UDC 621.315.592.3-416: 621.382.23.011.4
535.215

論 文

50-A 44

CdS:Cu 電子ビーム蒸着膜の光容量
赤外線クエンチング慶応義塾大学
慶応義塾大学須 田 敏 和
栗 田 正 一

1. ま え が き

この論文は、電子ビーム蒸着法により作製されたショットキー障壁を有する CdS : Cu 蒸着膜について、Cu 単位の知見を光容量諸特性から求めたものである。ここで光容量とは、試料が光照射を受けているときに測定される接合容量のことである。

Cu がドーピングされていない CdS 蒸着膜における光容量諸特性についてはすでに発表し⁽¹⁾、CdS 蒸着膜の光容量が深いアクセプタ単位によって極めて影響されることがわかった。そこで深いアクセプタ単位の光容量諸特性への影響を調べるために、Cu がドーピングされた CdS 蒸着膜について、その基礎的研究を行なった。

電子ビーム蒸着法によって作製された試料は、そのままでは Cd rich であり、ショットキー障壁はできにくい。そこで試料に一度真空中で熱処理を施し、その後イオウ蒸気中で再び熱処理を施した。このような二段階の熱処理によって試料の化学量論比が良くなり、ショットキー障壁の再現性は極めて向上することがわかった。

また、CdS : Cu 蒸着膜はすべて α -CdS であり、その c 軸はバイレックスガラス基板に垂直に方位化していることが明らかとなった。

CdS 蒸着膜に対して Cu はアクセプタとしてドーピングされるので、まず正孔の遷移を観測し、試料の Cu 単位の知見を得る実験を行なった。ここで、Cu 単位のような深い単位を調べる最も有効で簡単な方法は、フォトキャパシタンス法である。従来、フォトキャ

パシタンス法は単結晶については研究されていたが^{(2)~(6)}、蒸着膜については研究されていなかった。そこで、著者らは CdS : Cu 蒸着膜についてこれを応用した測定を行なった。すなわち、光照射については赤外線クエンチングの手法^{(1)(10)(12)~(15)}を發展させて用い、光容量の測定についてはフォトキャパシタンス法と時間変化法^{(7)~(9)}とを併用する方法を新たに開発した⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。これを光容量赤外線クエンチング法と呼ぶことにする。この測定法では、試料に一次光として基礎吸収端波長を常に照射し、空乏層内に正孔-電子対を生じさせる。この正孔が Cu 単位の捕獲され、これを二次光として重畳した赤外単色光によって遷移させる。そのときの光容量変化から Cu 単位の知見を得ることができる。

この測定法によって、Cu 単位の正孔に対する光学的イオン化エネルギー、熱的ならびに光学的放出確率および有効 Cu 濃度を求めた。その結果、室温においては価電子帯の頂上から 1.26 eV に Cu⁺ 単位、0.40 eV に (Cu⁺Cu⁺) 単位の二種類の単位があることがわかった。ここで 0.40 eV の単位は、低温において光容量赤外線クエンチングスペクトルから消失するので、これは正孔の価電子帯への熱的な励起を伴う単位であると考えられる。また、熱的放出確率は速いものと遅いものとの二種類の時定数を有することが明らかとなった。

2. 試 料 の 作 製

CdS : Cu 蒸着膜は、あらかじめ Cu が所定の量だけドーピングされた焼結粉末を、電子ビーム蒸着法により加速電圧 8 kV でバイレックスガラス基板に、基板温度 100°C、真空度 $5 \sim 8 \times 10^{-6}$ Torr、蒸着速度約 240 Å/s にて 5 分間、蒸着したものである。これに後述の

Infrared Quenching of Photocapacitance in Electron-Beam-Evaporated CdS : Cu Thin Films. By T. SUDA, Member & S. KURITA, Member (Faculty of Engineering, Keio University).
須田敏和：正員、慶応義塾大学工学部電気工学科
栗田正一：正員、慶応義塾大学工学部電気工学科

第 1 図 CdS 蒸着膜における膜厚の基板温度依存性

Fig. 1. Dependence of film thickness on substrate temperature for CdS thin films.

熱処理を施し、6% 重クロム酸カリ硫酸溶液でエッチングをした後に、オーミック接触には In を、ショットキー接触には Te を $5 \sim 8 \times 10^{-6}$ Torr で真空蒸着した。電極構造は電極間隔 2.0 mm、電極寸法 5.0×10.0 mm²、試料寸法 15×15 mm² のプレーナ形である。従来研究されていた CdS 蒸着膜のショットキー障壁は、そのほとんどがサンドイッチ形電極構造のものであり^{(20)~(24)}、プレーナ形電極構造のショットキー障壁についての研究はなされていなかった。しかし著者らは、採光という点で有利なプレーナ形電極構造を採用した。

繰り返し反射干渉計によって測定した CdS 蒸着膜の膜厚と基板温度との関係を第 1 図に示す。この膜厚は、蒸発源の CdS 粉末を電子ビーム加速電圧 8 kV、蒸着速度約 $240 \text{ \AA/s}$ にて 5 分間の蒸着を行ない、基板温度だけを変化して作製した CdS 蒸着膜について測定した結果である。第 1 図より、試料の膜厚は基板温度が低くなると、それに比例して厚くなることがわかった。本実験では膜厚をできる限り厚く得たいため、基板温度として 100°C を採用した。

ところで、蒸発源の CdS : Cu 焼結粉末の色は黄橙色であったが、蒸着したままの CdS : Cu 蒸着膜の膜面の色は薄茶色であり、抵抗率も $\sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ のオーダーと低抵抗であった。一般に基板温度が低い場合には、入射原子 (Cd と S 原子) が結晶格子を作るに必要な結晶化エネルギーが十分に供給されず、蒸着膜は非結晶質成分を多く含むようになる。CdS 蒸着膜は、その蒸着中の蒸気圧 (S の蒸気圧 > Cd の蒸気圧 > CdS の蒸気圧) から考えて excess Cd (interstitial Cd) を含み、このような非結晶質成分が膜の着色、低抵抗の主原因であると考えられる。ここで、非結晶質 CdS : Cu 蒸着膜ではショットキー接触が得られな

第 2 図 CdS : Cu 蒸着膜におけるイオウ蒸気中熱処理温度と Cu ドープ量との関係

Fig. 2. Dependence of sulfur vapor heat treatment on Cu concentration for CdS : Cu thin films.

った。これは蒸着膜に含まれる excess Cd が n^+ 領域の原因となり、Te 接触がオーミック接触となってしまったためであると考えられる。そこで、CdS : Cu 蒸着膜中の excess Cd を放出させる目的で⁽²⁵⁾、一度真空中にて 350°C 、45 分間の熱処理を試料に行ない、その後、化学量論比を良くするために後述の温度、処理時間 (第 2 図) にてイオウ蒸気中で熱処理を行なった。このような二段階の熱処理によって、CdS : Cu 蒸着膜のショットキー接触の再現性は極めて向上することがわかった。ここで、真空中で熱処理を行なった CdS : Cu 蒸着膜では、膜面の色も蒸着したままの CdS : Cu 蒸着膜と大した違いはないが、これをイオウ蒸気中で熱処理することによって膜面の色は黄橙色に変化し、抵抗率も $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上となり、excess Cd が補償または除去されたことを示していた。CdS : Cu 蒸着膜のショットキー接触が再現性よく作製されたイオウ蒸気中の熱処理温度と、Cu ドープ量との関係を第 2 図に示す。

第 3 図～第 5 図に、一例として CdS : Cu 1,000 ppm 蒸着膜の X 線マイクロアナリシス、X 線回折図形および電子顕微鏡写真を示す。X 線マイクロアナリシスについては (第 3 図) 試料を変え、またその照射場所を変えて 40 回実験し、特性 X 線強度のピーク値の平均をとった。その結果、Cd と S の濃度比 $N_{\text{Cd}}/N_{\text{S}}$ の値は、蒸着したままの CdS : Cu 1,000 ppm 蒸着膜で 1.466、真空中で熱処理した試料では 1.442、更にこれをイオウ蒸気中で熱処理した試料では 1.445 であった。従って、試料を真空中で熱処理すると excess Cd が放出される傾向にあった。第 4 図の X 線回折の結果より、蒸発源である CdS : Cu 1,000 ppm 焼結粉末には α -CdS (hexagonal) と β -CdS (cubic) とが混在していたが、蒸着したままの試料では α -CdS であり、(002) 面、(004) 面以外の方位配列は見られなかった。

第 3 図 CdS : Cu 1,000 ppm 蒸着膜の X線マイクロアナリシス

Fig. 3. Traces of X-ray microanalysis for CdS : Cu 1,000 ppm thin films (a) as deposited film (b) vacuum heat treated film (c) sulfur vapor heat treated film.

第 4 図 CdS : Cu 1,000 ppm 試料の X線回折図形
Fig. 4. X-ray diffractometer traces of CdS : Cu 1,000 ppm samples (a) sintered powder (b) as deposited film (c) vacuum heat treated film (d) sulfur vapor heat treated film.

これを真空中で熱処理すると、(002) 面、(004) 面ともに回折強度が増大し、結晶成長が行なわれていた。これを更にイオウ蒸気中で熱処理すると、(004) 面よりも (002) 面からの回折強度が増大し、(002) 面の発達促進されることがわかった。

以上の結果から、CdS : Cu 蒸着膜はすべて α -CdS であり、その c 軸はパイレックスガラス基板に垂直に方位化していることが明らかとなった。第 5 図の電子顕微鏡写真より、イオウ蒸気中での熱処理まで行なった CdS : Cu 蒸着膜では、結晶が数 μm 以上に成長していることがわかった。これは Ag が CdS 蒸着膜に対して熱処理の際にその単結晶化を促進する効果があ

第 5 図 CdS : Cu 1,000 ppm 蒸着膜の電子顕微鏡写真
(a) 蒸着したままの膜 (b) イオウ蒸気中熱処理膜

Fig. 5. Electron microphotographs for CdS : Cu 1,000 ppm thin films (a) as deposited film (b) sulfur vapor heat treated film.

第 6 図 CdS : Cu 1,000 ppm 蒸着膜の原子吸光分析

Fig. 6. Atomic absorption spectrochemical analysis for CdS : Cu 1,000 ppm thin film.

るように^{(17)~(19)}、Cu が CdS 蒸着膜の再結晶化過程を促進したものと思われる。ここで、Cu については微量なため、X線マイクロアナリシス、X線回折にはともに現われなかった。

次に、CdS : Cu 1,000 ppm 蒸着膜を基板に蒸着したままの状態に硝酸に浸漬して溶解させ、これを検液として、Cu については更にこれを 50 倍に希釈し、また Cd については 500 倍に希釈して、原子吸光分析装置 (Hitachi 303) にてその成分を分析した。その結果を第 6 図に示す。これより Cu : Cd $\approx 1 : 3,000$ であったが、原子吸光分析装置の分解能を考慮すると、蒸発源の CdS : Cu 焼結粉末と CdS : Cu 電子ビーム蒸着膜との成分はほとんど変化していないと考えられる。また第 6 図から明らかなように、原子吸光分析の場合でも CdS に対して Cu ドープ量が 500 ppm 以下になると、分析が困難になってくる。

3. 測定方法および測定結果

光容量の測定には三和無線 MI-391 CG テスタを用

第 7 図 CdS:Cu 蒸着膜の電流-電圧特性
Fig. 7. I - V characteristics of CdS:Cu thin films.

第 8 図 CdS:Cu 蒸着膜の光容量-波長特性
Fig. 8. Photocapacitance vs. wavelength of irradiated light in CdS:Cu thin films.

い、測定周波数 10 kHz でその測定を行なった。光電流の測定には Keithley 602 エレクトロメータを、分光器には JASCO CT-25、日立 EPU-2 A、島津回折格子形強力モノクロメータを用いた。なお、測定にはすべてクライオスタットを用い、真空度 $\sim 10^{-2}$ Torr にて測定を行なった。

CdS:Cu 蒸着膜の電流-電圧特性 (I - V 特性) を X-Y レコーダによって記録した結果が第 7 図である。これと光容量 C の逆数の 2 乗 ($1/C^2$) がバイアス電圧 V に対して直線関係にあることから、ショットキー障壁ができていないことを確認した。

CdS:Cu 蒸着膜の光容量-波長特性を第 8 図に示す。Cu ドープ量が 200 ppm 以上である試料では、560 nm 付近に Cu による shoulder が現われてくる。これは 560 nm 付近の単色光によって浅い Cu 準位の電子が伝導帯へ励起され、その結果、光容量が増加するものと考えられる。

第 9 図 CdS:Cu 蒸着膜の赤外線クエンチングスペクトル

Fig. 9. Infrared quenching spectra for CdS:Cu thin films.

第 10 図 CdS:Cu 蒸着膜の光容量赤外線クエンチングスペクトル

Fig. 10. Infrared quenching spectra of photocapacitance for CdS:Cu thin films.

赤外線クエンチングスペクトルの一例を第 9 図に示す。これは試料に一次光として基礎吸収端波長を照射し (このときの光電流を J_0 とする)、二次光として赤外単色光を重畳し、90 秒後の光電流 J を測定して

$$Q = (J_0 - J) \times 100 / J_0 (\%)$$

より、パーセントクエンチング Q を求めた結果である。

次に、光容量赤外線クエンチングスペクトルの一例を第 10 図に示す。これは試料に一次光として基礎吸収端波長を照射し、これに二次光として赤外単色光を重畳して、90 秒後の光容量を測定した結果である。ただし、一次光による光容量を C_1 、これに二次光を重畳したときの光容量を C_2 として、光容量赤外線クエンチングのパーセントクエンチング Q_c を

$$Q_c = (C_1 - C_2) \times 100 / C_1 (\%) \dots \dots \dots (1)$$

と定義する。

ここで、Cu ドープ量が100 ppm 以下である試料では、光容量-波長特性（第8図）においてもCu による影響が現われていなかったが、赤外光による光容量、光電流の変化もまた検知されなかった。従って、光容量赤外線クエンチングはCu 単位に起因するものである。また第9図と第10図とを比較すると、これらの曲線はほぼ同じ形をしているため、同様な遷移機構が考えられる⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。すなわち、室温では第9図、第10図のピーク値より、価電子帯の頂上から1.26 eV に Cu^+ 単位と、0.40 eV に Cu^+ 単位の励起単位との二つの単位があることがわかった。ここで Cu^+ 単位の励起単位は、一般に Cu^+ の複合体 (Cu^+Cu^+) であると考えられている⁽¹⁶⁾。低温では (Cu^+Cu^+) 単位に起因するピークが消失しているため、この単位は正孔の価電子帯への熱的な励起を伴う単位である。すなわち、室温では赤外単色光の照射によって次の二種類の遷移が考えられる。

(イ) 正孔が Cu^+ 単位から価電子帯へ励起される。

(ロ) 正孔が Cu^+ 単位から (Cu^+Cu^+) 単位へ励起され、更に熱的に価電子帯へ励起される。

次に、光照射については赤外線クエンチングの手法を発展させて用い、光容量測定についてはフォトキャパシタンス法と時間変化法とを併用した光容量赤外線クエンチング法について述べる。

(a) 低温における実験 I

(i) 試料を室温より各単位からのキャリアの熱的放出が無視できる程度の低温にする。

(ii) 試料に順方向バイアス電圧を印加し、各単位を電子で埋める。

(iii) 次に逆方向バイアス電圧 (1 V) を印加する。

(iv) 一次光として基礎吸収端波長を照射し、定常状態にする。

(v) 二次光として価電子帯の頂上と Cu^+ 単位間に相当する赤外単色光を重畳させ、そのときの光容量の時間変化を測定する（ただし、二次光を重畳し始めた時刻を基準とする）。

(vi) 二次光の赤外波長を低エネルギー側から変化させ、上記実験を繰り返す。

以上の測定結果の一例を CdS : Cu 1,000 ppm 蒸着膜について第11図に示す。これより光容量の変化分 ΔC の対数は時間に対して直線関係にあり、時定数は一種類しかないことが明らかとなった。

(b) 低温における実験 II

(a) 項の実験の (i) ~ (iv) までの操作を行なう。

(v) 二次光として $2.5\mu\text{m}$ の赤外単色光を重畳

第 11 図 CdS : Cu 1,000 ppm 蒸着膜の光容量-時間特性

Fig. 11. Photocapacitance changes vs. time in CdS : Cu 1,000 ppm thin film.

第 12 図 CdS : Cu 1,000 ppm 蒸着膜の光容量-時間特性

Fig. 12. Photocapacitance changes vs. time in CdS : Cu 1,000 ppm thin film.

し、定常状態にする。この赤外単色光は室温における正孔の熱的励起の代わりであり、正孔を (Cu^+Cu^+) 単位から価電子帯へ励起させる。

(vi) 三次光として Cu^+ 単位とその励起単位間のエネルギーに相当する赤外単色光を重畳し、そのときの光容量の時間変化を測定する（ただし、三次光を重畳し始めた時刻を基準にする）。

(vii) 三次光の波長を低エネルギー側より変化させて、上記実験を繰り返す。

以上の測定結果の一例を、CdS : Cu 1,000 ppm 蒸着膜について第12図に示す。この結果より、時定数はやはり一種類であることがわかった。

(c) 室温における実験 I

室温において (a) 項の実験の (ii) ~ (iv) までの操作を行なう。

(v) 二次光として赤外単色光を重畳し、定常状態にした後にこれをしゃ断する（このときの時刻を基準

第 13 図 CdS: Cu 1,000 ppm 蒸着膜の
光容量-時間特性

Fig. 13. Photocapacitance changes vs. time in
CdS: Cu 1,000 ppm thin film.

にする)。その際の光容量の時間変化を測定する。

(vi) 二次光の波長を低エネルギー側より変化させ、上記実験を繰り返す。

以上の測定結果の一例を、CdS: Cu 1,000 ppm 蒸着膜について第 13 図に示す。これより、時定数は速いものと遅いものと二種類あることがわかった。

4. 光容量赤外線クエンチングの理論

CdS: Cu 蒸着膜における Cu の荷電状態には三種類あり、第 14 図に示すように neutral, Cu^+ , (Cu^+Cu^+) 準位を考える。これらの状態を 0, I, II 状態とし、これらの状態にある Cu の population を p_0, p_1, p_2 とする。光学的放出確率 e_{n1}^0, e_{n2}^0 は、それぞれ I, II の状態から正孔が価電子帯へ励起される確率である。一方、光学的放出確率 e_{p1}^0, e_{p2}^0 は、それぞれ I, II の状態へ正孔が光学的に入る確率である。熱的放出確率 e_{n1}^t は正孔が熱的に I の状態に入る確率であり、熱的放出確率 e_{n2}^t は正孔が熱的に II の状態から価電子帯へ励起される確率である。

ここで、Cu の三種類の荷電状態における total population は一定であり、Cu アクセプタ濃度を P とすると

$$P = p_0 + p_1 + p_2 \quad (2)$$

である。また、空乏層では定常状態においてキャリア

第 14 図 Cu 準位間の遷移モデル

Fig. 14. Schematic diagram of three
charge states for Cu.

は電界により掃き出され、空になっているものと考えられる。この空乏層では各準位の population は光照射によってだけ変化する。赤外単色光照射時の空乏層における正孔に対する確率方程式は

$$d p_1 / d t = (e_{p1}^0 + e_{n1}^t) p_0 - (e_{n1}^0 + e_{p2}^0) p_1 \\ + (e_{n2}^0 + e_{n2}^t) p_2 \quad (3)$$

$$d p_2 / d t = e_{p2}^0 p_1 - (e_{n2}^0 + e_{n2}^t) p_2 \quad (4)$$

である。(3), (4) 式の定常状態の解は、 $d p_1 / d t = 0$, $d p_2 / d t = 0$ より

$$\bar{p}_1 = P / \{1 + e_{n1}^0 / (e_{p1}^0 + e_{n1}^t) \\ + e_{p2}^0 / (e_{n2}^0 + e_{n2}^t)\} \quad (5)$$

$$\bar{p}_2 = e_{p2}^0 \bar{p}_1 / (e_{n2}^0 + e_{n2}^t) \quad (6)$$

となる。(3), (4) 式より同次方程式は

$$d^2 p_2 / d t^2 + (e_{n2}^0 + e_{n2}^t + e_{p1}^0 + e_{n1}^t + e_{n1}^0 \\ + e_{p2}^0) d p_2 / d t + \{(e_{n2}^0 + e_{n2}^t)(e_{p1}^0 + e_{n1}^t \\ + e_{n1}^0 + e_{p2}^0) + e_{p2}^0(e_{p1}^0 + e_{n1}^t - e_{n2}^0 \\ - e_{n2}^t)\} p_2 = 0 \quad (7)$$

であり、この式の特性方程式は

$$\lambda^2 + (e_{n2}^0 + e_{n2}^t + e_{p1}^0 + e_{n1}^t + e_{n1}^0 + e_{p2}^0) \lambda \\ + \{(e_{n2}^0 + e_{n2}^t)(e_{p1}^0 + e_{n1}^t + e_{n1}^0 + e_{p2}^0) \\ + e_{p2}^0(e_{p1}^0 + e_{n1}^t - e_{n2}^0 - e_{n2}^t)\} = 0 \quad (8)$$

となる。この特性方程式の解は

$$\lambda = \frac{1}{2} (e_{p1}^0 + e_{n1}^t + e_{n1}^0 + e_{p2}^0 + e_{n2}^0 + e_{n2}^t) \\ \pm \{ [1/2 (e_{p1}^0 + e_{n1}^t + e_{n1}^0 + e_{p2}^0 - e_{n2}^0 \\ - e_{n2}^t)]^2 - e_{p2}^0 (e_{p1}^0 + e_{n1}^t - e_{n2}^0 \\ - e_{n2}^t) \}^{1/2} \quad (9)$$

である。従って、一般解は

$$p = \bar{p} + A_1 e^{-\lambda_1 t} + A_2 e^{-\lambda_2 t} \quad (10)$$

であり、一般に光容量の時間変化は速い時定数と遅い時定数とを有する二つの指数の和となる。

ここで、一次光、二次光、三次光の強度および波長を適当な条件に選べば、速い時定数と遅い時定数とは簡単な形となって求められる。すなわち、(9)式において

(場合 1) $e_{n1}^0 \gg e_{p1}^0, e_{p2}^0, e_{n2}^0$ であり、 $e_{n1}^t, e_{n2}^t = 0$ のとき

$$1/\tau_{\text{fast}} \approx e_{n1}^0, 1/\tau_{\text{slow}} \approx 0 \quad (11)$$

(場合 2) $e_{p2}^0 \gg e_{n2}^0 \gg e_{p1}^0, e_{n1}^0$ であり、 $e_{n1}^t, e_{n2}^t = 0$ のとき

$$1/\tau_{\text{fast}} \approx e_{p2}^0, 1/\tau_{\text{slow}} \approx 0 \quad (12)$$

(場合 3) $e_{n1}^0, e_{p1}^0, e_{p2}^0, e_{n2}^0 = 0$ のとき

$$1/\tau_{\text{fast}} = e_{n1}^t, 1/\tau_{\text{slow}} = e_{n2}^t \quad (13)$$

となる。

5. 光容量赤外線クエンチングについての考察

低温における実験を 180 K で行なったが、この温度では正孔の熱的な放出は無視される。従って、正孔は赤外単色光の照射によってだけ Cu 準位に入ったり出たりし、正孔が Cu 準位から出ると光容量は減少して、光容量赤外線クエンチングの原因となる。また逆に、正孔が Cu 準位に入ると光容量は増加する。

ここで、ショットキー障壁の容量 C は、イオン化した浅い不純物濃度を $(N_D - N_A)$ とすると

$$C = \{\epsilon_s q (N_D - N_A) / 2(V_D + V_R)\}^{1/2}$$

ただし、 V_D : 拡散ポテンシャル、 V_R : 逆方向バイアス電圧、 ϵ_s : 半導体の誘電率

で表わされる。赤外単色光照射による深い Cu アクセプタの population 変化 ΔP_{TT} より、光容量 C が ΔC 変化したとすると、 $N_D - N_A \gg \Delta P_{TT}$ のとき

$$\Delta C / C \approx \Delta P_{TT} / 2(N_D - N_A) \quad \dots\dots\dots (14)$$

が成り立つ。ここで、時定数が二種類であるとし、 $\Delta P_{TT} \sim A e^{-\lambda t}$ とすれば

$$d \log_{10} \Delta C / dt \sim -\lambda \cdot \log_{10} e \quad \dots\dots\dots (15)$$

ここで $\lambda = 1/\tau_i$ であるから、光容量の変化分 ΔC の対数の時間変化における傾きから、時定数すなわち放出確率が求まる。

最も簡単に求められるのは e_{n1}^0 であり、これは「低温における実験Ⅰ」の測定結果から求められる。すなわち、これは(場合1)に相当し、(11)式 $1/\tau_{fast} \approx e_{n1}^0$ より求められる。この結果を CdS : Cu 1,000 ppm 蒸着膜について第15図に示す。

e_{p2}^0 を求めるのはより複雑であるが、これは「低温における実験Ⅱ」の測定結果から求められる。すなわち、これは(場合2)に相当し、(12)式 $1/\tau_{fast} \approx e_{p2}^0$ より求められる。この結果を CdS : Cu 1,000 ppm 蒸着

第 15 図 CdS : Cu 1,000 ppm 蒸着膜における光学的放出確率 e_{n1}^0 の光子エネルギー依存性
Fig. 15. Optical emission rate e_{n1}^0 vs. photon-energy for CdS : Cu 1,000 ppm thin film.

膜について第16図に示す。

e_{n1}^0, e_{n2}^0 は「室温における実験Ⅰ」の測定結果から求められる。すなわち、これは(場合3)に相当して、(13)式 $1/\tau_{fast} = e_{n1}^0, 1/\tau_{slow} = e_{n2}^0$ より求められ、その結果をそれぞれ第17図、第18図に示す。 e_{n2}^0 はフ

第 16 図 CdS : Cu 1,000 ppm 蒸着膜における光学的放出確率 e_{p2}^0 の光子エネルギー依存性
Fig. 16. Optical emission rate e_{p2}^0 vs. photon-energy for CdS : Cu 1,000 ppm thin film.

第 17 図 CdS : Cu 1,000 ppm 蒸着膜における熱的放出確率 e_{n1}^t の光子エネルギー依存性
Fig. 17. Thermal emission rate e_{n1}^t vs. photon-energy for CdS : Cu 1,000 ppm thin film.

第 18 図 CdS : Cu 1,000 ppm 蒸着膜における熱的放出確率 e_{n2}^t の光子エネルギー依存性
Fig. 18. Thermal emission rate e_{n2}^t vs. photon-energy for CdS : Cu 1,000 ppm thin film.

フォトエネルギーに対してほとんど一定である。これは室温においては (Cu^+Cu^+) 準位と価電子帯との間に正孔の熱的な励起があり、この機構によって e_{n2}' が支配されるからであると思われる。1.37 eV における e_{n2}' が一つだけ大きな値を占めているのは、 Cu^+ 準位から伝導帯へ電子が励起される過程と、光容量赤外線クエンチングの過程とが競合しているからであると考えられる。

第9図、第10図、第15図～第17図の光電流ならびに光容量赤外線クエンチングスペクトル、および放出確率スペクトルにおけるピーク値から、 Cu 準位の正孔に対する光学的イオン化エネルギーを求めた。180 K では価電子帯の頂上から 1.40 eV に Cu^+ 準位、0.41 eV に (Cu^+Cu^+) 準位があり、室温では前述のように価電子帯の頂上から 1.26 eV に Cu^+ 準位、0.40 eV に (Cu^+Cu^+) 準位があることが明らかとなった。

有効 Cu 濃度は(14)式から求められる。高周波 C-V 特性から求めた $(N_D - N_A)$ が、CdS : Cu 500 ppm 蒸着膜では $2.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、CdS : Cu 1,000 ppm 蒸着膜では $2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であったので、有効 Cu 濃度は Cu^+ 準位についてはそれぞれ $5.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $9.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であり、 (Cu^+Cu^+) 準位についてはそれぞれ $2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $2.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であった。

6. む す び

CdS : Cu 電子ビーム蒸着膜についてショットキー障壁を形成し、光容量赤外線クエンチングの測定を行なって Cu 準位の諸性質を調べた。本論文で明らかになった諸事項を列記すると以下のとおりである。

(1) CdS : Cu 焼結粉末をパイレックスガラス基板上に電子ビーム蒸着すると、得られた CdS : Cu 蒸着膜は基板温度が 100°C 以上ではすべて α -CdS (hexagonal) であり、その c 軸は基板に垂直に方位化していた。

(2) 同じ熱処理条件の場合、CdS : Cu 蒸着膜においては Cu がドーピングされていない CdS 蒸着膜よりも、その結晶化が極めて進んでいることがわかり、Cu が CdS 蒸着膜の再結晶化を大きく促進することが明らかとなった。

(3) ショットキー障壁に関しては、結晶化が進んでいない非結晶質の CdS : Cu 蒸着膜ではショットキー障壁は得られなかった。一方、結晶化が進み化学量論比が良くなった CdS : Cu 蒸着膜でショットキー障

壁が得られた。この場合、二段階の熱処理すなわち一度真空中で熱処理を行なった後にイオウ蒸気中で熱処理を行なうことによって、ショットキー障壁の再現性を飛躍的に向上できることがわかった。

(4) CdS : Cu 蒸着膜について Cu 準位の知見を得るため、光容量赤外線クエンチング法を開発した。すなわち、一次光 (基礎吸収端波長) を試料に照射することによって生じた正孔は Cu 準位に捕獲され、この正孔が二次光、三次光 (赤外単色光) を重量することによって遷移させられる。そのときの光容量変化を測定することによって Cu 準位の有効濃度、正孔に対する光学的イオン化エネルギー、熱的ならびに光学的放出確率を求めた。300 K では価電子帯の頂上から 1.26 eV と 0.40 eV にそれぞれ Cu^+ 準位と (Cu^+Cu^+) 準位とが存在することがわかった。CdS : Cu 500 ppm および Cu 1,000 ppm 蒸着膜の有効 Cu 濃度は、 Cu^+ 準位についてはそれぞれ $5.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と $9.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ とであり、 (Cu^+Cu^+) 準位についてはそれぞれ $2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と $2.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ とであった。また熱的放出確率については、速い時定数を有するものと遅い時定数を有するものとの二種類が存在することが明らかとなった。

(昭和49年11月29日受付, 同50年5月27日再受付)

文 献

- (1) 須田・栗田: 電気学会論文誌 94-A, 39 (昭49-2)
- (2) C. T. Sah, et al.: Solid-State Electronics 13, 759 (1970)
- (3) C. T. Sah, et al.: Appl. Phys. Letters 15, 316 (1969)
- (4) H. Kukimoto, et al.: *ibid.* 21, 251 (1972)
- (5) H. Kukimoto, et al.: Phys. Rev. B 7, 2486 (1973)
- (6) H. Kukimoto, et al.: *ibid.* 7, 2499 (1973)
- (7) R. Williams: J. Appl. Phys. 37, 3411 (1966)
- (8) R. R. Senechal, et al.: *ibid.* 39, 3723 (1968)
- (9) R. R. Senechal, et al.: *ibid.* 39, 458 (1968)
- (10) 須田・栗田: 応物学会連講 20, 27 (昭48)
- (11) 須田・栗田: 応物学会連講 35, 67 (昭49)
- (12) R. H. Bube: J. Appl. Phys. 35, 586 (1964)
- (13) R. H. Bube, et al.: *ibid.* 38, 5258 (1967)
- (14) S. O. Hemila: Ann. Acad. Si. Fennicae AVI, 323 (1969)
- (15) A. Opanowicz: Phys. Status Solidi 6, 773 (1971)
- (16) K. W. Böer, et al.: J. Appl. Phys. 37, 2664 (1966)
- (17) J. M. Gilles, et al.: Nature 182, 862 (1958)
- (18) J. Dresner, et al.: J. Appl. Phys. 34, 2390 (1963)
- (19) A. Vecht, et al.: Phys. Status Solidi 3, 1238 (1963)
- (20) J. Dresner: Solid-State Electronics 5, 205 (1962)
- (21) R. Zuleeg, et al.: *ibid.* 7, 575 (1964)
- (22) J. Learn, et al.: Appl. Phys. Letters 8, 144 (1966)
- (23) G. J. Mares, et al.: Proc. IEEE 54, 1077 (1966)
- (24) R. Köhler, et al.: Solid-State Electronics 14, 581 (1971)
- (25) 藤原, 他: 応物学会 UHV 研究会資料 No. 1, p. 21 (昭40-5)