HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	縦電場効果によるCdS単結晶の表面状態に関する研究
Author(s)	前田, 正雄; 道券, 正延; 佐藤, 大和
Citation	北海道大學工學部研究報告, 44, 73-91
Issue Date	1967-09-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40839
Type	departmental bulletin paper
File Information	44_73-92.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

縦電場効果によるCdS単結晶の表面状態に関する研究

前田正雄*
道券正延*
佐藤大和*

(昭和42年4月24日受理)

Studies on the Surface States of CdS Single Crystals by Field Effect

Masao MAEDA
Masanobu DOKEN
Hirokazu SATO
Department of Electronics, Faculty of Engineering,
Hokkaido University, Sapporo, JAPAN.

(Received April 24, 1967)

Abstract

One of the most prominent tools for the investigation of surface properties of a semiconductor is the transverse field effect which gives the energy levels of surface states, their density and their capture cross section for the majority carriers. In this paper, the surface states of CdS single crystals (wurtzite type) prepared by the sublimation method were studied by the transverse field effect.

The field effect was not observed on mechanically polished surface, but was observed on a chemically polished surface. The polishing solution was a mixture of 100 ml of 85% H_3PO_4 and 10 g of $K_2Cr_2O_7$. This mixture was used at about 187°C for several minuites.

From the pulsed field effect, five discrete surface states were observed. The surface states of as-grown surfaces of platelet crystals were also investigated. An irreversible change was observed on the red CdS crystals. This was considered to be the effect of atmospheric oxygen.

目　　次

1. 緒　　言 …… 74
2. 縦電場効果 …… 75
2·1 表面状態 …… 75
2·2 直流電場効果 …… 77

* 電子工学科固体電子工学講座

2・3 パルス電場効果 …… 80
3. 実験と結果 …… 82
3・1 直流電場効果 …… 82
3・2 パルス電場効果 …… 83
4. 考 察 …… 87
4・1 直流電場効果 …… 87
4・2 パルス電場効果 …… 89
5. 結 論 …… 90

1. 緒 言

硫化カドミウム (CdS) は硫化亜鉛 (ZnS) と共に代表的な II-VI 族化合物で，ZnS が顕著なルミネセンス現象を呈するのに対し，CdS は著るしい光伝導現象を示すことで有名である。

CdS は禁止帯の幅が室温で 2.4 eV であり，このことは基礎吸収端が室温で 515 mμ と可視光領域（緑色）となることを意味し，太陽電池や電場発光への応用が研究されており，光電変換素子として重要なものである。すでに自動扉，街路灯自動点滅器，カメラの自動露出計，照度計，テレビの自動輝度コントラスト調整回路などに実用化されている。また CdS はピエゾ電気の性質をもっているのでフォノンと電子の相互作用を利用して，超音波の増幅にも成功している。

これら応用面のほかに，赤外クエンチ効果，熱クエンチ効果，熱刺激電流，空間電荷制限電流などの現象が見られる。ところで，このような材料の物性研究に使用する試料は単結晶であることが望ましい。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雰囲気によってその光電的性質は大きく影響を受けるので，その物質固有の性質の研究には不適当である。

CdS においては，1946 年から 1947 年にかけて Frerichs が Cd メタルの蒸気と N_2 ガスでうすめた H_2S ガスとを高温で反応させ，CdS ガスとして反応管の冷所で凝固結晶化させて人工的に板状の単結晶の生長に成功して以来，ゲルマニウム (Ge) やシリコン (Si) 等の半導体の物性研究が急速な進歩を遂げたことも助けとなって，その物性研究も大いに進み現在までにその主要な性質は一応調べられている。

しかしながら，この種の物質にありがちなように化学量論的不整の度合も含めて，完全性の高い大きな単結晶を得ることが極めて困難であった。最近になって結晶製作の技術が進歩改良され，1961 年に Piper と Polich によって不純物量の少ない大きな単結晶が得られ，帯構造，有効質量[1]，自由キャリアの散乱の様相[2)~5)] が次第に明らかになってきた。

それでもまだ CdS の物性には多くの問題が残されている。従来の研究の多くは，板状の単結晶を，as grown のままで使用していた。しかし，最近になって大きな塊状の単結晶が得られるようになり，塊状結晶を使用する場合には必ら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する問題が生じてきた。このことは，CdS に対して残されている大きな問題のひとつである。

CdS 単結晶の物性を研究するにあたり使用した結晶の多くが 20～50 mμ 程度の薄い板状結晶であったために，表面の母体に対する割合が大きく，また CdS が高抵抗であるため空間電荷層が厚いこともあって表面の影響が大きく，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[6),7)] および Lambe 等[8)] は表面でのキャリアの寿命が結晶内部での寿命より小さいことを報告している。Bube はまた CdS について禁止帯の幅より高いエネルギーをもつ光を照射したとき，光電流が雰囲気によって変化することも報告している。Mark[9)~12)] は赤色光に敏感でない CdS 単結晶が雰囲気を電気陰性度の大きい酸素等とすることにより光伝導度利得や応答時間に可逆的変化を示すことを報告し，この現象を酸素などの化学吸着に関係したトラップで説明し，これらの吸着原子のエネルギー準位を求めている。また結晶固有の表面状態といわれる表面に存在する電子準位と吸着原子の相互作用についても述べている。Reed 等[13),14)] は，雰囲気によって光電流の周波数応答，減衰時間，それに熱刺激電流，そして光電流 i の光の強さ L に対する関係 $i \propto L^m$ の指数 m が変化することを報告し，これにより表面の吸着酸素による表面状態の存在を論じている。これに対し塊状単結晶の表面に関する研究は非常に少なく，沢本[15)] による塊状単結晶の劈開面についての縦電場効果による表面状態の研究，Kurik[16)] による化学的に表面処理した表面や機械的に処理した表面についての基礎吸収端やその微細構造に対する表面状態の影響の研究等がある程度である。

すでに報告したように[17)] われわれも，塊状の CdS 単結晶について，表面光電流，0.8 eV ドナー準位，赤色発光に対する表面処理の影響について調べた。本報告では CdS の塊状単結晶と板状単結晶について，その表面状態を縦電場効果により調べた結果を述べる。塊状結晶は化学的に表面処理したもの，板状結晶は as grown の表面について調べた。

2. 縦電場効果

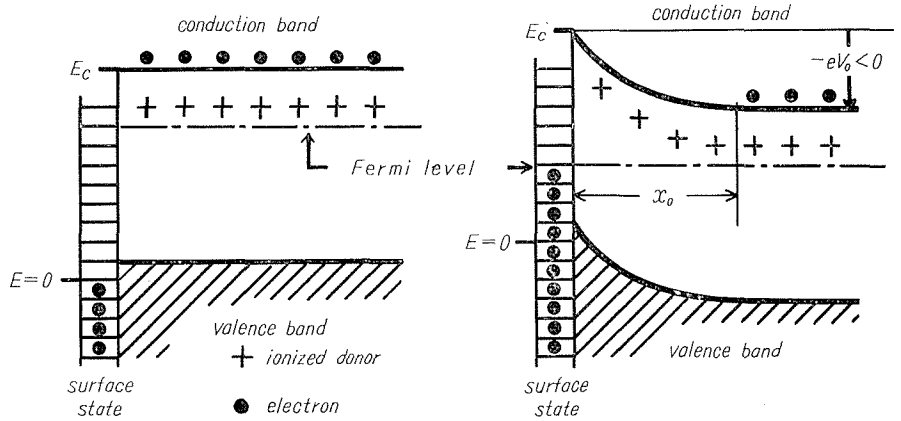
2·1 表面状態

1948 年に Shockley と Pearson は次のような実験を報告した[18)]。絶縁体で支持した薄い n 型 Ge の層と，これに向かい合わせに金属板をおき，平行平板コンデンサを作る。Ge 層に対して金属板を正にすれば Ge 層には負の電荷すなわち電子が誘起され，これが自由に動けるならば層の伝導度を高めるにちがいない。たとえば加えた電場が 3×10^4 V/cm ならば 1 cm^2 あたりの誘起電荷は 2×10^{10} 個の電子に相当する。一方，層の厚さが 5,000 Å で 1 cm^3 あたりの自由電子数が 10^{15} 個であるとすれば，外部電場のないときの層の表面 1 cm^2 あたりの電子の数は 5×10^{10} 個となり，この効果を測定することが可能なはずである。このように試料表面に垂直な方向に電場を加えることによって表面伝導度を変化させることを縦電場効果 (transverse field effect) という。しかしながら実験では全誘起電荷の 10 分の 1 しか伝導度の増加に寄与し

ていないことが示された。この種の実験についてすでに，Bardeen は誘起電荷のうち動けない分は結晶の表面にある電子準位に入り込んでいるという考えを提案していた[19]。

結晶内部の性質を議論するのに普通使う単純なエネルギー帯図は，無限大の完全結晶に対して得られるものである。この場合，電子のとりうるエネルギーは帯状となっている。完全結晶に不純物原子，格子間原子，空孔などの格子欠陥があると，その欠陥のまわりでポテンシャルの周期性がみだれ，欠陥の濃度が通常は小さいので，欠陥どうしの相互作用が弱いため，不連続な電子のとり得るエネルギー状態が禁止帯中にも生じる。これがドナーやアクセプター，トラップなどとなるわけである。このような欠陥によって生じた準位は局所的なものであり，そこにある電子は動けない。これと同様のことが有限の大きさをもつ実際の結晶の表面で起こっている。このような準位は機械的歪みによる表面でのポテンシャルの周期性の乱れとか，表面に吸着した原子の存在などのために普通ならば禁止帯である領域にも生じるのである。結晶が完全であっても表面では原子の結合が切れることにより，このような準位は表面に必らず存在する。このように一般に結晶の表面では禁止帯中にも局所的であるが，電子のとりうる状態が存在する。この電子準位のことを表面状態あるいは表面準位 (surface state) という。表面状態の概念は 1932 年 Tamm によって理論的に提案されていた。表面状態の存在は実験的にも確かめられている[20]。

表面状態の存在は電気的に中性の半導体結晶の表面付近での電子分布に重要な影響を及ぼす。その理由は表面状態に関する Fermi 準位が，物質内部の Fermi 準位と一致しなければならないからである。正味の表面電荷のない場合，n 型半導体結晶の表面状態は Fig. 1 (a) に示すように $E=0$ まで満たされているとしよう。伝導帯は E_C のところにあるとする。明らかに伝導帯にある電子はもっと多くの表面状態をうめて，満たされた表面状態の最高位置がちょうど半導体内部の Fermi 準位と一致するようなポテンシャル降下 V_0 を生ぜしめようとする。こ



(a) non-equilibrium state (b) equilibrium state

Fig. 1. Electron distribution near the surface.

の様子は Fig. 1 (b) に表面状態が一様に分布しているものとして描いてある。表面状態が不連続分布している場合も同様である。このようにして表面にはポテンシャルの山が生じる。表面の問題を考えるときにはこの山の高さも重要な量で，これは表面電位 (surface potential) といわれ表面における伝導帯の底を原点として測った半導体内部の伝導帯の底のエネルギー，$-eV_0$ をいう。Fig. 1 (b) では表面電位は負である。実験や理論の便宜上，このエネルギーを kT で規格化して $Y=-eV_0/kT$ で表わすことが多い。ただし，k はボルツマン定数，T は絶対温度である。表面から x_0 までのエネルギー帯のまがっている部分はキャリア濃度が結晶内部と異なっているので中性とならず空間電荷が存在している。Fig. 1 (b) の場合はキャリアの極めて少ない空乏層となっていて，イオン化したドナーが空間電荷を形成している。表面状態の性質は，1) エネルギー準位，2) 濃度あるいは表面の単位面積あたり単位エネルギーあたりの状態の数すなわち状態密度，3) 表面状態と半導体内部の間で電子をやりとりする速さを表わす緩和時間の 3 つで記述される。

以上述べたように，結晶の表面では，表面それ自身かあるいはその近くに局所的で束縛された電子状態が存在し，その結果表面直下に空間電荷層が生じる。これら表面状態や空間電荷層の関係する現象は非常に多く，例えば，1) 仕事関数，2) 整流作用，3) 粉体，薄膜，多結晶の抵抗，4) 電子の移行を伴う化学反応，5) 化学吸着と触媒反応，6) 表面再結合の関与する問題——光伝導，吸着ガスによる螢光のクエンチ，注入キャリアの寿命に対する表面処理の影響，7) 表面電位の光照射効果，8) 表面伝導——表面付近の伝導の表面処理による変化，トランジスタのチャンネル，9) 縦電場効果——表面に垂直にかけた電場による表面伝導の変化，10) 表面が関係する雑音——$1/f$ 雑音，等である。

このような表面の性質を調べるのに縦電場効果を用いる方法がある。次にその原理について述べる。

2·2 直流電場効果

すでに述べたように半導体の表面直下には空間電荷層がある。これは表面電位 $Y(=-eV_0/kT)$ を用いることによってその性質を記述することができる[21]。ドナーやアクセプターなどの不純物原子がイオン化していて，しかも不純物濃度が低く Boltzmann 統計を使えるとすると，空間電荷層のキャリアが半導体内部のキャリアよりどれだけ多いかを表面の単位面積あたりの個数で表わした増加分 (surface excess) は熱平衡のとき，正孔と電子に対してそれぞれ Γ_P, Γ_n とすると次式で与えられる[21]。

$$\Gamma_P = -\frac{1}{2} n_i L \lambda \int_0^Y \frac{e^{-y}-1}{F(y,\lambda)}\, dy \qquad (1)$$

$$\Gamma_n = -\frac{1}{2} n_i L \lambda^{-1} \int_0^Y \frac{e^{-y}-1}{F(y,\lambda)}\, dy \qquad (2)$$

ここで，

n_i は真性半導体の正孔および電子濃度で次式で表わされる。

$$n_i = 2\left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{3/2}\cdot(m_n m_P)^{3/4}\cdot\exp\left(-\frac{E_G}{2kT}\right)$$

k: Boltzmann 定数で 1.38×10^{-23} joule/°K

T: 絶対温度 (°K)

h: Plank 定数で 6.62×10^{-34} joule·sec

m_n, m_P: 電子と正孔の有効性質で m_0 を電子の静止質量 9.11×10^{-31} kg とすれば, CdS では $m_n=0.20m_0$, $m_P=0.70m_0$, で与えられる。

E_G: 禁止帯幅で CdS では 2.40 eV である。

したがって CdS では

$$n_i = 1.11\times10^{15}\,T^{3/2}\exp\left(-\frac{1.39\times10^4}{T}\right)\ \mathrm{cm}^{-3}$$

となり, 300°K では $n_i=4.77\times10^{-2}\,\mathrm{cm}^{-3}$ となる。

L は真性状態の半導体で正孔をとりまく空間電荷層の厚さを示す目安となる Debye length の 2 倍を表わし次式で与えられる。

$$\frac{L}{2} = \left(\frac{\varepsilon_0\varepsilon_s kT}{2n_i e^2}\right)^{1/2}$$

ε_0: 真空の誘電率で 8.85×10^{-12} F/m

ε_s: 半導体の比誘電率で CdS では 11.6

e: 電子電荷の絶対値で 1.60×10^{-19} coulomb

したがって CdS では

$$\frac{L}{2} = 7.06\times T^{1/4}\exp\left(\frac{6.57\times10^3}{T}\right)\ \mathrm{cm}$$

となり, 300°K では $L/2=1.7\times10^3$ cm となる。

λ は n_0 を半導体内部の電子濃度とすると,

$$\lambda = \frac{n_i}{n_0}$$

で表わされ, n 型半導体では $\lambda<1$ である。

ψ_0 を半導体内部の静電ポテンシャル, ψ を半導体の任意の点での静電ポテンシャルとすると y は次式で与えられる変数である。

$$y = \frac{e(\psi-\psi_0)}{kT}$$

$F(y,\lambda)$ は λ をパラメータとする y の関数で次式で与えられる。

$$F(y,\lambda) = [\lambda(e^{-y}-1)+\lambda^{-1}(e^{y}-1)+(\lambda-\lambda^{-1})\,y]^{1/2}$$

ただし, $y>0$ のとき − 符号, $y<0$ のとき + 符号をとる。

したがって過剰の正孔と電子による全空間電荷層の電荷は表面の単位面積あたり Σ_{SC} とすると，(1), (2) 式より，

$$\Sigma_{SC} = e(\Gamma_P - \Gamma_n) = e n_i L F(Y, \lambda) \tag{3}$$

で与えられる。

また，この過剰のキャリアによる表面領域での伝導度の増加 ΔG は，半導体表面での移動度を半導体内部のそれと同じだと仮定すると，

$$\left.\begin{aligned} \Delta G &= e\mu_P(\Gamma_P + b\Gamma_n) = \frac{1}{2} e\mu_P n_i L g \lambda^{-1/2} \\ g &= g(Y) = \lambda^{1/2}\int_Y^0 \frac{\lambda(e^{-y}-1)+b\lambda^{-1}(e^{y}-1)}{F(y,\lambda)}\, dy \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

ここで

μ_P： 正孔移動度で CdS で約 20 cm²/volt·sec

μ_e： 電子移動度で CdS で約 200 cm²/volt·sec

b： μ_e/μ_P で CdS では約 10

である。

材料が定まれば μ_P, n_i, L, b, λ 等は定まるので，(4) 式より Y の関数として ΔG を理論的にかける。n 型半導体に対してこの様子を Fig. 2 に示した。表面における電子のエネルギーが内部よりも小さいなら，すなわち Y が正ならば表面には過剰の電子が存在し，ΔG は正となる。$Y \lesssim 0$ であれば表面では電子が内部よりも少なくなり，また正孔の寄与も認めうるほどではないから ΔG は負となる。さらに Y が負となってその絶対値を大きくしていけば，過剰の正孔が生じて再び ΔG は正となり，Fig. 2 に示したように U 字型になる。(4) 式より ΔG の最小値は $Y = \ln(\lambda^2/b)$ のとき与えられる。通常 $b > 1$ であり，n 型半導体では $\lambda < 1$ であるから，$\ln(\lambda^2/b)$

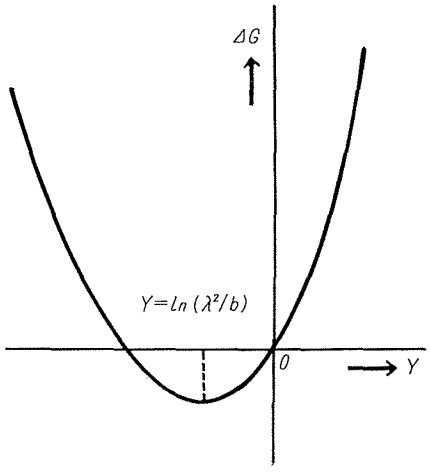


Fig. 2. Theoretical curve for ΔG v. s. Y.

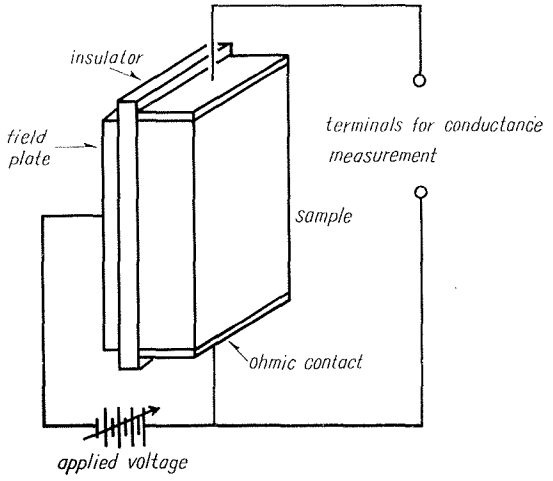


Fig. 3. Experimental configuration for field effect.

は負の値となる。Fig. 3 に示すように外部から試料表面に電場を加えることによって Y を変化させることができる。従がって ΔG が変化する。これが縦電場効果である。ΔG の変化が測定されるためには，試料を適当な薄片にして ΔG の変化が試料の全コンダクタンスに比べて小さくならないようにする必要がある。外部電場を直流電場とし，電場の強さをいろいろに変えて，ΔG の変化を求める方法は直流電場効果といわれる。実験値と比較するときの便利のために(3)式を用いて ΔG を $\sum_{sc}$ の関数に直しておくとよい。外部電場のないときでも，表面状態の存在により，$\sum_{sc}$ が 0 でないから ΔG も 0 でない。このときの ΔG を ΔG_0 とし，表面状態にある電荷を単位面積あたり $\sum_s$ とすると，実験で求まるのは ΔG の変化対全誘起電荷，すなわち $(\Delta G-\Delta G_0)$ 対 $(\sum_{sc}+\sum_s)$ である。ΔG は $\sum_{sc}$ を決めれば一意的に定まることを利用して，これを理論値 ΔG 対 $\sum_{sc}$ と比較することにより，表面状態のエネルギー準位と濃度を求めることができる。このやり方については後述する。この方法では緩和時間は求まらない。印加電場を交流として，シンクロスコープに $(\Delta G-\Delta G_0)$ 対 $(\sum_{sc}+\sum_s)$ を描かせる方法は交流法と言われ，原理的には直流法と同じものである。

次に緩和時間を測定する方法を述べる。

2·3 パルス電場効果

これは，直流電場の代りに階段状の電場を加えて過渡現象を見るものである。理論の簡単化のため，n 型半導体では試料に対し，field plate が負になるようにする。負の電場が試料に加わると空間電荷層から電子が追い出される。この速さは誘電緩和時間できまり，$10^5\,\Omega$ cm 程度の CdS では 10^{-5} sec 程度となる。一方，表面状態の電荷も電場を加えることにより変化するが，こちらの速さは表面状態の緩和時間で決まり，実験から 10^{-3} sec 程度であることがわかっている。すなわち，n 型試料に負の電場を加えると表面付近の伝導帯の電子は急激に減少する。しかし表面状態の電子は，これよりもゆっくりと伝導帯と電子のやりとりをするので，電場を加えた瞬間は伝導帯の電子のみが急に減少し，試料の伝導度も急激に減少する。こうして表面付近では電子が少なくなるので，エネルギー帯が上昇し，相対的に表面での Fermi 準位はさがる。次に，Fermi 準位の上に出てしまった表面状態から電子が伝導帯に緩和時間 τ をもって放出され，電場を加えたときの平衡状態になる。このとき表面付近の伝導電子の数が緩和時間 τ で増加するのであるから，伝導度も τ で増加する。この様子は Fig. 4 に示した。このようにして伝

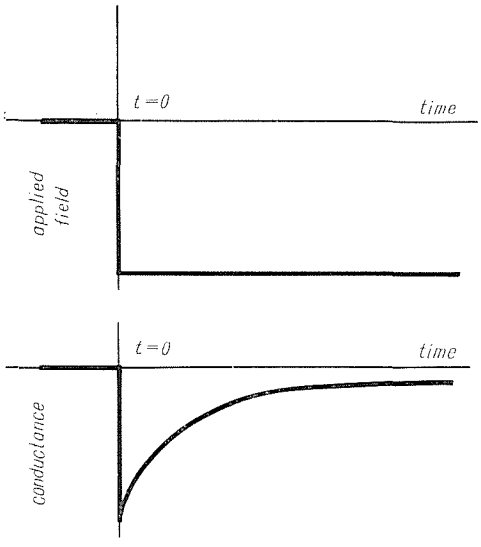


Fig. 4. Pulsed field effect.

導度の変化する様子をシンクロスコープに描かせることにより τ を測定することができる。実際には階段状の電場の代りに短形波として測定に便利なようにする。これがパルス法とよばれるもので，Fermi 準位の近くの表面状態の τ が測定される。

n 型半導体について，これをもう少し定量的に扱かってみよう[22]。ひとつの表面状態を考え，ここを占有している電子濃度を表面の単位面積あたり n_T とすれば次式が成り立つ。

$$\frac{dn_T}{dt} = -g(N_C-n_S)\,n_T+r(N_T-n_T)\,n_S \qquad (5)$$

ここで

N_C: 伝導帯の有効状態密度で，

$$N_C = 2\left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

で表わされる。記号は前に説明した通りである。したがって CdS では次式で与えられる。

$$N_C = 4.34\times10^{14}\,T^{3/2} \quad \mathrm{cm}^{-3}$$

300°K では $N_C=2.34\times10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ である。

n_S: 半導体の表面での伝導電子の濃度。

N_T: 表面状態の濃度。

g, r: それぞれ，熱励起と再結合の割合。

である。

定常状態では $dn_T/dt=0$ であるから，g と r は(5)式より次の関係で結ばれている。

$$\frac{g}{r} = \frac{n_S(N_T-n_T)}{n_T(N_C-n_S)} \qquad (6)$$

熱力学的平衡では表面状態の電子は Fermi-Dirac 分布則で表わされる。表面における伝導帯の底のエネルギーが E_C，表面状態のエネルギー準位が E_T であるときの，伝導帯と表面状態の占有確率はそれぞれ，

$$f_C = \frac{1}{1+\exp\left(\dfrac{E_C-E_F'}{kT}\right)}$$

$$f_T = \frac{1}{1+\beta\exp\left(\dfrac{E_T-E_F'}{kT}\right)}$$

で表わされる。ここで E_F' は（表面における）Fermi 準位であり，β は統計的重みで 1～10 の程度の大きさである。したがって

$$n_T = N_T f_T, \qquad n_S = N_C f_C$$

で与えられ，これらを(6)式に入れると，

$$\frac{g}{r} = \beta \exp\left(\frac{E_T - E_C}{kT}\right) \qquad (7)$$

が得られる。詳細釣合の原理から(7)式は過渡現象のときも成り立つ。

今，n_S を減少させるように電場を加えたとする。そしてこの変化は非常に速く，n_T はほとんど変化せず，しかも n_S が十分小さいため(5)式の右辺第2項を省略することができるとしよう。電場を加えてから後の n_T の変化は次式で与えられる。

$$\frac{dn_T}{dt} = -g N_C \cdot n_T$$

上式は表面状態から熱励起過程で緩和時間 $\tau = 1/g N_C$ をもって電子が伝導帯に励起されることを示している。

(7)式を用いれば τ は次式で表わされる。

$$\frac{1}{\tau} = \beta r N_C \exp\left(\frac{E_T - E_C}{kT}\right)$$

伝導電子の平均熱速度 v_T と表面状態の伝導電子に対する捕獲断面積 $\sigma(T)$ を用いると，$r = \sigma(T) v_T$ で与えられるから上式は

$$\frac{1}{N_C v_T \tau} = \beta \sigma(T) \exp\left(\frac{E_T - E_C}{kT}\right) \qquad (8)$$

と書き直される。v_T は次式で与えられ 300°K の CdS では 2.40×10^7 cm/sec である。

$$v_T = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_n}} = 1.39 \times 10^6 T^{1/2} \quad \text{cm/sec}$$

実験から τ を求めることができるから，(8)式の左辺は既知量となる。$\sigma(T)$ の温度依存性を小さいか，あるいは無いと仮定することにより，$E_C - E_T$ や $\beta\sigma(T)$ を求めることができる。

3. 実験と結果

3·1 直流電場効果

この実験で用いた結晶は，当研究室において昇華法により製作したものである[23]。この結晶を劈開し，1,000番カーボランダムにより薄片に整形した後，緑色酸化クロムで布研摩により鏡面仕上げをした。試料の大きさは $2 \times 4 \times 0.3$ mm^3 程度で，インジュウム (In) を両端に蒸着後，加熱して溶かし機械的電気的に良好な接触としてからリード線を In で溶着した。測定に用いた面は劈開面に平行な面である。

機械研摩した面では表面状態の濃度の多いことが予想される。電場効果は外部電場により空間電荷層の電荷を変化させるものであるから，表面状態の濃度が多すぎると，そこの電荷により外部電場がしゃへいされた形となり電場効果は観測されないであろう。事実，上述のように機械研摩した試料では電場効果は見られなかった。

表面状態の濃度をへらす方法のひとつに化学研摩がある。従来，CdS の化学研摩液にはクロム硫酸混液[24]等が知られているが必らずしも良い結果が得られなかった。そこで，我々はリン酸に酸化剤として重クロム酸カリウムを加えた液を新しく開発し良い結果を得ている。すなわち 120°C 位に加熱したリン酸 100 cc 中に重クロム酸カリウム 10 g を加え，さらに 187°C 前後にし，この中に試料を入れて 3 分間研摩するということを 3 回から 5 回，繰返すことにより電場効果が観測された。1 回の化学研摩の時間を 3 分としたのは，高温で液を用いるためすぐ劣化するためで，1 回の化学研摩でたりないときには，これを何回か繰返す方法をとった。

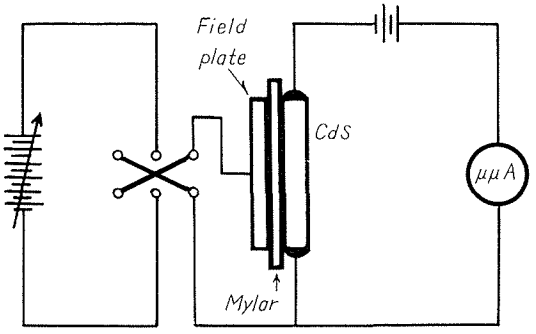


Fig. 5. Measuring circuit of the D.C. field effect.

Fig. 5 の回路で，化学研摩により表面処理した試料についての直流縦電場効果の結果は Fig. 6 に示してある。ΔG は試料の表面コンダクタンスの変化分を表わしている。横軸は印加電圧で field plate と試料の間に 40 μ 厚のマイラーフイルムをはさんで加えたものである。試料には非常に弱い光をあて，伝導度が 10^{-9} Ω^{-1}/cm 程度となるようにし，空気中，室温で測定した。

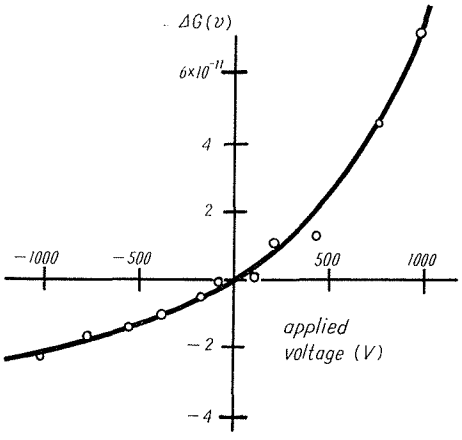


Fig. 6. D.C. field effect measurement on chemically polished surface. ΔG is the change in surface condutance.

3·2　パルス電場効果

試料は直流法で用いたのと同じ方法で作った。今回の測定は室温から 130°C 位にわたって

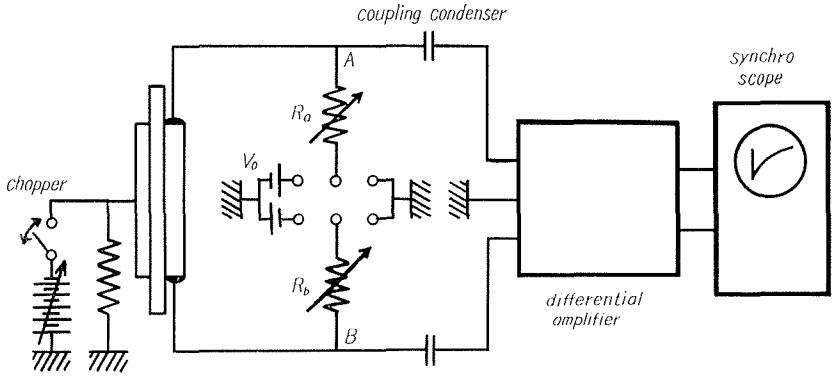


Fig. 7. Measuring circuit of the pulsed field effect.

空気中で行なった。CdS は n 型半導体なので 2·3 で述べたように表面でのキャリア濃度を減少させるには負の電圧を field plate に印加する。測定回路は Fig. 7 に示してある。まず，試料に電流を流さない状態で負の階段状電圧を加えてやる。すると試料表面から電子がおい出され，R_a あるいは R_b を通ってアース点へ流れる。従って R_a, R_b には電圧が発生し端子 A, B 間に電圧が発生する。これは信号ではなく，field plate と試料との間を流れる変位電流に相当するものであるから，R_a, R_b を調節してこれを打ち消すようにし，AB 間に電圧の発生しないようにする。変位電流を打ち消すことは，特に CdS のように高抵抗の試料では困難であるから測定回路をできるだけ，幾何学的にも電気的にも対象とするように注意する。次に試料に電池 V_0 により電流を通す。この状態で階段状電圧を加えると，表面状態から電子が放出され伝導度の変化する様子がシンクロスコープで観測される。波形の一例を Fig. 8 に示した。測定は白色光をあててておこなった。このようにして測定した結果を Fig. 9～Fig 14 に示した。縦軸に $\log(1/N_C v_T \tau)$, 横軸に $1/T$ をとってあるが，これが直線となることから，(8) 式で $\sigma(T)$ の温度依存性はほとんどないことがわかり，この直線の傾きから (E_C-E_T) が求まり，(E_C-E_T) が定まると (8) 式より，$\beta\sigma(T)$ が求まる。

試料 No. 1, No. 2, No. 4, No. 5 は 99.999% の粉末試料から作った結晶である。No. 1 と No. 2 は同じ炉からとり出したものであるが，結晶の生長した位置がちがうために，No. 1 は色が黄色であり，No. 2 はすこし赤味がかっていた。No. 5 は赤味を帯びており，No. 4 は赤く，細かい気泡が入っていた。同じ番号の試料が何個かあるときは，No. 1-1, No. 1-2 の様にさらに分類した。Fig. 14 に示した様に，No. 4 の試料は空気中で加熱すると，非可逆的変化

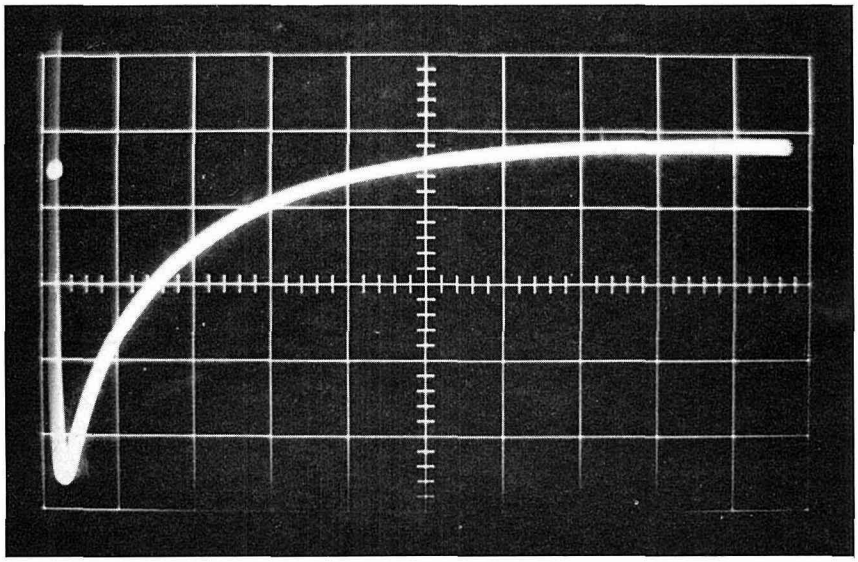


Fig. 8. The change in surface conductance observed on chemically polished surface of CdS single crystal at 346°K. horizontal; 1 msec/division.

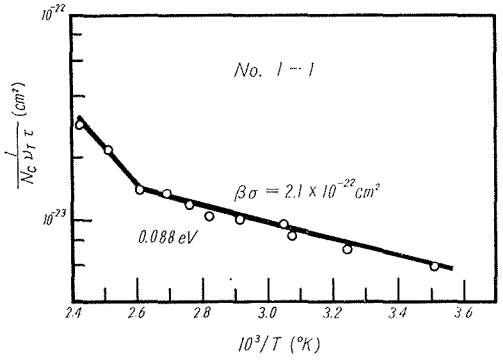


Fig. 9.

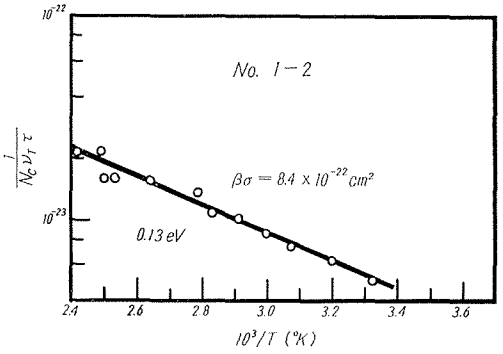


Fig. 10.

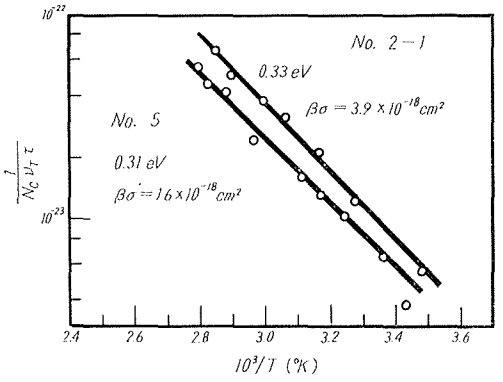


Fig. 11.

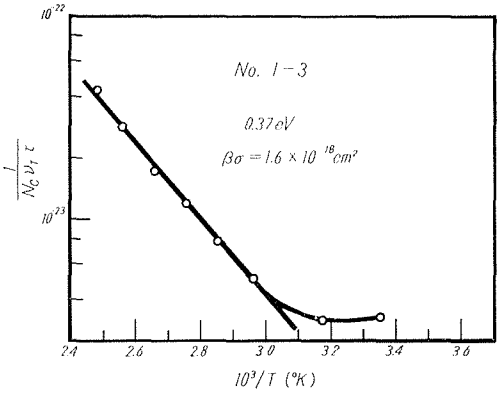


Fig. 12.

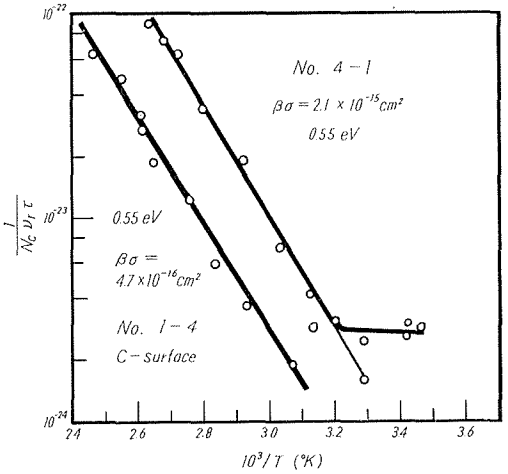


Fig. 13.

Fig. 9～13 $1/(N_C \nu_T \tau)$ versus $1/T$ for CdS single crystal in the weak white light irradiation.

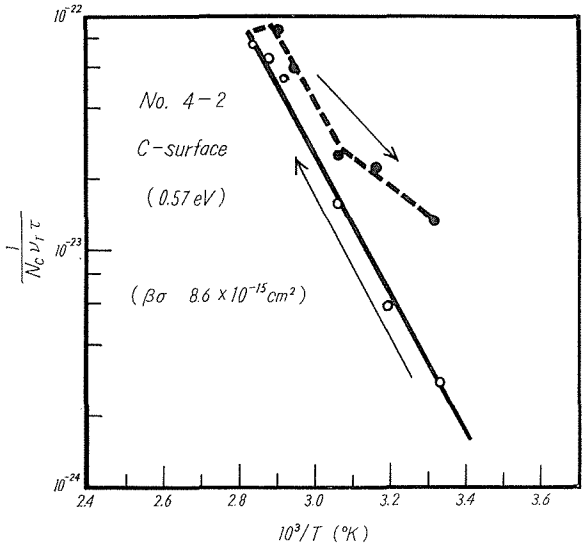


Fig. 14. A typical irreversible change of the sample No. 4 by heating in the air. Temperature was changed in the direction of arrows.

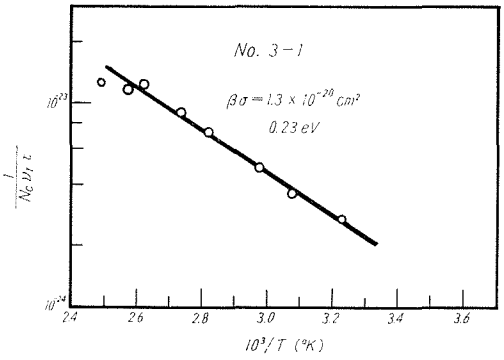


Fig. 15.

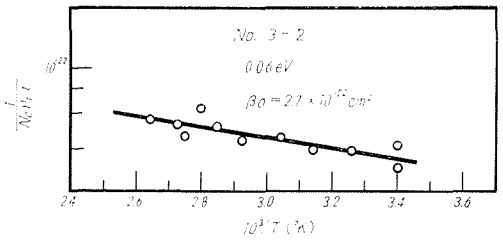


Fig. 16.

Fig. 15～16 $1/(N_C \nu_T \tau)$ versus $1/T$ for CdS single crystal in the weak white light irradiation.

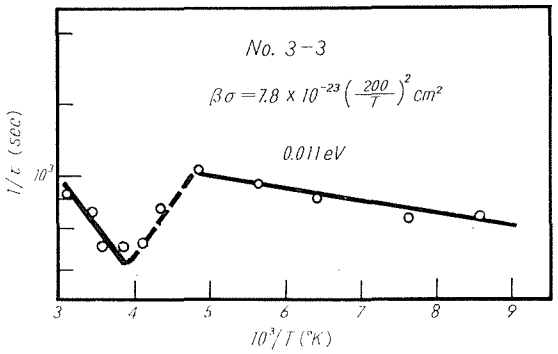


Fig. 17. $1/\tau$ versus $1/T$ for CdS single crystal in the weak white light irradiation.

を起こした。また，No. 4 の結晶を作ったときに，厚さが 0.3 mm 位の，褐色の板状結晶が得られたので，これを No. 3 と名付けて，as grown 表面について測定した。結果は，Fig. 15～Fig. 17 に示した。Fig. 17 は $1/\tau$ 対 $1/T$ でプロットし，$\sigma(T)\propto T^{-2}$ と仮定している。これらのことについては，後述する。以上，パルス法の結果を表に示す。表中，* の試料は C 面について測定したものである。また Fig. 17 での測定は低温なので真空中で行なった。

Table 1. The energy levels and the effective capture cross sections of the surface states obtained from the pulsed field effect.

(E_C-E_T) eV	$\beta\sigma$ cm^2	Sample No.	crystal	feature
0.088	2.1×10^{-22}	No. 1-2	yellow	block crystals
0.13	8.4×10^{-22}	No. 1-2	yellow	
0.30	1.4×10^{-18}	No. 2-2	brown	
0.31	1.6×10^{-18}	No. 5	red	
0.33	3.9×10^{-18}	No. 2-1	brown	
0.37	1.6×10^{-18}	No. 1-3	yellow	
0.55	4.7×10^{-16}	No. 1-4*	yellow	*C-surface
0.55	2.1×10^{-15}	No. 4-1	red	
0.57	8.6×10^{-15}	No. 4-2*	red	
0.23	1.3×10^{-20}	No. 3-1	brown	platelet crystals
0.06	2.7×10^{-22}	No. 3-2	brown	
0.011	$7.8\times10^{-23}(200/T)^2$	No. 3-3	brown	

4. 考　　察

4·1 直流電場効果

2·2 において，実験で求まるのは $(\Delta G-\Delta G_0)$ 対 $(\sum_{sc}+\sum_s)$ であることを述べた。試料と field plate で作られる平行平板コンデンサの容量を単位面積あたり C とすれば，印加電圧が V のときの全誘起電荷 CV は次式で与えられる。

$$CV=\sum_{sc}+\sum_s$$

つまり，誘起された電荷は空間電荷層と表面状態とに分配される。実験から $(\Delta G-\Delta G_0)$ の最小値が得られれば，この時の ΔG は，(4) 式で $Y=\ln(\lambda^2/b)$ とおいて得られるから，ΔG_0 が求まる。従って，実験値に ΔG_0 を加えることにより，ΔG 対 $(\sum_{sc}+\sum_s)$ がわかる。一方，理論から ΔG が与えられると $\sum_{sc}$ が定まるから，結局 ΔG 対 $\sum_s$ がわかる。Y を決めれば ΔG が決まることから，これをさらに $\sum_s$ 対 Y の関係になおす。実際には，Fig. 18 に示すように図式的に行なう。すなわち，理論曲線 ΔG 対 $\sum_{sc}$ に，理論値の最小値と実験値の最小値が等し

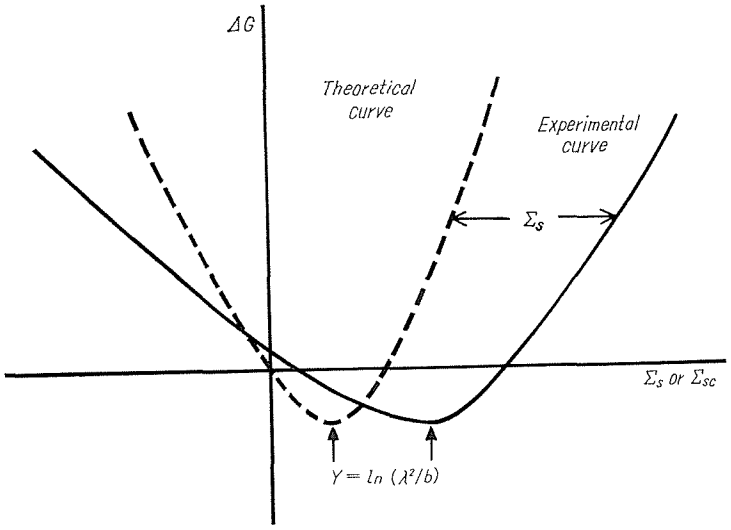


Fig. 18. Schematic determination of. ΔG vs. $\sum_s$ curve.

くなるように実験値も書きこむ。ただし実験値については，横軸は $(\sum_{sc}+\sum_s)$，つまり CV である。このようにして，$\sum_s$ 対 Y を求めてこれを図に書く。

もし，表面状態が不連続的にあり，電子が入っている状態で中性であるドナー型と仮定すれば，$\sum_{sc}$ は次式で与えられる。

$$\sum_s = eN_1\left(1-\frac{1}{1+\exp\left(\frac{E_1-E_f'}{kT}\right)}\right)+eN_2\left(1-\frac{1}{1+\exp\left(\frac{E_2-E_f'}{kT}\right)}\right)+\cdots \quad (9)$$

ただし，$E_1, E_2, \cdots, N_1, N_2, \cdots$ それぞれ表面状態のエネルギー準位，濃度である。また，表面状態の統計的重みは 1 とした。E_f' は表面における Fermi 準位で，半導体内部の伝導帯の底と Fermi 準位とのエネルギー差の絶対値を E_f とすると次式で結ばれている。

$$E_f'-E_C = kTY-E_f$$

E_C は表面における伝導帯の底のエネルギーである。

実験で得られた $\sum_s$ 対 Y と (9) 式とが一致するように，E_1 や N_1 を決めることにより，エネルギー準位や濃度が求まる。実際には $\sum_s$ 対 Y が階段状に変化する曲線となり，ひとつの階段がひとつの表面状態に対応することを利用する。(9) 式からわかるように，この階段には変曲点があらわれ，そのときの Y を $Y_1, Y_2, \cdots$ とすると，

$$E_C-E_1 \cong E_f-kTY_1, \qquad E_C-E_2 \cong E_f-kTY_2,$$

等となる。これでエネルギー準位が求まる。表面状態間のエネルギー差が数 kT 以上あれば，$\cong$ は事実上，$=$ となる。また変曲点において接線を引くと，

$$\left.\frac{d\sum_s}{dY}\right|_{Y=Y_1} \cong -\frac{1}{4}eN_1, \qquad \left.\frac{d\sum_s}{dY}\right|_{Y=Y_2} \cong -\frac{1}{4}eN_2,$$

等となる。これから濃度が求まる。≅については上と同じことが言える。

このようにして，表面状態を求めるのであるが，実験では ±1,000 V，電場にして，±2.5 $\times 10^6$ V/cm としても，表面コンダクタンスの変化分の最小値が得られなかったので，エネルギー準位，濃度は求まらなかった。

理論的に ΔG の最小値を与える表面電位 Y は，$Y=\ln(\lambda^2/b)$ で与えられる。これを今の実験の場合に適用してみる。この場合，非常に弱いが光をあてているので熱平衡ではないが，正孔はすべてトラップされイオン化したドナーと等価に考えることにする。n_0 を伝導度から求めると 10^8 cm $^{-3}$ 程度となる。b や n_i はすでに **2·2** で計算してあるから，これらの値を用いて $Y=\ln(\lambda^2/b)$ を求めると室温で $Y\cong -48$ となり，これは -1.2 eV に相当する。このことから，実験的に ΔG の最小値を得るのは困難なことと思われる。また，印加電圧 1,000 V で誘起される電荷は 10^{11} 個/cm^2 の電子に相当するが，ΔG が 1,000 V で 10^{-10} ℧/cm 程度であるから，伝導に寄与している電子は，全誘起電荷の 1 万分の 1 程度である。

4·2　パルス電場効果

パルス法では表面状態は伝導帯とのみ電子のやりとりを行なうと仮定しているが，CdS は禁止帯幅が 2.4 eV であるのに対し，測定された一番深い準位が伝導帯の底から測って，0.55～0.57 eV であるから，この仮定は十分に満たされている。また捕獲断面積 σ が温度依存性をもたないという仮定も，$\log(1/N_C v_T \tau)$ 対 $1/T$ が直線となることから正しいと考えられる。このことについては，後でもう一度ふれる。

No. 4 の試料は空気雰囲気で温度をあげると非可逆的な変化を起こした。つまり，Fig. 14 のように τ が変化してしまう場合と，温度をあげたときとさげたときで信号の大きさが違ってくる場合があった。後者の場合は信号は小さくなる方向に変化し，ある場合には電場効果が見られなくなったりした。No. 4-1 の場合は τ は変化しなかったが電場効果が小さくなった場合である。No. 4 の試料を真空中で 200°C，1 時間の熱処理をしても変化を起こさなかった。このことから酸素が影響していると思われる。Woods[25] によればイオウ空孔を含む結晶は酸素がイオウ空孔に拡散してゆくために，本来不安定であることを報告している。イオウ空孔を多量に含む CdS は色が赤いといわれており，これらのことは，色の赤い No. 4 の試料が空気中で非可逆的変化を生じたことと矛盾しない。

板状結晶 (No. 3 の試料) では非常に浅い準位が多く測定された。特に緩和時間に温度依存性のないもの，温度依存性はあるが，捕獲断面積が温度によらないとすると (E_C-E_T) が負となってしまうものが見られた。非常に浅い準位については $\exp(E_C-E_T)/kT$ の変化が小さくなるので，捕獲断面積の温度依存性が重要となってくる。

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{T_0}{T}\right)^n$$

と仮定したとき n が 1 の程度であることは，半導体内部のトラップについては事実である。捕

獲断面積に対する最も簡単な式はクーロンエネルギーを電子の熱エネルギーに等しいと置いて得られる。

$$\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_s R} = kT$$

Z は捕獲中心の価数であり，R は中心の半径である。このとき

$$\sigma \equiv \pi R^2 = \frac{Z^2 e^4}{16\pi\varepsilon_0^2\varepsilon_s^2 k^2 T^2} \tag{10}$$

となり，n は 2 となる。Fig. 17 に示した No. 3-3 は $\log(1/N_C v_T \tau)$ 対 $1/T$ のプロットでは $(E_C - E_T)$ が負となるので，$\sigma \propto T^{-2}$ と仮定してエネルギー準位を求めた。ただし (10) 式では室温での σ は $10^{-12}\,\mathrm{cm}^2$ 程度となるが，実験で求まったものは $10^{-23}\,\mathrm{cm}^2$ 程度となる。これは電子に働らく力がクーロン引力でないことによる。

σ が 10^{-12}〜$10^{-14}\,\mathrm{cm}^2$, $10^{-16}\,\mathrm{cm}^2$, $10^{-19}\,\mathrm{cm}^2$ より小さいものは，それぞれ attractive, neutral, repellent center であると言われている。

Fig. 9 と Fig. 17 は 1 本の直線にならなかった。これは 2 つの表面状態が測定にかかったためと考えられる。温度を上げていくに従い，浅い方の表面状態が空となり，深い方の表面状態から電子が出てくるようになる。このとき τ がより小さくなると $1/\tau$ はより大きくなるから Fig. 9 の様になる。τ がより大きくなると，すなわち深い表面状態の τ の方が大きいと，$1/\tau$ は小さくなり，Fig. 17 の点線の部分の様になる。現に，この過渡領域では τ が 2 つある様な波形が観測された。

沢本[15] は，劈開面について，0.08, 0.3 eV の準位を見い出しており，$\beta\sigma$ の大きさもここで測定された，0.088 と 0.3 eV のものと一致するので同一準位と思われる。

ここでの測定条件では電子の擬 Fermi 準位は伝導帯の底から測って，0.4 eV 程度であるから，非常に浅い準位から 0.55 eV の準位まで測定されたということは，外部電場のないときの表面電位が 0.5 eV から −0.2 eV 程度であることを示している。

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) CdS は禁止帯が広いので，実験的に外部電場を加えて，表面コンダクタンスの最小値を得ることはかなり困難なことである。また伝導度が 10^{-9} ℧/cm 程度の場合，誘起電荷の 1 万分の 1 程度が伝導度の増加に寄与することがわかった。

2) パルス縦電場効果で，0.088, 0.13, 0.31, 0.37, 0.55 eV の表面状態が見い出された。0.088 と 0.31 eV の表面状態は劈開面についてすでに見い出されている。

3) 色の赤い結晶は空気中で加熱することにより非可逆的な変化を起こした。これは空気中の酸素が影響していることがわかった。

4) 板状結晶では浅い準位のみ測定された。

5) 外部電場のないときの表面でのエネルギー帯のまがり，すなわち表面電位は 0.5～−0.2 eV 程度である。

終りに，結晶製作や化学研摩その他の面において協力してくれた福井君，武田君の CdS 研究グループ，また有益な議論や助言をして下さった小林・村野井の両氏に深く感謝致します。

References

1) Sawamoto, K.: J. Phys. Soc. Japan, 19 (1964), p. 318.
2) Piper, W. W. and Halsted, R. E.: Proceedings of the international conference on semiconductor physics, Prague (1960), p. 1046.
3) Itakura, M. and Toyoda,T.: J. Phys. Soc. Japan, 18 (1963), p. 150.
4) Onuki, M. and Hase, N.: J. Phys Soc. Japan, 20 (1965), p. 171.
5) Fujita, H., Kobayashi, K and Kawai, T.: J. Phys. Soc. Japan, 20 (1965), p. 109.
6) Bube, R. H.: Phys. Rev., 83 (1951), p. 393.
7) Bube R. H.; Phys. Rev., 101 (1956), p. 1668.
8) Lambe, J. and Klick, C. C.: Phys. Rev., 98 (1955), p. 909.
9) Mark, P.: J. Phys. Chem. Solids, 25 (1964), p. 911.
10) Mark, P.: J. Phys. Chem. Solids, 26 (1965), p. 959.
11) Mark, P.: J. Phys. Chem. Solids, 26 (1965), p. 1767.
12) Mark, P.: R. C. A. Rev., 26 (1965), p. 461.
13) Reed, C. E. and Scott, C. G.: Brit. J. Appl. Phys., 15 (1964), p. 1045.
14) Reed, C. E. and Scott, C. G.: Brit. J. Appl. Phys., 16 (1965), p. 471.
15) Sawamoto, K.: Japan. J. appl. Phys., 4 (1965), p. 173.
16) Kurik, M. V.: Surface Science, 3 (1965), p. 415.
17) 前田・宮田：北海道大学工学部研究報告，41 (1966), p. 135.
18) Shockley, W. and Pearson, G. L.: Phys. Rev., 74 (1948), p. 232.
19) Bardeen, J.: Phys. Rev., 71 (1947), p. 717.
20) Brattain, W. H.: Phys. Rev., 72 (1947), p. 345.
21) Garrett, G. G. B. and Brattain, W. H.: Phys. Rev., 99 (1955), p. 376.
22) Rupprecht, G.: Annals of the New York Acad. Science, 101 (1963), p. 961.
23) 宮田・後藤・前田：北海道大学工学部研究報告，39 (1965), p. 77.
24) Warekois, E. P. et al.: J. appl. phys., 33 (1962), p. 690.
25) Woods, J.: J. Electronics and Control, 5 (1958), p. 417.