



Title	CdS単結晶の光電的性質に関する研究
Author(s)	前田, 正雄; Maeda, Masao; 宮田, 健治 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 41, 135-165
Issue Date	1966-08-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40806
Type	departmental bulletin paper
File Information	41_135-166.pdf



CdS 単結晶の光電的性質に関する研究

前 田 正 雄*

宮 田 健 治*

(昭和 41 年 5 月 2 日受理)

Photo-electric Properties of Cadmium Sulfide Single Crystal

Masao MAEDA

Kenji MIYATA

Abstract

Photo-electric properties of CdS single crystals (wurtzite type) prepared by sublimation method are reported. Measurements of photoconductivity, rise and decay characteristics of photocurrent and their temperature dependency and conductivity glow curves are used to determine the defect electronic levels in the crystals. Two types of crystals are clearly distinguished in terms of the defect levels.

The effect of surface treatment, which has been ignored in the case of thin samples, on the surface conductivity and red luminescence are also described. Donor level of about 0.8 eV are supposed to localize in surface region and identification of other electronic levels are remained unaccomplished in this report.

A new model about the electronic transition is proposed in order to explain the experimental results.

目 次

1. 緒 論	136
2. 実 験 方 法	138
2・1 光電気伝導度と赤色発光	138
2・2 conductivity glow curves (熱刺激電流)	139
3. 実 験 結 果	141
3・1 光電気伝導度の温度特性	141
3・2 conductivity glow curves	144
3・3 赤外クエンチング効果	147
3・4 光電流の立ち上り特性	148
3・5 光電流の減衰特性	152
3・6 光電的性質における表面処理の影響	155
4. 考 察	158
5. 結 論	163
参 考 文 献	164

* 北海道大学工学部電子工学科固体電子工学講座

1. 緒 論

19世紀末に光伝導体セレンが発見されて以来¹⁾, 多くの非金属元素, 化合物が光伝導体である事が知られるに至ったが, その物性研究は1920年代, Gudden 等^{2)~6)}のアルカリハライド, 硫化カドミウム, 硫化亜鉛, ダイヤモンドの光伝導性の研究によって始まった。

しかしながら彼等の使用した試料は多結晶であったから, その研究成果は極めて解析の困難なものであった。多結晶においてはその物性がほとんど結晶粒界によって決定され, 粉末表面の不純物や, その雰囲気によって電気的性質は大きく変化するので, 物質固有の性質の研究には全く不向きであった。この理由により, 測定に使用し得る単結晶が望まれて以来, 多くの研究が行なわれたが, CdSにおいては1947年 Frerichs⁷⁾が人工的に単結晶生長に成功して以来, CdSの物性研究は急速に発展し, 第二次大戦以後約10年間に, その主な電気的性質はほとんど理解されるに至った。これは単結晶製作が可能になったのに加えて, Ge, Si等による半導体の物性研究が急速な進歩をとげて, その理論がこれ等光伝導体の諸性質を理解するうえに, 非常に明確な指針となった事による。光伝導体は, すなわち光照射によってその電気伝導度の変化する物質は, 半導体または絶縁物である。その禁止帯中に存在する結晶の不完全性による孤立準位が, この性質に非常に重要な影響を持つ事が, まずアルカリハライド単結晶によって解明され, ZnS, CdS, Cu₂O, PbS等がつづいて研究された。特にCdSについては, その実用的価値が高い事と, 単結晶製作が可能になった結果, 多くの研究がなされた。これによって赤外線クエンチング効果^{8)~10)}, 熱的クエンチング効果¹¹⁾, superlinearity^{11), 12)}, 光電流の立ち上りと減衰特性¹³⁾, ルミネッセンスと光伝導の関係¹⁴⁾, 電子トラップ準位¹⁵⁾, 増感中心⁸⁾, 空間電荷制限電流等^{16), 17)}の性質が明らかになった。

しかしながら現在においても, CdSの物性には多くの問題が残されている。禁止帯中に生ずる準位とその具体的な欠陥構造との関係は, 依然として確定していない。またこれらの研究に使用された単結晶の多くは, 薄い板状の単結晶であった。これは, 塊状単結晶が, 板状単結晶に比較してはるかに製作が困難な事と, 不純物の混入によって特性が変化し易い事によるのであって, 少数の研究を除き, 多くは20~50 μm の厚さの単結晶を, 表面をas grownのまま実験に使用していた。最近, 塊状結晶が製作されるようになってからも^{18), 19)}, これらの結晶を使用して光電的性質を新たに研究する事はほとんどなされていない。したがって, 塊状結晶を使用する場合必ず問題となる表面処理の光電的性質に与える影響等の, いわゆる表面物性に関してはわずかの論文があるのみである^{20)~23)}。さらに, CdSの光電的性質における非可逆的变化は, 現在もなお未解決のまま残っている問題である。光電的性質の非可逆的变化は, 光電半導体について現在, 未だ確定した理論を樹立し得ない一つの原因であって, Bube²⁴⁾によってこの非可逆的变化の一つが説明されて以来, 最近になってようやくその現象を解明する研究結果が発表されるに至った^{25), 26)}。

以上のような歴史的観点に立って、我々は CdS の単結晶育成ののち^{27),28)}、その光電的性質に関する研究を行なった。

光電半導体中に存在する不純物、欠陥によって生ずる禁止帯中の孤立準位は、Rose^{29),30)}によって光伝導の機構と関係のある事が明らかにされた。これらの準位は、フェルミ準位の禁止帯中における位置と、自由電子、自由正孔に対する捕獲断面積とによって、単なるトラップとなるか、または再結合中心となるかがきまる。Lambe^{31),34)}等は光伝導度の減衰と、ルミネッセンスの減衰とが対応しないことより、再結合機構は、トラップされた電子と自由正孔との再結合である事を、CdS:Ag の単結晶で明らかにした。また彼等と Bube^{8),11)}は、充満帯の頂上から約 1 eV の禁止帯中に正孔トラップが存在し、このトラップの、自由電子に対する捕獲断面積は非常に小さく、したがってトラップされた正孔は自由電子と再結合する事なく残り、これによって赤外線クエンチング効果、および thermal quenching が生ずる事を示した。これらの性質は Bube によってかなり定量的に研究された。また Woods 等²⁵⁾は、conductivity glow curve によって、電子トラップの捕獲断面積とその深さを求め、さらに具体的な欠陥構造との関係を論じた。

CdS 単結晶に光照射したときの過渡的挙動は、光電流の立ち上り、および減衰特性によって研究された。熱平衡の自由電子と自由正孔に加えて、光照射により過剰の電子、正孔対を形成させたとき、自由電子、自由正孔濃度の過渡的变化は、簡単な再結合中心について、Shockley と Read³²⁾によって解析された。また Hornbeck³³⁾等は、電子トラップの減衰特性に与える影響を論じた。CdS を含めて、一般の半導体において、過剰なキャリアの動的ふるまいは、最近では、Evans³⁴⁾等が詳しく報告している。しかしながら光電半導体の多くのものについては、欠陥によって変化する光電流の立ち上り、および減衰特性を、少数キャリアモデルを使って解析することができず、二分子反応として取り扱はなければならぬために、定量的な解析は未だ完成されていない。

CdS 単結晶の物性を研究するにあたり、使用した多くの結晶が、薄い板状結晶であったために、光電的性質における雰囲気の影響について、いくつかの研究結果が報告されている。Bube^{20),21)}および Lambe¹⁴⁾等は、CdS について、光電流の減衰時間が bulk より表面で小さい事を報告した。また Bube は、エネルギー間隙より高いエネルギーの光を照射したとき、光電流が結晶の雰囲気によって大きく変化する事を示し、Photosensitivity の雰囲気による影響について論じた。最近、沢本³⁵⁾は、縦電場効果によって、CdS 単結晶の劈開面について、表面準位の研究を行なっている。また Reed^{36),37)}等は、as grown の表面について、雰囲気によって光電流、spectral response、減衰特性、conductivity glow curve が変化する事を報告し、これにより表面の吸着酸素による表面準位の存在を論じている。

本報告では、塊状単結晶につき、光電流の温度依存性の実験より出発して、conductivity glow curve、赤外クエンチング効果、光電流の立ち上り、および減衰特性によって、結晶中の

電子トラップと正孔トラップの、光電的性質への影響を考察し、また赤外発光、表面光電流、および表面に局在するドナー単位への表面処理の影響について述べる。

2. 実験方法

一連の実験に使用した結晶は、当研究室において昇華法によって作製したものである²⁸⁾。反応管内部に生長した結晶は、いくつかの結晶粒界を持つ多結晶であった。これらを劈開し、1000番カーボラナダムにより直方体に整形した後、緑色酸化クロムによりバフ研磨した。表面処理の効果に関する実験以外は全て表面を緑色酸化クロムにより機械的に研磨した試料によって実験を行なった。予備実験によって、その結果が、化学研磨した試料においても変化しなかった事を確かめた。化学研磨は、 H_3PO_4 15 cc に $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1 g を加えた液を使用し、10分間、170°C で研磨した。これによって、多くの試料の表面は鏡面研磨された。いくつかの試料は、小さい不規則な凹凸のある表面となったが、これは、この研磨液が特定の面だけを鏡面研磨する事によると考えてよいであろう。

試料の大きさは約 $6 \times 3 \times 2$ mm である。個々の試料の形状の相異は小さく、したがって光電流によって電気伝導度の相異を比較論ずる事ができる。In を試料両端に熔着して電極とした。In が CdS に対して良好なオーム接触を形成する事³⁸⁾ は予備実験で確かめられている。

2.1 光電気伝導度と赤色発光

光電流は、白色光源として、750 W タングステンランプに、25% 硫酸銅溶液フィルタを使用した光源で結晶の一つの側面を一様に照射する事によって測定した。光源の光度は約 2240 candle である。硫酸銅溶液フィルタは、約 8000 Å 以上の波長成分を取り除くために使用した。結晶表面での照度は測定していない。

試料はガラス製真空容器内のヒーターの中に、熱伝導体と絶縁体との間にはさんで固定した。温度測定には銅-コンスタンタン熱電対を使用した。光電流の温度特性は約 100°K より、370°K まで、一定速度で昇温する事によって測定した。温度制御は PID 制御を行ない、その温度変動は低温度を除き約 $\pm 1.0^\circ\text{C}$ 以内であった。光電流は振動容量型電流電位差計または、チョッパ型マイクロマイクロアンメータによって測定し、記録計によりその変化を詳細に記録した。

赤外線クエンチング効果の実験は、125 W 赤外ランプによって、約 1.5μ にピークを持つ赤外光を照射する事によって行なった。また結晶に微弱な赤外光を照射したときのクエンチング効果は、タングステンランプを光源として細い光束を作り、プリズムによって分光させて実験を行なった。これらの光源の光度は測定されていない。この光束は光電流の立ち上り、および減衰特性の実験にも使用した。

強い白色光照射後の減衰特性は、減衰直後の様子についてはシンクロスコープにより、またその後につづくゆるやかな減衰の様子については記録計を用いて測定した。

表面処理の効果を考察する実験において、光源として、100 W 水銀ランプに、紫外線フィルタ、および硝酸銅溶液フィルタを装置したものをを用いた。この結果、5000 Å 以下の波長成分のみを有し、約 4400 Å にピークを持つ光源を得る事ができた。

最後に赤色発光の強度測定には、その発光強度が著しく微弱なために、発光した赤色光によって市販写真用フィルムを感光させ、その感光度を、白色光源と Ge フォトトランジスタを用いて測定した。

2.2 conductivity glow curves

半導体中に存在する、トラップ準位の捕獲断面積とその深さを求める有力な手段として、conductivity glow curve を用いる方法がある。

conductivity glow curve は、低温で光照射によって生成したキャリアが捕獲中心にトラップされていたものが、光を遮断して暗において、一定速度で昇温したとき、そのトラップから熱的に励起され、電気伝導に寄与する効果を表した、温度対電流曲線である。conductivity glow curve の理論解析は、歴史的に luminescence glow curve の理論として発展した。トラップされたキャリアが熱的に励起されていく過程によって、その電気伝導度の温度依存性は大きく変化する。CdS においては、自由正孔の移動度は、自由電子のそれと比較して約十分の一であり、また多くの正孔トラップの存在によって、その寿命は著しく短い事が知られている³⁹⁾。したがって我々は、以後の考察において、伝導は自由電子によってのみ生ずるとして種々の現象を論ずる事ができる。

伝導帯の底より E の深さに、電子捕獲断面積 S_T を持つトラップと、 S_R なる捕獲断面積を持つ再結合中心を考えよう。またトラップ準位は、自由正孔に対する捕獲断面積が 0 であるとする。温度 $T^\circ \text{K}$ において、トラップされた電子が伝導帯へ熱的に励起される確率は

$$P = \nu \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (1)$$

である。ここに ν は frequency factor で

$$\nu = N_c v S_T \quad (2)$$

ただし $N_c = 2(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$ は伝導帯の状態密度、 v は伝導帯中の電子の熱運動速度、 S_T は電子捕獲に対するトラップの断面積である。

いまこのモデルについて、次の三つの場合に対して解析する。

1. $S_T \ll S_R$

この場合、一度熱励起された電子は、再びトラップされる事なく、再結合中心に落ち込む。この場合を monomolecular recombination という。光照射した後の伝導帯の電子濃度は次の式によって変化する。

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{n_c}{\tau} - \frac{dn_t}{dt} \quad (3)$$

一方トラップされた電子の濃度 n_t は

$$\frac{dn_t}{dt} = -Pn_t \quad (4)$$

で変化する。ここで τ は自由電子の寿命である。

S_R が S_T に比較して十分大きい事により、 $1/\tau$ は P に比較して大きく、また $\frac{dn_c}{dt} \ll \frac{n_c}{\tau}$ である。したがって、

$$n_c = -\tau \frac{dn_t}{dt} = P\tau n_t \quad (5)$$

となる。一定速度 $\beta^\circ\text{K/sec}$ で昇温したときの電気伝導度の変化 $\Delta\sigma$ は、

$$\Delta\sigma = n_c e \mu = n_{t0} \tau e \mu \nu \exp\left\{-\frac{E}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{\nu}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right\} \quad (6)$$

となる⁴⁰⁾。

ここで n_{t0} は T_0 におけるトラップ中の電子の濃度である。この式の導出の際、 ν が温度に無関係である事を仮定している。古典的評価を行なうと $\nu = N_c \cdot S_T \cdot v$ において、 $N_c \propto T^{\frac{3}{2}}$ 、 $v \propto T^{\frac{1}{2}}$ であるから、 ν が温度依存性を持たないためには、 $S_T \propto T^{-2}$ でなければならない。トラップ準位は、その周囲に形成されるクーロンポテンシャルが、電子の持つ熱運動のエネルギーより大きくなるような空間に飛び込んでくる電子を捕獲すると考えると、その半径は、次式できまる。

$$\frac{Ze^2}{\epsilon r} \simeq kT \quad (7)$$

ここに、 e : 電子の電荷、 ϵ : CdS の誘電率、 z : 準位の電荷数、 k : ボルツマン定数である。したがって、

$$S_T \simeq \pi r^2 \simeq \pi z^2 e^4 / \epsilon^2 k^2 T^2 \propto T^{-2} \quad (8)$$

となる。

2. $S_T = S_R$

トラップの電子捕獲断面積と、再結合中心の捕獲断面積が等しい場合について、Garlik 等⁴¹⁾ は、conductivity glow curve が次式となる事を示した。

$$\Delta\sigma = \frac{n_{t0}^2 \tau \mu e \nu \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{N_t \left[1 + \frac{n_{t0}}{N_t} \frac{\nu}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^2} \quad (9)$$

ここで N_t はトラップの濃度である。

この場合の特徴は、曲線のピークに対応する温度 T^* が n_{t0}/N_t により変化する事である。

これは、ピークの位置が、低温での光照射の状態に変化する事を意味する。

3. $S_T \gg S_R$

この場合、熱励起された電子が、再びトラップされる確率が無視できない。これを fast retrapping glow curve という。この条件における conductivity glow curve について、Haering 等⁴²⁾は $\Delta\sigma$ が

$$\Delta\sigma = \frac{N_c e \mu}{N_t} n_{t0} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - \frac{e}{N_t \beta \tau} \int_{T_0}^T N_c \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \quad (10)$$

となる事を示す。この場合も $S_T = S_R$ の場合と同様に、glow curve のピークの位置は n_{t0}/N_t の関数である。

トラップ準位の深さを求める方法について、いくつかの報告がある。我々は次の二つの方法によってトラップ準位の深さを求めた。

1. heating rate method⁴³⁾ (HRM)

monomolecular glow curve において、そのピークの温度 T^* は、(6) 式を微分する事によって得られる。

$$\exp\left(\frac{E}{kT^*}\right) = \frac{N_c v S_T k T^{*2}}{\beta E} \quad (11)$$

これより β を変化させ、 T^* の値を求めると、 $\ln(T^{*2}/\beta)$ 対 $1/T^*$ は直線となり、その傾斜より E を求める事が出来る。この方法は monomolecular glow curve に適用する事ができる。

2. Garlik and Gibson's method⁴⁴⁾ (GGM)

(6), (9), (10) 式において、温度が上昇すると共に、電気伝導度の増加する温度領域では、積分の項は無視できる。したがって、

$$\Delta\sigma = \text{constant} \times \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (12)$$

となる。constant は、三つの場合について異なるが、 $\ln \Delta\sigma$ 対 $1/T$ 直線の傾斜から E を求める事ができる。

conductivity glow curve の実験において、低温での光照射および一定速度の昇温には、光電流の温度依存性測定用実験装置をそのまま使用した。約 100°K で 2 分間光照射し、その 2 分後に昇温した。装置の都合上、低温側と高温側の昇温速度はやや異なった。

3. 実験結果

3.1 光電気伝導度の温度特性

前述の方法にしたがって CdS 単結晶に強い白色光を照射し、その光電流を測定した結果について述べる。試料を 1 より 4 まで、結晶作製日時により分類して実験を行なった。試料 3 のみ一度焼結した試料から、他は粉末試料から作った。光電流の温度特性について、これらの

試料の暗電流は十分小さく、検出が困難な値であった。試料1~4の結果をFig. 1~5に示す。試料毎に結果が非常に異なっているのがわかる。同じ番号に属する試料間のバラツキは、これに比較してはるかに小さかった。しかし、No. 1において、二つの試料1と1'については実験結果にかなり相異がみられた。試料1と1'は、温度依存性が著しく、特に試料1において、110°Kと370°Kの光電流の比は 5×10^3 にも達する。試料1のグラフは4本の直線に分解できる。すなわち活性化エネルギー0.031 eV, 0.056 eV, 0.14 eV, 0.31 eVを持つ直線である。一方試料1'には、活性化エネルギー0.050 eV, 0.025 eVを持つ直線が含まれている事がわかる。この試料のグラフで、高温領域で光電流が減少するのは、よく知られた熱的クエンチング効果であって、正孔がトラップから熱励起されて、再結合に寄与するためである。

試料2の結果は、試料1, 1'に比較して、温度依存性が非常に小さい事が特徴的である。低温側および高温側に、温度上昇と共に光電流の上昇する温度領域がある。この活性化エネルギーはそれぞれ0.04 eV, 0.22 eVであった。光電流の減少している温度領域は thermal quenching が顕著な領域であると考えられる。

試料3では、光電流は他の試料より大きい。また温度依存性は試料2と同様である。しかし高温側の光電流の上昇は小さかった。低温側での上昇より、0.073 eVの活性化エネルギーが求められた。しかし試料によっては、この活性化エネルギーを持たないものがあった。試料3

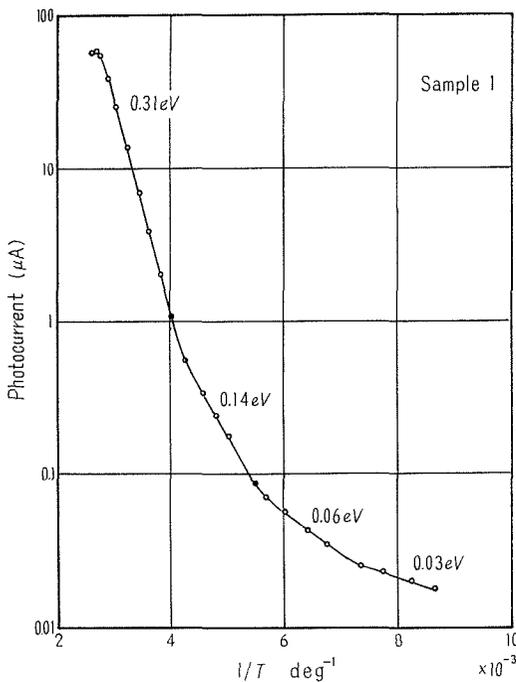


Fig. 1.

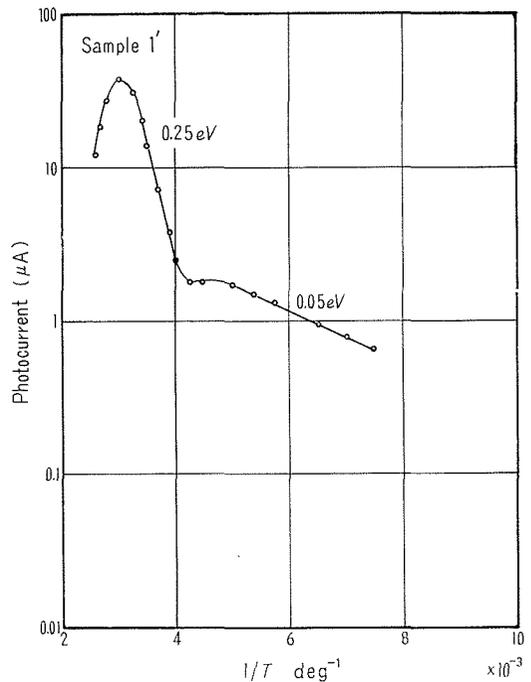


Fig. 2.

Fig. 1-2. Temperature dependency of photocurrent of sample 1, 1' by the strong illumination of visible light.

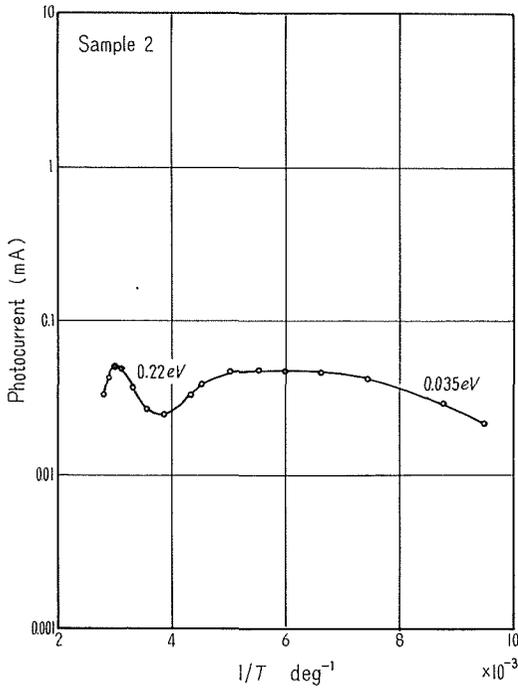


Fig. 3.

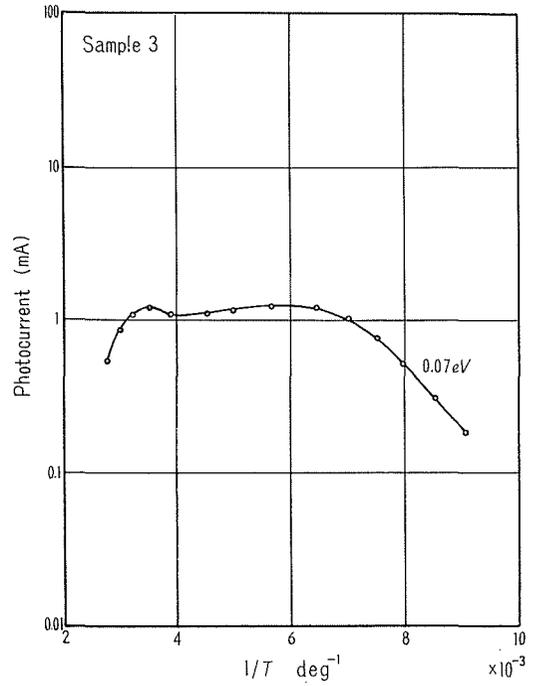


Fig. 4.

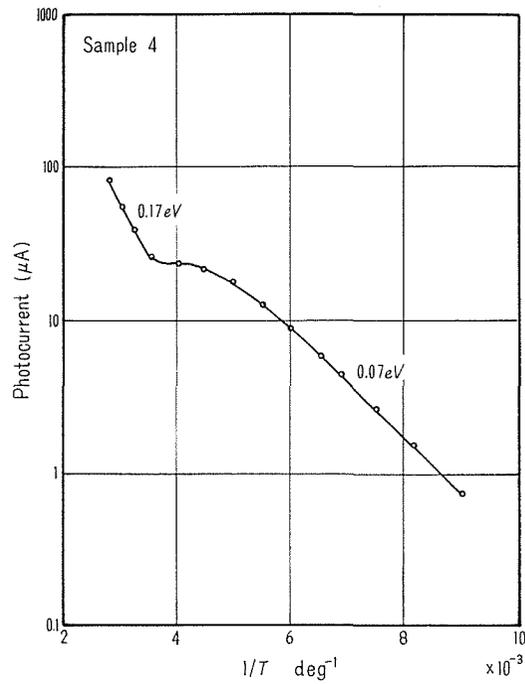


Fig. 5.

Fig. 3-5. Temperature dependence of photocurrent of sample 2, 3 and 4 by the strong illumination of visible light.

Table 1. Activation energy of photoconductivity

Sample number	Activation energy (eV)			
1	0.031	0.056	0.14	0.31
1'	—	0.050	—	0.25
2	—	0.035	—	0.22
3	—	0.073	—	—
4	—	0.071	0.17	—

に共通した特徴は、光電流が大きい事、温度依存性が高い温度領域と低い温度領域を除く範囲で比較的小さい事にある。

つぎに試料4は試料1'に類似した温度依存性がある。低温での活性化エネルギーは0.071 eV、高温でのそれは0.17 eVであった。

以上のごとく、試料1~4において、その光電流には相異がある。特に試料1の光電流は、その温度変化が非常に大きい。これらの試料には温度上昇とともに、光電流の増加する領域があり、得られた活性化エネルギーを Table 1 にまとめておく。温度が上昇するにしたがい、光電流の減少する領域は、熱的クエンチングが生じているものと考えられる。

3.2 conductivity glow curves

低温で照射した CdS 単結晶を暗において一定速度で昇温した時の電気伝導度の変化を、試料1~4について測定した。暗中の伝導度は、トップから励起される電子による電気伝導度に比較して十分さい。したがって測定した電流自身をトラップから励起された電子による伝導

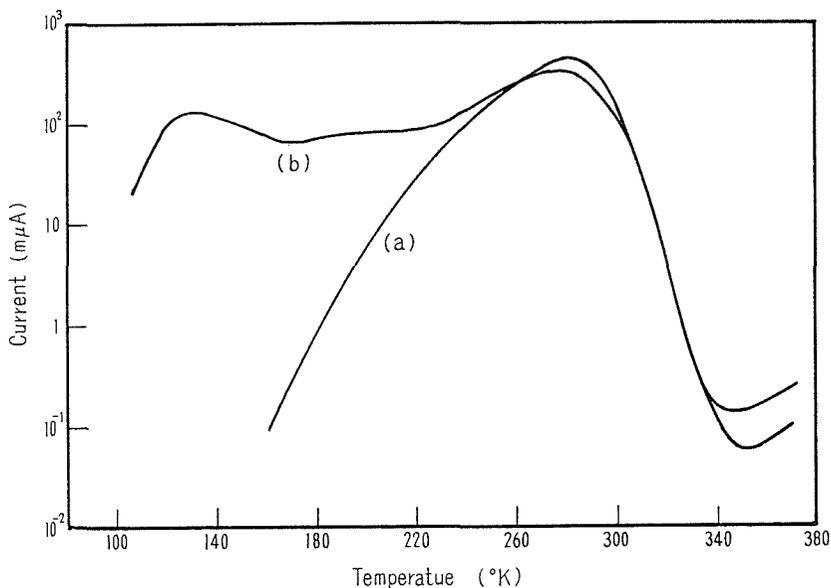


Fig. 6. Typical conductivity glow curves of sample 1 (a) and 2 (b) at heating rate of 4.0 deg/min.

とみなしてよい。試料 1 と 2 の例を Fig. 6 に示す。試料 1 には約 280°K に一つピークが生じた。低温度での電気伝導度は非常に小さく、しかも、試料温度の不均一によって生じた熱起電力によって測定が不可能であった。試料 2 には 130°K, 200°K, 280°K のピークが生じた。また両試料において、350°K 以上で電気伝導度が再び上昇する。これは前田⁴⁴⁾らによって、約 0.8 eV のドナー準位によることがわかった。この準位については後に述べる。他の試料 3 には 130°K と 260°K にピークが生じ、130°K のピークは、260°K のそれと比較して約 2 桁小さい。また試料 4 には 120°K, 280°K のピークが生じた。120°K のピークは、280°K のそれと比較して、約 2 桁小さい。200°K のピークは、試料 No. 4 には見い出されなかったが、No. 3 には見い出されたものもあった。

これらのピークがいかなる深さのトラップ準位に対応するかを調べるために、前に述べた如く、heating rate method と、Garlik and Gibson's method の二通りの方法によってトラップ準位の深さを求めた。heating rate method では、昇温速度を 1°K/min から 6°K/min まで変化してピークの位置 T^* について $1/T^*$ と $\ln T^{*2}/\beta$ でプロットした。その例を Fig. 7 に示す。これは試料 2 の 130°K のピークに対応するものである。このグラフの傾きより、130°K のピークに相当するトラップの深さが、0.07 eV と求めた。同様に他の試料について求めた結果を

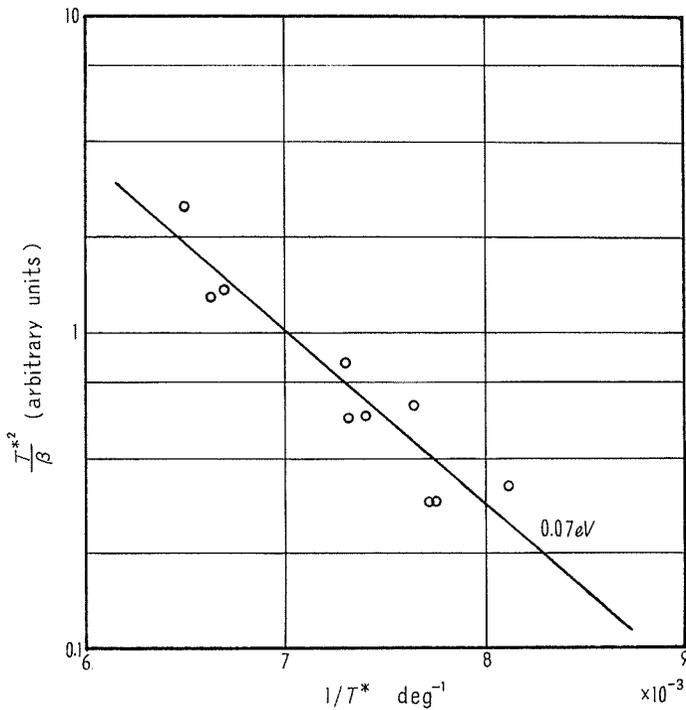


Fig. 7. Variation of $\frac{T^{*2}}{\beta}$ as a function of the reciprocal of the maximum conductivity temperature T^* for sample 2. A straight line has a slope of 0.07 eV.

Table 2 に示す。試料 2 において 200°K のピークに相当するトラップの深さは、ピークの位置を正確に決定する事が困難なため、求める事ができなかった。

一方 Garlik and Gibson's method によってトラップ単位の深さを求めるために、conductivity glow curve を $1/T$ に対してプロットした。試料 1 と 2 についての結果を Fig. 8, 9 に示す。試料 1 で温度と共に上昇する直線部分の傾斜から、トラップの深さ 0.27 eV が求まった。一方試料 2 では、一度 280°K のピーク付近まで昇温した後冷却し、再び昇温した時の傾斜より求めた。この操作によって、 280°K より浅い準位にトラップされた電子をその準位から追い出すことができ、浅い準位からの熱励起が重なって測定されるときに、

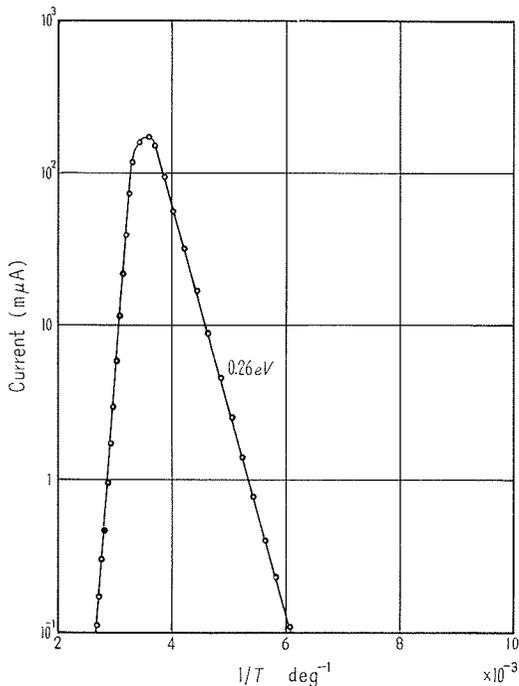


Fig. 8. Variation of conductivity glow curve of sample 1 as a function of the reciprocal of the temperature.

Table 2. Trap depth measured by conductivity glow method

Sample number	Method	trap depth (eV)	
1	HRM	—	0.26
	GGM	—	0.27
2	HRM	0.07	0.27
	GGM	BAD	0.30
3	HRM	0.09	0.24
	GGM	BAD	0.21
4	HRM	0.06	0.27
	GGM	BAD	0.20

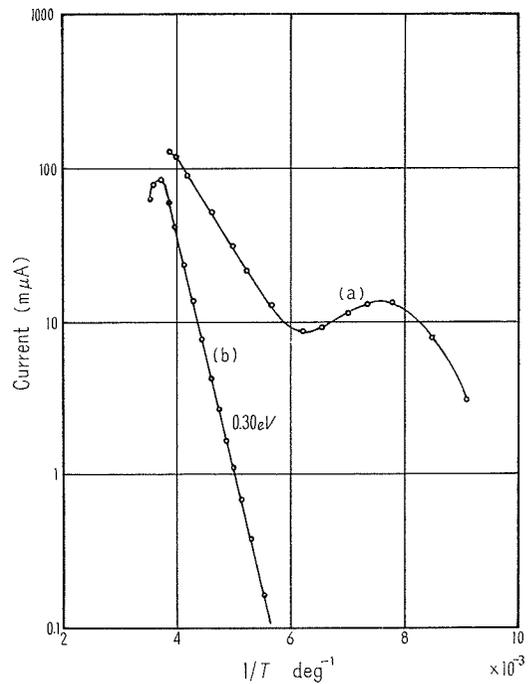


Fig. 9. Variation of conductivity glow curves of sample 2 as a function of the reciprocal of the temperature; (a), initial conductivity glow curve between low temperature and that of near the maximum conductivity temperature at 280°K ; (b), conductivity glow curve having a straight portion of a slope of 0.30 eV . Curve (b) was obtained after cooling again the same sample as (a) down to 180°K .

個々の準位に固有な曲線を分離する有力な手段として使われている。分離した曲線より、0.30 eV の準位が求まった¹⁹⁾。これらの結果を他の試料の結果と共に Table 2 に示す。低温度でのピークに相当するトラップ準位の深さは、温度の低い領域での正確な温度制御が著しく困難なために、この方法で求める事ができなかったが、後に述べるような理由で本質的に不可能なことがわかっている。他の試料についても同様である。

conductivity glow curve において、ピークの位置は実験毎に変化する事はほとんどなかったが、ピークの大きさではかなり大きく変化した。光の強度が高いときは、ピークの値も大きくなった。これは、トラップされる電子数が、照射光の強度の関数であることを示している。照射光が強いつき、電子の擬フェルミ準位が伝導帯へ近づき、トラップ準位に存在する電子は多くなる。130°K のピークの温度特性で低温領域における電流上昇の様子は、光照射の後電流が減衰するとき、その後昇温するまでの時間によって大きく変化する。これは、130°K のピークを Garlik and Gibson's method によって求める事のできない本質的な理由である。減衰後ただちに昇温する場合は、伝導電子がまだ多数残っており、トラップから、熱励起される電子による寄与は小さいため、温度変化は小さくなり、十分時間が経った後に昇温すると、伝導電子の大部分は温度を上昇した後にトラップから励起された電子によるが、温度上昇を始めたときの過渡的な現象のために定常に達するまでは理論的電流上昇よりも速い。

conductivity glow curve は、試料を 370°K で約 1 時間、暗中で熱した事によって特に著しい変化はなかった。また 90°K より 370°K まで、連続的に白色光照射したときの曲線にも変化はみられなかった。不規則に生じた変化は、結晶中の欠陥の非可逆的变化ではなく、他の原因、たとえば試料支持の不規則性や、熱電対のとりつけ方による試料の温度測定誤差や、温度制御の乱れ、または光照射の際の照射光の強度の変化が原因であると考えられる。Woods²⁹⁾ によって見いだされた、著しい結晶自身の非可逆的变化は我々の使用した試料では見いだされなかった。

3.3 赤外線クエンチング効果

光電半導体において、赤外線クエンチング効果の実験は、他の実験結果を解析する上に非常に重要な情報を与える。われわれはこの赤外線クエンチング効果を結晶の諸性質に関する定性的な考察に用いる必要から、この実験を単に試料間の差異を比較するという範囲内で行なった。

赤外線クエンチング効果の現象を二通りの実験によって調べた。一つは一定の白色光照射の下で、赤外線ランプによりさらに照射を行なったとき、光電流が増加するか、減少するかを調べた。このとき、照射している光の最大の波長は白色光と赤外線とで異なっているが、両者には、可視光と赤外線と両方が含まれている。したがって赤外線ランプで照射したとき、正孔トラップから、正孔が充満帯に励起されて、伝導電子がクエンチングするか、または他の欠陥を通して電子を伝導帯へ励起する事によって伝導電子が増加するかは、それらの欠陥の濃度と関係している。

他の実験は、白色光を照射した後、その光を遮断すると電流は減衰していくが、その減衰の間に、 1.5μ にピークを持つ赤外光を弱く照射した時その減衰特性がいかに変化するかを調べた。これによって、減衰特性への自由正孔の寄与が定性的にわかる。

まず、強い白色光照射に加えて赤外ランプによって赤外光を照射すると、試料 1, 2, 4 では、光電流は測定した全ての温度領域で減少した。これに対して試料 3 は、 110°K より 280°K の温度範囲では電流は増加し、 280°K 以上の高温では、赤外光照射によって光電流は減少した。

次に光を遮断した後、 1.5μ にピークを持つ赤外光を照射したとき、全ての試料において電流の減少がみられた。この電流の減少は、光照射後数十時間経っても同様に生じた。十分減衰した後に赤外光を照射したとき、さらに電流が減少する結果から、正孔トラップから充満帯へ正孔が励起する速度が減衰の速さに対して大きな役割をはたしている事がわかる。この赤外光照射によって生ずる減衰の様子の一例を Fig. 10 に示す。これは試料 2 を弱い白色光で照射し、

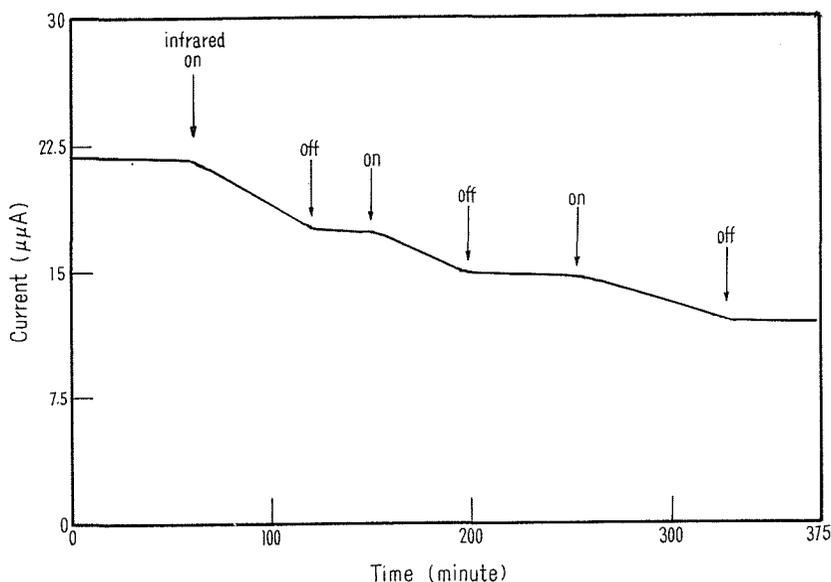


Fig. 10. Infrared quenching effect of decay characteristics of sample 2 at room temperature after 24 hrs. since the illumination was removed.

約 24 時間減衰させた後、 1.5μ にピークを持つ赤外光を照射した結果で、電流が非常に少なくなった場合でも、伝導電子が多数存在する場合と同じく赤外線クエンチングが生ずる事がわかる。

3.4 光電流の立ち上り特性

光電流の立ち上り特性を強弱二通りの光照射によって調べた。

まず弱い白色光を照射したときは、電気伝導度が時間とともに増加して定常に達するまでに十数時間を要し、特に暗中で約 100°C に熱した後、室温で光照射した時に興味ある結果を得

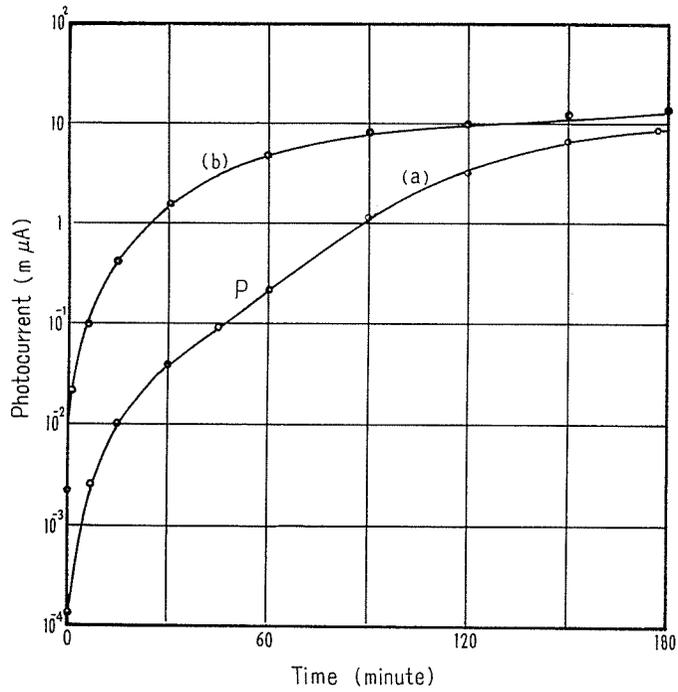


Fig. 11. Rise characteristics of the photocurrent of sample 1 (a) and 2 (b) during a weak illumination.

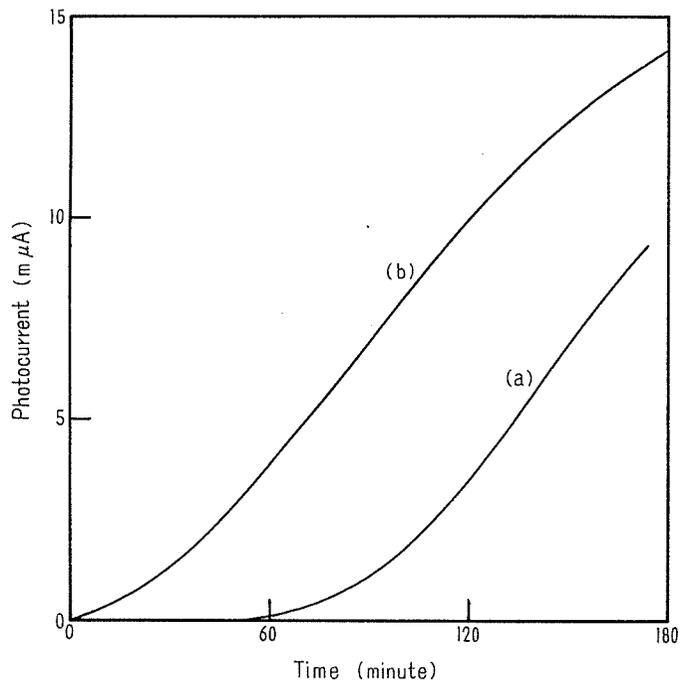


Fig. 12. Rise characteristics of the photocurrent of sample 1 (a) and 2 (b) during a weak illumination.

られた。Fig. 11 に試料 1 と 2 の光電流の立ち上りの様子を示す。Fig. 12 は、Fig. 11 を普通目盛でプロットしたものである。試料 1 に著しい立ち上りの遅れが生じている事がわかる。この遅れは暗中で加熱することなく、光を照射した試料を十数時間後に再び光照射した時には著しく小さくなる。

このように試料 1 と 2 で、立ち上り特性に大きな差異が観測されたが、これは試料 1 に浅いトラップ準位が少なく、試料 2 に多くあるという事と関連しているものと思われる。

Fig. 11 において、P 点付近で光電流の増加率が大きくなっているが、この効果のより著しい現象は Kulp⁴⁵⁾ によって観測されている。

光電流の立ち上りの速さはまた光の強度によっても変化する。照射光の強度を増加すると立ち上り時間は短くなり、msec 乃至 μ sec まで減少する。強い白色光を照射したときの試料 2 の光電流の立ち上りの様子は Fig. 13 に示されているが、試料 1 も試料 2 と特に相異がみとめられなかったが、試料 1 はやや立ち上り時間が長かった。試料 2 において、立ち上り時間は 200 msec に減少している事がわかった。立ち上り時間が光の強度によって変化する事は、伝導帯に電子が増加していくとき、伝導電子が数に無関係な寿命を持つのではなく、二分子反応、すなわち、伝導帯の電子とトラップされた電子との関係や、別の再結合中心との関係で決定される寿命を持つ事を意味する。なお Fig. 13 において、立ち上り時間が減衰時間よりかなり長い事が観測される。

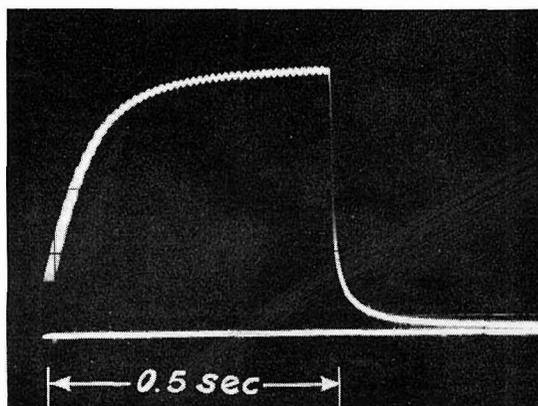


Fig. 13. Rise characteristic of the photocurrent of sample 2 during the strong illumination of visible light for 0.5 sec. at room temperature.

試料 1, 2 について、光電流の立ち上りの様子が温度によっていかに変化するかを Fig. 14, 15 に示す。光電流の飽和値は、すでに述べた光電流の温度特性と同じ結果を与えている。約 300°K 以上の温度において、光電流のゆるやかな増加が観測されるようになる。この温度は熱的クエンチングの生ずる温度に大体等しく、したがってこの効果には、正孔のトラップされる速度が関係している事が予想される。もし正孔の熱励起が効果的な場合、これは赤外線クエンチング効果を減少させると考えられる。

光照射開始後 10 sec と 3 min の光電流を、硫酸銅溶液フィルタを使用した場合と、使用しない場合について、温度を変えて調べた結果を試料 1 について Fig. 16 に示す。フィルタを除く事によって、照射光に赤外成分が多くなる事が期待される。Fig. 16 において、低温では赤外線クエンチング効果により光電流は硫酸銅溶液フィルタを使用した場合に比較して低い値を示

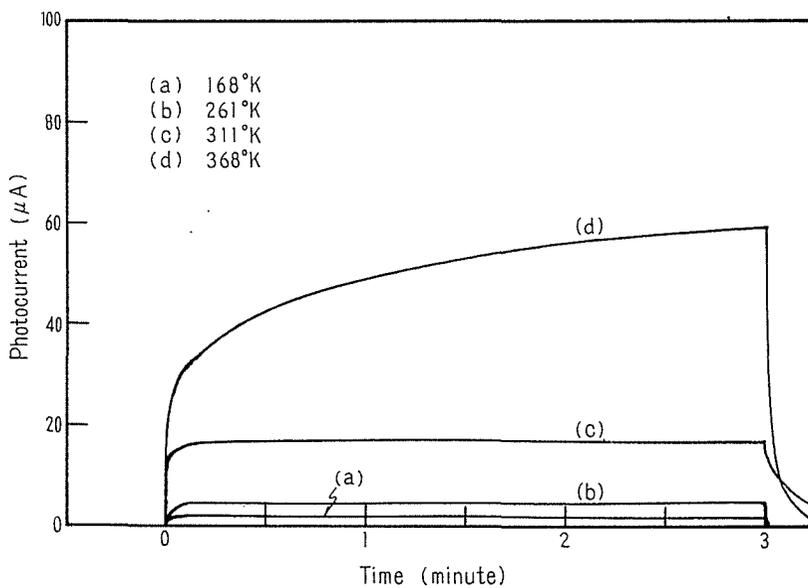


Fig. 14. Rise characteristics of the photocurrent during the strong illumination of visible light for 3 min. at various temperature for sample 1.

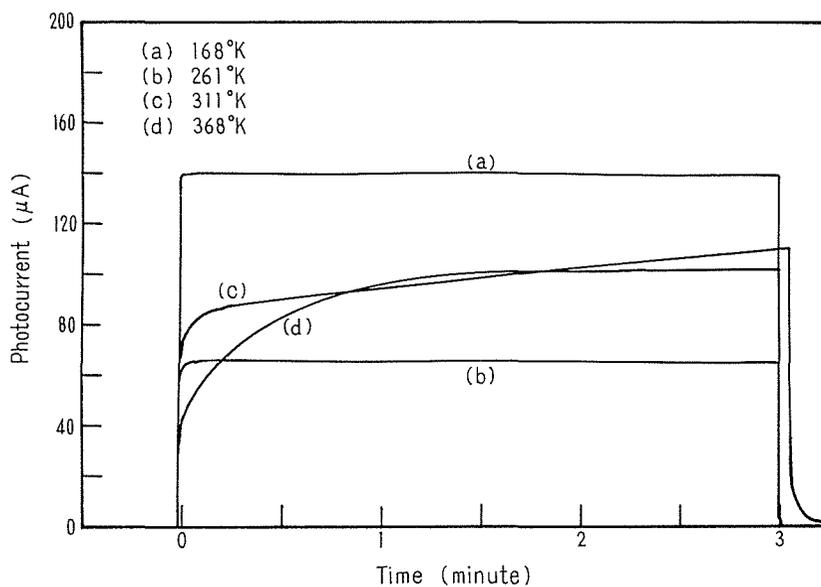


Fig. 15. Rise characteristics of the photocurrent during the strong illumination of visible light for 3 min. at various temperature for sample 2.

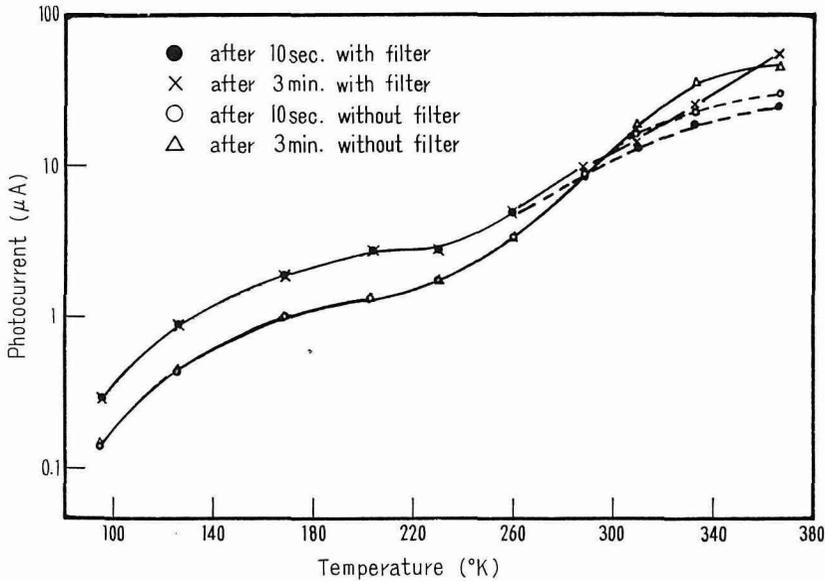


Fig. 16. Temperature dependence of the photocurrent of sample 1 after 10 sec. and 3 min. illumination by strong visible light with and without filter.

している。また 10 sec 後, 3 min 後の値が一致しており, ゆるやかな電流の上昇はみられない。しかし温度が上昇するにしたがい, 赤外光照射の効果が弱くなり, 300°K 付近で無くなる。これより高温では電流のゆるやかな上昇が始まる。試料 2 についても同様の結果が観測された。

光電流のゆるやかな上昇が始まる温度と, 赤外光照射の効果が無くなる温度とが一致する事は, この電流上昇が, トラップされた正孔の減少と関連がある事を示している。

3.5 光電流の減衰特性

CdS に照射した光を遮断したときの光電流の減衰の様子を報告する。

Fig. 17 は試料 2 の減衰特性である。室温で強い白色光を遮断したとき, はじめの急激な減衰は, 電子トラップを通して自由正孔と自由電子が再結合している部分で, その後につづく比較的ゆるやかな減衰は, トラップから電子が再励起する効果がきいてくる領域である。したがってこの減衰は温度上昇とともによりゆるやかになる。すなわち簡単な評価では

$$\tau \propto e^{-\frac{E}{kT}} \quad (13)$$

となる。これより, この領域の減衰時間の温度変化から, トラップの深さを求める事が可能である。試料 2 について, 室温以上の温度範囲において, τ と $1/T$ の関係を Fig. 18 に示す。こ

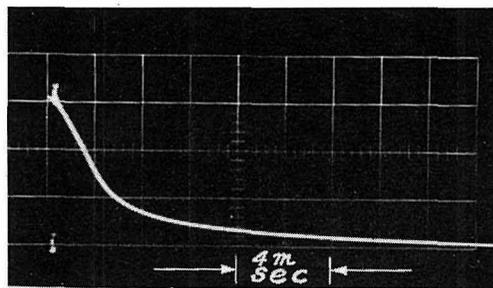


Fig. 17. Photograph of decay characteristic of the photocurrent of sample 2 at room temperature.

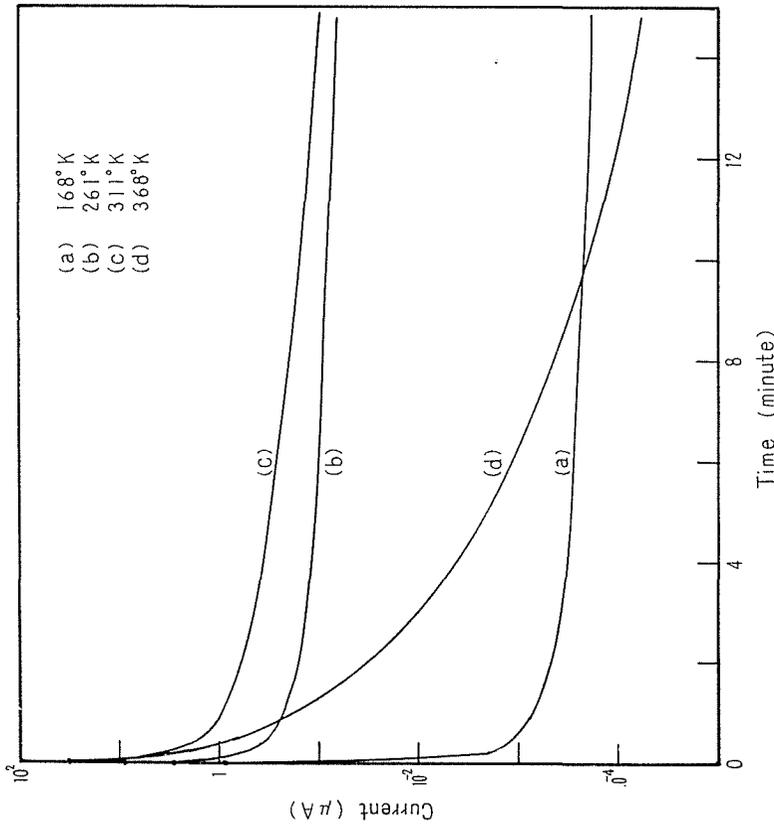


Fig. 19. Decay characteristic of the photocurrent of sample 1 after the strong illumination of visible light at various temperature

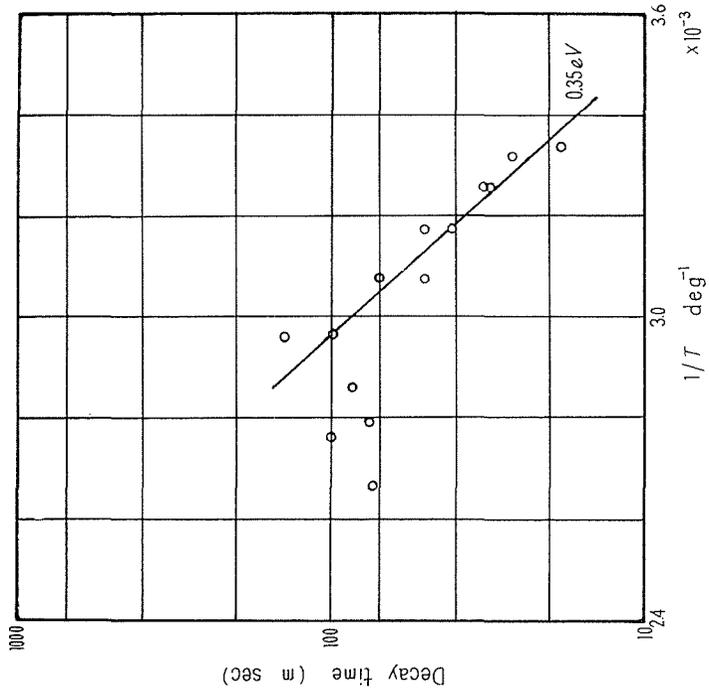


Fig. 18. Variation of decay time of sample 2 as a function of the reciprocal of the temperature.

の結果、直線の傾斜より活性化エネルギーを求めると 0.35 eV となり、これは、conductivity glow curve より求めた 0.27 eV に相当するものと考えられる。両者の値が異なるのは、減衰特性の測定が不正確な事と、 τ を求めた減衰時間領域に、電子の再励起のみならず、充満帯への正孔の励起を含む事によると思われる。高温で τ が減少するのは、正孔トラップから正孔が充満帯へ励起される事によって、自由電子が電子トラップ準位を通して再結合するためである。

強い白色光による減衰特性をより長時間、広い温度範囲で求めた結果を試料 1 について Fig. 19 に、試料 2 について Fig. 20 に示した。測定した時間領域では、はじめの十数秒を除い

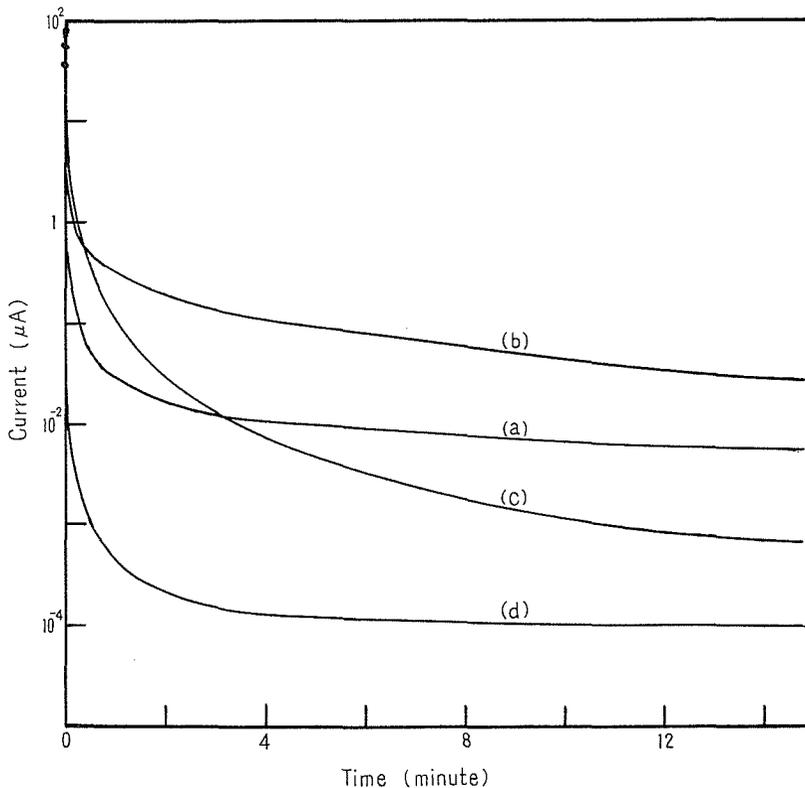


Fig. 20. Decay characteristics of the photocurrent of sample 2 after the strong illumination of visible light at various temperature.

て、トラップから熱的に再励起された電子が、充満帯へ励起された正孔によって徐々に減少していく過程が律速となっている。したがってこの温度依存性は光電流または conductivity glow curve と非常に類似している。

つぎに、試料に弱い白色光を照射したとき、室温における減衰特性を Fig. 21 に示す。試料は 1 と 2 である。弱い白色光照射後の減衰は、強い場合のそれと本質的相異はない。減衰直後は充満帯の自由正孔とトラップされた電子との再結合に、トラップされた電子の伝導帯への再励起が加わった複雑な減衰特性となるが、やがて、正孔がトラップから充満帯へ励起する効

果が律速となる。

今この減衰を二分子反応と一分子反応の合成として考えると、最も簡単には次の形となる。

$$\frac{dn}{dt} = -an^2 - bn \quad (13)$$

ただし、 a 、 b は定数である。

$t=0$ において $n=n_0$ とすると、伝導帯の電子濃度 n は

$$n = \frac{\alpha}{(1+\alpha)e^{bt} - 1} n_0 \quad (14)$$

ここで、

$$\alpha = \frac{b}{n_0 a}, \quad (15)$$

したがって

$$\frac{n}{n_0} = \frac{\alpha}{(1+\alpha)e^{bt} - 1}. \quad (16)$$

パラメータ α 、 b を試料 1 に対しては、

$$\alpha_1 = 0.194$$

$$b_1 = 8.72 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

試料 2 に対しては

$$\alpha_2 = 0.0114$$

$$b_2 = 2.78 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

と選ぶと、 n/n_0 は Fig. 21 における実線の如く減衰する。実験結果と計算値が一致する事によって、伝導電子の減衰は、二分子反応と一分子反応の過程を含むものと推定される。

他の試料においても同様の減衰特性を持つ事が実験の結果確かめられた。

3.6 光電的性質における表面処理の影響

CdS 単結晶の表面を機械研磨した場合と、化学研磨した場合の諸性質の相異を調べた。

3.6.1 表面光電流の温度特性

4400 Å にピークを持つ光を照射して、光電流を約 110~370°K の温度範囲で測定した。この照射光はほとんど表面から数 μm の部分で吸収され、表面伝導を生ぜしめる。

機械研磨と化学研磨の場合について、試料 1~4 の結果を Fig. 22~25 に示す。試料 3 の化学研磨の場合を除き、280°K 付近にピークが生じた。このピーク付近の温度では、照射光を遮断しても、電流は殆んど変化しなかった。したがって、これは表面光電流でなく、conductivity

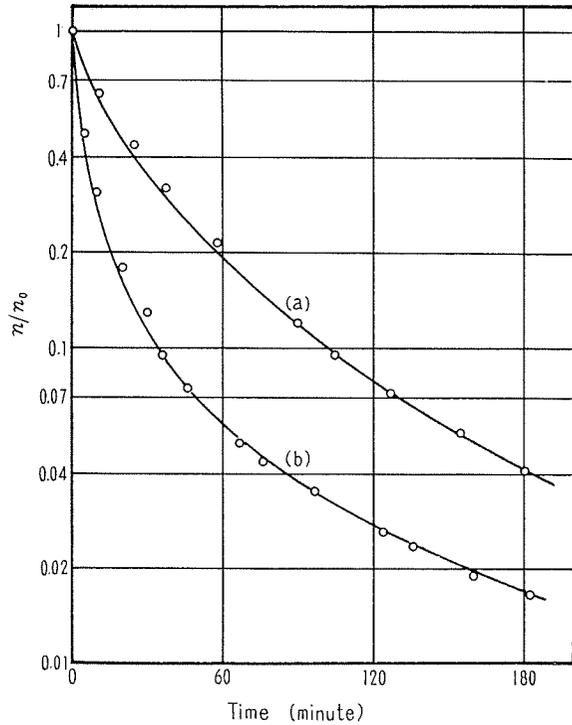


Fig. 21. Decay characteristics of the photocurrent of sample 1 (a) and 2 (b) at room temperature. Theoretical lines were calculated from eq. (16) taking $\alpha_1=0.194$, $b_1=8.72 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for sample 1 and $\alpha_2=0.0114$, $b_2=2.78 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for sample 2.

glow curve と同様に、トラップから電子が熱励起する事によって生じた電流であると考えられる。試料 1, 2, 4 は化学研磨によって光電流がやや増加している。また熱的クエンチングを起す温度以下では白色光照射の場合と比較して温度変化が小さい。特に試料 1 においてこの効果が著しい。試料 1 において、紫外線照射による表面光電流は 110°K より 250°K まで、ほとんど

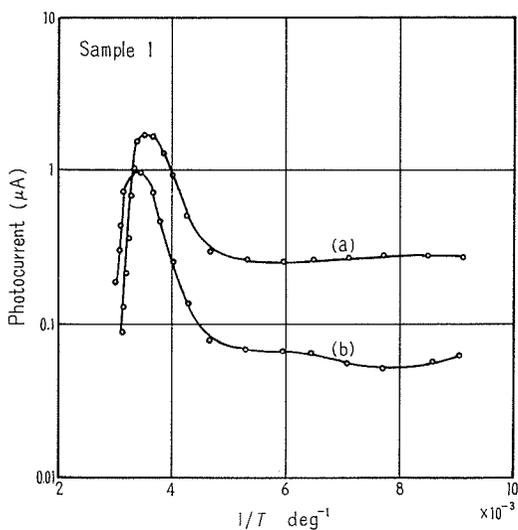


Fig. 22. Temperature dependence of surface photocurrent of sample 1 by ultraviolet illumination after chemical polishing (a) and mechanical polishing (b).

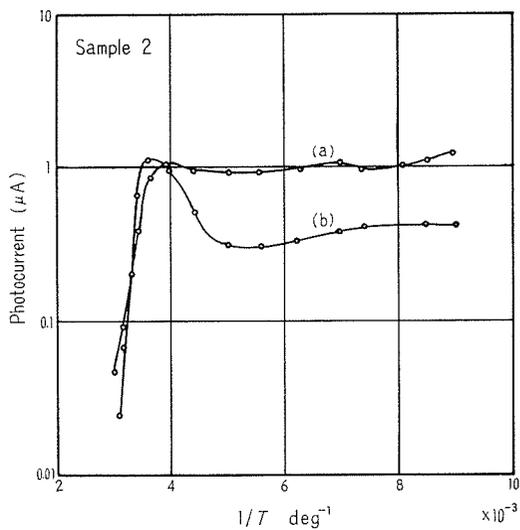


Fig. 23. Temperature dependence of surface photocurrent of sample 2 by ultraviolet illumination after chemical polishing (a) and mechanical polishing (b).

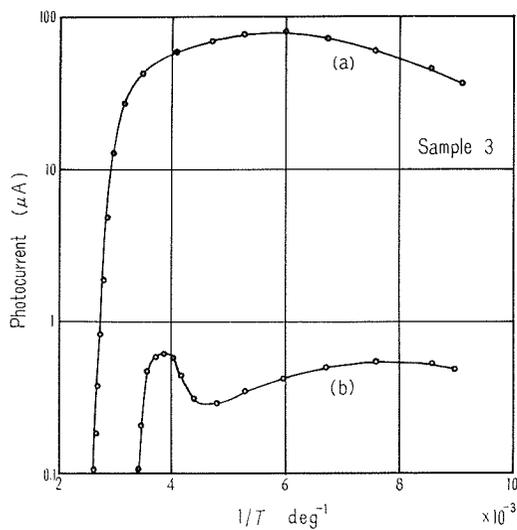


Fig. 24. Temperature dependence of surface photocurrent of sample 3 by ultraviolet illumination after chemical polishing (a) and mechanical polishing (b).

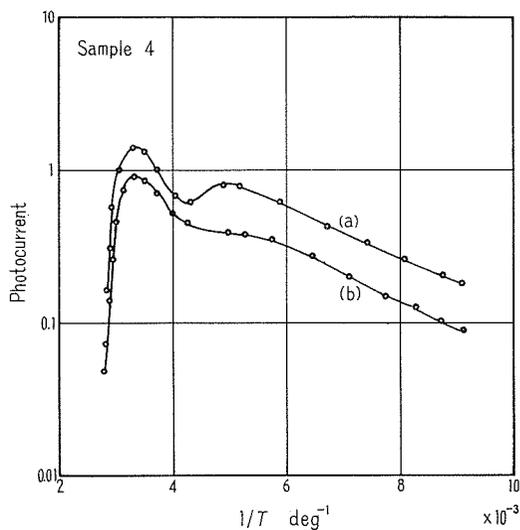


Fig. 25. Temperature dependence of surface photocurrent of sample 1 by ultraviolet illumination after chemical polishing (a) and mechanical polishing (b).

変化しない。これに対して、白色光照射による光電流は、Fig. 1 のように温度によって非常に大きく変化する。Fig. 22 の結果は、280°K のピークを除き、薄い板状結晶に白色光を照射した際の従来の報告と類似している。

一方試料 3 は他の試料と異なった性質を示す。化学研磨後の光電流は、他の試料に比較して大きく、ピークは現われない。しかし機械研磨した場合、光電流は約 2 桁減少し、ピークが見られる。化学研磨の場合は、電流が増加した結果、ピークは、光電流に埋れたと考えられる。したがって試料 3 は、機械研磨と化学研磨で光電流が著しく異なる点が特徴である。また機械研磨の場合も、化学研磨の場合もその光電流は測定毎に以前の値より減少する傾向を示した。この非可逆的变化の後、再び機械研磨または化学研磨を行なうと、元の値にもどった。しかし詳しい変化の様子は明らかでない。

3.6.2 赤色発光に与える表面処理の影響

結晶に 4400 Å にピークを持つ光を照射したとき、赤色発光が観測される。この発光強度に対する表面処理の影響を Fig. 26 に示す。試料 3 においては、機械研磨と化学研磨との間に著しい相異がある事がわかる。他の試料は大体試料 4 の結果と同様に発光強度の大きな差異はみられない。Fig. 26 において、二本の水銀スペクトル線を reference として入れた。この赤色発光は、as grown の表面では必ずしも発光するとはかぎらず、劈開した面では非常によく発光する。発光強度は、光の照射される面以外の面の処理方法には全く無関係である事が予備実験によって明らかになった。したがって、発光の様子は、光照射される表面の処理によって決定されている。

3.6.3 0.8 eV ドナー準位に対する表面処理の影響

conductivity glow curve の実験において、350°K 以上の温度では、電流が機械研磨したすべての試料で増加する事が見いだされた。

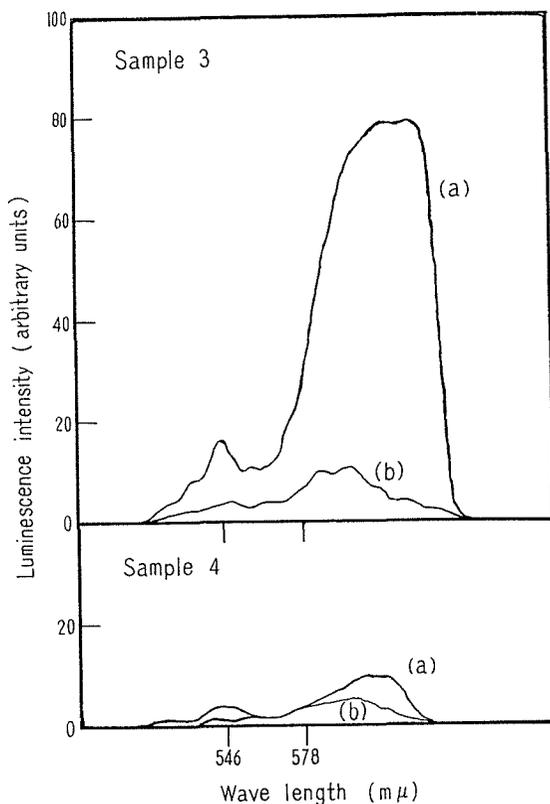


Fig. 26. Emission spectra of sample 3 and 4 after chemical polishing (a) and mechanical polishing (b) at room temperature. The references of 546 and 578 μ are the line spectra of mercury.

この電流の増加は前田¹⁴⁾らによって 0.8 eV の準位によるものであることが結論されたが、温度上昇の際もまた下降の際も変化は可逆的である事から、ドナー型の準位によって生ずる電流上昇と考えられる。この準位に対する表面処理の影響について述べる。

Fig. 27 は試料 3 について、表面を機械研磨した場合と、化学研磨した場合の暗電流の温度特性で、研磨の方法によって約 2 桁電流が変化する。すなわち、機械研磨後、暗電流は室温から 100°C の温度範囲で $1 \mu\text{A}$ から $700 \mu\text{A}$ まで変化し、一方化学研磨の後、室温の暗電流は、装置の検出限界以下となり、また 100°C では約 $7 \mu\text{A}$ となる。外部雑音により、測定精度は化学研磨した場合、低温側で著しく悪化している。また暗電流を一度測定した後再び同様の実験を行なうと、元の値よりやや小さな値となった。この変化は化学研磨においても機械研磨においても同様であった。

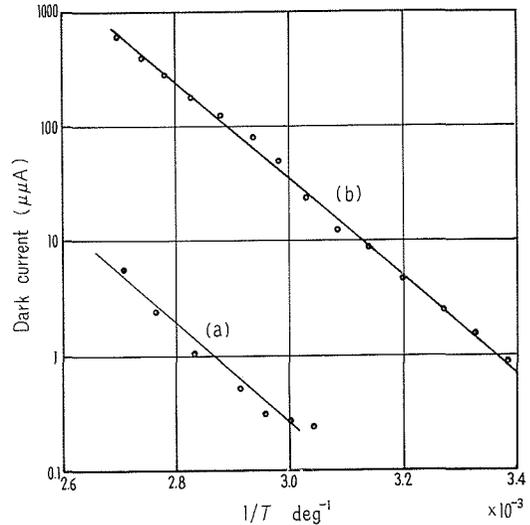


Fig. 27. Dark current of sample 3 as a function of the reciprocal of the temperature after chemical polishing (a) and mechanical polishing (b). Two straight lines have activation energy of 0.8 eV.

4. 考 察

CdS に光照射した際、その電気伝導度が結晶中にある不純物や欠陥によって著しく変化する効果は、Rose^{29),30)}によって論じられた。彼は禁止帯中に電子トラップが一様に分布しているとき、光電流が温度に無関係となる事を示した。一方正孔のトラップが結晶中に存在するとき、その準位は増感中心 (sensitizing center) と呼ばれ、光伝導度を増加せしめ、伝導電子の寿命を延長する事が Lambe^{14),31)}等や Bube⁸⁾によって報告された。CdS の場合、この増感中心は、充満帯の上約 1.0 eV に存在し、自由電子に対する捕獲断面積が他の準位に比較して小さく、この準位に正孔がトラップされると、自由電子との再結合が弱められ、伝導帯の電子の濃度は増大する。

この正孔トラップを形成する欠陥について詳しい報告は未だ無い。しかし、正孔がトラップされてもなお、自由電子との再結合が小さいという理由から、2 価の負電荷を持つ正孔トラップと考えられている。正孔が 1 個トラップされても依然として負に帯電して、電子を反撥するからである。Cd⁺ 空孔はこの欠陥となりうる。

一方電子トラップは、自由正孔と自由電子に対してある大きさの捕獲断面積を持ち、深い

電子トラップほど、再結合中心の性質を持つ。この結果、再結合はトラップされた正孔と自由電子、あるいは自由正孔と自由電子の直接再結合というより、自由正孔とトラップされた電子との再結合が支配的であると考えられ、この証明を Lambe³¹⁾等は巧みな実験によって行なった。この再結合機構が支配的であるとする事によって、ルミネッセンスと光電流の減衰時間の相異、熱的クエンチング、赤外クエンチング効果を説明する事ができる。

今 Fig. 28 の如きエネルギー帯モデルを考えよう。禁止帯中に種々の深さの電子トラップと、充満帯の頂上より 1 eV に正孔トラップが存在している。一定の光を照射すると充満帯と伝導帯には自由正孔と自由電子がそれぞれ形成され、各準位は一定の定常濃度を持つ。

つぎにこの状態で徐々に昇温したとしよう。

温度上昇によって浅いトラップ準位に捉えられた電子の数は減少する。しかし、より深い準位が再

結合速度を支配している場合が多いから、伝導電子の濃度は浅いトラップ準位と無関係に決定される。さらに高温になると、正孔トラップからの正孔の励起が無視できなくなる。その結果、充満帯の自由正孔濃度が増加し再結合効果を強めて伝導帯にある自由電子数を減少させる。

以上の如く、光電流の温度特性はある温度までほとんど一定値をとり、高温側で減少する特性となる事が期待される。Bube³²⁾は、CdS, CdSe について、光電流の温度特性がこのような形状となる事を報告している。

赤外クエンチング効果は、正孔がトラップから充満帯へ光学的に励起されてクエンチングを起す場合であるが、この時も、また上に述べた熱的クエンチングの場合も、充満帯へ正孔が励起されると、伝導度はこれにより増大するが、この効果は一般に伝導電子の減少による伝導度の減少に比して無視できる。この効果は我々の使用したすべての試料に共通して成り立ち、これらの結晶の持つ禁止帯中の正孔トラップ準位は、このモデルのようであると予想される。

しかしながら我々の用いた試料において、その光電流の温度特性は、従来報告されていた結果と異なっている。光電流は高温で減少するのみならず、低温でも強い温度依存性を持つ。その活性化エネルギーは 4 種の値を持ち、光電流はドナー準位から開放された電子によって定まるように見える。従来の考察では、トラップ準位は擬フェルミ準位の位置により、再結合中心となるか、単なるトラップ準位となるかが決定されるけれども、いずれにしてもトラップ準位が伝導電子を増加するように作用する事はない。この準位の多い試料では、光電流は小さくなり、また照射光を遮断したとき、その減衰は速くなるであろう。conductivity glow curve によってトラップ準位の深さとその濃度を他の試料と比較する事ができる。conductivity glow curve の結果は、使用した試料に約 0.07 eV, 0.27 eV のトラップ準位の存在している事を示し

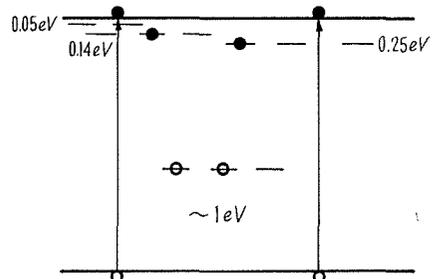


Fig. 28. Well-known model for CdS illuminated by a visible light.

ている。この二つのトラップ準位は、Woods¹⁹⁾等の求めた 0.05 eV, 0.25 eV に相当していると考えられる。彼等によれば、0.05 eV, 0.25 eV の準位は化学量論的に Cd の過剰な結晶にみられ、0.05 eV は孤立した S 空孔に相当し、また 0.25 eV は S 空孔の集合した複雑な欠陥と考えられている。0.25 eV の準位は、0.41 eV, 0.83 eV の準位に変化する事が報告されているが、我々の使用した試料ではこの変化はみとめられなかった。

試料 1 と 2 の conductivity glow curve を比較して、試料 1 には 0.05 eV のトラップ準位は無い。一方 2 にはそれが存在する。0.25 eV の準位は、そのピークの電流の値が両試料で大体一致している事から、両結晶中で同じ程度の濃度であると考えて良いであろう。したがって試料 2 には浅いトラップ準位が多数存在しており、同様に試料 3, 4 にも多数存在している。もしこの準位が、再結合に寄与している場合、すなわち、低温度において自由正孔との再結合がある場合、光電流はこの準位の無い試料に比較して小さくなると考えられる。しかしこの準位を持つ試料 2, 3, 4 は、持たないと考えられる試料 1, 1' に比較して低温度での光電流は大きく予想される結果に反している。

以上の二つの理由によって、光電流におけるトラップ準位の役割りは、単にトラップや再結合中心として作用するだけではない事が予想される。

一方、弱い白色光照射による立ち上り特性において、試料 1 に著しい光電流の遅れが生じている。試料を 100°C に熱してトラップを空にしたとき、この効果が顕著になる事から、空のトラップ準位に電子が蓄積されるまで、伝導電子が増加しない事によると考えて良いであろう。もし、浅い準位が他の試料より多く存在すれば、0.05 eV でも室温で電子がトラップされる効果があるから、その蓄積の効果は増大する傾向を持つ。しかし実験は逆の結果を示している。

表面処理の効果にけおる実験において、禁止帯間隙より大きなエネルギーの光を照射したときの電流は、白色光照射に比較して、高温の熱的クエンチングの効果を除いて、温度変化が小さい。特に試料 1 における相異は著しい。照射している波長が 5000 Å より短いから、この光を照射した時、光はほとんど表面以下数 μ の深さで完全に吸収され、伝導帯と充満帯に自由電子と自由正孔を作るであろう。実験結果は、予想される如く、温度依存性は小さく、白色光照射のときと異なっている。

280°K 付近に生ずるピークは、トラップからの電子の励起によるもので、表面伝導によるものではなく、conductivity glow curve のピークが現われたとみなす事ができる。

以上の如き実験結果と、光電流の温度特性より求められた活性化エネルギーが、トラップ準位の深さと類似している事から、我々は赤外光を除いた白色光照射の際の光電流は、次のような機構によるものと考ええる。すなわち、Fig. 29 の如く、充満帯の電子は光のエネルギーを吸収してトラップ準位に遷移し、次に伝導帯へ熱的に励起する事によって、伝導に寄与するようになると考えられる。この機構は、まず光電流の温度特性に活性化エネルギーが生ずる事を説

明する。またもし浅い準位があれば、その準位に遷移した電子は直ちに伝導帯へ熱励起され、光電流は、低温度でも増加する事を説明する事ができる。試料1の光電流は、0.03, 0.06, 0.14, 0.30 eVの4種のトラップ準位の存在する事を要求するが conductivity glow curve では 0.27 eV のみが見出された。0.31 eV と 0.27 eV が同一の準位であるとすれば 0.03, 0.06, 0.14 eV は試料1に少量含まれていると考えられる。glow curve において、90°K でもこれらのトラップ準位にある電子は伝導帯へ熱励起されて再結合かまたは、より深い準位へ遷移するであろうから、結局 conductivity glow curve を測定する際、浅いトラップ準位には少量の電子がトラップされ、深いトラップには多量の電子がトラップされた状態より開始する事になる。これは浅いトラップ準位の濃度が小さい場合、その準位の検出を不可能にする原因となると考えられる。一方光電流において、低温度の特性は浅いトラップの濃度によって決定されると考えられ、その濃度は直接光電流の値に関係する。この理由によって、光電流より求めた 0.03, 0.06, 0.14 eV のトラップ準位は、glow curve に現われなかったものと考えられ、同様に試料4においても、0.17 eV は、0.14 eV と同一の準位で、glow curve で検出できなかったものと考えられる。光電流に 0.27 eV が測定されなかったのは、0.17 eV の準位が広い温度範囲に亘って影響を持ち、0.27 eV の準位がより高温での温度特性を決定しているためと考えられる。しかしこの試料において、熱的クエンチングが現われず、光電流がなお増加の傾向を示している理由は明らかでない。正孔トラップ準位の少ない事が考えられる。しかしこの準位の定量的な考察はなされていない。

試料1に見られた 0.03 eV, 0.14 eV のトラップ準位および試料4に見られる 0.17 eV の準位のうち、0.14, 0.17 eV は Woods 等の求めた 0.14 eV の準位に相当していると考えられる。しかし、0.03 eV のトラップ準位は求められていない。この準位の存在の確認には、より低温での conductivity glow curve を求める必要がある。

弱い白色光照射のときの光電流の立ち上りの遅れは充満帯からトラップ準位へ電子が励起されると考える事によって説明する事ができる。試料1において、光電流は 0.25 eV の準位からの熱励起によるが、一方試料2においては、その準位からの熱励起以外に、浅い準位を通しての励起が存在する。浅い準位が存在すると、その準位に遷移した電子は直ちに熱励起されて伝導帯の電子は増し、0.25 eV の準位に電子が蓄積される効果は、光電流の立ち上り特性に影響しなくなる。

我々の使用した試料が光照射の際、電子が充満帯から伝導帯へ遷移するのではなく、充満

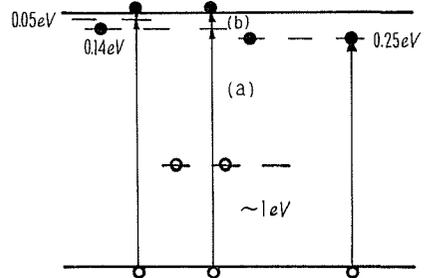


Fig. 29. Proposed model for bulk CdS single crystal illuminated by a visible light; (a), photon absorption; (b) thermal activation from electron traps.

帯からトラップ準位への遷移が支配的となった理由は次の如くと考えられる。

従来使用していた試料は 20~50 μm の薄い板状結晶のため、充満帯から伝導帯への遷移は、表面で禁帯中よりエネルギーの大きな光を全部吸収して生ずるのに対して、これより小さい波長の光は大部分透過してしまつて充満帯からトラップ準位への遷移はほとんど起らない。また as grown 表面は表面再結合速度が小さく、光電流は表面で励起した電子によって決定される。これに対し、塊状結晶では、表面で、電子が薄い試料と同様に励起されても、機械研磨または化学研磨によって、as grown のものより表面再結合速度が大きく、表面電流の値は薄い板状結晶より小さいであろう。一方充満帯からトラップ準位への遷移は厚さが約 100 倍になった事により無視できなくなる。結果として、前者による伝導より、後者による伝導機構が支配的になったためと考える事ができる。Woods⁴⁶⁾ は塊状単結晶の conductivity glow curve と光電流の温度特性の結果を報告しているが、光電流の温度変化は著しい。

強い白色光照射の場合、トラップ準位の蓄積は速やかに進行し、顕著な差として現われないが、しかしこの場合も、100°C に熱した後の光電流の立ち上り特性は一度光照射した後、直ちに再び光照射した場合よりもゆるやかであるので、強い白色光照射のときの光電流の立ち上り特性も同様にトラップ準位に電子が蓄積される効果によって決定されると考えられる。Fig. 13 のように試料 2 の立ち上り特性が、減衰特性よりはるかにゆるやかである事は、この効果によると考えられ、同様に弱い白色光照射時の減衰は Fig. 13 のののように、立ち上り時間よりはるかに速やかに減衰する。ドナー型の準位を持つ光伝導体の立ち上り、減衰特性について、Rivkin¹³⁾ の報告がある。

光電流の立ち上り特性で、光電流が約 30°C 以上で除々に上昇する現象は、CdSe について Bube⁸⁾ が報告している。この上昇の開始温度が、正孔の充満帯への励起の効果が問題となる温度と一致している事により、我々は、この現象は、光照射の際、正孔トラップにおける正孔の蓄積が緩慢になったためと考える。この予想は Bube の結論と一致する。なおこの現象の再現性がよい事から、光照射中の結晶が光化学反応によって変化すると考える事はできない。

CdS に照射された光を遮断すると、伝導帯の電子は各種の機構によって減衰していく。Fig. 28 または Fig. 29 のモデルについて考えると、

1. 光が遮断されると、充満帯にある正孔と、トラップされた電子が再結合し、トラップの電子は急激に減少していく。したがって伝導帯中の自由電子も急速に減少する。
2. つぎに自由正孔は、トラップに捕獲され、トラップ内の電子との再結合が少なくなると、伝導帯への電子の再励起の効果が顕著になる。この時間領域の特性は、トラップからの熱励起をともなつて、伝導帯の電子は減衰する。
3. トラップされた電子と伝導帯の電子が平衡に達した後、徐々に伝導帯の電子の減衰が進行する。これは、トラップされた正孔が充満帯へ励起される事による。

光電流は以上の如く複雑な過程の組合せである。実験結果からこれらの過程を時間的に追

跡する事ができる。弱い白色光照射後の減衰特性において、減衰直後の試料 1 と 2 の減衰の速さの相異は自由正孔とトラップされた電子の再結合の速さの相異と考えられる。もし、自由正孔の濃度が両試料で同じであれば、試料 2 にトラップ準位の多い事は、減衰が速かである事をよく説明する。

表面処理の効果において、試料 3 は他の試料に比較して異なっている。表面光伝導が表面処理によって著しく変化する事は、赤色発光の強度の変度と関連していると考えられる。機械研磨によって、表面再結合速度が増大するのは、Ge, Si についてよく知られている。CdS においても同様であるとすれば、表面光電流は減少するであろう。

赤色発光中心の具体的機構は未だ明らかにされていないが、Bryant²⁶⁾等は $0.73\sim 0.78\ \mu\text{m}$ の発光は、禁止帯中にある深さ約 $1.8\ \text{eV}$ の準位によると結論した。試料 3 のみが、白色光照射に加えて赤外光を照射することにより、光電流が増加する事はこの準位の存在を仮定して説明できる。赤外光照射によって、この準位を通じて、伝導電子を増加する事ができるからである。表面光電流が他の試料に比較して著しく増大する事がこの準位によって説明が可能かどうかは明らかにされていない。

また機械研磨によってできる $0.8\ \text{eV}$ の準位は、赤色発光の減少する事と関連があるかどうか、またその詳細な機構については、今後研究を進めていく必要があるだろう。

5. 結 論

以上の実験結果と考察より、我々は次の結論を得た。

1. 光電流の温度特性において、著しい温度依存性を有する結晶とそうでない結晶とが見い出された。そして、光電流の温度依存性より約 $0.03, 0.05, 0.14, 0.25\ \text{eV}$ のエネルギー準位が得られた。

2. conductivity glow curve より、 $0.07\ \text{eV}, 0.27\ \text{eV}$ の電子トラップ準位が求まった。また、 $0.07\ \text{eV}$ の準位を多量に含む結晶と、そうでない結晶が見い出された。

3. 浅いトラップ準位を含む結晶は光電流の温度依存性は小さく、少ない結晶ではそれが大きかった。

4. 浅いトラップ準位を含む結晶は、微弱な光照射のときの光電流の立ち上りは速く、それを含まない結晶は遅かった。

5. これらの実験結果は、従来の充満帯から伝導帯への電子の直接励起によって説明する事が出来ない。充満帯から、トラップ準位への電子の励起が支配的であると考える事によって説明する事ができる。

6. 強い白色光照射において、室温以上の温度範囲で光電流が除々に上昇する効果は、光化学的效果ではなく、正孔のトラップが緩慢になるためである。

7. 複雑な減衰曲線の様子を三つの過程に分解して説明し、二分子反応を含む事を確か

めた。

8. 紫外線照射による光電流は、表面処理によって変化するものとそうでないものがあった。またこれらの電流の温度変化は、白色光照射に比較して小さい。

9. 赤色発光の表面処理による影響の大きな結晶は、表面光伝導の変化もまた大きかった。

10. 0.8 eV のドナー準位は、表面処理によって変化し、表面状態に関係した準位である事がわかった。

11. 今後の問題として、種々の特性の非可逆的变化の原因究明。より低温度での conductivity glow curve の実験。光電流の立ち上り、減衰特性のより精密な運動方程式の解析。禁止帯中の準位と具体的な欠陥との identification。表面光電導、赤色発光と 0.8 eV ドナー準位の間関係の究明と、基本的な手段による CdS 単結晶の表面物性研究の促進等を指摘する事ができよう。

本報告を終るに当って、終始実験や考察を指導して下さった後藤講師をはじめ、議論や助言をしてくれた道券君、また実験の一部を協力してくれた菊地君、福井君の固体電子 CdS 研究グループに深く感謝致します。

Reference

- 1) W. Smith: Nature **7**, 303 (1873).
- 2) B. Gudden and R. Pohl: Z. Physik **3**, 98 (1920); **4**, 206 (1921).
- 3) B. Gudden and R. Pohl: Z. Physik **5**, 176 (1921).
- 4) B. Gudden and R. Pohl: Z. Physik, **1**, 365 (1920).
- 5) B. Gudden and R. Pohl: Z. Tech. Physik **3**, 199 (1922).
- 6) B. Gudden and R. Pohl: Z. Physik **2**, 181, 361 (1920).
- 7) R. Frerichs: Nature **33**, 281 (1946); Phys. Rev. **72**, 594 (1947).
- 8) R. H. Bube; Phys. Rev. **99**, 1105 (1955).
- 9) Yoshimatsu, Kanzaki, Ibuki and Murai: J. Phys. Soc. Jap. **10**, 493 (1955).
- 10) E. A. Taft and M. H. Hebb: J. Opt. Soc. Am. **42**, 249 (1952).
- 11) R. H. Bube: J. Phys. Chem. Solids **1**, 234 (1957).
- 12) H. A. Klasens: J. Phys. Chem. Solids **7**, 175 (1958).
- 13) S. M. Ryvkin: J. Phys. Chem. Solids **22**, 5 (1961).
- 14) J. Lambe and C. C. Klick: Phys. Rev. **98**, 909 (1955).
- 15) K. H. Nicholas and J. Woods: Brit J. Appl. Phys. **15**, 783 (1964).
- 16) R. W. Smith and A. Rose: Phys. Rev. **97**, 1531 (1955).
- 17) A. Rose: Phys. Rev. **97**, 1538 (1955).
- 18) L. C. Greene, D. C. Reynolds, S. J. Czyzak and W. M. Baker: J. Chem. Phys. **29**, 1357 (1958).
- 19) W. W. Piper and S. Polich: J. Appl. Phys. **32**, 1278 (1961).
- 20) R. H. Bube: Phys. Rev. **83**, 393 (1951).
- 21) R. H. Bube: Phys. Rev. **101**, 1668 (1956).
- 22) P. Mark: J. Phys. Chem. Solids **25**, 911 (1964).
- 23) P. Mark: J. Phys. Chem. Solids **26**, 959 (1965).
- 24) R. H. Bube: J. Chem. Phys. **30**, 266 (1959).
- 25) J. Woods and K. H. Nicholas: Brit J. Appl. Phys. **15**, 1361 (1964).
- 26) F. J. Bryant and A. F. Cox: Brit. J. Appl. Phys. **16**, 1065 (1965).

- 27) M. Maeda, F. Goto and K. Miyata : Japan J. Appl. Phys. **3**, 426 (1964).
- 28) 宮田・後藤・前田 : 北海道大学工学部研究報告, **39**, 77 (1965).
- 29) A. Rose : RCA Rev. **12**, 362 (1951).
- 30) A. Rose : Phys. Rev. **97**, 322 (1955).
- 31) J. Lambe and C. C. Klick : Phys. Rev. **98**, 909 (1955).
- 32) W. Shockley and W. Read : Phys. Rev. **87**, 835 (1953).
- 33) J. A. Hornbeck and J. R. Haynes : Phys. Rev. **97**, 311 (1955).
- 34) D. A. Evans and P. T. Landsberg : J. Phys. Chem. Solids **26**, 315 (1965).
- 35) K. Sawamoto : Japan. J. Appl. Phys. **4**, 173 (1965).
- 36) C. E. Reed and C. G. Scott : Brit. J. Appl. Phys. **15**, 1045 (1964).
- 37) C. E. Reed and C. G. Scott : Brit. J. Appl. Phys. **15**, 471 (1965).
- 38) R. W. Smith : Phys. Rev. **97**, 1525 (1955).
- 39) R. H. Bube : "Photoconductivity of Solids", John Wiley & Sons, New York, p. 59 (1960).
- 40) J. T. Randall and M. H. F. Wilkins : Proc. Roy. Soc. A, **184**, p. 347, p. 365, p. 390 (1945)
- 41) G. F. J. Garlick and A. F. Gibson : Proc. Phys. Soc. **60**, 574 (1948).
- 42) R. R. Haering and E. N. Adams : Phys. Rev. **117**, 451 (1960).
- 43) W. Hoogenstraaten : Philips Res. Rep. **13**, 515 (1958).
- 44) 前田・道券・後藤 : 応用物理学会学術講演会予稿集, p. 721 (1965).
- 45) B. A. Kulp : J. Appl. Phys. **36**, 553 (1965).
- 46) J. Woods : Solid State Physics, Acad. Press, **2**, 880 (1960).