

## No. 29 半導體に於ける外部光電効果の理論

## 第1報 (BaO, SrO 及び CuO 半導體)

武藤俊之助・山下次郎

(1947年6月17日受理)

## 1. 序 論

半導體の外部光電効果の理論は酸化陰極の原子論的機構の研究に關聯して特に注意をひくわけであるが、從來殆んど手がつけられてゐない。即ち、Condon<sup>(1)</sup>が半導體の外部光電効果に於て、基本的役割をする仕事函数に對し接觸電壓が如何に影響するかを理論的に論じてゐるだけであつて、外部光電効果の特性を決定する光電感度曲線及びその温度依存性については、全く理論的考察が試みられてゐない現状である。他方、實驗的研究を省ると當面の實際的要求に應ずる爲の應用研究は甚だ多いにも拘らず、その機構を解明するに足る基礎的研究は甚だ乏しいやうに思はれる。その中で特に原子論的機構を理論的に考察するに資する實驗としては Huxford<sup>(2)</sup>と西畑・川村及び平野<sup>(3)</sup>の研究を挙げ得ると思ふ。尙この外に亞酸化銅半導體の外部光電効果に關する Wasser<sup>(4)</sup>の實驗的研究も亦注目に値する。

このやうな研究の現状を考えると、一應簡単な半導體模型を用ゐて固體量子論に於ける近似法に従ひ、半導體の外部光電効果の理論を考察することが、十分に意義のあることと思ふ。次に報告するのは、こうした考察に基づく理論である。

## 2. 境界面をもつ半導體模型について

所謂活性化された BaO, SrO 等の構造については從來極めて多くの實驗的研究<sup>(5)</sup>がなされ、又現在も尙引續いて種々實驗が試みられてゐる。それらの諸結果はすべて相互に撞着しないとは云へないが、總括的に考えてみて、先づ活性化された状態に於ては、化學成分比から豫期されるものよりも O 原子が少く又は Ba 原子が多く結晶内に介在してゐるものと考えることが許されると思ふ。即ち活性化された前述の酸化物は過剩型(還元型)半導體<sup>(6)</sup>に屬するわけである。従つて固體量子論に於て考えられてゐる過剩型半導體模型の適用が許されると思ふ。この模型の特徴は、例へば BaO に固有な勢力帯の禁制領域内に、而も絶對零度

に於て空勢力帯の底部に近く過剩 Ba 原子の介在に起因する、所謂不純物原子準位の現はれることである。

扱て、これ迄計算されてゐる結晶内電子の勢力準位及び波動函数は結晶境界面の影響が無視され得る程十分に大きい結晶の場合であるが、外部光電効果に於けるが如く電子が結晶外に逸出する現象を取扱ふ際には境界面の影響が當然問題になる。従つて境界面の存在を考慮するために、結晶内外で各々獨立に求められた波動函数を境界面上で連續條件を満足するやうに連結しなければならない。この操作を現在知られてゐる Bloch の波動函数について實行することは數學的に甚だ困難である。強いて連續條件の數學的操作を實行可能ならしめやうとすれば、結晶模型を簡單化して、例へば Kronig-Penney の模型<sup>(7)</sup>を採用しなければならない。併しこゝで考察しようとする現象、即ち不純物準位にある電子が光量子を吸収して結晶外に逸出する外部光電効果の場合には、電子遷移に關與する遷移行列要素は不純物準位の波動函数が空間的に局在してゐるために、連續條件に餘り影響されぬ結晶内波動函数の部分の主として關與するものと近似的に考えて差支えない。もつとも結晶表面に吸着してゐる過剩原子よりの寄與を考える場合には、前述の考察は成立しないけれども恐らくこうした寄與は結晶内部のものに比べて無視出來ると思ふ。勿論この豫想の是非は得られた結果の實驗的判定に俟つより外にないと考えるが、現在の實驗の精度の範圍内では正確な判定が一寸困難のやうに思ふ。以上の理由に依り、結晶内電子の傳導

第1表

$$\psi_{n,\vec{k}} = G^{-3/2} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r} - iE_n(\vec{k})t/\hbar} \quad (1)$$

$$E = E_n(\vec{k}) \quad (2)$$

$G^3$  = 結晶内に含まれる原子の總數,  $i = \sqrt{-1}$ ,

$n$  = 勢力帯の番号,  $\vec{k}$  = 波動ベクトル,

$\vec{r}$  = 電子の位置ベクトル,  $t$  = 時間,

$\hbar$  = Planck の常數/2 $\pi$ ,

$u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  = 結晶と同じ周期をもつ周期函数。

$$\psi_c = u_c(\vec{r}) e^{-iE_c t/\hbar} \quad (3)$$

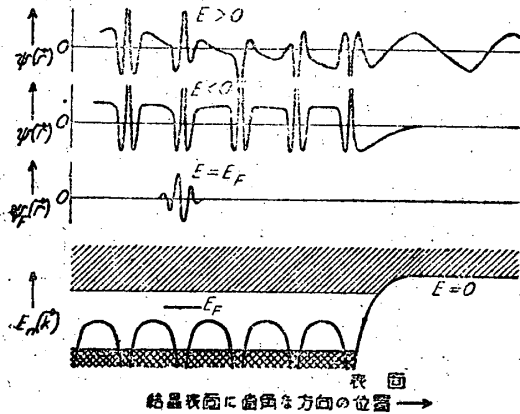
$$E = E_c \quad (4)$$

$u_c(\vec{r})$  は過剩原子の介在する近傍に於てのみ 0 でない所謂準原子固有函数。

帯に對しては近似的に Bloch 波動函數を採用することが許されるであらう。

扱て固體量子論に依れば結晶内電子の状態を規定する波動函數及び勢力は、傳導帯並びに不純物準位に對してそれぞれ第1表の如くなる。(8)

尙次章に於て計算の對象に採るのは過剩型半導體であるが、その結果は本質的修正をなさずに缺損型半導體例へば Cu<sub>2</sub>O 半導體に對しても適用可能である。第1圖に於ては、前述の波動函數、勢力並びに結晶内外のポテンシャルの一次元的模樣が示してある。



第1圖 半導體內電子の固有函數；半導體內ポテンシャル及び勢力帶構造

### 3. 純粋光電効果

結晶内電子は入射光の作用と結晶格子の熱振動の作用とを受けるわけであるから、入射光量子を吸収して逸出する電子の外に尙光量子と熱量子とを同時に吸収して逸出する光電子の存在も亦可能である。前者を純粋光電効果と稱し、後者を混合光電効果と稱することにしよう。後で示すやうに純粋光電効果は光電感度限界値の短波長側に於て、又混合光電効果はその長波長側に於て重要な役割を演づることが指摘され得る。本章に於ては先づ純粋光電効果の光電感度を考察する。

**A. 不純物準位に在る電子に起因する光電流の限界値附近の性質について。**  $\nu$  なる振動数の平面光と結晶格子の熱振動との作用を受ける結晶内電子の波動方程式(9)は第2表(5)の如くなる。第2表の(7)は四重極相互作用であるがイオン化結晶の場合には Fröhlich(10) に従つて双極相互作用を採るべきであらう。併し當面の問題に對しては、その何れを採つても定性的結果に關する限り本質的變化はない。

次に計算を簡單ならしめる爲に結晶は單純立方型とし且つ傳導帯は s 帯であると假定する。定性的考察に關する限り、かかる假定は餘り制限的でない。従つて次に論述する内容は一般の結晶格子型の場合へも容易

### 第2表

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right\} \psi + \frac{e\hbar}{imc} (\vec{A} \text{grad} \psi) + \delta V \psi \quad (5)$$

$V(\vec{r})$  = 結晶内周期的靜電場ポテンシャル

$\Delta$  = Laplacian

$\vec{A}$  = 入射光のベクトル・ポテンシャル

$\delta V$  = 結晶内電子と結晶格子熱振動との相互作用の勢力

$$\vec{A} = \frac{eE}{4\pi\nu} \vec{e}_A \left\{ e^{2\pi i\nu(t-n\frac{\vec{r}_0 \cdot \vec{r}}{c})} + e^{-2\pi i\nu(t-n\frac{\vec{r}_0 \cdot \vec{r}}{c})} \right\} \quad (6)$$

$$\delta V = -G \sum_{\vec{q}, j} \left[ a_{\vec{q}, j} \left\{ \vec{e}_{\vec{q}, j} \text{grad} V(\vec{r}) \right\} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r}) - i2\pi\nu_j t} + a_{\vec{q}, j}^* \left\{ \vec{e}_{\vec{q}, j} \text{grad} V(\vec{r}) \right\} e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r}) + i2\pi\nu_j t} \right] \quad (7)$$

$\vec{r}_0$  = 光波の進行方向を示す単位ベクトル

$n$  = 屈折率  $E$  = 電場の強さ

$\vec{e}_A$  = 偏りベクトル,  $\vec{q}$  = 強性波の波動ベクトル

$j = 1, 2, 3$  (1個の強波と2個の弱波)

$e_{\vec{q}, j}$  = 強性波の偏りベクトル,  $\nu_j$  = 強性波の振動数

$$(N_{\vec{q}, j} - 1) a_{\vec{q}, j} | N_{\vec{q}, j} = \sqrt{\frac{\hbar}{4\pi\nu_j M}} N_{\vec{q}, j} \quad (8)$$

$$(N_{\vec{q}, j} + 1) a_{\vec{q}, j} | N_{\vec{q}, j} = \sqrt{\frac{\hbar}{4\pi\nu_j M}} (N_{\vec{q}, j} + 1) \quad (9)$$

$$N_{\vec{q}, j} = (e^{h\nu_j/kT} - 1)^{-1}$$

に擴張出来る。

Wilson(11) に依れば s 帯の勢力は波動ベクトルの函數として次の如くあらはされる。

$$E_{ns} = E_0^s + 6\beta - 2\beta (\cos ka_x + \cos ak_y + \cos ak_z), \quad (10)$$

$E_0^s$  = s 帯の最小エネルギー,

$\beta$  = 勢力帶幅を決める交換積分値,

$a$  = 格子常數,

西堀及び共同研究者の實驗に依れば  $E_0^s \sim -0.3 \text{ eV}$  なる結果が BaO, SrO に就いて得られてゐるし、又光電子流の限界値附近の考察に局限する限り  $ak_x \ll 1$ ,  $ak_y \ll 1$ ,  $ak_z \ll 1$  と考えてよいから(10)を展開して近似式を求めれば第3表の(11)及び(12)の如くなる。

### 第3表

$$E_{ns} = E_0^s + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (11)$$

$$m^* = \lambda^2 / 2\beta a^2 \quad (12)$$

$$E_0^s + \frac{\hbar^2}{2m^*} k_x^2 \cong 0 \quad (13)$$

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{n}, \vec{k}} a_{\vec{n}, \vec{k}}^F(t) \psi_{\vec{n}, \vec{k}}(\vec{r}, t) \quad (14)$$

$a_{\vec{n}, \vec{k}}^F(t)$ : 確率振幅

尙傳導帯の比較的勢力の大きい部分に對しては Peierls-Brillouin 近似解(6)が適用され得るであらう。

今、結晶境界面を  $yz$  面に撰びこれに直角な方向を  $x$  軸とする。この場合には金屬の外部光電効果に於て、周知の如く(12)、結晶内電子が外に逸出可能であるための條件として第3表の(13)が成立する。次に(5)の波動方程式を解いて光電子流を計算するわけであるが

これに對しては量子力學に於ける攝動論を用ひる。即ち光波の作用下に在る電子の波動函數は第3表の(14)の如く表はすことが出來て、確率振幅は計算の結果、第4表の(15)及び(16)の如くなる。而して光電子流は(15)及び(16)を用ひて、(17)及び(18)の如く書

第4表

$$|a_{n,k}^F(t)|^2 = \frac{e^2 E^2}{64.5 \pi^2 m^2 v^2} |M_F|^2 \left| \frac{4 \sin^2 \theta [E_n(k) - E_F - h\nu] t / h}{[E_n(k) - E_F - h\nu]^2 / h^2} \right| \quad (15)$$

$$M_F^{nk} = G \int u_{nk}^*(r) \cdot \vec{e}_n \text{grad} u_F(r) \cdot e^{-i(\vec{k} - n \frac{2\pi v}{c} \vec{r}_0) \cdot \vec{r}} d\tau \quad (16)$$

$$J_F = en(N_F, T) \frac{d}{dt} \sum_k \{1 - f(k)\} |a_{n,k}^F(t)|^2 \quad (17)$$

$$n(N_F, T) = N_F - \frac{N_F^{1/2}}{2\pi^{3/2} a^{3/2}} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/4} e^{-\frac{\Delta E}{2kT}} \quad (18)$$

ける。(17)に於ける  $\sum'$  は(13)の條件を考慮しての和を意味し、 $f(k)$  は Fermi の分布函數であつて、遷移に於ける Pauli 禁制が考慮されてゐる、また  $n(N_F, T)$  (11) は  $N_F$  個の不純物準位に、溫度  $T$  に於て存在する電子の數であつて特別に高温ならざる限り殆んど  $N_F$  に等しく、從つて限られた溫度範圍内では近似的に溫度に無關係であると考えてよい。 $T_0$  は不純物準位の深さ  $\Delta E$  に關係した量である。 $k$  の變化は十分に大きい結晶に於ては近似的に連続的と考えられるから、(17)の和は積分に直して計算され得る。【第5表の(19)】

第5表

$$J_F = en(N_F, T) \frac{d}{dt} \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{-k_1}^{k_1} \int_{-k_2}^{k_2} \int_{-k_3}^{k_3} |a_{n,k}^F|^2 dk_x dk_y dk_z \quad (19)$$

$$= en(N_F, T) \frac{d}{dt} \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{k_1}^{k_0} k^2 dk \int_0^{\theta_1} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi |a_{n,k}^F|^2 \quad (19)$$

$$k_0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{2\pi}{a}, \quad k_1 = \sqrt{\frac{2m^2}{\hbar^2} (-E_0^S)}, \quad \theta_1 = \cos^{-1} \frac{k_1}{k}$$

$$J_F = en(N_F, T) \frac{e^2 E^2 m^2 \hbar^2}{32\pi^2 m^2 \hbar^3} \frac{1}{(h\nu)^2} (\sqrt{h\nu - \Delta E} - \sqrt{-E_0^S}) \times \left( \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^2}} A + \sqrt{h\nu - \Delta E} B \right) \quad (19')$$

$$P = en(N_F, T) \frac{1}{(h\nu)^2} (\sqrt{h\nu - \Delta E} - \sqrt{-E_0^S}) (+C\sqrt{h\nu - \Delta E}) \quad (20)$$

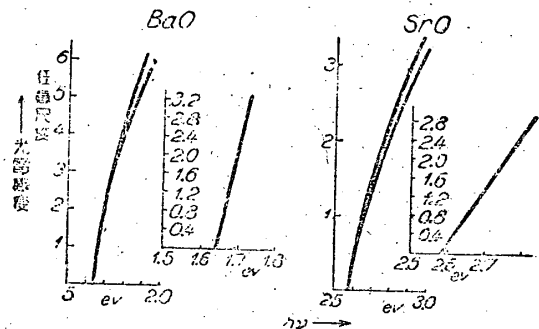
$$\Phi = \frac{e^2 (m^2)^{3/2} A}{\sqrt{2} \pi m^2 \hbar^2 n_0} \quad (21)$$

$$h\nu_0 = -E_0^S + \Delta E = -E_F \quad (21)$$

$$P_0 = \text{const.} \cdot T^{3/4} e^{-\Delta E/2kT} \quad (22)$$

扱へ入射光の運動量は電子のそれに比べて小さい量であるのが普通であるから(16)に於てこれを省略し且つ電子波の波長は不純物原子の一次元的擴がりに比べて十分に小さいことを考慮して、(16)の被積分函數を(電子波の波長/不純物原子の大きさ)なる項の冪級數

に展開して、第二項まで保存し他を省略して計算することにする。その結果は第5表の(19)'の如くなる。尚(19)'に於ける  $A$  及び  $B$  は遷移行列要素の展開に於ける第一項及び第二項の係數であつて、波動函數を含む積分を以て表はし得る。(19)'を入射光の強度  $cnE^2/8\pi$  を以て除すると所謂光電感度  $P$  が得られる。【(20)参照】。第5表の(20)は限界値附近の光電感度が溫度及び入射光量子へ依存する模様を示す。尚(20)の溫度依存性は  $n(N_F, T)$  を通してのみ現はれてゐるから特別に高温ならざる限り、殆んど溫度に無關係であると見做してよい。入射光量子への依存性を見るために、實測値  $E_0^S = 0.3 \text{ ev}$ ,  $\Delta E = 1.33 \text{ ev}$  (SrO),  $\Delta E = 2.28 \text{ ev}$  (BaO) を(20)に代入して數値計算をなした結果を、第2圖に示してある。圖から明かなる如



第2圖 純粋光電効果の限界値附近の光電感度

く限界値附近の光電感度曲線は近似的に直線と見做し得る。尚(20)より明かなる如く、限界値は第5表の(21)で與えられる。

**B. 傳導電子に因る光電子流** 半導體に於ては、熱勢力を吸収して不純物準位に在る電子の一部は傳導帯に勵起されてゐるわけであるから、この傳導電子に起因する光電子流も亦現はれる筈である。所が傳導電子の波動函數及び勢力の性質を考慮して、遷移行列要素を調べて見ると簡単な考察により不純物準位の電子に起因するものに比べて一般に極めて小さいことが確められる。從つてこれが問題となる領域は(20)の光電子流が消滅したる、限界値の長波長側であることが分る。尚(20)と著しく相違する點はその溫度依存性であつて、計算の結果第5表の(22)の如く導出され得る。

**C. 光電感度に及ぼす不純物原子内電子状態の影響** 光電感度曲線全般に及ぼす電子準位の影響を調べることは、光電感度の測定から半導體に於て基本的役割をする不純物準位について或る程度の結論を引出し得ることを考えると、極めて重要である。併しこのためには  $u_F(r)$  なる固有函數の正確な知識が必要となり而もこれは決して簡単な問題でない。そこで今、Ba乃至Sr原子の價電子は6s乃至5s電子であることを考

慮して、 $u_F(r)$  に對し自由原子の固有函數を假定してみよう。正確には  $u_F(r)$  の性質は自由原子の固有函數を或る程度修正したものであることに間違ひはないが、それにも拘はらず尙原子固有函數の性質をも相當に具備してゐることが例へば Ti, Cs<sup>(13)</sup> の NaCl の F 中心の計算より豫想され得る。併し Ba, Sr 原子の結晶内介在状態が不明である現状を考えると、前述の如く一應假定して光電感度を計算してみることは、光電感度に及ぼす、電子準位の可能な影響を調べると云ふ意味で有意義であらうと思ふ。

扱て自由原子の s 電子固有函數は Slater<sup>(14)</sup> の方法に従つて第6表の(23)の如く求められる。Z\* は有效

第6表

$$u_A(r) = \frac{1}{3} \left\{ \frac{2}{5\pi} \left( \frac{Z^*}{a_0} \right)^{7/2} \right\}^{1/2} r^3 e^{-\frac{Z^*}{a_0} r} \quad (23)$$

$$M_{F, n, k}^{n, k} = G^{-3/2} \cdot 32 \sqrt{\frac{2\pi}{5}} u_0 \cos \theta_0 \left( \frac{Z^*}{a_0} \right)^k \frac{5 \left( \frac{Z^*}{a_0} \right)^4 - 10 \left( \frac{Z^*}{a_0} \right)^2 + k^4}{\left\{ \left( \frac{Z^*}{a_0} \right)^2 + k^2 \right\}^5} \quad (16)'$$

$$u_0 = u_{n, k}(r) \text{ の空間的平均値} \quad (16)'$$

$\theta_0 =$  入射光の偏りと逸出電子の運動方向となす角

$$P = en(N_F, T) \frac{2\pi}{h\nu} \left( \frac{Z^*}{a_0} \right)^3 \frac{k_r^3}{(h\nu)^2} \frac{5 \left( \frac{Z^*}{a_0} \right)^4 - 10 \left( \frac{Z^*}{a_0} \right)^2 + k_r^4}{\left\{ \left( \frac{Z^*}{a_0} \right)^2 + k_r^2 \right\}^5} \times$$

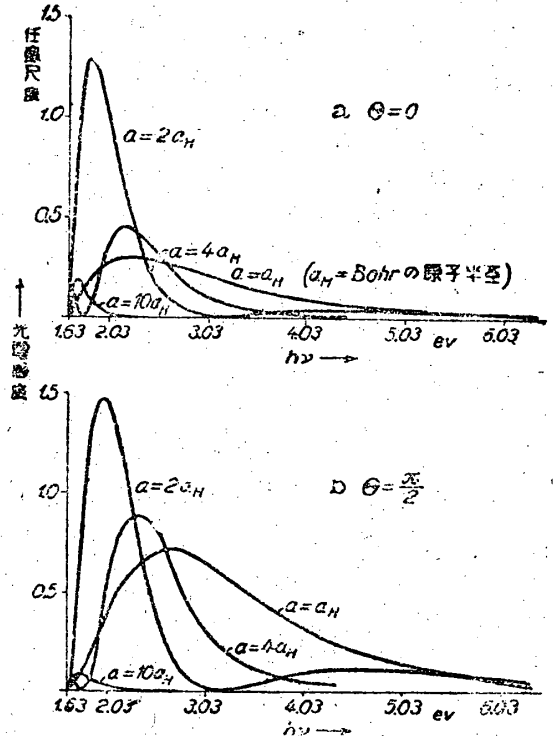
$$\times \left\{ \frac{2\pi}{3} \cos^2 \theta \left[ 1 - \left( \frac{-E_0}{h\nu - \Delta E} \right)^{3/2} \right] + \pi \sin^2 \theta \left[ \left( 1 - \frac{-E_0}{h\nu - \Delta E} \right)^{3/2} - \frac{1}{3} \left( 1 - \frac{-E_0}{h\nu - \Delta E} \right)^{3/2} \right] \right\} \quad (24)$$

$$a_0 = \frac{(32)^{1/2} \pi}{5} \frac{u_0 e^2 h m^*}{G^2 c n m^2}, \quad k_r = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} (h\nu - \Delta E)} \quad (24)'$$

$\theta =$  入射光の偏りと結晶境界面となす角

電荷、 $a_0$  は電子軌道の擴がりを規定する量で、 $a_0$  が大きく従つて電子軌道の擴がりが大なることは、間接に不純物原子周囲のイオンの影響が強く、所謂 group binding の状態に在る場合に相當し、逆に  $a_0$  が小さくなると不純物原子に強く束縛されて、所謂 single binding の状態に在る場合に相當する。この意味から光電感度に及ぼす  $a_0$  の影響を検討することが出来る。

不純物準位の固有函數の形を(23)の如く採れば、之を(16)の遷移行列要素に代入して(16)'が得られる。(16)'を用ひて光電感度を計算すれば(24)及び(24)'の如くなる。(24)より明かなることは  $h\nu$  が十分に大きい場合には  $(h\nu)^{-13/2}$  に比例して  $P$  は減少する。又  $a_0$  の大きい場合には  $a_0^{-7}$  に比例し、逆に小さい場合には  $a_0^5$  に比例して共に  $P$  は減少する。これらの特性を示すために第3圖に於て  $a_0$  のそれぞれの値に對して  $P$  の數値計算を實施した結果を示してある。同圖より明かなるやうに  $a_0$  の大小、従つて不純物準位に於ける束縛の強弱に依つて  $P$  の極大値の位置及び大



第3圖 光電感度に及ぼす電子状態の影響

いさが變化することが認められる。また不純物準位が唯一種存在するものと假定してゐるにも拘はらず、極大値が2個現はれ而も  $a_0$  の適當な値に對して兩極大値が共に相當の大いさに達することが認められる。通常、光電感度曲線に2個の極大値が現はれると簡単に2個の不純物準位を假定することが無批判に試みられるけれども、前述の結果はこれが必ずしも妥當でないことを示唆するに十分である。尙第3圖に於て兩極大値の中間に光電感度の零になる點が認められるが、これは  $u_F(r)$  に對して撰んだ函數の形に依存する爲に餘り重視するわけにはゆかないと思ふ。むしろこの點に極小値の存在することを一般的に推測することが妥當であらう。ともかくも、前述の諸結果より、 $u_F(r)$  の近似形を考慮しても、不純物準位に束縛される電子状態の如何に依つて光電感度曲線に相當の變化が現はれる場合を豫想し得ると思ふ。

文 献

- (1) Condon : Phys. Rev. 54 (1938), 1089.
- (2) Huxford : Phys. Rev. 38 (1931), 379.
- (3) Nishibori, Kawamura & Hirano : Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, 23 (1941), 37.
- (4) Wasser : Phys. ZS. Sowj. 6 (1934), 350.
- (5) Blewett : Jour. Appl. Phys. 10 (1939), 668; 831.
- Sayama : Subutsu-Kaishi 17 (1943), 203.
- (6) Seitz : Modern Theory of Solids, (1940).

(7) Kronig. & Penney : Proc. Roy. Soc. London, A 130 (1931), 499.  
 (8) Seitz : 前掲  
 (9) Muto : Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., 27 (1935), 179.  
 (10) Fröhlich : Proc. Roy. Soc. London, A 160 (1937), 213 ; A 171 (1939), 496.

(11) Wilson : Proc. Roy. Soc. London, A 133 (1932), 453 ; A 134 (1932), 277.  
 (12) Sommerfeld & Bethe : Handb. d. Phys. 24/1. (1933).  
 (13) Tibbs : Trans. Faraday Soc. 35 (1939), 1471.  
 (14) Slater : Phys. Rev. 36 (1930), 57.

第2報 (BaO, SrO 及び Cu<sub>2</sub>O 半導體) (1947年6月17日受理)

4. 混合光電効果

BaO, SrO 及び Cu<sub>2</sub>O 半導體の光電感度曲線の實驗結果を見ると限界値附近は第2圖(第1報)に示されるが如く鋭くなく、寧ろ長波長側に尾を引く。而も西堀及び共同研究者<sup>(1)</sup>の BaO 及び SrO に関する觀測に依れば温度依存性を主として示すのは尾部だけで限界値附近の直線部分は實驗された温度範囲では殆んど温度に依り變化しない。そこで本章に於ては光電感度の尾部に相當する光電子流の機構を考察しようと思ふ。扱て長波長側に在る尾部は短波長側の部分に比べて光電子流の大いさが小さいこと、及び温度依存性が著しいこと等を考えるならば、熱量子の關與した第2近似の機構をもつてであらうと推測するのが自然である。然るに同性質の機構は金屬の光吸収に於て赤外部と紫外部乃至可視部との中間領域に於ける、弱い光吸収の場合に於て認められることが著者の一人<sup>(2)</sup>に依つて指摘されてゐる故、半導體の場合にも同性質の機構を光電子流についても考えることは極めて妥當であらうと思ふ。我々は次にこの觀點に立つて光電子流を計算しよう。

光量子  $h\nu$  と熱量子  $h\nu_j$  とを同時に吸収して逸出する光電子の確率は、金屬の光吸収理論に關する著者の一人の結果<sup>(3)</sup>を利用して、第7表の(25), (25)', (25)'' 及び(25)''' の如くなる。

第7表

$$|a_{nk}^{(e)}(t)|^2 = \frac{e^2 E_0^2 G^2}{64\pi^2 m^2 h^2 \nu^2} |a_{qj}|^2 \left| \frac{\int_{t_0}^t u_{nk}^{(e)} M_{nk}^{(e)} e^{-i(k \cdot r - \epsilon t)} dt}{[E_n(k) - E_c - h\nu_j] h} \right|^2 \times \frac{4 \sin^2 \alpha [E_n(k) - E_c - h\nu - h\nu_j] t / h}{[E_n(k) - E_c - h\nu - h\nu_j] h} \quad (25)$$

$$M_{nk}^{(e)} = G \int u_{nk}^* (\hat{e}_\alpha \text{grad} u_j) e^{-ik \cdot r} dt \quad (25)'$$

$$u_{nk}^{(e)} = G \int u_{nk}^* (\hat{e}_\beta \text{grad} v(\mathbf{r})) u_{nk} e^{i(k \cdot \mathbf{r} - \epsilon t)} dt \quad (25)''$$

$$|u_{nk}^{(e)}|^2 = G \frac{h^2}{m^2} \left| \int \frac{\partial u_{nk}}{\partial x_i} \frac{\partial u_{nk}}{\partial x_j} dt \right|^2 = G \frac{h^2}{m^2} K \quad (25)'''$$

(25)' の簡單化は前述の純粹光電効果の場合と同様に、また(25)'' は  $h\nu_j$  なる熱量子吸収に關與するも

のであるが、この量の簡單化は電氣傳導の理論<sup>(4)</sup>の場合と同様に實行出来る。尙(25)''' に於ける  $s_j$  は  $j$  なる彈性波の偏りの方向に於ける變位を表はす。(25)を(17)に代入して限界値附近の光電感度を計算することは、前述の純粹光電効果の場合と同様であるから、途中の計算を省略して、結果を記すと第8表の(26), (26)' の如くなる。

第8表

$$P_e^* = \alpha n(N_c, T) \frac{1}{e} \frac{1}{h\nu_j k T} \frac{1}{h\nu_j (h\nu)^2} \times \frac{1}{(\sqrt{h\nu + h\nu_j} - \Delta E - \sqrt{\epsilon^2})} (1 + C_1 \sqrt{h\nu + h\nu_j} - \Delta E) \quad (26)$$

$$Q = \frac{\sqrt{2} e^2 n^2 G^2 (m_j)^{3/2}}{4 \pi^2 m^2 h^2 \nu_j^2 c n} K^2 A \quad (26)'$$

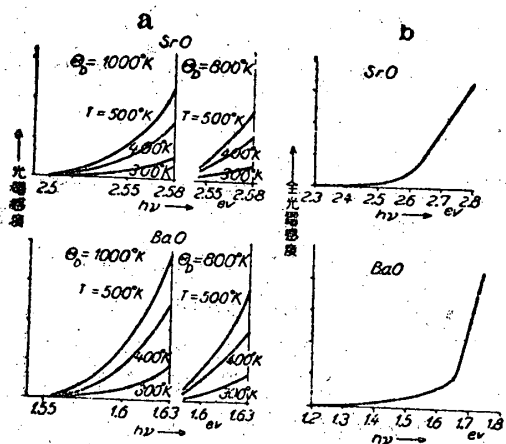
$$P_e^{**} = \sum_j \sum_{j'} P_e \quad (27)$$

$$= \sum_j \int_0^{2\pi} P_e \frac{4\pi u_j}{u_j^3} v_j^2 dv_j \quad (27)$$

$$P_e^{**} = \alpha n(N_c, T) \frac{1}{e} \frac{4\pi}{h^3} \left( \frac{1}{u_j^3} + \frac{2}{u_j^5} \right) \left( \frac{kT}{h\nu} \right)^{3/2} \times \int_{\frac{h\nu - h\nu_j}{e} - 1}^{\frac{h\nu - h\nu_j}{e}} \left[ \sqrt{\frac{h\nu - \Delta E}{kT}} + \epsilon - \sqrt{\frac{\epsilon^2}{kT}} \right] (1 + C_1 \sqrt{h\nu - \Delta E + \epsilon k}) \quad (28)$$

(26) に於ける  $C_1$  は遷移行列を波長/原子半径に就いて展開した時現はれる第1項及び第2項の比で1より小さい量、而して  $A_1$  はその第1項の大いさを決定する量である。何れも結晶内電子の波動函數を正確に求めないと、その大いさを計算出来ない。

$P_e^{**}$  は光量子  $h\nu$  と熱量子  $h\nu_j$  とが關與する光電感度であるが、結晶の比熱の理論より周知の如く、結晶内原子の運動の自由度に應じて幾種類もの熱量子が存在するのであるから、各種熱量子の寄與を加算したものが實測される光電感度を興える。即ち(27)がこれである。尙(27)に於て  $u_j$  は  $j$  なる彈性波の傳播速度、而して和を積分に換算する場合に Debye の振動數分布則<sup>(5)</sup>を用ひてゐる。 $\nu_D$  は Debye の振動數である。(26)を(27)に代入すると(28)が得られる。 $\theta$  は Debye の特性温度を表はす。(28)より明かなる如く混合光電効果は著しい温度依存性を示す。また2個の遷移行列要素が關與してゐる故純粹光電効果に比べて第二近似の量であり従つて光電感度曲線の尾部區域に於



第4圖 a. 混合光電効果による光電感度  
b. 半導體の全光電感度(限界値附近)

て観測され得ることになる。扱て(28)の積分は簡単な解析函数で表はすわけにゆかないので、我々は $\Delta T$ 及び $E_0$ に對してBaO, SrOの實測値を用ひて、尙二三の溫度に對し積分の數値計算を實施した。結果は第4圖に示してある。尙同圖には純粹並に混合光電感度の總和について、理論的に豫想し得るものも併せ示してある。兩者の比を正確に知るのには結晶内電子の波動函数の正確な知識を必要とするから、現在の所その評價は困難である。

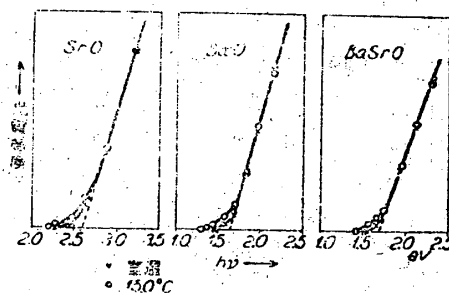
5. 結果の考察と實驗との比較

以上得られた理論的結果を總括すると、半導體に於ける光電感度曲線の限界値附近の様子は2つの原子論的機構を異にする部分から成つてゐる。その主要部分は、特別な高溫領域を除き結晶の溫度に殆んど無關係な直線部分より成り、これは純粹光電効果よりの寄與である。これに對して限界値の長波長側に現はれる尾部は強く溫度に依存する混合光電効果よりの寄與である。尙尾部の長波長端に近い部分には、同じく溫度依存性をもつ傳導電子に由る純粹光電効果よりの寄與が附加されるであらうと考えられる。尙長波長端に近い部分の光電感度は極めて僅少であるから、他の二義的に考えられる種々の溫度効果をもつ電子も寄與してゐると考えられるから、その機構の解明は簡單でない。扱て外部光電効果の仕事函数の決定方法は、我々の理論的結果から大體光電感度の直線部分を用ひて外挿法に依ることが許され得る。

金屬の光電感度の限界値附近の形については、Fowler 其他の人々<sup>(6)</sup>に依り研究されてゐるが、それに依ると尾部の出現は金屬内傳導電子の Fermi 分布が溫度上昇と共に高勢力部分に於てなし崩されて Boltzmann 分布に近似してゆくために結果するものであ

ると解される。若しこの解釋が正しいものとするれば、半導體の光電感度は金屬のそれと外見上似てゐるにも拘はらず、その機構は甚だ相違してゐることになる。即ち金屬の場合には純粹光電効果のみが問題となるからである。

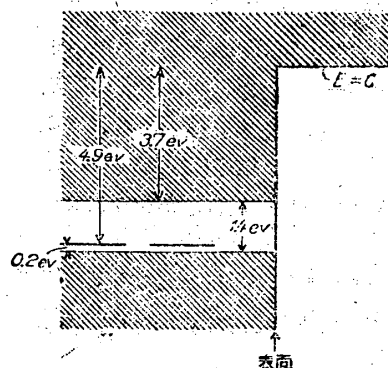
以上の理論的諸結果は西堀及び共同研究者の、活性化されたBaO及びSrOについての光電感度の限界値附近の實測結果と極めて満足な一致を示してゐる。(第5圖参照)尙また彼等が外部光電効果の仕事函数



第5圖 光電感度の實驗結果(西堀, 川村, 平野による)

を決定するのに直線部分の延長に依る外挿法を用ひてゐることが理論的に正しいことも立證し得たわけである。

Newbury 及び共同研究者の實測に依ると彼等の用ゐた酸化陰極は2個の極大値をもつ光電感度を示してゐる。もつともこの場合は試料の吟味も不十分であるし又純粹でもないからその原因を考察するのに困難を感じるのであるが、前章の理論的結果に依つて限界値を異にする2個の光電感度の重疊したものの一義的に考えることは出來ず、それと共に不純物準位に在る電子の束縛狀態如何に依つては2個の極大値が出現可能であることも考慮に入れなければならない。吟味の行届いた試料について尙一層正確な實驗の施行が望ましい。前章で立證したやうに、半導體の外部光電効果に於ける仕事函数は限界値附近の直線外挿法に依り決定し得ることを知つたから、亞酸化銅半導體に關する



第6圖 亞酸化銅半導體の勢力帶構造

Wasser<sup>(7)</sup>の實驗結果を用いて、限界値従つて仕事函數を決めてみると  $h\nu_m = 4.9 \text{ eV}$  となる。同結晶の電氣抵抗、ホール効果等に関する實測結果<sup>(8)</sup>をも併せ考慮してその電子準位構造を決めることが出来る。その結果は第6圖に示してある。

一般に活性化と稱する操作を、熱電子又は光電子の仕事函數を減少せしめて、それぞれの電子放射を容易ならしめるものと考えらるれば、不純物準位が空勢力帯の底に近く存在することが望ましい。この意味で活性化の操作は過剰型半導體となり得る結晶に於て最も有効に實現し得るものと考えられる。

以上に於て BaO, SrO 及び  $\text{C}_2\text{O}$  半導體の外部光電効果の特性を Wilson の半導體模型を用ひて一應説明し得たと思ふ。併し半導體の特性は含有する不純物原子の種類及び介在状態に依り、多種多様を示すものであるから、例へば複合陰極の種々の試料の外部光電効果の機構については個々の實驗事實を詳細に検討して改めて考察しなければならない。金屬に於けるが如く全般に通用する一般論を考えるわけにゆかないのが半導體の特徴である。尙半導體の一種である所の着色アルカリハライドの外部光電効果に就いての考察結果

は近く發表の豫定であるが、その原子論的機構が本報告で取扱つたものに比べて著しく相違することを指摘しておく。

#### 文 献

- (1) Nishibori, Kawamura & Hi.ano : Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **23** (1941), 37.
- (2) Muto : Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, **27** (1935), 179.
- (3) Muto : 前掲
- (4) Sommerfeld & Bethe : Handb. d. Phys. **24/1**, (1933).
- (5) Seitz : Modern Theory of Solids, (1940).
- (6) Fowler : Phys. Rev. **38** (1931), 45.  
Mitchell : Proc. Roy. Soc. London, **A 153** (1936), 513.  
Houston : Phys. Rev. **52** (1937), 1047.
- (7) Wasser : Phys. ZS. Sowj. **6** (1934), 350.
- (8) Juse & Kourtschatow : Phys. ZS, Sowj. **2** (1933), 453.  
Engelhard : Ann. d. Phys. **17** (1933), 501.

## No. 30 原子核 $\text{Sb}^{121}$ 及び $\text{Sb}^{123}$ の電氣的四極能率について

諷 訪 繁 樹

(1947年6月27日受理)

### アブストラクト

$\text{Sb II}$  の  $\lambda 5895$  の hfs の分析により  $5p_{1/2} 6s^3P_1$  の hfs の成分を求め、これにもとづいて  $\text{Sb}^{123}$  の電氣的四極能率を計算した結果、 $(-1.2 \pm 0.3) \times 10^{-24} \text{ cm}^2$  を得た。若し  $\text{Sb II}$  の上記のタームがパーターベーションを受けてゐるならば、上記の四極能率の値は誤差が大きいはずである。然しこのタームの hfs の開きから計算した  $\text{Sb}$  の原子核磁氣能率の値が、これとは全く無關係に得られた値とかなりよく一致するので、パーターベーションによる誤差は小さいと考へる。 $\text{Sb}^{123}$  の四極能率の値はこれまで知られてゐる負の四極能率の中では、最大である。 $\text{Sb}^{121}$  の四極能率は  $\text{Sb}^{123}$  よりもはるかに小さく、 $(-0.2 \pm 0.1) \times 10^{-24} \text{ cm}^2$  と計算され、小さいけれどもとにかく負の値を持つてゐる

事は確からしい。上記の二つの四極能率についてもつと信用のできる値を得るためには、更に他のタームについて、hfs を分析しなければならない。この方面の研究は目下進行中である。

### 1. まへがき

二つの奇数同位體だけからなる元素の原子核の電氣的四極能率をしらべることは、原子核の統計的研究から見て極めて興味のある問題であるので、その觀點に基づいて、我々は  $\text{Sb}$  の四極能率の研究を始めた。この目的に對しては、 $\text{Sb I}$  のスペクトルには適當な hfs を持つたものがなく、 $\text{Sb II}$  のスペクトルだけが我々の興味の對象となることができる。然し  $\text{Sb II}$  のスペクトル線も大部分が複雑なので、その hfs の分析で我々の目的にかなうものは、Tomboilian-Bacher の  $\lambda 5895$