

Title	CdS中の複合中心に対するCuの寄与
Author(s)	北川, 通治
Citation	大阪大学, 1963, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28575
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【 1 】

氏名・(本籍)	北 川 通 治 きた がわ みち ほる
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 442 号
学位授与の日付	昭 和 38 年 9 月 20 日
学位授与の要件	理 学 研 究 科 物 理 実 験 学 専 攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	CdS 中の複合中心に対する Cu の寄与
	(主 査) (副 査)
論文審査委員	教 授 浅田常三郎 教 授 沢田 昌雄 教 授 齋藤 晴男

論 文 内 容 の 要 旨

高感度の光伝導体としてよく知られている CdS の結晶に不純物として Cu を添加すると Cu は格子位置の Cd と置換して acceptor として働らきその分光感度曲線は吸収端附近に存在する $515\text{m}\mu$ の固有の peak 以外にあらたに $700\sim 750\text{m}\mu$ 附近に大きな peak が現われる事が知られており、この peak が Cd イオンと置換した Cu からの電子の活性化過程に関係していることはほぼ確実視されている。

筆者は Eagle Picher 製の高純度の CdS 単結晶中へ熱拡散法により Cu を添加し色々な温度での熱処理及び処理温度からの急冷や除冷等の種々の操作を行なう事により、その分光感度曲線に非常に大きな変化の現われることを知り、多量の Cu を含む試料に特殊の処理を行なった時に限り従来報告されていなかった 1.0μ の光で最高感度を示すような試料が得られる事を発見した。

即ち、高純度の CdS 単結晶中に Cu を添加するために試料表面に $5\times 10^{-5}\text{ gr/cm}^2$ の Cu を真空蒸着し N_2 gas 雰囲気中 800°C に於いて約 1 時間の熱処理をほどこして拡散させ室温まで急冷する。この処理を行なった試料では $700\sim 750\text{m}\mu$ の光で光伝導度が最高感度を示し分光感度曲線に於いてこの位置に peak を作る。次に、この試料に $100\sim 140^\circ\text{C}$ の比較的低温での焼鈍処理を行なうと、この peak の大きさは減少し逆に 1.0μ 附近に新しい peak が現われる。続いてこの試料に $250\sim 300^\circ\text{C}$ で同様の焼鈍処理を行なうと 1.0μ の peak は減少を続け遂に消滅する。一方 $700\sim 750\text{ m}\mu$ の peak は一旦減少した後再度増加の傾向を示す。更に $350\sim 400^\circ\text{C}$ の温度範囲での熱処理により 800°C から急冷した時と同様の形に殆んど完全に回復する。

この分光感度曲線の変化は結晶中の Cd 或いは S の空格子点や置換型 Cu 及び格子間位置 Cu 等欠陥の相互の結合や解離によって起るものと思われる。そしてこの現象を説明するためには色々な model が考えられるが、その中で最も当を得た model がどれかを判断するために先づ $170\sim 270^\circ\text{K}$ の温度範囲で thermal quenching 効果の測定を行ない価電帯頂点から 0.23eV 上に新らしく増感中心の作るエネルギー準

位を発見した。これは Bube が optical quenching 効果の温度変化の説明のために予想した値とよく一致しており、Bube の説のように optical quenching 効果が Cd 空格子点の量に直接関係している事はほぼ確実視された。そこでこの optical quenching 効果の熱処理による変化と光伝導感度の波長依存性の変化の様子とをあわせて検討した結果、この2種の特性の測定結果は互いにその現象を説明しようとする欠陥modelに厳しい制約を与えあって、結局只一つのmodelだけが許される事となる。即ち700~750m μ のpeakはCdと置換したCuの存在によって現われ1.0 μ のpeakは置換型Cuと格子間位置のCuとのやや安定度の低い複合中心で、この複合中心は100~140°Cの温度領域に於いて格子間Cuの移動により置換型Cuと結合し形成されるが300°C以上の温度では熱的に解離が進み安定には存在し得ないという事が結論された。

論文の審査結果の要旨

硫化カドミウムは高感度の光伝導物質として知られ種々の方面に利用されているが、その光伝導性に著しい影響を与える捕獲中心の詳細については不明な点が少なくない。北川君の論文は純粋な硫化カドミウムに銅を不純物として添加し、その際生成される複合中心について論じたものである。

硫化カドミウムに銅を添加した場合に、これがカドミウムイオンと置換し700~750m μ に光伝導のピークが現われる事は以前より知られていたが、北川君はイーグルピッチャー製の高純度の単結晶に 10^{18} ~ 10^{19} 個/ccの濃度で銅原子を添加し800°Cから室温迄急冷し、ついで100~140°Cで熱処理を行なうと700~750m μ のピークが減少し新らしく1.0 μ のピークが現われる事を見出した。続いて250~300°Cで熱処理を行なえばこの1.0 μ のピークは減少し始め700~70m μ のピークは一旦減少した後増加の傾向を示す。更に350~400°Cで熱処理を行なえば1.0 μ のピークは完全に消滅して700~750m μ のピークが再度最大値をとり分光度曲線は800°Cから急冷した時と全く同形となる。この分光感度曲線の変化を北川君は結晶中のカドミウム或いは硫黄の空格子点や置換型の銅及び格子間位置の銅等の点欠陥相互の結合による複合中心の生成或いは解離によるものとして見事に説明したのであるが、そのために先ず170~270°Kの温度範囲でthermal quenching効果の測定を行ない価電子帯頂点より0.23eV上にある増感中心のエネルギー準位を発見した。これはBubeがoptical quenching効果の温度変化を説明するために予想した値とよく一致しておりBubeの説のようにこの現象がカドミウムの空格子点の濃度に直接関係している事はほぼ確実であると結論した。そこでこのoptical quenching効果の熱処理による変化と光伝導の波長依存性とをあわせて検討した結果この二種の特性の測定結果はたがいにその結果を説明しようとする欠陥模型に厳しい制限を与えあって結局只一つの欠陥模型のみが許されることとなる。即ち、700~750m μ の光伝導のピークはカドミウムと置換した銅の存在によって現われ1.0 μ のピークは置換型銅イオンと格子間型銅イオンとのやや安定度の低い複合中心で、この複合中心は100~140°Cの温度領域に於いて格子間位置の銅イオンの移動により置換型銅イオンと結合し形成されるが300°C以上の温度では熱的に解離が進み安定には存在し得ない、ということが結論された。

以上のように、この論文は硫化カドミウムの光伝導現象に新しい知見を加えたものであり理学博士の論文として十分の価値あるものと認める。