

GeS<sub>2</sub> 単結晶の電気的特性

佐治 学・久保裕史\*

電気工学科  
(1980年9月6日受理)Electrical Properties of GeS<sub>2</sub> Single Crystals.

Manabu SAJI and Hiroshi KUBO\*

Department of Electrical Engineering  
(Received September 6, 1980)

The electrical properties of  $\alpha$ -GeS<sub>2</sub> single crystals are experimentally investigated by the dc voltage-current characteristics (V-I curves), the temperature dependence of the electrical conductivity ( $\sigma$ -T curves), the thermally stimulated depolarization current (TSD current) and the spectra distribution of photo-current ( $I_p$ - $h\nu$  curves).

The temperature dependence of the optical band gap ( $E_{od}$ ) of GeS<sub>2</sub> crystals is expressed as  $E_{od}=3.78-1.05\times 10^{-3}T$  [eV]. The band gap of the electrical properties is 3.6 [eV].

The impurity levels of GeS<sub>2</sub> single crystals are measured 0.5 [eV] by TSD current and  $I_p$ - $h\nu$  curves, 0.8[eV] by TSD current,  $I_p$ - $h\nu$  curves and  $\sigma$ -T curves, and 1.1 [eV] by  $I_p$ - $h\nu$  curves.

The movable carriers of GeS<sub>2</sub> single crystals are positive holes shown p-type conduction, because the polarization effect of the photo-current. They are excited from band to band transition by photo-irradiation of short wave length light and from the impurity levels by photo-irradiation of long wave length light.

Photo-doping effects are first observed for crystalline state materials as Ag-GeS<sub>2</sub> single crystal system.

## 1. まえがき

光電変換素子や画像記憶素子をはじめ新しい有用な機能素子用材料として注目を集めている材料の一つであるカルコゲナイド化合物半導体の多くはその有用性にもかかわらず、有毒元素をその成分に含んでいるため実用化には数多くの障害をうけると考えられる。

本研究は有毒元素を含まずにしかも光学的にも興味を持たれているGe-S系半導体の研究の一分野としてGeS<sub>2</sub>単結晶の電気的特性を解明しようと試みた実験結果の一部である。

Ge-S系半導体はGeS<sub>x</sub>において $x=1$ のGeSと $x=2$ のGeS<sub>2</sub>の2つの成分においては結晶性を有し、 $1.2\leq$

$x\leq 1.5$ ,  $2\leq x\leq 9$ の2つの範囲では均質なガラス状物質がえられることが知られている。<sup>1)</sup>

従来の研究の多くは非晶質状態のGeS<sub>x</sub>に集中しており、結晶のGeS<sub>2</sub>に関しての研究は少なく、しかもそのほとんどが結晶解析に関してであった。<sup>2-7)</sup>

本論文の試料のGeS<sub>2</sub>単結晶は気相成長法で作ったもので単斜晶系に属す $\alpha$ -GeS<sub>2</sub>であり、外見上の特長としては無色透明で層状構造を有し、(001)面で容易に劈開し、柔かく機械的応力で容易に塑性変形をする。単結晶GeS<sub>2</sub>は非晶質GeS<sub>2</sub>とかなり異なった性質を有しており、バンドギャップは3.4 eVと大きく、極めて高い抵抗率(室温で $\rho\sim 10^{15}\Omega\text{-cm}$ 以上)を示すこと、P型伝導を示し、複数のトラップ準位を有していることを初めて見出した。

\*現在フジフィルム勤務

非晶質 GeS<sub>2</sub> で見出されている光黒化効果, 光ドープ効果に対しても同様の現象が GeS<sub>2</sub> 結晶においても生じるかを調べてみた。光黒化効果に関しては検出されなかったが光ドープ現象は Ag に関しては生ずることを見出した。

## 2. GeS<sub>2</sub> 単結晶の構造と作製

### 2.1) GeS<sub>2</sub> 単結晶の構造

Ge-S 相図は Liu 氏によって与えられており, (Fig. 1)<sup>8)</sup> Ge の硫化物結晶には GeS と GeS<sub>2</sub> の2種類の結晶状態が存在することが知られている。GeS<sub>2</sub> に関しては, 単斜晶系の  $\alpha$ -GeS<sub>2</sub> (低圧・高温型), 斜方晶系の  $\beta$ -GeS<sub>2</sub>

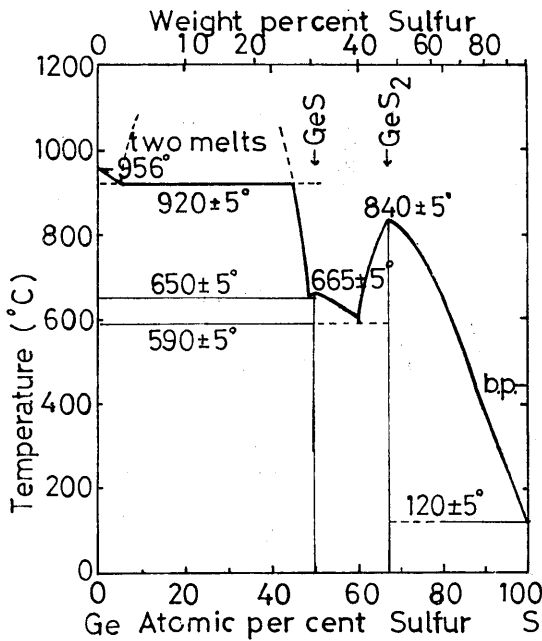


Fig. 1. phase diagram of Ge-S system.<sup>8)</sup>

(低圧・低温型), 正方晶系の GeS<sub>2</sub> II (高圧・高温型) の3つの晶系のものが報告されている。それぞれの構造に関する定数を Table 1 にまとめて示す。

GeS<sub>2</sub> 結晶に関する最初の報告は 1930 年の Pugh 氏<sup>2)</sup> によるものであるが, 結晶成長の比較的容易な低圧・低温型 (後に  $\beta$ -GeS<sub>2</sub> と呼ばれ針状結晶を示す) のものが主流で, 1936年に Zachariasen 氏<sup>3)</sup> によって格子定数, 空間群等が測定され, 斜方晶系であることが示され, 1963年に Ch'ün-Hua 氏らの論文<sup>4)</sup> で CdI<sub>2</sub> 構造であることが報告された。

高温・高圧型の GeS<sub>2</sub> は 1963年に Prewitt 氏と Young 氏<sup>5)</sup> によって低圧型と区別するために GeS<sub>2</sub> II と表わされ, 正方晶系に属していることが示された。

低圧型 GeS<sub>2</sub> 単結晶に高温型と低温型の2種類が存在することを明らかにしたのは, 1970年の Viaence 氏と Moh 氏の論文<sup>5)</sup> であり, 高温型の  $\alpha$ -GeS<sub>2</sub> は針状結晶を示す低温型の  $\beta$ -GeS<sub>2</sub> とは異なり層状結晶を示すことを明らかにした。 $\alpha$ -GeS<sub>2</sub> の格子定数, 空間群, 基本格子等の解析を行ったのは Rubenstein 氏と Roland 氏の論文<sup>6)</sup> (1971年) であり, この論文では“相当にゆがんだ CdI<sub>2</sub> 構造であろうと述べているが, 1975年の Dittmar 氏と Schäfer 氏<sup>7)</sup> の精密な X線構造解析の結果によると大きく修正されて, GeS<sub>4</sub> 四面体が2重の鎖状につらなって (001) 面の各層を形成していることが明らかとなり, この様な特殊な構造をなしていることより  $\alpha$ -GeS<sub>2</sub> 結晶が層状構造を有し著しい塑性変形性を示すことの説明をあたえている。

$\alpha$ -GeS<sub>2</sub> 単結晶の晶癖面は C 軸に垂直な {001} 面で劈開面となり, 通常最大の面となる。そして, {021} 面が側面となり, リボン状の先端は (340) 面と (3 $\bar{2}$ 0) 面とからなることが Dittmar 氏らによって示されているが, {001} 面と {021} 面に関しては再現性が高いが, 先端面に関しては十分な再現性を我々はえていない。

	GeS <sub>2</sub> I		GeS <sub>2</sub> II
	$\alpha$ -GeS <sub>2</sub>	$\beta$ -GeS <sub>2</sub>	
Modification	high temperature (low pressure)	low temperature (low pressure)	high temperature high pressure
Crystalline system	monoclinic a = 6.720 Å, b = 16.101 Å c = 11.436 Å, $\beta$ = 90.88	orthorhombic a = 11.66 Å, b = 22.34 Å c = 6.86 Å	tetragonal a = 5.480 Å, c = 9.143 Å
Space group	P2 <sub>1</sub> /C	Fdd	I4 <sub>2</sub> d
Density D <sub>calc.</sub> (g/cm <sup>3</sup> ) D <sub>meas.</sub>	2.935 2.89	3.05 3.01	3.30
Fundamental structure	(GeS <sub>2</sub> ) <sup>4</sup> -tetrahedra	(GeS <sub>2</sub> ) <sup>4</sup> -tetrahedra	(GeS <sub>2</sub> ) <sup>4</sup> -tetrahedra
Ge-S interatomic distance	2.215 Å	2.19 Å	2.212 Å
Characteristics and structure	layer structure "Zweier-einfach" chains of GeS <sub>4</sub> -tetrahedra running parallel to a-axis	needle shaped CdI <sub>2</sub> -like structure	similar to the tetragonal BPO <sub>4</sub> structure
Reference	5, 6, 7)	2, 3, 4)	9)

Table 1. The crystallographical classification of GeS<sub>2</sub>.

## 2.2) GeS<sub>2</sub> 単結晶の作製

$\alpha$ -GeS<sub>2</sub> 単結晶の製法は Rubenstein 氏と Roband 氏 (1971年)<sup>6)</sup> によって確立され気相輸送成長法と熔融状態からの徐冷法の2種の方法が可能であるが、気相輸送成長法によって作られた結晶の方が結晶性もよく、双晶のない薄片状試料をえるにも好都合であるので、本研究では気相輸送成長法を用いて  $\alpha$ -GeS<sub>2</sub> 単結晶をえた。

GeS<sub>2</sub> 単結晶は高純度の原料元素の Ge (99.999%) 及び S (99.999%) を用いて次の様な手順で合成、結晶化を行わせた。

化学エッチング及び真空中で熱エッチングを行った Ge を 0.1 モルと真空アンプル中に封入された S を 0.2 モルとを手早く秤量し (S を数 10mg 程度過剰にした方がえられる結晶がよかった。), 十分洗浄乾燥済の透明石英管 (内径 13mmφ) 中に入れ、10<sup>-6</sup>Torr 台で真空封入を行った。この時気相成長の際の移動空間及び結晶化の空間を作るために石英アンプルは約 20cm の長さとした。

封入した石英アンプルは電気炉中に挿入し、一端を 1000°C に他端を 450°C にして Ge+S→GeS<sub>2</sub> の合成反応を行わせた。(アンプル全体を急激に昇温すると S の蒸気圧でアンプルが爆発する危険があるので細心の注意が必要である。) 未反応の S (アンプルの低温端に赤橙色の滴状で存在する) がほとんど無くなったなら、アンプルを炉心の均一高温領域 (1000°C) まで徐々に挿入する。約 20 時間熔融状態に保って十分均一化を行った後、炉の温度を下げて、アンプルの高温部は 780°C、低温部は 650°C となるように炉の温度、アンプルの位置を調節する。この状態で数日間保持すると高温側で蒸発した GeS<sub>2</sub> が低温側 (約 700°C) に折出して GeS<sub>2</sub> 単結晶に気相成長する。

電気炉から取り出したアンプル内部には  $\alpha$ -GeS<sub>2</sub> 単結晶の他に低温端には黄色の S が微量と高温端に黒味をおびた Ge-rich の残留物が高温部には GeS<sub>2</sub> の多結晶塊が存在する。

えられた結晶は無色透明なりボン状単結晶 (厚さ: 数 10~数 100 $\mu$ m, 長さ: 1~10mm 巾: 0.5~3mm) である。この結晶は機械的応力に対し塑性的に曲がり、軟かくて傷つき易い。顕微鏡観察で層状構造をしており、容易に劈開しうること、劈開面に垂直な断面は等脚台形又は扁平な六角形をしていることがわかる。 $\alpha$ -GeS<sub>2</sub> 単結晶の劈開面に垂直方向の透過 X 線写真は  $\alpha$ -GeS<sub>2</sub> 単結晶の (001) 面特有のラウエ斑点を示した。

## 3. 実験方法及解析法

### 3.1) 光吸収特性の測定法と解析

光吸収特性の測定は日本分光 KK の SS-50 分光器を用いて重水素放電管又はタングステン電球の光を分光し、検出系は浜松テレビの R106 UH 光電子増倍管とロック・イン増巾器 (NF 回路ブロック KK の LI-571) とで構成し、X-t レコーダーに自記記録させた。試料は (001) 劈開面に光を入射させる様にし、試料の厚さは 30 $\mu$ m, 50 $\mu$ m, 450 $\mu$ m の3種類のものを用意した。試料はヒーター付きのクライオスタットの試料室にマウントし、石英の窓を通して光を入射させた。試料の温度の制御は液体窒素と大倉電気 KK 製の EC-61A 精密温度調整器で制御されたヒーターとによって一定温度になるようにした。

吸収係数  $\alpha$ , 反射率  $R$ , 透過率  $T$ , 試料の厚み  $d$  との間には多重反射の影響を加味した場合には近似的に次の関係式がえられる。

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \text{ 又は } (T_1/T_2) = e^{-\alpha(d_1-d_2)} \quad (1)$$

ここで、 $T_1, T_2$  は試料の厚みが  $d_1, d_2$  のときの透過率を意味する。

(1)式を用いて、光子エネルギーに対する吸収係数の変化を調べることができ、

$$\alpha = -2.303 / (d_2 - d_1) \cdot \log_{10} (T_2 / T_1) \quad (2)$$

と示される。

結晶性半導体に対しては、直接遷移型の光吸収の理論では、吸収係数の光子エネルギー依存性は

$$h\nu\alpha^2 \propto (h\nu - E_{0d}) \quad (3)$$

の様に表示される。ここで、 $h\nu$  は光子エネルギー、 $E_{0d}$  は光学的直接遷移のエネルギー・ギャップである。

又、間接遷移型の光吸収理論によれば  $\alpha$  と  $h\nu$  の関係は  $h\nu\alpha^{1/2} \propto (h\nu - E_{0i})$  (4) と表わされる。ここで  $E_{0i}$  は間接遷移型の光学的エネルギー・ギャップである。

式(3)又は式(4)の関係より、遷移の様式を調べることができ、エネルギーギャップの温度依存性に関する知見もえることが出来る。

### 3.2) GeS<sub>2</sub> の電流電圧特性及び電気伝導度の温度依存性の測定とその解析

GeS<sub>2</sub> 単結晶の電気的特性を測定するためには良好なオーム性接触をえなければならない。この目的のために Au Al, Ag, Cu, In など数種類の金属を用いて電極の安定性、オーム性等に関しての測定を行いもっとも安定性のよい Au を電極材料とした。又 GeS<sub>2</sub> は極めて高抵抗であるので漏れ電流に関して十分配慮をする必要があるので、Au 電極はガードリングを付けたサンドウィッチ状にした。

測定系としては、電源はジョン・フルーケ製のモデル 412B (0~±2111V, 変動率 500 $\mu$ V 以下), 印加電圧は

低電圧領域では東亜電液製  $\mu\text{A}-\mu\text{V}$  計 (モデル PM-18C, 30 $\mu\text{V}$ ~100V フルスケール) を高電圧領域では電源の設定値を直読した。電流はタケダ理研製の振動容量型エレクトロメーター (モデル TR-84 型) を用いた。電圧は階段状に変化するので各測定点で5-30分安定化させてから測定した。

電流-電圧特性はトラップを含む空間電荷制限電流の特性を示すことより、低電界領域では熱励起キャリアによるオーム性電流によつ支配されており、高電界領域では空間電荷制限電流 (SCL 電流と以下は略す) が支配する。

SCL 電流の電圧と電流の関係は金属と GeS<sub>2</sub> の境界の陰極近傍で  $E(x=0)=0$ ,  $V(x=0)=0$  となる境界条件を用いて、ポアソンの式及び電流の式より求める。両式は、

$$-d^2V(x)/dx^2 = \frac{dE(x)}{dx} = -en/\epsilon \quad (5)$$

$$J(x) = ne\theta\mu E(x) \quad (6)$$

となる。ここで  $V(x)$  は電圧,  $E(x)$  は電界,  $x$  は試料内の電界方向の位置,  $e$  は電気素量,  $n$  は注入されたキャリアの密度,  $\epsilon$  は誘電率,  $J$  は電流,  $\theta$  は注入されたキャリアと自由キャリア ( $n_1$ ) との比 (トラップされたキャリアを  $N_t$  とすると  $n=N_t+n_1$ ,  $\theta = \frac{n_1}{n} = 1/(1+N_t/n_1)$ ) と示される。)  $\mu$  はキャリアの移動度である。

式(5)と式(6)より  $n$  を消去して2回積分すると次式をうる。

$$J = (9/8) \epsilon\mu\theta (V^2/d^3) = \left(\frac{9}{8}\right) \epsilon\mu \frac{V^2}{d^3} \frac{1}{1+N_t/n_1} \\ \div \frac{9}{8} \epsilon\mu \frac{n_1}{N_t} \left(\frac{V^2}{d^3}\right) \quad (7)$$

ここで  $d$  は試料の厚さ, 一般に  $n_1 \ll N_t\epsilon$  とかけ,  $n_1$  がトラップ単位の密度に等しくなると  $\theta \Rightarrow 1/2$  となって電流は急増してトラップのない場合の SCL 電流に近づく。

電気伝導度の温度依存性の試料は電圧-電流特性の試料と同様に Au 電極をサンドウィッチ状に付けたものを用いた。この試料をセラミック・ヒータ上にマウントし, 真空容器にセットした。印加電圧は 100V 又は 10V 一定とし, 電流は振動容量型エレクトロメータ (TR84 型) を通して2ペン X-tレコーダ (横河電機製 M-3047) に自記記録させた。温度は A-Cサーモカップルをリニアライザーを通して X-tレコーダの他のペンで記録させた。温度をリニアに昇温させるために大倉電機製の精密温度制御装置 (EC61A) 及び千野製作所製熱電温度変換器 (MT-1030ALC) を用いた。

温度と伝導度の間には次式の関係が成立する。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(E_a/kT) \quad (8)$$

ここで  $\sigma$  のは電気伝導度,  $\sigma_0$  のは伝導度の次元を持つ定数  $E_a$  は活性化エネルギー,  $k$  はボルツマン定数,  $T$

は絶対温度である。

低温における  $E_a$  は不純物準位に関連したものであり, 高温領域における  $E_a$  はバンドギャップ  $E_g$  に関係したもので  $E_g = 2E_a$  となる。

### 3.3) 熱刺激分極電流の測定と解析

熱刺激分極電流 (TSD 電流と以下では書く) の原理は, 試料に荷電子を注入しトラップ準位を満した状態を凍結させて内部分極をまず作り, 昇温と共にトラップ準位に捕獲されていた荷電子が解放されて熱平衡状態に移行するとき, 外部短絡回路に生じる電流を測定することである。

トラップ準位に関する情報は TSD 電流の温度依存性より解析できる。即ち, TSD電流の解析は内部分極電界が変形する高温領域までの範囲では TS 電流 (熱刺激電流) と同じ解析理論が用いられるので以下に TS 電流の理論の概要をかく。

単純化したモデルとして単一トラップのみが存在する場合についての TS 電流の基本方程式は次の様になる。

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{p}{\tau} - \frac{dp_t}{dt} \quad (9)$$

$$\frac{dp_t}{dt} = -p_t\nu \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) + p(P_t - p_t)\nu S_t \quad (10)$$

ここで,  $p$ : 価電子帯の自由正孔密度 [ $\text{m}^{-3}$ ],  $p_t$ : トラップに捕獲された正孔の密度 [ $\text{m}^{-3}$ ],  $P_t$ : トラップ密度 [ $\text{m}^{-3}$ ],  $\tau$ : 自由正孔の再結合寿命 [sec],  $\nu$ : 離脱周波数因子 [ $\text{sec}^{-1}$ ],  $t$ : 時間 [sec],  $E_t$ : トラップ単位のエネルギーの深さ [eV],  $k$ : ボルツマン定数,  $T$ : 試料の温度 [K],  $\nu$ : 自由正孔の平均熱速度 [m/sec],  $S_t$ : トラップの捕獲断面積 [ $\text{m}^2$ ]。 (ここでは  $p$  形の正孔トラップについて書いたが, 電子トラップについても同様の解析が行える。又単一トラップが多重トラップになると式(9)の  $dp_t/dt \Rightarrow \sum_i dp_{t,i}/dt$  とかけばよく  $E_{t,i}$  と  $E_{t,i+1}$  との間に十分差があれば各トラップは分離されて単一トラップの解析と同様になる。)

再トラップの寄与が無視出来るならば式(10)は

$$dp_t/dt = -p_t\nu \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (10')$$

となり, 積分して

$$p_t = p_{t0} \exp\left[-\int_0^t \nu \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) dt\right] \quad (11)$$

となる。再結合寿命  $\tau$  が十分小さく定数に近いと考えられる場合 ( $dp/dt \ll dp_t/dt$ ) を仮定すると, 式(9)は次の様に書換えられる。

$$p = -\tau \frac{dp_t}{dt} \\ = p_{t0}\nu\tau \exp\left[-\frac{E_t}{kT} - \int_0^t \nu \exp(-E_t/kT) dt\right] \quad (12)$$

TS 電流  $I$  は  $p$  に比例することより  $I$  は式(12)と同じ形の

式となる。

次に時間  $t$  と温度  $T$  との間には  $T=T_0+\beta t$  の関係があることより、 $dt=\beta^{-1}dT$  となって

$$I=I_0 \exp\left[-\frac{E_i}{kT}-\frac{1}{\beta}\int_{T_0}^T \nu \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) dT\right] \quad (13)$$

となる。ここで  $I$  を最大とする温度を  $T_m$  とすると  $dI/dT=0$  となる  $\nu$  を求めると

$$\nu=\frac{\beta E_i}{kT_m^2} \exp\left(\frac{E_i}{kT_m}\right) \quad (14)$$

$$\text{又は } \log \frac{kT_m^2}{\beta} \propto \frac{E_i}{kT_m} \quad (14')$$

となり  $\nu$  は一定であることより  $T_m^{-1}$  と  $\beta/T_m^2$  の関係をプロットすると (種々の  $\beta$  に関して) その勾配より  $E_i$  を求めることができる。又  $kT \ll E_i$  の領域では式(13)は

$$I=I_0 \exp[-E_i/kT] \quad (13)$$

とかけ、 $1/T$  と  $\log I$  との関係は直線となり、その勾配からも  $E_i$  が求められる。(イニシャルイズ法)

実験方法は電気伝導度の温度依存性を測定した測定系を用い、温度を時間とともに直線的に変化させるために千野製作所製光電式プログラム信号発生器 (モデルUH-1N) を付加した。

測定回路に電源を結び数10Vの充電電圧を印加した状態で  $T_0=625K$  に加熱した後、徐冷してトラップ単位に電荷を満し凍結させて内部分極を作る。電源を取り除き、試料を含む回路を短路し一定時間保持して電流を安定させる。再び加熱を行うとトラップ単位に捕獲されていた電荷が熱励起されて短絡電流として検出される。これが TSD 電流である。

### 3.4) 光電効果の測定法とその解析

試料にバイアス電圧を印加した状態で、単色光を照射するとその単色光のエネルギーに応じた準位からの荷電子の励起が生じ、外部回路に光電流が流れる。この光電流の起因となる機構としては、光エネルギーが  $GeS_2$  のバンド・ギャップより大きい場合は荷電子帯と伝導帯間のバンド間遷移であり、バンド・ギャップ以下のエネルギーの光 (長波長光) では不純物準位からの励起又は電極からの光電子放射による荷電子の注入が考えられる。

バンド・ギャップのエネルギー以上の光で励起を行わせると励起される領域は試料の光照射面の極く近傍に限られ、可動荷電子の分布に片寄りが生じ、バイアス電圧の極性によって可動荷電子が電子か正孔かの区別をすることが出来る。同様に電極からの荷電子の注入機構の場合も荷電子の分布に片寄りが生じ、可動荷電子の種類が区別が可能である。しかし不純物準位からの励起の場合は励起光が試料全体で一様に吸収されるためバイアス電圧の極性効果は生じない。特定のエネルギーに不純物準

位が集中しているとそのエネルギーの所で光電流は極大を示す。

測定系として単色光源はタングステン・ランプ又は水素放電管と日本分光の SS-50 分光器を用い、直流電源とタケダ理研製の振動容量型エレクトロメーターを用いて電流を検出した。 $GeS_2$  単結晶は抵抗が高いために雑音をひろいやすく、応答時間が長いので静電シールド、電磁シールドに十分注意をはらい安定化させなければならない。

### 3.5) $GeS_2$ への金属の光ドーピングの測定

アモルファス材料には光黒化現象と共に光ドーピング現象が知られており、その機構解明及びその応用にも大変興味を持たれている。ここでは  $GeS_2$  蒸着膜及び  $GeS_2$  単結晶に対して Ag の光ドーピングを試みた。 $GeS_2$  試料の上に数 100Å の Ag 膜を蒸着し、光を試料の Ag 膜面から照射して Ag 膜の抵抗の変化 (Ag が  $GeS_2$  内にドーピングされて Ag 膜の膜厚の減少と Ag 膜自体の比抵抗の増加) を測定して光ドーピング効果を調べた。

## 4. 実験結果

### 4.1) 光吸収特性の結果と光学的バンド・ギャップ

Fig. 2 に光子エネルギー ( $h\nu$ ) と吸収係数 ( $\alpha$ ) との

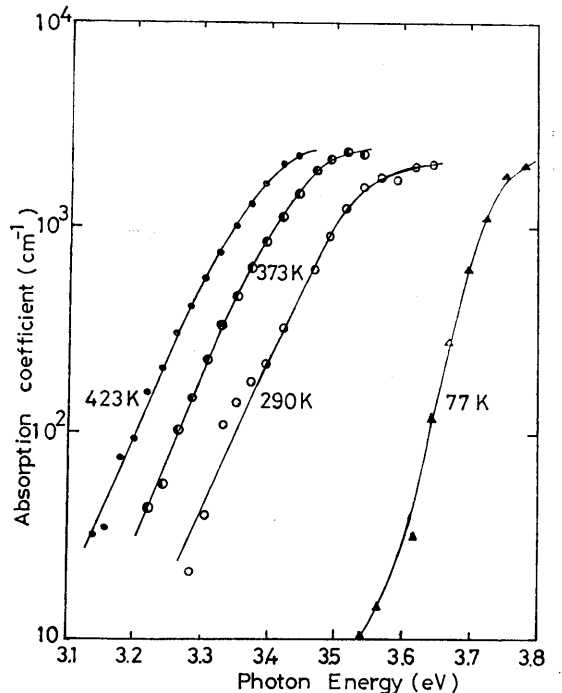


Fig. 2. Absorption spectra of  $GeS_2$  single crystals at 77K, 290K, 373K and 423K.

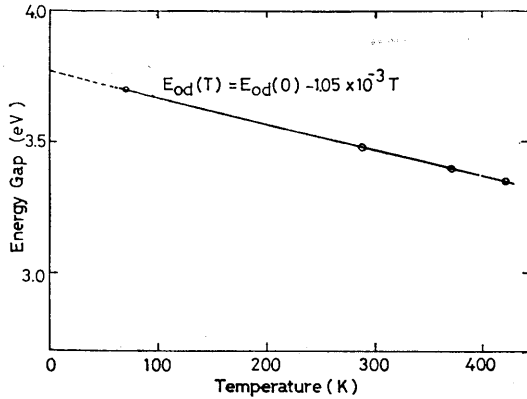


Fig. 3. The temperature dependence of the optical band gap.

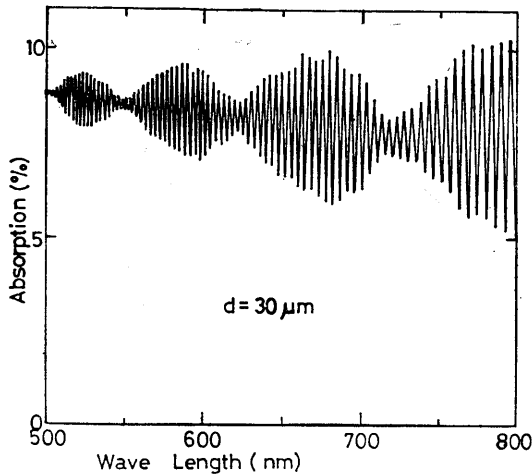


Fig. 4. Interference oscillation spectra of the thin GeS<sub>2</sub> single crystal.

各温度での測定結果を示す。各温度での高い吸収係数領域で式(3)に示した解析を行いそれぞれの  $E_{od}$  を求めた。これを Fig. 3 に示す。禁制帯幅に対する温度の影響は  $E_{od}(T) = E_{od}(0) + \beta T$  と示され、Fig. 3 より求めると  $\beta = -1.05 \times 10^{-3}$  eV/deg. となり、 $E_{od}(0) = 3.78$  eV となる。

試料の厚みが  $30 \mu\text{m}$  の場合には透過光に顕著な干渉効果が生じた (Fig. 4)。ここで相隣る干渉波の波長を  $\lambda_1, \lambda_2$  とすると  $2nd = (\lambda_2^{-1} - \lambda_1^{-1})^{-1}$  という関係が屈折率  $n$ 、試料の厚み  $d$  との間で成立し、 $n$  を求めることができる。波長が  $5000 \text{ \AA}$  から  $7000 \text{ \AA}$  の領域で  $n = 1.8$  となった。(室温での  $E_{od} = 3.45$  eV で吸収はほぼ  $4000 \text{ \AA}$  までで生じ、 $5000 \sim 7000 \text{ \AA}$  の領域では透明である。)

#### 4.2) 空間電荷制限電流と電気的バンド・ギャップ

GeS<sub>2</sub> 単結晶の電圧電流特性を Fig. 5 に示す。(a) は試料厚さ  $d = 60 \mu\text{m}$ 、(b) は  $d = 150 \mu\text{m}$  のものであり、低

電界領域ではオーム性電流が支配的であり、高電界領域では SCL 電流が支配的であることを明確に示している。オーム性電流と SCL 電流の遷移点の電圧  $V_T$ 、電流  $J_T$  の  $d$  依存性は  $V_T \propto d^2$ 、 $J_T \propto d$  となることは式(7)より導ける。

Fig. 5 より  $V_{Ta} = 73 \text{ V}$ 、 $V_{Tb} = 470 \text{ V}$ 、 $J_{Ta} = 5.7 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 、 $J_{Tb} = 1.4 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 、 $(V_{Tb}/V_{Ta})^{1/2} = 2.54$ 、 $J_{Tb}/J_{Ta} = 2.46$  であり、試料の厚みの比 2.5 と測定誤差の範囲でよく一致している。

しかし、式(7)で  $\theta \Rightarrow 1$  となる注入領域までは絶縁破壊の問題で測定できなかった。又極く低い印加電圧 (1V 以下) では雑音のためオーム性の確認はできなかった。

電気伝導度の温度依存性のグラフを Fig. 6 に示す。

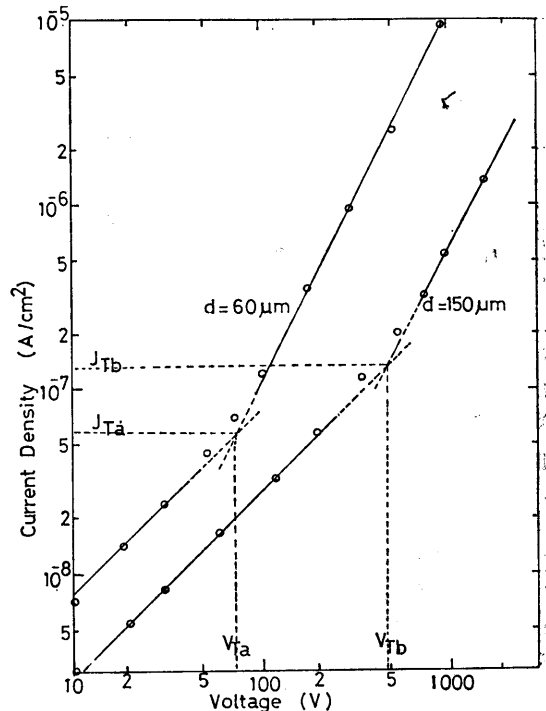


Fig. 5. The voltage-current characteristics of GeS<sub>2</sub> single crystals at room temperature. Below the  $V_T$ , they show the the ohmic conduction, and over the  $V_T$ , they show the space charge limited current.

GeS<sub>2</sub> の比抵抗はかなり高いという報告<sup>6)</sup>はあるが具体的な測定値はこれまで報告されていない。ここでは、室温で  $\sigma \cong (1 \sim 2) \times 10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  とえた。しかし、 $\sigma-T$  特性から検討するとこの温度領域では真性伝導領域ではなく不純物伝導領域であることを示しており、試料作製時の原料の純度、作製条件等によって試料間で大きく変化する。現在は未だ真性伝導としての室温での伝導度

は測定していない。Fig. 6 に示した真性伝導領域は 400K 以上の高温域においてであり。その活性化エネルギー  $E_a$  は  $E_a = 1.8 \pm 0.02 \text{ eV}$  であり、電気伝導度から求めたバンド・エネルギー  $E_g(0)$  は  $E_g(0) = 3.6 \text{ eV}$  となる。不純物伝導領域の活性化エネルギー  $E_{ai}$  は  $E_{ai} = 0.42 \text{ eV}$  と求められたがさらに深い不純物準位に依存した成分が含まれていることを示唆している。

4.3) 熱刺激分極電流によるトラップ準位の測定

Fig. 7 に充電電圧  $V_c = 20 \text{ V}$ 、充電時間  $t_c = 5 \text{ 分}$ 、充電時の高温  $T_c = 623 \text{ K}$  で昇温速度  $\beta = 9 \text{ deg/min}$  と  $4.5 \text{ deg/min}$  の場合の熱刺激分極電流のデータを一例として示す。低い温度領域で明らかにピークを示すのでこれ

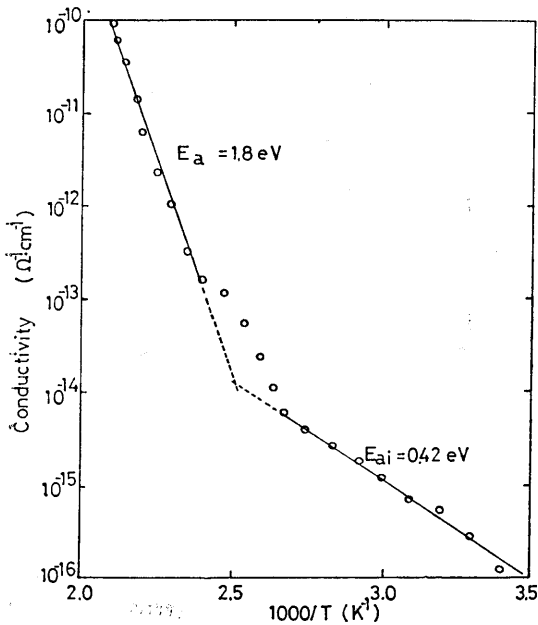


Fig. 6. Temperature dependence of electrical conductivity.  $E_a$  is the activation energy of band to band transition and  $E_{ai}$  is the activation energy of the impurity level.  $E_g = 2E_a = 3.6 \text{ [eV]}$  and  $E_i = 2E_{ai} = 0.84 \text{ [eV]}$ .

を分離するために、昇温→冷却→昇温というプロセスでサーマル・クリーニングを行った。サーマル・クリーニングで分離された電流-温度特性のグラフから電流のピークをあたえる温度を求め、式(4)より活性化エネルギー  $E_a$  を求めた。試料 A では  $\beta = 9$  で  $T_m = 395 \text{ K}$ 、 $\beta = 4.5$  で  $T_m = 380 \text{ K}$  で  $E_a = 0.5 \text{ eV}$ 、試料 B では  $\beta = 9$  で  $T_m = 465 \text{ K}$ 、 $\beta = 4.5$  で  $T_m = 443 \text{ K}$ 、 $\beta = 1.5$  で  $T_m = 403 \text{ K}$  となり  $E_a = 0.51 \text{ eV}$  であった。(Fig. 8)

又、高い温度領域での電流-温度特性はイニシャライズ法(アレニウス・プロット)によって活性化エネルギー  $E_a$  を求めた。試料 A (Fig. 7 に示した) では  $\beta = 9$  で  $E_a = 0.73 \text{ eV}$ 、 $\beta = 4.5$  で  $E_a = 0.71 \text{ eV}$  と求められ試料 B では  $\beta = 9$  で  $E_a = 0.75 \text{ eV}$ 、 $\beta = 1.5$  で  $E_a = 0.77 \text{ eV}$ 、 $\beta = 0.75$  で  $E_a = 0.79 \text{ eV}$  と求められた。

これらの実験結果より、ここで用いた  $\text{GeS}_2$  単結晶には  $E_a = 0.5 \text{ eV}$  と  $E_{ai} = 0.7 \sim 0.8 \text{ eV}$  との 2 つのトラップ準位が存在することを認めた。

4.4) 光電効果の光エネルギー依存性

$\text{GeS}_2$  単結晶の一つの面にメッシュ状に Au 電極を、他の面にはガードリングをつけた Au 電極を蒸着した試料に直流バイアスを印加し、 $7000 \text{ \AA}$  から  $3300 \text{ \AA}$  の単色

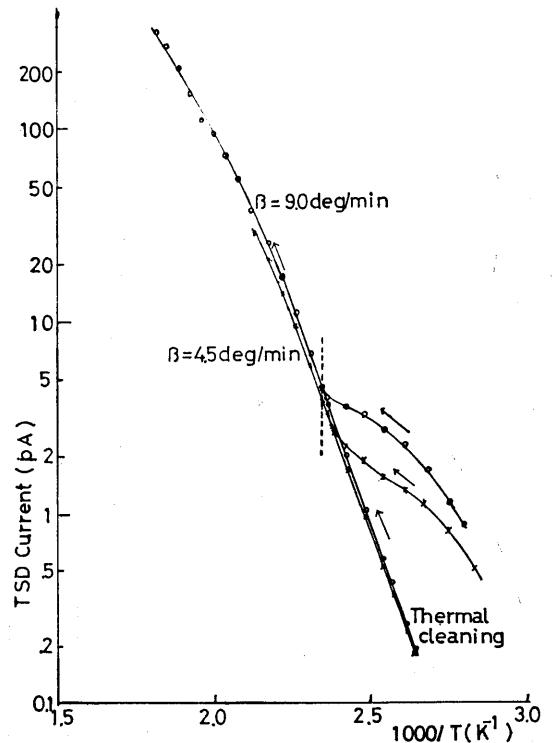


Fig. 7. Relation of Exponential rise of the thermally stimulated depolarization current against  $1/T$  and thermal cleaning characteristics of TSD current for peak separation.

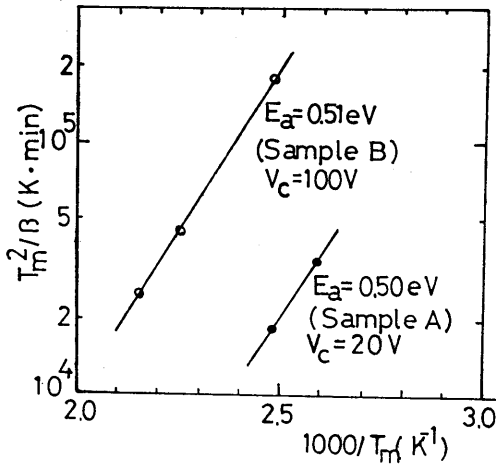


Fig. 8. Relation curves of the equation (14'). Their slope expresses energy of the trap level.

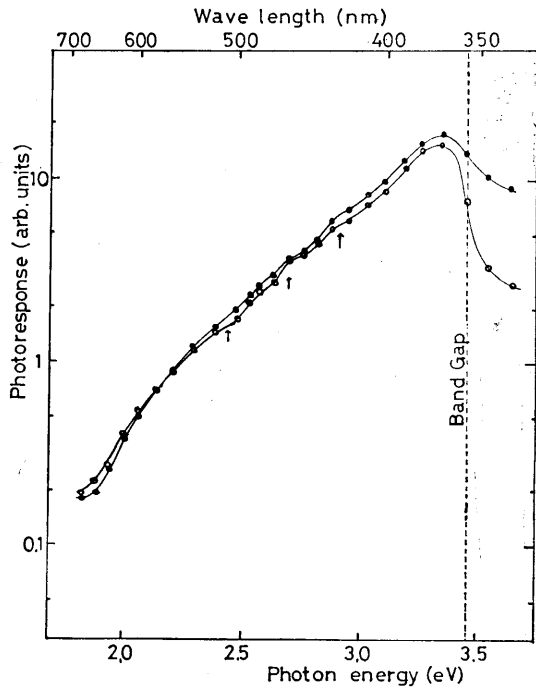


Fig. 9. The spectra distribution of photo-current at room temperature in GeS<sub>2</sub> single crystal. "\*" marks show photo-current of positive potential on the irradiation surface. "o" marks show I<sub>p</sub> of negative potential. "↑" marks indicate irregular point of photo-response excited from impurity levels of 0.5eV, 0.8eV and 1.1eV.

光を照射したときの光電流の分光特性を Fig. 9 に示す。GeS<sub>2</sub> のバンド・ギャップより小さいエネルギーの光 (3600Å よりも長い波長の光) に対しては光照射面のバ

イアス電位を正負いずれにしたときも差は生じず、波長の増加とともに減少しており、2.4eV, 2.7eV, 2.9eV にわずかな肩が認められる。3600Å より短い波長領域では光照射面のバイアス電位が正の場合と負の場合とでは光電流に大きな差が生じる。これは光照射面近傍で生成した電子・正孔対の内の正孔の方が GeS<sub>2</sub> 中では可動荷電子であることを示している。より短波長光で光電流が減少するのは表面再結合の影響が顕著になるためである。

4.5) GeS<sub>2</sub> 単結晶への Ag の光ドーピング

GeS<sub>2</sub> 蒸着膜に対して Ag の光ドーピング現象を白色光 (X<sub>1</sub> ランプ光の赤外光をカットしたもの)、紫外光 (X<sub>2</sub> ランプ光を UV-D25 フィルターと硫酸銅水溶液フィルターを通したもの)、青色光 (4600Å 以下の光をカット)、赤色光 (6500Å 以下の光をカット) の4種類の

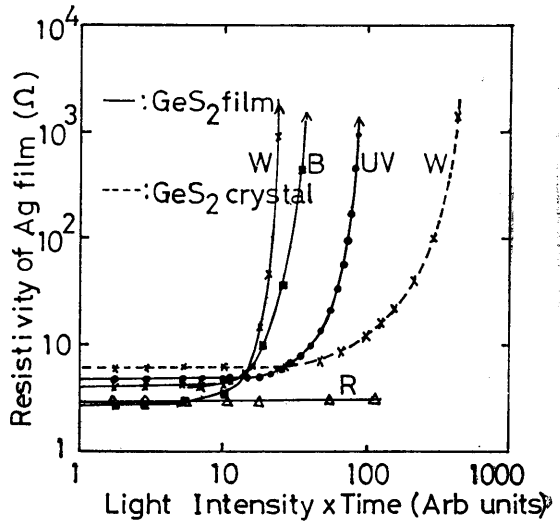


Fig. 10. Photo-doping phenomena of GeS<sub>2</sub> thin films and GeS<sub>2</sub> single crystal. Irradiation light is white light (W), blue light (B), ultraviolet light (UV) and red light (R).

光を照射して調べたものを Fig. 10 に示す。Ag 膜の抵抗の増加が白色光、紫外光、青色光においては観測され、光ドーピングが生じていることを示した。赤色光では光ドーピングが生じていないことより、熱線による熱ドーピングはこの光強度では生じない。又紫外光によるよりも青色光による方がドーピング速度が数倍も大きいことより、光ドーピング現象は GeS<sub>2</sub> 内での電子-正孔対の生成に大きく支配されていることを示唆した。(この GeS<sub>2</sub> 膜の光吸収端は 2.7eV である。)

GeS<sub>2</sub> 単結晶への Ag の光ドーピング現象の測定結果



も Fig. 10 に示す。赤外光カットの白色光に対して Ag 膜の抵抗増加は  $\text{GeS}_2$  膜の場合よりも数10倍の光強度が必要であり、かなりドーピング速度は小さくなるが明確に光ドーピング現象が認められた。

$\text{GeS}_2$  結晶はアルカリには可溶であり、塩酸ではほとんど不溶であるが、Ag をドーピングした  $\text{GeS}_2$  層は塩酸に可溶となる。

Fig. 10 の Ag 膜の抵抗変化より求めた Ag のドーピング量は時間の平方根 ( $t^{1/2}$ ) に比例することより光ドーピング現象の律速条件は Ag の  $\text{GeS}_2$  内での拡散であるといえ、Ag と  $\text{GeS}_2$  との界面には光ドーピングを律速するような障壁は存在しないことを示唆している。

## 5. むすび

$\text{GeS}_2$  単結晶に関しては X 線解析による結晶構造は知られていたが、光吸収端や電気的性質は知られていなかった。本研究ではこれら光学的電気的特性を調べると共に非晶質  $\text{GeS}_2$  で観測されている光黒化現象や光ドーピング現象が  $\text{GeS}_2$  単結晶でも観測されるかどうかを調べた。その結果えられた重要な点を例挙すると、

イ)  $\text{GeS}_2$  単結晶の光吸収端は  $\text{GeS}_2$  膜と異なり短波長側にある。光吸収から求めたバンド・ギャップ  $E_{od}$  は  $E_{od}(T) = 3.78 - 1.05 \times 10^{-3} T$  [eV] となり、電気伝導度の温度依存性より求めた 3.6[eV] より若干大きい。又屈折率  $n$  は  $n = 1.8$  と求められた。

ロ) 不純物準位は  $E_i = 0.5$  [eV], 0.8 [eV], 1.1 [eV] の

3つの準位が見出されたがその成因は調べえなかった。

ハ) 光電流の極性効果の測定より  $\text{GeS}_2$  単結晶は P 型伝導を示すこと求めた。

ニ) 光ドーピング効果は  $\text{GeS}_2$  膜と同様に  $\text{GeS}_2$  単結晶においても生ずることを示した。

終りに、この研究の実験を手助けしてくれた恒本隆司、稲垣昇、海老谷益志君 (卒研究生) に対して感謝をします。

## 参 考 文 献

- 1) Y. Kawamoto and S. Tsuchihashi: J. American Ceramic Society 52 (1969) 626 and 54 (1971) 131.
- 2) W. Pugh: J. Chem. Soc. (1930) 2369.
- 3) W.H. Zachariasen: J. Chem. Phys. 4 (1936) 618.
- 4) L. Ch'un-Hua et al: Dokl. Akad. Nauk SSSR 151 (1963) 1335.
- 5) W. Viaene and G.H. Moh: Neves J6. Miner. Mh. S (1970) 283.
- 6) M. Rubenstein and G. Roland: Acta Cryst. B27 (1971) 505.
- 7) G. Dittmar and H. Schäfer: Acta Cryst. B31 (1975) 2060.
- 8) C.H. Liu, A.S. Pashin and A.V. Novoseloua: Dokl. Akad. Nauk SSSR 151 (1963) 662.
- 9) C.T. Prewitt et al: Science 149 (1963) 535.