

氏 名	更 家 淳 司 さら いえ じゆん じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1157 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	CdTe 単結晶と CdS-CdTe の混晶に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教授 田中哲郎 教授 川端 昭 教授 佐々木昭夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、CdTe 単結晶と CdS-CdTe 混晶の結晶作製法と、電気的・光学的・結晶学的諸性質に関する研究を述べたもので、2部より成る。第1部では CdTe バルク単結晶の製法とその諸性質、エピタキシャル膜の成長とダイオード特性について述べ、第2部では、CdS-CdTe 混晶の基礎的諸性質の解明、ならびにその光導電素子への応用について記述してある。

第1部、第1章では、II-VI族化合物の一般の性質、および CdTe の特色と基礎的・応用的研究の現状について述べ、本研究の目的と内容を明示している。

第2章では、ブリッジマン法によるアンドープ、n型およびp型単結晶の製作について述べ、とくにPをドーピングした低抵抗P型単結晶を得る条件を明らかにしている。これらの結晶をCdあるいはTe雰囲気中で熱処理し、電気的特性とホトルミネセンスの両面から、不純物と内因性欠陥との平衡について検討し、CdTe:Pではキャリア密度の解析から、Cd蒸気圧によって電気的に活性なPの密度が変化すること、また移動度の解析からも、活性なPの密度の変化を裏づける結果が得られることを述べている。CdTe:Alでは、低温のホトルミネセンスから発光機構と発光中のレベルを決定している。

第3章では、液相法および気相法で、CdTe 基板上へのn型およびp型 CdTe のエピタキシャル成長を試み、平坦な成長層を得る条件を明らかにし、成長の動力学について論じている。液相法では CdCl₂ 溶媒に Cd を加えることによって、キャリア密度を制御しうることを明らかにし、気相法ではPをドーピングしても低抵抗率のP型成長層を得ることが難しいことを述べている。

第4章では、エピタキシャル法によって製作したダイオードの特性と、接合の構造に関する考察を述べている。液相法によって作ったダイオードは p-i-n 構造をもち、i層の幅が成長温度や溶媒への Cd の添加量などによって変化すること、またこのダイオードは順方向電流によってP領域で発光し、アクセプタとしてのPが発光中心として主な役割を果たしていることなどを述べている。

第5章は結論で、第1部の成果をまとめて述べている。

第2部、第1章では、混晶研究の意義および CdS-CdTe 系の特色について述べ、研究の目的を明らか

にしている。

第2章では、CdS と CdTe 粉末を原料として、固相反応によって一様な混晶を得る方法を用いて各種組成の混晶を作り、その格子定数と擬二元状態図を決定している。状態図には液相線と固相線の両者に共通の極小があり、低温の固相部分に幅広い溶解度ギャップが存在することを明らかにし、その理由について定性的、あるいは定量的な考察を加えている。

第3章では、フラッシュ法により混晶薄膜を作製し、透過率から吸収係数を求め、エネルギーギャップ E_g の組成依存性を明らかにしている。 E_g は CdS のモル分率が 0.28 のところで極小を示し、2次曲線で近似したときの bowing parameter が 1.83 であること、吸収係数の勾配から求められるキャリアの有効質量が CdS や CdTe のそれより小さいことなどを示し、考察を加えている。

第4章では、CdS-CdTe 混晶を用いて製作した二相混合焼結膜の光導電効果について述べている。CdCl₂ を融剤として製作した焼結膜では、CdS_{0.96}Te_{0.04} と CdS_{0.13}Te_{0.87} が混在すること、Cu を添加した混合焼結膜は CdS と同等の光導電性を示し、600 nm と 900 nm に感度のピークをもつことなどを明らかにし、600 nm のピークは CdS_{0.96}Te_{0.04} 結晶粒中の光導電効果に対応し、900 nm のそれは光起電力効果との組み合わせによる新しい現象であることを述べている。

第5章は結論で、第2部の成果の総括を行ったものである。

論文審査の結果の要旨

Ⅱ-VI族化合物半導体は直接遷移型のエネルギー帯構造をもち、エネルギーギャップの値も大きいので、可視光の光電変換材料として注目されているが、良質の単結晶が得難いこと、自己補償効果のために一二の例外を除いて pn 両型を得ることが出来ないこと、不純物添加だけでは諸特性を制御出来ないことなど問題点が多い。

本論文はⅡ-VI族化合物半導体の一つである CdTe を対象としてその単結晶製法、特性の制御法などを研究して、上記の諸問題の解決をはかるとともに、ダイオードを試作してその光学的特性を調べ、一方 CdS-CdTe 混晶についてもその結晶学的、電気的、光学的性質を調べてその全貌を明らかにしたもので、得られた成果の主なものはつぎのとおりである。

1) ブリッジマン法で P や Al をドーブした p 型や n 型の CdTe 単結晶を作製し、Cd の雰囲気中で熱処理を行った結果、pCdTe:P では電気的に活性な P の密度が、Cd 蒸気圧によって変化すると考えざるを得ないことを示した。またホトルミネセンスの測定から、これらの結晶のアクセプタおよびドナの準位を求め、それらを不純物や格子欠陥と対応させて発光機構を明らかにした。

2) CdCl₂ を溶媒とした液相エピタキシャル成長法により、CdTe 単結晶基板上に平坦な鏡面状の CdTe を成長させる条件を確立し、溶液中の成分元素、たとえば Cd を過剰に添加することにより、成長層のキャリア密度をはじめ、その電気的特性を制御しうることを明らかにした。

3) 上記の方法によって得られた pn 接合ダイオードの電流電圧特性、容量電圧特性などを測定し、その結果からこの接合が pin 構造になっており、i 層の厚さは成長温度が高いほど、また溶媒への Cd 過剰量が多いほど厚くなることを示し、その原因として外来不純物よりもむしろ Cd 空孔のような欠陥が速

く拡散することに基づくと推定している。

4) ダイオードの注入発光を観測し、室温で 845 nm にピークをもつこと、発光には Cd 空孔、アクセプタとしての P, “Cd 空孔+ドナ” 複合中心が関与していることなどを、ホトルミネセンスの結果との対応により明らかにした。

5) CdS-CdTe 擬二元系の状態図を作製し、固相中に幅広い溶解度ギャップが存在することを明らかにし、これに熱力学的考察を加えて、自由エネルギーに対するひずみエネルギーの寄与を考慮することによって定性的に説明しうることを示した。

6) CdS-CdTe 混晶薄膜の吸収係数より、混晶のエネルギー帯構造が直接遷移型であることを明らかにし、その組成全域にわたるエネルギーギャップの値を決定し、これを簡単な 2 次式で表現した。

7) 二相混合焼結膜の光導電性について調査し、600 nm と 900 nm に二つの感度のピークをもち、この二つの相対感度と焼結膜中の 2 種の混晶の配置との関係を明らかにし、600 nm の感度は $\text{CdS}_{0.96}\text{Te}_{0.04}$ 中の光導効電果によるものであるが、900 nm の感度は $\text{CdS}_{0.13}\text{Te}_{0.87}$ 中で励起されたキャリアが、 $\text{CdS}_{0.96}\text{Te}_{0.04}$ へ流入して伝導に寄与するという、新しい効果に基づくものであることを明らかにした。

以上これを要するに本論文は、CdTe ならびに CdS-CdTe 混晶を光電変換材料として応用することを目的として、結晶の製法ならびにその結晶学的・電気的・光学的性質を解明したもので、その成果は学術上、実際上貢献するところが少くない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。