高温高圧下における硫化カドミウムの電気伝導度*

大 杉 治 郎** 清 水 澄***
中 村 登 紀 男*** 小 野 寺 昭 史***

Electrical Conductivity of Cadmium Sulfide under High Pressure and High Temperature

by

Jiro OSUGI, Kiyoshi SHIMIZU, Tokio NAKAMURA and Akifumi ONODERA

(Faculty of Science, Kyoto University, Kyoto)

The electrical resistance of a single crystal of cadmium sulfide was measured at pressures up to 40 kbar and at temperatures up to 700°C in a cubic compact anvil high pressure apparatus.

The electrical conductivity of CdS of either the atmospheric wurtzite phase or the high-pressure rock salt phase is semiconductive. In the high-resistivity samples used in the present experiment the electrical resistance increased with pressure in either phases, the wurtzite or the rock salt. From the measurements of electrical resistance as a function of temperature, it is found that a band gap of CdS of the wurtzite phase is about 2.5 eV. For the CdS of the rock salt phase a band gap of about 0.8 eV is obtained.

(Received Aug. 17, 1967)

1 緒 言

周期律表のIV族元素, III-V族化合物, II-VI族化合物は, Ge, Si, InSb, CdS, CdTe などをはじめとして, その半導体的特性のために注目を受けてきた。これらの半導体の高圧下における電気的性質の研究は, 価電子帯の極大と伝導帯の極小との間のエネルギーギャップの圧力効果という立場から伝導機構の解明に寄与してきた。

硫化カドミウムについては, 高圧下での電気的性質^{1,2)} および光学的性質の研究が行なわれたが, それらはいずれも室温におけるものである。高温高圧下におけるCdSの電気的性質の研究は, Samara³⁾らの250°Cのみにける実験以外はなされていない。

本研究は, 単結晶のCdSの電気伝導度を最高700°Cまでの高温, 最高40kbarまでの高圧下で測定を行なったものである。ウルツァイト相と岩塩相における電気伝導度の温度効果の測定からエネルギーギャップを求めた。

2 実 験

CdS 試料は溶融法によって生長させた高純度の単

Fig. 1. Vertical cross section of compact cubic anvil apparatus.

結晶から切り出して用いた。

実験はFig. 1に示す六面体アンビル型高圧装置において行なった。装置の原理, 操作についてはすでに報告した⁸⁾ので, ここでは簡単な記述にとどめる。圧力較正はビスマス, タリウム, バリウム試料の相転移を起こさせるのに要する, ラムへのオイル圧力を求めることによって行なった。これらの試料の転移は電気抵抗測定によって追跡した。圧力較正点はBi_{I-II}の25.4のkbar, Tl_{I-II}の37.0kbar, Ba_{I-II} 59kbar, Bi_{V-VI}の89 kbarである。25.4 kbar以上では直線関係がみられる。25.4 kbar以下の圧力の較正には水銀の凝固

* 本報を「高圧下における無機半導体の電気伝導度に関する研究 (第1報)」(Electrical Conductivity of Inorganic Semiconductors under High Pressure, I) とする

原稿受理 昭和42年8月17日

** 正 会 員 京都市立大学理学部 京都市左京区北白川追分町

*** 京都大学理学部 京都市左京区北白川追分町

Fig. 2. Sample configurations for resistance measurements in cubic anvil apparatus.

点を用いた。25.4 kbar ($\text{Bi}_{1-\text{II}}$), 11kbar (室温における水銀の凝固)¹⁰⁾, 零の間に直線が描かれる。室温における圧力較正值を高温においても用いた。与えられた圧力の精度は, 25 kbar 以下では ± 1.4 kbar, 25kbar 以上では ± 1.0 kbar である。

電気抵抗測定に用いた試料体の配置はさきに報告したものと同様である。その概略を Fig. 2 に示す。パイロフィライトが試料保持体および圧力媒体となっており、一稜の長さは 13 mm である。内部には直径 6 mm のグラッシィ・カーボンがはいっており、これに通電用の銅線が接している。グラッシィ・カーボンヒータの内部には 4 mm のパイロフィライトの筒と、直径 2 mm のパイロフィライト棒と電極用の白金はくがはいっており、その間に直径 2 mm のペレットの試料がある。6 個のアンビルによる試料体の圧縮によりペレットに静水圧的な圧力が加わる。ヒータの外壁に熱電対が接触するように置き、アンビル間のガスケットから取り出して温度を測定した。

六つのアンビルはテフロンシートによって電気的に絶縁されている。二つのアンビルを通電用として用い、他の二つのアンビルを電気抵抗測定用の電極として用いた。試料の加熱は銅線を経て、グラッシィ・カーボンに大電流を通ずることによって行なった。

温度測定には、直径 0.3mm のクロメル-アルメルまたは白金-白金ロジウム (10%) の熱電対を用いた。クロメル-アルメル熱電対ではスズ、鉛、亜鉛およびアルミニウムの融点を用いて較正を行なった。白金-白金ロジウム (10%) の熱電対の場合は、温度は数値表から読みとった。熱電対の起電力に及ぼす圧力の影響に対して、Hanneman と Strong の測定値¹²⁾により補正を行なった。

エネルギーギャップは一定圧力の条件で電気伝導度の温度依存性の測定から求めた。昇温の際は抵抗値が安定するまでその温度に保持した (10分～2 時間)。また、一定温度において電気抵抗の圧力による変化を測定した。圧力はそれぞれの点で抵抗値が安定するまで保持した (10分～1 時間)。

抵抗値と実験終了後の試料の大きさの測定から比抵

抗を計算できるが、試料回収の際に粉砕することが多く、試料の大きさの測定が不可能となった。このため測定値は抵抗値で記してある。

3 結果および考察

3・1 エネルギーギャップ

CdS は常圧のウルツァイト相においても高压の岩塩相においても半導体である。固有伝導領域ではその抵抗値 R は次式で与えられる。

$$R = R_{\infty} \exp(E_g/2kT) \quad (1)$$

ここで E_g は伝導帯の極小と価電子帯の極大との間のエネルギーギャップ、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 R_{∞} は温度に無関係な定数である。したがって $\log R$ を $(1/T)$ に対してプロットして得られる直線部の傾きからエネルギーギャップが求められる。Fig. 3 に

Fig. 3. Resistance vs. $1/T$ isobars.

は三つの圧力における測定結果が示してある。ウルツァイト相については 2.5 kbar で $E_g = 2.48$ eV, 12.7 kbar で 2.52 eV という値が求められる。 E_g は圧力によって増加し、その割合は

$$dE_g/dp = 4.0 \times 10^{-6} \text{ eV/bar}$$

である。

本実験で求められたウルツァイト相のエネルギーギャップの値は高压下での光学測定^{9d)}によって求められた値 ≈ 2.5 eV と一致をみる。Gutsche⁶⁾ は 12 000 atm (12.2 kbar) までの静水圧力下で、CdS の単結晶の c 軸に平行な方向と垂直な方向で光学吸収の測定を行なった。それによると、

$$dE_g^{\parallel c}/dp = 4.4 \pm 0.3 \times 10^{-6} \text{ eV/bar}$$

$$dE_g^{\perp c}/dp = 3.9 \pm 0.3 \times 10^{-6} \text{ eV/bar}$$

である。Glyamov¹⁸⁾ らも静水圧力下での実験を行ない、 E_g の圧力こう配を、 $4.5 \sim 4.6 \times 10^{-6} \text{ eV/bar}$ と報告した。本実験における E_g の圧力による増加は、これまでの光学測定による報告値とかなりよく一致している。

Hopfield¹⁴⁾ らはウルツァイト形の CdS の伝導帯の極小と価電子帯の極大はともに, Brillouin 帯の中心にあることを示した. しかし, Cardona¹⁵⁾ は $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 法を用いて, 価電子帯の極大は Brillouin 帯の中心にないことを示している.

圧力は原子間距離を短縮させることによって, 波動関数を広げ, この結果価電子帯と伝導帯のギャップを小さくすることが期待されるのであるが CdS においては上記のように圧力によって大きくなる. 常圧において CdS は ZnSe と任意の割合で固溶体を形成し, ZnSe の割合が増加すると, 格子定数は, c , a ともに減少する.¹⁶⁾ エネルギーギャップは室温で CdS では 2.5 eV, ZnSe では 2.57 eV であって, 固溶体ではこれらの中間の値を示す. このことから CdS に ZnSe を加えることと, 圧力を加えることの間にはある類似性が存在すると考えられる. したがって, 圧力増加に伴う原子間距離の減少により CdS のエネルギーギャップの増加が予想される.

II-VI族半導体, 特に CdS, CdSe, CdTe は類似した物理的性質を有することから, その帯構造も類似しているものと考えられ, その結果エネルギーギャップに対する圧力の効果も同様であると思われる.

岩塩相については, Fig. 3 のデータより,³⁴⁾ 31kbar で $E_g = 0.78$ eV が求められる. Drickamer⁷⁾ らは光学測定により $E_g = 1.7$ eV, $dE_g/dp = 0$ なる値を報告した. Samara⁷⁾ らは, $E_g = 1.3$ eV, $dE_g/dp = 1.6 \times 10^{-6}$ eV/bar なる値を報告した. これらの差異は, Samara らが述べているように岩塩相では試料が多結晶となっているためかもしれない. 岩塩相の領域である高い圧力下では熱電対の短絡, 切断等のため実験は困難であった.

エネルギーギャップの圧力依存性を温度依存性と比較することは興味深いことである. ウルツァイト形の CdS の温度依存性の報告は多くみられる. 波長に対する吸収の依存性の測定によると, 吸収端は温度上昇とともに長波長側へ, $1 \text{ \AA}/\text{deg}$ の割合でシフトする. 光導電性の測定によっても, 吸収端がおおよそ $1 \text{ \AA}/\text{deg}$ で長波長側にシフトすることが示された.²⁴⁾ Bube は波長の関数として光導電性を測定して, CdS のエネルギーギャップの温度依存性を求めた. 温度の上昇によって E_g は減少し, $dE_g/dT = -5.2 \times 10^{-4}$ eV/deg である. 格子の膨張によるエネルギーギャップの温度依存性は次式から求められる.

$$\left(\frac{dE_g}{dT} \right)_d = -\frac{\alpha}{\beta} \frac{dE_g}{dp} \quad (2)$$

ここで β は結晶の等温圧縮率, α は膨張係数である.²⁵⁾ CdS に対して $\alpha = 1.70 \times 10^{-5} \text{ deg}^{-1}$, Samara らの結果からの $\beta = 1.82 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$, そして本実験の結果からの $dE_g/dp = 4.0 \times 10^{-6} \text{ eV}/\text{bar}$ を用いると,

$$\left(\frac{dE_g}{dT} \right)_d = -3.7 \times 10^{-5} \text{ eV}/\text{deg}$$

が得られる. これは, Bube が求めた値よりも一つオーダーが小さい.

したがって, エネルギーギャップの温度依存性を格子の熱膨張のみからは説明することができず,²⁶⁾ 電子-格子の相互作用から生ずる温度依存性の項を含めて考えることが必要である. CdS では室温における電子の散乱は縦波方向の光子との作用によって起こされる.^{27,28)} この電子と光子の相互作用によるエネルギーギャップの温度依存性については, 武藤と大山,²⁹⁾ Fan³⁰⁾ によって独立に示された. Fan によると,

$$\frac{dE_g}{dT} = -\frac{\pi(ee^*)^2 \hbar^{1/2}}{a^3 M \omega_l^{3/2}} \left[\left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2} \right)^{1/2} + \left(\frac{2m_p^*}{\hbar^2} \right)^{1/2} \right] \left(\frac{1}{e^{\omega_l/kT} - 1} + 1 \right) \quad (3)$$

である. (3)式において, e はイオンの電荷, e^* はイオンの有効電荷, $\hbar$ は Planck の定数を 2π で除したものの, k は Boltzmann の定数, a は最近接原子間距離, M は換算質量, ω_l は縦波光子の振動数, m_n^* と m_p^* はそれぞれ電子とホールの有効質量である. Suchet³¹⁾ による $e^* = 0.97e$, Collins の報告から求められた値 $\omega_l = 5.7 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$, Hopfield と Thomas³²⁾ による $m_n^* = 0.20 m_e$ および $m_p^* = 0.7 m_e$ を用いると, 298°K において,

$$\frac{dE_g}{dT} = -2.2 \times 10^{-4} \text{ eV}/\text{deg}$$

という値を得る. これは Bube によって測定された値と同じオーダーである. 以上の考察から CdS のエネルギーギャップの温度依存性は, 主として電子-格子相互作用から生ずるものと考えられ, 格子の熱膨張のみからは説明できないことを知った.

3.2 電気抵抗

Fig. 4 に見られるように, 一定温度ではウルツァイト相においても岩塩相においても電気抵抗は圧力とともに増加する. 圧力は伝導帯あるいは価電子帯のキャリア濃度の変化, そして易動度の変化を通して電気伝導度に影響を与える. 固有半導体に対して, 伝導度 σ は次式で与えられる.

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (4)$$

ここで, n , p は電子とホールの濃度, μ_n と μ_p は電子とホールの易動度, e は電荷である. 電子とホールの濃度は

$$n = p = 2(2\pi kT/\hbar^2)^{3/2} (m_n m_p)^{1/4} \exp(-E_g/2kT) \quad (5)$$

で与えられる. ここで, m_n と m_p は電子とホールの有効質量である. したがって伝導度は

$$\sigma = e(\mu_n + \mu_p) \cdot 2(2\pi kT/\hbar^2)^{3/2} (m_n m_p)^{3/4} \exp(-E_g/2kT) \quad (6)$$

Fig. 4. Resistance vs. pressure isotherms.

となる。比抵抗 ρ は、次のようになる。

$$\rho = \frac{1}{e(\mu_n + \mu_p)} \cdot \frac{1}{2A} e^{\frac{E_g}{2kT}} \quad (7)$$

$$A = \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} (m_n m_p)^{3/4}$$

圧力による有効質量の変化は、圧力によるエネルギーギャップの変化と同じオーダーで、 10^{-6}bar^{-1} のオーダーである。易動度の変化は散乱の機構に依存していて複雑であるが、そのオーダーは、 10^{-6}bar^{-1} である。³⁶⁾ したがって、伝導度に対して影響を与える支配的な項は E_g であると考えられる。(7)式を微分し、小さいオーダーの項を無視すると

$$\frac{\partial \ln \rho}{\partial p} = \frac{1}{2kT} \frac{\partial E_g}{\partial p} \quad (8)$$

となる。一方、さきの(1)式で示される抵抗 R は

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (9)$$

である。ここで l は試料の厚さ、 S は断面積である。圧力による試料の大きさの変化を無視すると

$$\frac{\partial \ln \rho}{\partial p} = \frac{\partial \ln R}{\partial p} \quad (10)$$

いま、(10)式に従って Fig. 4 のウルツァイト相の抵抗変化から比抵抗の変化を求めると、 400°C で $\partial \ln \rho / \partial p = 8.7 \times 10^{-6} \text{bar}^{-1}$ となる。一方(8)式で、本実験で求めた $\partial E_g / \partial p = 4.0 \times 10^{-6} \text{eV/bar}$ を用いて計算すると、 $\partial \ln \rho / \partial p \approx 3.4 \times 10^{-6} \text{bar}^{-1}$ となり、実験値と比較的良好一致している。

約 200°C 以下では、測定された伝導度は不純物伝導に基づくものである。簡単なドナー・モデルにより

$$\sigma = e\mu(N_D N_D)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_D - E_F}{kT}\right) \quad (11)$$

で与えられる。³⁷⁾ したがって

$$\rho = \frac{1}{e\mu} \frac{1}{(N_D N_D)^{1/2}} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right) \quad (12)$$

となる。ここで、 $N_D = 2(m^* kT / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$ で、 N_D はドナーの濃度、 $E_D - E_F$ はドナー準位のイオン化エネルギーである。(12)式より

$$\frac{\partial \ln \rho}{\partial p} = -\frac{\partial \ln \mu}{\partial p} - \frac{3}{4} \frac{\partial \ln m^*}{\partial p} + \frac{1}{2kT} \frac{\partial (E_D - E_F)}{\partial p} \quad (13)$$

が与えられるが、最初の2項は、さきに述べたように、 10^{-6} のオーダーで、したがって $\partial \ln \rho / \partial p$ に比べて無視できる。水素様モデル³⁸⁾によって、

$$E_D - E_F = \frac{e^4 m^*}{2\hbar^2 \epsilon^2} \sim E_g^2 \quad (14)$$

となる。ここで ϵ は透電定数である。この結果

$$\frac{\partial (E_D - E_F)}{\partial p} \approx 2 \frac{\partial E_g}{\partial p} \quad (15)$$

となるので

$$\frac{\partial \ln \rho}{\partial p} \approx \frac{1}{kT} \frac{\partial E_g}{\partial p} \quad (16)$$

が得られる。この式から 100°C における比抵抗変化の計算 $1.2 \times 10^{-4} \text{bar}^{-1}$ 値が求められる。これは Fig. 4 から(16)式に基づいて求められた値 $\partial \ln \rho / \partial p = 2.0 \times 10^{-4} \text{bar}^{-1}$ とよい一致をみる。

いずれの場合も、電気抵抗の圧力による変化は、 E_g の圧力による変化によって示している。

岩塩相においては抵抗の増加の割合は非常に小さい。この相では試料が多結晶となっていることと、エネルギーギャップの圧力変化の測定値が不足していることから抵抗変化の説明は今後の検討を要する。

終わりに、試料の提供をいただいた松下電器東京研究所の大貫正実博士に感謝いたします。

(昭和40年10月21日 第7回高圧討論会, 昭和41年10月8日 第8回高圧討論会にて講演)

参考文献

- 1) Samara, G. A., and H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids, **23**, 357 (1962).
- 2) Böer, K. W., E. Gutsche, and E. Jahne, Phys. Status Solidi, **3**, 922 (1963).
- 3) Edwards, A. L., T. E. Slykhouse, and H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids, **11**, 140 (1959).
- 4) Edwards, A. L., and H. G. Drickamer, Phys. Rev., **122**, 1149 (1961).
- 5) Gutsche, E., Naturwiss., **45**, 486 (1958).
- 6) Gutsche, E., Phys. Status Solidi, **1**, 719 (1961).
- 7) Samara, G. A., and A. A. Giardini, Phys. Rev., **140**, A388 (1965).
- 8) Osugi, J., K. Shimizu, K. Inoue, and K. Yasunami, Rev. Phys. Chem. Japan, **34**, 1 (1964).
- 9) Bundy, F. P., "Modern Very High Pressure Techniques", R. H. Wentorf, Jr. ed., p. 19 (1962)

- Butterworths, London.
- 10) Klement, Jr., W., A. Jayaraman, and G.C. Kennedy, Phys. Rev., **131**, 1 (1963).
 - 11) 大杉治郎, 清水澄, 中村登紀男, 小野寺昭史, 日化誌, **88**, 813 (1967).
 - 12) Hanneman, R.E., and H.M. Strong, J. Appl. Phys., **36**, 523 (1965); *ibid.*, **37**, 612 (1966).
 - 13) Glyamov, K., N.A. Tikhomirova, and V.M. Fridkin, Fiz. Tverd. Tela, **7**, 1 037 (1966); English transl.: Soviet Phys.-Solid State, **7**, 834 (1965).
 - 14) Thomas, D.G., and J.J. Hopfield, Phys. Rev., **116**, 573 (1959); Thomas, D.G., J.J. Hopfield, and H. Power, *ibid.*, **119**, 570 (1960); Hopfield, J.J., J. Appl. Phys., **32**, 2 277 (1961).
 - 15) Cardona, M., J. Phys. Chem. Solids, **24**, 1 543 (1963).
 - 16) Fischer, A.G., and R.J. Paff, J. Phys. Chem. Solids, **23**, 1 497 (1962).
 - 17) Moss, T.S., "Optical Properties of Semi-conductors", p. 43 (1959) Butterworths, London.
 - 18) Kröger, F.A., Physica, **7**, 1 (1940).
 - 19) Höhler, G., Ann. Physik, **4**, 371 (1949).
 - 20) Seiwert, R., Ann. Physik, **6**, 241 (1949).
 - 21) Radelt, H., Z. Naturforsch., **15a**, 269 (1960).
 - 22) Niekisch, E.E., Ann. Physik, **8**, 291 (1951).
 - 23) Caspary, R., and H. Müser, Z. Physik, **134**, 101 (1952).
 - 24) Bube, R.H., Phys. Rev., **98**, 431 (1955).
 - 25) "American Institute of Physics Handbook" 2nd ed., (1963) McGraw-Hill Book Co., Inc., New York.
 - 26) Radkowsky, A., Phys. Rev., **73**, 749 (1949).
 - 27) Miyazawa, H., H. Maeda, and H. Tomishima, J. Phys. Soc. Japan, **14**, 41 (1959).
 - 28) Groth, R., and R. Memming, Phys. Status Solidi, **1**, 650 (1961).
 - 29) Muto, T., and S. Oyama, Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), **5**, 833 (1950).
 - 30) Fan, H.Y., Phys. Rev., **82**, 716 (1951).
 - 31) Suchet, J.P., J. Phys. Chem. Solids, **16**, 265 (1960).
 - 32) Collins, R.J., J. Appl. Phys., **30**, 1 135 (1959).
 - 33) Hopfield, J.J., and D.G. Thomas, Phys. Rev., **122**, 35 (1961).
 - 34) Keyes, R.W., Phys. Rev., **99**, 490 (1955).
 - 35) Averkin, A.A., and P.G. Dermenzhi, Fiz. Tverd. Tela, **8**, 103 (1966); English transl.: Soviet Phys.-Solid State, **8**, 79 (1966).
 - 36) Paul, W., "High Pressure Physics and Chemistry", R.S. Bradley ed., p. 299 (1963) Academic Press, London.
 - 37) Hannay, N.B., "Semiconductors", N.B. Hannay ed., p. 1 (1959) Reinhold Publishing Co., New York.
 - 38) Mott, N.F., and R.W. Gurney, "Electronic Processes in Ionic Crystals", 2nd ed., p. 68 (1950) Clarendon Press, Oxford.