency dependence of attenuation in HgSe. The theoretical curve is calculated based on eq. (14) with $D=4.0$, $\omega_0=200$ MHz.

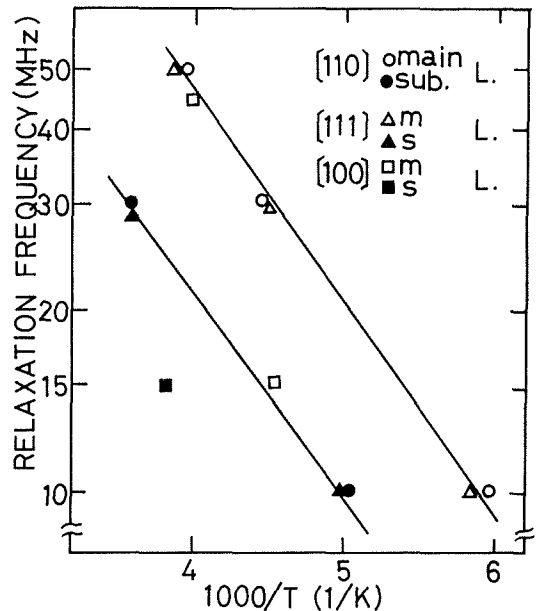


Fig. 10. The frequency dependence of the temperature of maximum attenuation at peaks in as-grown HgSe.

3. 考 察

化合物半導体において結晶成長時に一方の組成の圧力が他方の圧力より著しく高い場合にはストイキオメトリーからのずれを生じ、これが原因となって生じた欠陥がドナーまたはアクセプターとして働くことが知られている。一般にストイキオメトリーからのずれによるキャリア濃度は不純物の混入によるものより一桁以上大きい¹⁶⁾。したがって Hg の蒸気圧が融点で 120 気圧¹³⁾ にもなる HgSe でのノンストイキオメトリーを支配し、これがキャリア濃度を決定すると考えられる。雰囲気処理^{4), 6), 8)}, Hg や Se の拡散定数¹⁷⁾, イオン半径などを考慮すれば、HgSe で

可能な点欠陥は Hg_i (Hg 格子間原子), V_{Se} (Se 空孔), V_{Hg} (Hg 空孔) および Hg_{Se} (Se 副格子上の Hg 原子) である。この中で Hg_i と V_{Se} はドナーとして, V_{Hg} と Hg_{Se} はアクセプターとして振舞うが, Hg_{Se} の置換は困難と考えられるので除外する。Fig. 4 の電子濃度が Hg 圧力の 1/3 乗に比例して増加することは, Hg_i がプラス 2 価にイオン化しているとし, これに質量作用則と中性条件を適用¹⁰⁾ すれば示すことができる。同様に V_{Se} がプラス 2 価にイオン化すれば 1/3 乗則は説明される。 V_{Hg} がマイナスにイオン化して Hg_i や V_{Se} より優勢であれば p 型の電気伝導を示すことになる。したがって HgSe では Hg_i と V_{Se} がプラス 2 価にイオン化していると考えられる。次に電子濃度 n と水銀蒸気圧 P_{Hg} との関係を一

$$n = a P_{Hg}^3 \quad (2)$$

で表わすと, 比例定数 a は試料保持温度に大きく依存して Fig. 11 のようになる。温度の上昇に対する a の減少は, Hg 蒸気中で Hg_i が拡散し結晶から出てガス化するか, あるいはこの逆が行われている場合に相当する¹⁸⁾。したがって Fig. 11 に示された -0.14 eV の値は転移ルネルギー¹⁸⁾ と見なせる。

さらに上述した点欠陥を格子定数から検討する。 Hg_i は格子間にありエネルギーの低い正常な格子の位置の状態にもどろうとする。 Hg_i は温度の上昇によって移動や拡散が容易となる⁸⁾。 $HgTe$, $CdTe$, $ZnTe$ などの Te 化合物¹⁹⁾ では格子間原子や空孔が格子を膨張させているから, 同種の結晶型をとる HgSe の場合も同様であると考えられる。温度を上げると Hg_i は拡散により減少し格子定数を減少させ, 一方, 空孔 V_{Se} と V_{Hg} の増加はそれを増大させる。このような見解によれば, 低温では温度の上昇によって V_{Se} や V_{Hg} が作られるがそれ以上に Hg_i の減少が大きいため格子定数は減少することになる。ところが 350°C 以上からは Hg_i が減少する以上に V_{Se} と V_{Hg} が増加するために再び格子は膨張する。このようにして 350°C 付近で格子定数が最小値をとることは説明される。同様に Fig. 4 における試料保持温度の増加に対しても電子濃度は最小値を示すはずである。しかしこれが最小値を示さないことは, V_{Hg} が高温では V_{Se} と同程度の濃度をもつアクセプターとして存在していることを示している。この場合 V_{Hg} はどのようにイオン化しているかは不明である。 $HgTe$ ²⁰⁾ でも 350°C 以下では中性であるが 350°C 以上ではアクセプターとして働く複合空孔の存在が報告されているが, これは HgSe における V_{Hg} の同様な振舞いを裏付けていると考えられる。以上のことから, Fig. 8 に示す活性化エネルギー 0.50 eV は V_{Se} と V_{Hg} の形成エネルギーすなわち Schottky 欠陥の形成エネルギー W_S と考えられる。

他方, Hg_i に関するエネルギーを求めるために以下のような Hg 雰囲気下での欠陥に関する反応式をたてる。

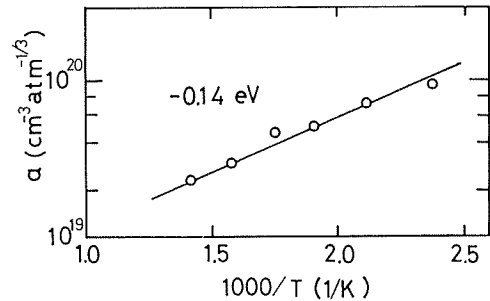
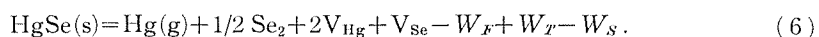
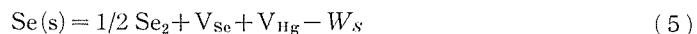
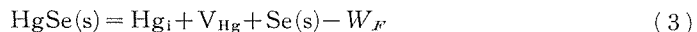


Fig. 11. Proportional coefficient as a function of sample heating temperature.

ここで W_F は Frenkel 欠陥の形成エネルギー、 W_T は Hg_i と $\text{Hg}(\text{g})$ 間の転移エネルギーである。 V_{Hg} は先述の如く結晶中に相当数存在するので式(3)の右辺に加えてある。式(6)における全エネルギー $W_0 (= W_F - W_T + W_S)$ は熱処理下で欠陥を形成するのに必要なエネルギーである。この W_0 を熱力学的に求めるため次式を考える。

$$\text{HgSe}(\text{s}) = \text{Hg}(\text{l}) + \text{Se}(\text{s}) + W_1 \quad (7)$$

$$\text{Hg}(\text{l}) = \text{Hg}(\text{g}) - W_2 \quad (8)$$

$$\text{Se}(\text{s}) = \text{Se}(\text{l}) - W_3 \quad (9)$$

$$\text{HgSe}(\text{s}) = \text{Hg}(\text{g}) + \text{Se}(\text{l}) + W_1 - W_2 - W_3. \quad (10)$$

ここで W_1 は HgSe の生成熱、 W_2 は Hg の気化熱、 W_3 は Se の融解熱である。式(10)の全反応熱 ($-W_1 + W_2 + W_3$) を W'_0 とすると、 W'_0 は HgSe の分解熱で熱処理下で必要とされるエネルギーである。ここで $W_1 = -13.4 \text{ kcal/mol}^{21)}$ 、 $W_2 = 14.6 \text{ kcal/mol}^{18)}$ 、 $W_3 = 2.30 \text{ kcal/mol}^{21)}$ を用いると、 $W'_0 = 1.32 \text{ eV}$ となった。この W'_0 は式(6)の W_0 と同等でなければならない。そこで先に求めた $W_T = -0.14 \text{ eV}$ と $W_S = 0.50 \text{ eV}$ を用いると W_F は 0.67 eV となる。これらの欠陥形成エネルギーを $\text{HgTe}^{18)}$ と比較して Table I に示した。両者の間に多少の差違が認められるが、これは Hg と Se 、 Te 間の結合力の差¹⁹⁾のためであると考えられる。 HgSe の単位体積当りの格子点の数は $1.8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ であるから欠陥濃度は次のようになる。

$$[\text{Hg}_i] \simeq 1.1 \times 10^{18} \exp(0.14 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^{-3}. \quad (11)$$

$$[\text{V}_{\text{Se}}] \simeq 2.9 \times 10^{21} \exp(-0.50 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^{-3}. \quad (12)$$

一方、 Se 雰囲気下では式(2)のような関係式は成立しない。これは欠陥が複雑に関連しているためであろうと思われる。

Table I. The formation energies of lattice defects for HgSe and HgTe .

	Frenkel pairs (eV)	Transformation (eV)	Schottky vacancies (eV)
HgSe	0.67	-0.14	0.50
$\text{HgTe}^{18)}$	0.50	-0.19	—

HgSe の MHz 領域での音波減衰の原因は、Akhieser 損失と転位による損失が支配的であり圧電および変形ポテンシャル結合によるものや熱弾性による損失などは無視できる⁹⁾。Akhieser 損失²²⁾は次式で示される。

$$\alpha_A = 8.68(\bar{\gamma}^2 \omega^2 \kappa T / \rho v_D^5) \text{ dB/cm}. \quad (13)$$

ここで $\bar{\gamma}$ は平均 Grüneisen 定数、 ω は用いた音波の角周波数、 κ は熱伝導度、 T は温度、 ρ は密度、 v_D は Debye 音速である。この損失の特長は ω^2 依存性を示し Fig. 9 に示されている。次に転位の共鳴による損失は Granato-Lücke 理論²³⁾により次式で与えられる。

$$A = \frac{\Omega A_0 A L^2 (\omega/\omega_0) D}{\{1 - (\omega/\omega_0)^2\}^2 + \{(\omega/\omega_0) D\}^2}. \quad (14)$$

ここで、 A は $2\pi\alpha_D v/\omega$ で表わされる対数減衰率 (α_D は転位による損失、 v は音速)、 Ω は方向因子、 A_0 は定数、 A は転位密度、 L は転位の有効ループ長、 D は $\omega_0 A/B$ で表わされる量 (A は単位転位長さ当りの有効質量、 B は摩擦係数)、 ω_0 は共鳴周波数を表わす。測定値は両損失の和であるから、転位による損失 α_D は吸収率の測定曲線より式(13)の α_A を引けばよく Fig. 9 に破線で示して

Table II. Dislocation parameters (a) and relaxation parameters (b) for HgSe and HgTe.

(a)	Dislocation density λ (cm^{-2})	Resonance frequency ω_0 (MHz)	Effective loop length L (cm)	Drag coefficient B ($\text{dyn}\cdot\text{sec}/\text{cm}$)
HgSe	1.4×10^6	200	4.7×10^{-3}	4.4×10^{-5}
HgTe ²⁴⁾	10^7	220	2.8×10^{-4}	2.1×10^{-4}
(b)		Attempt frequency ν_0 (Hz)	Activation energy W (eV)	Peierls stress τ_p^0 (dyn/cm^2)
HgSe	Main peak	1.2×10^9	0.067	2.2×10^7
	Subsidiary peak	5.0×10^8	0.074	2.7×10^7
HgTe ²⁴⁾		$(4 \pm 1) \times 10^9$	0.094	3×10^7

ある。次に α_n から λ を求めると黒丸のようになる。 λ に対して式 (14) の各パラメーターを変化させ測定値に最適な値を求めると Table II (a) となり、Fig. 9 の計算曲線のように求められる。HgSe と HgTe²⁴⁾ の値を比較すると多少の差が見られるが、これは λ と ω_0 の大小関係に起因する²³⁾。転位の分布状況は HgSe の転位密度が小さいために HgTe より有効ループ長は長い。したがって摩擦係数は小さく転位の運動は HgTe より容易となる。

一方、Fig. 10 の Arrhenius プロットから Table II (b) のように活性化エネルギーと周波数因子は求まる。Zinc-blende 型結晶のすべり面は {111} と {110} であるから音波の臨界剪断応力の成分は 2 つのすべり面で異なり、そのため転位の運動に必要な活性化エネルギーも異なる。したがって主ピークは活性化エネルギーが小さくてすむ {111} すべり面での転位の運動に、また副ピークは {110} すべり面での運動に対すると考えられる。活性化エネルギーから Peierls 応力を計算^{24,25)} すると Table II (b) のようになる。共有結合半導体の Peierls 応力²⁶⁾ は約 5×10^{10} dyn/cm² であり、イオン結晶²⁷⁾ でのそれは $10^7 \sim 10^8$ dyn/cm² である。HgSe の値は fcc 金属などと同程度であるが、zinc-blende 型の化合物に期待される値よりも小さく、理論から Peierls 応力を算出することは無理である。しかし HgSe は共有結合よりもイオン結合の強い結晶であるという目安にはなりえる。この見解は HgSe の有効イオン性が 70% であるという報告²⁸⁾ を支持する。Seeger 理論²⁵⁾ から周波数因子を求めると約 10^{10} Hz となり Table II (b) の実測値と一致しない。したがって観測された温度ピークは Seeger モデルに基づく Bordoni ピークというよりはむしろ転位のキックと不純物をも含めた点欠陥との相互作用によるものと考えられる。

4. ま と め

本実験によって得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1) われわれの改良 Bridgman 法による単結晶は、電気的特性において他の方法に劣らない結晶であり数 cm 長のものが得られた。下降速度は 2~3 mm/H が適当である。
- (2) 得られた結晶は適当な雰囲気処理によって自由に電子濃度を変化させることができ、特に Hg 雰囲気下では次式に従う。

$$n = 2.13 \times 10^{18} \exp(0.14 \text{ eV}/kT) P_{\text{Hg}}^{1/3} \text{ cm}^{-3}.$$

- (3) ノンストイキオメトリーによる点欠陥が伝導機構を左右し、Hg_i と V_{Se} はプラス 2 価にイオン化しドナーとなる。V_{Hg} も相当数存在しアクセプターとなっている。これらの欠陥は低温では

Hg_i が、高温では V_{Se} と V_{Hg} が支配的である。

(4) 超音波減衰の原因は熱フォノンによる Akhieser 損失と転位による損失による。低温では点欠陥が転位のピン止めの役割をなし共鳴吸収を生ずる。高温になると欠陥数の増加や移動によって転位と相互作用し吸収の原因となる。HgSe は比較的 Peierls ポテンシャルが低く共有性よりもイオン性結合の優性な結晶である。

本研究は創立から昭和 44 年まで当研究室にて研究・教育にあたられた阿部教授（現在原子工学科）の御指導によることが極めて大きく、ここに感謝の意を表す。また研究半ばにして不慮の事故死をされた、故中出一雄氏の基礎資料なくしては本研究が遂行されなかったことを付記する。

参 考 文 献

- 1) たとえば、植田、大規： 応用物理 **43**, 562 (1974), 成田： 同誌 **43**, 601 (1974).
- 2) D. R. Hamilton: Brit. J. Appl. Phys. **9**, 103 (1958).
- 3) E. Krucianu *et al.*: Crystallography **9**, 537 (1964).
- 4) H. Gobrecht *et al.*: J. Appl. Phys. **32**, 2246 (1961).
- 5) C. R. Whitsett and D. A. Nelson: J. Crystal Growth **6**, 26 (1969).
- 6) M. D. Blue and P. W. Kruse: J. Phys. Chem. Solids **23**, 577 (1962).
- 7) T. C. Harman: "Physics and Chemistry of II-VI Compounds" ed. M. Aven and J. S. Prener (North Holland, 1967), Chap. 15.
- 8) K. Kumazaki and A. Odajima: Japan. J. Appl. Phys. **11**, 426 (1972).
- 9) K. Kumazaki and A. Odajima: Japan. J. Appl. Phys. **13**, 234 (1974).
- 10) F. A. Kröger: "The Chemistry of Imperfect Crystals" (North Holland, Amsterdam, 1964).
- 11) R. F. Brebrick: J. Chem. Phys. **43**, 3846 (1965).
- 12) 井垣: 応用物理 **37**, 664 (1968).
- 13) A. J. Strauss and L. B. Farrell: J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1211 (1962).
- 14) E. P. Warekois *et al.*: J. Appl. Phys. **33**, 690 (1962).
- 15) H. R. Potts and G. L. Pearson: J. Appl. Phys. **37**, 2098 (1966).
- 16) J. J. Wagner and R. K. Willardson: Trans. AIME **242**, 366 (1968).
- 17) D. A. Stevenson: "Atomic Diffusion in Semiconductors" ed. D. Show (Plenum Press, London & New York, 1973), Chap. 7.
- 18) H. Rodot: J. Phys. Chem. Solids **25**, 85 (1964).
- 19) F. Bailly: "Lattice Defects in Semiconductors" ed. R. Hashiguti (Tokyo Univ. Press, Tokyo 1968), p. 231.
- 20) H. Rodot *et al.*: "Lattice Defects in Semiconductors", ed. R. Hashiguti (Tokyo Univ. Press, Tokyo 1968) p. 238.
- 21) J. Berkowitz and W. A. Chupka: J. Chem. Phys. **45**, 4289 (1966).
- 22) T. O. Woodruff and H. Ehrenreich: Phys. Rev. **123**, 1533 (1961).
- 23) A. Granato and K. Lüke: J. Appl. Phys. **27**, 583, 789 (1956).
- 24) T. Alper and G. A. Saunders: Phil. Mag. **20**, 225 (1969).
- 25) A. Seeger: Phil. Mag. **1**, 651 (1956), A. Seeger, H. Donth and F. Pfaff: Disc. Faraday Soc. **23**, 19 (1957).
- 26) H. Suzuki: J. Phys. Soc. Japan, Suppl. I, **18**, 182 (1963).
- 27) T. Suzuki, A. Ikushima and M. Aoki: Acta Meta. **12**, 1231 (1964).
- 28) A. Lehoczky, D. A. Nelson and C. R. Whitsett: Phys. Rev. **188**, 1069 (1969).