

層 状 半 導 体

大 阪 大 学 工 学 部
電 子 工 学 科
竜 山 智 栄
浜 口 智 尋
中 井 順 吉

1. はじめに

周期律表のⅢA族とⅥA族を1対1の割合で化合物をつくると結晶構造が層状構造を成す化合物半導体が得られる。このうち層状半導体といわれるものはGaS, GaSe, GaTe, InSeである。ここで云う層状構造とは、第1図に示すように、C軸方向にY(Ⅵ)—M(Ⅲ)—M(Ⅲ)—Y(Ⅵ)よりなる4つの層が共有結合で強く結合した基本層をつくりこの基本層がVan Der Waals力で積み重なった構造である。このため、基本層間は容易に剝離することが出来、 1μ 以下の厚さの結晶を得ることも困難ではない。このような結晶構造のため、光学的、電気的物性に与える異方性の影響が注目されるものである。

また、このような剝離する性質を利用すれば、きわめて薄い単結晶の薄膜も得られるし、まだ出来ていないが、p-n接合を作ることにより損失の少ない、発光、受光素子が可能になると思われる。

これらの物質は最初、Mooser, Brebnerらにより光吸収^{2),3)}、光伝導⁴⁾、ホール効果^{5),6)}などが検討されて来た。また彼等はGaSeの移動度 μ の温度依存性⁷⁾が $\mu \propto (T/T_0)^{-2.1}$ の形を持つことを示し、これが自由キャリアと層に垂直に偏極された光学フォノンとの強い相互作用の結果によるものであるとしている。Bubeら⁸⁾は光伝導を測定し、GaSeの活性化エネルギー、p-type光伝導、thermal and optical quenching現象などがZnTeとよく似ていることを示した。AKhundovらも反射⁹⁾、光吸収¹⁰⁾、ホール効果¹¹⁾、エレクトロルミネッセンス¹²⁾などの測定を行っ

ている。Makovskiiら¹³⁾はGaSeにBrを入れた時の光吸収の測定から、Brが不純物帯をつくるといっている。

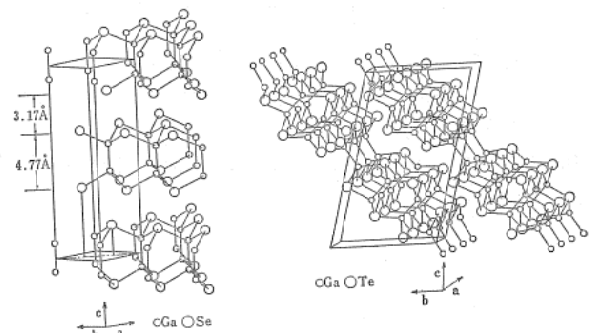


図1 GaSeとGaTeの結晶構造(W.B.Pearson¹¹⁾)

バンド構造におよぼす二次元的効果の影響については、Kamimura, Nakao¹⁴⁾により考察され、価電子帯の正孔、伝導帯の電子は二次元的性質を持つとされている。ShinadaとSugano¹⁵⁾は二次元模型でのエキシトン吸収係数を求め、Kamimuraら¹⁶⁾はGaSeで、二次元間接エキシトン吸収を反映するとみられるスペクトルを観測した。

Phillips¹⁷⁾はこれらの物質の結合に寄与するイオン性の役割が普通の $A^N B^{8-N}$ ($N=1, 2, 3$)構造の半導体と大きく異なることを示し、エキシトニックインスタビリティの影響について考察している。

以下ではGaTe, GaSeの(1)結晶製作、(2)光吸収、(3)光伝導、(4)反射などの光学的特性、(5)電気抵抗、移動度、(6)抵抗の電界依存性などの電気的特性および(7)バンド構造について我々の得た結果をもとにして記してみたい。

2. 結晶製作

単結晶は Ga と Te(Se) を 1 : 1 の割合で石英アンブル (15mmφ×10cm) に 10^{-5} Torr の真空度で真空封入し、縦型又は水平ブリッジマン法により作ることが出来る¹⁸⁾。たとえば、GaTe を作るには、まず 550℃ で 1 日予備加熱し、850℃ で 24 時間反応させる。その後、5mm/hour の速度で 30 時間かけて 550℃ まで降下させ、さらに 1 日かけて 200℃ まで下げる。その後は自然冷却させる。石英アンブルの先端は、他の結晶の場合と異なり、尖らずと放射状に成長しやすく、なるべく平にした方が、大きな結晶を得やすいのは面白いことである。石英アンブルの直径方向が結晶の C 軸になる。水平ブリッジマン法で作る場合はアンブルの両端の温度差を約 30℃ にして炉を 10° 傾けて置く。温度プロセスは総型の場合とほぼ同様である。出来た結晶の色は GaTe で金属色。GaSe はあづき色を示し、へき開面はみごとな鏡面である。

3. 光吸収

第 2 図、第 3 図にそれぞれ GaTe¹⁹⁾、GaSe¹⁹⁾ の光吸収スペクトルを示す。いずれにも吸収端近傍において、顕著な線スペクトルが見られる。これらのスペクトルはエキシトン吸収によるものと思われる。

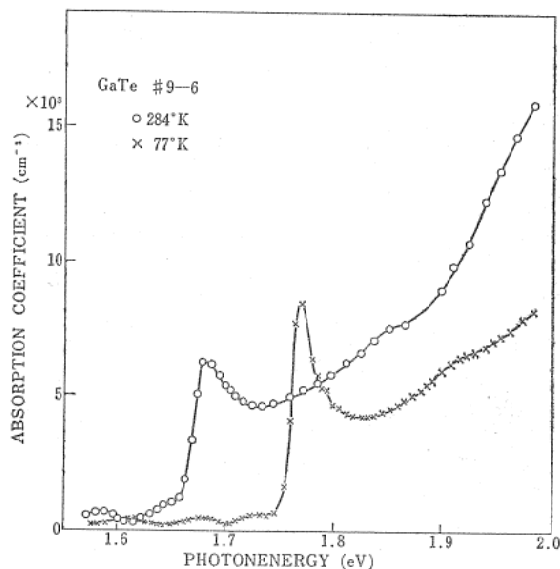


図 2 GaTe の吸収係数

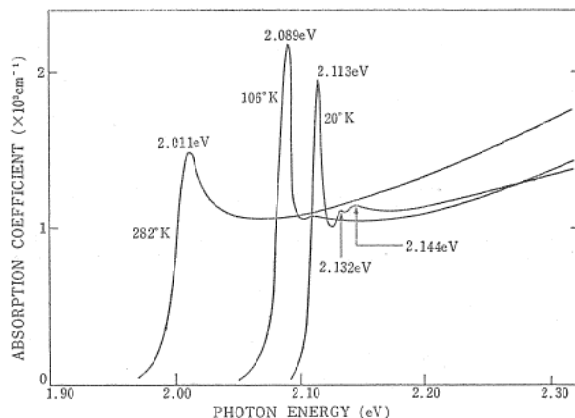


図 3 GaSe の吸収係数

室温においてもこのようにエキシトンの影響が認められるのは、この物質の特徴であり、これは吸収係数が図からもわかるように他の半導体に比べ 10^3cm^{-1} と小さいため、比較的高エネルギー領域まで透過の測定が可能であることと、エキシトンの束縛エネルギーが後に述べるように大きいことによる。GaSe の 20°K におけるスペクトルには第 3 ピークまでも観測されている。これらのデータから、バンドギャップエネルギーとエキシトンの束縛エネルギーを求めてみよう。Elliott²⁰⁾ によればエキシトンの吸収スペクトルに対応するエネルギーは

$$h\nu = E_g - G/n^2, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

E_g : バンドギャップエネルギー

G : エキシトンの束縛エネルギー

h : プランクの定数

ν : 光の振動数

で与えられる。77°K における GaTe の第 1 ピーク ($n=1$) は 1.682 eV、第 2 ピーク ($n=2$) は 1.772 eV であるから、(1) 式より、 $E_g = 1.797 \text{ eV}$ 、 $G = 0.025 \text{ eV}$ となる。又 GaSe の 20°K におけるそれは $E_g = 2.138 \text{ eV}$ 、 $G = 0.025 \text{ eV}$ と求まる。

さてここで GaSe の 20°K における第 3 ピークに注目しよう。いま求めた、 E_g 、 G の値を (1) に代入してエキシトンの第 3 ピーク ($n=3$) に来るべきエネルギー値を計算してみると 2.138 eV になり第 3 図の 2.144 eV と明らかに不一致である。またこの 2.144 eV は E_g より高エネルギー側にあるから、(1) 式の $n=3$ に対応するも

のとしては説明出来ない。

Shinada, Sugano¹⁵⁾ は二次元エキシトン吸収の線スペクトルが三次元モデルの(1)に対応して

$$h\nu = E_g - \frac{1}{(n + 1/2)^2} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

で与えられることを示し、 E_g 以上での吸収係数

α が

$$\alpha \propto \frac{(\omega + \omega_0) \exp(\pi/\sqrt{\omega})}{\cosh(\pi/\sqrt{\omega})} \quad (3)$$

$$\omega = (h\nu - E_g)/G$$

$$\omega_0 = (E_g/G)$$

となることを導いた。二次元エキシトンとは、エキシトンの波動関数を

$$H\Phi = E\Phi$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{||}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu_{\perp}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{e^2}{\kappa r}$$

と表わし、 $\mu_{||} \rightarrow \infty$ とおくことに対応する。ここに $\mathbf{r}(x, y, z)$ は電子-正孔の相対座標であり、 $\mu_{||}$ と $\mu_{\perp}$ はそれぞれ層に平行方向と垂直方向に対する還元有効質量である。Eは伝導帯の底を基準としたエネルギー固有地である。彼等はこの α から E_g より少し上のエネルギーで α は小さなこぶをつくると説明している。しかし、その時の α には(2)で求めた、 E_g , Gではなく、(1)式の、 E_g , Gを用いなければならないのでこの第3ピークを果して二次元的性質の反映とみてよいか疑問が残る。

Mooser はフォノンの影響ではないかと云っている。また Nalpern²¹⁾ は crystal force の可能性を指摘している。

4. 光伝導

第4図、第5図は GaTe, GaSe の光伝導のスペクトルである。光吸収の強い線スペクトルに対応して光伝導にも谷を持つ特徴ある構造を示している。エキシトンは電子-正孔が結合した状態で電気的には中性であるが、エキシトン同志の衝突やエキシトン-フォノンの衝突によりあるいは熱的に解離して自由キャリアになって光電流を増加させるか、自由キャリアにならずに再結合してしまって光電流を減少させたりする。エキシトンが解離されて自由キャリ

Aになっても表面の再結合速度が大きければ、すぐに消滅してしまい、光電流はやはり減少として現われる。

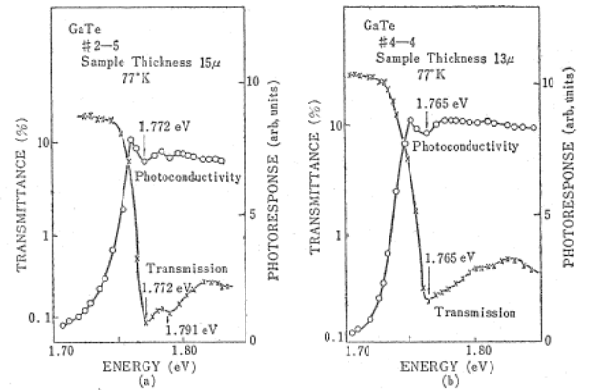


図4 GaTe の77°Kにおける光伝導と透過率
#2-5は nodoping, #4-4は Sn を dope した試料。

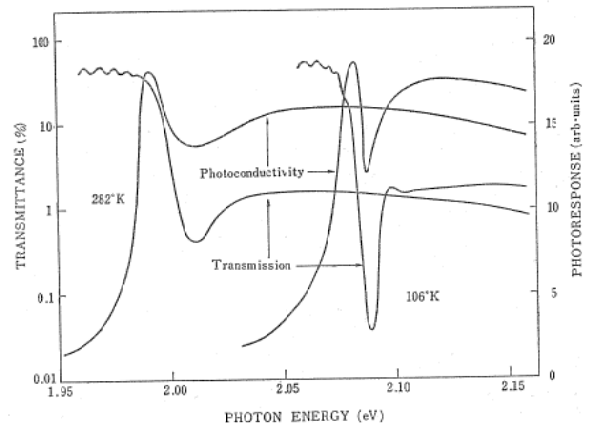


図5 GaSe の光伝導と透過スペクトル、エキシトン吸収に対応するエネルギーで鋭い谷を示す。試料の厚さは38μ

図の場合は、先に計算したように、エキシトンの束縛エネルギーが 25meV と大きいこと、また結晶はきわめてきれいなへき開面であるので表面のよごれはないと考えられるから、生成されたエキシトンが熱的に解離されるよりも再結合によって消滅する確率の方が大きいため、このような谷を形成すると考えれば、図のようなスペクトルを持つことの説明がつく¹⁹⁾。

この結果はまた、先の光吸収での線スペクトルがエキシトン吸収によるものであるとの解釈をも支持するものである。

5. 反射測定

第6図に GaTe, GaSe の吸収端近傍におけ

る反射率のスペクトル分布を示す。エキシトン吸収のエネルギーに相当する位置で反射率に急激な変化がみられる。室温におけるこのような現象は (Ge,Si)²²⁾, (GaAs, InSb)²³⁾, (ZnTe)²⁴⁾, などではほとんどみられず (CdS, CdTe)²⁵⁾等, エキシトンの束縛エネルギーが大きくなるにつれて現われて来るものであり, ブリルアン領域の Mo 点に対する電子-正孔のクーロンカの効果によるものである。

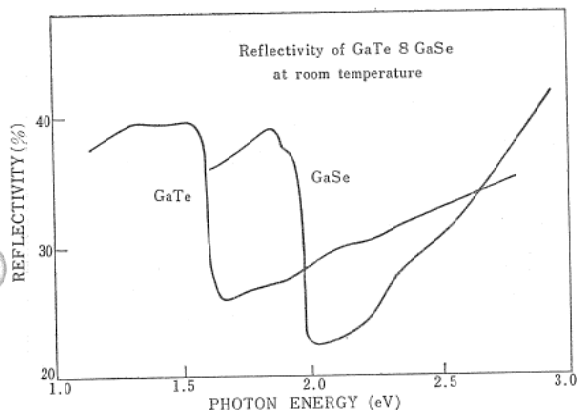


図6 GaTe の吸収端近傍における反射率

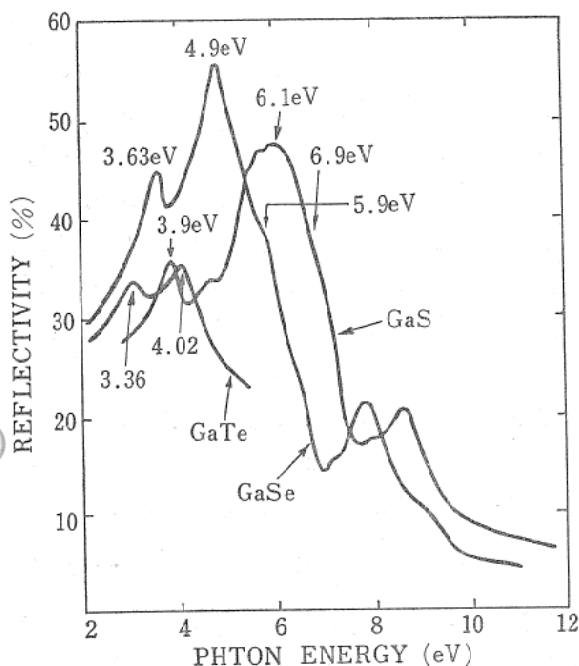


図7 GaS, GaSe (Bassani et al⁴⁾), と GaTe の反射スペクトル, 測定温度は室温。

第7図には Bassani ら⁴⁾ によって測定された高エネルギー領域での GaS, GaSe の反射率を示す。図には GaTe のスペクトルも示されているが, これは筆者の測定による。3つの大きな

ピークが特徴であり, これについては, 後にバンド構造のところで触れる。

6. 抵抗, 係数, 移動度

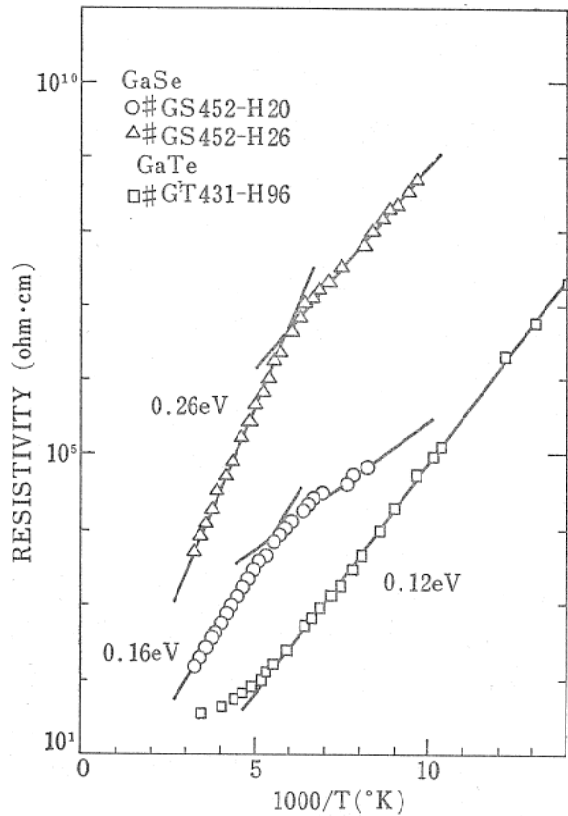
第8, 第9, 第10図に GaTe, GaSe との抵抗, Hall 係数, 移動度の温度依存性を示す。電界はC軸方向に垂直に, 磁界はC軸に沿って加えられている。図から室温における比抵抗, キャリア濃度, 移動度は GaTe でそれぞれ, $15\Omega\cdot\text{cm}$, 10^{16}cm^{-3} , $15\text{cm}^2/\text{volt}\cdot\text{sec}$, GaSe でそれぞれ, $20\sim 30\Omega\cdot\text{cm}$, $6\times 10^{13}\sim 6\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$, $\sim 20\text{cm}^2/\text{volt}\cdot\text{sec}$ ほどになることがわかる。第7図より GaTe のアクセプタレベルは価電子帯より0.12 eV, GaSe のそれは高温側 ($T > 200^\circ\text{K}$) で0.12 eV, (#GS452-H26), 0.26 eV (#GS452-H20), 低温側 ($T < 200^\circ\text{K}$) で0.075 eV (#GS452-H26, 0.12 eV (#GS452-H20) の値を持つ。GaSe の2つの試料はそれぞれ別のブロックから切り出されたものである。Fivaz と Mooser⁶⁾ は GaSe で0.3 eV, Zn をドーピングすると0.16 eVになると報告している, また, Ismailov ら¹¹⁾ は0.05, 0.14, 0.24 eVの間になると云っている。これらのレベルが何に寄因するかについては今の所, 明確な答は出されていない。

第10図の移動度の温度依存性は $\mu \propto T^{-n}$ の形を持つが, n の値は GaTe で1.7, GaSe で2となる。似たような結果はやはり Fivaz と Mooser⁶⁾ および Ismailov ら¹¹⁾ により報告されている。Fivaz と Mooser はこの大きな温度依存性を層に垂直に偏極された光学フォノン (これは層の厚みを変調する) と自由キャリアとの強い相互作用によるものであるとして, GaSe の散乱機構は homopolar optical mode が支配的であると解釈している。

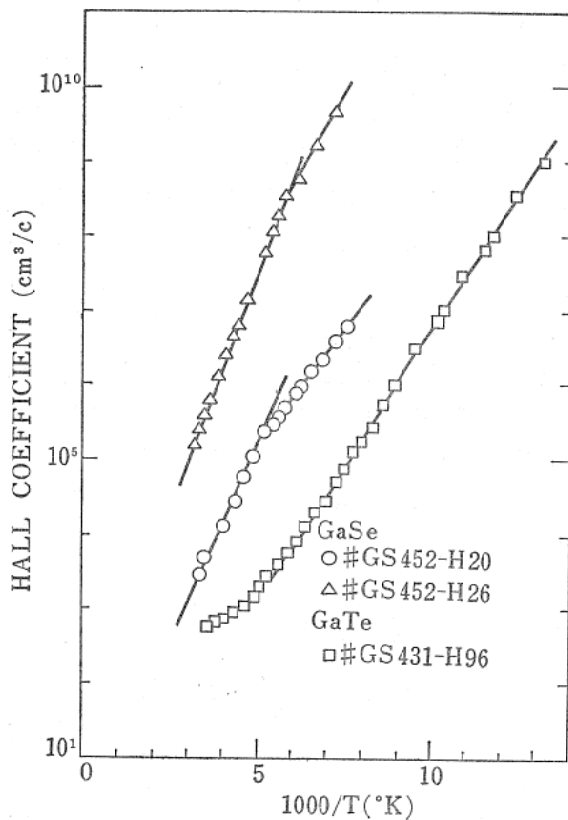
7. 層に垂直方向の電気伝導

このような結晶の層に垂直方向の電気伝導機構²⁶⁾がどのようなものであるかは興味深い所である。

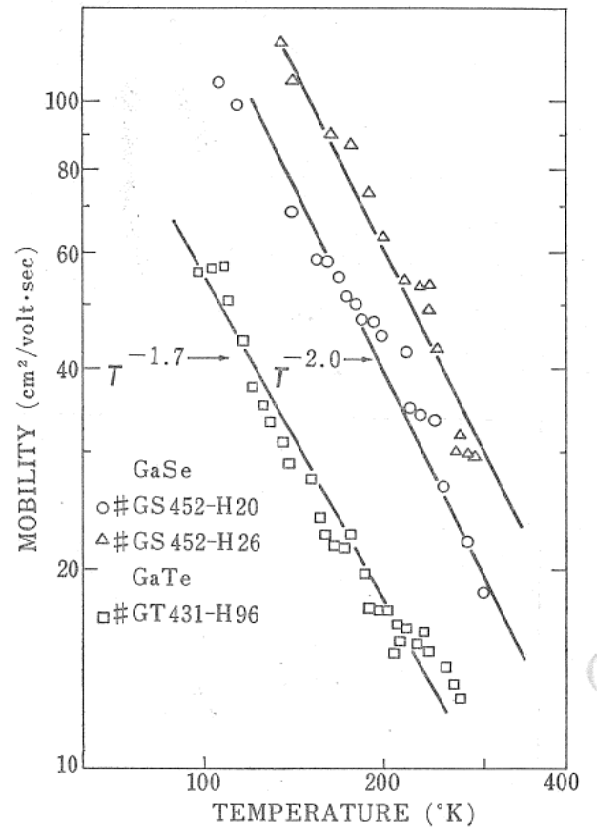
第11図は GaSe の層に垂直方向に電界を加えた場合の抵抗 $\rho_{\perp}$ と水平方向の抵抗 $\rho_{\parallel}$ の温度依存性である。



8 図 GaSe と GaTe の抵抗率の温度依存性、GaSe は $\sim 200^\circ\text{K}$ で折れ曲りを示している。



9 図 GaSe と GaTe の Hall 係数、電界はC軸に垂直、磁界はC軸に平行方向。



10 図 第8, 9図より求めた GaSe と GaTe の移動度の温度依存性。

測定電界は層に垂直方向で、 300 V/cm 、水平方向で 15 V/cm である。活性化エネルギーは高温側 ($T > 200^\circ\text{K}$) で両者に対して等しく、低温側 ($T < 200^\circ\text{K}$) でもほぼ等しい。両者の抵抗値の比はほぼ $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel} = 10 \sim 50$ である。このように抵抗値の比が小さいということは、Fivaz と Mooser⁶⁾ の移動度の解析によれば理解出来ないことである。即ち彼等は層構造のキャリアのエネルギーが、次式のように、effective mass term と tight-binding term の和によって表現されることを提案した。

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m_{\parallel}} + 2I_z \left(\cos \frac{p_z d_z}{\hbar} - 1 \right) \quad (5)$$

ここに $m_{\parallel}$ は層に平行方向に沿って運動するキャリアに対する effective resistance であり、 d_z は基本層間の距離、 I_z は Van der Waals 結合で近接する層に垂直方向での overlap energy である。

このモデルによれば $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ はかなり大きいことが予想されるが、第11図ではこの期待に反して小さい。これは層方向の電気伝導に対する

異方性があまり大きくなく Fivaz と Mooser の解析に無理があるか、または伝導機構が、層に

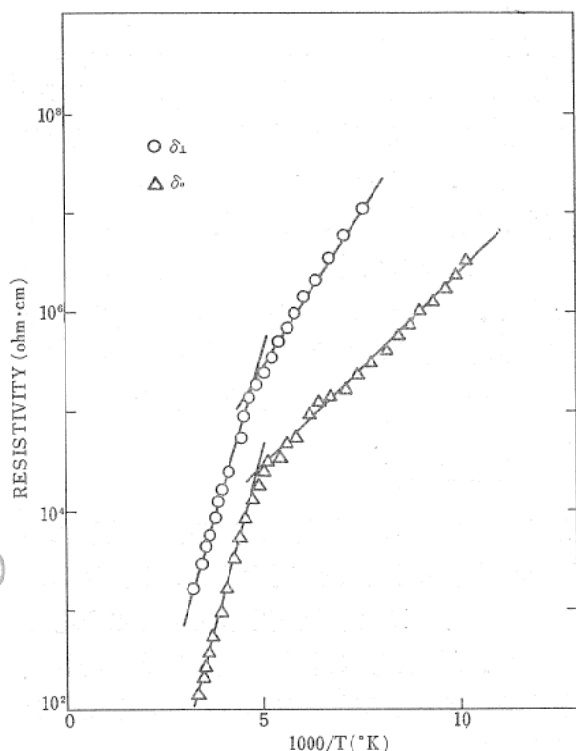


図11 GaSe の抵抗値の異方性、電界方向は ρ_1 が層に垂直方向 (C 軸方向), ρ_{11} が層に平行方向 (C 軸に直角方向)。

平行方向の場合とは異なるかのどちらかであることを示している。これを確かめるため、我々は層に垂直方向と平行方向の伝導度の電界依存性の測定を行った。この結果を第12図と第13図に示す。第12図により、層に平行方向では 400 V/cm まではほぼオーミックである。一方第13図の層に垂直方向では伝導度は電界の $1/2$ 乗の指数関数で増加している。これから層に垂直方向の電流は Schottky 効果²⁷⁾か、Poole-Frenkel 効果²⁸⁾により支配されていると考えられる。両方の電流機構に対して伝導度 σ は

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(\frac{\beta E^{1/2}}{kT} \right) \quad (6)$$

で表わされ、定数 β は Schottky effect に対しては

$$\beta_s = \frac{\sqrt{e^3}}{2\sqrt{\pi\epsilon_0\epsilon}} \quad (7)$$

Poole-Frenkel effect 対しては、

$$\beta_{PF} = \frac{\sqrt{e^3}}{\sqrt{\pi\epsilon_0\epsilon}} \quad (8)$$

となる。ここに k , T , e , ϵ_0 , ϵ はそれぞれボルツマン定数絶対温度、電荷単位、自由空間の Permittivity 及び、high frequency dielectric constant である。この式を用いて ϵ を計算してみると(7)式では 293°K で $\epsilon=5.7$, 102°K で $\epsilon=6.6$, (8)式ではそれぞれ 23, 26 の値が得られる。ところで Leung²⁹⁾ らは GSe の遠先の光反射測定から E/c に対して $\epsilon_\infty=7.1$ を報告している。ここで E は入射光の電気ベクトル, c は c 軸即ち層に垂直方向である。この値と今求めた ϵ と比較すると、層に垂直方向の電気伝導機構は Schottky 効果によるものであると考えられる。ではこの Schottky 効果は、どの Schottky 効果によるものであろうか。今扱っている試料が層状構造であることに注目すると、電極以外に層間のポテンシャルが考えられよう。第12図の電界は、電極間 (50 μ) に均一電界がかかっているとして求めたものであるが、もし電極による Schottky 効果とすれば、電圧はほとんど数 μ の空乏層にかかることになり、電界ははるかに大きく見積らなければなら

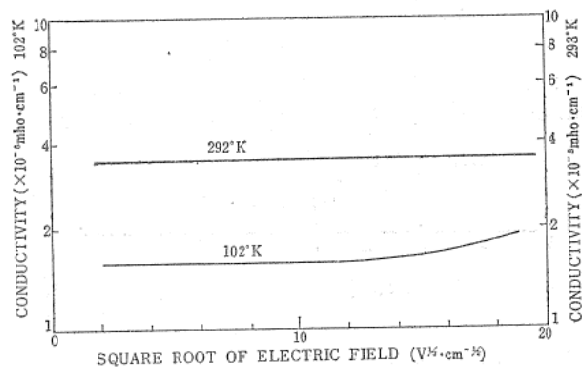


図12 GaSe の伝導度の電界依存性；層に平行方向、

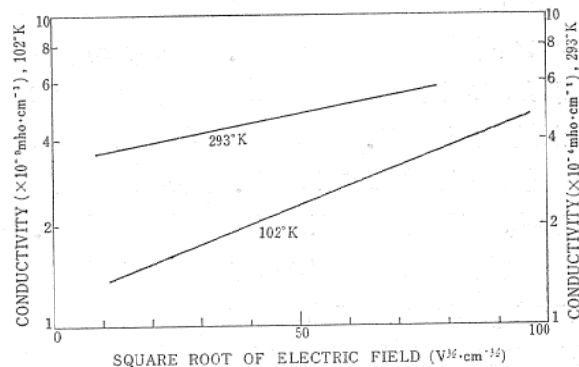


図13 GaSe の伝導度 σ の電界依存性；層に垂直方向、

らず、 ϵ の値も大きくなる。従って層間のポテンシャルが、Schottky 効果により下がったものとするのが適当である。これは Mooser らの移動度の解釈とも矛盾しない。

8. バンド構造

層状半導体のバンド構造については Fischer³⁰⁾, Kamimura らの報告がある。ここでは Kamimura ら¹⁴⁾ の考えに沿って記述する。化学結合の立場から見れば層状物質では、各原子は3個の同等な sp^2 混成軌道と層面に垂直な1個の π 軌道を持ち、 sp^2 混成軌道に収容された電子が隣接原子の sp^2 軌道と共有結合 (σ 結合) をつくり Y-M-M-Y の一つの基本層を形成する。残りの電子は π 軌道によって基本層内を周回し、層状半導体の諸性質に寄与する。

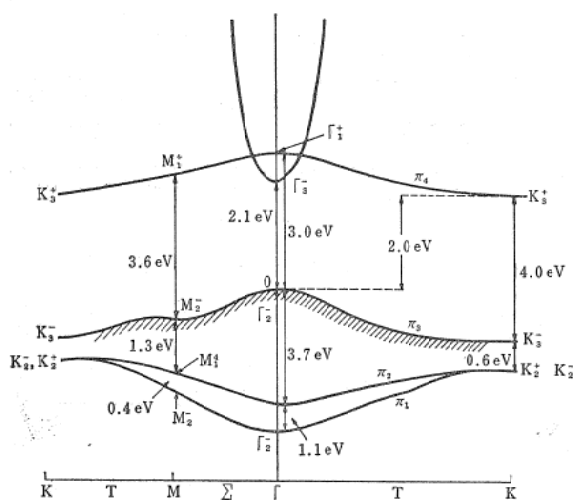


図14 GaSe のバンド構造 (Kamimura et al¹⁴⁾), 第7図のピークはM点における遷移として対応づけられている。

このような観点から、層状半導体の π バンドのみに注目し、これを強結合近似で求められた GaSe のバンド構造が第14図である。ここで π_3 と記されたバンドが価電子帯、 π_4 と記されたバンドが伝導帯になる。伝導帯の底は K_3^+ にあり、価電子帯の頂は Γ_2^- にある。従って価電子帯の正孔、伝導帯の電子は二次元的性格を持つ。

基礎吸収端は遷移 $\Gamma_2^- \rightarrow \Gamma_3^-$ に対応する。

Γ_2^- は p_x 軌道、 Γ_3^- は p_y および p_z 軌道から出来ているとすると、これらの軌道の重なりを無視すれば $\Gamma_2^- \rightarrow \Gamma_3^-$ 遷移に対する吸収は零

になる。しかし実際には混りが存在するため、振動子強度は零にならないが、この混りが小さいため、吸収係数が小さくなる。

第7図の反射スペクトルの GaSe における 3.63, 4.9 eV, GaS における 3.9, 6.1 eV のピークはM点における二次元状態密度の対数発散に帰せられる。

また、出来る結晶はほとんどの場合、P型であるが、このバンド構造によれば次のように説明される。すなわち、伝導帯の底 K_3^+ の有効質量は $2.64m_0$ ³¹⁾ と極めて重く、電子の移動度が小さいため、常に正孔のみが伝導に寄与する。

9. おわりに

以上 GaTe, GaSe の光学的、電気的物性について概観し、それらを説明するバンド構造が、Kamimura らにより提案されていることを述べて来た。最後に、これら物質を二次元的性質を持つとすることに対する疑問を提出しておわりとしたい。

最近, McGill ら³²⁾ は 600 Å の厚みを持つ GaSe の Al-GaSe-Au 構造における電流が GaSe 内の bulk 効果をすべて無視した contact limited によって説明出来ることを示した。彼等はこのとき有効質量として $0.1m_0$ の値を用いている。これらの結果は Fivaz と Mooser による移動度の解析、我々の伝導度の電界依存性に対する解釈とは相入れず、GaSe の大きな異方性を否定するものである。

また、反射測定の高エネルギー領域でのピークを二次元状態密度の反映とのみ見ることに問題が残る。ここで、III-VI族半導体の反射ピークが、他の半導体すなわちIV族単体, III-V族, II-VI族化合物半導体の反射ピークとどのような関連を持っているか、比較してみよう。

表1. 反射ピークエネルギー

E	E_0 eV	E_1 eV	E'_0 eV	E_2 eV
GaS ⁴⁾	2.5	3.9	6.1	6.9
GaSe ⁴⁾	2.1	3.63	4.9	5.9
GaTe ³⁶⁾	1.7	3.36	4.0	—
InSe ³⁷⁾	1.19	3.31	4.84	—

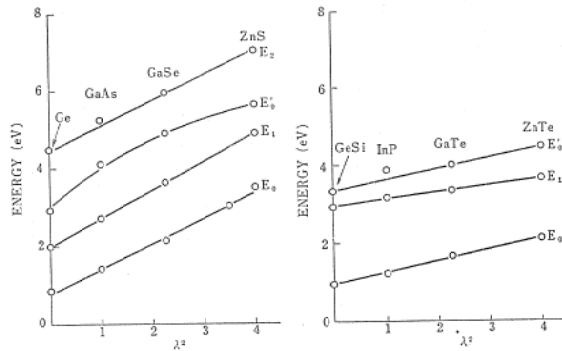


図15 GaSe GaTe の反射率ピークエネルギーに Herman の法則を適用した場合、 $\lambda=1.5$ の値が求まる。

Cardona³³⁾ は極性結晶 (Ⅲ-Ⅴ, Ⅱ-Ⅵ) のバンドギャップは等極性結晶 (Ⅳ) のバンドギャップを用い、摂動パラメータを導入することによって、次の式で表わされることを示した。

$$E_p = E_{np} \left(1 + \frac{2|\langle V_A \rangle|^2 \lambda^2}{E_{np}} \right)^{1/2}$$

$$\frac{2|\langle V_A \rangle|^2 \lambda^2}{E_{np}} \ll 1 \text{ のとき}$$

$$E_p = E_{np} + |\langle V_A \rangle|^2 \lambda^2 \quad (\text{Herman's rule}^{34)})$$

ここに E_p , E_{np} は同じ電子配置の極性、等極性結晶のバンドギャップ、 $|\langle V_A \rangle|^2 \lambda^2$ は注目する準位に関する摂動ポテンシャルの行列要素の2乗である。 λ はⅥ族, Ⅲ-Ⅴ族, Ⅱ-Ⅵ族, Ⅰ-Ⅶ族に対して、それぞれ、0, 1, 2, 3 なる値をとる。このような考えで GaS, GaSe, GaTe, InSe の遷移の指定を行い、表に示すと第1表のようになる。ここで E_0 はバンドエッジに対応するものであり、他の E_1 , E_2 , E_3 については文献を参照されたい³⁵⁾。また、この表を $E-\lambda^2$ でグラフにプロットしたのが、第15図である。

これから、Ⅲ-Ⅵ族に対しては $\lambda=1.5$ が得られ、Ⅲ-Ⅴ族とⅡ-Ⅵ族の中間的な値をとると言える。したがって反射ピークは、Kamimuraらのバンド構造と異なるバンド構造での遷移から生じている可能性がある。

このように、相反する結果の得られていることから、より詳細な、実験的、理論的検討が望まれるものである。

参考文献

- 1) W. B. Pearson: Acta cryst. 17, 1 (1964) 13.
- 2) J. L. Brebner and G. Fischer: Proc. Intern. Conf. Physics Semiconductors, Exeter, 1962, p.760.
- 3) J. L. Brebner: J. Phys. Chem. Solids 25 (1964) 1427.
- 4) F. Bassani, D. L. Greenaway and G. Fischer: Proc. Intern. Conf. Physics Semiconductors, Paris, 1964, p.51.
- 5) G. Fischer and J. L. Brebner: J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 23.
- 6) R. Fivaz and E. Mooser: Phys. Rev. 136 (1964) A 833.
- 7) R. Fivaz and E. Mooser: Phys. Rev. 163 (1967) 743.
- 8) R. H. Bube and E. L. Lind: Phys. Rev. 115 (1959) 1159; Phys. Rev. 119 (1960) 1535.
- 9) N. A. Gasanova, G. A. Akhundov and M. A. Nizametdinova: Phys. Status solidi 17 (1966) K 115.
- 10) G. A. Akhundov, N. A. Gasanova and M. A. Nizametdinova: Phys. Status solidi 15 (1967) K 109.
- 11) F. I. Ismailov, G. A. Akhundov and O. R. Vernich: Phys. Status solidi 17 (1966) K 237.
- 12) A. S. Borshchevskii, Ya. A. Oksman and V. N. Smirnov: Soviet Physics Solid State 8 (1966) 1139.
- 13) F. A. Makovskii, R. S. Martyshev and E. P. Usachev: Soviet Physics-JETP 3(1969) 223.
- 14) H. Kamimura and K. Nakao: J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 1313.
- 15) M. Shinada and S. Sugano: J. Phys. Soc. Japan 21 (1966) 1936.
- 16) 上村 洸, 中尾憲司, 仁科雄一郎: 物性 10 (1969) 527; H. Kamimura, K. Nakao and Y. Nishina: Phys. Rev. Letters 22 (1969) 1379.
- 17) J. C. Phillips: Phys. Rev. 188 (1969) 1225.
- 18) C. Tatsuyama, Y. Watanabe, C. Hamaguchi and J. Nakai: J. Phys. Soc. Japan 29 (1970) 150.
- 19) 竜山智栄, 浜口智尋, 富田 裕, 宮部 博, 中井順吉: 電気関係学会関西支部連合大会シンポジウム, 半導体・トランジスタ研究会資料 (1970-11) SSD70-32.
- 20) R. J. Elliott: Phys. Rev. 108 (1957) 1384.
- 21) J. Halpern: Proc. Intern. Conf. Physics Semiconductors, Kyoto, 1966, J. Phys. Soc. Japan 21 (1966) Suppl. p.180.

- 22) H. R. Philipp and E. A. Taft: Phys. Rev. 113 (1959) 1002.
- 23) H. Ehrenreich, H. R. Philipp and J. C. Phillips: Phys. Rev. Letters 8 (1962) 59; H. R. Philipp and H. Ehrenreich: Phys. Rev. Letters 8 (1962) 92.
- 24) M. Cardona and D. L. Greenaway: Phys. Rev. 131 (1963) 98.
- 25) M. Cardona and G. Harbeke: Phys. Rev. 137 (1965) A1467.
- 26) G. B. Abdullaev, E. S. Guseinova and B. G. Tagiv: Phys. Status solidi 20 (1967) 421.
- 27) John. G. Simons: Phys. Rev. 155 (1967) 657.
- 28) J. Frenkel: Phys. Rev. 54 (1938) 647.
- 29) P. C. Leung, G. Andermann and W. G. Spitzer: J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 849.
- 30) G. Fischer: Helv. phys. Acta 36 (1963) 317.
- 31) K. Aoyagi, A. Misu, G. Kuwabara, Y. Nishino, S. Kurita, T. Fukuroi, O. Akimoto, H. Sasagawa, M. Shinoda and S. Sugano: Proc. Intern. Conf. Physics Semiconductors, Kyoto, 1966, J. Phys. Soc. Japan 21 (1966) Suppl. p.174.
- 32) T. C. McGill, S. Kurtin, L. Fishbone and C. A. Mead: J. appl. Phys. 41 (1970) 3831.
- 33) M. Cardona: Phys. Rev. 129 (1963) 169.
- 34) F. Herman: J. Electronics 1 (1955) 103.
- 35) F. H. Pollak and M. Cardona: J. Phys. Chem. Solid 27 (1966) 423.; Phys. Rev. 142 (1966) 530.
- 36) C. Tatsuyama et al.,: unpublished data.
- 37) G. A. Akhundov, T. G. Kerimova and N. A. Gasanova: Soviet Physics-JETP 3 (1969)) 85.

