

## II—VI 化合物半導體素子の劣化現象

(The decay phenomenon of II—VI Compound semiconductors)

成 英 權\*  
(Young · Kwon Sung)

### [ABSTRACT]

CdS is possible to add excess donors and to compensate partially using other group metals as acceptors. The impurities can be incorporated either during crystal growth or by diffusion into a bulk crystal.

The addition of impurities leads also to the production of vacancies in a manner depending on the atmosphere surrounding the crystal during growth, during the diffusion process or using bulk.

CdS of the mentioned above affects spectral sensitivity, speed of response, the variation on photocurrent, electron life time, and decay of photoconductivity with temperature and with intensity of illumination.

In the work to be described, these properties have been studied between liquid nitrogen and room temperature. In addition, the electron trap distribution has been correlated with speed of response, variation of photocurrent with temperature in various atmosphere.

Four major trapping levels have been observed, and their identification with impurity and vacancy levels is discussed. And also the effects of lattice imperfections on the photoconductive properties CdS were investigated in detail.

오늘날 化合物半導體가 飛躍的인 發展을 이루어 여러 가지 새로운 應用面도 開拓되고 있으나<sup>1)</sup> 實際로 使用할 때 그 化合物半導體속에 導入되는 格子缺陷이 그 物質의 behavior에 어떠한 影響을 주며 그것이 어떠한 mechanism으로 因하여 作用하는지 아직은 不明하다. 따라서 電氣材料의 觀點에서보는 劣化라는 말은 單純히 特性의 低下라는 狹義로 解釋치 않고 特性의 經時變化라고 생각한다면 이러한 光電導體의 劣化現象은 여러가지 要素가 重疊해서 外見上劣化라는 複雜한 症狀을 나타내는 것이다. 그 劣化現象을 이루는 根本要素는 그 物體內에 導入되어 있는 格子缺陷일 것이다.

따라서 筆者는 그러한 化合物半導體의 劣化現象을 이루는 格子缺陷이 電氣의 光學的 性能에 미치는 影響에 對한 mechanism을 살피고져 主로 CdS를 가지고 實驗的으로 考察했기에 이를 報告한다. CdS와 같은 光電導體의 經時變化를 이끄는 原因을 追求하는 方法으로는 여러가지 있으나 筆者는 主로 CdS의 光吸收의 分光特性과 光電導에 對해서 그 表面 및 內部에서 實驗考察한 結果 Eagle Pitcher 製의 純單結晶과 CdS 紛末(純度 99.

999%)로서 再昇華法에 依해 네번이나 精製한 自家製 單結晶을 가지고 그 光電의 特性 및 그에 對한 Cd, S Vacancy의 影響을 實驗的으로 밝혔으며 同時에 CdS의 特性과 그 經時變化의 主因이라고 생각되는 格子缺陷과는 關係를 物性論的으로 解釋해서 劣化現象機構를 어느 程度는 解明했다.

가령 지금 CdS의 光電導에 對해서 생각해보면 結晶에 빛을 照射함으로써 생기는 電導度의 增加分  $\Delta\sigma$ 는

$$\Delta\sigma = e(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p) \dots \dots \dots (1)$$

인 關係式이 成立한다. 여기서  $e$ 는 單位電荷,  $\mu_n, \mu_p$ 는 自由電子, 正孔의 易動度  $\Delta n, \Delta p$ 는 自由電子 및 正孔濃度의 增加分을 나타낸다. CdS에서는 正孔은 大端히 짧은 時間內에 trap center에 trap되는 것이 알려져 있기 때문에 正孔의 電氣傳導에의 寄與를 無視할 수가 있다.

따라서 (1)式은 다음과 같이 된다.

$$\Delta\sigma = e\mu_n \Delta n \dots \dots \dots (2)$$

또 빛의 照射에 依해 單位時間에 單位體積當 생기는  $N$ 個의 電子—正孔의 pair가 만들어져  $\Delta n$ 個의 電子가 單位體積當增加했다고 하면

\* 正會員: 高麗大 理工大學 電氣工學科教授

$$In = N\tau \dots\dots\dots(3)$$

의 식이 成立한다. (但 여기서  $\tau$  는 自由電子의 壽命)  
(2)식과 (3)식에서 電導度의 增加分  $\Delta\sigma$  는

$$\Delta\sigma = eN\mu_p\tau \dots\dots\dots(4)$$

로 된다.

여기서 빛에 의해 單位時間에 만들어지는 電子 正孔의 pair 數  $N$  는 一定하기 때문에 光電導體의 特性은  $\mu_p\tau$  로서 決定되나 電子의 易動度는 低溫이 아닌 以上 溫度만으로 定해져서 結局 光電導體의 性質은 電子의 壽命  $\tau$  만으로 定해 진다고 해도 無關할 것이다.

그러나 一般的으로 實驗에서 觀測되는 壽命은 여러가지 relaxation mechanism 을 內包한 壽命이 overlap 된 것이기 때문에 壽命을 變化시키는 因子를 檢討하지 않으면 안된다. 그러한 因子로서는 여러가지 있으나 主說은 다음과 같이 列擧할 수 있다<sup>1)</sup>.

- ① 格子不整...格子缺陷, 不純物 轉位 電子 正孔 再結合 中心等に 關聯하고 있는 格子不整은 壽命에 크게 影響을 미친다.
- ② 表面狀態...結晶의 表面處理, 表面雰圍氣等에 의해 一般的으로 結晶表面에서 電子와 正孔의 再結合 速度가 크고 表面再結合 速度  $V_s$ 는 表面狀態에 鏡像하다.
- ③ 溫 度...易動度나 壽命은 溫度에 依해서도 變化한다.

따라서 筆者는 光電導體의 特性을 左右하는 要素의 主役인 電子壽命에 注目해서 壽命이 格子缺陷의 導入에 依해 또 表面雰圍氣나 溫度에 依해 어떻게 變化하는가를 實驗的으로 考察해 보았다. 또한 아울러 이때에 光電流가 어떻게 變해지는가도 測定했다.

### 1) 試 料

實驗에 使用한 試料는 再昇華法에 依해 만든 結晶은 比較的 작은 cross stripped ribbon(0.1~0.3mm) 程度의 것밖에 못 얻었기 때문에 主로 熔融法으로 製作한 Eagle Pitcher 製의 比較的 純粹하다고 고이는 單結晶과 이들의 單結晶을 S 蒸氣속과 Cd 蒸氣속에서 熱處理한 S vacancy 와 Cd vacancy 를 導入한 것을 使用하되 이들과 比較하기 爲히 昇華法으로 만든 單結晶들을 少量 使用했다.

Eagle-Pitcher 社製의 catalogue 에 依한 CdS 單結晶의 定量分光分析結果는 (표-1)과 같다.

이들을 X 線 Lave 斑點法으로 C 軸方向을 確認한後 超音波加工機로서 (그림-1)과 같이 切斷해서 表面을 emily 研磨紙(000000 F 番)로서 研磨後 蒸溜水 ethyle alcohol 로서 洗滌했다. 한편 이러한 CdS 單結晶의 一部를 S 粉末 또는 Cd 片을 (그림-2)처럼 石英管 ample 속에 넣어  $W=5\text{mmHg}$  以上에서 約 10 時間 排氣한後 ample 속

(표-1) Eagle-Picher 社製 CdS 單結晶의 定量分光分析 結果(Impurity content of CdS made of Eagle-Picher Co.)

不 純 物	含 有 量
Cu	1 ppm
Mg	10 "
Pb	10 "
Si	20 "
nZ	4,000 "

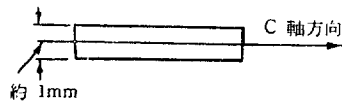
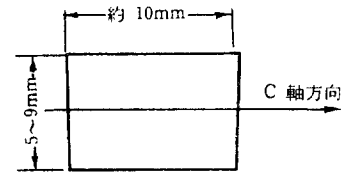
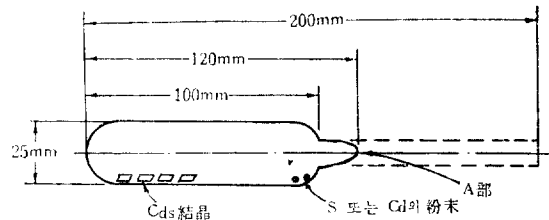


그림-1 結晶의 切斷  
Fig. 1 Cleared of CdS crystals



(그림-2) 石英 ample(內容量 約 40cc)  
Fig. 2 Preparation of CdS in a closed ressel

(표-2) ample 內에서의 S 또는 Cd의 蒸氣壓(熱處理時) Vapour pressure of Cd or S in a closed ressel

使用 材料	Maker	純 度	石 英 ample 속의 封入量	850°C 에 있어서의 ample 속에서 의 分壓(計算值)
S	ASARCO	99.999% 以上	0.206gr	S <sub>2</sub> 로서 4.1氣壓
Cd	ASARCO	99.99% 以上	0.114gr	Cd로서 4.1氣壓

(註) ASARCO: American Smelting & Refining Co.

의 試料가 100°C 以上으로 안되겠끔 하면서 眞空封着을 했다. ample 속에 封入하는 S 또는 Cd 量은 850°C 에서 ample 內의 各 蒸氣壓이 約 4氣壓이 되게 算出해서(표-2)와 같이 決定했다. 이러한 두개의 ample 을 同時에 850°C 의 電氣爐속에 넣어 約 1時間, 이 溫度로 지닌後 ample 의 先端을 (그림-2의 A 部) 約 40°C/min 의 速度로 100°C 까지 冷却해서 過剩 S 蒸氣 또는 Cd 蒸氣를

ample 先端에 濃縮시킨後 ample 全體를 急速히 冷却해 서 deped 結晶試料를 만들었다.

[2] 電 極

電極은 兩接觸의 非整流性 電極[ohmic contact]를 만들기 爲해  $I_n$ 을 眞空蒸着하는 方法으로 (眞空度  $2 \times 10^{-6}$  mmHg) 測定試料의 電極을 附着시켰으며 또 光電導用으로서 漏洩防止나 沿面放電防止用으로 guard ring 純金을 附着시켰다.

[3] 實驗結果 및 考察

a) 分光特性(分光透過率)

測定에는 Beckmanm 型 分光度計를 使用하여 波長純度  $10m\mu$ 에서 各 試料에 對해서 測定했다. [그림-3]은 그 結果를 나타낸 것으로 이로부터 各試料의 吸收端은 다음과 같다.

- pure 結晶 → 約  $500m\mu$
- S-doped 結晶 → 約  $514m\mu$
- Cd-doped 結晶 → 約  $518m\mu$

따라서 dope 에 依하여 그 吸收端이 長波長側에 shift 되는 것이 判明된 것과 同時에 dope 에 依하여 長波長側의 透過率이 Cd, S의 順으로 크게 되고 있다. 後述하는 바와같이 光傳導用에는 吸收係數 또는 透過係數의 狀態도 그 分光特性에 影響되기 때문에 될 수 있는 限 透過係數가 적은 것이 좋다.

b) 光傳導의 電壓特性

undoped 結晶의 光感度( $\mu A/lm$ )의 電壓依存性은 [그림-4]처럼 되어 低照度에서는 space charge effect 가 나타나서 電壓에 對한 linearity가 조금 나빠지며 또 300, 500lux의 照度에서는 別々 linearity range에서 벗어나 所謂 high-intensity range에 들어가기 때문에 同一電壓이라도 光感度는 減少하고 있다. 한편 S와 Cd를 dope한 結晶에 對한 光感度電壓特性을 100, 300, 500lux에서 測定하였으나 [그림-5] [그림-6]에서 나타난 것처럼 이 程度의 照度로서는, 別々 光電流가 super linear range 또는 sublinear range에 들어간다. 또 光感度の 一例를 보면 印加電壓 50V, 照度 100lux에서

pure	0.35mA/lm
S-doped	0.15mA/lm
Cd-doped	20mA/lm

으로서 Cd-dope에 依해 光感度는 pure의 경우의 約 90 倍로 되고 있는 것이 判明되며 S-dope에 依해 光感度는 pure의 경우와 比해 約 1/3로 減해지고 있다.

(C) 分光感度

以上の 試料에 對해서 光波長의 純度  $10m\mu$  및 印加電壓 100V에 對한 分光感度結果는 [그림-7] [그림-8]와 같다. [그림-8]에서 보는 바와 같이 Cd-doped 結

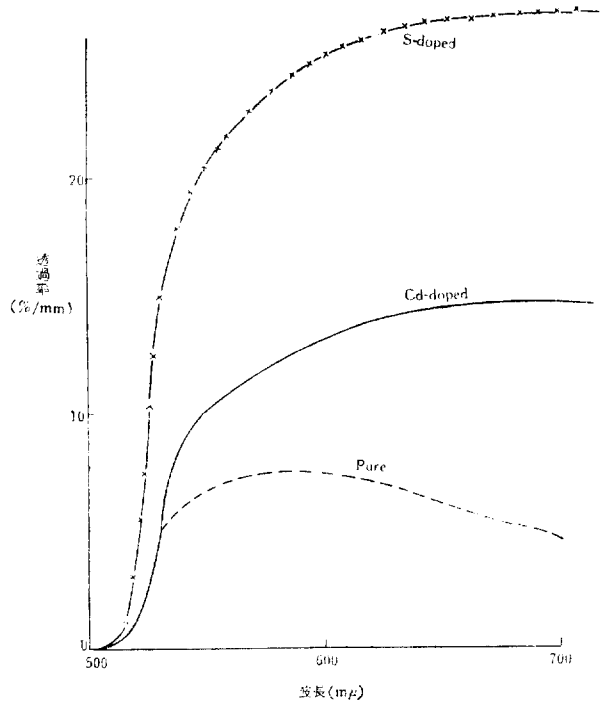


그림-3 分光透過率  
Fig. 3 Photoconductivity spectra of CdS samples

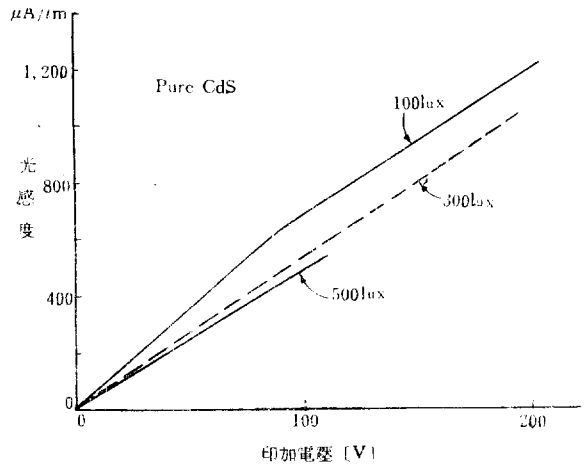
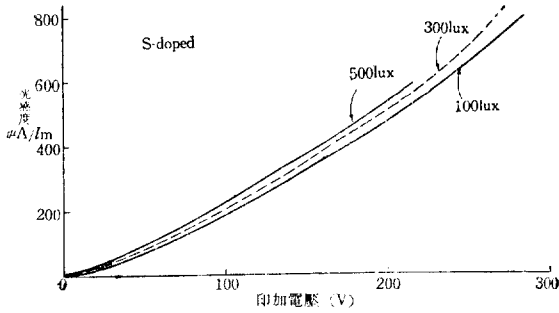


그림-4 Pure-CdS의 光感度電壓特性  
Fig. 4 Voltage dependence of light sensitivity in pure CdS

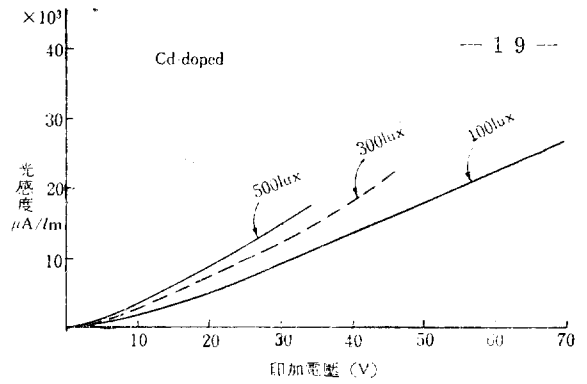
晶이 特히 短波長에 對해 感度를 가지고 있는 것은 結晶表面의 再結合係數가 變化하거나 그렇지 않으면 다른 두 結晶의 光感도가 나빠서 測定하지 못했는지 그 原因은 現段階로서는 不明하다. 一般的으로 光電流는 傳導度를 無視하고 吸收係數를  $A(\lambda)$  life time을  $\tau(\lambda)$ 라고 한다면

$$I \propto A(\lambda) \tau(\lambda) \dots \dots \dots (5)$$

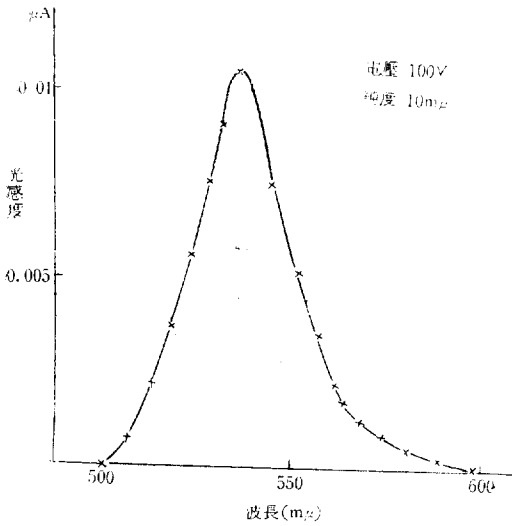
으로 나타내며 [그림-3]의 透過率의 曲線과 이 分光感度를 考察하면 Cd-doped 結晶은 life time이 增加한다는 것을 알 수가 있다. life time 測定에 對해서는 後節



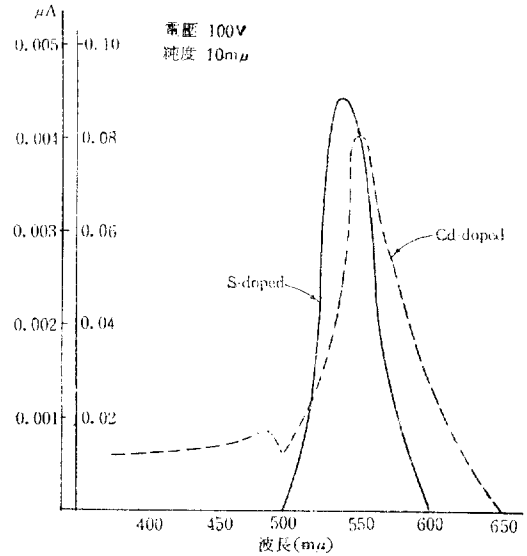
그림—5 S-doped CdS의 分光感度  
Fig. 5 Voltage dependence of light sensitivity in S-doped CdS



그림—6 Cd-doped CdS의 分光感度  
Fig. 6 Voltage dependence of light sensitivity in Cd-doped CdS



그림—7 pure-CdS의 分光感度  
Fig. 7 Wave length dependence of pure CdS



그림—8 doped CdS의 分光感度  
Fig. 8 Wave length dependence of doped CdS

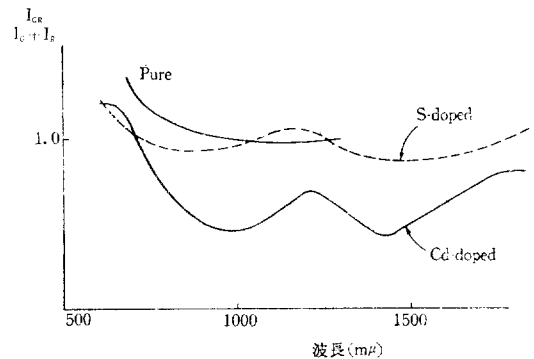
에 미루기로 한다.

d) 赤外線에 의한 quenching effect

上述한 바와같이 可視光線에 依해서 光電流가 生기는 同一試料에 그것보다 長波長의 光線을 照對하여 光電流가 減少 또는 增加하는 現象을 살펴보면 [그림—9]와 같다. [그림—9]의 縱軸은 可視光 및 赤外線單獨의 경우의 光電流를 各各  $I_G$ ,  $I_R$ 라고하고 同時に 照射시킨 경우의 光電流를  $I_{GR}$ 라고하면 그 比  $R$ 를 나타낼 것이다.

$$R = \frac{I_{GR}}{I_G + I_R} \dots \dots \dots (6)$$

그림에서 보는 바와 같이 pure 結晶에서는 赤外線即 900 및 1400mμ에서의 quenching은 檢出되지 않았지만 Cd-doped 結晶에서는 S-doped 結晶보다 相當히 甚한 quenching이 생긴다. 또 600mμ에서는 特히 pure 結晶에서 enhanced phenomena를 나타낸다. S나 Cd로 dope 하면 enhanced phenomena를 나타내지 않는다. 이러한 620mμ의 波長의 경우 紫外線에 依해 刺戟시킬때 發光 現象을 나타내는 波長의 경우 一致되는 것으로 보아 基底狀態에서 約 2eV 되는 點에 再結合中心이 存在할 것이



그림—9 赤外線에 依한 quenching 効果  
Fig. 9 Quenching effect by infrared in photo response

e) 暗電流의 溫度特性

pure 結晶의 暗電流에 對한 溫度特性은 [그림—10]처럼 되며 그림에서의 直線勾配로부터 暗電流에 寄與하는 中心의 activation energy  $E$ 가 求해진다.

即  $E^{-E/kT}$ 의 model에 適合시키면  $E$ 는 0.36~0.4eV

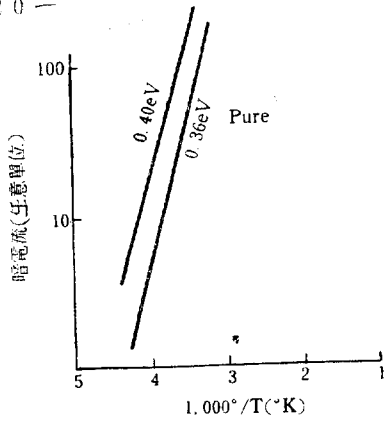


그림 10 pure CdS 暗電流의 溫度特性

Fig. 10 Temperature dependence of the dark current in pure CdS

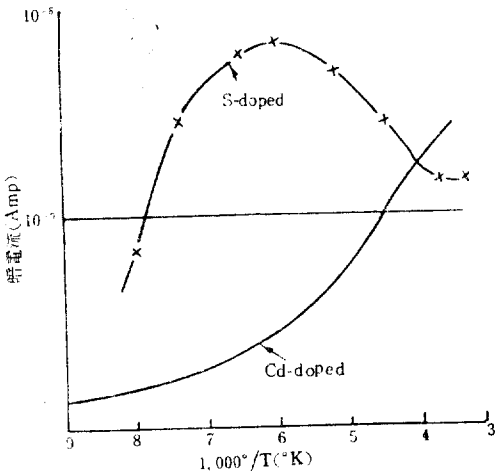


그림 11 doped CdS 暗電流溫度特性

Fig. 11 Temperature dependence of dark current in doped CdS

로 된다. 다음에 S-doped 結晶과 Cd-doped 結晶에 對해

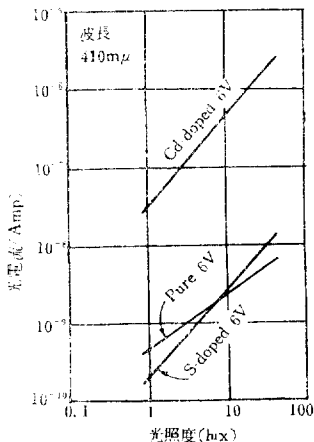


그림 12 光照度—光電流特性  
Fig. 12 Light intensity dependence of photocurrent

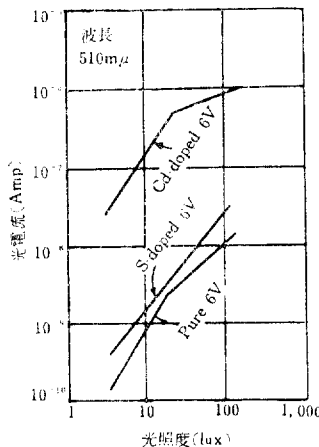


그림 13 光電流의 光照度依存性  
Fig. 13 Light intensity dependence of photocurrent

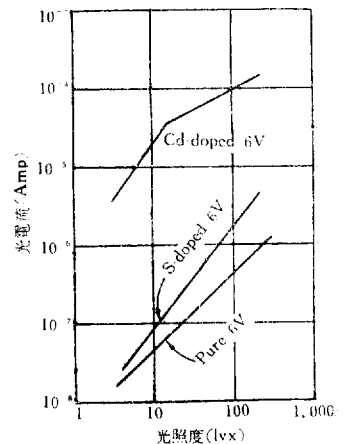


그림 14 光電流의 光照度依存性  
Fig. 14 Light intensity dependence of photocurrent

서는 直線에 따르지 않고 [그림-11]처럼 나타난다. 이 現象은 dope에 因해서 大端히 많은 여러가지 中心이 生 된 結果라고 생각된다.

(f) 光照度—光電流特性

410mμ, 510mμ, 540mμ 등 세가지의 單色光으로서(波 長純度 10mμ) 單結晶을 勵起시킬 때의 光電流의 beha- vior는 [그림-12] [그림-13] [그림-14]에 나타난 것 과 같다. 이 特性은 다음과 같은 model을 생각하면 잘 說明된다. 卽 [그림-15]에 나타낸 것과 같이 A, B 두 種類의 中心을 생각하여 이들의 中心을 통해서 일어나 는 電子나 正孔의 transition은 다음과 같은 것이었다.

- ① 自由電子가 B 中心에 trap된 正孔과 再結合된다.
- ② 自由電子가 A 中心에 trap된다.
- ③ B 中心의 電子가 正孔을 남겨 傳導帶로 勵起된다.
- ④ A 中心에 trap된 電子가 熱的으로 傳導帶에 勵起 된다.
- ⑤ B 中心에 正孔이 trap된다.
- ⑥ 自由正孔의 A 中心에 trap된 電子와 再結合한다.
- ⑦ B 中心에 trap된 正孔이 熱的으로 充活帶에 勵起 된다.

⑧ A 中心의 正孔이 電子를 남겨 充滿帶에 勵起된다. 以上 CdS에서는 hole type는 제법 길기 때문에 ⑦의 過程은 無視할 수 있으며 ③의 過程도 無視해도 좋다.

지금 自由電子의 濃度を n, A 中心에 trap된 電子濃 度を Nt, B 中心에 trap된 正孔濃度を Pt 光照射에 依해 單位時間單位體積當 發生하는 自由電子數를 J 라고하면

$$\frac{dn}{dt} = -VS_1 nPt + fve^{-EA/kT}n_i - US_2n(Nt - nt) + J \dots\dots\dots(7)$$

但 V는 電子의는 thermal velocity, fv는 vibration fre- quency, Nt는 A 中心의 濃度, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>는 各各 (1), (2)의 transition cross section이다.

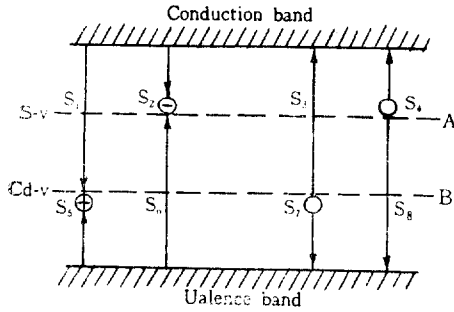


그림 15 center 의 model  
Fig. 15 Schematic model of center

照射光의 強度가 弱할적에는  $Nt \gg n_i Pt$  로서 定常狀態에서의 光電流, 即  $n$  는  $J$  에 比例하기 때문에 linear 이다. 그런데 더욱 光強度를 增加시키면 A 中心, B 中心은 다 같이 차츰 電子나 正孔로서 充滿하게 된다. 지금 deep lying center B 는 hole trap ( $S_2 \gg S_1$ ) 로서 作用하여 A 中心은 recombination center ( $S_2 \approx S_3$ ) 로서 作用한다고 하면 光強度가 增加하여 recombination center A 가 均一하게 된 경우에는  $S_2/S_3 + S_6$  는 電子로  $S_6/S_2 + S_6$  는 正孔로서 充滿되는 것으로 된다. (但 過程④는 無視).

더욱 光強度를 增加시키면 hole trap 의 B 中心도 電子로서 充滿해 가지만  $S_2 \gg S_1$  이기 때문에 B 中心을 通過서의 recombination 은 生起케 어렵고 光電流는 앞보다 以上으로 增加해서 superlinearity 를 나타낸다. 따라서 superlinearity 는 hole trap B 中心의 濃도가 A 中心의 濃도보다 크지 않으면 나타나지 않고 또 A, B 兩쪽의 中心이 recombination 에 關與하는 경우도 나타나지 않는다. 더욱더 光強度가 增加하면 hole trap 가 充分히 많이 있으면  $Nt \ll n$  의 條件이 滿足되어  $n \approx Pt$  로 생각해도 無妨한 狀態로 되어 (7)式에서 平衡條件은

$$-nS_1nPt + J = 0 \dots\dots\dots (8)$$

따라서 光電流는 光強度의 1/2 乘에 比例하게 되어 superlinearity 가 나타난다.

[그림-12] [그림-13] [그림-14]에서 아는 바와 같이 表面勵起인 경우에는 superlinearity 는 勿論 sublinearity 도 나타나지 않지만은 510m $\mu$  의 경우 S-doped 結晶에서는 superlinearity 가 Cd-doped 結晶에서는 superlinearity 와 sublinearity 가 나타난다. doped 結晶에서는 doping 할때의 處理에 依하면 superlinearity 의 條件이 充足되는 狀態로 됐다고 생각된다. 더욱이 Cd-doped 結晶에서는 Svacancy 가 donor 로서 作用하기 때문에 光感度가 上昇되어 自由電子 濃도가 높기 때문에 어느 照度以上에서 sublinearity 가 나타난다. S-doped 結晶에서는 Cd vacancy 는 acceptor 로서 作用하기 때문에 光感度는 그다지 變하지 않고 있다. 또한 410m $\mu$  光에 依한 勵起될 경우에는 Cd-doped 結晶에 superlinearity 가 보이지 않

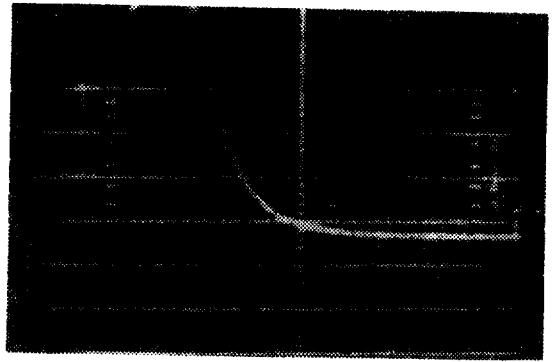


사진 1 光電流波形  
Photo. 1 Photocurrent decay (1 $\mu$ s/div.)

는 것은 表面勵起때문인지 그렇지 않으면 光強度가 적기 때문이라고 볼 수 있으나 現段階로서는 모르겠다.

(g) 光電流 pulse 의 減衰時定數와 pulse height

Xc 放電管에서 나온 半值幅 0.5 $\mu$ sec 의 光 pulse 로서 CdS 單結晶을 勵起하면 寫眞(1)과 같은 光電流 pulse 가 synchroscope 上에서 觀測된다. 寫眞 (1)에서 아는바와 같이 光電流의 減衰部分은 時定數가 다른 두 部分으로 이루어지며 그것을 各各  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  라고 하면  $\tau_1$  은 室溫에서 1 $\mu$ sec 程度이며  $\tau_2$  는 30 $\mu$ sec 程度이다.

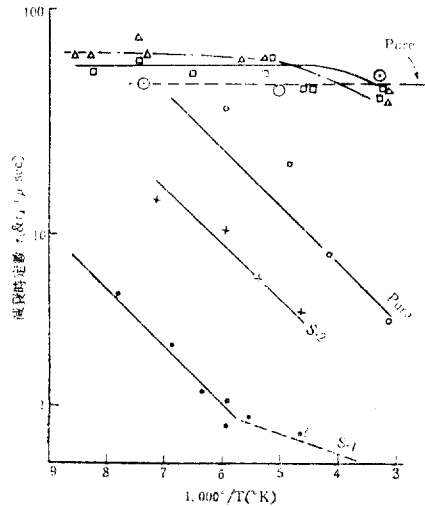


그림-16 減衰時定數의 溫度依存性  
Fig. 16 Temperature dependence of decay time constants

[그림-16]은 pure 結晶과 S-doped 單結晶의  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  의 溫度依存性을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이  $\log \tau_1 - 1/T$  의 plot 는 直線에 잘 따르며 一體로 各試料는 같은 傾斜를 지닌다. 이들의 傾向은 Schokley-Read 의 再結合에 對한 理論式中에 n-type 高抵抗의 結晶에 對한 近似式

$$\tau = \tau_0 \exp. \left[ \frac{(E_t - E_F)}{kT} \right] \dots \dots \dots (9)$$

와 잘 一致된다. 여기서  $E_t$ 는 trap의 깊이이며  $E_F$ 는 Fermi energy이다.

그림으로부터

$$E_t - E_F = 0.049 \text{ eV} \dots \dots \dots (10)$$

이다. CdS와 같이 mechanism이 複雜한 結晶에 Ge, Si 등에 適用되는 簡單한 model을 適用시키는 것은 여러 가지 論評도 있을 것이나 이와 같은 簡單한 model에 適合되는 것으로 미루어보아  $\tau_1$ 에는 single energy level의 中心이 dominant라고 볼 수 있다. 또한  $\tau_2$ 는 溫度에 거의 依存않기 때문에 이것은 (9)式에 있어서  $(E_t - E_F) \approx 0$ 으로 되어있는 것이 아니라 넓은 energy 範圍에 分布된 여러가지 中心이 關與하기 때문이라고 생각된다

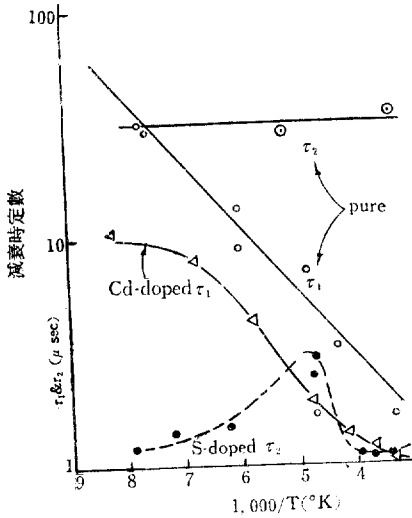


그림 17 減衰時定數의 溫度特性

Fig. 17 Temperature dependence of decay time constants

[그림-17]은 格子缺陷을 導入한 試料의  $\tau_1$ 의 溫度特性이다. doping한 結晶에서는  $\tau_2$ 部分은 거의 別識하지 못할 程度로 적기 때문에  $\tau_2$ 의 값은 求하지 못했다. S-doped 結晶에서는  $\tau_1$ 는 200°K 附近에 peak를 가지나 이와같은 溫度特性은 CdSe의 경우에도 報告되어있다<sup>1), 4)</sup> 또 Cd-doped 結晶에서는 低溫側에서 一定值로 되어있어 이와같은 特性은 n-type  $I_nS_6$ 에서<sup>3)</sup> 報告된 것과같다. 그런데 여기서  $CdSe^{1), I_nS_6^{1), 3), 4)}$  어느 것이나 Shockley-Read의 model로서 說明되고 있으나 CdS에도 適用될 것인지 疑問이다. 또 Xenon 放電管에 依한 pulse 光로 勵起한 경우의 光電流 pulse의 크기(peak value)의 溫度變化는 [그림-18]에 나타낸 것처럼 pure 結晶에서는  $\tau_1$ 과 같은 溫度特性을 가지며 光電流의 增加는 壽命의 增加에 依한 것이라고 생각되나 doped 結晶에서는  $\tau_1$ 의 溫度特性과는 顯著히 다르다. S-doped의 것과 Cd-doped의 兩者는 다같이 光電流가 低溫側에서 顯著히 減少한

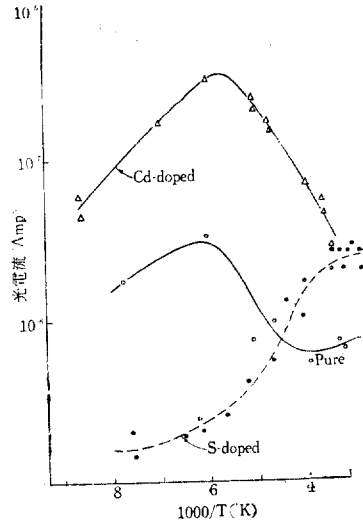


그림 18 光電流의 溫度特性

Fig. 18 Temperature dependence of photocurrent

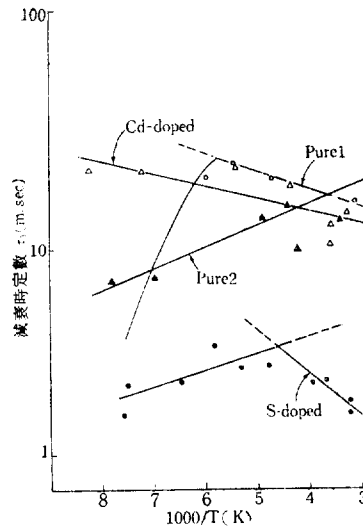


그림 15 減衰時定數의 溫度特性

Fig. 19 Temperature dependence of decay time constants

다. 이것은 vacancy의 導入에 依해 생긴 trap 또는 格子缺陷에 依한 電子의 impurity scattering 때문에 易動度の 低下를 考慮하지 않으면 說明되지 않는것 같다. 다음에 直流光을 sector로서 chop해서 만든 width 5msec, rise time 500μsec의 比較的 時間이 긴 光 pulse로 結晶을 勵起해도 光電流의 減衰는 時定數의 다른 두 部分으로 이루어진다. 이들을 각각  $\tau_3, \tau_4$ 라고 하면  $\tau_3, \tau_4$ 는 각각 室溫에서 10msec 前後와 40msec 前後이다. [그림-19]는  $\tau_3$ 의 溫度依存性을 나타낸 것이며 sample (1), (2)는 각각 180°K 220°K에서 maximum을 가지고 있다. 한편 Cd-doped 結晶은 低溫側에서 溫度와 無關係이며 S-

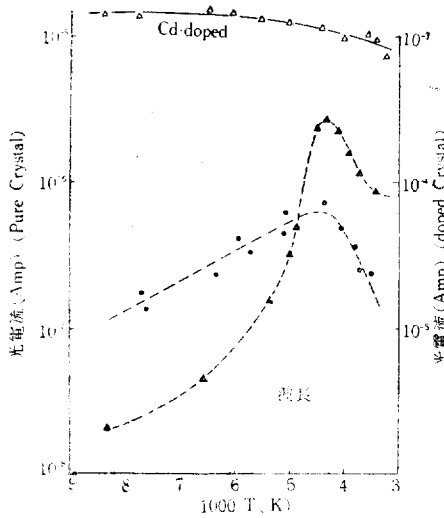


그림 20 光電流의 溫度特性

Fig. 20 Temperature dependence of photocurrent

서 減衰되가는 것이  $\tau_3$ 의 溫度依存性만으로는 說明되지 않을만큼 甚하다.

한편 Cd-doped 結晶에서는 直流光에 依한 경우와 같이 光感度가 顯著히 增加하고 있다. S-doped 및 Cd-doped 結晶에 있어  $\tau_3$ 의 pure 結晶의 경우의 變化에 비해 光電流가 顯著히 增加하고 있는 것은 photon의 quantum efficiency가 좋아졌기 때문이라고 생각된다.

h) 水蒸氣의 影響

水蒸氣가 結晶表面에 吸着되면 電氣的 特性이 變化를 받을 것이 豫想된다. 假令 Ge, Si 등의 경우 水蒸氣는 blue로 帶電하여 吸着되는 것이 알려져 있다. [그림-21] [그림-22] [그림-23] 등은 眞空中과 100% 水蒸氣속에서의 光電流光感度特性이다. 410m $\mu$ 의 表面勵起의 경우 水蒸氣속에서는 光電流가 顯著히 減少하고 있는데 內部勵起인 510m $\mu$ , 540m $\mu$ 의 경우에는 光電流는 그나지 變하지 않는다. Bube<sup>1)</sup>는 眞空中과 蒸氣水속에서의 光電流의 spectral response를 測定해서 表面勵起인 경

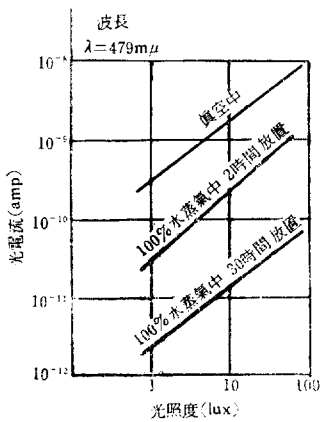


그림-21 光電流—光照度特性에 있어서의 水蒸氣雰圍氣의 影響

Fig. 21 Water vapour effect for photocurrent

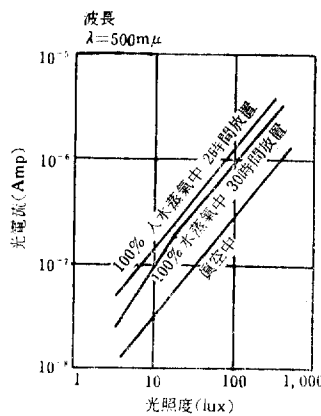


그림-22 光電流에의 水蒸氣의 影響

Fig. 22 Water vapour effect for photocurrent

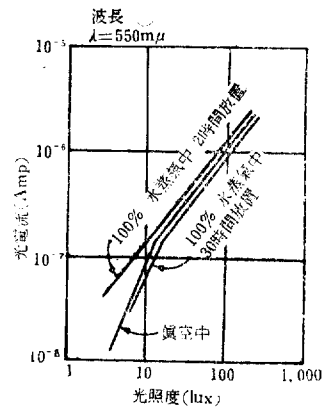


그림-23 光電流에의 水蒸氣雰圍氣의 影響

Fig. 23 Water vapour effect for photocurrent

doped 結晶은 180° K 附近에서 peak를 가지나  $\tau_3$ 의 값은 pure 및 Cd-doped 結晶에 비해 1/10 ~ 1/2로 減少하고 있다. [그림-20]은 chopped light로 勵起한 때의 光電流의 peak value의 溫度特性이다.  $\tau_3$ 의 溫度依存性과 恰似하나 pure 結晶의 光電流가 低溫側에

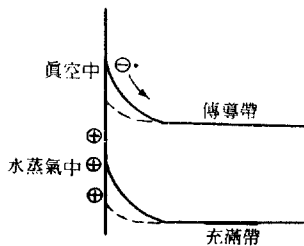


그림 24 水蒸氣 및 眞空中에의 model

Fig. 24 Schematic Model of energy level in vapour and vacuum

우 水蒸氣속에서는 光感度가 減少해감을 察했으나 그의 說에 依하면 [그림-24]에 나타내는 것과 같이 blue로 帶電한 水蒸氣分子의 吸着에 依하여 結晶表面의 enlarge band의 curve가 緩和되어 그 때문에 表面勵起에대 表面에서의 再結合이 많아져서 電荷度가 低下한다고 한다. 著者의 實驗도 위의 model로서 說明되나 後述하는 縱電場効果의 實驗結果와 아울러 생각하면 水蒸氣의 吸着에 依하여 表面에서의 再結合이 많아지는 것과 同時에 表面再結合池度도 大端히 增大해 간다고 생각하는 것이 妥當하다고 본다. 또 Xe放電管부리의 光 pulse로 勵起한 경우의 光電流의 減衰하는 狀態를 眞空中과 100% 水蒸氣中과의 경우를 比較해 보면 寫眞 (2), (3)에서 보



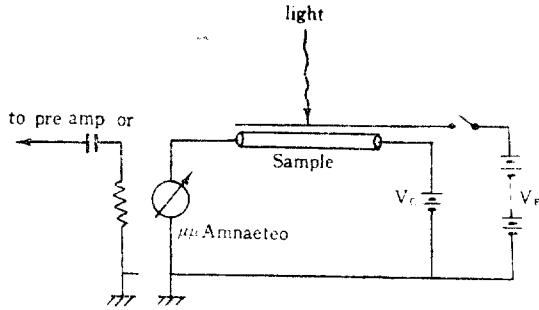


그림-25 電場效果에서의 實驗裝置 diagram  
Fig. 2. Diagram of experimental apparatus for field effect

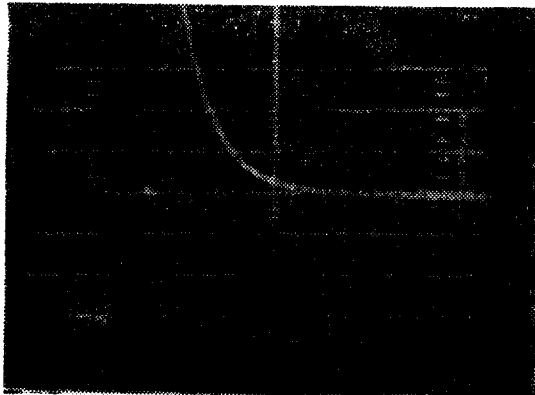


사진 2. 先電流減衰波形(眞空中)  
Photo 2. Photocurrent in vacuum(10μs/div.)

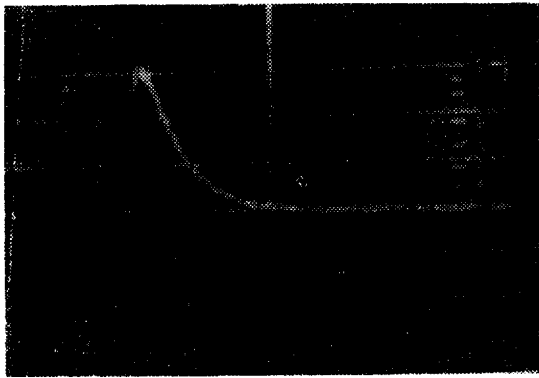


사진 3. 光電流 減衰波形(水蒸氣中)  
Photo 3. Photocurrent decay in water vapor (10μs/div.)

는 것과 같이 水蒸氣 속에서는 減衰時定數가 眞空 속에서의 約 1/2 로 減少하고 있다. 또한 이러한 減少時定數의 減少도 表面勵起인 경우만 觀測되는 것으로 보아 이 原因도 surface mechanism에 있다고 생각된다.

(i) 電場效果

[그림-25]와 같은 回路로서 結晶表面에서 縱電場을 印加함으로써 結晶의 表面雰圍氣를 變化시키는 것과 같은 效果를 얻을수가 있다. 지금 field電極에 V인 電壓

을 印加하면 結晶表面에는  $Q=CV$ 인 式으로 誘起되는 電荷 Q가 誘起된다.

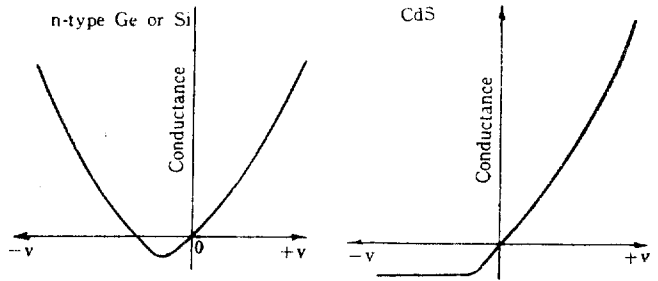


그림-26 conductance의 電場效果  
그림-27 conductance의 電場效果  
Fig. 26 Field effect for conductance  
Fig. 27 Field effect for conductance

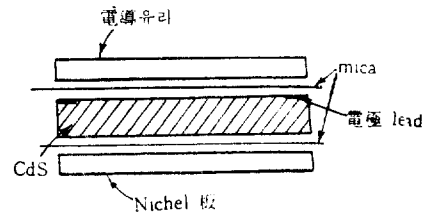


그림-28 電場效果用試料電極  
Fig. 28 Specimen and electrode for field effect

여기서 C는 field電極과 結晶間의 靜電容量이다. 電荷 Q의 誘起에 依해 結晶表面에서의 energy band의 曲角을 變化시킬 수가 있으며 이것에 依하여 表面狀態를 살펴 볼 수가 있다. 電荷 Q에 依하여 結晶의 conductivity가 變化하나 Ge의 경우 Schrieffer의 計算<sup>1)</sup>에 依하면 [그림-26]처럼된다. CdS에서는 正孔은 電導에 關與치 않으므로 [그림-27]처럼 된다고 볼 수가 있다.

試料는 dil HCl로서 處理한後 [그림-28]처럼 두께 10μ의 mica sheet를 사이에 끼고 한쪽은 conduction glass, 또 한쪽은 nichel plate의 사이에 둔다. 그리하여 [그림-27]全體를  $1 \times 10^{-6}$ mmHg의 眞空속에 glass封入을 한다. [그림-29]는 field電極에 印加하는 電壓을 變化시킬 때의 暗電流의 增減의 狀態를 나타낸 것으로 [그림-27]의 豫想圖와 恰似한 傾向을 나타내고 있다. [그림-30]은 세種類의 波長光으로서 勵起한 경우의 光電流가 field電壓으로 어떻게 變하는가를 나타낸 것이다. 暗電流의 경우와 달리 field電極에 負電壓을 印加한 경우 光電流의 減少가 顯著히 나타난다. 또한 光電流의 變化는 光電流의 크기가 增加할수록 크게되며 그 behavior는 [그림-31]에 나타나고 있다. 表面勵起의 경우 이 field電壓의 影響이 大端하다고 豫想되지만 實際로는 [그림-29]에서 보는바와 같이 內部勵起의 경우쪽이 더 光電流의 變化가 크다. 電場效果의 結果에서 보면 正

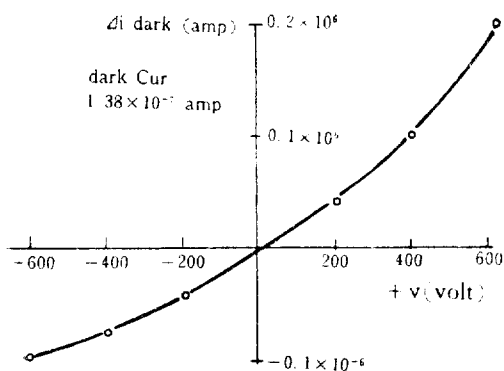


그림-29 暗電流의 電場效果  
Fig. 29 Field effect for dark current

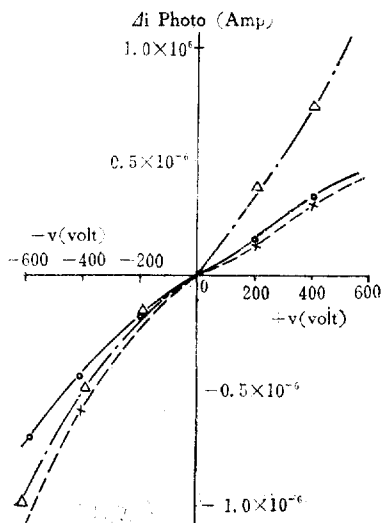


그림-30 光電流의 電場效果  
Fig. 30 Field effect for photocurrent

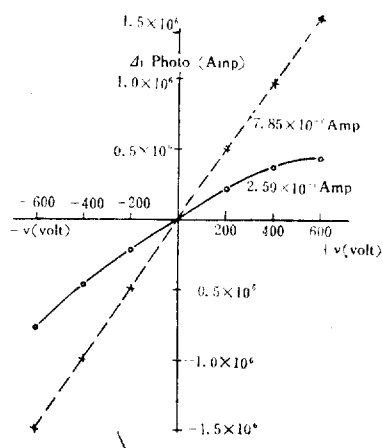


그림-31 光電流의 電場效果(光電流 parameter)  
Fig. 31 Field effect for photocurrent

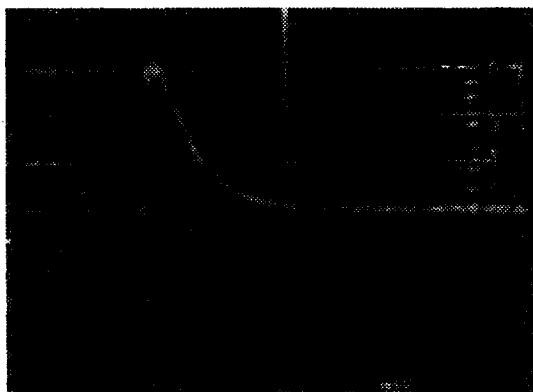


사진 4 光電流의 電場效果  
Photo 4. Field effect of photo decay current(Field 50V)

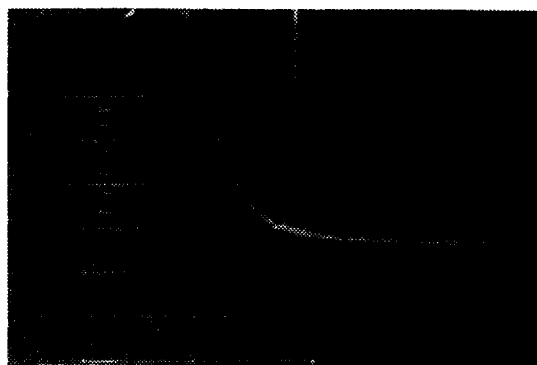


사진 5 光電流의 電場效果  
Photo. 5 Field effect of photo decay current(Field 500V)

(+)으로 帶電한 水蒸氣의 吸着에 依하여 電導度가 增大한다고 생각되나 實際로 測定한 結果는 이와는 反對現象으로 되어 있다. 水蒸氣가 吸着한 경우는 表面에 誘起된 電子에 依한 效果보다도 表面에서의 再結合이 大端히 크기 때문이라고 생각된다. Xe 放電管부터의 光 pulse로 勵起한 경우도 電場效果가 觀測되어 寫眞(4, 5)은 410m $\mu$ 의 光으로 勵起한 경우의 그 behavior를 나타낸 것이다. 表面再結合이 增加하면 光電流의 減衰가 當然하게 빠르게 될 것이라고 생각되나.

#### 4) 結 論

以上의 實驗結果와 考察에서 다음과 같이 結論지을 수가 있다.

1. 純結晶에 不純物을 導入한 경우 即 S 및 Cd vacancy가 있는 경우 光吸收의 spectrum 特性을 可視部의 長域에서 測定했으나 이들 vacancy에 依한 特別한 吸收는 測定되지 않았다.
2. 光傳導에 對해서는 光感度의 電壓特性 및 溫度特性을 求하여 特히 Cd를 doping한 경우는 照度에 對해

서 superlinear range의 光電流特性을 나타내는 것이 判明되었다.

또 S를 doping 한경우는 sublinear 領域이 300Lux 以上에서 있는 것이 判明되었다.

3. 赤外線에 의한 quenching 効果에서 chole trop가 0.82ev, 1.36ev의 곳에 있는 것과 基底準位에서 約 2ev의 곳에 再結合中心의 存在가 그 光電流의 enhancement에 의해 確認됐다.

4. 光電流의 減少時定數는  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$  등의 相異한 素過程의 construction(or combination)으로서 나타낸다.

5.  $\tau_1, \tau_3$ 는 S 나 Cd 등의 vacancy의 導入에 의해 顯著히 그 絶對值나 溫度特性을 變한다.

6. S-vacancy의 導入에 의해 光感도가 大端히 많이 增加한다.

7. vacancy를 導入한 結晶에는 superlinearity가 타나며 이것은 두 種類의 中心을 생각함으로써 定性的으로 說明된다.

8. 水蒸氣의 吸着에 의해 表面勵起의 경우 光感도가 低下하여 電子壽命이 짧아진다<sup>9)</sup>.

9. 電界效果의 實驗에서는 아직도 結論은 내지 못하

나 이것의 應用으로서 field effect transition이 Bockemuehl<sup>9)</sup>에 의해 報告되고 있다.

Conferences

- 1) S.M. Rhykin: Photoelectric Effects in Semiconductors (FIZMAGIZ) 1964.
- 2) W. Shockly & W.T. Read Phys. Rev. 87 835(1952).
- 3) G.K. Werthein: Phys Rev. 104 662(1956).
- 4) R.H. Bube: J Chem, Phys. 21 1409(1953).
- 5) J.R. Schrieffer: Phys, Rev. 97 641(1955).
- 6) Von W. Thielemann: Z. Naturforsch, 14a 92(1959).
- 7) J. Auth, G. Krenzke & E.A. Niekisch: Z. Phys. Chem. 213 No.1~2, 17 (Feb. 1960).
- 8) R.F. Brebrick & W.W. Scanlon: J. Chem. Phys. 27 607(1957).
- 9) R.R. Bockemuehl: Proc. I.R.E. 48 875 (May 1960).



<<37p에서 계속>>

置한 Turbine이 할 수 있다는 점에서 優秀하고 將來性이 있는한 制御裝置인 것이다.

結 語

以上에서 記述한 電子油壓式 Governor는 그 優秀한 特性에 있어 充分한 信賴性이 있을뿐 아니라 앞으로 複雜하고 高度의 制御가 要求되는 蒸氣 Turbine 制御裝置의 主流을 占할 것이라 생각되며 여기에 다시 그 利點을 列記한다.

- (1) 機械部分의 電子回路化, 高油壓化에 따라서 感度, 應答速度, 精密度 등의 制御性能이 數倍로 向上됨.
- (2) 各設定值의 設定과 變更이 간단하고 廣範圍하며

- 運轉操作이 容易함.
  - (3) 電子回路部分이 Solid State化되어 信賴性이 높고 點檢 保守가 容易함.
  - (4) Plant의 完全自動化, 計算機制御같은 더 高度의 制御系統에 對한 適應이 容易함.
  - (5) 不燃性作動油를 使用하므로써 火災의 危險性이 없고 高壓化하므로써 Unit全體가 小形化됨.
  - (6) 從前의 油系統은 潤滑油 뿐이므로 Oil Pump, Oil Tank가 간단하고 小形化됨.
- (日本火力發電誌 1968年 1月 第136號에서)  
 <韓電·金相演 抄>

會 員 入 會 消 息

1. 事業維持會員業體인 大明製作所에서는 社員의 學會加入을 積極勸獎하여, 이번엔 正會員7名, 准會員2名이 會社後援으로 各各入會하였다
2. 事業維持會員의 推戴  
 和星産業株式會社(社長, 李鍾國氏)와 내쇼날 電氣工學株式會社(社長, 金太永氏)를 今 6月 부터 事業維持會員으로 推戴하였다.