

多結晶 CdS·Se 焼結膜の電気伝導の熱処理効果

Heat Treatment Effect of Electrical Conduction of Polycrystalline CdS·Se Films

中丸 久一

桐蔭学園横浜大学工学部 物理学教室

(1994年, 2月24日 受理)

Abstract

The dependence of the dark conductivity σ_D of polycrystalline CdS·Se (Cadmium Sulfide-Selenide) sintered-films on temperature was measured. CdS·Se films were thermally treated at different temperatures in various atmospheres. The dark conductivity σ_D for the sample heat-treated at 300 °C in H_2 decreases in lower temperature with the activation energy of 0.034–0.045 eV. However, when heat-treated at 205 °C in air, σ_D decreases from 1 to $10^{-3} (\Omega \cdot m)^{-1}$, and the activation energy increases to 0.34 eV. This sample was heated at 600 °C in H_2 , then σ_D increases and the activation energy decreases. Next, when heat-treated at 95 °C, 100 °C, 180 °C in vacuum, σ_D decreases and the activation energy increases.

These phenomena can be explained as a result of adsorption and desorption of oxygen on the films. Oxygen on the grain-boundary produces potential barriers giving the influence on the

dark conductivity σ_D and the activation energy.

1. 序 論

今日, 光センサーとして CdS·Se 焼結膜 (CdS + 10 重量%の CdSe) が多くの分野で使用されているが, その特長は次に示すとおりである.

1. 光が照射されていないとき (以下ダーク中という) の導電率 σ_D と, 光が照射されている所 (以下ライト中という) の導電率 σ_P の比が大きい.
2. 可視光線範囲で大きな感度を持つ.

真性半導体 CdS の禁制帯幅は 2.42 eV であり, 波長 5100 Å (基礎吸収端という) で価電子帯の電子は伝導帯に励起され電子密度 n が増加する. すなわち, 5100 Å より短い光で電流が流れる状態となる. しかしながら, CdS の表面で起きる伝導帯に励起された伝導電子の表面再結合の効果と, 光の浸透深さが減少する効果のため, 大きな光のエネルギー, すなわち短波長側の光で逆に導電率が減少する. そのため, CdS は室温で基礎吸収端付近で導電率のピークを持つ. CdSe

Hisakazu Nakamaru ; Laboratory of Physics, Faculty of Engineering, Toin University of Yokohama, Midoriku, Yokohama 225.

の禁制帯幅は 174eV, 基礎吸収端は 6700 Å であり, この波長付近で導電率のピークを持つ。

それゆえ, CdS に 10 重量%の CdSe を混入した多結晶素子は, 固溶体となりおよそ 5200 Å ~ 5300 Å の波長域で, 導電率のピークを持つ。

3. ライト中の導電率 σ_P が大きい。

ドーパ材 Cl, Cu を混入すると, Cl のエネルギー準位は伝導帯の底から浅い所に位置し, ドナーとして働き, Cu のエネルギー準位は価電子帯の上に位置し, アクセプターとして働く。それゆえ, 室温においてさえ熱励起しやすく, 導電率 σ_P が増加する。(σ_D は粒界バリエーのためあまり大きくならない。)

このように, 多結晶 CdS·Se は光センサーとして優れた特性を持っている。しかしながら, CdS·Se の使用温度範囲は, $-30^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ に限定されている。 60°C 以上の温度では, 経時変化が大きい。すなわち, σ_D , σ_P , σ_D/σ_P が変動し, 使用温度範囲に戻しても元の値に戻らないからである。

これは, 多結晶 CdS·Se では, 粒界の状態(粒界の長さ, および粒界に含まれる不純物の種類および量)が, CdS·Se の σ_D , σ_P , σ_D/σ_P を大きく支配しているからであると考えられている。

粒界の状態を変える方法として熱処理が考えられ, 熱処理と導電率の関係が研究されてきている。

空気中で熱処理することによりホール移動度が減少し, 真空中熱処理によりホール移動度が増加する。¹⁾ また, 酸素中の熱処理は, σ_D , σ_P を低くするとの報告もある。²⁾ これは, 粒界の酸素の脱着が σ_D , σ_P の値を大きく変動させるとの見解である。 -30°C より低温での挙動についての詳しいデータはまだ少ないようである。

今回の実験では, 熱処理雰囲気, 水素, 空気, 真空の 3 種類とし, 熱処理温度を $100^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ にして, 室温より -250°C までの

広い温度領域で, σ_D を測定し, 熱処理と σ_D の関係より粒界の状態を考察してみた。

2. 実 験

試料の仕様

測定に用いたサンプルは, 仕込時に CdCl_2 , CuSO_4 を混入した n 型半導体 CdS (含 10 重量%の CdSe) をセラミックス基盤上に焼結させたもので, $8\ \mu\text{m}$ の粒径をもつ多結晶薄膜 ($10 \times 3.56 \times 0.008\text{mm}$) (浜松光電社製) である。電気抵抗の測定は四端子法を用い, 電極に金蒸着を施し, リード線との接合は銀ペーストで固定した。

測定装置

Fig.1 に測定システムを示すが, ①は冷却装置(クライオミニ: イワタニプランテック株製 イワタニ極低温冷凍機 D310)である。拡散ポンプを用いて, クライオスタット内を 10^{-5}torr 程度の真空度にした後, コンプレッサーでヘリウムガスを循環させる方式により, 室温より 13 K 程度まで冷却可能である。②はサンプルにかかる直流電源(横河ヒューレットパッカード製精密電源 HP6114A)である。③および④は, 直流電流計(横河ヒューレットパッカード製デジタル・マルチメータ HP3457A), 直流電圧計(アドバンテスト製 デジタル・マルチメータ R6871E, 入力インピーダンス $10^{10}\ \Omega$) であり, サンプルに流れる電流と電圧を連続的に測定される。温度の測定は, 金・鉄対クロメル熱電対を用い, ⑤の直流電圧計(アドバンテスト製 デジタル・マルチメータ TR6848)で連続的に測定される。③, ④, ⑤は GPIB インターフェースを通して, パーソナルコンピュータ PC9801VX21 に送られ, データはそのままフロッピーディスクに保管される。

測定

サンプルは次に示す順序で処理, 測定される。

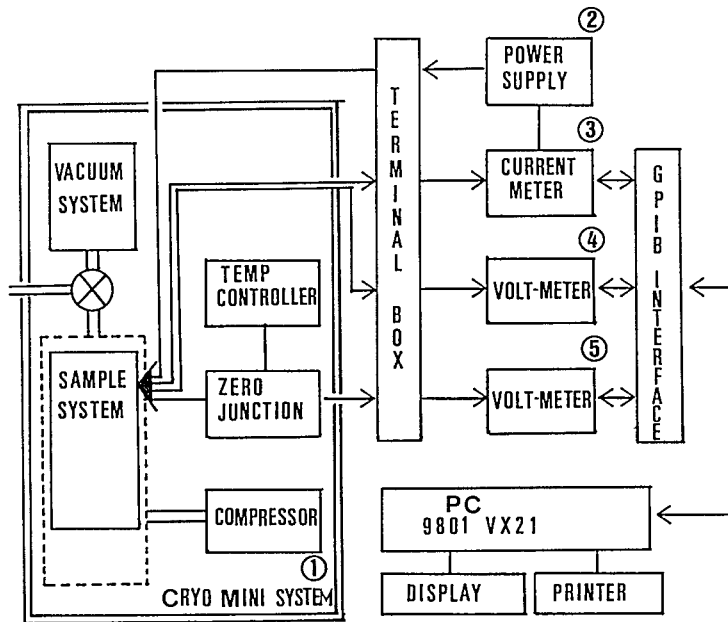


Fig.1 Measuring System on Conductivity in Temperature range 300K-20K

1. H_2 雰囲気中にて $300^\circ C \times 30$ 分の熱処理し、サンプルの表面に吸着した酸素を取り除く。次に、クライオスタット内で、室温より 20K 程度まで導電率の測定を行う。サンプルをクライオスタットから取り出し、空気中において、 $155^\circ C \times 3$ 時間、 $205^\circ C \times 3$ 時間の熱処理した後、再びクライオスタット内で導電率の測定を行う。続いて、真空 (10^{-4} torr 程度) 中において熱処理 $207^\circ C \times 3$ 時間後、20K 位までの導電率測定を行う。さらに、 H_2 雰囲気中にて $600^\circ C \times 30$ 分の熱処理後、室温より 20K 位までの導電率測定。次に、真空 (10^{-4} torr 程度) 中において $95^\circ C \times 5$ 分の熱処理後、導電率を測定。その後 $100^\circ C \times 20$ 分、 $180^\circ C \times 3$ 時間の各処理ごとに導電率を測定を行う。これらの熱処理により、サンプルの表面の酸素の脱着、吸着による導電率の温度変化を見ることができる。

3. 結 果

未処理の CdS-Se はダーク中の電気抵抗が大きく、室温ですでに $10^9 \Omega$ 以上で測定範囲を逸脱している。それゆえ、更に抵抗値の増大する室温以下での測定は行わなかった。

水素中で $300^\circ C$ の熱処理を 30 分行った後の室温以下の σ_D 曲線を Fig.2 の①に示す。

横軸に絶対温度の逆数の 1000 倍を取り、縦軸に導電率の対数を取った。この曲線からみると、室温より 18 K まで、すなわち、 $1000/T = 3.3$ より $1000/T = 12$ までは一様に減少し、それ以下の温度で多少傾きが減少していることがわかる。グラフの直線部分は

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-e\phi/kT) - (1)$$

e : 電荷量

k : ボルツマン定数

ϕ : 活性化エネルギー

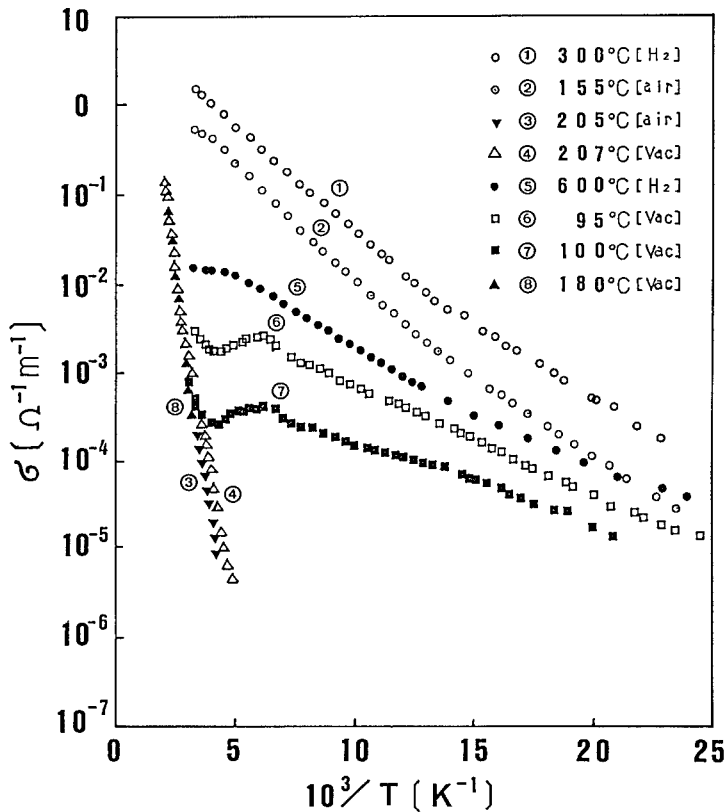


Fig.2 Conductivity as a function of temperature for CdS·Se films heat-treatment

の関係式が成り立つ。グラフの傾きから求める活性化エネルギーは $1000/T = 3.3$ より $1000/T = 12$ までは 0.045eV , $1000/T = 12$ より $1000/T = 25$ までは 0.034eV となっている。

次にその試料を空气中で 155°C で 3 時間, 205°C で 3 時間熱処理した $1000/T - \log \sigma$ 曲線は②および③に示してある。②の曲線は①の曲線より σ の大きさが多少減少し, 活性化エネルギーが $1000/T = 4.5$ より $1000/T = 12$ までは 0.052eV , $1000/T = 12$ より $1000/T = 25$ までは 0.037eV と多少増加しているが, ③の曲線は明らかに①, ②と相違している。 σ は 10^3 以上減少し, 活性化エネルギー

は 0.34eV と 10 倍近く増加している。次にその試料を真空中 (10^{-4}torr オーダー) において 207°C で 3 時間熱処理した $1000/T - \log \sigma$ 曲線を④に示す。この曲線は③の曲線と類似であり, 真空中熱処理の効果がほとんど現れていないと思える。

次にその試料を水中で 600°C で 30 分の熱処理を施した。その試料の室温より低温での $1000/T - \log \sigma$ 曲線を⑤に示す。このグラフの形は元の①の曲線に類似した形 (σ は $1/100$ 倍, 活性化エネルギーは 0.5 倍になっている。)に戻る。⑥, ⑦, ⑧は⑤の試料を順次真空中 (10^{-4}torr オーダー) で 95°C で 5 分, 100°C で 20 分, 180°C で 3 時間熱処理

した後の $1000/T - \log \sigma$ 曲線である。⑥、⑦は類似の曲線を示しているが、 $1000/T = 6$ 付近で極大を示した後、ほぼ一様に減少していることがわかる。⑧の曲線は③、④と同様な曲線を示している。⑤、⑥、⑦、⑧の活性化エネルギーは、それぞれ 0.033eV 、 0.023eV 、 0.017eV 、 0.4eV である。⑥、⑦の活性化エネルギーは、極大を示した点より低温部分の値である。

4. まとめ及び討論

1. 水素中での熱処理により、 σ_D は 10^6 以上増加し、活性化エネルギーは 0.04eV 程度となる。
2. 空気中で熱処理することにより σ_D は減少し、活性化エネルギーは 0.3eV 程度に増加する。
3. この試料を真空中で熱処理しても $1000/T - \log \sigma$ 曲線はほとんど同じである。
4. 再度の水素中での熱処理により、 σ_D は増加し、活性化エネルギーも 0.03eV 程度に回復する。
5. 4の段階の試料は真空中で熱処理することによって、3の段階すなわち、 σ_D の値は低くなり、活性化エネルギーは 0.3eV と大きくなる。

以上のことから、現在次のように考えている。

1. 水素での熱処理により、粒界に存在していたと思える酸素が脱離され σ_D が増加する。
2. 表面に物理吸着していた酸素は、(空气中、真空中を問わず) 熱処理することにより、粒界に入り込み、電気伝導度を悪くする。
3. σ_D と電子密度 n と移動度 μ の関係式は

$$\sigma_D = n e \mu \text{ ————— (2)}$$

で表される。すなわち、 σ_D は n と μ をかけ

あわせた値に比例する。Fig.2をみると、横軸の値が、小さいところ(室温に近いところ)での、③、④、⑧での活性化エネルギーは、 $0.3 - 0.4\text{eV}$ のほぼ一定の値を示している。この値はCdSの禁止帯幅の 2.5eV と比べて、一桁小さいが、半導体の真性領域によく似た形を示している^{3,4)}。この領域ではドナー準位から電子が励起され、 n が指数関数的に変化し、それが σ に大きく寄与しているものと思える⁵⁾。この範囲での伝導は熱電子放出が主であると思える。一方、①、②、⑤、⑥、⑦の低温部分($1000/T = 10$ より大)での寄与はトンネル効果が寄与しているといわれる⁶⁾。

著者は、東京理科大学の葛西先生、竹永先生に、本研究の全般に渡って永く、御指導、御助言をいただいております。深く感謝いたします。この稿を書くにあたり、多大な助言をいただいた長谷田泰一郎前教授および斎藤慎八郎助教授に、お礼を申し上げます。また熱処理では、東京タングステン(株)の平山氏に大変お世話になりました。感謝いたします。

文 献

- (1) L. Robinson and R. H. Bube:
J. Electrochem. Soc. 112(1965)1002
- (2) H. Shear, E. Hilton and R. H. Bube:
J. Electrochem. Soc. 112(1965)997
- (3) 犬石嘉雄, 浜川圭弘, 白藤純嗣:
半導体物性 1 (朝倉書店, 1977) p. 111
- (4) 青木昌治: 応用物性論 (朝倉書店, 1969) p. 183
- (5) 中丸久一他: 昭和63年春期応物予稿集, 30a-L-5
- (6) M. V. Garcia-Cunena and J. L. Morena:
J. Phys. D. 18(1985)2081