

Cds単結晶の格子欠陥

| | |
|-----|---|
| 著者 | 小林 敏志 |
| 号 | 234 |
| 発行年 | 1969 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/8970 |

| | |
|---------|------------------------------|
| 氏名(本籍) | 小林 敏 志(長野県) |
| 学位の種類 | 工 学 博 士 |
| 学位記番号 | 工 博 第 2 3 4 号 |
| 学位授与年月日 | 昭和 4 5 年 3 月 2 5 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 5 条第 1 項該当 |
| 研究科専門課程 | 東北大学大学院工学研究科 (博士課程)電子工学専攻 |
| 学位論文題目 | C d S 単結晶の格子欠陥 |

(主査)
論文審査委員 教授 和田 正信 教授 吉田 重知
教授 高橋 正

論 文 内 容 要 旨

1 緒 論

CdS は可視光に於ける顕著な光導電性やルミネセンスを有するため、古くから光導電材料や蛍光材料としての研究が続けられてきた。一方、この物質は圧電効果もあり、これを利用して超音波増幅の研究が急激に進められてきた。

筆者は、CdS 単結晶をまず作成し、この結晶の格子欠陥の研究を手がけた。それは光導電現象やルミネセンスはすべて、CdS 内に存在する格子欠陥を反映させているし、また多くの研究に単結晶が必要であるとはいっても、それは目的にかなった性質を有していなければならないからである。

CdS において、点欠陥、特に深いエネルギー準位をつくるものが、光学的性質との関連に於い

てよく研究されている。しかし、特に電子の散乱に関する問題は、よい単結晶が少なかったためか不十分であるように思われる。また塑性変形に関係した報告も少ない。その意味で本研究では、以上の2点について重点的にとり扱う。

2 高圧熔融法による不純物添加しないCdS単結晶

不純物を添加しないで、高圧熔融法によりCdS単結晶を作成し、エッチピットの観察を通して結晶学的完全性を考察した。転位密度は $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ と割合少なく、そしてその分布は規則的ではない。転位は固化後に導入されるというよりは、固相-液相境界近傍で導入されるものと思われる。作成条件による違いはあまり顕著でない。

3 高圧熔融法による銅添加したCdS単結晶

前章と同様な観察が、銅添加された結晶についてなされた。銅は均一に分布しないで結晶表面に多く集まっていることが、エッチピットの形状、並びに補助的な電氣的測定から推定された。しかしその原因までつきとめることはできなかった。

4 CdS単結晶の電氣的性質

不純物添加しないで高圧熔融法により作成されたCdSは、均一性がよく、キャリア濃度が室温で約 10^{17} cm^{-3} と高いことが確められた。その温度依存性から理論的に、ドナが1価にイオン化されているときドナ密度、アクセプタ密度はそれぞれ、 $N_D = 6.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $N_A = 4.57 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, またドナイオン化エネルギー $E_d = 0.0085 \text{ eV}$ が得られた。 E_d は水素モデルによる計算値(0.032 eV)よりも小さい。

ホール移動度の温度依存性の実験値と理論値とのよい一致から、電子の散乱機構として、光学フォノン、圧電ポテンシャル、イオン化不純物、中性ドナのそれぞれによる散乱が支配的であることがわかる。

5 銅添加されたCdSの移動度

銅添加された結晶の移動度は、不純物添加されない結晶のそれにくらべ、低温において大きい。これは前章で問題にした散乱機構のみでは説明することができず、ドナと銅とのイオン対による散乱を考えた。1価にイオン化していると仮定すると、イオン対濃度 $N_p = 1.26 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, イオン対の距離 $R = 5.75 \text{ \AA}$ としたとき実験値とよい一致を示す。

300℃から急冷された場合、銅添加された結晶では、移動度は時間とともに増大し約1週間で

飽和する。この現象は、銅を含まない結晶では見られない。これはイオン対散乱を裏づけるものである。CdS に於けるイオン対散乱は今まで報告されていない。

ホト=ホール効果は、銅添加結晶で認められなかった。これはフェルミ単位近傍のトラップ密度 N_t が 10^{16} cm^{-3} よりも小さいことを意味する。超音波増幅に関する実効ドリフト移動度の光量依存性を解析した結果、 N_t は大体 $10^{12} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ であることがわかった。CdS に於いて、これは非常に小さな値である。

6 銅添加されたCdS単結晶の光電特性

前章では主として、ホール効果により格子欠陥の様子を調べたが、この章では光導電性により欠陥を調べる。試料は原粉末に銅を添加し高圧熔融法により作成したもの(タイプIとする)と、高導電率結晶に800℃で銅を拡散したもの(タイプII)との2種類である。ドナ不純物は特に添加していない。

タイプIIの試料において、サーマル・クエンチングとオプティカル・クエンチングの測定結果から、増感中心のホールイオン化エネルギー E_T は銅濃度に依らず、大体一定値0.9eVであった。Bubeら¹⁾²⁾はドナとアクセプタが大体等濃度に結晶あるいは焼結体中に含まれると、もし濃度が $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上になれば、ドナとアクセプタがクーロン相互作用し、 E_T が減少すると述べた。

筆者の実験した試料では、最高 10^{19} cm^{-3} 以上の銅が含まれているから、 E_T が変化しないことは、相互作用の項が重要になる程のドナが存在しないことを意味する。すなわち銅拡散によって、「完全には」自己補償化(self-Compensation)が起きていないことを意味する。これはキャリアの寿命と銅濃度とが大体逆比例したことから推定される。

熱刺激導電率の測定より求められたトラップ単位は、伝導帯の底より測って0.28, 0.34, 0.42, 0.445, および0.69eVである。低銅濃度の場合、タイプIIの試料はタイプIの試料にくらべ、トラップ密度 N_t が約1桁以上大きく、また深い準位のトラップが割合大きい。これは、銅拡散そのものによって生じるものであって、800℃に試料が保たれたからではないことを確めた。また銅濃度が大きくなるとトラップ密度は減少する。

これは自己補償化について述べたことと矛盾するように見える。しかしそこで「完全には」と述べたとおり、少しは自己補償化が起きていると考えるのが自然である。すなわち拡散により幾分かは自己補償化により、特にS空孔(これは深いトラップに関係する)を増すように働くのであるが、しかし銅はトラップと何らかの相互作用をもち、結局 N_t は減少する。相互作用がどのようなものか具体的には今のところ不明である。

7 エッチピットと刃状転位

刃状転位とエッチピットとの対応を、無批判的に容認することは危険である。筆者は種々のエッチ液を用いて、(000T)面をエッチした結果得られるエッチピットは刃状転位に対応することを確めた。その根拠はおおよそ四つあるが、一例を挙げる。すなわち、

曲げ変形した場合、その曲率半径を K 、バーガースベクトルの大きさを b 、neutral plane と b のなす角を ϕ とすれば、刃状転位密度 D は

$$D = \frac{\cos \phi}{Kb} \quad (7-3)$$

である³⁾が、この理論値は、 K の広い範囲で、観察されたエッチピット密度と一致する。また 750°C の熱処理によっても、エッチピット密度に大きな変化は認められなかった。

8 CdS 単結晶の塑性変形

塑性変形によって、結晶にいろいろな格子欠陥が導入されることはよく知られている。Ge や Si での研究は多いが、CdS について報告は少ない。そして報告例とは若干異なった実験結果を筆者は得た。

$10^{-1} \sim 10^{-2}$ mho/cm 程度の結晶を 525°C で C 軸のまわりに曲げると、導電率が減少したが、これを 650°C で 2 時間熱処理すると導電率が回復した。曲率半径を約 3 mm に選んで、曲げの温度および熱処理温度を変えた場合の、キャリア濃度を測定した。その結果、 500°C および 600°C で曲げた試料ではキャリア濃度は減少するが、 700°C の場合は、曲げの途中で回復が同時に進みキャリア濃度に変化はない。

これらの事実は、塑性変形により導入される転位 (式 (7-3)) の効果として説明することができない。すなわち、Read の理論^{4) 5)}を適用して、 $K = 3$ mm で導入される転位がすべてアクセプタとして働くとしても、測定された程に大きなキャリア濃度の変化は起り得ないし、また、熱処理とともに回復するというのも理解が困難である (第 7 章では、転位密度が熱処理によって変化しないことを述べた)。

ホール移動度についてみると、 500°C で曲げた試料では異方性がある。これは転位模型を裏づけているように見える。しかし 700°C で熱処理すると異方性は全くみられず、比較のため曲げずに熱処理した試料と何ら違いはなかった。これは転位模型では説明できない。

筆者は、これらの実験事実は塑性変形により導入された点欠陥の影響であると、特に空孔の導入と消滅を仮定したところ、一定の成果を収めた。CdS で塑性変形に関し点欠陥を考慮した報告例はみあたらない。

塑性変形によって導入された空孔は、熱平衡濃度以上に存在するものであるから、それは転位な

どの sink へ消滅し熱平衡濃度に近づく。最も単純な場合には、空孔は指数関数的に変化するはずである。実際にキャリア濃度温度依存性のデータから、導入された過剰の欠陥濃度を求め、その時間変化をプロットすると指数関数であった。そしてこれをもとに、空孔の移動の活性化エネルギー E_m を求めると、 $E_m = 0.8 \text{ eV}$ を得た。

空孔の直接的な測定から E_m が求められてはいないが、拡散の活性化エネルギー $E_D = 2.0 \text{ eV}$ が報告されている。多くの金属や若干の半導体では E_m は $E_D / 2$ よりやや小さいことを考えれば、筆者が求めた E_m は妥当な値である。

曲げ変形による点欠陥の生成を重視すれば、移動度の観察された異方性は曲率半径の不均一による曲げ軸と垂直方向への点欠陥の不均一に負わせなければならない。そして、熱処理により点欠陥が消滅して異方性がなくなると解釈できる。

9 結 論

高圧熔融法により作成された CdS は転位密度が低く、また銅を添加したときにはトラップ密度が低いことは実用的に価値がある。

電氣的性質に関する限り、点欠陥が重要である。銅を添加したときそれは、ドナと相互作用してイオン対をつくり電子の散乱に寄与する。銅の添加によって自己補償化は完全には行なわれない。

点欠陥は塑性変形によっても生じ、これは同時に導入される転位よりも、結晶の電氣的性質に大きな影響を与える。

文 献

- 1) R. H. Bube and A. B. Dreeben: Phys. Rev. 115 (1959) 1578.
- 2) R. H. Bube, E. L. Lind and A. B. Dreeben: Phys. Rev. 128 (1962) 532.
- 3) L. R. Shiozawa et al. Aerospace Research Laboratories Report No. ARL-65-98 (1965).
- 4) W. T. Read: Phil. Mag. 45 (1954) 1119.
- 5) W. T. Read: Phil. Mag. 45 (1954) 775.

審査結果の要旨

CdSはその光導電性と蛍光現象とから技術的な関心の深い物質であり、古くから物性的な基礎研究が数多く行なわれてきた。実用的には、粉末、焼結体、薄膜などが対象となっているが、それらの物性的な研究には単結晶についての研究が必要である。さらに単結晶における圧電効果を利用した超音波増幅の可能性が明らかにされ、良質のかなり大きな単結晶が要求されたため、CdS単結晶に関する研究が盛んになってきた。

このような状況のもとで、著者は高圧熔融法でCdS単結晶を作成し、点欠陥と転位を中心として単結晶の性質の解明に努力してきた。本論文はこれらの研究成果をまとめたもので、本文9章と付録とからなる。

第1章は緒論である。第2, 3章で単結晶の作成方法と得られた単結晶の完全性を論じている。すなわち、第2章では不純物を添加しない場合の高圧熔融法による単結晶が、他の方法による単結晶にくらべて転位密度が低く、均一性のよいことを示している。第3章では銅を添加して作成した単結晶のなかでは銅が一様に分布せず、表面の方に多く集っていることを明らかにしている。

第4～6章では点欠陥について論じている。まず第4章では単結晶のキャリア濃度と移動度について実測結果と理論的考察とを対応させながら、キャリア濃度が高く、ドナーは1価にイオン化していることを明らかにしている。

第5章は本論文の主論点の一つで、銅を添加すると低温で移動度が高くなること、銅とドナーがイオン対をつくり、電子が散乱されにくくなることを述べている。

第6章では光導電現象を観察し、銅の添加は全体としてトラップ密度を減少させるが、この作用はS空孔に関係した深いトラップに対して特に強いと推論している。

第7, 8章は塑性変形を扱ったものである。第7章ではエッチピットと刃状転位の対応を論じ、エッチ液の種類とエッチピット、さらに刃状転位の関係を明らかにしている。

第8章は本論文のもう一つの主論点である。塑性変形された結晶の電気的・光学的性質が変化する様子を明らかにし、転位と関係づけて論じているが、化合物半導体では例の少ない重要な成果である。

第9章は結論である。付録には試料の作成方法、使用した測定方法が説明されている。

以上要するに本論文は、高圧熔融法で良質のかなり大きなCdSの単結晶を作成することができることを明らかにし、結晶の完全性、点欠陥と転位、塑性変形などを詳細に論じ、興味ある多くの知見を得たものであって、物性論、電子工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。