

CdTe単結晶と CdS-CdTe混晶に関する研究

1978年8月

更 家 淳 司

# CdTe単結晶と CdS-CdTe混晶に関する研究

1978年8月

更 家 淳 司

DOC
1978
16
電気系

# 正誤表

	誤	正
P. 1. 3行目	II-IV 化合物	II-VI 化合物
8 "	"	"
P. 4. 5 "	HCl に	HCl を
13 "	脱イオン	脱イオン水
P. 5. 下から 8 行目	熱電計	熱電対
P. 6. " 2 "	なしている	なしている。
P. 15. " 3 "	過剰すると	過剰にすると
P. 20. " 10 "	と固定した	と固定した
P. 22. (6)式	$\frac{6 \cdot 24 \cdot \epsilon m^* (kT)^2}{\pi \cdot \kappa^2 e^2 n'}$	$\frac{6 \cdot \epsilon m^* (kT)^2}{\pi \cdot \kappa^2 e^2 n'}$
11 行目	$1.69 \times 10^{21}$	$1.35 \times 10^{19}$
12 "	$6.1 \times 10^{21}$	$4.90 \times 10^{19}$
P. 33. 図 1-37 中	Si186P-----2-②	Si181P annealed 1-④
P. 34 下から 6 行目	関係している	関係している。
P. 42 3 行目	Marck 社	Merck 社
P. 48 (18)式 右辺	(V <sub>ca</sub> ) <sub>0</sub>	(V <sub>ca</sub> ) <sub>0</sub>
P. 67 下から 7 行目	Schon	Schön
P. 85 " 4 "	数十 °C ^ フラスコになっている	数十 °C
P. 90 " 6 "	$-\frac{\partial \Delta G_m^L}{\partial X_A^L}$	$-\frac{\partial \Delta G_m^L}{\partial X_A^L}$
P. 91 " 10 "	徒かう	徒う
8 "	徒がい	徒い
P. 102 17 行目	Z.B 形	Z.B 型
P. 120 13 "	照度光	照射光
P. 121 18 "	キャリアの内電子は	キャリアの内、電子は
P. 122 2 "	すなわち	すなわち

# 目 次

## 第1部 CdTeの単結晶作製とp-n接合の諸性質

第1章 序 論 .....	1
第2章 ブリッジマン法による単結晶の作製とその熱処理効果 .....	4
2.1 結晶作製と雰囲気中熱処理 .....	4
2.2 電気的性質とその熱処理効果 .....	11
2.3 フォトルミネッセンスとその熱処理効果 .....	24
2.4 光学的性質 .....	35
2.5 ま と め .....	37
第3章 エピタキシャル成長 .....	39
3.1 序 .....	39
3.2 液相エピタキシャル成長 .....	39
3.3 近接法による気相エピタキシャル成長 .....	53
3.4 ま と め .....	56
第4章 p-n接合の諸性質 .....	58
4.1 はじめに .....	58
4.2 電流電圧特性 .....	59
4.3 容量電圧特性 .....	60
4.4 接合構造に関する考察 .....	61
4.5 発光特性 .....	64
4.6 発光特性に関する考察 .....	67
4.7 ま と め .....	69
第5章 結 論 .....	70

## 第2部 CdS-CdTe 混晶とその応用に関する研究

第1章 序 論 .....	77
第2章 混晶の格子定数と擬2元状態図 .....	79
2.1 混晶の作製と格子定数 .....	79
2.2 状態図について .....	83
2.3 状態図の決定 .....	85
2.4 考 察 .....	88
2.5 ま と め .....	93
第3章 混晶のエネルギー・ギャップ .....	94
3.1 薄膜の作製 .....	94
3.2 エネルギー・ギャップの決定 .....	96
3.3 考 察 .....	102
3.4 ま と め .....	107
第4章 2相混合焼結膜の作製と光導電効果 .....	108
4.1 はじめに .....	108
4.2 焼結膜の作製 .....	108
4.3 焼結膜の構造 .....	111
4.4 光導電効果とその機構 .....	115
4.5 ま と め .....	122
第5章 結 論 .....	124
謝 辞 .....	127
本研究に関する発表 .....	128

# CdTe 単結晶と CdS-CdTe 混晶に関する研究

## 内容梗概

本論文は II-IV 化合物半導体 CdTe および CdS-CdTe 混晶の結晶作製と電気的・光電的・熱力学的諸性質についての研究成果を述べたものである。第 1 部ではキャリア密度の大きい CdTe バルク単結晶の製作とその諸性質の解析、エピタキシャル成長とダイオードの諸特性について、第 2 部では CdS-CdTe 混晶の基礎的諸常数の決定と、光導電素子への応用について記されている。

## 第 1 部

第 1 章では II-IV 化合物の一般的特色および CdTe の特色と基礎的応用的研究の現状について簡潔に記し、本研究の目的と内容を明らかにした。

第 2 章ではブリッジマン法によるアンドープ、n 型、p 型単結晶の製作について述べ、特に、析出物の少ない低抵抗 p 型結晶 (P ドープ) を得る条件を明らかにした。これらの結晶を Cd あるいは Te 雰囲気中で熱処理し、電気的特性とフォトルミネッ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た。CdTe:P ではキャリア密度の解析から、Cd 蒸気圧によって CdTe 中の電気的に活性な P の密度が変化すること、この点を考慮すると Cd 空孔と格子間 Cd 原子を内因性欠陥とするモデルによって実験結果を説明できることを示した。移動度の解析からも活性な P 密度の変化を裏づける結果が得られた。CdTe:Al では de Nobel が報告している CdTe:In と類似の結果が得られた。低温でのフォトルミネッセンスから発光機構と発光中心のレベルを決定し、一応その同定をも行なった。アンドープの試料では 3 種のアクセプタ、CdTe:P で 1 種のアクセプタとドナ、CdTe:Al で 1 種のアクセプタが見出され、それらの Cd 蒸気圧による増減が明らかになった。

第 3 章では液相法および気相法 (近接法) で CdTe 基板上に各々 n 型および p 型 CdTe のエピタキシャル成長を試みた。各々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た。液相法では、溶媒 ( $\text{CdCl}_2$ ) に Cd を加えることによって成長層の電気的特性を制御でき、大きいキャリア密度をもつ n 型成長層を得た。Cd の添加による成長層の性質の変化と、成長前後の基板の性質の変化は熱力学的な欠陥平衡の計算と定量的にかなりよい一致を示した。近接法では P をドープしても低抵抗率の p 型成長層は得られなかった。

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電気的特性から接合の構造について考察し、

注入型エレクトロルミネッセンスを観測して、第2章の結果と比較して発光機構を明らかにした。液相エピタキシャル成長法によるダイオードは p-i-n 構造をもち、その i 層の巾は成長温度、溶媒への Cd の添加量などによって変化する。これらの原因について検討を加え、接合部での内因性欠陥 (Cd 空孔) の速い拡散によるものと推定された。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。

第5章には第1部で得られた成果をまとめた。

## 第2部

第1章では混晶研究の意味および CdS-CdTe 系の特色について述べ、混晶に関する基礎的研究の内容を示して研究の目的を明らかにした。

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について述べ、格子定数と擬2元状態図を決定した。混晶は 1000°C では  $x < 0.2$  で閃亜鉛鉱構造、 $x > 0.2$  でウルツァイト構造を示し、格子定数は Vegard の法則に従うことが判明した。状態図で液相線と固相線は共通の極小値を有し、低温の固相部分に巾広い溶解度ギャップが存在する。CdS と CdTe の結晶構造の違いや S と Te の原子半径の大きな差による格子のひずみエネルギーの存在などを考慮して定性的、定量的に状態図について議論し、固相線の計算結果と実験結果の間により一致を得た。

第3章ではフラッシュ法により混晶薄膜を製作し、透過率から吸収係数を求めエネルギー・ギャップの組成依存性を決定した。 $E_g$  は  $x \sim 0.28$  に極小値を持ち、2次曲線で近似した場合の bowing parameter は 1.83 であった。Vechten のモデルその他を用いて計算された bowing parameter はこれにかなりよく一致した。吸収係数の勾配から求められる有効質量が混晶では CdS, CdTe より小さいことを示し、エネルギー・バンドが tail 状をなしている点について考察を加えた。

第4章では CdS-CdTe 混晶を用いて製作した2相混合焼結膜の光導電効果について述べた。CdS と CdTe の粉末を原料とし、 $CdCl_2$  を融剤として焼結膜を製作すると  $CdS_{0.96}Te_{0.04}$  と  $CdS_{0.13}Te_{0.87}$  とが混在する焼結膜が得られたが、これは第2章の状態図から予想される組成であった。Cu を添加した2相混合焼結膜は CdS と同等の大きい光導電感度を示し 600 nm と 900 nm にピークを有していた。2相の配置と分光特性の関連、応答の時定数、短絡光電流などのデータから 600 nm ピークは  $CdS_{0.96}Te_{0.04}$  粒中の光導電効果であり、900 nm のそれは光起電力効果の組合わせによる新しい現象であることが明らかになった。

第5章には第2部で得られた成果をまとめた。

## 第1部 CdTe の単結晶作製と p-n 接合の諸性質

## 第 1 章 序 論

本研究の対象である CdTe は II-VI 化合物半導体と総称される一群の物質の 1 つである。これらは周期律表上 II<sub>b</sub> 族 (Cd, Zn) と VI<sub>b</sub> 族 (S, Se, Te) との間の化合物である。II<sub>b</sub> 族の Hg, VI<sub>b</sub> 族の O を含む化合物は他と性質が大巾に異なっており、通常別に扱われている。

II-VI 化合物を IV 族あるいは III-V 族半導体と比較し、その特徴を上げると次のようになる。①すべての化合物が直接遷移型エネルギーバンド構造をもっており吸収端での光学的吸収係数・発光効率などが大きい。②エネルギーギャップ ( $E_g$ ) が大きい。例えば、Ge-GaAs-ZnSe, Sn-InSb-CdTe は各々周期律表で同一の行にあるが IV 族→III-V 族→II-VI 族の順に  $E_g$  が大きくなっている。このことは原子間の結合エネルギーにイオン性結合の寄与が大きくなっていることのあらわれでもある。Si, Ge などの元素半導体が間接遷移型のエネルギーバンド構造をもち、エネルギーギャップが各々 1.2 eV, 0.76 eV である点と比較すると II-VI 化合物の特色は紫外～赤外域の光-電気変換の面で非常に有利であることがわかる。これまで II-VI 化合物では Zn(SSe)系あるいは (ZnCd)S 系の蛍光体および Cd(SSe)系光導電素子が実用化されておりこれらにも上述の特徴が生かされているといえる。

現在 II-VI 化合物について発光ダイオード材料としての観点からの研究がすすめられている。この分野では、II-VI 化合物は III-V 化合物などに比べて研究量も少なく、いくつかの本質的な問題点をもっている。第 1 に成分元素の蒸気圧が高く、融点も高いため単結晶作製が容易でないこと、第 2 に結合にイオン性を含むために自己補償効果<sup>1)</sup>が強くあらわれ CdTe を除いては p, n 両伝導型を得ることができず、また、添加不純物のみによって諸特性を制御できないこと、などである。II-VI 化合物についての材料研究は良質の単結晶作製法およびその諸特性を制御する方法にあるといてよい。

CdTe は融点 1092°C、融点における分解圧が 0.83 atm であるので石英アンプルを用いて、融体から結晶を作製することができる。 $E_g$  は室温で 1.5 eV と GaAs とほぼ同程度の値を示し、II-VI 化合物中では唯一 p, n 両伝導型を得ることのできる材料である。CdTe についての諸定数を表 1-1 に示しておく。CdTe についての総合的な研究は de Nobel<sup>9,10)</sup> によって行われ、特に点欠陥の平衡に関するモデルがアンドープ CdTe, CdTe:In, CdTe:Au, CdTe:Cu などの熱処理の実験・解析を通じて提唱された。II-VI 化合物に共通する問題であるこの点欠陥については、その実体その他についてその後も研究が続けられ Whelan and Smith,<sup>11)</sup> Zanio,<sup>12,13)</sup> Smith,<sup>14)</sup> Rud and Sanin,<sup>15)</sup> Chern,<sup>16)</sup> Matveev<sup>17)</sup> らの報告があるが、その結果には互に矛盾している部分も存在する。de Nobel は主な点欠陥を Cd 空孔 ( $V_{Cd}$ ) と Cd の格子間原子 ( $Cd_i$ ) と考え  $V_{Cd}$  は 2 価にイオン化し、 $Cd_i$  では 1 価にイオン化するものと結論し、これらの欠陥が禁制帯中につくる準位をも決定している。その後の研究で de Nobel が  $V_{Cd}$  と同定した  $E_v + 0.15$  eV のレベルは " $V_{Cd} + \text{ドナ}$ " 複合中心ではないかとする説が有力となっているが未だ確定的ではない。de Nobel のモデルの実体は現在の視点からすれば正しくはないが、彼のモデルは高温の平衡状態から急冷した結晶の特性をよく説明できるので、モデルの実体の不正確さを何らかの意味で他の定数にくり

表 1-1 CdTe の諸定数

crystal structure	zincblende
energy band structure	direct
energy gap <sup>3)</sup>	1.606 eV    4.2 K
	1.594        77 K
	1.520        300 K
effective mass $m_e$ <sup>4)</sup>	0.11 $m_0$
$m_h$ <sup>5)</sup>	0.40 $m_0$
dielectric const. <sup>3)</sup> $\epsilon_r$	10.6
$\epsilon_\infty$	7.13
refractive index <sup>6)</sup>	2.84
LO phonon energy <sup>7)</sup>	21.3 meV
exciton binding energy <sup>8)</sup>	10 meV
melting temperature	1092°C
mass density	6.2 g/cm <sup>3</sup>

こんで、現象をよく説明できるものになっていると考えられる。

CdTe中のドナは浅いレベルを作り n形では高キャリア密度、低抵抗率の試料が容易に得られる。しかしアクセプタは深いものが多く、わずかに Na と P が浅いレベルを作るとされているが<sup>18,19)</sup> これらをドーブした試料に関するくわしい研究は Arkadeva ら<sup>20)</sup> Gu ら<sup>21)</sup> Selim ら<sup>22)</sup> によるものなどわずかである。

CdTe の応用として実用化に近づいているのは  $\gamma$ 線検出器である。Cd と Te の質量数が大きいので  $\gamma$ 線に対する吸収係数が大きく、かつ室温動作が可能であることが特色である。この目的にはトラップの少ない高純度、半絶縁性の結晶に表面障壁を形成した素子が用いられる。結晶作製には THM 法<sup>23,24,25)</sup> Cd の蒸気圧下での結晶作製<sup>26)</sup> などが行われ、点欠陥の少ない良質な単結晶が得られている。1.5 eV という  $E_g$  の値は地上用太陽電池として最適の値であることから、この方向の研究も Vodakov ら<sup>27)</sup> Cusano<sup>28)</sup> Nakayama ら<sup>29)</sup> Yamaguchi ら<sup>30)</sup> によってすすめられている。CdTe では、p, n 両伝導型が得られるので、種々の方法で、p-n 接合の製作が試みられている。Mandel ら<sup>31,32)</sup> による P と Cd の同時拡散、Gu ら<sup>33,34)</sup> による Al 拡散、Ishida ら<sup>35)</sup> による Bi 溶媒を用いた液相エピタキシャル成長などの例がある。これらは赤外発光ダイオードとしての目的で研究されたもので、 $\gamma$ 線検出器の場合と異なり高い不純物濃度、低抵抗率の材料を必要とする。外部発光効率は各々 77K ( ) 内は室温) で 12%, 20% (0.2%), 5~10% (0.02~0.05%) でかなり高効率であるが p 領域の抵抗率が高いことや p 領域への電極の接触抵抗が大きいことなどのため、レーザー動作には至っていない。

本研究は目的を発光ダイオードに必要とされる高い不純物密度をもつ p-n 接合の製作においている。このためには特にこれまであまり研究されていない低抵抗率 p-CdTe:P の性質を研究することが必要である。本研究の内容を列挙すると、

1. ブリッジマン法によって単結晶を製作する。n 形には Al, p 形には P をドーブする。特に CdTe:P について Cd 雰囲気中で熱処理し、電気的性質の変化、不純物 P のふるまいについてくわしくしらべ

る

2. p-CdTe の気相エピタキシャル成長および n-CdTe の液相エピタキシャル成長
3. n-CdTe エピタキシャル成長層の電氣的性質が成長時の Cd 蒸気圧によってどのように変化するかを実験的に確かめ de Nobel のモデルと比較し考察する
4. エピタキシャル法によって製作した p-n 接合の諸性質，発光機構に関して考察する。

## 第2章 ブリッジマン法による単結晶の作製とその熱処理効果

### 2.1 結晶作製と雰囲気中熱処理

#### 2.1.1 原料と石英アンブルへの封入

原料の Cd 及び Te はともに大阪アサヒメタル製 6N の純度のもので、入手できる最高純度のものである。Cd は粒状で適当量を脱イオン水で表面を洗浄した後  $H_2O_2$  中に投入し、徐々に HCl に滴下する。Cd 粒の表面がなめらかに光沢をもつようになれば脱イオン水を投入してエッチングを中止する。脱イオン水でよく洗浄後、メチルアルコールあるいはアセトンで水を置換し、真空乾燥させる。Te はインゴット状のものを適当な大きさにくだけ、熱 conc  $H_2SO_4$  で表面層をエッチングする。このとき  $H_2SO_4$  は Te イオンを含んで赤紫色を呈する。ピーカーごと少し冷却した後、急激に大量の脱イオン水を投入して  $H_2SO_4$  を希釈する。よく知られているように conc  $H_2SO_4$  に水を加えるとひどく発熱するので徐々に水を加えると危険である。Te は結晶中にひびわれを生じ易いので脱イオンをとりかえて、くりかえし超音波洗浄を行なって後、水を置換し、真空乾燥させる。

アンブルは透明石英製で図 1-1 に示す形状のものである。先端部の石英棒は円錐の先端での温度勾配を大きくしてできるだけ単一の核を発生させる目的をもっている。内径は 8~13mm 程度である。多量の多結晶インゴットを得る目的で CdTe を合成する場合は、先端部を適当に半球状に加工した内径 20mm 程度のアンブルを用いる。排気系への接続管に溶着後、内部を  $HNO_3 : HF = 1 : 1$  の混液で 0.5~1 hr 洗浄し、その後、脱イオン水でよく洗浄する。

CdTe とアンブル内壁との反応を防止し、冷却時のアンブルのひびわれを防ぐために、アンブル内壁にカーボン・コートを施す。図 1-2 に示す装置を用い、アンブルを  $1100^\circ C$  に保ち、アンブル内を真空にして後、コックを切換えてアセトン蒸気を導入する。蒸気はアンブル内壁で熱分解し、カーボン被膜がコートされる。Cd と Te から出発して CdTe を合成あるいは単結晶を作製する場合、このカーボン被膜をかなり厚くし、蛍光灯が全くすけて見えない程度にしておくことが必要である。一度合成し

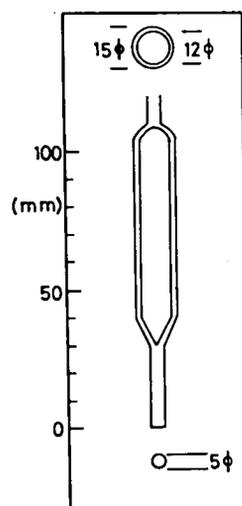


図 1-1 ブリッジマン法用透明石英製アンブル

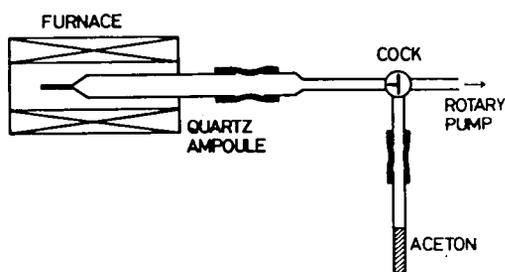


図 1-2 カーボン・コートの装置

た CdTe を用いて単結晶を作製する場合もあるが、この場合はカーボン被膜は極く薄くてよい。

添加不純物として n 形には Al, In がよく用いられる。この内 Al はその偏析係数がほぼ 1 であるとされている<sup>9,36)</sup>ので、インゴット中で一様に分布すると考え、主として Al を使用した。低抵抗率の p 形材料を得ることのできるアクセプタとして Na と P が報告されている<sup>18,19)</sup>が、Na のとり扱いの困難さと Na が結晶中で移動し易く特性が変化し易いことから P を使用することにした。Al は Merck 社製 4N のものを表面をアセトンあるいはトリクレンでよく洗浄して用い、P は三菱金属鉱山製 5N の粉末状のものを特に処理することなく使用した。

原料のそうてんに先だつて、石英アンブルは  $10^{-6}$ Torr 台の真空度で  $\sim 1200^{\circ}\text{C}$  で 2hr 程度ベイキングをしておく。Cd の適量をまず秤量し、次いで Te をこの Cd に見合う量だけ秤量する。化学量論比では必要な Te の重量は  $1.13523 \times \text{Cd 重量}$  である。秤量の信頼できる最小値は 0.1 mgr である。Cd, Te, 添加不純物をアンブルにそうてんし真空に排気する。この際、 $10^{-6}$ Torr 台の真空度のもとでアンブルを  $150^{\circ}\text{C}$  程度に加熱して原料表面から脱ガスを行なうことが重要な過程である。これを行なわないとアンブル内面のカーボン被膜がかなり厚くても高温でカーボン被膜が消失し、CdTe と石英管が固着してアンブルにひびわれを生じることがある。CdTe の結晶作製には 2 重の真空封入が必要であるという報告もある<sup>37)</sup>が、この脱ガスを行なえば、その必要はない。この後、酸水素炎を用いてアンブルを封じ切る。

### 2.1.2 結晶作製装置と作製条件

電気炉はら管形シリコニット (シリコニット高熱工業製 Sp 30 あるいは Sp 27) を発熱体とする自作のたて形炉で、 $1200^{\circ}\text{C}$  程度の温度で安定に動作する。温度分布を図 1-3 に示す。最高部温度を  $1160^{\circ}\text{C}$  程度に設定すると CdTe の融点付近の温度勾配は  $\sim 15^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  あるいは  $\sim 30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  程度となる。温度制御には PI 方式 (大倉電気製 EC-53) あるいは PID 方式 (大倉製 EC-61) のコントローラーを、プログラム信号発生器 (大倉製 I-8116) と組合わせて使用した。各々  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  あるいは  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$  程度の温度制御が可能であった。温度検出には PR 13 (白金-白金ロジウム) 熱電計を 3 線式で用いている。制御系のブロック・ダイアグラムを図 1-4 に示しておく。炉中をアンブルを降下させるためにギア付シンクロモーターとプーリーを組合わせた駆動装置を製作した。糸を巻きつけるプーリーとギアの組合わせを変えることにより  $5 \text{ cm/h}$  から  $0.1 \text{ cm/h}$  まで 10 段階程度に降下速度を変化することができる。

炉の温度プログラムを図 1-5 に示す。 $\sim 800^{\circ}\text{C}$  まで約 2hr で上昇させ、この温度で  $0.5 \sim 2 \text{ hr}$  保持し、Cd と Te

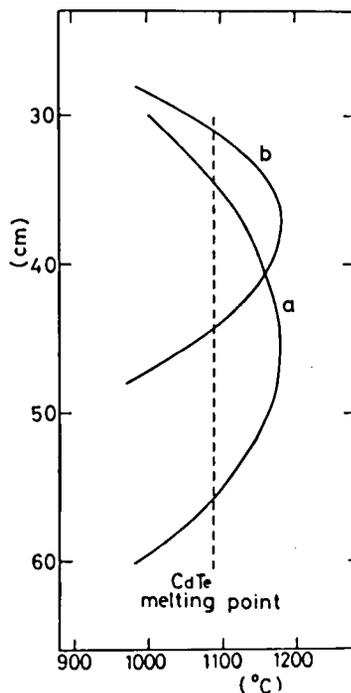


図 1-3 ブリッジマン炉の温度分布  
a. Sp. 30 の場合  
b. Sp. 27 の場合

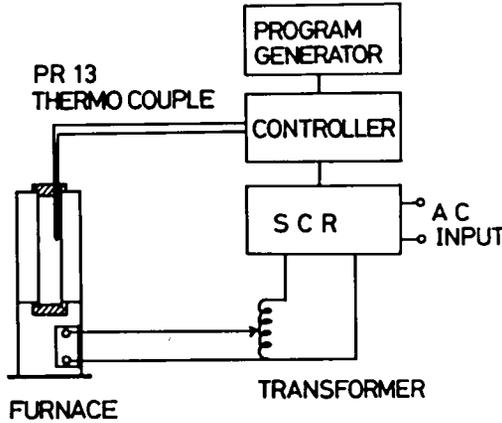


図 1-4 ブリッジマン炉の温度制御系ブロック図

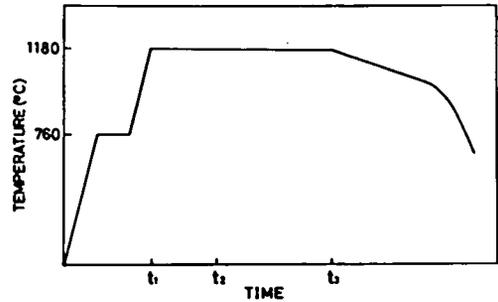


図 1-5 温度プログラム  
 $t_1 \sim t_2$ : 高温保持  
 $t_2 \sim t_3$ : アンブル降下

を完全に反応させて遊離した Cd あるいは Te が残存しないようにする。通常 500°C 付近で熔融状態の Cd と Te が急激に反応してその反応熱でアンブルが赤熱するので、多くの Cd や Te が、未反応のまま残っていることはないように思われるが、遊離した Cd が多く残っていると高温でアンブルが爆発する恐れがあるので、安全のためにこの過程を挿入してある。その後炉の温度は最高温部を 1160~1190°C に保持し、アンブルを炉中を降下させる。適当な距離だけ降下後、炉の温度を ~900°C まで降下させ、電源を切って炉冷する。アンブルの高温での保持時間、降下速度はアンドープ、CdTe:Al の場合と CdTe:P とではかなり異なっている。製作条件をまとめて表 1-2 に示す。CdTe:P では、融液中へ P をよく溶解させるにはかなり時間が必要で、本研究では 20 h 高温に保持している。また降下速度を速くすると結晶中に多数の気泡を生じるので 0.3 cm/h 程度の速さでゆっくり降下させることが必要である。

表 1-2 ブリッジマン法の結晶作製条件

	融液組成	ドーブ量	高温保持時間	降下速度
アンドープ	化学量論比		5~6 h	0.5~1 cm/h
Al ドーブ	0.05 a% Cd 過剰	<0.1 a%	//	0.5~2 cm/h
P ドーブ	0.05 a% Te 過剰	<0.1 a%	20 h	≤0.3 cm/h

### 2.1.3 結晶の観察

インゴットは通常 1~3 ケの単結晶からなっている。結晶粒界はラップした面上で曲線状の境界となっ  
 てはつきり識別できる。CdTe の結晶は殆んどの場合双晶を含んでいるが、その一方が大きな部分を占  
 んでいることが多いので全く双晶を含まない単結晶部分を取り出すことが可能である。図 1-6 にインゴ  
 ヲット表面にあらわれた双晶境界を示しておく。ラップした平面上では双晶境界は直線状の境界をなしている  
 双晶は (111) 面内で 180° 回転した結晶が接合しているが、<sup>38)</sup> 任意の方向性をもつ結晶粒界と異なり境界

部分に電位障壁を生じない<sup>9)</sup>ので、本研究では双晶を含んでも単結晶と同等に扱っている。

イメージ・コンバーターを利用した赤外顕微鏡を用いると結晶内部を観察することができる。アンドープ、CdTe : Al の結晶の内部は280倍の倍率では一様であるが、CdTe : P の結晶では状況が異なり $\sim 1\mu$ 程度の大きさの析出物が存在することがしばしばある。これらはインゴットの先端部(最初に固化した部分)では少なく尾部(最後に固化した部分)では数も多く、大きさも大きくなる。尾部の結晶をエッチング

すると、光学顕微鏡下でCdTe中に赤色透明な微結晶が認められることがあり、これはCdP<sub>2</sub>であろうと推定される。0.1a%以上、Pをドーブすると尾部に小さな気泡を生じることがあり、その内壁には少量の黄リンが析出している。先端部と尾部の差はPの偏析によるものと考えられるが、上述の析出物を少なくするには、Pのドーブ量を少なくすること、わずかにTe過剰( $\sim 0.05a\%$ 程度)の組成とすることが有効である。あまり少量では秤量しにくくなること(10grのCdTeに0.03a%ドーブするとPの重量は0.44mgrにすぎない)、as grownで抵抗率の小さい結晶を得るには0.01a%程度のドーブ量では不足であることなどから、Pのドーブ量は少なくとも0.03a%程度必要であった。また温度制御の精度が悪い場合には結晶粒界に多く析出物が生じることも確かめられた。CdTe : Pでこのような析出物が見出されることは、固相のCdTeへのPの溶解度が温度によって特に急激に変化し、固化した直後には溶解していたPが温度降下とともに過飽和状態となり、CdTe中で集合して析出物を形成するためと考えられる。Te過剰の融体から作製されたZnTeでは同様の原因によると考えられるTeの析出物(黒点)の存在が報告されている。<sup>39)</sup>

ここでインゴットから双晶の存在と関連づけて(110)、(111)、(100)などの面方位をもつエハを切り出す方法について述べておく。(110)面はへき開面であるのでピンセットでインゴットの端部を軽くたたいて行けば容易に見出せる。へき開面は本来きれいな平面のはずであるが、時にゆるやかなうねりが見られたり、わずかな角度ずつ方位の異なる小面の集合(リニエージ)となることがある。これらはアンブル内壁との固着によるひずみや温度制御の乱れによって生じた小傾角結晶粒界などで単結晶としては使用できないものである。双晶を含む結晶の各面方位を模式的に図1-7に示す。双晶は(111)面内で $\langle 111 \rangle$ 軸のまわりに $180^\circ$

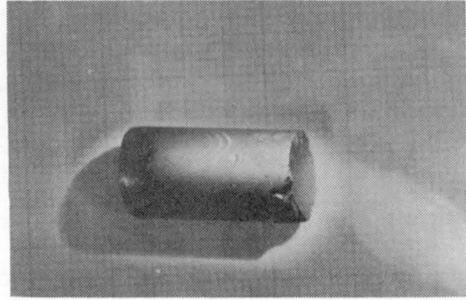


図1-6 ブリッジマン法で製作されたCdTe単結晶  
—双晶の存在がよくわかる—

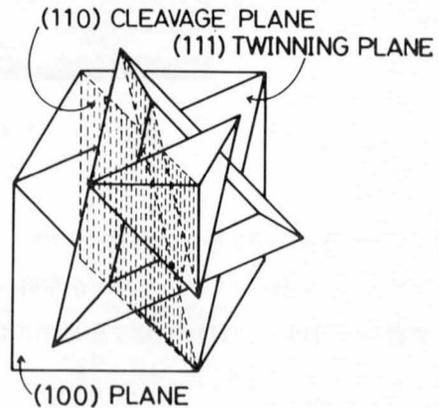


図1-7 双晶を含む結晶の面方位

回転している<sup>38)</sup>ので、この双晶面となっている(111)面に垂直な(110)面は双晶の両領域を通じて一様に連なったへき開面となる。(110)面はこのへき開面に平行にウエハを切り出せばよい。双晶の一方の領域内では他の等価な(110)面もへき開によってあらわれるが、そのような面を基準にしてインゴットを切断すると双晶の他の領域では、その面はもはや(110)面ではないので注意する必要がある。(111)面は双晶面に平行に結晶を切断すればよい。ただし、時に2組の双晶が入りこんでいることもあり、この場合は、第2の双晶面を境として他方は(111)面ではなくなる。(100)面は互に直交する(110)へき開面の双方に垂直な面である。適当な研磨治具を用いて(100)面を平面としてけずり出し、これに平行にウエハを切り出せばよい。ただし、この(100)面は基準となる互に直交するへき開面を見出した一方の双晶領域でのみ正しい(100)面である。このようにへき開面と双晶面を利用すると視察と適当な治具の使用によって容易に(110)、(111)、(100)面を切り出すことができる。

#### 2.1.4 X線回折

- (a) 粉末法 図1-8にX線ディフракトメーターによる回折パターンを示す。これは閃亜鉛鉱型(Z. B型)結晶構造を示しており、回折ピーク位置は $a = 6.45 \text{ \AA}$ とするASTMデータとよく一致する。ウルツァイト型(W型)の結晶構造を持つものは見出されなかった。各ピークの強度比はASTMカードに比べて、(220)ピークが強くなる傾向が多いが、これは粉末の粉砕の程度が充分でないため、粉末のへき開面(110)面が、試料ホルダー上でホルダー面に平行になり易いことによるものと考えられる。

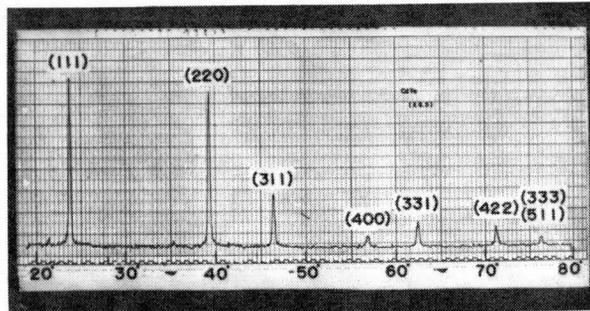


図1-8 CdTeのX線ディフラクトパターン

- (b) ラウエ法 図1-9に(110)、(100)、(111)面の反射ラウエ写真を示す。各々2回、4回、3回の対称性があらわれている。ラウエ法を用いて方位を決定できるが、CdTeでは前述のように視察によって容易に(110)、(111)、(100)面を切り出すことができるので、この目的には殆んど利用していない。

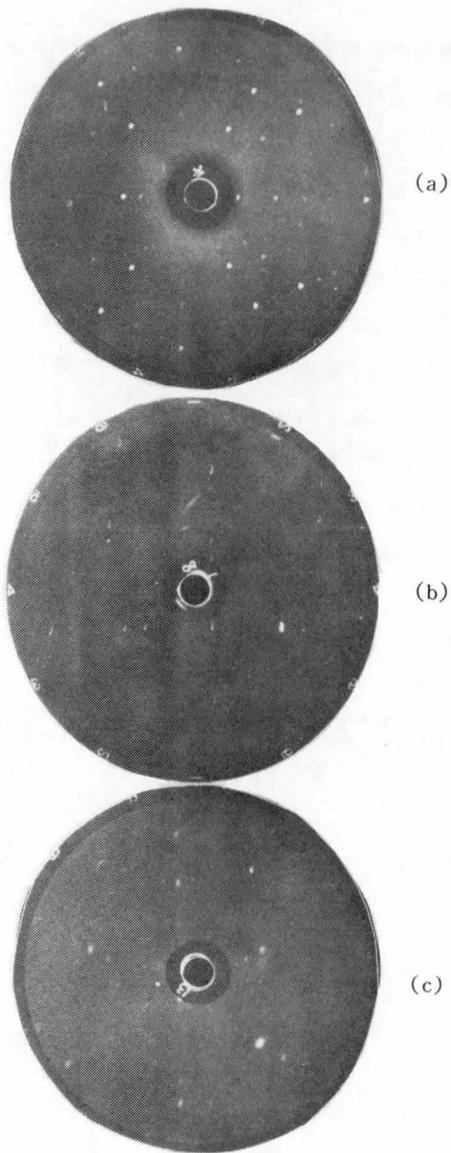


図1-9 反射ラウエ回折パターン  
 (a) (110) 面, (b) (100) 面, (c) (111) 面

### 2.1.5 熱処理方法

II-VI 化合物に顕著に見られる自己補償効果は、内因性の欠陥、すなわち空孔や格子間原子あるいはこれらを含む複合中心などが外来不純物を補償することによって生じる。CdTeの諸特性を制御するにはこの内因性欠陥と不純物のふるまいを知ることが必要である。内因性欠陥の濃度は、成分元素の雰囲気中で熱処理することにより変化させることができ、高温での平衡状態を急冷によって凍結すれば、室温の電気的特性やフォト・ルミネッセンスからこれらの欠陥平衡について調べることができる。アンドープ CdTe,

CdTe : In, CdTe : Au, CdTe : Cu については de Nobel のくわしい研究報告があるが、CdTe : P についてはあまり調べられていないので、本研究では CdTe : P に主眼点をおいて成分元素雰囲気中の熱処理効果をしらべた。ここでは熱処理の方法について記す。

熱処理に用いた2温度炉の温度分布の1例を図1-10に示す。石英アンブルにCdTe結晶とCdTe粉末、およびCd(あるいはTe)を真空封入し、高温( $T_H$ )部にCdTeが、低温( $T_L$ )部にCd(あるいはTe)がくるように、炉中へそう入する。アンブル内の成分元素の蒸気圧は、

温度  $T_L$  のCd(あるいはTe)の飽和蒸気圧に等しく、また  $p_{Cd} \cdot p_{Te_2}^{1/2} = K_{CdTe}$ 、 $K_{CdTe}$ : 平衡定数の関係があるので、例えば  $T_L$  から  $p_{Te_2}$  が決定されればこの式を用いて  $p_{Cd}$  を計算することができる。 $K_{CdTe}$  は de Nobel<sup>9)</sup> によって求められている。本研究では成分元素蒸気圧として  $p_{Cd}$  を尺度に用いて考察をす

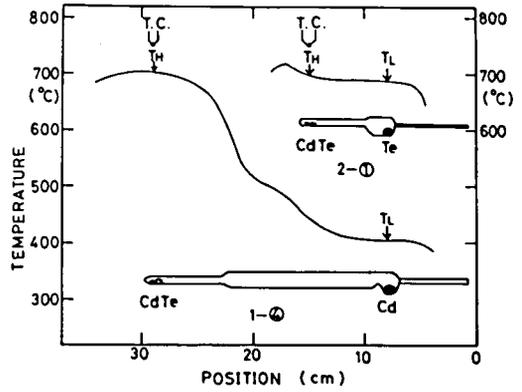


図1-10 熱処理用2温度炉の温度分布の例

める。図1-11にCdとTeの飽和蒸気圧および固相のCdTe上の平衡蒸気圧  $p_{Cd}$  あるいは  $p_{Te_2}$

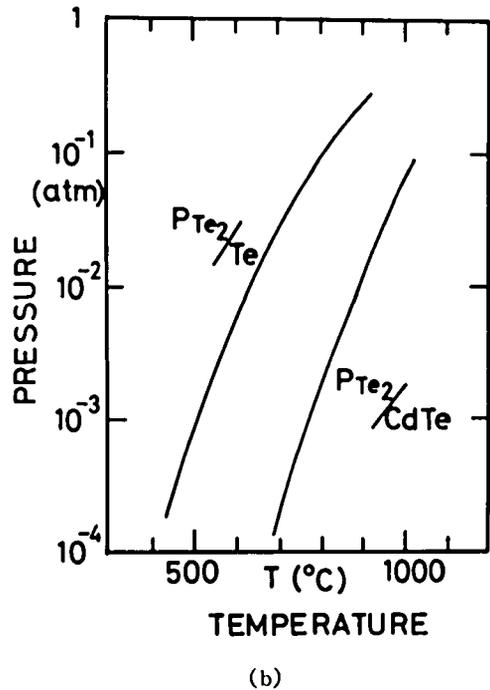
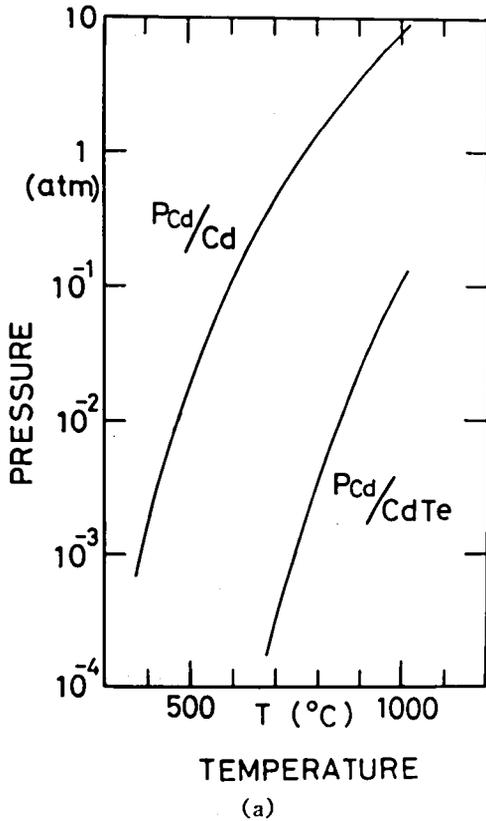


図1-11 Cd, Te, CdTeの平衡蒸気圧

を示す。図1-12は  $T_H = 700^\circ\text{C}$  の場合の  $T_L$  と  $p_{\text{Cd}}$  の関係を示している。

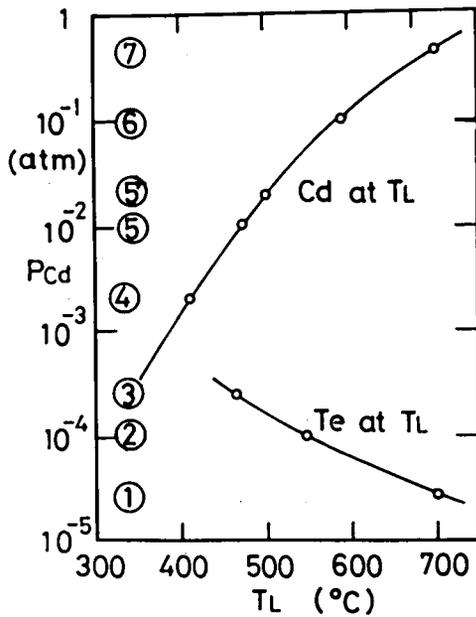


図1-12 熱処理温度が700°Cの時の  $p_{\text{Cd}}$  と  $T_L$  の関係

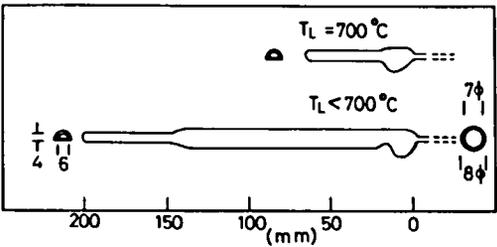


図1-13 熱処理用アンブル

熱処理用アンブルは図1-13に示すもので CdTe 結晶をそうてんする部分は底を平らにして熱処理後の急冷の際の冷却速度ができるだけ早くなるようにしてある。アンブルの前処理、封じきりの手順などは、カーボンコートを行っていない点を除き 2.1.1 の単結晶作製の場合と同様である。 $T_H$  の部分にそうてんする CdTe 粉末は  $T_L$  にある成分元素蒸気圧と平衡する他方の成分の分圧を

この粉末から供給し、試料単結晶の蒸発を防ぐ目的をもっている。特に CdTe の平衡蒸気圧に近い蒸気圧下で熱処理する場合に意味がある。

熱処理時間は通常 6 時間である。この間の温度制御精度は  $\pm 2^\circ\text{C}$  程度である。熱処理終了後炉からアンブルをとり出し炉の近くに置いた水槽に投入して急冷する。炉からとり出して水中に投入するまでの時間は 1 秒以内である。

## 2.2 電気的性質とその熱処理効果

### 2.2.1 測定方法

測定にはすべて Van der Pauw 法<sup>40)</sup>を用いた。試料はできる限り板状の正方形とし、各辺の midpoint に電極をつけると測定が容易となる。測定には図1-14に示す回路を用いて順次電流端子と電圧端子を選択できるようにした。電流計には指針型のメーターを用い、電圧計には大倉電気製 AM1001 あるいは AM5001 を使用した。電極間抵抗が大きい場合は AM5001 をプリアンプとして用い、その出力を AM1001 を通じて記録計に描かせる方法が有用であった。温度特性の測定には図1-15に示すガラス製クライオスタットを用いた。試料ホルダーと液体窒素だめの間にヒーターがあり、ヒーターに流す電流によって 90K 付近から室温付近まで温度を変えることができる。試料はアルミニウム製ホルダーにマイラーシート(厚さ  $35\mu$ )を介して真空グリースではりつけ、試料ホルダーを銅のブロックにねじどめする。测温用熱電対は

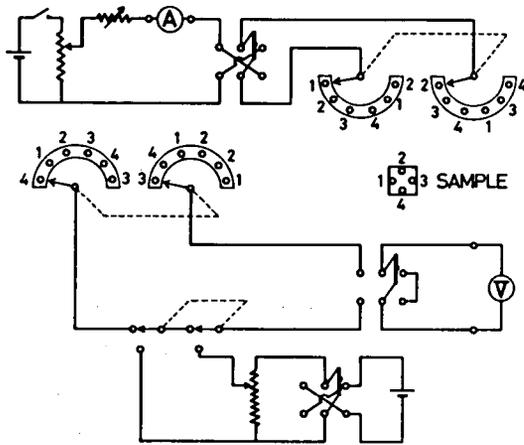


図1-14 Van der Pauw法による電気的性質の測定回路

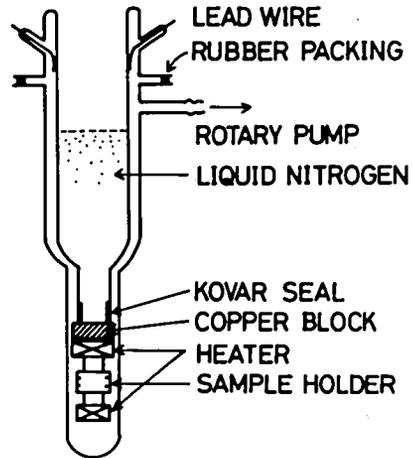


図1-15 ガラス製クライオスタット

このアルミニウム製のホルダー上に板バネで押しつけておく。

n形試料へのオーム性接触は200～250℃程度の温度でInを合金すればよく、 $10^{-2} \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の抵抗率の試料について全く問題がない。一方、p形についてはいくつかの方法が発表されているが、再現性よく、安定なオーム性接触を得る方法は確立されていないといつてよい。これまでの方法を列挙すると、①  $\text{HAuCl}_4$ の水溶液を用いてCdTeにAuを無電界メッキする方法<sup>9)</sup>：室温でもオーム性ではないが、測定には支障はない。低温ではかなり高抵抗となる。②  $\text{LiNO}_3$ 水溶液からLiを拡散させて低抵抗層をつくりそこに①の方法でAuメッキを施す方法<sup>41)</sup>：ZnTeで開発された方法であるが、再現性に問題があり、時間的に特性が変化する。③ Auを真空蒸着し、 $\text{H}_2$ 中230℃で熱処理する方法<sup>21)</sup>この方法も再現性に問題が残るが、室温では殆んど完全なオーム性を示し、低温でも電極として使用可能である。p-CdTeではn-CdTeにおけるInのような容易に $p^+$ 層を形成できる適当なアクセプタが存在しないことが、オーム性接触の形成をむつかしくしているものと推定される。③の方法では $10^{16}$ 程度のキャリア密度をもつ試料にはオーム性接触をとり易く、 $10^{17}$ 程度の高いキャリア密度をもつ試料ではそれがむつかしくなる傾向がある。本研究では室温のみの測定には①を、低温からの温度特性の測定には③の方法を用いた。表1-3に試料番号と結晶製作条件あるいは熱処理条件をまとめておく。キャリア密度は $\frac{1}{eR_H}$ より求め、移動度はホール移動度を用いて検討する。

### 2.2.2 測定結果

まず、インゴットの先端部と尾部から切り出した結晶の電気的特性を表1-4に示す。CdTe：Alではキャリア密度・移動度とともに大差がなく、これは前述のようにAlの偏析係数が1に近く、かつAlの溶解度が0.1a%程度あることを示していると考えてよい。一方、CdTe：Pではキャリア密度は尾部ほど減少し、抵抗率は中間部で少し増加して後再び尾部で小さくなる。移動度も抵抗率と同様の傾向を示す。この尾部の試料にはかなり多くの析出物が含まれているので、Pの偏析係数は1より小さいと考えら

表 1-3 試料番号と結晶の製作条件・熱処理条件

試作番号	ドーパ量	融液組成	熱処理条件	
S 152 P	0.05 a %	化学量論比		
S 181 P	0.03 a %	0.05 a % Te excess		
" ①	"	"	700 °C	$P_{Cd} = 2 \times 10^{-5}$ (atm)
" ②	"	"	"	" $10^{-4}$
" ③	"	"	"	" $2 \times 10^{-4}$
" ④	"	"	"	" $2 \times 10^{-3}$
" ⑤	"	"	"	" $10^{-2}$
" ⑥	"	"	"	" $10^{-1}$
" ⑦	"	"	"	" $4.6 \times 10^{-1}$
S 186 P	0.003 a %	"		
" ②	"	"	700 °C	$P_{Cd} = 10^{-4}$ (atm)
" ③	"	"	"	" $2 \times 10^{-4}$
" ④	"	"	"	" $2 \times 10^{-3}$
" ⑤	"	"	"	" $10^{-2}$
" ⑥	"	"	"	" $10^{-1}$
" ⑦	"	"	"	" $4.6 \times 10^{-1}$
S 106 Pq	0.05 a %	化学量論比		
S 65 Al	0.1 a %	1 % Cd excess		
" ①	"	"	800 °C	$P_{Cd} = 3 \times 10^{-2}$ (atm)
" ②	"	"	"	" $10^{-1}$
" ③	"	"	"	" $3 \times 10^{-1}$
" ④	"	"	"	" 1
S 165 Al	0.01 a %	0.05 a % Cd excess		
S 178 Al	0.001 a %	"		
H 1 Te	アンドープ	0.05 a % Te excess		
A 60	アンドープ	"		
②	"	"	700 °C	$P_{Cd} = 10^{-4}$ (atm)
④	"	"	"	" $2 \times 10^{-3}$
⑤	"	"	"	" $2 \times 10^{-2}$
⑦	"	"	"	" $4.6 \times 10^{-1}$

表 1-4 インゴットの先端部と尾部の電気的性質の比較

		$\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	n or p ( $/\text{cm}^3$ )	$\mu_H$ ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ )
S65Al	先	$1.4 \times 10^{-2}$	$8.5 \times 10^{17}$	544
	尾	$1.5 \times 10^{-2}$	$8.3 \times 10^{17}$	516
S152P	先	1.2	$1.4 \times 10^{17}$	37
	中	2.7	$0.75 \times 10^{17}$	32
	尾	1.5	$0.67 \times 10^{17}$	64

れる。一方、キャリア密度はこれと異なる傾向を示しており、CdTeのPのふるまいが単純なものではないことを示しているといつてよい。

図1-16に as grown および 700°C で種々の  $P_{Cd}$  のもとで熱処理した CdTe:P の電気的特性の温度依存性を示す。最大のキャリア密度は  $\sim 3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  程度で、この時  $\rho \sim 1.2 \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\mu \sim 50 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  程度である。図中 S106Pq は、結晶作製時に、CdTe が固化後、900°C 付近の温度にある時アンプルを炉からとり出して水中に投入

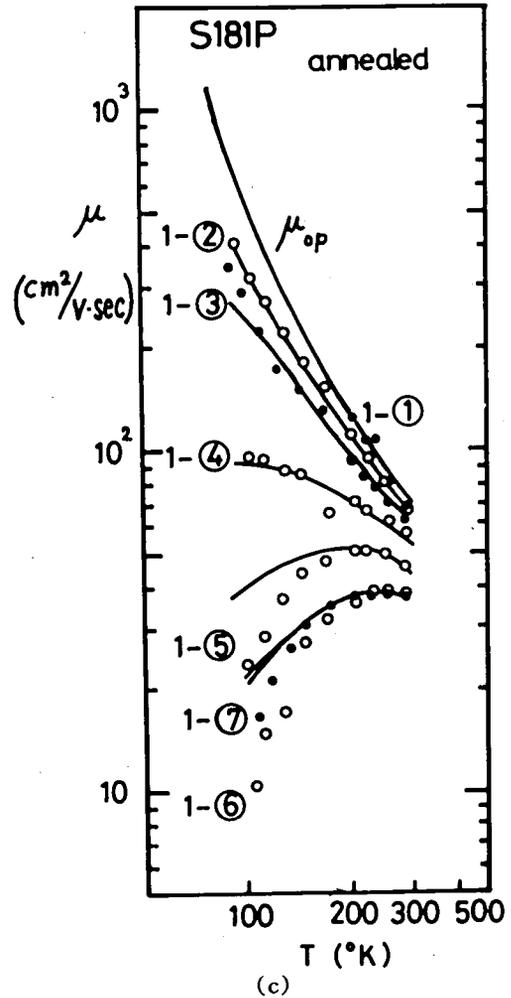
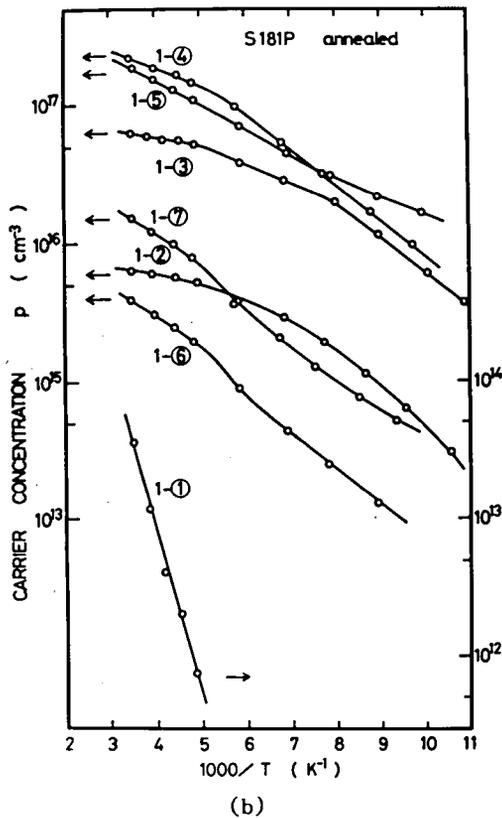
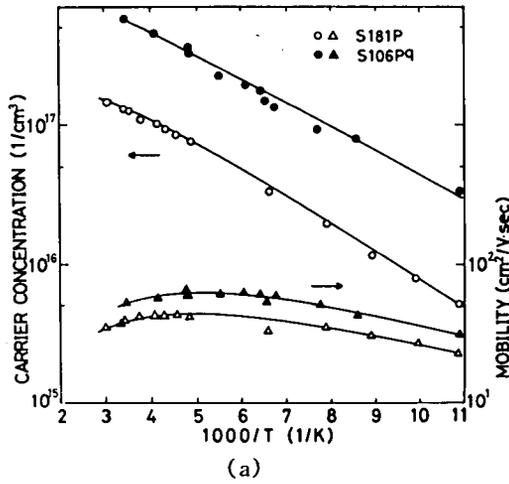


図1-16 CdTe:P の電気的性質の温度依存性

- (a) as grown 結晶
- (b) 熱処理した S181P のキャリア密度
- (c) 熱処理した S181P の移動度とその計算結果

急冷した試料である。このようにすると  $p \sim 10^{18}/\text{cm}^3$  の高いキャリア密度を持つものが得られる。このことは2.1.3で述べたように高温ほどPの溶解度が大きいことを示しているといつてよい。図1-17は熱処理した試料の室温でのキャリア密度、移動度の  $p_{\text{Cd}}$  との関係を示す。Pのドーパ量の多いS181Pでは  $p_{\text{Cd}} = 2 \times 10^{-3} \text{ atm}$  でキャリア密度  $p$  が最大となり、その両側で  $p$  は減少する。移動度は  $p_{\text{Cd}}$  の低い側で大きく  $p_{\text{Cd}}$  の高い側で小さくなる。S186PはPのドーパ量の少ない試料であるが、 $p_{\text{Cd}} = 2 \times 10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ atm}$  にかけて  $p$  がほぼ一定の領域があらわれる。移動度はほぼ一定であるが  $p_{\text{Cd}}$  の最も大きい領域で少し減少する。

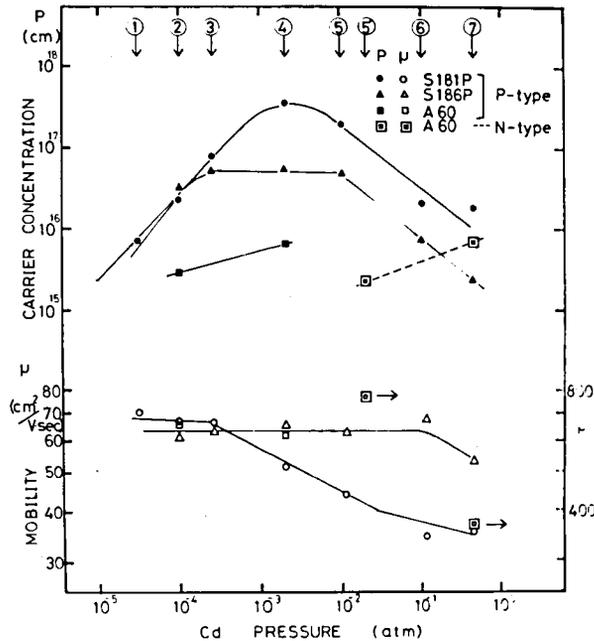
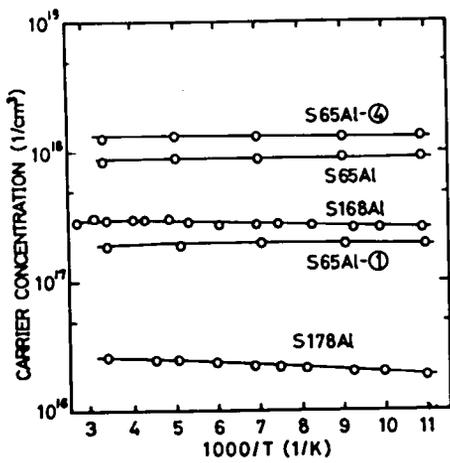


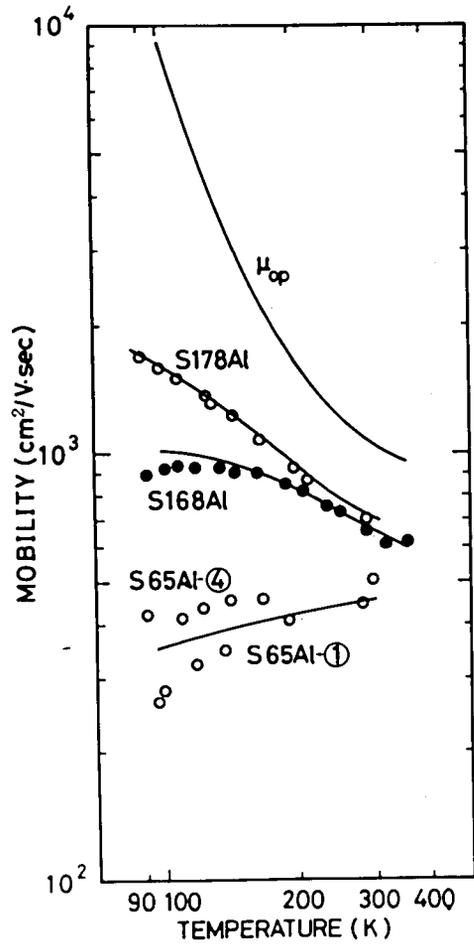
図1-17 熱処理した結晶のキャリア密度、移動度の  $p_{\text{Cd}}$  依存性

Teを0.05a%程度過剰として製作した as grown の結晶は  $5 \times 10^{-3} \text{ atm}$  程度の  $p_{\text{Cd}}$  のもとで熱処理した試料とほぼ同等の性質を示し、高キャリア密度のp型結晶を得る良い条件であることがわかる。

図1-18にCdTe:Alの電気的特性を示す。Alの準位は浅く、キャリア密度の温度変化はゆるやかである。0.1a%のドーピングによって  $n \sim 10^{18}/\text{cm}^3$  のキャリア密度のものが得られ、ドーパ量を減少させることにより  $\sim 10^{16}/\text{cm}^3$  程度まで任意のキャリア密度を持つものが得られる。図1-19に800°Cでの熱処理後の室温のキャリア密度と  $p_{\text{Cd}}$  の関係を示す。  $p_{\text{Cd}}$  の減少に伴ない  $p_{\text{Cd}}^{1/2}$  に比例してキャリア密度が減少している。これは後に述べる de Nobel のモデルとよく符号し、CdTe:Inでの実験結果と同傾向である。もし結晶作製の際Teを数%過剰すると  $n \sim 2 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ ,  $\rho \sim 2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\mu \sim 200 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  程度のもつものが得られるが、このような試料を800°C、1 atm程度の  $p_{\text{Cd}}$  のもとで熱処理すると  $\sim 1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  のキャリア密度を示すようになる。このような試料にもAlは多量にドーパされているが as grown



(a)



(b)

図1-18 CdTe : Al の電氣的性質の温度依存性  
 (a) キャリア密度 (b) 移動度とその計算結果

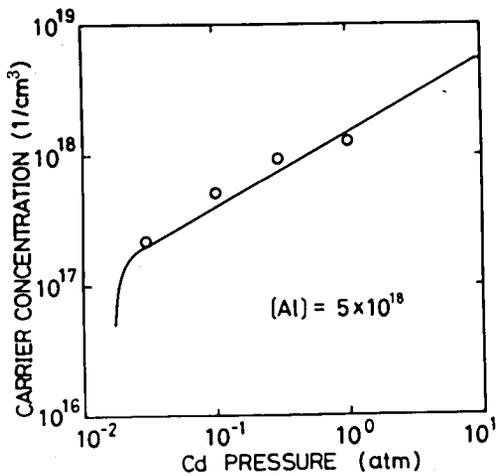


図1-19 熱処理した CdTe : Al 結晶のキャリア密度の  $p_{Cd}$  依存性と計算結果

の状態では殆んど同数の内因性欠陥によって Al が補償されているわけである。

図1-20にアンドープの as grown の試料の特性を示す。as grown では p 型である。化学量論比組成の融体から結晶を作製すると  $p \sim 3 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ ,  $\rho \sim 3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\mu \sim 80 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  程度の特性的ものが得られ、Te 過剰の融体からは  $p \sim 6 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ ,  $\rho \sim 20 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\mu \sim 60 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  程度の特性を持つ結晶が得られる。高い  $p_{\text{Cd}}$  のもので熱処理すると伝導型は n 型に変化し、 $n \sim 5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ ,  $\rho \sim 2 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\mu \sim 700 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  程度の特性を示すようになる。

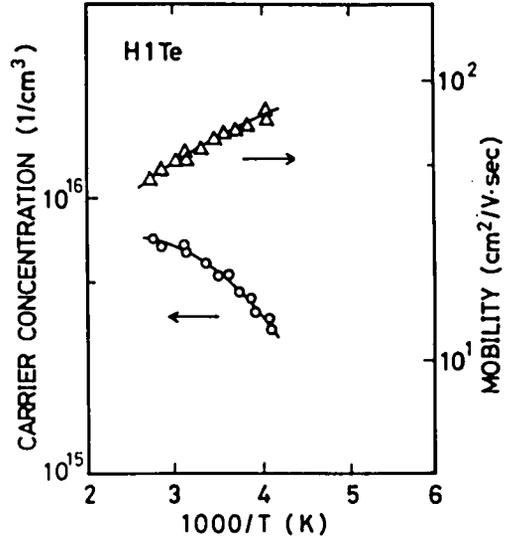


図1-20 アンドープ CdTe の電気的性質の温度依存度

### 2.2.3 考 察

#### <キャリア密度>

p 型を例にとり、1 種のアクセプタと、1 種のドナーを考慮すると、キャリア密度は次の式であらわされる。<sup>42)</sup> (非縮退の場合)

$$\frac{p(p + N_d)}{(N_a - N_d - p)N_v} = \frac{1}{g} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $N_v = 2(2\pi m^* kT/h^2)^{3/2}$ : 有効状態密度

$N_a, N_d$ : 各々アクセプタ密度, ドナ密度

$g$ : 縮退係数

$E_A$ : アクセプタのイオン化エネルギー

この式の左辺で、 $p$  に各温度でのキャリア密度を  $N_a - N_d$  として室温付近のキャリア密度から推定される出払い領域のキャリア密度を用い  $N_d$  をパラメーターとして変化させ、 $\frac{p(p + N_d)}{(N_a - N_d - p)N_v}$  と  $\frac{1}{T}$  のグラフを片対数のグラフ上に描き、グラフが直線となるような  $N_d$  を選べば、グラフの傾きから  $E_a$  を、切片から  $g$  を求めることができる。

表1-5に、このような解析の結果を示す。ただし、CdTe: Al の Al 濃度の高い試料はほぼ縮退しており、ドナレベルが浅く、 $\sim 14 \text{ meV}$  とされている<sup>43)</sup> ことから、液体窒素温度程度までの測定では精度も悪く、くわしい解析は CdTe: P, アンドープ CdTe について行なっている。この表1-5の  $N_a - N_d$  の値はかなりよい精度であるが、 $N_d$  は多少あいまいで、 $-50\% \sim +100\%$  程度の精度で、これにともなって  $E_a$  の値にも  $20\%$  程度の誤差が含まれている。

表 1-5 電気的性質の解析結果

sample	p (1/cm <sup>3</sup> )	μ (cm <sup>2</sup> /V·sec)	N <sub>a</sub> -N <sub>d</sub> (1/cm <sup>3</sup> )	N <sub>d</sub> (1/cm <sup>3</sup> )	N <sub>a</sub> (1/cm <sup>3</sup> )	E <sub>a</sub> (meV)	1/g <sub>a</sub>
S181P-①	3.8 × 10 <sup>13</sup>	69				210	
②	6.6 × 10 <sup>15</sup>	67	7 × 10 <sup>15</sup>	4 × 10 <sup>16</sup>	4.7 × 10 <sup>16</sup>	46	0.5
③	6.4 × 10 <sup>16</sup>	61	7 × 10 <sup>16</sup>	8 × 10 <sup>16</sup>	1.5 × 10 <sup>17</sup>	47	1.2
④	2.2 × 10 <sup>17</sup>	54	3 × 10 <sup>17</sup>	2 × 10 <sup>17</sup>	5 × 10 <sup>17</sup>	45	1.1
⑤	1.9 × 10 <sup>17</sup>	46	4 × 10 <sup>17</sup>	8 × 10 <sup>17</sup>	1.2 × 10 <sup>18</sup>	28	0.5
⑥	4.0 × 10 <sup>15</sup>	36	8 × 10 <sup>15</sup>	1.3 × 10 <sup>18</sup>	1.3 × 10 <sup>18</sup>	36	1.0
⑦	1.5 × 10 <sup>16</sup>	38	2.8 × 10 <sup>16</sup>	1.4 × 10 <sup>18</sup>	1.4 × 10 <sup>18</sup>	34	1.0
S106Pq	5.5 × 10 <sup>17</sup>	45	1.7 × 10 <sup>18</sup>	1.0 × 10 <sup>18</sup>	2.7 × 10 <sup>18</sup>	23	
H-1	5.7 × 10 <sup>16</sup>	59	8.4 × 10 <sup>15</sup>	1.0 × 10 <sup>16</sup>	1.8 × 10 <sup>16</sup>	120	

Pをドーブした p-CdTe のアクセタ・レベルは 23~47 meV という値を示し、N<sub>a</sub>の大きい試料では小さくなる傾向になっている。この傾向は通常どの半導体においても見られるもので、不純物のまわりの波動函数の重なりによって不純物レベルに広がりを生じ、電気的特性から求められる熱的なイオン化エネルギーが小さくなると説明されている。これまで報告されている CdTe 中の P のイオン化エネルギーは Arkadeva ら,<sup>20)</sup> Selim ら,<sup>22)</sup> 具ら<sup>21)</sup> によって 30~50 meV の範囲の値が報告されており本研究の結果も同一範囲にある。水素原子状のアクセタを考え ε<sub>r</sub> = 10.9, m<sub>h</sub><sup>\*</sup> = 0.4m<sub>0</sub> とすると E<sub>A</sub> = 46 meV となるので、CdTe 中の P はほぼ水素原子モデルが適用できる浅いアクセタであるといつてよい。

熱処理の効果を見るために図 1-21 に S181P の p, N<sub>a</sub> と p<sub>Cd</sub> の関係を示す。p < 1 × 10<sup>-2</sup> atm では p<sub>Cd</sub> の増大とともに N<sub>a</sub> が増加し、その結果 p が増加し、一方、p<sub>Cd</sub> > 1 × 10<sup>-2</sup> atm では p<sub>Cd</sub> の増大とともに  $\frac{N_d}{N_a}$  が増加し、その結果 p が減少していることがわかる。第 3 章で de Nobel の提案した CdTe 中の欠陥平衡モデルとそれを用いたキャリア密度の計算法について述べるが図 1-22 はその方法で求めた室温でのキャリア密度と p<sub>Cd</sub> の関係の計算結果である。アクセタとしての P の密度 [P<sub>Te</sub>] をパラメーターと

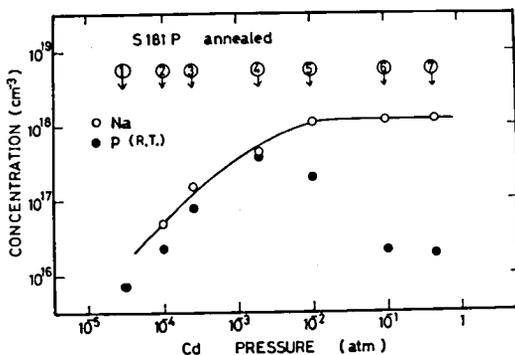


図 1-21 熱処理した S181P の p, N<sub>a</sub> の p<sub>Cd</sub> 依存性

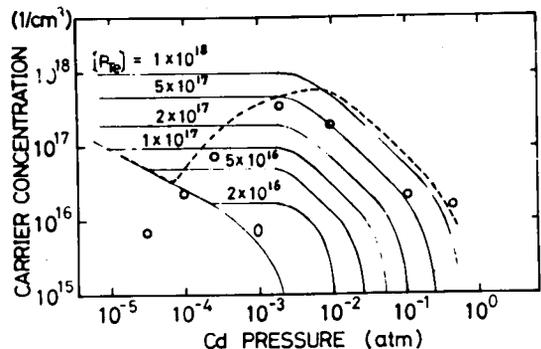


図 1-22 de Nobel の欠陥モデルによる p の p<sub>Cd</sub> 依存性の計算結果と実験結果

している。[P<sub>Te</sub>] = 5 × 10<sup>16</sup>/cm<sup>3</sup> を例にとると、この図は p<sub>Cd</sub> < 2.5 × 10<sup>-5</sup> atm では  $p \propto p_{Cd}^{-\frac{1}{2}}$ 、2.5 × 10<sup>-5</sup> < p<sub>Cd</sub> < 4.0 × 10<sup>-3</sup> で p = [P<sub>Te</sub>] で一定となり、4.0 × 10<sup>-3</sup> < p<sub>Cd</sub> < 2.8 × 10<sup>-2</sup> では p はほぼ p<sub>Cd</sub><sup>-1</sup> に比例して減少し、p<sub>Cd</sub> > 2.8 × 10<sup>-2</sup> では伝導型が n 形に変化することを示している。表 1-5 に示した S 181 P の Na の値を [P<sub>Te</sub>] とおき、各 p<sub>Cd</sub> の値にプロットしたグラフを破線で、実験結果を○で、図 1-22 に同時に示してある。Na の誤差を考慮すると de Nobel のモデルによる計算結果である破線と実験結果とは、最も低い p<sub>Cd</sub> の領域を除いてよく一致した傾向を示しているといえるので、de Nobel の欠陥モデルは CdTe : P の電気的性質をよく説明できることになる。

Na の値が p<sub>Cd</sub> によって変化することは電気的に活性なアクセプタである P の密度が変化することを意味する。900°C ~ 950°C では p<sub>Cd</sub> > 10<sup>-1</sup> atm で P の溶解度が増加することが Hall ら<sup>44)</sup> によって報告されているが、低い p<sub>Cd</sub> のもとでのデータはこれまでに報告されていない。他の不純物については Strauss<sup>45)</sup> あるいは MacMillan, Jr<sup>37)</sup> によって Cl の溶解度に同様の傾向があることが示されている。また CdS 中の Ag については Woodbury<sup>46)</sup> によって p<sub>Cd</sub> の増加とともに逆に溶解度が減少することが示されている。これらのデータは、溶解度とその不純物の入る格子位置の空孔の生じ易さと関連していることを意味している。Te 位置を置換する不純物は Te 位置に空孔を生じ易い高い p<sub>Cd</sub> のもとで大きい溶解度を示し、Cd 位置を置換する不純物は低い p<sub>Cd</sub> のもとで大きい溶解度を示すわけである。結晶作製時の P のドーパ量は、ほぼ 10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup> 程度で、表 1-5 の N<sub>a</sub> の値より充分大きいので、これらの N<sub>a</sub> の値を CdTe 中の P の溶解度と解釈することができ、図 1-22 の S 181 P の N<sub>a</sub> - p<sub>Cd</sub> のグラフは巾広い p<sub>Cd</sub> にわたっての P の溶解度曲線を示すことになる。p<sub>Cd</sub> による溶解度の変化に対応して、2.1.3 で述べた結晶中の析出物やもっと微細な P のクラスタが P 原子の供給源あるいは吸収口として作用し、電気的に活性な P 濃度が増加するものと推定される。ZnSe でも Watts ら<sup>47)</sup> によって P のクラスタが見出されている。

図 1-22 で p<sub>Cd</sub> に比例する低い p<sub>Cd</sub> 領域の直線はアンドープの結晶のキャリア密度をもあらわしているもので、これよりも低いキャリア密度が観測される点についてはアクセプタとしての [P] の密度の減少のみでは説明できない。低い p<sub>Cd</sub> の領域における内因性欠陥は、アクセプタとして機能するものであるので、低いキャリア密度を説明するためには、外来形のドナー不純物の存在を考慮することが必要である。結晶は原材料が 6N の純度であることから、~10<sup>16</sup> の残留不純物を含んでいると推定されるが、これらがドナー不純物であると考えても、今考えている p<sub>Cd</sub> 領域ではこれらは "V<sub>Cd</sub> + ドナー" 複合アクセプタを形成していると考えられる。結局、残留不純物以外にドナー不純物として P 自身を検討することが必要である。低い p<sub>Cd</sub> のもとでは Te 位置への P の溶解度が減少する反面 Cd 位置への P の溶解度が増加するであろう Cd 位置の P は当然ドナーとして機能する。Cd 位置の P が各 p<sub>Cd</sub> のもとで Te 位置の P の密度に対しある比で存在し、これが内因性アクセプタを補償していると考えれば、低い p<sub>Cd</sub> 領域の小さいキャリア密度を説明できる。Cd 位置の P あるいは格子間位置の P の存在は、Dutt ら<sup>48)</sup> の局在振動の実験からすでに示唆されていたもので、上述の考え方はかなりの妥当性をもっている。本研究とほぼ時を同じくして Selim ら<sup>22)</sup> は 700°C で熱処理した CdTe : P の平衡について P<sub>Te</sub> (Te 位置の P)、P<sub>i</sub> (格子間位置の P)、P<sub>Cd</sub> (Cd 位置の P) の存在を考慮して複雑な多数の質量作用の方程式を連立させて室温でのキャリアを計算している。その結果と彼らの実験結果を図 1-23 に引用しておく。彼らの実験結果は彼ら自

身の計算結果とよく一致しているが、本研究の実験結果と異なり低い  $p_{Cd}$  領域でキャリア密度が増加している。この相違の原因は今のところ明らかではないが、結晶そのものの質の差あるいは熱処理条件の差などにあるのかもしれない。また、CdTe:Pの性質には経時変化が見られるので、電極付けなどの低温での熱処理によって  $p_{Cd}$  の密度が増す方向に変化が促進されたとも考えられる。後者の場合 Selimらの考え方のように低い  $p_{Cd}$  領域では  $P_i$  が主たるアクセプタであるとする、一般に格子間の原子は不安定で低温でも移動し易いので、この  $P_i$  が移動して、 $V_{Cd}$  へ落ちこんで  $p_{Cd}$  となると考えれば定性的にはつじつまがあうように思われるが、現段階では単なるスペキュレーションの域を出ない。また、 $P_i$  がアクセプタであるかドナであるかについても定説はないといってよい。

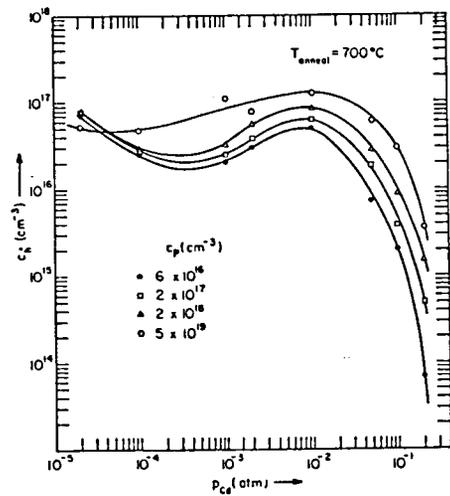


図1-23 Selimら<sup>22)</sup>の実験結果

CdTe:Alの熱処理効果についても de Nobelのモデルによる計算結果と対応させてみよう。図1-19の実線は  $[Al] = 5 \times 10^{18}/cm^3$  と置いた場合の計算結果である。実線と実験結果はよく一致している。この場合のドナとしてのAlの濃度はこのように  $5 \times 10^{18}$  程度で、ドーピングした  $10^{19}/cm^3$  程度のAlのかなりの部分はドナとしては活性ではないことになる。一部は後のアンドープのp-CdTe中のアクセプタでもあり、ルミネッセンスにあらわれる1.42 eVバンドに関係した“ $V_{Cd}$  + ドナ”複合アクセプタ中心<sup>49,50)</sup>を形成し、又一部は“ドナ +  $V_{Cd}$  + ドナ”複合中心<sup>51)</sup>を作って電氣的に不活性な中心となっているものと思われる。

アンドープCdTeではアクセプタレベルとして0.12 eVという値が求められる。これはde Nobelが  $V_{Cd}$  と固定したアクセプタであるが、現在では、“ $V_{Cd}$  + ドナ”複合中心とする説が有力でZnS, ZnSeなどの蛍光体でSA中心<sup>52)</sup>とよばれるものと同一の構造である。

### <移動度>

伝導キャリアを散乱する機構は格子振動によるものと格子不整によるものとに大別される。前者には音響型格子振動、有極性光学型格子振動、圧電型格子振動によるものが含まれる。これらはその材料に特有のもので結晶性などの影響を受けない。一方後者にはイオン化不純物、中性不純物、転移によるものが含まれる。これらは結晶中の不純物や点欠陥、結晶性などによって大きく変化する。以下これらの機構による移動度の表式を示し、それを用いて考察をすすめる。

#### (a) 音響型格子振動

変形ポテンシャル  $\epsilon_{ac}$  を用いると<sup>53)</sup>

$$\mu_{ac} = \frac{2\sqrt{2}}{3} \sqrt{\pi} \cdot \frac{e\hbar^4 \rho \langle u_d^2 \rangle}{m^{*\frac{5}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}} \epsilon_{ac}^2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$\rho$  : 密度

$\langle u_d^2 \rangle$  : (音速)<sup>2</sup> の各方向の平均値

$$\rho \langle u_d^2 \rangle = C_{11} + 17/39 (C_{12} + C_{44} - C_{11}) = C_{11}$$

$C_{ij}$  は弾性定数

$$= \begin{cases} 1.5 \times 10^5 (300/T)^{\frac{3}{2}} & \text{: 電子に対して} \\ 5.9 \times 10^3 (300/T)^{\frac{3}{2}} & \text{: 正孔 " } \end{cases}$$

$$C_{11} = 5.51 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \text{ }^{54)}$$

$\epsilon_{ac} = 2.5 \text{ eV} \text{ }^{55)}$  : 伝導帯と価電子帯について同じ値を用いている

(b) 有極性光学型格子振動

分極電界とキャリアの相互作用が小さい場合<sup>56,57)</sup>

$$\mu_{op} = 10 \left( \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right)^{-1} \left( \frac{m}{m^*} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\exp z - 1}{\sqrt{z}} G(z) e^{-z} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$z = \frac{\theta}{T}, \quad k\theta \equiv \hbar\omega_{\ell} \quad \hbar\omega_{\ell} : \text{光学型格子振動のエネルギー} \quad 21.3 \text{ meV}$$

$$\epsilon_{\infty} : \text{光学領域の誘電率} \quad 7.13$$

$$\epsilon_s : \text{静的誘電率} \quad 10.6$$

$G(z) e^{-z}$  : Howarth,<sup>56)</sup> Ehrenreich<sup>57)</sup> らによって計算された函数,

$T < \theta$  では

$$\mu_{op} \cong 10 \left( \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon} \right)^{-1} \left( \frac{m}{m^*} \right)^{\frac{3}{2}} \theta^{-\frac{1}{2}} (\exp z - 1)$$

$$= \begin{cases} 387 \left( \exp \frac{247}{T} - 1 \right) & \text{: 電子} \\ 55.8 \left( \exp \frac{247}{T} - 1 \right) & \text{: 正孔} \end{cases}$$

(c) 圧電型格子振動<sup>58)</sup>

$$\mu_{piezo} = 1.05 C_{11} \epsilon_0^2 e_{14}^{-2} \left( \frac{m^*}{m} \right)^{-\frac{3}{2}} T^{-\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$e_{14} : \text{圧電定数} \quad 8.8 \times 10^3 \text{ esu/cm}^3 \text{ }^{55)}$$

$$= \begin{cases} 1.9 \times 10^6 \left(\frac{300}{T}\right)^{\frac{1}{2}} & \text{: 電子} \\ 2.7 \times 10^5 \left(\frac{300}{T}\right)^{\frac{1}{2}} & \text{: 正孔} \end{cases}$$

(d) イオン化不純物

自由キャリアと他のイオン化不純物によってスクリーンされたクーロン場を考えると, Brooksら<sup>59)</sup>によって

$$\mu_i = \frac{2^{\frac{7}{2}} \epsilon^2 (kT)^{\frac{3}{2}}}{\pi^{\frac{3}{2}} q^2 m^{*\frac{1}{2}} z^2 N_i} \frac{1}{\ln(1+b) - \frac{b}{1+b}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$z$ : イオンの価数

$N_i$ : イオン化不純物密度

$$b = \frac{6}{\pi} \frac{24 \epsilon m^* (kT)^2}{\hbar^2 e^2 n'} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$n' = n + (n + N_a) \left(1 - \frac{n + N_a}{N_d}\right) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$b = \begin{cases} \frac{1.69 \times 10^{21}}{n'} \left(\frac{300}{T}\right)^{-2} & \text{: 電子} \\ \frac{6.1 \times 10^{21}}{p'} \left(\frac{300}{T}\right)^{-2} & \text{: 正孔} \end{cases}$$

$$\mu_i = \begin{cases} \frac{5.75 \times 10^{21}}{z^2 N_i} \left(\frac{300}{T}\right)^{-\frac{3}{2}} \frac{1}{\ln(1+b) - \frac{b}{1+b}} & \text{: 電子} \\ \frac{3.12 \times 10^{21}}{z^2 N_i} \left(\frac{300}{T}\right)^{-\frac{3}{2}} \frac{1}{\ln(1+b) - \frac{b}{1+b}} & \text{: 正孔} \end{cases}$$

(e) 中性不純物

キャリアの運動エネルギーが不純物中心のイオン化エネルギーの $\frac{1}{4}$ 以下の場合 C. Erginsoy<sup>60)</sup>によって

$$\mu_n = \frac{q}{20 a_B N_n \hbar \epsilon} \frac{m^*}{m_0} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$a_B$ : ボーア半径

$N_n$ : 中性不純物密度

$$= \begin{cases} 1.5 \times 10^{20} \frac{1}{N_n} & \text{: 電子} \\ 5.42 \times 10^{20} \frac{1}{N_n} & \text{: 正孔} \end{cases}$$

これらの散乱機構が存在している場合、全体の移動度は

$$\frac{1}{\mu} = \sum \frac{1}{\mu_i} \quad \dots\dots\dots (9)$$

として計算される。ただし、この式では $\mu$ を散乱の緩和時間 $\tau$ の平均値を用いて考えているので、もしこの $\tau$ のエネルギー依存性が異なる場合には厳密には正しくない。 $\mu_{ac}$ と $\mu_i$ が共存している場合についてはJohnsonら<sup>61)</sup>の計算では、最大30%程度計算結果が大きくあらわれるとされている。これ以外の散乱機構も共存している場合の解析は行われていないので、本研究では(9)式を用いて移動度を計算している。

上述の散乱機構の内 $\mu_{ac}$ 、 $\mu_{piezo}$ の値は大きく、これらの散乱機構がCdTeでは無視できることがわかる。CdTeでは $\mu_{op}$ 、 $\mu_i$ 及び $\mu_n$ を考慮することが必要である。正孔及び電子に対する $\mu_{op}$ を図1-16および図1-18に移動度の実験結果とともに示してある。実験結果はいずれも $\mu_{op}$ より小さく $\mu_i$ 、 $\mu_n$ を考慮することが必要であることがわかる。これらの値を計算するには、イオン化不純物密度 $z^2 N_i$ 、中性不純物密度 $N_n$ を知る必要がある。p-型半導体中にドナとアクセプタが共存し、いずれも1価の場合

$$z^2 N_i = 2 N_d + p \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$N_n = (N_a - N_d) - p \quad \dots\dots\dots (11)$$

となる。強く補償されていて $N_a \approx N_d > p$ であるような試料では、イオン化不純物の数は殆んど温度に依存しない。また中性不純物としては電氣的に活性な中性アクセプタばかりでなく、電氣的に不活性な中性中心も含まれる。II-VI化合物ではドーピングした不純物が内因性欠陥と複合して中性中心を形成することが多く、 $N_n$ は上記の $(N_a - N_d) - p$ より大きくなる可能性がある。

CdTe:Pでは熱処理した試料S181P-②, ③, ④, ⑤, ⑥について検討する。図1-16における実線は各々計算結果である。②, ③では $z^2 N_i$ をキャリア密度の解析から求められた $2N_d + p$ とおき、 $N_n$ を各々 $5.4 \times 10^{17}$ 、 $7 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ とおいて計算してあり、実験結果とよく一致する。これらの $N_n$ は $N_a$ の値より1桁程度大きく、②, ③の試料にはかなり多くの電氣的に不活性な中性散乱中心が含まれていることになる。このことは、低い $p_{Cd}$ のもとで熱処理した試料では、ドーピングされていたPの殆んどは何らかの形で中性の中心を作っているというキャリア密度の解析に於て得られた結論を支持しているといえる。④については $z^2 N_i$ 、 $N_n$ を実験結果を最もよく説明できるように選んである。 $z^2 N_i$ はキャリア密度の解析から求めた $2N_d + p$ の2倍程度で、 $N_n$ も $10^{18}$ 程度の大きい値を示している。⑤, ⑥では $N_n = 0$ として、 $z^2 N_i = 5.8 \times 10^{18}$ 、 $5.4 \times 10^{18}$ とおいてある。これらの場合 $z^2 N_i$ は同程度であるが、(6)式のbの値が異なってくるので $\mu$ の計算結果が異なっている。これらの試料では低温で実験結果が計算結果よりかなり小さくなるが、これ以上のよい一致は得られなかった。 $z^2 N_i$ の値は④と同じく $2N_d + p$ の2倍程度を示しており、 $N_d$ の決定の誤差を考慮すると、キャリア密度の解析結果とかなりよい一致を示しているといえる。

一方、CdTe:AlではS178Al、S168Al、及び熱処理したS65Al-①について検討する。図1-18の実線はS178Alについては $z^2 N_i = 3 \times 10^{16}$ 、 $N_n = 6.5 \times 10^{16}$ 、S168Al及びS65Al-①については $N_n = 0$ とし、 $z^2 N_i$ を各々 $1 \times 10^{18}$ 、 $2.3 \times 10^{18}$ とおいた計算結果である。ドーピング量の小さいS178Al

では計算結果と実験結果はよく一致するが、ドーパ量の多い S168 Al, S65 Al-①では、CdTe:P の場合と同様に低温での一致は良好ではない。 $z^2 N_i$  の値そのものはドーパ量やキャリア密度から見てほぼ妥当と考えられる値である。

不純物を多くドーパした試料について低温で計算結果と実験結果が一致しない点は CdTe:P, CdTe:Al に共通してあらわれている。この原因について考察しておく。1. イオン化不純物散乱の表式そのものが、不純物密度が増加すると適当なものでなくなる可能性があることクーロン力よりも短距離の散乱ポテンシャルの効果が大きくなるため<sup>62)</sup>であるが、定量的な解析は行われていない。2. 低温で不純物伝導が重畳されていて、1-バンドモデルでは実験データを解析できない可能性がある。CdTe:P では具ら<sup>21)</sup>が $\sim 1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のキャリア密度の試料で100K以下で不純物伝導を観測しており、CdTe:In では石田ら<sup>63)</sup>が同様の報告を行なっている。本研究の試料で $\sim 90\text{K}$ までの温度では、ホール係数が飽和しピークをもつという不純物伝導の特色は観測されていないが、この効果が重畳されてくると見かけ上移動度が小さく測定される可能性がある。この点を確かめるにはもっと低温での特性測定を行なうことが必要である。

## 2.3 フォトルミネッセンスとその熱処理効果

半導体の発光スペクトルやその温度依存性から発光中心、発光機構についての知見が得られ、結晶の製作条件などを考慮すると発光中心の実体を推定することも可能である。光によって励起されたキャリアの放射再結合によるルミネッセンスはフォトルミネッセンスとよばれる。測定に際して試料は小さいものでよく、また、特別に試料を処理する必要もないので測定は容易であり、結晶の特性の評価に有力な手段となっている。この節ではまず種々の発光機構<sup>64)</sup>について概説し、それをを用いて実験結果について考察する。ここではアンドープおよび CdTe:P を主として扱うが、CdTe:Al についても簡単にふれてある。

### 2.3.1 種々の発光機構

#### (a) バンド間再結合

伝導帯の電子と価電子帯の正孔が直接再結合することによる発光で、そのピークは  $E_g + \frac{1}{2} kT$  の波長にあり、短波長側へ尾を引いたスペクトルとなる。発光機構の内でも最も短波長にあらわれる。

#### (b) 自由励起子の再結合

電子と正孔が各々のバンドにあり、かつクーロン引力で結合し、対になって半導体中を移動している場合、この対を自由励起子とよぶ。クーロン引力の分だけこの対のエネルギーは  $E_g$  よりも小さくなる。CdTe では、この結合エネルギー ( $E_{\text{bex}}$ ) は  $10 \text{ meV}$ <sup>8)</sup> である。発行ピークは  $E_g - E_{\text{bex}}$  付近にあり、短波長側でバンド間遷移による発光につらなる。

#### (c) 束縛励起子の再結合

電子・正孔対が局在中心にとらえられている状態を束縛励起子とよぶ。その束縛エネルギーは Hopfield<sup>65)</sup> によれば、

$$E_b = \begin{cases} 0.10 E_A & \text{: 中性アクセプタに束縛される場合} \\ 0.20 E_D & \text{: イオン化ドナ} \quad // \\ 0.16 E_D & \text{: 中性ドナ} \quad // \end{cases} \quad \dots\dots (12)$$

となる。ここで  $E_A$ ,  $E_D$  はアクセプタ及びドナのイオン化エネルギーである。この式は水素原子あるいは水素イオンにキャリアが束縛されるモデルから導かれたもので  $m_h^*/m_e^* \sim 4$  である CdTe では (II-VI 化合物ではいずれもほぼこの値となる) 励起子はイオン化アクセプタには束縛されない。発光ピークは ' $E_g - E_{\text{bex}} - E_b$ ' の位置にある。この発光線は非常にシャープで、その平値巾は  $kT$  以下の値をもつといわれている。

(d) バンドー不純物間再結合

伝導帯の電子とアクセプタレベルの正孔、あるいはドナレベルの電子と価電子帯の正孔の再結合による発光である。発光ピークは ' $E_g - E_A + \frac{1}{2} kT$ ' あるいは ' $E_g - E_D + \frac{1}{2} kT$ ' の位置に生じる。半導体中にドナとアクセプタが共存する場合、どちらを含む遷移が生じ易いかは、各々の中性の中心の正孔あるいは電子の捕獲断面積の大小によって決定される。一般に経験的にイオン化ドナの電子の捕獲断面積は大きい、中性ドナの正孔に対するそれは小さく、また一方、中性アクセプタは電子に対してイオン化アクセプタの正孔に対するのと同程度の大きい捕獲断面積をもつことが知られており、<sup>66)</sup> この点からいえばアクセプタが関与した発光が生じ易いことになる。ただし発光強度は発光中心の数にも依存するので、ドナが関与した発光が観測されないというわけではない。この種の発光を以下では F-B 発光 (free to bound の略) とよぶことにする。

(e) ドナーアクセプタ対再結合<sup>67)</sup>

ドナに束縛された電子とアクセプタに束縛された正孔が波動函数の重なりを通じて再結合することによる発光である。ドナとアクセプタの距離を  $r$  とすると、ドナとアクセプタに働くクーロン力のために、発光線は

$$h\nu = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \quad \dots\dots (13)$$

の位置にあらわれる。  $r$  は何種類もの離散的な値をとるので、  $r$  の小さいところでは線スペクトルとなり  $r$  の大きいところではそれらがつらなって巾広い発光ピークを形成する。この発光に関与する遷移確率は

$$W = W_0 \exp\left(\frac{-2r}{r_B}\right) \quad ; r_B : \text{ドナの Bohr 半径} \quad \dots\dots (14)$$

とあらわされる。  $r$  が大きい場合  $W$  は小さい値となり、励起強度を増すと飽和する傾向を示す。このため、この機構による発光ピークは励起強度を増すと短波長側へシフトするという特徴を示す。また、励起終了後の発光スペクトル (時間分解スペクトル) を測定すると、  $r$  の小さい  $W$  の大きい発光が速く減衰するため、発光ピークが長波長へシフトする。発光ピークの減衰曲線は  $\exp$  にならず  $t^{-n}$  に比例する。以下この発光を D-A ペア発光とよぶことにする。

(f) フォノンの放出を伴う発光

キャリアの遷移がフォノンの放出を伴う場合、発光波長は

$$h\nu = h\nu_0 - nE_p \quad n = 1, 2, \dots \dots \dots \quad (15)$$

II-VI 化合物では、分極電場を生ずる LO フォノンとの結合が強くなる。CdTe では  $E_p = 21.3 \text{ meV}$ <sup>7)</sup> とされている。フォノン線の相対強度は<sup>68)</sup>

$$I_n = e^{-S} S^n / n! \quad \dots \dots \dots \quad (16)$$

とあらわされる。  $I_n$  は  $n = S - \frac{1}{2}$  で最大となる。  $S$  は平均のフォノン放出数をあらわしているの、  $S > 1$  では零フォノン線よりもフォノン線の強度が強くなる。遷移に関係している中心のイオン化エネルギーが大きいくほど  $S$  は大きくなる。深い発光中心による発光スペクトルでは、各フォノン線が分解できず、包絡線状に連なって巾広いつりがね状のスペクトルとなることがある。

2.3.2 測定方法

図1-24 にフォトルミネッセンス (以下 PL と略記する) の測定系のブロック図を示す。励起光源は He-Ne レーザー (東芝 LAG-20) の 6328 Å 光を用い、これを 360 Hz のチョッパーで断続し、クライオスタット中の試料に照射する。試料からの発光を分光器のスリット上へ集光する。分光器は回折格子を用いた焦点距離 30 cm のもの (リツ MC-30 N) で、回折格子はブレイズ波長 750 nm、逆分散 32 Å/mm あるいはブレイズ波長 500 nm、逆分散 16.6 Å/mm のものを用いている。検出器は光電子増倍管で HTV-R636 を主として使用している。信号をロックインアンプ (NF 社製 LI-573) を用いて増巾し、記録計に波長マーカとともにスペクトルを描かせる。分光器と検出器を含めた系の分光特性は標準電球とサーモパイルを用いて校正してある。異なる波長で強度を比較する場合には、このデータを使用して相対光子数を計算することが必要である。

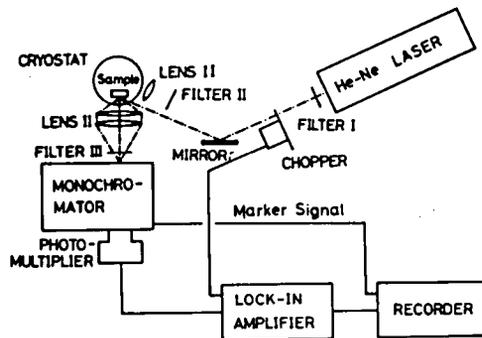


図1-24 フォトルミネッセンス測定系

液体ヘリウム温度での測定および液体窒素温度での測定には図1-25に示すガラス製クライオスタットを用いた。液体ヘリウム温度～液体窒素温度の間の温度特性の測定には、液体ヘリウムの蒸発後の試料ホルダーの自然温度上昇を利用している。

### 2.3.3 測定結果

アンドープ CdTe, CdTe:P, CdTe:Al の各試料で共通するピークが観測されるので、まずスペクトルを示し、各ピークに名をつけて、その特徴をあげ、次節であらためてピーク毎に考察することにする。試料は殆んど、電気的特性を測定した試料と同時に熱処理したものである。

アンドープ CdTe (A60) の PL スペクトルを図1-26 (4.2 K) 及び図1-27 (77 K) に示す。4.2 K のスペクトルには短波長域に束縛励起子発光  $E_1, E_2, E_3$  線とそのフォノン線、端発光領域には A, B 線, C, D 線とそのフォノン線があらわれ、

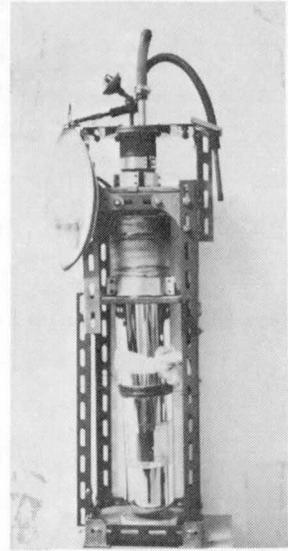


図1-25 フォトルミネッセンス測定用クライオスタット

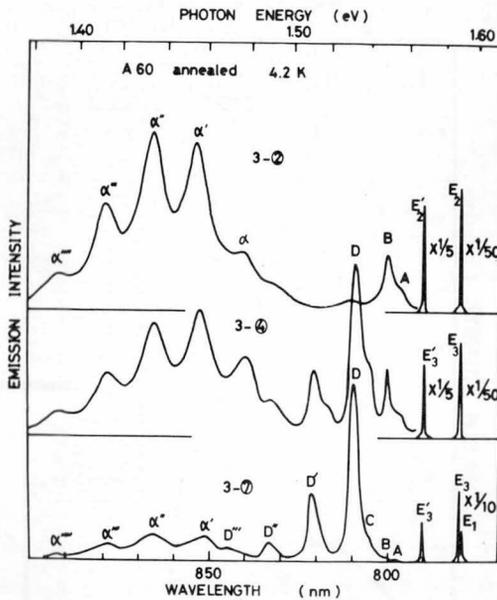


図1-26 アンドープ CdTe の PL スペクトル (4.2 K)

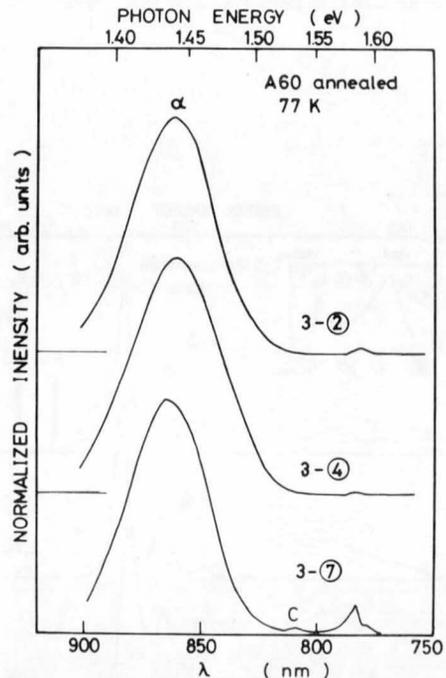


図1-27 アンドープ CdTe の PL スペクトル (77 K)

それより長波長に  $\alpha$  線とそのフォノン線があらわれる。フォノン線は  $D'$ ,  $D''$ ……などと' を放出フォノンの数だけつけて表記してある。

$E_2$ , A, B,  $\alpha$  線は低い  $p_{Cd}$  のもとで熱処理した p 型試料で強く発光している。 $E_3$ ,  $E_1$ , C, D 線は高い  $p_{Cd}$  のもとで熱処理した試料で強く発光している。 $E_3$  と  $E_2$  は 0.5 nm  $E_2$  が短波長にあらわれるが, A60-②では  $E_2$  が主で  $E_3$  はその  $\frac{1}{5}$  以下, 逆に A60-④では  $E_2$  は  $E_3$  の  $\frac{1}{5}$  程度となり, A60-⑦では  $E_2$  はもっと小さくなって  $E_3$  のすそにわずかに認められる程度である。

77K では, 1.44 eV 付近のつりがね形の中広いスペクトルが主となり, 短波長域には自由励起子とバンド間発光が観測される。この中広い発光は 4.2K の  $\alpha$  線のフォノン線が連なった包絡線であり, 図には一応  $\alpha$  と表記してある。

CdTe : P (S186P : P のドーブ量は少ない) のスペクトルを図1-28 (4.2K) 及び図1-29 (77K) に示す。アンドーブの結晶と非常に似たスペクトルであるが, 相対的に  $\alpha$  線が弱く C, D 線が強くなっている。束縛励起子の領域では  $E_3$  線とともにこれよりわずかに長波長に  $E_4$  線があらわれる。S186P-①では  $E_3$  線が非常に強いが, S186P-④では  $E_3 < E_4$  となる。S186P-⑦ではいずれも強度が非常に弱くなり, 分光器のスリットを充分狭くできないため,  $E_3, E_4$  は分解できなかったがこれらより短波長に A60 の場合と同じく  $E_1$  があらわれる。

77K では S186P-①では  $\alpha$  線が主体であるが, ④, ⑦ではこれより短波長に C, C' 線があらわれ, 最も短波長には自由励起子による発光が観測されるようになる。

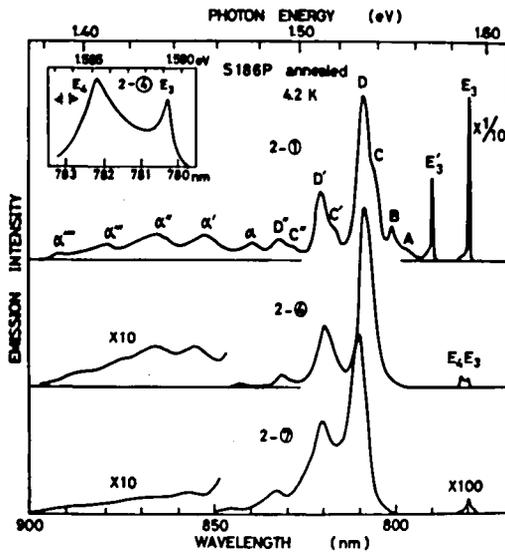


図1-28 CdTe : P S186P の PL スペクトル (4.2K)

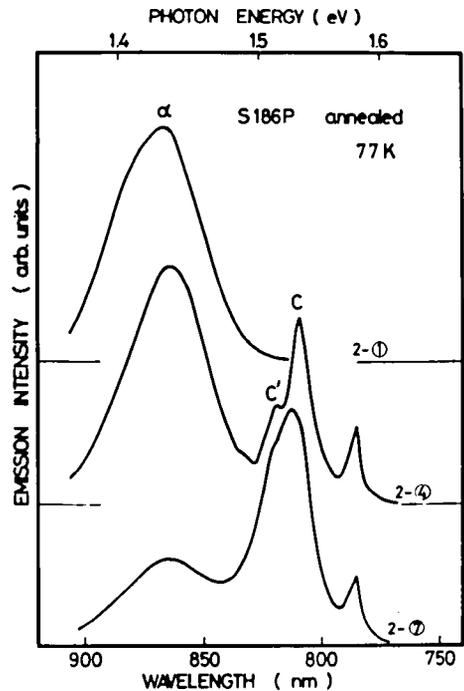


図1-29 CdTe : P S186P の PL スペクトル (77K)

CdTe:P (S181P:Pのドーパ量が多い)のスペクトルを図1-30 (4.2K)及び図1-31 (77K)に示す。低い $p_{Cd}$ で熱処理した試料の4.2Kの発光はS186Pとよく似ているが、 $\alpha$ 線が相対的に弱くなる。S181P-③ではD線の間にR線があらわれる。S181P-④~⑦の高い $p_{Cd}$ のもとで熱処理した試料で

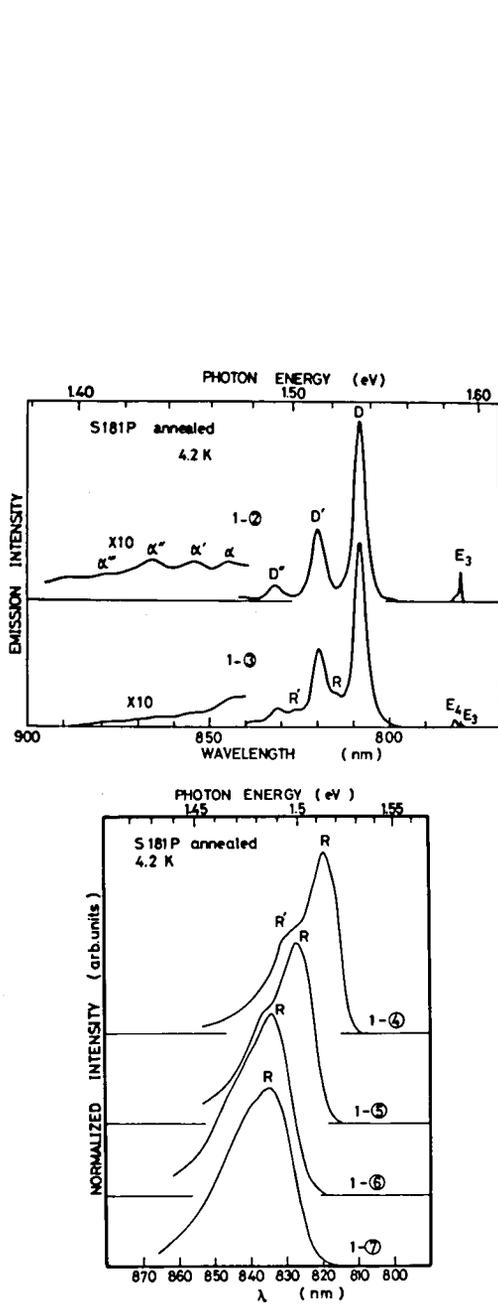


図1-30 CdTe:P S181PのPL  
スペクトル (4.2K)

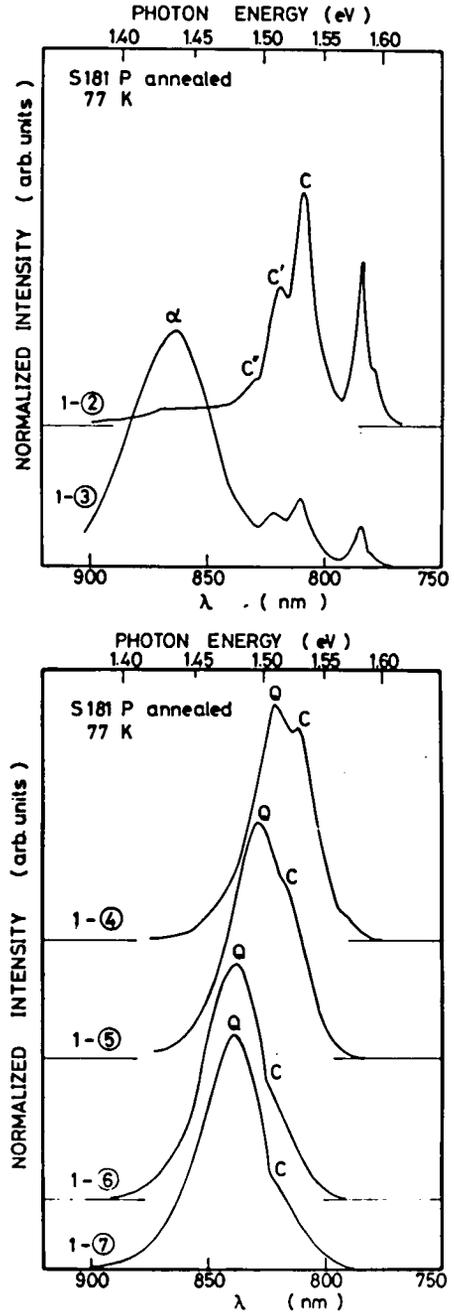


図1-31 CdTe:P S181PのPL  
スペクトル (77K)

はスペクトルが一変し、R線のみとなり  $p_{Cd}$  が高い場合ほど全体に長波長へシフトしており、フォノン線も連なって包絡線状をなしている。束縛励起子は S 181 P-②では  $E_3$  が主であるが③では  $E_4$  が  $E_3$  よりも強くあらわれている。いずれも、アンドープの場合に比べると相対的に弱くなっている。④~⑦ではこの領域にはピークは観測されなかった。

77Kでは、②, ③はやはり S 186 Pに似た発光を示すが、④~⑦では2つの発光線が重畳された巾広い発光C, Q線が観測される。

CdTe:Alの発光スペクトルを図1-32(82K)に示す。 $\alpha$ 線が主で、アンドープの場合に比べ発光強度ははるかに強い。短波長側には自由励起子の発光線があるが、これは励起強度を強くすると急激に発光強度が増加する。0.1%程度Alをドーブした試料では4.2Kでの発光スペクトルも77Kと殆んど変化せず、つりがね状の $\alpha$ 線のみである。

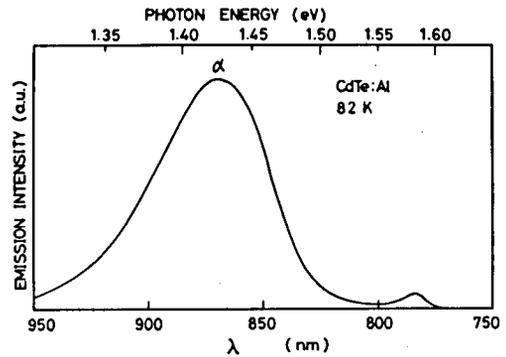


図1-32 CdTe:AlのPLスペクトル(82K)

### 2.3.4 考察

各試料で観測された発光線の名称と波長・エネルギーとその特徴をあらためて整理し、発光機構、発光中心について考察する。4.2Kのデータを主とし

て用いて発光のモデルを考え、温度特性を考慮して77Kスペクトルについて考察する。 $E_g$ としてはCarmasselらの結果<sup>2)</sup>を用いる。4.2Kでは  $E_g = 1.606$  eV, 77Kでは  $E_g = 1.594$  eVである。

#### (a) 束縛励起子領域

$E_1$	1.593 eV	778.2 nm	アンドープ	S 186 P: 高い $p_{Cd}$ で熱処理	
$E_2$	1.590 eV	779.8 nm	"	" : 低い $p_{Cd}$ で "	
$E_3$	1.589 eV	780.3 nm	"	S 186 P: 中~高 $p_{Cd}$ S 181 P: 低~中 $p_{Cd}$	} で熱処理
$E_4$	1.585 eV	782.1 nm	"	S 186 P: 中~高い $p_{Cd}$ S 181 P: 中程度の $p_{Cd}$	

$E_1$ はTribouletら<sup>69)</sup>の報告および高い  $p_{Cd}$  で熱処理した試料であられることなどから中性ドナに束縛されていると考えられる。 $E_b = 3$  meVであるので(12)式より  $E_D = 19$  meVとなり、この値はCdTe中の浅いドナのイオン化エネルギーとして妥当な値である。試料A60に於て  $p_{Cd}$  の増加とともに $\alpha$ 線が弱くなり  $E_1$ 線があらわれることは、 $\alpha$ 線が " $V_{Cd} + \text{ドナ}$ " 複合アクセプタ中心に関係していることを考えると、高い  $p_{Cd}$  によって  $V_{Cd}$  の数が減少し、それとともに複合中心の数が減少してドナが遊離し、有効ドナ濃度が増加したことによっていると思われる。同時に、 $p_{Cd}$  の増加による内因性ドナの増加も  $E_1$  の増大に関与している可能性がある。

$E_2, E_3$  は極く近い位置にあり、各々端発光領域のA, B線, C, D線の消長と同じ  $p_{Cd}$  依存性を示す。

$p_{Cd}$ によって  $E_2$ ,  $E_3$  の2種の束縛励起子の相対強度が変化することはこれまで報告されていないが、この近辺の束縛励起子は、Tribouletら<sup>69)</sup> Taguchiら<sup>70)</sup>によって磁気ルミネッセンスなどから中性アクセプタに束縛されていると同定されている。 $E_2$ ,  $E_3$ を同様の性格と考え、ともに中性アクセプタに束縛されていると仮定すると、 $E_b = 6\text{ meV}$ ,  $7\text{ meV}$ であるので(12)式より各々  $E_A = 60\text{ meV}$ ,  $70\text{ meV}$ となる。 $E_g$  (1.606 eV)よりこのエネルギーだけ離れた位置には丁度A線、C線が存在し、 $E_2$ とA, B,  $E_3$ とC, Dが関係していると考えられる  $p_{Cd}$ 依存性とも符号する。他のイオン化ドナあるいは中性ドナと仮定すると、そのイオン化エネルギーに対応する位置には発光線は見られない。

$E_4$ はPをドーブした試料で弱く観測されるもので、これまでには報告されていない。同時にあらわれている  $E_3$ に比べて、半値巾が大きく発光ピークの形状も異なっていて短波長側へ尾を引いていることから、これは束縛励起子ではないと考えられる。 $E_g$ と発光エネルギーの差は21 meVであり、この大きさは  $E_1$ 線から求められた  $E_D = 19\text{ meV}$ と殆んど一致しており、CdTe中の浅いドナのイオン化エネルギーと考えるのが適当なように思われる。この発光線はアンドープの試料にも存在するはずであるが、Pをドーブした試料では、束縛励起子による発光が非常に弱くなっているため、浅いドナに関係したこの弱いF-B発光が観測されたものと思われる。

(b) 端発光領域

A線	~1.554 eV	~798.0 nm	} アンドープ, S186P, S181Pを通じて低い $p_{Cd}$ で 熱処理すると強くあらわれる。
B線	1.547 eV	800.8 nm	
C線	~1.540 eV	~806 nm	} アンドープ, S186P 中~高 $p_{Cd}$ S186P 低~中 $p_{Cd}$
D線	1.530 eV	810.4 nm	

高い  $p_{Cd}$  ほどD線が主となりC線はD線のすそにかくれてしまう。

R線 ~1.494 eV ~830 nm S181P 中~高  $p_{Cd}$

C, Dについては多くの報告がある。Lorentzら<sup>71)</sup>はイオン化アクセプタに束縛された励起子(D)及び2価にイオン化したアクセプタと自由正孔の再結合(C)によるものとし、このアクセプタを  $V_{Cd}$ と同等している。しかし、後のHopfieldらの研究からCdTe中で励起子がイオン化アクセプタに束縛されないと考えるならば、このモデルをとることはできず、また発光線も他の束縛励起子と異なりはるかに巾広くなっている。Panossianら<sup>72)</sup> Tribouletら<sup>73)</sup>はこれを、同一中心を含むF-B発光(C), D-Aペア発光(D)と同定し、Cに関係する中心をアクセプタと考えているが、彼らの研究ではD-Aペア発光の特色は明らかには示されていない。図1-33に本研究でのD線の励起強度依存性を示す。ピーク値は励起強度とともに短波長へシフトしており、これは明らかにD-Aペア発光の特色である。この試料ではC線は弱くD線自身の特性を測定できている。また図1-34にD線付近のスペクトルの温度依存性を示す。25K付近で、わずかに短波長側のピークと入れかわり、これが77Kまであらわれている。温度上昇によって高エネルギーのピークが強くなることはD線に2種の中心が関与していて、浅い中心から、キャリアが熱的に励起されてしまうためと考えなければならない。このことは上述のD線がD-Aペア発光の特色を示すこととよく符号する。図1-34でのピーク・エネルギーの温度依存性を図1-35に示す。高温部分のピークの温度

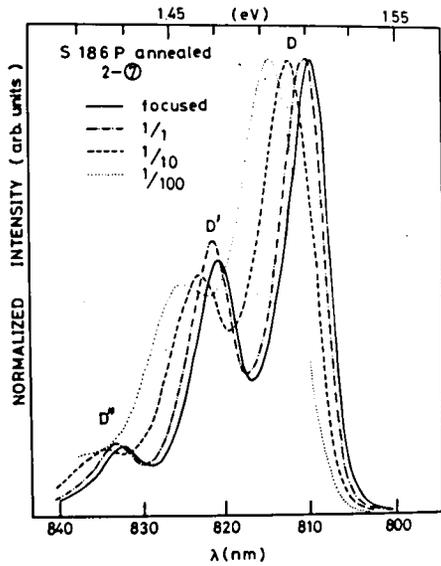


図1-33 D線のスペクトルの励起強度依存性(4.2K)

変化は  $E_g - E_i + \frac{1}{2} kT$  に平行で、これを4.2Kまで延長すると、C線の波長と一致する。これらのことはC線が、D線と共通の中心に関するF-B発光であることを示している。発光波長と  $E_g + \frac{1}{2} kT$  の差、67 meVはこのC中心のイオン化エネルギーであるが、 $E_3$ 線から求められたアクセプタレベル70 meVとよく一致する。4.2KでのD線の発光波長から、ドナのイオン化エネルギーは  $7 + q(r)$  meV ( $q(r)$ はクーロン項)である。

D, D', D'' の強度比は  $1 : 0.39 : 0.088$  で(16)式で  $S = 0.39$  とおいた計算結果とよく一致する。

A, BについてはPanossianら<sup>72)</sup>の報告があり、C, D線との間の消長について述べられているが、束縛励起子  $E_2$  と  $E_3$  を区別していないこと、系統的に  $p_{Cd}$  を変化させた試料についての測定ではないので、はっきりした同定は行なっていない。本研究のデータでは、励起強度依存性や温度依存性についてC, D線と同様の結果が得られること、 $E_3$ との対応などから、B線がD-Aベア発光、A線がF-B発光、共通する中心は52 meVのアクセプタレベルであると同定される。

R線の性質を知るためにS 181 P-③, ④のスペクトルの温度依存性を図1-36に示す。③では30K以

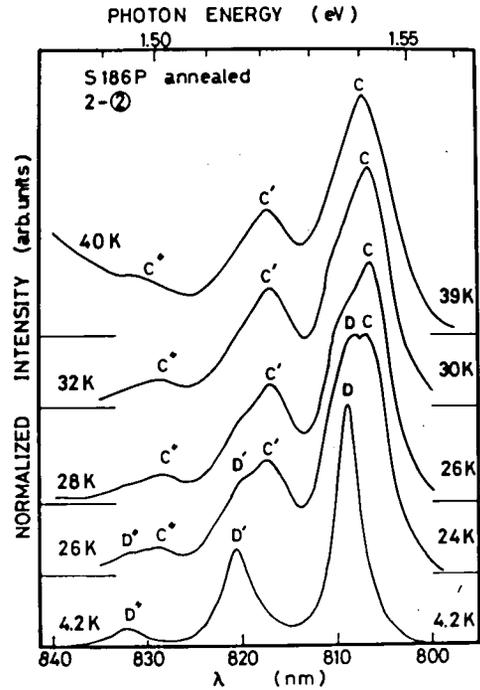


図1-34 D線のスペクトルの温度依存性

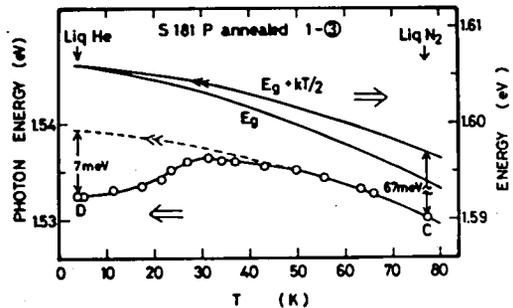
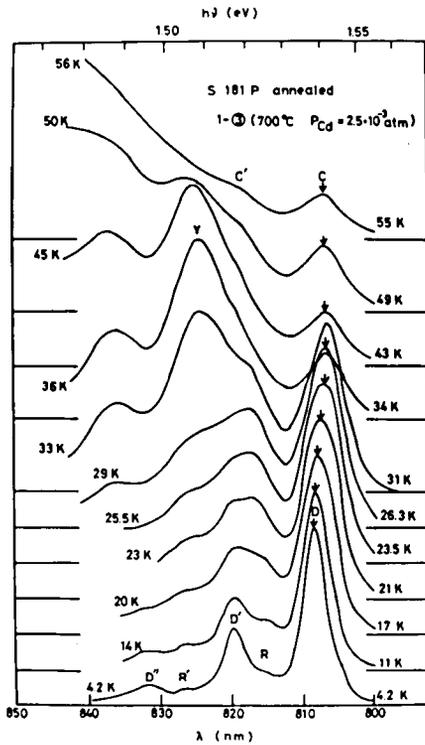
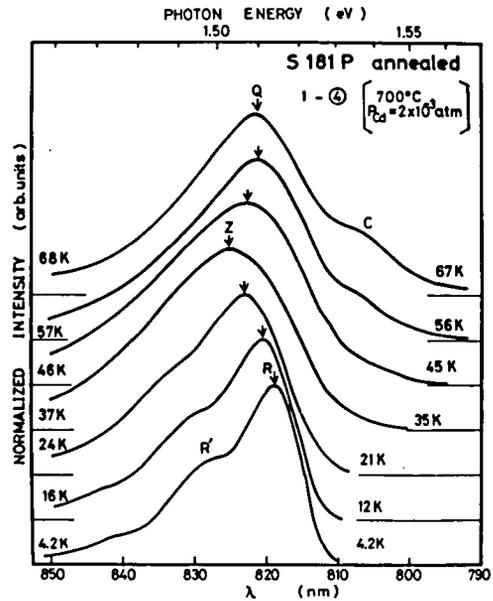


図1-35 D線(C線)のピークエネルギーの温度依存性



(a)



(b)

図1-36 PLスペクトルの温度依存性  
(a) S 181 P-③ (b) S 181 P-④

上で 830 nm 付近に新しく Y 線があらわれ、55 K 付近で α 線のすそにかくれてしまう。R 線は弱く ③ の試料でははっきりしない。④ では R 線は温度上昇とともに大きく長波長へシフトし、再び短波長へもどってくるが、35 K 付近でピークがひどく巾広がっていることから、この温度で R 線と上述の Y 線が重畳されていると解釈される。また 50 K 付近でこの Y 線が弱くなるとともに短波長側に C 線があらわれてくるのがわかる。④ の試料のピークの温度依存性を図 1-37 に示す。この発光 Q 線に含まれる中心のイオン化エネルギーは ~87 meV である。4.2 K での R 線はこの中心を含む D-A ペア発光である。この ~87 meV の中心は P を多くドープした試料で観測されることから Te 位置のアクセプター  $P_{Te}$  と同定するのが妥当であろう。

Y 線は中間温度域でのみあらわれることから、~20 meV 付近の浅い中心より深く、C 線の 67

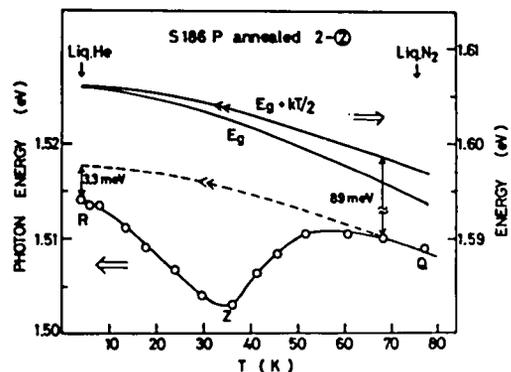


図1-37 R線(Q線)のピークエネルギーの温度依存性

meVより浅い中心を含み、かつその中心がクエンチして後は、C線になっているような発光と考えられる。即ち、その発光波長から  $\sim 33 \text{ meV} + q(r)$  のイオン化エネルギーをもつドナと、67 meVのアクセプタ間のD-Aペア発光と同定される。このドナの実体は全く不明であるが、Pを多量にドーブした試料にのみあらわれるのでCd位置に入ったP ( $P_{Cd}$ )と同定しておくことにする。

S 181 P-③～⑦の試料におけるR線の長波長側への移動は、多くの不純物をドーブした試料、強く補償された試料で見られる現象で、イオン化不純物のクローンエネルギーによってバンドが変調を受け、トンネリングを含む遷移が生じ実効的に  $E_g$  が小さくなったような現象としてあらわれる。この意味では1-④にあらわれているR線にもすでにこの効果があらわれていると思われるので  $P_{Te}$  のイオン化エネルギー89 meVはかなり大きく見積られているものと思われる。これらの試料ではトンネリングの原因となるクローン力が励起子を解離させてしまうので、励起子に関係した発光も全くあらわれない。このため等価的な  $E_g$  の値に関する情報も得られないので、 $P_{Te}$  のイオン化エネルギーについて議論することはむづかしいが、S 181 P-③の試料のDとRのエネルギー差をアクセプタレベルの差と考えれば、 $P_{Te}$  のイオン化エネルギーは78 meVとなり、④の試料では等価的に  $E_g$  が11 meV減少していることになる。

77 Kでのこの領域での発光は、温度依存性から考えて、アンドープ、S 186 P、及びS 181 Pの低い  $p_{Cd}$  で処理した試料では、67 meVのアクセプタに関するF-B発光C線とそのフォノン線である。一方S 181 Pの高い  $p_{Cd}$  で処理した試料④～⑦では短波長の発光線C線と同一であり、長波長側のQ線が78 meVの  $P_{Te}$  に関係したF-B発光であることになる。

### (c) 長波長領域

$\alpha$  線 1.42 eV 付近にあらわれる。

アンドープ、CdTe:P、CdTe:Alのすべてにあらわれるが、前2者では  $p_{Cd}$  の低い場合に他のピークに比べ相対的に強くなる。CdTe:Alではこの発光は非常に強く、つりがね状の巾広いピークとなる。

A-60-②の  $\alpha - \alpha' - \alpha'' - \alpha''' - \alpha''''$  の強度比を測定系の分光特性を考慮して計算すると、0.27 : 0.75 : 1 : 0.82 : 0.53となる。(16)式のフォノン線の強度で  $S = 2.6$  とおき、最も強いピークを1に規格化すると、0.295 : 0.76 : 1 : 0.86 : 0.56となり実験結果と非常によく一致を示す。 $S = 2.6$ であるから強度最大の  $\alpha''$  は2ケのLOフォノンの放出を伴う発光線であることになり、 $\alpha$ と表示した1.474 eVの発光線が確かに零フォノン線であることがわかる。A-60以外の試料に於ても  $\alpha' \sim \alpha''''$  の強度比はA-60と同様であるが、 $\alpha$ 付近では波長が少し短波長へずれ、強度も強い場合がある。このような例は  $\alpha$ 線付近に他の発光が重畳していることによっている。

この発光は前述のように  $V_{Cd}$  + ドナ<sup>+</sup> 複合中心に関係している励起強度を増加すると短波長へシフトすることから、この複合中心と浅いドナ間のD-Aペア発光が主体となっている。この中心はドナがⅢ族の場合と、Ⅶ族元素の場合とで  $V_{Cd}$  との距離が異なり Furgolleら<sup>74)</sup>によればこの中心はドナがAl or Inの場合、0.14～0.15 eV、ドナがClの場合、0.12 eVのイオン化エネルギーをもつといわれている。観測された零フォノン線のエネルギー1.474 eVは  $E_g$  より0.132 eVだけ小さく、D-Aペア発光のクローン・エネルギーを任意的に  $\sim 10 \text{ meV}$  程度、 $E_D \sim 20 \text{ meV}$  とすると、複合中心のイオン化エネルギーは0.12 eV

程度となり de Nobel や Furgolle の報告あるいはアンドープの試料の電気的特性から求められるアクセプタレベルとよい一致を示す。

77 K の CdTe : Al の発光スペクトルは励起強度を増すと大きく短波長へシフトし、大量にドナをドーピングしてあるので 77 K でも D-A ペア発光が存在していることがわかる。しかし、77 K では浅いドナがかなりイオン化していることを考慮に入れると、この現象には D-A ペア発光と 0.12 eV アクセプタへの F-B 発光が共存していて、強い励起強度のもとで D-A ペア発光が飽和し、F-B 発光が強度を増し、発光機構の異なる 2 種のピークが入れかわる効果も加わっていると推定されるが、ピークが巾広いため、くわしく議論することはできない。

(d) 発光機構のモデル

これまでの議論から、4.2 K で観測された発光に関する発光中心・発光機構をエネルギー準位図として図 1-38 にまとめておく。発光中心の実体は本研究の範囲では明らかにすることはできないが、この発光中心があらわれる条件をまとめて推論しておく。

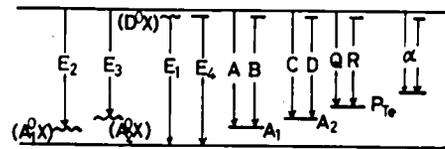


図 1-38 発光のエネルギー準位図 (4.2 K)

52 meV	アクセプター	低い $p_{Cd}$ のもとでアンドープ、P ドープ試料を熱処理するとあらわれる	..... $Te_i$
67 meV	"	中~高 $p_{Cd}$ のもとでアンドープ、P ドープ試料を熱処理するとあらわれる	..... $V_{Cd}$
78 meV	"	P を多くドーピングした試料	..... $P_{Te}$
33 + q(r)	ドナー	P を多くドーピングした試料	..... $P_{Cd}$

52, 67 meV のアクセプタは Te 溶媒を用いた高純度結晶では殆んど観測されなくなるので、何らかの不純物と内因性欠陥の複合体である可能性もあり、また内因性欠陥自身の複合体である可能性もある。

電気的特性と関連させて考えると、CdTe : P に於いて  $N_a < 1 \times 10^{17}$  の試料では、 $P_{Te}$  によると考えられる R 線があらわれず D 線のみがあらわれる点は少し奇妙に思える。P をドーピングした試料 S 181P-⑨では  $N_a \sim 1 \times 10^{17}$  で、このアクセプタは主として  $P_{Te}$  であると考えるのが妥当である。しかし、R 線は D 線よりはるかに発光強度が弱いので、 $P_{Te}$  (78 meV) を含む遷移は、67 meV アクセプタを含むそれに比べて遷移確率がかなり小さい可能性がある。

2.4 光学的性質

この節では、ダブル・ビーム分光光度計を用いて測定した透過反射の測定結果について簡単に述べる。

2.4.1 試料の作製と測定装置

試料を 0.3  $\mu$  径のアルミナを用いて鏡面研磨し、アセトンと脱イオン水を用いてよく洗浄する。透過測定の場合には両面を、反射測定の場合には片面のみを研磨する。透過測定用試料の両面を同程度に研磨す

ることは筆者らの技術では困難で、試料の光入射面によって透過率に数%の差を生じることがある。

0.65~2.6  $\mu\text{m}$  の波長域では、島津製 MPS-50 L, 2.5~25  $\mu\text{m}$  では、日本分光製 IR-S ダブルビーム分光光度計を使用した。反射率の測定には入射角  $12^\circ$  の鏡面反射測定用アダプタを用い、Al の表面ミラーを標準ミラーとしている。

#### 2.4.2 測定結果と考察

アンドープの試料の反射スペクトルを図1-39に示す。850 nm 付近でわずかな変化を示すが、それより長波長では殆んど一定である。長波長側の反射率から求められる屈折率は 2.86 で通常用いられている値 2.84 とよく一致する。反射スペクトルは添加不純物によってあまり変化しない。

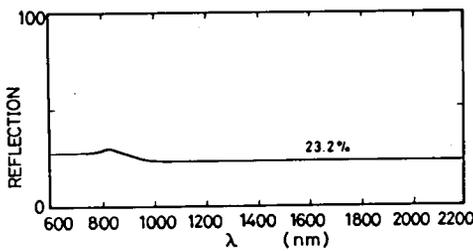


図1-39 反射スペクトル

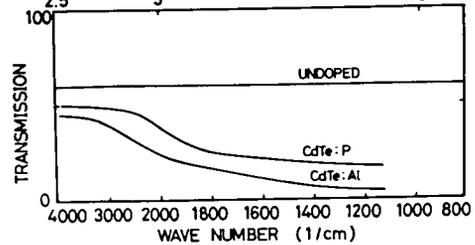
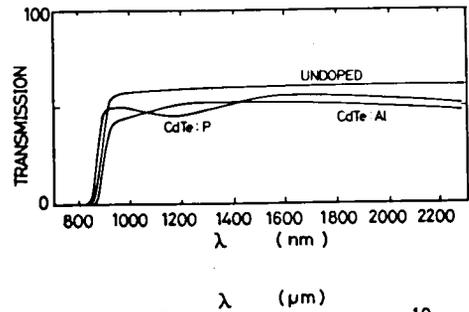


図1-40 透過スペクトル

アンドープおよび CdTe : Al, CdTe : P の透過スペクトルを図1-40に示す。アンドープ試料では  $E_g$  付近で急激に立ち上がり、25  $\mu\text{m}$  まで一定の透過率を示す。CdTe : Al では吸収端から 1.2  $\mu\text{m}$  付近にかけて、わずかに吸収帯が存在する。キャリア密度が  $\sim 10^{18}$  のこの試料では 1.4  $\mu\text{m}$  付近から自由キャリアによる吸収が強くあらわれる。CdTe : P では 1.2  $\mu\text{m}$

を中心としてかなり強い吸収帯を示す。この部分の吸収はキャリア密度の大きい試料ほど大きくなる。キャリア密度が  $10^{17}$  の試料では 1.7  $\mu\text{m}$  付近から自由キャリア吸収のはっきりあらわれている。CdTe : Al における吸収端  $\sim 1.2 \mu\text{m}$  の吸収は、Te 過剰で作製した不純物量が多い、しかし、高抵抗率・低キャリア密度の試料でも同様にあらわれる。吸収の場合にも発光と同様フォノンの放出を伴うが、スペクトル上フォノン線は短波長側へあらわれるので、1.2  $\mu\text{m}$  付近に零フォノンの吸収線があると、この吸収に関与する中心のイオン化エネルギーは  $\sim 0.5 \text{ eV}$  となる。CdTe : Al などであらわれるので、ドナを補償している 2 価のアクセプタの第 2 イオン化レベルである可能性があり、de Nobel<sup>9)</sup> のいう  $V_{\text{Cd}}$  の第 2 イオン化レベル  $\sim 0.6 \text{ eV}$  に近い値ではある。CdTe : P の 1.2  $\mu\text{m}$  を中心とする吸収は 1.6  $\mu\text{m}$  付近からはじまっている。これに似た吸収帯は ZnTe に於ても観測されており、<sup>75)</sup> 価電子帯のスプリット・オフ帯からア

クセプタあるいは価電子帯の頂上付近への遷移とされている。CdTeにおける価電子帯の分離はCardonaら<sup>76~78)</sup>によれば、0.8 eV (0 K)とされており、この値をそのまま用いれば1.55  $\mu\text{m}$  に吸収端をもつことになり、実験結果ともよく一致する。

## 2.5 ま と め

1. アンドープ CdTe, p-CdTe : P, n-CdTe : Al 単結晶をブリッジマン法により製作した。融解した CdTe が石英アンブル内壁と反応しないためには、排気時に充分原料の脱ガスを行なうことが必要である。アンドープ CdTe, CdTe : Al ではアンブル降下速度は1~1.5 cm/h でよいが、CdTe : P では0.3 cm/h 程度に遅くしなければならない。またPの溶解度は温度によってかなり変化するらしく、結晶中に析出物を生じ易い。
2. CdTe : P, CdTe : Al では as grown で各々最大 $\sim 2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ ,  $\sim 1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  のキャリア密度をもつものが得られる。
3. Pのアクセプタ・レベルは23~47 meV という値が求められた。
4. CdTe : Pの結晶を700°Cで熱処理すると、ドーパ量の多い試料では  $p_{\text{Cd}} = 2 \times 10^{-3}$  atm でキャリア密度が最大となり、ドーパ量の少ない試料では  $2 \times 10^{-4} < p_{\text{Cd}} < 10^{-2}$  atm でキャリア密度が一定となりその両側では減少する。低い  $p_{\text{Cd}}$  のもとでは、 $N_a$  が減少する即ち活性なPの密度が減少すること、高い  $p_{\text{Cd}}$  のもとでは  $N_a$  が増加するが、同時に内因性ドナも殆んど同数生じることがキャリア密度の解析から判明した。求められた  $N_a$  の値を用いて de Nobel の欠陥平衡モデルによって計算したキャリア密度の  $p_{\text{Cd}}$  依存性は実験結果とよい一致を示した。低い  $p_{\text{Cd}}$  のもとで熱処理した CdTe : P の試料の移動度は  $\mu_{0p}$ ,  $\mu_i$ ,  $\mu_n$  の寄与を考慮するとよく説明できる。この結果から、これらの試料にはかなり多数の電氣的に不活性な中性の散乱中心が含まれていることがわかり、キャリア密度の解析結果とあわせると、ドーパしたPが何らかの形で電氣的に不活性になっているものと推定される。結局 CdTe : P のキャリア密度の  $p_{\text{Cd}}$  依存性は Te 位置へのPの溶解度の変化と内因性ドナの生成によって説明される。
5. フォト・ルミネッセンス・スペクトルには、アンドープの試料ではイオン化エネルギーが52, 67, 120 meV の3種のアクセプタが関与しており、これらは熱処理時の  $p_{\text{Cd}}$  によって増減する。52, 120 meV のアクセプタは低い  $p_{\text{Cd}}$  のもとで、67 meV のアクセプタは高い  $p_{\text{Cd}}$  のもとで増加する。  
Pをドーパした試料では、 $p_{\text{Cd}} = 2 \times 10^{-4}$  atm 以上の蒸気圧下で熱処理し活性なPの密度が  $10^{17}/\text{cm}^3$  より大きい場合、P特有の発光が観測されるが、これより低い  $p_{\text{Cd}}$  で処理すると67 meVのアクセプタによる発光のみがあらわれる。強く補償された試料ではエネルギー・ギャップが等価的に減少していることが見出された。Pのイオン化エネルギーは78 meV 程度で電氣的性質から求められる熱的イオン化エネルギーよりかなり大きい。Pをドーパした試料ではイオン化エネルギーが  $33 + q(r)$  meV の深いドナが存在することが見出された。52, 67,  $33 + q(r)$  meV のレベルの実体は明らかではないが、一応  $\text{Te}_i$ ,  $V_{\text{Cd}}$ ,  $P_{\text{Cd}}$  と同定した。Alをドーパした試料では120 meV アクセプタに関与した発光のみが強くあらわれ、つりがね状の巾広い発光スペクトルを示す。

6. 光の透過率, 反射率を測定し, CdTe:P, CdTe:Alに特有の吸収帯を見出し, 各々イオン化エネルギー $\sim 0.5$  eVの中心とバンド間の吸収, 及びスプリット・オフ価電子帯と価電子帯間の遷移による吸収と推定されることを示した。

## 第3章 エピタキシャル成長

### 3.1 序

ある結晶が他の結晶表面上に定まった方位関係をもって成長することをエピタキシャル成長 (epitaxial growth, oriented overgrowth) とよぶ。単結晶の成長過程では常にエピタキシーが保たれているわけであるが、通常、エピタキシャル成長法とは基板ウエハ上に薄い成長層を得る方法をいう。

融液などから作製されたインゴット状の単結晶は結局ウエハ状に切断されて、拡散その他の加工を経てデバイスとなるので、その重要な部分はせいぜい十数  $\mu\text{m}$  程度の厚さの部分である。エピタキシャル成長法を用いると、この薄膜の部分に結晶性の良好な成長層を得ることができ、また低抵抗率の基板上に高抵抗率の成長層を製作するなどして、デバイスに最適の構造にすることが可能である。また製作することのむつかしい単結晶を他の物質の基板上に成長させることもできる (ヘテロ・エピタキシャル成長) ので、新しい材料の開発にも有効である。エピタキシャル法は真空・気相・液相エピタキシャル法に分類される。この章では発光ダイオードに適した不純物密度の大きい p-n 接合の製作を目的として、液相エピタキシャル法で n-CdTe, 気相エピタキシャル法で p-CdTe の成長を行なった。

### 3.2 液相エピタキシャル成長

#### 3.2.1 はじめに

III-V 化合物に於て液相エピタキシャル成長が成功をおさめたことに刺激されて II-VI 化合物でも液相成長の実験が行なわれるようになった。液相エピタキシャル成長では溶媒の選択が重要な問題である。III-V 化合物では成分元素である Ga や In あるいは他の金属元素の Sn などを使用して非常に良好な結果が得られている。II-VI 化合物では成分元素を用いた例が報告されている<sup>35,79,80)</sup> が、成分元素の蒸気圧が高く、またその蒸気圧によって成長層の特性が決定されてしまい諸性質を制御することがむづかしくなるなどの欠点がある。このため Bi, Sn, Pb, In, Ga などの金属元素を用いた例<sup>35,79~87)</sup> も報告されているが、これらにも難点がある。それはこれらが Te などのカルコゲン元素と化合物の相をもつこと、またこれらの内のいくつかは半導体中で深い準位を作り、電気的性質に悪影響を与えることなどである。本研究では CdTe の液相エピタキシャル成長の溶媒として CdCl<sub>2</sub> に注目した。CdCl<sub>2</sub> は CdS の焼結膜作製の融剤に利用されており Cl は浅いドナーとして高キャリア密度の n-CdTe 成長層を得るために有効と考えられる。

図1-41に Taiら<sup>88)</sup>及び筆者らによって決定された CdTe-CdCl<sub>2</sub> の擬2元状態図を、表1-6に CdCl<sub>2</sub> の諸性質を示す。CdTe の液相エピタキシャル成長の溶媒としての CdCl<sub>2</sub> の長所・短所をあげると

- 長所
- 1) 融点が低く CdTe の溶解度が大きい。このため低温での結晶成長が可能である。
  - 2) 成分元素の Cd と浅いドナ Cl 以外の元素を含まない。

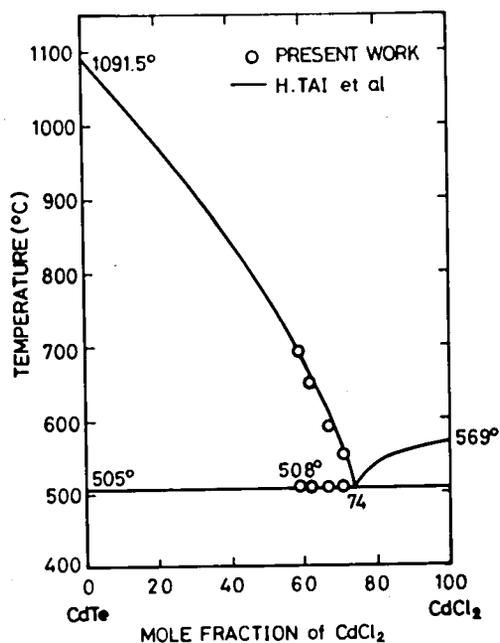


図1-41 CdTe - CdCl<sub>2</sub> 擬2元状態図

表1-6 CdCl<sub>2</sub> の諸性質

CRYSTAL STRUCTURE :	MONOCLINIC * HEXAGONAL **
MELTING POINT :	568°C
SUBLIMATION POINT :	964°C
SPECIFIC GRAVITY :	4.05
SOLUBILITY IN WATER :	111g/100g at 18°C 147g/100g at 100°C
CRYSTAL WATER :	* 5/2H <sub>2</sub> O at r.t. ** 1/2H <sub>2</sub> O at 34-120°C dissociation at T over 120°C
VAPOUR PRESSURE :	1 torr - solid 10 " - 656°C 40 " - 736°C 100 " - 797°C

3) 水溶性で成長後の基板ポートからの除去が容易である。

短所 1) 結晶水をもっているので充分注意して脱水し、乾燥雰囲気中で扱う必要がある。

2) 蒸気圧が高いので封管中で成長を行なう必要がある。

### 3.2.2 成長方法

成長に用いた炉を図1-42に示す。成長時に炉内を観察できるように、また炉の熱容量を小さくして応答を速めるためにガラス製の2重炉になっている。グラファイト製ポート及び石英アンブルを図1-43に示す。チャージ内のウエハは  $CdCl_2$  溶液の飽和度を調整するためのものである。温度制御系のブロック図を図1-44に示す。大倉製 EC-62 コントローラーと PG 2001 プログラマーを使用し、アンブルの石英

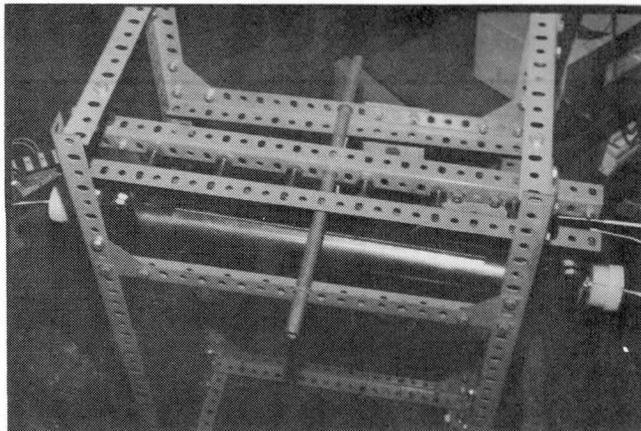


図1-42 成長炉

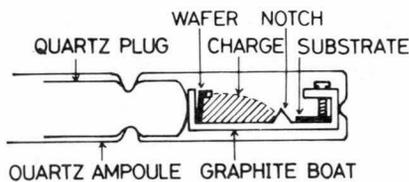
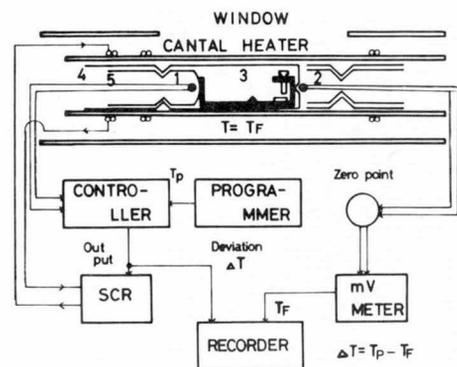


図1-43 液相成長用アンブルの概形

プラグ中に C-A 熱電対を挿入し、この熱電対を制御用に用いている。

基板は P をドーピングした p-CdTe ウエハ (キャリア密度  $p \sim 2 \times 10^{17}/cm^3$ ) である。ブリッジマン法で製作したインゴットを適当な面方位をもつようにワイヤー・カッターで切断後、ラップ・ポリッシュ



- 1 C.A. Thermocouple for Deviation measurement
- 2 " " for Temp. measurement
- 3 Graphite Boat charged with materials
- 4 Quartz Ampoule
- 5 Quartz Plug

CRYSTAL GROWTH SYSTEM

図1-44 温度制御系ブロック図

し、E液 ( $K_2Cr_2O_7 : HNO_3 : H_2O = 4 \text{ gr} : 10 \text{ cc} : 20 \text{ cc}$ ) でエッチングする。原料 CdTe はアンドープ CdTe のインゴットを乳鉢でくだいたものを用いる。飽和度調整用のウエハもアンドープ CdTe である。CdCl<sub>2</sub> は 3N up と表示されている Marck 社製で、1 回の成長に必要な量 (~1.5 gr) をその都度 150°C に加熱しつつ回転ポンプで排気脱水する。

グラファイトボートは王水で 24 時間洗浄後、脱イオン水中で 10 時間程度煮沸して王水を除去する。石英アンブルとプラグは HNO<sub>3</sub> + HF を用いて 30 分間洗浄し、脱イオン水で充分洗浄する。ボートと石英アンブルを  $1 \times 10^{-6}$  Torr の真空度のもとで 1000°C、約 2 時間ベイキングする。乾燥 N<sub>2</sub> 雰囲気中で CdCl<sub>2</sub> と CdTe を秤量し、基板、飽和度調整ウエハとともにボートにそうてんし、石英アンブルにおさめ、排気装置に接続する。封じ切りは  $\sim 1 \times 10^{-6}$  Torr の真空度で行なう。

炉の温度プログラムを図 1-45 に示す。T<sub>H</sub> に 30 分保持し、この間に CdCl<sub>2</sub> に CdTe を充分溶解飽和させる。炉を傾けて溶液を基板にかぶせて後、炉を水平にもどし温度を 3~5°C 上昇させて 10 分おき基板をメルトバックする。冷却速度 R<sub>C</sub> °C/min で炉の温度を降下させ ΔT だけ降下後、炉を最初の状態になるように傾けて基板から溶液を除き、アンブルを炉から引き出して急冷する。基板を水平に保って成長を行なうことは、CdTe - CdCl<sub>2</sub> 系でのエピタキシャル成長には重要である。CdTe と CdCl<sub>2</sub> の比重が各々 6.2 と 4.1 で CdTe がかなり重いので溶液中で CdTe が深い部分に集まり易く CdCl<sub>2</sub> 溶液中に濃度勾配が生じる。基板が水平になっていない場合、この濃度勾配のために溶液の上部と下部で成長の状況が異なり、基板全面に一樣な成長層は得られない。基板をボートの底から少し離して支持すると、下面の成長量が上面のそれより大きいことから、溶液中に濃度勾配が存在することが確認されている。図 1-43 に示したボート中央部のノッチが、基板を水平に保って成長を行なわせることを可能にしているわけである。

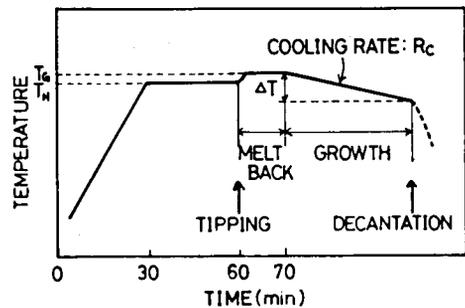


図 1-45 液相エピタキシャル成長の温度プログラム

結晶成長に関するパラメーターとして次の項目があげられる。

1. 成長開始温度  $T_G$  °C
2. 降温速度  $R_C$  °C/min
3. // 温度巾  $\Delta T$  °C
4. 基板の面方位
5. 溶液の組成

本研究では  $550 \leq T_G \leq 650$ ,  $0.125 \leq R_C \leq 2$ ,  $\Delta T = 20$  とし、基板の (100), (110), (111)<sub>Cd</sub>, (111)<sub>Te</sub> 各面方位について実験した。CdTe の電氣的性質が成長中の成分元素の分圧に影響されるので CdCl<sub>2</sub> + CdTe 溶液に過剰に Cd あるいは Te を加え、溶液の組成を擬 2 元の状態からずらして実験を行

なった。過剰元素として Cd については 6% まで、Te については 1% まで添加した。この過剰量は溶液中の CdTe に対する原子比であらわされている。

### 3.2.3 実験結果

上述の  $T_G$  の範囲内で  $R_C$  を変化させると  $R_C = 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  では基板の端面付近からデンドライトが発生することもあり、表面に凹凸を生じ易くなる。 $R_C = 0.125, 0.55, 1.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  では平坦な鏡面状の成長層が得られた。(111) 面上で最も容易に鏡面状の成長層が得られるが、成長速度を上記の範囲とすれば、(110), (100) 面上にも同様の成長層が得られる。(111) A 面上と (111) B 面上で表面形態が異なる例<sup>80)</sup>が、ヘテロ・エピタキシーの場合には報告されているが、本研究では (111)<sub>Cd</sub>, (111)<sub>Te</sub> 面で特に差は認められなかった。(111) 面を用いると基板の端面から長さ数 100  $\mu\text{m}$  の三角錐状の成長部分が観測される。図 1-46 にへき開断面を  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} : \text{Br} = 10 \text{ ml} : 10 \text{ ml} : 5 \text{ ml} : 25 \text{ mg}$  でステイン・エッチした結果を示す。成長層は厚さが一様で、基板との境界も平坦である。裏面にも溶液のまわりこみがあるらしく、表面の 30% 程度の成長量があることがわかる。CdCl<sub>2</sub> 溶液に Cd あるいは Te を過剰に加えると Cd の場合特に変化はないが、Te の場合表面に凹凸を生じ易くなる傾向が見られた。

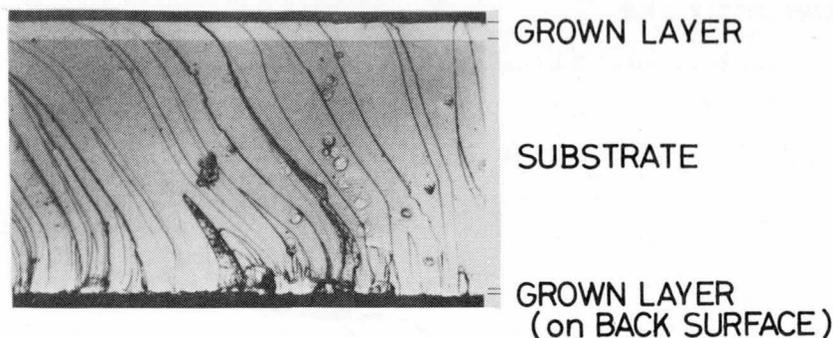


図 1-46 へき開断面のステイン・エッチ像

図 1-47 に  $R_C$  および基板面方位による成長速度の変化を、図 1-48 に  $T_G$  による成長速度の変化を示す。 $R_C$  が  $0.125 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  の場合、成長速度は面方位に依存しないが、 $R_C = 0.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  では  $(100) > (110) > (111)_{\text{Te}} > (111)_{\text{Cd}}$  の順で、明らかな方位依存性があらわれる。図 1-48 は CdCl<sub>2</sub> の量を 1.5 gr とした場合であるが、 $T_G$  の低下にともない成長量も減少することがわかる。(111)<sub>Te</sub> 上の成長量は (111)<sub>Cd</sub> 上のそれに比べ約 30% 程度大きい。

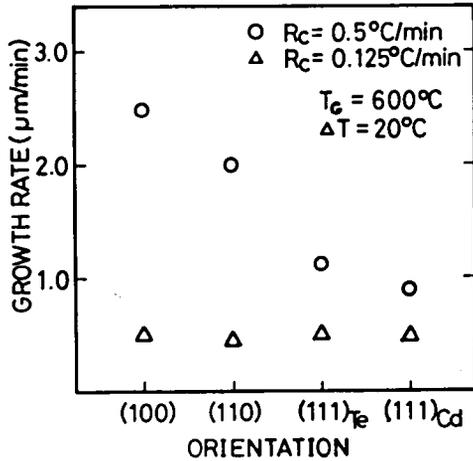


図1-47 成長速度の面方位依存度

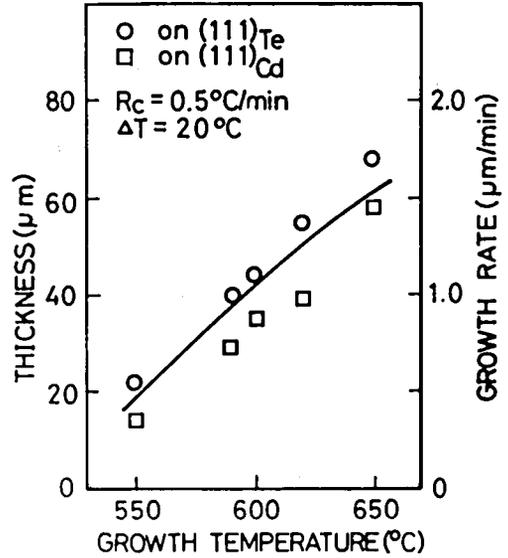


図1-48 成長量の成長開始温度依存性

### 3.2.4 結晶成長に関する考察

平坦な鏡面状の成長層が得られたことは、 $\text{CdCl}_2$  が  $\text{CdTe}$  の液相成長の溶媒に適していることを示しているといつてよい。(111)基板の端面に生じる三角錐の突起は図1-49に示す面から構成されており、(111)、(110)面が自然面としてあらわれ易い面であることがわかる。

本実験での  $\text{CdTe}$  の成長速度は  $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}/\text{min}$  程度である。石田ら<sup>35)</sup>が  $B_i$  溶媒を用いて液相エピタキシャル成長を行なった結果では  $600^\circ\text{C}$  から  $500^\circ\text{C}$  へ降温することにより (110) 面上に  $\sim 5 \mu\text{m}/\text{min}$  程度の成長速度を得ており、我々の結果と同程度の値となっている。 $\text{CdTe}$  では  $600^\circ\text{C}$  付近ではこの程度の成長速度が平坦な成長層を得るのに適しているであろう。

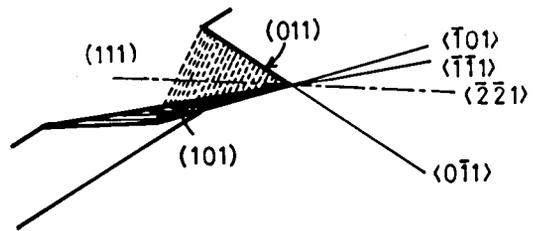


図1-49 基板側面の三角錐状突起

物質の輸送と結晶表面への成長とを直列的に考慮すると、成長速度はこの2つの過程の内の遅い過程によって決定されることになる。前者が律速過程となる場合を拡散律速とよび、この場合の成長速度は基板面方位には依存しない。一方、後者が律速過程となる場合を表面反応律速とよび、反応の自由エネルギーが面方位によって異なるので成長速度に面方位依存性があらわれる。液相エピタキシャル成長では降温速度が小さく、溶質の輸送速度が表面反応速度より充分小さければ拡散律速になり、降温速度を大きくするにつれて表面反応律速へと近づく。図1-47にはこれらの傾向があらわれており、 $R_c = 0.125^\circ\text{C}/\text{min}$  では殆んど拡散律速であるが、 $R_c = 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$  では表面自由エネルギーの影響があらわれて、成長速度は



ない。通常、液相中の拡散係数は固相中のそれと同じく  $\exp \frac{-E_a}{kT}$  という温度依存性をもつが  $E_a$  の値は固相の場合に比べかなり小さいと考えられる。実験結果と計算結果が高い  $T_G$  では少し異なる傾向を示しつつあるが、これは拡散係数が高温で大きくなり、基板上への実効的な溶質の供給量が増加してくることを反映しているものと考えられる。

### 3.2.5 成長層と基板の電気的性質

成長層はすべて n 型である。基板とは p-n 接合によって分離されているとして、基板の効果を無視し Van der Pauw 法<sup>40)</sup>で電気的性質を測定した。電極には In を合金してある。

図1-50に(111)基板上の成長層について、室温での電気的性質の  $T_G$  への依存性を示す。(111)<sub>Cd</sub> 及び(111)<sub>Te</sub> 面上の成長層の差はわずかでこれらを平均して示してある。キャリア密度は  $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$  程度で  $T_G$  に依存せず、移動度は  $250 \sim 450 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  で高温で小さくなる傾向を示す。これらの特性は  $\text{CdCl}_2$  溶液に過剰元素を添加していない場合で、以下ではこれを化学量論比溶液からの成長とよぶことにする。図1-51は(111)基板上の成長層の室温での電気的性質が Cd あるいは Te の添加量によってどのように変化するかを示している。化学量論比溶液からの成長層に比べ Cd を 6% 添加すると約 25 倍、Te を 1% 添加すると約  $\frac{1}{200}$  にキャリア密度が変化する。この最大値  $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  は石田ら<sup>35)</sup>の Bi 溶媒からの n-CdTe 成長層 (In ドープ) に比べ 2 桁程度大きくなっている。移動度は Cd を 2% 添加すると最大となる。図1-52に成長層の電気的性質の温度依存性を示す。移動度は低温で減少し、イオン化不純物散乱が

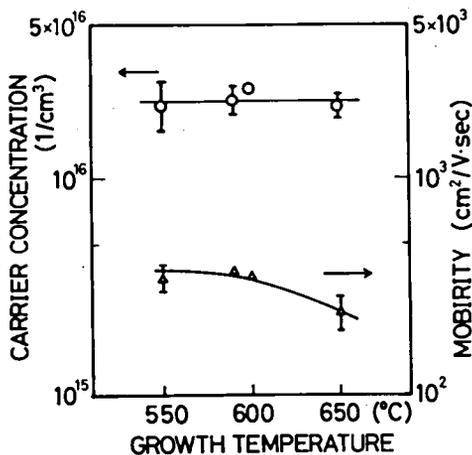


図1-50 成長層の電気的性質の成長開始温度依存性

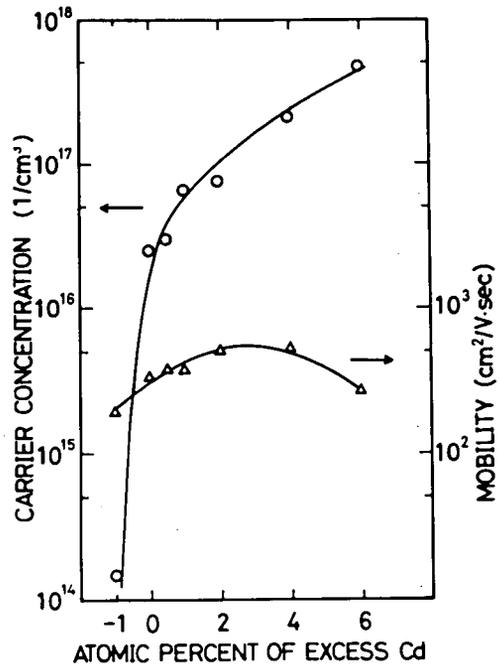


図1-51 Cd (Te) 添加量による成長層の電気的性質の変化

優勢であることがわかる。

基板の電気的性質は、成長プロセスを経ると変化する。図1-53にそのCdあるいはTeの添加量への依存性を示す。化学量論比溶液からの成長では、成長前の性質と殆んど変化しないがCdを添加するとキャリア密度が減少し、Teを添加すると増加する。移動度はTeを添加するとわずかに増加する傾向を示す。

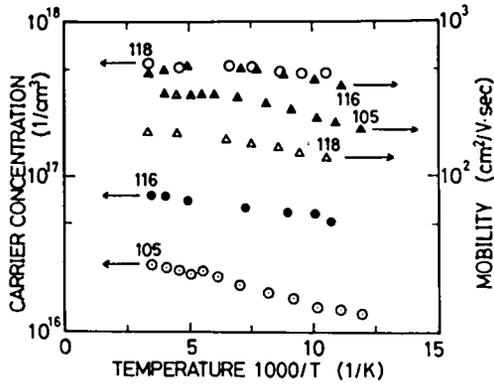


図1-52 成長層の電気的性質の温度依存性  
105-化学量論比溶液からの成長層  
116-2% Cd過剰  
118-6% Cd過剰

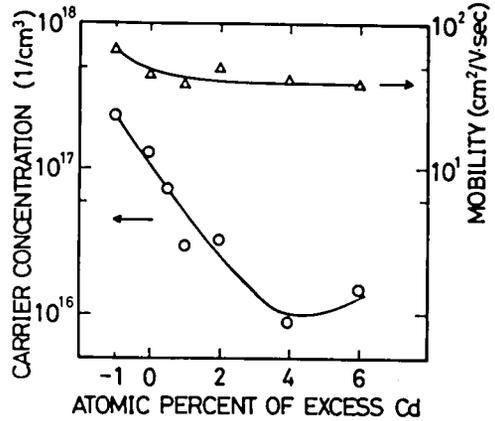


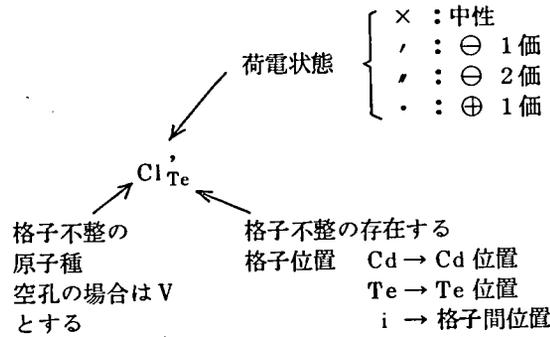
図1-53 Cd(Te)添加量による基板の電気的性質の変化

### 3.2.6 電気的性質についての考察

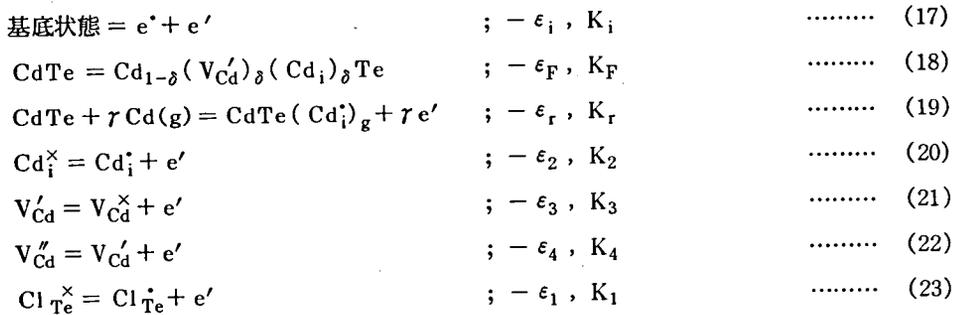
CdTeでは自己補償効果が強くあらわれるので、その電気的・光学的性質は高温での成分元素蒸気圧によって大巾に変化する。すでに第2章ではCdTe:P, CdTe:Alなどのブリッジマン法で製作した結晶の熱処理について記した。CdCl<sub>2</sub>を用いた液相エピタキシャル成長は閉管内で行なわれているので、成長期間中、成長層と基板とは閉管内の蒸気圧と平衡を保っているものと考えられる。CdCl<sub>2</sub>溶液にCdあるいはTeを過剰に加えると、気相の $p_{Cd}$ (Cd蒸気分圧)が変化し、それによって成長層・基板の性質が変化する。CdTe中の内因性欠陥と外来不純物の平衡反応についてはde Nobel<sup>10)</sup>が各種の定数を決定している。この節ではまずde Nobelのモデルについて説明し、それを成長層(CdTe:Cl)、基板(CdTe:P)に適用し、実験結果を考察する。

まずCdTe中の各種の中心(格子不整)の表記法を表1-7に示しておく。de Nobelの欠陥平衡のモデルでは内因性ドナを1価にイオン化するCd<sub>i</sub>、内因性アクセプタを2価にイオン化し得るV<sub>Cd</sub>であるとしている。これらは平衡反応によって外来不純物の量や成分元素蒸気圧に従って増減し、その結果、キャリア密度が変化する。平衡反応を質量作用の法則を用いて解析すると各中心の高温における平衡密度が計算できる。結晶を室温まで急冷する際、電子と正孔を除く原子の中心の密度が凍結されると考えると、室温でのキャリア密度を導出することができる。

表 1-7 格子不整の表記法



CdTe : Cl を例にとって平衡反応を列挙すると次のようになる。



$\epsilon, K$  は各々反応の自由エネルギー, 平衡定数で

$$K = \exp \frac{-\epsilon}{kT} \dots\dots\dots (24)$$

の関係がある。

その他, 重要な関係式として

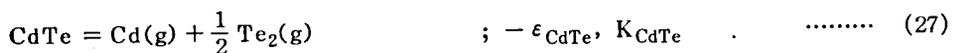
電荷中性条件

$$[Cd_i^{\cdot}] + p + [Cl_{Te}^{\cdot}] = 2[V_{Cd}''] + [V_{Cd}'] + n \dots\dots\dots (25)$$

不純物密度一定の条件

$$[Cl_{Te}^{\times}] + [Cl_{Te}^{\cdot}] = [Cl_{Te}]_{total} \dots\dots\dots (26)$$

CdTe の解離について



これらが基本となる式である。

すべてを連立させて解くと非常に複雑となるが、Brouwer<sup>95)</sup>によって行なわれたように、(25)式中の両辺で各々1種ずつの最も主な中心を考えて電荷中性条件を近似する方法をとると解法が容易となる。温度と $[Cl]_{total}$ をパラメーターとすると変数が $p_{Cd}$ となるので、 $p_{Cd}$ の最も大きい領域から上記の近似を用い、領域によって中性条件を変えつつ、中心密度と $p_{Cd}$ のグラフを描くことができる。

表1-8  $p_{Cd}$ の関数としてあらわした格子欠陥密度

$$\begin{aligned}
 p &= K_i/n \\
 [Cd_i^x] &= K_r p_{Cd}/K_1 \\
 [Cd_i] &= K_r p_{Cd}/n \\
 [V_{Cd}^x] &= K_3 K_F/K_r p_{Cd} \\
 [V'_{Cd}] &= K_F n/K_r p_{Cd} \\
 [V''_{Cd}] &= K_F n^2/K_4 K_r p_{Cd} \\
 [Cl_{Te}^x] &= K_5 [Cl_{Te}^x]/n
 \end{aligned}$$

各種の中心の密度を平衡定数と $p_{Cd}$ を用いて表現すると表1-8のようになる。平衡定数として重要であるのは $K_i$ 、 $K_r$ 、 $K_F$ 、 $K_4$ 、 $K_{CdTe}$ である。表1-9にde Nobelが定めたこれらの定数を片対数グラフ上で低温へ外挿した値を示す。

表1-9 平衡定数の値—de Nobel<sup>10)</sup>のデータを外挿して求めた

	log $K_i$	log $K_F$	log $K_r$	log $K_4$
550°C	29.99	30.30	34.87	15.78
600°C	30.58	30.67	34.59	15.94
650°C	31.16	31.01	34.33	16.08

このようにして求められた550°Cにおける各中心密度と $p_{Cd}$ の関係を図1-54に示す。この図では $[Cl_{Te}]_{total} = 5 \times 10^{17}/cm^3$ としてある。

- 領域 I :  $n = [Cl_{Te}]_{total}$  : 不純物密度で $n$ が決定される  
 II :  $n \propto p_{Cd}^{1/2}$  :  $Cl_{Te}$ が $V'_{Cd}$ によって補償される  
 III : 半絶縁性 :  $Cl_{Te}$ が $V''_{Cd}$ と $V'_{Cd}$ により完全に補償される

温度が上昇すると、I-II、II-IIIの境界は $p_{Cd}$ の大きい方へ変化し、 $[Cl_{Te}]_{total}$ が増加するとI-IIの境界のみが $p_{Cd}$ の大きい方へ移動する。図1-55は同じく $[Cl_{Te}]_{total} = 5 \times 10^{17}$ とした場合の550°、600°、650°Cで熱処理された試料の室温におけるキャリア密度である。

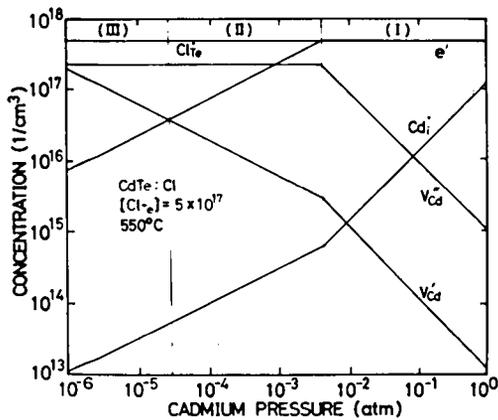


図1-54 CdTe:Clの550°Cでの欠陥の平衡密度

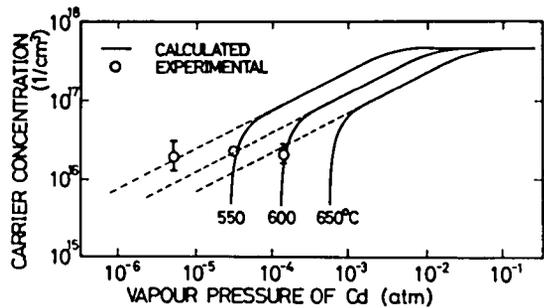


図1-55 成長温度550, 600, 650°Cのキャリア密度の計算と実験結果

成長中のアンブル内の成分元素の蒸気圧(第2章と同じく  $p_{Cd}$  を用いてあらわす)は  $CdTe$  が  $CdCl_2$  に物理的に溶解していると考え、 $CdTe$  の解離と  $CdCl_2$  の解離を考慮する必要がある。固相の  $CdTe$  の解離による  $p_{Cd}$  は  $K_{CdTe}$  を用いて計算できる。融点に於て蒸気圧が連続であることから  $K_{CdTe}$  は固相と液相とで変化しないと考えてよい。550, 600, 650°C での  $CdTe$  からの  $p_{Cd}$  を表1-10に示す。一方  $CdCl_2$  は 600°C 付近で  $\sim 10^{-2}$  atm 程度の蒸気圧をもっているが、これは  $CdCl_2$  分子によるものである。生成熱・比熱などのデータ<sup>96)</sup>を用いて  $CdCl_2$  の解離定数を計算し 550°C での  $p_{Cd}$  を求めると  $1.4 \times 10^{-6}$  atm となる。この値は  $CdTe$  の解離圧の数分の1であるので、結局  $CdCl_2$  の解離反応は  $CdTe$  の解離による  $p_{Cd}$  に抑圧されることになる。Cd を過剰に添加すると  $p_{Cd}$  はより大きくなるので、化学量論比溶液、及び Cd 添加溶液からの成長については  $CdCl_2$  の解離を無視することができる。Te 添加の場合には逆に  $CdTe$  に関する  $p_{Cd}$  が減少するので半ば任意に  $p_{Cd}$  を  $CdCl_2$  の解離圧に等しいとおくことにする。結晶成長中 20°C 温度を降下させているので、それに従って  $p_{Cd}$  も変化しているが、簡単のために、成長開始温度  $T_G$  での  $p_{Cd}$  を用いて今後の検討をすすめる。

表1-10  $CdTe$  の解離による  $p_{Cd}$  の値

	550°C	600°C	650°C
$p_{Cd}$	$4.5 \times 10^{-6}$	$2.3 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-4}$ atm

図1-55には化学量論比溶液で成長させた成長層のキャリア密度を、表1-10に示す  $p_{Cd}$  位置にプロットしてある。実験値は  $p_{Cd}^{1/2}$  の直線を低い  $p_{Cd}$  側へ延長した線上にある。熱処理後の急冷速度が遅い場合、実験値が計算結果よりも2桁程度低い蒸気圧まで  $p_{Cd}^{1/2}$  の直線上にのることが de Nobel<sup>9)</sup> によって確かめられている。本研究の試料は第2章での熱処理の実験と異なり、かなりの熱容量をもつグラファイトボートとともに急冷されており、冷却速度は十分に大きくはないと考えられるので de Nobel の場合と同じく、内因性欠陥の集合効果によってこのような結果になったものと考えられる。この効果をも含めれば、実験結果は計算結果とよく一致しているといつてよい。図1-55での唯一つの任意のパラメーターは  $[Cl_{Te}]_{total}$  であるが、 $5 \times 10^{17}/cm^3$  という値は Cd を過剰とした場合の最大のキャリア密度を考慮して定めた値である。計算結果が実験結果を説明できるとすると Cd を添加した場合のキャリア密度の実験値と図1-55から、各々の場合のアンブル内の  $p_{Cd}$  を決定できる。その結果を図1-56に示す。Cd 添加量に対して、ほぼ指数函数的に  $p_{Cd}$  が変化している。この  $p_{Cd}$  は 550°C で液相状態にある  $CdTe$  の組成を少し Cd 過剰とした時の平衡蒸気圧をあらわしていることになる。固相の  $CdTe$  には  $10^{-4}$  程度以下の過剰 Cd が固溶するのみで、これを超えると平衡蒸気圧は殆んど純粋の Cd のそれに等しくなってしまう。液相の状

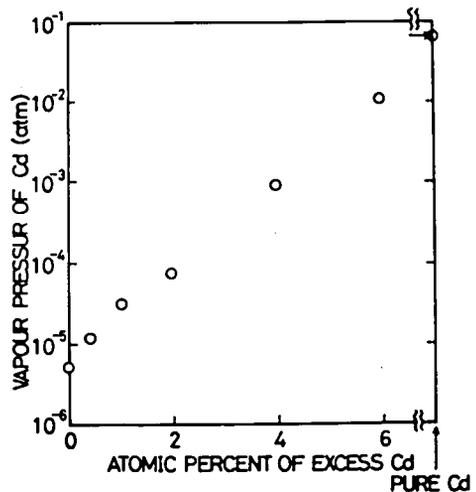


図1-56 成長時のアンブル中の  $p_{Cd}$

態では CdTe と Cd がどのような割合でも混合されるので、 $10^{-2}$  程度の実験上適当な量の Cd の添加によって、平衡蒸気圧を制御できたものと考えられる。原料溶液に成分元素を過剰に添加する方法はこれまでに報告のない新しい方法であるが、独立した Cd 溜を設けて、 $p_{Cd}$  を制御する方法に比べ装置の構成や実験手法上からはるかに容易な方法であるので、成分元素以外の溶媒を用いる液相成長での蒸気圧制御に利用することができるであろう。

上述の欠陥平衡の解析に於て、Cl ドナを P アクセプタでおきかえて計算すると基板の性質の成長プロセス後の変化についても考察することができる。 $[P_{Te}]_{total} = 2 \times 10^{17}$  とおいた場合の室温でのキャリア密度の計算結果を図 1-57 に実線で示してある。

実験結果は図 1-56 に示されている  $p_{Cd}$  の位置にプロットされている。 $p_{Cd} < 10^{-4}$  atm ではよい一致が得られるが、 $p_{Cd} > 10^{-4}$  atm ではデータは実験結果から大きくずれている。Cd を 6% 添加した場合には n 形に反転するはずであるが、実際には  $10^{16}/\text{cm}^3$  程度のキャリア密度をもつ p 形となっている。高い  $p_{Cd}$  のもとで実験結果と計算結果のずれが大きくなることは第 2 章でも見られたが、この原因として、①急冷の際の冷却速度が遅く n-成長層の場合と同じく内因性欠陥の association effect が生じ、アクセプタが補償されなかつた。

②高い  $p_{Cd}$  のもとでは、Te の空孔を生じ易いので Te 格子位置へ入る P の密度が増し、結局電氣的に活性なアクセプタが増加した、の 2 つの可能性を上げることができる。de Nobel のモデルでは内因性のドナは  $Cd_i$  であり、格子間原子は移動し易いので①は起り得るように思われる。②の原因であるとする、6% Cd 過剰の条件では  $[P_{Te}]$  は  $\sim 1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$  でなければならないが、基板への P のドーブ量は 0.1~0.05 at % であることから、この  $[P_{Te}]$  の値は可能な量である。本研究のデータのみではこの 2 つの原因の内、どちらが主であるかを決定することは困難であるので  $p_{Cd} > 10^{-4}$  atm の部分についての議論はここまでに留めておく。 $p_{Cd} < 10^{-4}$  atm の領域では  $[P_{Te}] = \text{一定}$  として計算した結果とよい一致が得られているが、第 2 章での CdTe : P の熱処理効果の結果と比較しておく。第 2 章での熱処理温度は 700°C、この節では成長温度は 550°C である。de Nobel のモデルによる計算結果ではこの温度の差によって、キャリア密度が減少しはじめる  $p_{Cd}$  の値が、 $2 \times 10^{-3}$  atm から  $2 \times 10^{-6}$  atm へ 3 桁変化する。同様に欠陥平衡に関連する現象は、低温ではより低い蒸気圧のもとで起きるので、700°C で  $\sim 10^{-3}$  atm 付近から低い  $p_{Cd}$  のもとで生じていた活性なアクセプタの密度の減少は 550°C では  $10^{-6}$  atm 程度以下で生じるものと推定される。このような蒸気圧はこの実験では実現できない値であり  $10^{-6} \sim 10^{-4}$  atm ではほぼ  $[P_{Te}]$  が一定であるのは、一応 700°C での実験とも符号するものといえる。逆に 550°C での  $10^{-2}$  atm は 700°C では  $10^1$  atm に相当し、700°C では実現できない条件となり、550°C で理論値からの明確なずれが観測されたのは実験条件がこのように高い  $p_{Cd}$  を可能にしているためと考えられる。結局、第 2

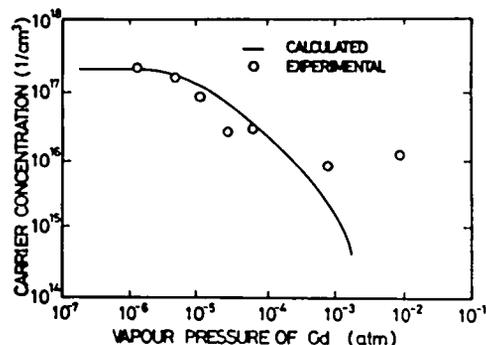


図 1-57 成長後の基板のキャリア密度の計算結果と実験結果

章での700°Cでの実験と、この章での550°Cでの基板の性質変化とは全体として同一の傾向を示しているといつてよい。

移動度の温度特性で、低温で減少する傾向はイオン化中心による散乱が強くあらわれていることを示している。室温での移動度の絶対値も小さく、これらの原因はClが多量にドーピングされていて、Cl自身及び $V_{Cd} + Cl$ 複合アクセプタがイオン化し、これらが散乱中心として働いていることによると考えられる。高温での点欠陥の多い状態を急冷により凍結しているため、この傾向がより強くあらわれているともいえる。成長終了後、徐冷した場合には、同一キャリア密度でも移動度が大きく、低温で移動度の増加するような性質を示す成長層が得られるが、本研究ではそれには触れない。

### 3.2.6 成長層と基板のフォトルミネッセンス

成長層のフォトルミネッセンス・スペクトル(77K)を図1-58に示す。これは第2章でのCdTe:Alに見られるものと殆んど同様の波長にあり、つりがね状の巾広いピークとなっている。Clが多くドーピングされていることから $V_{Cd} + Cl$ 複合アクセプタに関する発光である。一方、基板のフォトルミネッセンス・スペクトルの成長前と成長後のスペクトルを図1-59に示す。弱励起時に成長層と同様のスペクトルを呈

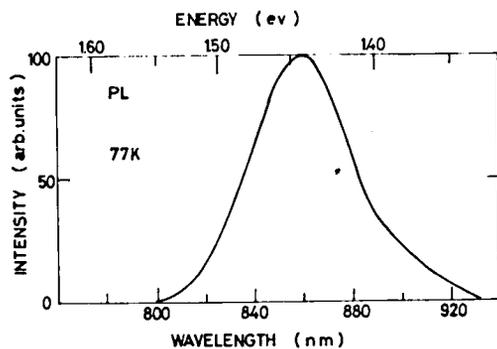


図1-58 成長層のPLスペクトル(77K)

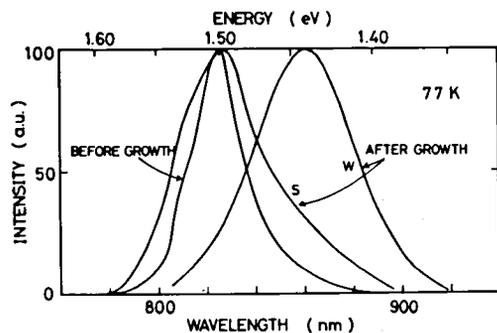


図1-59 基板のPLスペクトル—成長前と後  
W: 弱励起  
S: 強励起時のスペクトル

し、強励起のもとでは、成長前のスペクトルに長波長側の尾をつけ加えた形状になる。これらから、成長プロセスを終ることによって $V_{Cd} + Cl$ 複合アクセプタ中心が生じること、強励起すると飽和することからその密度が比較的少数であることが推定される。Cd過剰の条件下の成長過程でも同様のスペクトルを示すことは、第2章のCdTe:Pの高い $p_{Cd}$ のもとでの熱処理効果と異なる傾向であるが、ドナであるClを含む溶液中で熱処理していることになっている点、及び急冷の際の冷却速度が遅いため、少数の他の中心が冷却過程で生じる可能性があることなどがその原因として推定される。

### 3.3 近接法による気相エピタキシャル成長

#### 3.3.1 はじめに

近接法とは Nicoll,<sup>97)</sup> Robinson<sup>98)</sup> によってはじめられた方法で基板と原料をせまい間隔を置いて対置し、原料を高温に、基板をわずかに低温に保つことにより、原料から基板へ物質を輸送し、単結晶層を成長させようとするものである。基板と原料の距離が小さいので輸送効率が良く成長速度が大きいこと、特別に輸送用の化学物質を必要とせず、水素雰囲気中で成長が行なえること、装置が簡単で汚染の少ない成長系にできることなどの特色がある。これまで Ge,<sup>97~99)</sup> GaAs, GaP,<sup>98,100)</sup> CdS<sup>101)</sup> など種々の半導体に適用されている。

#### 3.3.2 成長方法

成長装置を模式的に図1-60に示す。ヒーターブロック中には、コイルスプリング状のカンタル線が挿入してあり、スライダックで各々温度を調整できる。スペーサーは厚さ0.2~2.0 mmの石英ガラス製で、全周の $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{4}$ 程度の円弧状である。多くの実験は厚さ0.45 mmのもので行なわれた。この装置はガラス製のベルジャー中におさめられ、成長中は60 cc/min程度、純化した水素を流してある。成長層にPをドーピングするために石英ガラス製の蒸発器を設けてある。

原料はアンドープの多結晶ウエハ、基板はAlを0.1 a% ドープしたブリッジマン法で製作した単結晶ウエハを用いた。表面処理は液相エピタキシャル成長の場合と同様である。

温度プログラムを図1-61に示す。最初10~15分で基板及び原料の温度を一定にできる。成長時間は0.5~1 h程度である。

#### 3.3.3 成長結果

基板面方位は(100), (110), (111)<sub>Cd</sub>, (111)<sub>Te</sub>に関して実験を行なった。(111)<sub>Te</sub>面を除き他の方位の基板上には、基板温度460~500°C, 原料温度500~600°Cで鏡面状の成長層が得られた。(111)<sub>Te</sub>面上には大きなhill rockが生じ易く鏡面にはならなかった。基板温度が低すぎると、どの面上にもhill rockが生じ、高すぎると成長層の表面に数多くのピットを生じる。成長層の表面写真を図1-62に示しておく。

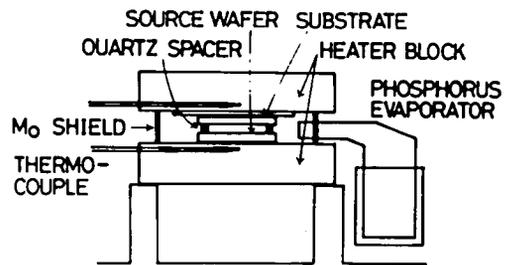


図1-60 近接法の成長系

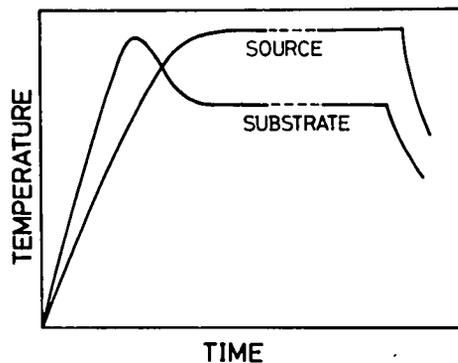


図1-61 近接法の温度プログラム

成長速度は基板面方位やスペーサーの厚さなどに殆んど依存しない。図1-63に原料温度に対する成長速度を示す。実験結果はアレニウス・プロット上で直線となり、活性化エネルギーは41kcal/mol (1.8 eV) である。

P 蒸発器を成長系に付加した場合、蒸発器温度が380~400°C 以下では成長の状況はさして変化しない。これより高温ではCdTe表面が黒色に変化し、成長層は得られなくなる。X線回折からCd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>が基板表面に形成されているようである。

成長層はすべてp形の伝導を示す。アンドープおよびPドープの電気的特性の1例を表1-11に示す。Pをドープすると、アンドープに比べ約1桁キャリア密度は増すが、それでも10<sup>15</sup>/cm<sup>3</sup>程度である。また、キャリア密度に比べて移動度が小さくなるので、この方法でPをドープすると結晶はあまりよくないようである。基板としてAlドープの~10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>のキャリア密度のn型のウエハを用いているが、成長後、キャリア密度は10<sup>16</sup>/cm<sup>3</sup>程度に減少する。

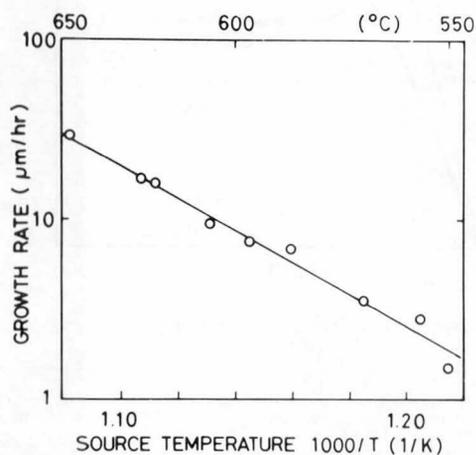


図1-63 成長速度の原料温度依存性

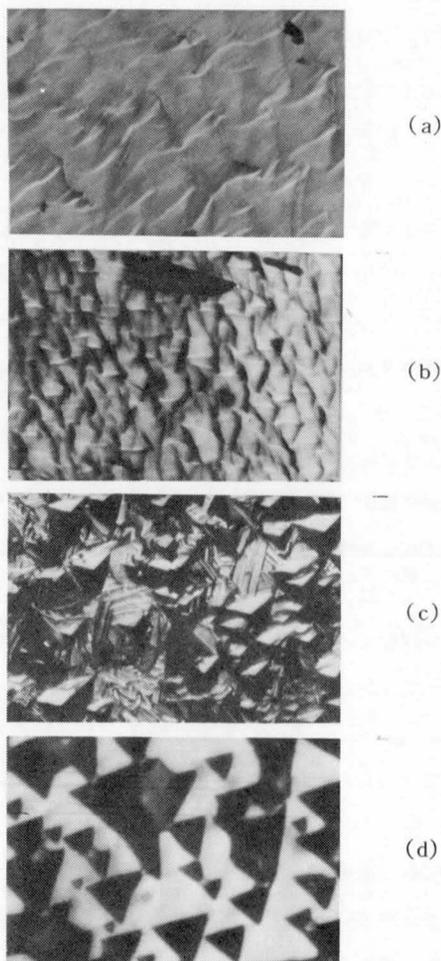


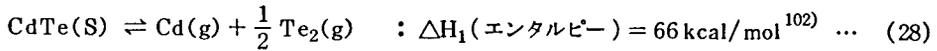
図1-62 成長層表面  
 (a) (100), 200倍  
 (b) (110), 200倍  
 (c) (111)<sub>Te</sub>, 200倍  
 (d) (111)<sub>Cd</sub>, 1200倍

表1-11 近接法によるp形成長層の電気的性質

	p /cm <sup>3</sup>	ρ Ω·cm	μ cm <sup>2</sup> /V·sec
アンドープ	2 × 10 <sup>14</sup>	390	80
Pドープ	2.8 × 10 <sup>15</sup>	45	52

### 3.3.4 考 察

近接法による他の半導体の結晶成長では、水素中の微量の  $H_2O$  が輸送媒体となっている場合 (Ge, GaAs<sup>97~100</sup>) や  $H_2$  自体が反応性媒体となっている場合 (CdS<sup>101</sup>) が報告されている。CdTe の場合の輸送機構を知るために次のような実験を行なった。CdTe 粉末を真空封入した石英アンプルと、 $\frac{1}{2}$  気圧程度の  $H_2$  ガスとともに封入したアンプルとを準備し、炉中で同時に昇温する。550°C 程度の温度で双方のアンプル中に黄色の  $Te_2$  のガスが存在することがはっきりと認められ、その黄色の濃度も同程度であった。本研究で CdTe が顕著に成長するのも 550°C 以上の原料温度に於てであることを考えると、CdTe の輸送には下記の原料の昇華反応が大きな役割を果たしているものと推定される。



CdTe と  $H_2$  との反応としては



が考えられる。 $H_2Te$  は無色の気体で  $H_2S$  や  $H_2Se$  に比べ不安定な物質とされているが、<sup>103</sup>  $H_2Te$  の解離は大きな  $H_2$  の分圧によって抑圧されるので、この反応も同時に生じている可能性がある。

基板上に成長する物質の量  $F$  は

$$F = \frac{1}{kT_a} \frac{\alpha h_g k_s}{h_g + k_s} p_{Cd} \quad \dots (30)$$

とあらわされる。<sup>104,105</sup> この式に於て、

$T_a$  : 平均温度

$\alpha$  : 輸送効率

$h_g$  : 気相中の輸送係数

$k_s$  : 表面反応定数  $\propto \exp \frac{-E_s}{kT}$

$p_{Cd}$  : 原料表面の Cd 蒸気圧

$h_g \gg k_s$  の場合は基板表面の反応によって成長速度が決定され (表面反応律速)、 $h_g \ll k_s$  の場合は気相中を物質が輸送される速さで成長速度が決定されることになる (拡散律速)。各々の場合、 $\alpha$  と  $\frac{h_g}{T_a}$  の温度依存性が小さいと考えると

$$\frac{\partial \ln F}{\partial 1/T_{\text{source}}} \propto \frac{\partial \ln p_{Cd}}{\partial 1/T_{\text{source}}} + \frac{E_s}{k} \quad (h_g \gg k_s) \quad \dots (31)$$

$$\propto \frac{\partial \ln p_{Cd}}{\partial 1/T_{\text{source}}} \quad (h_g \ll k_s) \quad \dots (32)$$

$E_s$  をほぼ原料の輸送反応のエンタルピーの程度とすると、結局 (28) の過程については成長速度の原料温度依存性は、 $\frac{2}{3} \Delta H_1 \sim \frac{5}{3} \Delta H_1$ 、(29) の過程については  $\frac{1}{2} \Delta H_2 \sim \frac{3}{2} \Delta H_2$  の活性化エネルギーを示す

ことになる。各々はじめの値が拡散律速、あとの値が表面反応律速の場合に相当する。

本研究の結果では、成長速度は基板の面方位や基板に依存せず、原料温度のみに依存している。これはほぼ拡散律速であることを示している。成長速度の温度依存性から求められる  $41 \text{ kcal/mol}$  という値は上述の  $\frac{2}{3} \Delta H_1 (44 \text{ kcal/mol})$  と  $\frac{1}{2} \Delta H_2 (35.5 \text{ kcal/mol})$  の中間にあり、2つの反応が原料の輸送に寄与していると考えられる。

物質の輸送には拡散と対流の2つが寄与する。拡散は原料と基板の間の温度差によってきまるが、本研究の結果は殆んどこの温度差に依存しない。このことは、スペーサーが円筒状ではなく  $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{4}$  円周であって、物質が輸送される空間が開放されているために対流の効果がより強くあらわれているものと解釈される。

この方法ではPをドーピングしても大きいキャリア密度をもつp型成長層は得られなかった。この原因の1つとしてPの蒸気圧が大きいため付着係数が小さく成長層へドーピングされにくい点があげられる。このような例は分子線エピタキシャル法で、GaAs成長層にZnをドーピングする場合<sup>106)</sup>にも見られる。また他の原因として、成長中Cd蒸気圧を制御していないので、低い $p_{\text{Cd}}$ のもとで結晶成長を行なっていることに相当し、CdTe中へのアクセプタとしてのPの溶解度が小さい条件(2.2参照)のもとで成長させているためとも考えられる。成長過程に昇華過程などを含むことから、近接法は高ドーピングより低ドーピングのあるいは高純度結晶の製作に適しているように思われる。

### 3.4 まとめ

1. Pをドーピングしたp形基板上にn-CdTeを液相エピタキシャル成長させることを試みた。成長開始温度  $550 \sim 650^\circ\text{C}$ 、冷却速度  $0.125 \sim 1^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $20^\circ\text{C}$  温度を降下させることにより、 $0.5 \sim 2 \mu/\text{min}$  の成長速度で  $20 \sim 60 \mu\text{m}$  の成長層が得られた。 $(111)_{\text{Cd}}$ 、 $(111)_{\text{Te}}$ 、 $(110)$ 、 $(100)$  基板のすべてについて鏡面状の平坦な成長層が得られた。
2. 成長速度は冷却速度  $0.125^\circ\text{C}/\text{min}$  ではほぼ拡散律速であり、 $0.55^\circ\text{C}/\text{min}$  では表面自由エネルギーの効果があらわれている。この自由エネルギーは基板面方位によって異なり、 $(111)_{\text{Cd}} > (111)_{\text{Te}} > (110) > (100)$  の順序で、Sangsterのモデルと一致する。
3. 同一量の  $\text{CdCl}_2$  を含む溶液からの成長量は成長開始温度を低くすると減少するが、この点は状態図の液相線の上に凸の形状によって説明される。
4. 成長層はすべてn形であり、溶液に過剰のCdあるいはTeを添加するとその電気的性質が変化し、基板の性質も成長前後で変化する。すなわちCdの過剰量が増加すると成長層のキャリア密度が増加し、基板のそれは減少する。この現象はde Nobelの欠陥平衡モデルを用い、 $[\text{Cl}_{\text{Te}}] = 5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $[\text{P}_{\text{Te}}] = 2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  とおくことによって、定量的にかなりよく説明できる。
5. フォトルミネッセンス・スペクトルでは、成長層はドナを多量に添加した試料に特有の巾広い発光スペクトルを示し、基板には成長後、 $\text{V}_{\text{Cd}} + \text{ドナ}$  複合アクセプタ中心がある程度生じていることがわかった。
6. 近接法を用いて、原料温度  $550 \sim 650^\circ\text{C}$  で  $(111)_{\text{Cd}}$ 、 $(110)$ 、 $(100)$  基板上に鏡面状の成長層が得ら

れた。(111)<sub>Te</sub> 基板では hill rock を生じ易く鏡面にはならなかった。

7. 成長速度は拡散律速と考えられ、温度依存性から求められる活性化エネルギーは 41 kcal/mol (1.8 eV) である。この値は、CdTe の輸送が CdTe の昇華および H<sub>2</sub> との反応によっていると考えた場合の中間的な値で、輸送機構にはこの 2 つの機構が混在していると推定される。
8. 成長層は p 形で、アンドープで  $\sim 10^{14}/\text{cm}^3$ 、P をドープすると  $\sim 10^{15}/\text{cm}^3$  のキャリア密度で、高いキャリア密度をもつ成長層は得られなかった。

## 第4章 p-n接合の諸性質

### 4.1 はじめに

第3章で述べた液相および気相エピタキシャル法によって製作した p-n 接合の構造，電気的特性，発光特性などをしらべた。気相エピタキシャル法を用いて n 基板上に p 層を成長させたダイオードは，各々のキャリア密度は  $10^{15}(\text{p}) - 10^{16}(\text{n})$  程度である。一方，液相エピタキシャル法では p 基板上に n 層を成長させており，各々のキャリア密度は成長時の  $p_{\text{Cd}}$  によって異なり， $10^{17}(\text{p}) - 10^{14}(\text{n})$  (Te 過剰) から  $10^{16}(\text{p}) - 10^{17}(\text{n})$  (Cd 過剰の条件) 程度に変化する。このためそれらの諸性質はかなり異なっている。試料番号の意味を表1-12に，またそれらの製作条件を表1-13に示しておく。ダイオードの面積は  $1 \sim 3 \text{ mm}^2$  程度である。

表1-12 ダイオードの試料番号

L	—	16	—	2 Cd
L :				2% Cd 過剰の溶液からの成長
V :				( V のダイオードには関係なし )

表1-13 ダイオードの製作条件

	$T_{\text{source}}$	$T_{\text{sub}}$		
	$T_{\text{G}}$	$R_{\text{C}}$	$\Delta T$	
V-103	630°		485°	1 hr
L-101	620°	0.55°C/min ~ 20°C		
102	601°			"
103	650°			"
104	601°			"
105	555°			"
106-0.4Cd	550°			"
107- 1 Cd	550°			"
109- 1 Te	555°			"
115- 1 Cd	543°			"
116- 2 Cd	560°	1°C/min		"
117- 4 Cd	560°	"		"
118- 6 Cd	573°	"		"

## 4.2 電流電圧特性

測定回路を図1-64に示す。微小電流計は TOA PM-18C, 電圧計は大倉 AM 1001である。この測定系で  $10^{-11}$  A ~  $10^{-4}$  A 程度の電流域を測定できる。

順方向では0.5~0.8Vで立ち上がり、逆方向の降伏電圧は5~30V程度である。図1-65にダイオードの順方向特性のくわしい測定結果を示す。指数函数的に変化している部分の勾配から求められる接

合指数は1.6~2程度の値を示し、この領域では生成-再結合電流が主であることがわかる。V-103及びL-105では直列抵抗が大きく、0.5V,  $10^{-6}$  A程度からその影響があらわれているが、L-117-4Cdでは0.9V,  $10^{-4}$  A付近まで直列抵抗の影響はあらわれていない。Lグループのダイオードではこのように融液の組成をCd過剰とすると、直列抵抗が小さくなる傾向がある。

パルサーを用いて測定したLグループのダイオードの大電流域の電流電圧特性を図1-66に示す。Cdが4, 6%過剰の融液から成長させたものであるが、いずれも1V付近の電圧で急激に電流が増加し、その後  $I \propto V^m$  ( $m=1\sim 2$ ) の電圧依存性を示す。これはトラップを含む固体中の空間電荷制限電流<sup>107,108)</sup>の

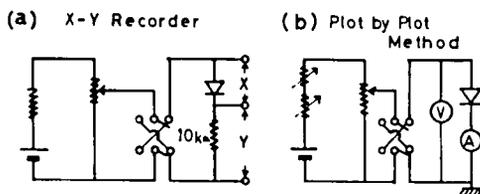


図1-64 ダイオードのI-V特性測定回路

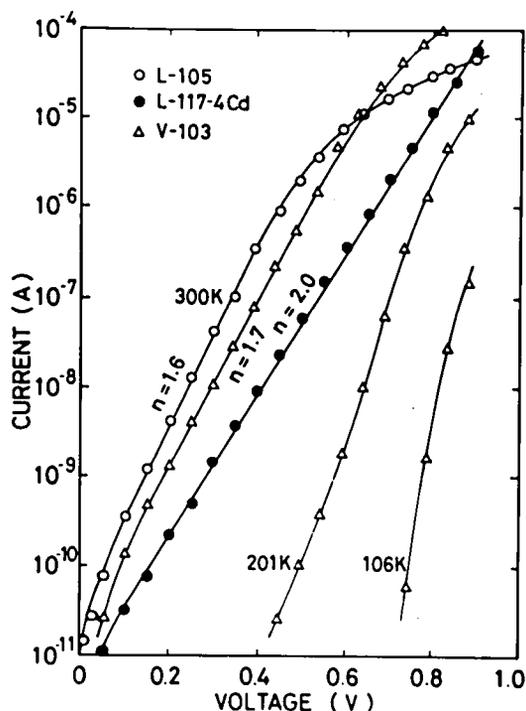


図1-65 順方向のI-V特性

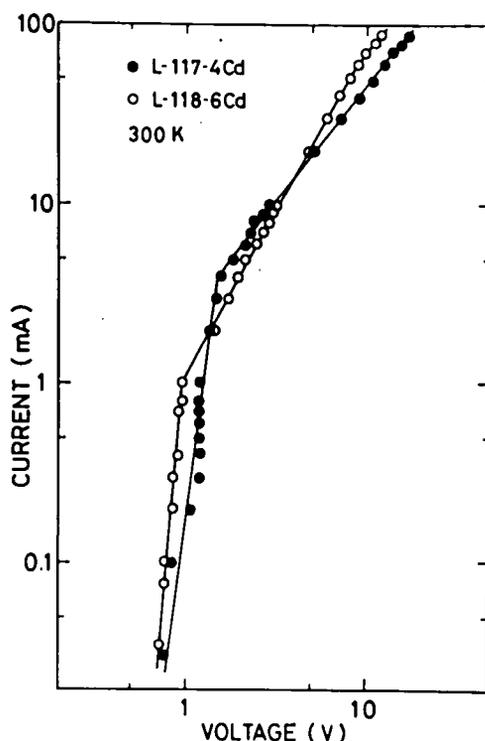


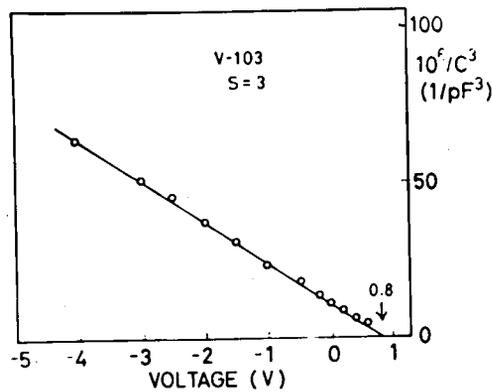
図1-66 順方向大電流域のI-V特性

特色であって、これらのダイオードの接合中央部に補償された高抵抗層があることを示している。すなわち、ダイオードは p-i-n 構造をもっている。また Te 過剰の溶液から作製された L-109-1Te は、室温で S 形負性抵抗を示した。

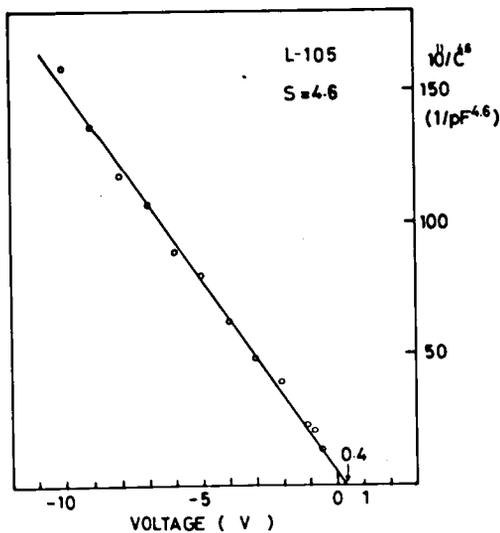
### 4.3 容量電圧特性

測定周波数 1MHz の MIS 容量計 (サンワ MI-312) を用いて測定を行なった。この容量計は試料を純粋な C と仮定して試料を流れる交流成分の絶対値を容量に対応させている。ダイオードのようにコンダクタンス分を含む場合は、サセプタンス分がコンダクタンス分より大きいことを確かめつつ測定を行なうことが必要である。

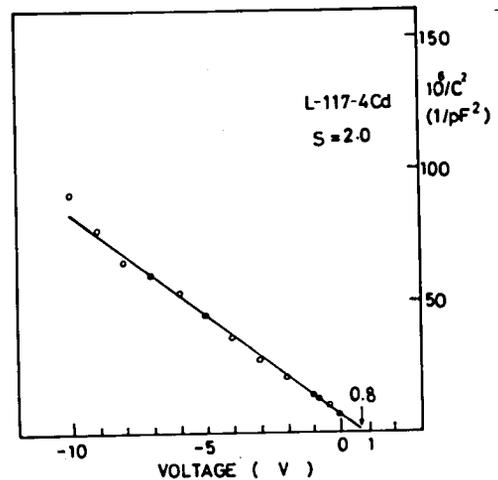
図1-67に  $\frac{1}{CS} - V$  のグラフを示す。V グループのダイオードは多くが  $S=3$  のグラフが直線となる。



(a)



(b)



(c)

図1-67 C-V特性 (a) V-103 (b) L-105 (c) L-117-4 Cd

Lグループのダイオードの製作時の溶液組成と、Sの関係を図1-68に示す。化学量論比組成ではSが大きくCd 4%付近で最も2に近づくことがわかる。また、Lグループについて0バイアス容量の成長開始温度、溶液組成への依存性を図1-69、図1-70に示す。600°C以上で製作したダイオードは、n、p両層の性質は550°Cのものとは大差ないが容量は小さくなり、バイアス依存性もS = 6~7という値を示す。0バイアス容量はCd 4%過剰程度で最大となり、Te 1%過剰のダイオードでは非常に小さい値を示す。

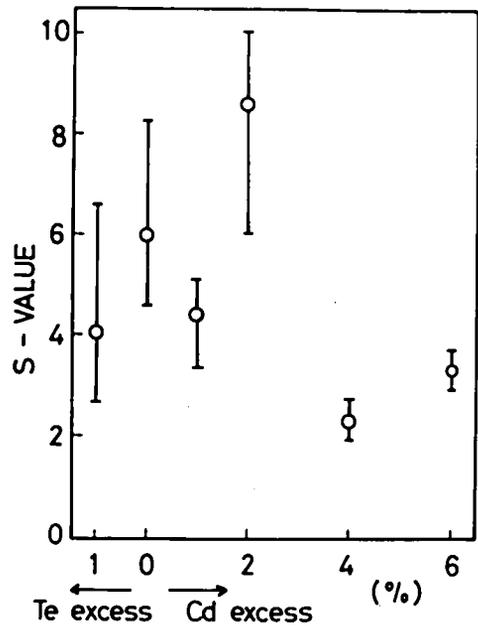


図1-68 Cd (Te) 添加量による S 値の変化

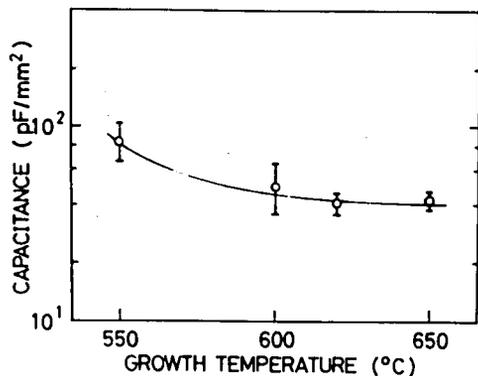


図1-69 零バイアス容量の成長開始温度依存性

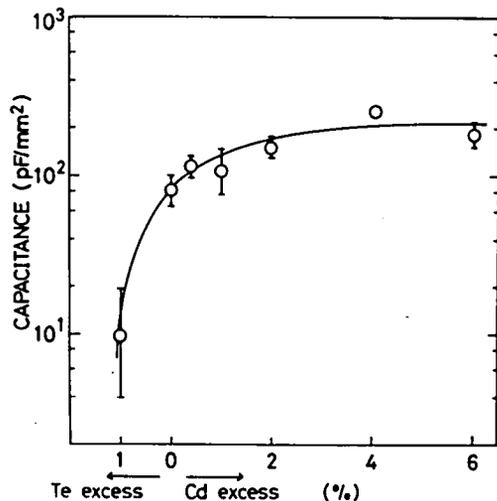


図1-70 Cd (Te) 添加量による零バイアス容量の変化

#### 4.4 接合の構造に関する考察

エピタキシャル成長法で基板上に成長層を製作すれば、単純に考えれば接合は階段形になるはずである。また、基板と成長層の不純物が相互に拡散する場合は傾斜接合となるはずである。Vグループのダイオードの大部分は傾斜接合となっており、基板に多量にドーピングされている Al が成長層へ拡散することによるも

のと思われる。一方、Lグループのダイオードで製作時の  $p_{Cd}$  によって C-V 特性が異なることは、接合の構造に内因性欠陥が関与していることを示している。

空乏層中の一般的な空間電荷分布についてポアソンの式を解くと、 $\frac{1}{CS} - V$  のグラフが直線となるのは空間電荷分布が  $\rho_0 \cdot x^{S-2}$  ( $S \geq 2$ ) となっている場合である。  $S=2$  で階段接合、  $S=3$  で傾斜接合であるが、  $S > 3$  では接合中央部にかなりの巾にわたって空間電荷密度の小さい領域が存在することになる。

(図1-71)。この領域は補償されてキャリア密度の小さい領域であるので、接合に順方向バイアスを印加して障壁が消失しても、高抵抗層として働らくことになる。電流-電圧特性の大きい直列抵抗や、大電流域において見出された高抵抗層の存在はこうにして説明されるが  $S \sim 2$  の特性を示す L-107-4Cd の試料でも接合中に高抵抗層が存在することは注目すべきことである。

Lグループのダイオードについて基板からは P が、成長層からは Cl が互に他に拡散するものとし、接合内の各点が成長時の  $p_{Cd}$  と熱平衡を保っていると仮定し、de Nobel のモデルを適用してみる。その結果、求められる主な中心密度を正味の浅い実効ドナ密度  $N_D - N_A$ 、あるいは浅い実効アクセプタ密度  $N_A - N_D$  に対してプロットすると図1-72 のようになる。破線の  $p_{Cd} = 10^{-4}$  atm は Cd 2% 過剰の組成に、実線の  $p_{Cd} = 10^{-2}$  atm は Cd 6% 過剰の組成に相当している。バルク中の不純物密度として、第3章の結果に従って、 $10^{-4}$  atm では  $[Cl_{Te}] = 5 \times 10^{17}$ 、 $[P_{Te}] = 2 \times 10^{17}$ 、 $10^{-2}$  atm では  $[Cl_{Te}] = 5 \times 10^{17}$ 、 $[P_{Te}] = 1.2 \times 10^{19}$  としてある。

化学量論比組成 ( $p_{Cd} \sim 5 \times 10^{-6}$  atm) については slow cooling による association 効果を計算上考慮することができないのでこうした計算を行っていない。グラフで  $e^{\bullet}$ 、 $e'$  は自由な正孔および電子密度であるが、p-n 接合ではこれらははき出されてしまい、この数に等しい反対符号の空間電荷が存在している。 $[e^{\bullet}]$ 、 $[e']$  が 0 となる点が接合の中心である。図1-72 から  $p_{Cd} = 10^{-4}$  atm では接合の中心は  $N_A - N_D = 0$  の近くにあり、一方  $p_{Cd} = 10^{-2}$  atm では接合の中心は  $N_A - N_D = 0$  より p 側にあることになる。また、後者では  $V_{Cd}''$  が n 領域に多量に生成されるが、前者では殆んど無視できる程度である。しかし、このグラフからは、接合の中央に高抵抗層—即ち  $e'$ 、 $e^{\bullet}$  の小さい領域が巾広く存在することを予測することはできない。なぜなら  $e'$ 、 $e^{\bullet}$  は  $|N_a - N_d|$  に比べ小さくなっているが、特定の領域で非常に小

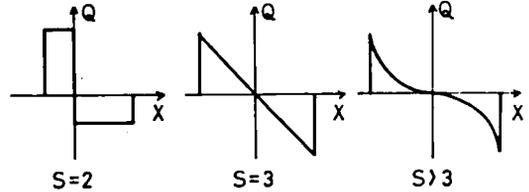


図1-71 S値と接合構造

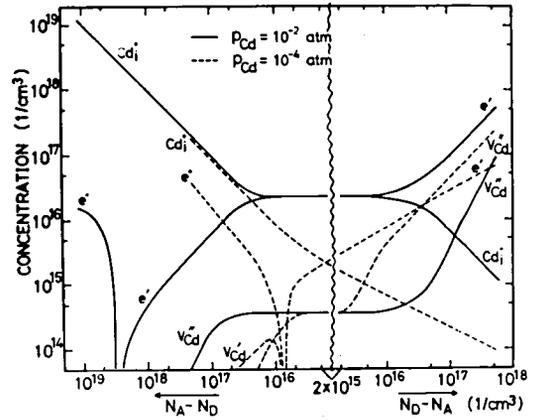


図1-72 接合付近の平衡欠陥密度の計算結果

さい値を保っているとはいえないからである。

高抵抗層の存在以外に C-V 特性の S 値を大きくする要因として、接合中の深い準位の影響を上げることができる。深い準位についてはキャリアの放出・捕獲の応答速度が遅く、高い測定周波数では応答しないので容量に周波数分散があらわれる。Sahら<sup>109)</sup>によれば深い準位を含む半導体のショットキー接合の低周波及び高周波の容量  $C_{DC}$ ,  $C_{AC}$  は次のように表わされる。

$$C_{DC} = \frac{\sqrt{\frac{q\epsilon}{2}}}{\frac{1}{N_A} \left( V_d - V - \frac{N_T}{N_A} \phi_t \right)} \quad \dots\dots (33)$$

$$C_{AC} = \frac{\sqrt{\frac{q\epsilon}{2}}}{\frac{N_T}{N_A} \sqrt{\frac{\phi_t}{N_A - N_T}} + \sqrt{\frac{1}{N_A} \left( V_d - V - \frac{N_T}{N_A} \phi_t \right)}} \quad \dots\dots (34)$$

ただし、この式は p 形半導体に関するもので

$N_A$  : 浅いアクセプタ中心の密度

$N_T$  : 深い中心の密度 (ドナー)

$\phi_t$  : 深いレベルのフェルミレベルからの深さ

この式から、 $N_T$  が増加すると  $C_{AC}$  の分母のバイアスに依存しない項が大きくなり、容量が小さくになると共にバイアス依存性が小さくなることがわかる。

図1-73に市販のシリコン整流用ダイオード及び CdTe ダイオードの C-V 特性の周波数依存性を示す。CdTe のダイオードでは市販のシリコンダイオードよりかなり周波数分散が大きく、深い準位が C-V 特性に影響していることが示されている。図1-72に示した  $p_{Cd} \sim 10^{-4} \text{ atm}$  で n 層中に多く存在する  $V_{Cd}''$  は2価のアクセプタレベルであって de Nobel は  $E_v + 0.6$ , Lorenz らは  $E_c - 0.06 \text{ eV}$  (100 K で) にあるとしている深いレベルであるので、1 MHz における C-V

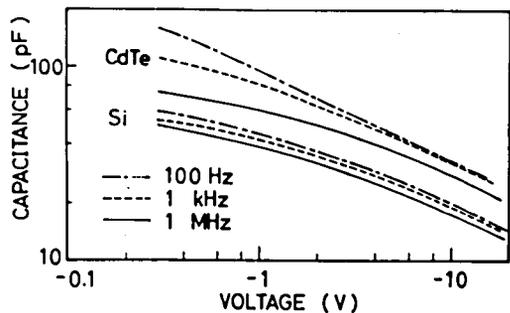


図1-73 容量の周波数分散

特性にこの深いレベルの効果があらわれていると考えられる。しかし、C-V 特性から得られる情報は空乏層端部に関するもので、こうした深いレベルの存在と、空乏層中央部の高抵抗層の成因とは必ずしも同一ではないと考えられる。

あらためて、図1-72にもどってみよう。この図で  $N_A - N_D$  は Cl, 及び P の拡散によって生じたもので、 $Cd_i$ ,  $V_{Cd}''$  などの内因性欠陥は、これらの不純物と平衡して生じているものである。しかし、拡散

という現象は非平衡的な現象であって、 $p-n$  全領域を通じて全体が一樣となる以前の各過渡状態に於て、欠陥との平衡が保たれているかどうかは明らかでない。例えば、高い  $Cl$  濃度の部分で生じた高い密度の  $V_{Cd}$  は、それ自身の濃度勾配と拡散係数とによって  $p$  領域へ拡散して行くはずである。もしこの  $V_{Cd}$  の拡散が  $Cl$  のそれより少し遅ければ、接合の中央部に殆んど完全に補償された領域が生じることになる。 $P$  の拡散についても、 $Cd_i$  の拡散と競合することになり、同様の可能性が考えられるが外来型の  $p$  形  $CdTe$  では熱処理によっても高抵抗試料が得られないことや高抵抗層の厚い試料は  $[V_{Cd}'']$  の大きくなる低い  $p_{Cd}$  のもとで製作したダイオードであることなどから、 $V_{Cd}$  の拡散が主な役割を果たしていると判断される。このような拡散に伴う高抵抗層は Swank ら<sup>110)</sup> によって  $Al-ZnSe$  系の熱処理に於ても見出されている。彼らはショットキー接合の  $C-V$  特性の勾配から  $400 \sim 500^\circ C$  の熱処理によって、接合中に  $0.5 \sim$  数  $\mu$  の高抵抗層が生じることを示し、これを  $V_{Zn}$  の拡散によるものと考えている。成長温度が高い場合、 $Cl$  や  $V_{Cd}$  の拡散係数が大きくなり、そのため高抵抗層も厚くなるものと考えられる。拡散係数の数値が判明しているならば、上述の考えが成立するかどうかをチェックできるが、 $CdTe$  あるいは  $II-VI$  化合物では拡散係数が成分元素の蒸気圧によって変化し、また interstitial mechanism によるとされる速い拡散と substitutional mechanism によると考えられる遅い拡散が共存しており、<sup>44,111)</sup> 非常に複雑である。 $Cd$  や  $Te$  の拡散は自己拡散 (self-diffusion) とよばれ、通常 radio tracer を用いて調べられている<sup>112)</sup> が内因性欠陥の荷電状態によっても拡散係数が異なると考えられるので、直接的に比較可能なデータは得られない。ここでは一応、いくつかの文献から得られた拡散係数<sup>37,44,112)</sup> を図 1-74 に示しておくにとどめるが、この動的な不純物と内因性欠陥の挙動は  $II-VI$  化合物の接合を用いたデバイスで今後研究されねばならない課題である。

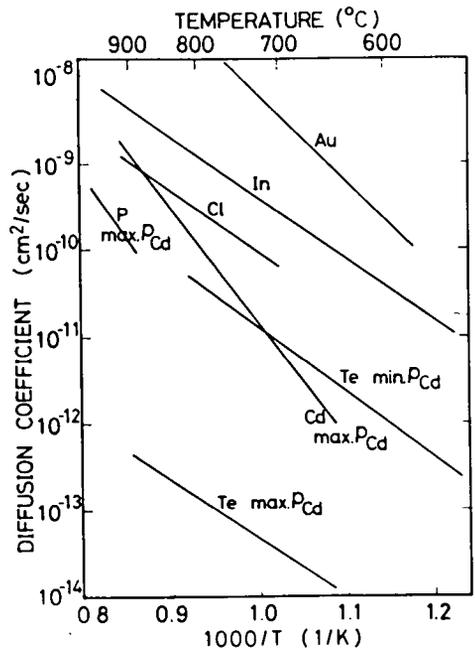


図 1-74 拡散係数<sup>37,44,112)</sup>

## 4.5 発光特性

### 4.5.1 測定方法

図 1-75 にダイオードの注入電界発光 (以下 EL と略記する) の分光特性の測定系を示す。分光器その他の検出系は PL の場合と同様である。パルサーはロックインアンプ (NF 製 LI-573) からの  $1 \text{ kHz}$  の信号でトリガーされている。発熱を抑えるためにパルスのデューティーは約  $\frac{1}{10}$  にしてある。発光効率の測定は直流的に積分球を用いて行なった。ダイオード電流  $I_D$  (A) と検出器出力  $V_{PM}(\lambda)$  (Volt) から、

外部量子効率  $\eta$  は次式で計算される。

$$\eta = \frac{V_{PM}(\lambda)}{I_D/e} \cdot g \cdot \frac{1}{S(\lambda)} \frac{1}{h\nu} \dots\dots (35)$$

ここで  $g$  は積分球の減衰係数 (= 328)

$S(\lambda)$  は光電子増倍管の陽極感度で、HTV  
-7102 の場合 2.19 V/ $\mu$ W (845 nm で)

$h\nu$  は発光スペクトルの中心エネルギー

HTV-7102 のこの波長付近での分光感度特性は比較  
的变化が少なく中心波長の選び方による誤差は少ない。

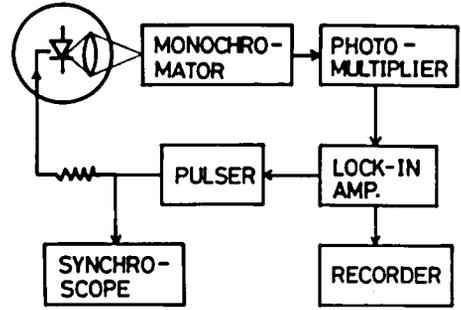


図1-75 ダイオードのエレクトロ・ルミネッセンス測定系

#### 4.5.2 測定結果

近接法によるダイオードは発光強度が弱く、室温でのスペクトル測定は困難で低温でのみ測定した。V  
グループ及びLグループのダイオードの発光スペクトルの例を図1-76に示す。(a)では100 K で～

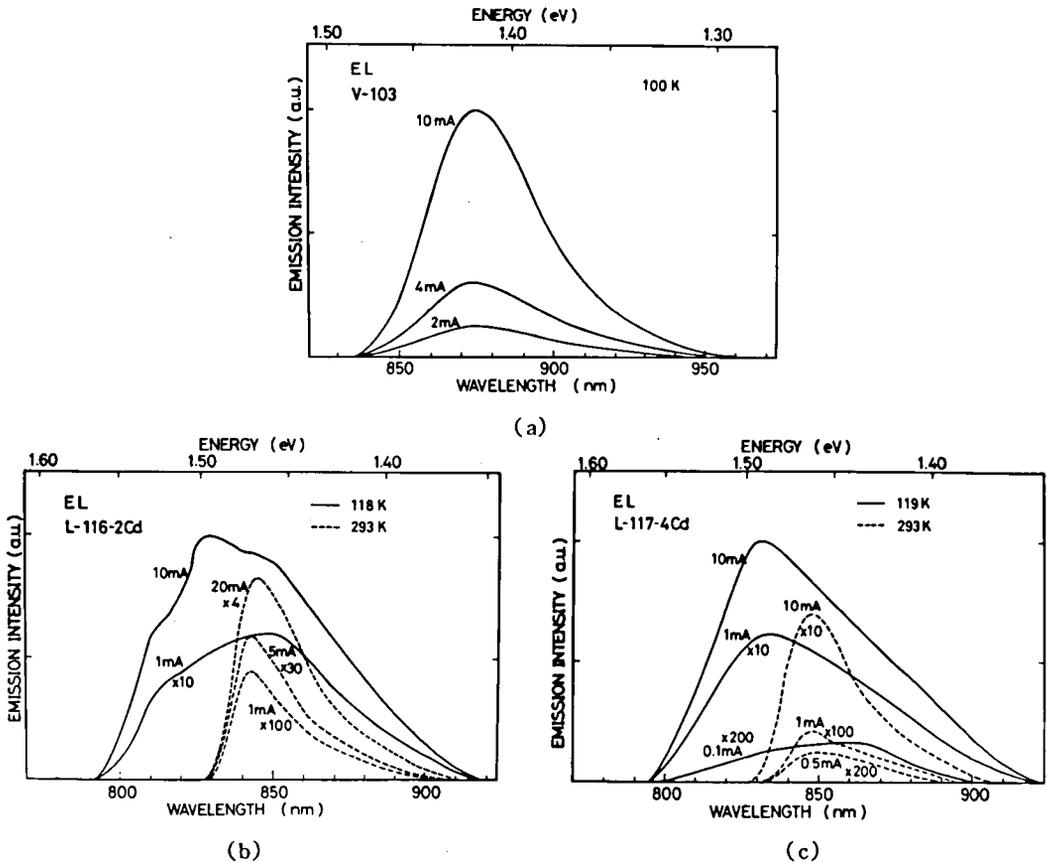


図1-76 ELスペクトル (a) V-103 (b) L-116-2Cd (c) L-117-4Cd

875 nm にピークをもつ比較的シャープなもので電流値を変化してもピーク位置は変化しない。(b), (c) では低温では巾広くかつ電流によってピーク位置が大きく変化する。室温ではピークはかなりシャープになり～845 nm にピークをもち、長波長側へすそを引く形となる。電流によるピーク位置の変化も殆んど観測されない。全発光強度の電流依存性を図1-77に示す。Vグループのダイオードでは低電流域で  $I^2$ 、大電流域で  $I$  に比例する。Lグループのダイオードでも、室温ではほぼ同様の傾向を示すが86 Kでは、ダイオードによってその電流依存性は異なっている。ピーク発光強度の温度依存性を図1-78に示す。高温部の勾配から0.15 eVという活性化エネルギーが求められる。Lグループではスペクトルが温度によってひどく変化するので同様の測定は行っていない。発光の外部量子効率とそのLPE成長時の溶液組成依存性を図1-79に示す。77 Kでの効率は多くのダイオードについて  $10^{-3}$  程度であるが、室温では4～6% Cd 過剰の場合最大となり  $1.5 \times 10^{-5}$  の値を示す。

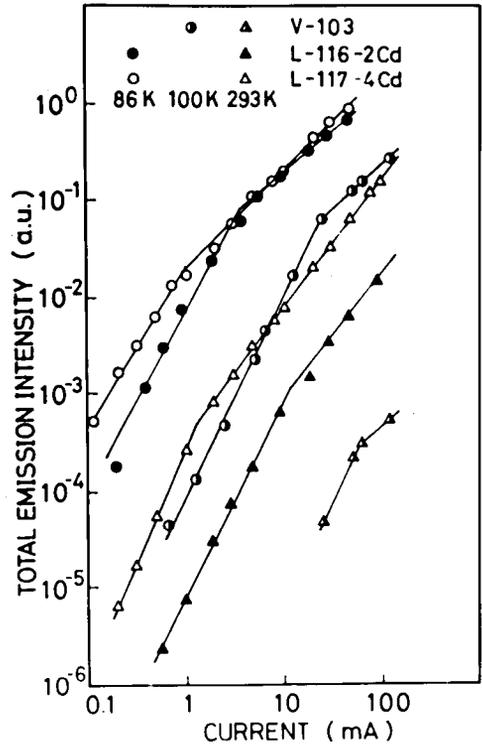


図1-77 発光強度の電流依存性

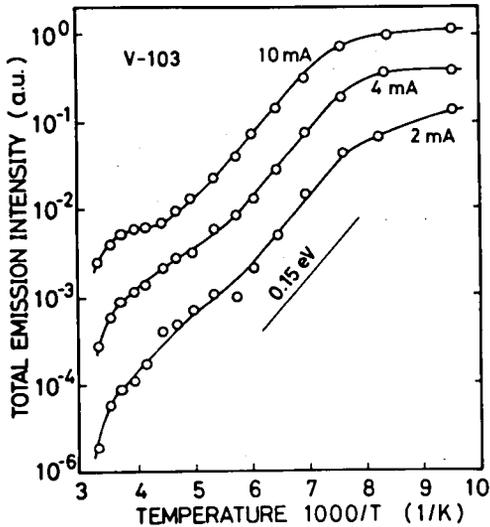


図1-78 発光強度の温度依存性

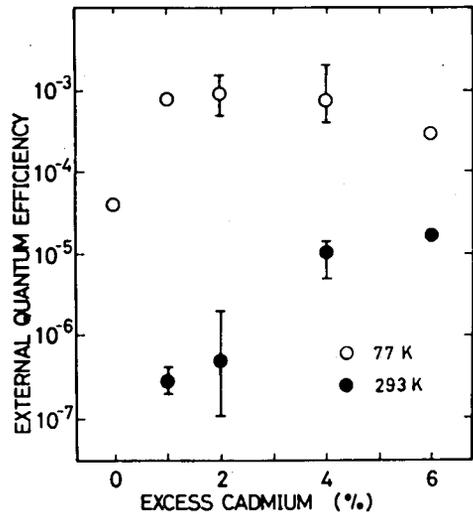


図1-79 Cd添加量による外部量子効率の変化

#### 4.6 発光特性に関する考察

Vグループのダイオードでは発光波長、ピーク位置が電流によって変化しないこと、発光強度の温度依存性から 0.15 eV というレベルの深さが求められることなどから、発光はP層中の伝導帯から  $V_{Cd} + \text{ドナ}$  複合中心への遷移によるものと考えられる。Al をドーピングした n 層での発光は波長が少し短波長にあり、かつ、PLの結果ではピーク波長はかなり励起強度に依存するのでダイオードの発光スペクトルの特色とは一致しない。

Lグループのダイオードの発光スペクトルは成長後の p 基板の PL スペクトルと同様の特色をもっている。即ち、低温で弱励起の状態では  $\alpha$  中心による発光が主体となり、強励起の状態では P アクセプタおよび C 中心による発光が主体となっている。このことから、Lグループのダイオードの発光もP層からの発光であると考えられる。100 K 付近では D-A ペア発光がまだ残っており、室温ではそれが、ほぼ完全に消滅するために室温のスペクトルが低温よりシャープになるのであろう。

他の CdTe 発光ダイオードのスペクトルと比較してみよう。P を拡散させた Morehead<sup>32)</sup> のダイオードでは 77 K で 900 nm の発光波長をもつものと、電流値によって 880 ~ 820 nm に発光波長が変化するものが報告されている。Bi 溶媒を用いて LPE 法で製作された Ishida<sup>35)</sup> のダイオードは室温で 940 nm (主) と 870 nm (従) に 2 つのピークをもち、電流によるピーク位置の変化は報告されていない。彼らは室温での  $E_g$  を 1.44 eV ととることにより 0.13 eV, 0.02 eV のアクセプタによる FB 発光であろうと同定している。P をドーピングした基板に Al を拡散させた具<sup>33,34)</sup> のダイオードは 77 K では電流によって 910 ~ 860 nm へピークがシフトし、室温では 900 nm と 870 nm に 2 つのピークをもっている。室温での 900 nm ピークは  $V_{Cd}$  によるもの、870 nm ピークは P アクセプタによるものと同定されている。これらは p 層の不純物はいずれも P, n 層は Al あるいは In で発光はいずれも p 層からと考えられているが、各々発光波長は異なっている。本研究のダイオードの Lグループの室温での発光波長 845 nm は、最も短波長にある。本研究のダイオードの室温での発光は P をドーピングした試料の PL の測定結果との比較から、 $P_{Te}$  アクセプタによる F-B 発光が主となっていると考えられるが、他の研究者のデータとのかなりの波長の相違の原因は明らかではない。

発光強度の電流依存性は、アクセプタを含む F-B 発光について次の式が成立する (Schon - Clasens model<sup>113)</sup>)。このモデルでは 1 種のアクセプタと 1 種のキラ中心を考慮している。

$$L \propto \frac{J_e}{1 + \frac{U_k N_k N_v}{N_{R0} \cdot p \cdot \alpha J_e} \exp \frac{-E_A}{kT}} \quad \dots\dots\dots (36)$$

- ここで  $N_{R0}$  : アクセプタ密度
- $p$  : ホール密度
- $J_e$  : 接合を流れる電子電流
- $\alpha J_e = U_R$  : 発光中心の再結合の割合

$N_k$  : あいているキラ中心の数

$U_k$  : キラ中心の再結合の割合

$N_v$  : 価電子帯の実効状態密度

$E_A$  : アクセプタレベル

小電流域では分母第2項が主となり

$$L \propto J_e^2 \quad \dots\dots\dots (37)$$

大電流域では分母第1項が主となり

$$L \propto J_e \quad \dots\dots\dots (38)$$

即ち、 $L$  は  $J_e^2$  から  $J_e^1$  へ折れ曲がる特性を示すことになる。Vグループの低温での特性、Lグループの室温での特性はこの傾向を示しており、発光機構をF-B発光と同一したことを支持する結果となっている。Lグループの低温での発光特性はF-B発光とD-Aペア発光が重畳しており、このためダイオードによって異なる電流依存性を示すものと思われる。

発光効率は室温ではLPE成長時の融液組成あるいは $p_{Cd}$ に依存しているが、これは結局接合の構造によって異なるものと考えられる。即ち、空乏層容量が大きく、接合部中央の高抵抗層の中の小さいダイオードがよく発光していると考えられる。高抵抗層を含むダイオードと階段接合型のダイオードに順方向バイアスを印加したエネルギー図を描けばこのことは当然といえる。図1-80(a)は前者の場合で、n領域から注入された電子はホール密度の小さい高抵抗層内で非輻射的に再結合してしまうが、図1-80(b)の後者では電子は直接的にp領域に注入され、多数キャリアであるホールと何らかの発光中心を介して有効に輻射再結合することになる。

本研究で得られたダイオードの発光効率はMandel, 石田, 具らの値と比べると2桁程度小さい。この原因を推定し、より大きな発光効率を得るための製作方法の改良について述べておく。一つの原因はLPE成長後、アンプルを炉から引き出して急冷している点にあるのではないと思われる。これによって成長時の $p_{Cd}$ が成長層や基板に及ぼす効果が明らかになったわけであるが、一般的に高温では欠陥が多くキラとして働らくものも多く生成されていると考えられるので、そのようなキラ中心を多く含む状態になっているのではないかと考えられる。このためには成長後徐冷することが望ましいといえる。また上述の接合中の高抵抗層をなくするために成長温度をできるだけ下げかつ高温に保持する時間を短くすることが必要である。このためには、基板面方位として成長速度の速い(100)面を用い

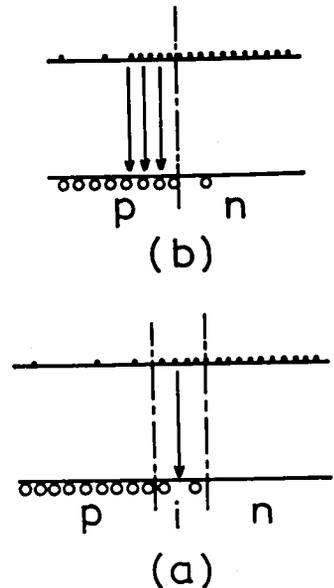


図1-80 順バイアス時の接合  
(a) p-i-n構造  
(b) p-n構造

て短時間で適当な厚さの成長層を得、成長開始温度を 530°C 付近まで下げて、できるだけ不純物や内因性欠陥の拡散を少なくすればよい。その他、他の報告に比較して、発光波長がかなり短波長にあり、主な発光中心が浅いアクセプタであるために、熱消尽の効果が大きいことも原因している可能性がある。この点を克服するには p 層中に、 $\alpha$  中心を生成させるように、例えばドナを同時にドーブしておくなどの方法が有効であるかもしれない。また成長時に自然的に  $\alpha$  中心を生じさせるには成長時の  $p_{Cd}$  が低いことが望ましいが、この場合 n 層のキャリア密度が小さくなるので他に In, Al などの不純物をドーブする必要があるかもしれない。

#### 4.7 ま と め

1. 電流-電圧特性・容量-電圧特性から、液相エピタキシャル法で製作したダイオードは空乏層中央に高抵抗領域があり、p-i-n 構造となっていることがわかった。この i 層は成長温度が高いほど、また、成長中の  $p_{Cd}$  が小さいほど厚くなる。i 層は Cl や P の拡散と  $V_{Cd}$  などの内因性欠陥の拡散速度のちがいによって生じるものと考えられる。
2. 近接法によって製作したダイオードは p 領域で発光し、100 K 付近で 875 nm にピークを有している。ピーク波長、温度消光のデータ、発光強度の電流依存性などから、この発光は " $V_{Cd}$  + ドナ" 複合アクセプタに関する F-B 発光であると考えられる。
3. 液相エピタキシャル法で製作したダイオードも p 領域で発光し、100 K では電流を増加すると 860 nm から 830 nm へピークがシフトする。室温では 845 nm 付近にピークをもつ。低温では 67 meV のアクセプタ (C 中心),  $P_{Te}$ , " $V_{Cd}$  + ドナ" 中心に関する D-A ベア発光と F-B 発光が重畳しており、室温では  $P_{Te}$  に関する F-B 発光が主体となっている。
4. 液相エピタキシャルダイオードの発光効率は Cd 4 ~ 6 % 過剰の条件で製作したものが最大となるが 77 K で  $\sim 10^{-3}$ 、室温で  $\sim 10^{-5}$  程度と小さい値を示す。その原因について考察を加え、成長後の冷却過程、基板面方位の選択などに改良すべき点があることを指摘した。

## 第5章 結 論

本研究の第1部では大きいキャリア密度をもつ p-n 接合を製作し、注入形エレクトロ・ルミネッセンスを観測することを目的として、CdTe のバルク単結晶の製作とその電気的性質、発光機構の研究、エピタキシャル成長条件の検討と、p-n 接合ダイオードの諸特性などを研究した。その結果、単結晶中の P のふるまいや発光機構が明らかになり、また液相エピタキシャル法で高キャリア密度の成長層を得るための新しい方法も見出され、p-n 接合からの発光も観測された。

以下に本研究における成果を列挙する。

1. ブリッジマン法で CdTe 単結晶を製作した。p-CdTe:P の場合、高温で 20h 程度保つこと、0.3 cm/h 程度の比較的遅い速度でアンプルを降下させることが必要である。P のドーブ量を 0.03 % 程度とし、Te を 0.05 a % 程度過剰にしておくことと析出物の少ない、 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  程度のキャリア密度をもつ結晶が得られた。n-CdTe:Al では 0.1 a % の Al の添加により  $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  程度のキャリア密度をもつものが得られた。
2. Cd 雰囲気中で熱処理した試料の電気的特性を測定・解析し de Nobel の欠陥平衡モデルと比較しつつ考察を加えた。CdTe:P のキャリア密度は  $p_{\text{Cd}} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ atm}$  で極大を示したが、この現象を説明するには、アクセプタである P の密度が  $p_{\text{Cd}}$  によって変化すると考えなければならないことを指摘した。低い  $p_{\text{Cd}}$  で熱処理した結晶では添加した P は析出物あるいはクラスタとなって電気的に不活性になっていると思われる。
3. フォトルミネッセンスの測定から、アンドロブ CdTe で 52, 67, 120 meV のアクセプタが、CdTe:P で 78 meV のアクセプタ、 $\sim 40 \text{ meV}$  のドナが見出された。一応これらは  $\text{Te}_i$  (52 meV),  $V_{\text{Cd}}$  (67 meV), " $V_{\text{Cd}}$  + ドナ" 複合中心 (120 meV),  $\text{P}_{\text{Te}}$  ( $\sim 78 \text{ meV}$ ),  $\text{P}_{\text{Cd}}$  ( $\sim 40 \text{ meV}$ ) と同定され発光機構も明らかになった。
4. 液相エピタキシャル法では  $\text{CdCl}_2$  を溶媒として用い、成長開始温度  $550 \sim 650^\circ\text{C}$ 、冷却速度  $0.125 \sim 1^\circ\text{C}/\text{min}$  で (111)<sub>Cd</sub>, (111)<sub>Te</sub>, (110), (100) 基板上に平坦な鏡面状の成長層を得ることができた。成長速度の面方位、成長開始温度への依存性についても考察した。結晶成長の際溶液に Cd を 6 a % 過剰に加えることにより、 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  という高いキャリア密度をもつ n-CdTe 成長層が得られた。Cd の過剰量による成長層の性質や基板の性質の成長前後の変化は de Nobel の欠陥平衡モデルに欠陥の集合効果を考慮することにより定量的に説明された。成分元素を過剰に添加することにより成長層の性質を制御できることが明らかになった。
5. 近接法では (111)<sub>Cd</sub>, (110), (100) 基板上に平坦な p 形成長層を得たが P をドーブしても、キャリア密度は  $\sim 10^{15}/\text{cm}$  程度であった。
6. p-n 接合ダイオードの電流電圧特性、容量電圧特性などから接合の構造をしらべた。その結果、液相エピタキシャル法で製作したダイオード p-i-n 構造になっており、i 層の厚さは成長温度が高い

ほど、また溶液への Cd 過剰量が少ないほど厚くなることがわかった。この原因は Cl など外来不純物よりも  $V_{Cd}$  など内因性欠陥が速く拡散するためと推定された。

7. ダイオードからの注入発光を観測した。液相エピタキシャルダイオードは室温で 845 nm にピークを示し、発光には  $V_{Cd}$ ,  $P_{Te}$ , " $V_{Cd}$  + ドナ" 複合中心が関与していることが、フォトルミネッセンスの結果との対応によって明らかになった。発光の外部量子効率室温で  $\sim 10^{-5}$  程度であった。p-n 接合製作時の溶液への Cd 添加量による効率の変化についても考察し、効率改善の方策を示した。

## 参 考 文 献

- 1) G. Mandel, Phys. Rev. 134 (1964) A1073
- 2) J. Cammassel, D. Auvergne, H. Mathieu, R. Triboulet and Y. Marfaing, Solid State Communications 13 (1973) 63
- 3) S. S. Mitra and R. Marshall, J. Chem. Phys. 41 (1964) 3158
- 4) D. T. F. Marple, Phys. Rev. 129 (1963) 2466
- 5) B. Segall, in Physics and Chemistry of II-VI Compounds (North-Holland, Amsterdam, 1967) p. 366
- 6) D. T. F. Marple, J. Appl. Phys. 35 (1964) 539
- 7) R. E. Halsted, M. R. Lorenz and B. Segall, J. Phys. Chem. Solids 22 (1961) 109
- 8) D. T. F. Marple, in Physics and Chemistry of II-VI Compounds (North-Holland, Amsterdam, 1967) p. 333
- 9) de Nobel, Philips Res. Repts. 14 (1959) 361
- 10) de Nobel, *ibid.* 14 (1959) 430
- 11) R. C. Whelan and D. Shaw, phys. stat. sol. 29 (1968) 145
- 12) K. Zanio, Appl. Phys. Lett. 15 (1969) 260
- 13) K. Zanio, J. Appl. Phys. 41 (1970) 1935
- 14) F. T. J. Smith, Metall. Trans. 1 (1970) 619
- 15) Yu. V. Rud' and K. V. Sanin, Sov. Phys. semicond. 5 (1971) 244
- 16) S. S. Chern and F. A. Kröger, J. Solid State Chem. 14 (1975) 44
- 17) O. A. Matveev, Yu. V. Rud and K. V. Sanin, Sov. Phys. semicond. 3 (1969) 779
- 18) B. L. Crowder and W. N. Hammer, Phys. Rev. 14 (1966) 541
- 19) F. F. Morehead and G. Mandel, Phys. Lett. 10 (1964) 5
- 20) E. N. Arkadeva, O. A. Matveev and Yu. V. Rud', Sov. Phys. solid state 8 (1967) 2260
- 21) J. Gu, T. Kitahara, K. Kawakami and T. Sakaguchi, J. Appl. Phys. 46 (1975) 1184
- 22) F. A. Selim and F. A. Kröger, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 401
- 23) R. Triboulet, A. Cornet, Y. Marfaing and P. Siffert, Nat. Phys. Sci. 12 (1973) 245
- 24) R. O. Bell, N. Hemmat and F. Wald, phys. stat. sol. (a) 1 (1970) 375
- 25) T. Taguchi, J. Shirafuji and Y. Inuishi, Revue de Physique Applique 12 (1977) 1
- 26) N. R. Kyle, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1790
- 27) Yu. A. Vodakov, G. A. Lomakina, G. P. Naumov and Yu. P. Maslakovets, Sov. Phys. solid state 2 (1960) 1
- 28) D. A. Cusano, Solid State Electronics 6 (1963) 217

- 29) N. Nakayama, H. Matsumoto, K. Yamaguchi, S. Ikegami and Y. Hioki, Japan. J. Appl. Phys. 15 (1976) 2281
- 30) K. Yamaguchi, H. Matsumoto, N. Nakayama and S. Ikegami, Japan. J. Appl. Phys. 15 (1976) 1575
- 31) G. Mandel and F. Morehead, Appl. Phys. Lett. 4 (1964) 143
- 32) F. Morehead, J. Appl. Phys. 37 (1966) 3487
- 33) J. Gu, T. Kitahara and T. Sakaguchi, Japan. J. Appl. Phys. 12 (1973) 1460
- 34) J. Gu, T. Kitahara, S. Fujita and T. Sakaguchi, Japan. J. Appl. Phys. 14 (1975) 499
- 35) H. Ishida and K. Tanaka, Proc. 3rd Conf. on Solid State Devices, Tokyo, 1971, Oyo Buturi 41 (1972) Suppl. p. 117
- 36) A. V. Vanivkov, Tr. MIS & S vol. 52 (Metallurgia edit., Moskow, 1968) p. 244
- 37) H. F. MacMillan, Jr., Ph. D. Thesis, Stanford University (1972)
- 38) 寺本巖, 学位論文, 京都大学 (1964)
- 39) 猪口敏夫, 山内豊, 上本章, Sharp. Tech. J. 10 (1971) 15
- 40) L. J. van der Pauw, Philips Res. Repts. 13 (1958) 1
- 41) M. Aven and W. Garwacki, J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 1063
- 42) 例えば, 植村泰忠, 菊池誠, 半導体の理論とその応用(上)(裳華房, 1964) p. 165
- 43) H. H. Woodbury and M. Aven, Phys. Rev. B9 (1974) 5195
- 44) R. B. Hall and H. H. Woodbury, J. Appl. Phys. 39 (1958) 5361
- 45) A. J. Strauss (private communication)
- 46) H. H. Woodbury, J. Appl. Phys. 36 (1965) 2287
- 47) R. K. Watts and W. C. Hotton, Phys. Rev. B2 (1970) 4882
- 48) B. V. Dutt and W. G. Spitzer, J. Appl. Phys. 48 (1977) 954
- 49) N. V. Agrinskaya, E. N. Arkadeva and O. A. Matveev, Sov. Phys. semicond. 5 (1971) 767
- 50) C. E. Barness and K. Zanio, J. Appl. Phys. 46 (1975) 3959
- 51) C. Canali and G. Ottaviani, J. Phys. Chem. Solids 35 (1974) 1405
- 52) 例えば, D. Curie and J. S. Prener, in Physics and Chemistry of II-VI Compounds (North-Holland, Amsterdam, 1967) p. 445
- 53) J. Bardeen and W. Shockley, Phys. Rev. 80 (1950) 72
- 54) H. J. McSkimin and D. G. Thomas, J. Appl. Phys. 33 (1962) 56
- 55) B. Segall, M. R. Lorenz and R. E. Halsted, Phys. Rev. 129 (1963) 2741
- 56) D. J. Howarth and E. H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. (London) A219 (1953) 53
- 57) H. Ehrenreich, J. Phys. Chem. Solids 2 (1957) 131
- 58) H. J. G. Meyer and D. Polder, Physica 19 (1953) 255
- 59) H. Brooks and C. Herring, Phys. Rev. 83 (1951) 879

- 60) C. Erginsoy, Phys. Rev. 79 (1950) 1013
- 61) U. A. Johnson and K. Lark-Horowitz, Phys. Rev. 82 (1951) 977
- 62) 例えば, V. I. Fistul, in Heavily Doped Semiconductors (Plenum Press, New York, 1969) p. 92
- 63) 石田春雄, 田中国昭, 吉野達雄, 第35回応用物理学会予稿集2 (1974) p. 316
- 64) 例えば, H. B. Bebb and E. W. Williams, in Semiconductors and Semimetals, vol. 8 (Academic Press, New York, 1972) p. 182
- 65) J. J. Hopfield, Proc. 7th Int. Conf. Physics of Semiconductors, Paris, 1964, (Dunod, Paris) p. 725
- 66) S. Wang, in Solid State Electronics (McGraw Hill, New York, 1966) p. 634
- 67) F. Williams, phys. stat. sol. 25 (1968) 493
- 68) 例えば, 塩谷繁雄, 応用物理 41 (1972) 869
- 69) R. Triboulet and Y. Marfaing, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 126
- 70) T. Taguchi, J. Shirafuji and Y. Inuishi, phys. stat. sol. (b) 68 (1975) 146
- 71) R. E. Halsted and B. Segall, Phys. Rev. Letters 10 (1963) 392
- 72) J. R. Panossian, A. A. Gippius and V. S. Vavilov, phys. stat. sol. 35 (1969) 1069
- 73) R. Triboulet, Y. Marfaing and M. E. Barcos, phys. stat. sol. (a) 2 (1970) 851
- 74) B. Furgolle, M. Hoclet, M. Vandevyver, Y. Marfaing and T. Triboulet, Solid State Communications 14 (1974) 1237
- 75) N. Watanabe and S. Usui, Japan. J. Appl. Phys. 5 (1966) 569
- 76) M. Cardona, J. Phys. Chem. Solids, 24 (1963) 1543
- 77) M. Cardona and D. L. Greenaway, Phys. Rev. 125 (1962) 1291
- 78) M. Cardona and D. L. Greenaway, *ibid.* 131 (1963) 98
- 79) M. Rubinstein, J. Crystal Growth 3/4 (1968) 309
- 80) 藤田茂夫, 学位論文, 京都大学 (1975)
- 81) R. Wagner and M. R. Lorenz, J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 1749
- 82) R. Widmer, D. P. Bortfeld and H. P. Kleinknecht, J. Crystal Growth 6 (1970) 237
- 83) T. Tamura, T. Moriizumi and T. Takahashi, Japan. J. Appl. Phys. 10 (1971) 813
- 84) S. Fujita, K. Itoh, S. Arai and T. Sakaguchi, Japan. J. Appl. Phys. 10 (1971) 516
- 85) H. Tai and S. Hori, J. Japan Institute Metals 34 (1970) 843
- 86) H. Tai and S. Hori, *ibid.* 38 (1974) 451
- 87) A. Kanamori, T. Ota, K. Takahashi, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 1117
- 88) H. Tai and S. Hori, J. Japan Institute Metals 40 (1976) 722
- 89) B. H. Ahn, R. R. Shurtz and C. W. Trussel, J. Appl. Phys. 42 (1971) 4512
- 90) M. F. Millea and W. R. Wilcox, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 872
- 91) F. W. Williams, *ibid.* 111 (1964) 886

- 92) M. Rubinstein and E. Myers, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 365
- 93) R. C. Sangster, in *Compound Semiconductors*, vol. 1, (Reinhold Publishing Corp., New York, 1962) p. 241
- 94) H. C. Gatos, in *The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors* (John Wiley & Sons, New York, 1959) p. 381
- 95) G. Brouwer, *Philips Res. Res. Repts.* 9 (1954) 366
- 96) O. Kubaschewsky, E. Li, Evans and C. B. Alcock, in *Metallurgical Thermochemistry*, 4th ed. (Pergamon Press, Oxford, 1967)
- 97) F. N. Nicoll, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 1165
- 98) R. H. Robinson, *RCA Review* 24 (1963) 574
- 99) R. F. Lever and F. Jona, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 3139
- 100) G. E. Gottlieb and J. F. Corboy, *RCA Review* 24 (1963) 585
- 101) A. Yoshikawa and Y. Sakai, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 3521
- 102) P. Goldfinger and M. Jeunehomme, *Trans. Faraday. Soc.* 59 (1963) 2851
- 103) 例えは, 化学大辞典(共立出版, 1961) 6巻 p. 210
- 104) G. Mandel, *J. Phys. Chem. Solids* 23 (1962) 587
- 105) A. S. Grove, in *Physics and Technology of Semiconductor Devices* [John Wiley & Sons, New York, 1967) p. 10
- 106) 例えは, 高橋清, 第38回応用物理学会予稿集 (1977) p. 303
- 107) M. A. Lampert, *Phys. Rev.* 103 (1956) 103
- 108) M. A. Lampert, *ibid.* 125 (1962) 126
- 109) C. T. Sah and V. G. K. Reddi, *IEEE Trans. Electron Device* ED-11 (1964) 345
- 110) R. K. Swank, M. Aven and J. Z. Devine, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 89
- 111) H. H. Woodbury and R. B. Hall, *Phys. Rev.* 157 (1967) 641
- 112) P. M. Borsenberger and D. A. Stevenson, *J. Phys. Chem. Solids* 29 (1968) 1277
- 113) H. W. Leverenz, in *Luminescence in Solids* (John Wiley & Sons, New York, 1950), p. 144

76 項欠

## 第2部 CdS-CdTe 混晶とその応用に関する研究

## 第 1 章 序 論

元素半導体，化合物半導体の数多くの組合せについて，混晶に関する研究が行われてきた。混晶の諸物性は通常各端物質の物性の中間的なものとなるので，組成比を適当に選べば，格子定数，エネルギー間隙，電気的・光学的性質など，希望の性質をもつ材料を得ることができる。いいかえれば混晶の分野では希望の材料を設計することが可能となることを意味している。応用分野では，古くは Ge-Si 混晶による熱電素子（電気的性質と熱的性質の整合），CdS-CdSe 混晶を用いた光導電素子（感度を示す波長の調整）ZnS-CdS 混晶蛍光体（発光波長の調整）などがあり，最近では III-V 化合物半導体の 3 元あるいは 4 元混晶を用いた室温動作のレーザーダイオード（格子定数の整合と発光波長の調整）の研究が盛んである。

III-V 化合物では表 2-1 にあげた 6 種の材料の 2 種の組み合わせ 15 の内，4 元となるものを除き殆んどについて報告がある。混晶についても光電相互変換の面からの研究が多く，希望のエネルギー間隙と適当な深さの不純物準位を得ることが大きな目的とされている。また CdTe を除く 5 種の物質では p あるいは n 型伝導のみを示すが，混晶では両性となるものがあり，この観点からの研究も行われている。

表 2-1 III-V 化合物半導体

ZnS	CdS
ZnSe	CdSe
ZnTe	CdTe

III-V 化合物では，含まれる元素が周期律表上となりあっているような組合せ，すなわち，CdS-ZnS，CdS-CdSe，CdS-ZnSe，CdSe-ZnSe，CdSe-CdTe，CdTe-ZnTe，ZnS-ZnSe，ZnSe-ZnTe は全域固溶の 2 元系となる<sup>1a)</sup>。一方 CdS-CdTe，ZnS-ZnTe，CdS-ZnTe はカルコゲン元素として S と Te を含み，これらは周期律表上 2 周期離れている。これらの系では巾広い溶解度ギャップが存在すると報告されている。このことから Lorentz<sup>1a)</sup> は S と Te は同一の副格子に入り得ないと結論し，CdTe-ZnS 系も全域固溶ではないであろうと推定している。

本研究で扱う CdS-CdTe 系はこの全域固溶でないと報告されている系の一つである。あらためてその特色をあげると，

1. CdS がウルツァイト構造 (W)，CdTe が閃亜鉛鉱構造 (Z. B) で互に異なる結晶構造をもっている。
2. S と Te が周期律表上 2 周期離れていて CdS と CdTe の格子定数やエネルギー間隙がかなり異なっている。

CdS-CdTe 系に関する最初の報告は 1959 年 Vitrikhovskiy<sup>2)</sup> によるものである。彼らは昇華法で得られた混晶の組成範囲が限られているという事実から， $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  混晶が  $x$  の大部分の範囲で存在しないと結論した。次いで 1965 年 Cruceanu<sup>3)</sup> は 1080 °C で混晶を作製し， $0.2 < x < 0.8$  の範囲が溶解度ギャップであると結論した。混晶のエネルギー間隙に関しては，D. Bonnet<sup>4)</sup> による蒸着膜での報告

があり、丁度本研究と同時期に、R. Hillら<sup>5)</sup> 田井ら<sup>6)</sup>による研究が報告されている。

Vitrikhovskyや Cruceanuの報告が簡単なものでくわしい状態図が作製されていないこと、Ⅲ-Ⅴ化合物に於ても上述の1.2のような特色をもつ系についての研究はあまり行われていないこと。溶解度ギャップが存在するならば、それを逆に利用することも興味ある分野であることなどからこの系をくわしく研究することにした。

一般に混晶に関する基礎的研究内容として、以下の項目をあげることができる。

1. 一様な混晶の製作方法
2. 結晶学的諸性質 - 結晶構造, 格子定数など
3. 熱力学的諸性質 - 状態図
4. 電子的諸性質 - バンド構造, 電気的性質
5. 光学的諸性質 - 屈折率, 吸収係数

2~5の項目は混晶に限らず半導体研究の基礎であるが、混晶の場合、これらの組成依存性という新しいパラメーターが導入されることになる。

以下、第2章ではCdS-CdTe混晶多結晶の製作と結晶系、格子定数の決定および状態図の作製についてのべ、熱力学的観点から考察を加える。第3章ではフラッシュ蒸着法による薄膜を用いて屈折率、吸収係数を求め、それをもとにエネルギー間隙の組成依存性を決定した。第4章ではこの混晶系の応用として光導電素子の製作とその光導電機構について述べた。この素子はCdS-CdTe系の溶解度ギャップの存在を利用して製作したもので膜中に2種の混晶が混在しており、このために新しい光導電効果が見出された。

## 第2章 混晶の格子定数と擬2元状態図

### 2.1 混晶の作製と格子定数

#### 2.1.1 原料

CdS 粉末は化学沈澱法によって製作された5Nのもの(三菱金属製)を水素気流中800℃で1~2h還元処理を施して後用いた。粉末中に最大数%の $\text{Cd}(\text{OH})_2$ が含まれている可能性がある(メーカーよりの私信)とのことでこの処理を施している。還元していない粉末を石英管に封じて昇温すると $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の分解による水蒸気によって石英管が破損することが多い。またこの処理によって、当初Z. Bが優勢であったCdS粉末は殆んどすべてWに変化することがX線回折によって確かめられた。

CdTeは第1部で述べた方法で、6NのCdとTeから石英アンプル中で合成し、得られた多結晶インゴットを乳鉢で粉末にして用いた。通常、CdTe粉末には不純物を添加していないものを用いた。

#### 2.1.2 混晶の作製

作製の手順を図2-1に示す。CdS粉末とCdTe粉末を高温で熱処理し、固相反応によって一様な混晶多結晶を得る方法である。まずCdS粉末とCdTe粉末を精密天秤を用いて秤量しこれらを硫酸紙上でよく混合する。粉末間接触面積を増し、固相反応を速めるためにこの混合粉末をプレスして厚さ1~2mmのウェハ状に固めて石英アンプルに真空封入する。

1000℃で6時間熱処理し、急冷した試料を以下の測定に供した。この1000℃という温度は後の状態図で示すように殆んど全組成にわたって熱平衡的に安定な混晶が得られる温度である。

混合粉末はCdSの増加につれて黒色→うぐいす色→黄色と変化する。熱処理を終えた混晶は極くCdSに近い組成のものを除いて黒っぽい色をした多結晶集合体である。そのなかには $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ 程度の自然成長面にかこまれた単結晶も見出される。図2-2に混晶の化学分析の結果を示す。これはCdとTeを定量し、Sを残余として計算した結果である。封管中で作製しているので当然といえるが混合比と混晶組成とはよく一致している。以下の議論では組成として混晶作製時の混合比を用いている。

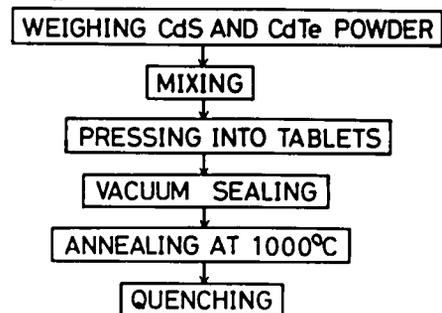


図2-1 混晶製作の手順

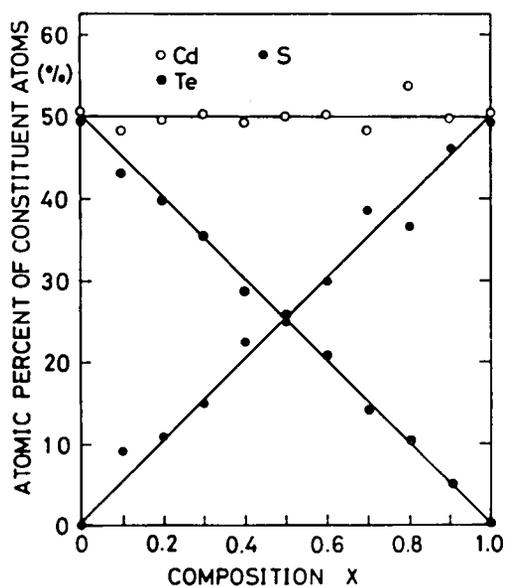


図2-2 混晶組成の化学分析の結果

### 2.1.3 結晶構造と格子定数の決定

粉末法X線ディフракトメーターによって回折線をしらべ結晶構造と格子定数を決定した。この場合注意しなければならないのは、CdS原料のように同一組成でZ. BとWの構造のもの、あるいはこれらに似たポリタイプが混在している可能性がある点である。回折ピークの系列から、Z. Bが主であるかWが主であるかは容易に判別できるが、もし、同一組成でZ. BとWの両方の構造をとるとZ. Bの(111) (220) (311)回折線とWの(002) (110) (112)の回折線とが各々同じ回折角にあらわれることになる。Wの回折線にはZ. Bにはない強い回折線が多いので、Z. B中にWが少量混合しているかどうかは容易に判定できる。一方Z. Bの回折線には存在してWには存在しない回折線は(400) (331)でこれらは元来強度が弱く注意して調べる必要があり、その意味で、W中にZ. Bが少量混在している場合、それを見つけて出すことは多少困難である。

$x = 0, 0.15, 0.3, 0.6, 1.0$ の混晶の回折パターンを図2-3に示す。

これらを、調べた結果1000°Cで熱処理して製作した混晶では $0 \leq x < 0.2$ でZ. B 1相、 $0.2 < x \leq 1$ でW 1相であった。これらに似たポリタイプは全く見出されなかった。また混晶の回折線はCdSあるいはCdTe単体と同様にシャープでその組成が一様であることを示しているといえる。

結晶の格子定数は面間隔 $d_{hkl}$ を用いて表2.2のように計算できる。この実験で得られた混晶の回折線はすべて1つの $a$ (Z. B)あるいは1組の $a, c$ (W)によって説明された。この格子定数を表2-3と図2-4に示す。このグラフから、 $CdS_x Te_{1-x}$ 混晶がVegardの法則を満たしていることがわかる。

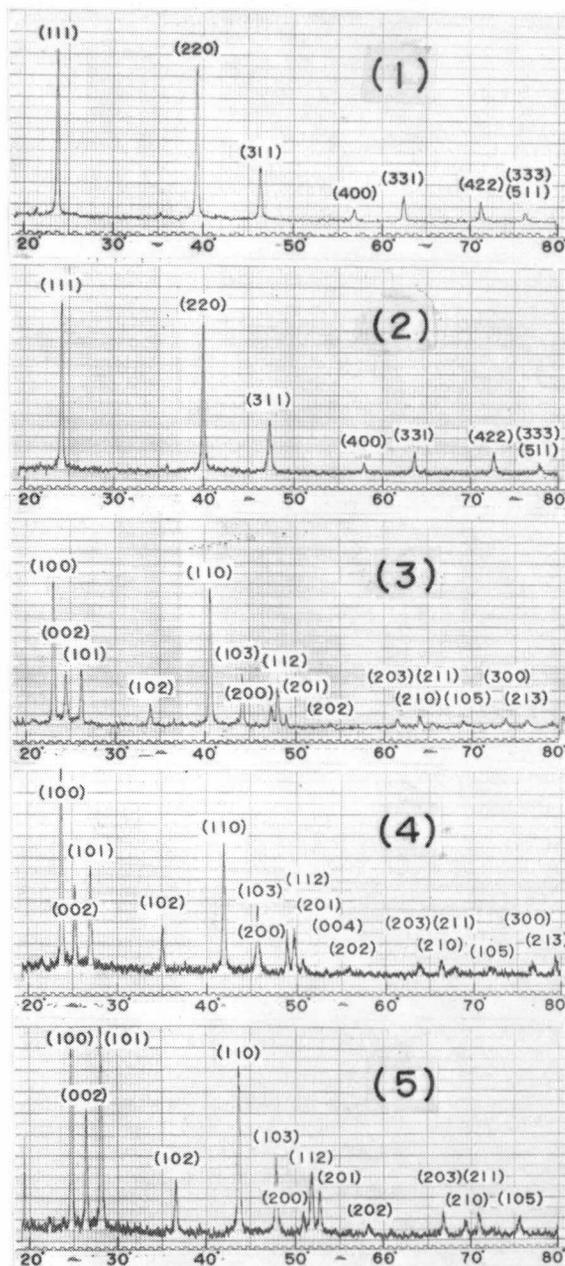


図 2-3 混晶のX線デフラクトメーターパターン

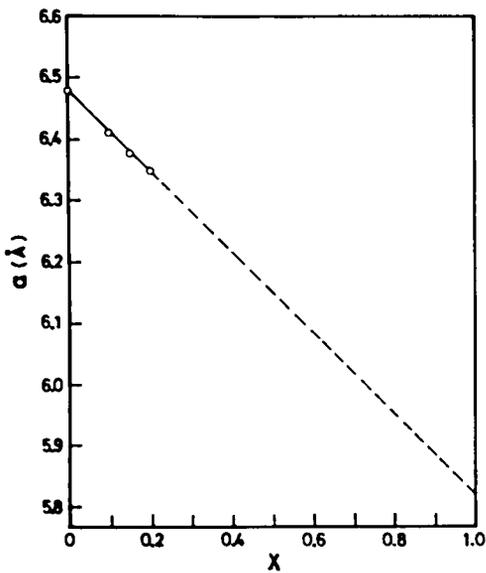
- (1)  $x = 0$       (2)  $x = 0.15$   
 (3)  $x = 0.3$     (4)  $x = 0.6$   
 (5)  $x = 1$

表 2-2 面間隔と格子定数の関係

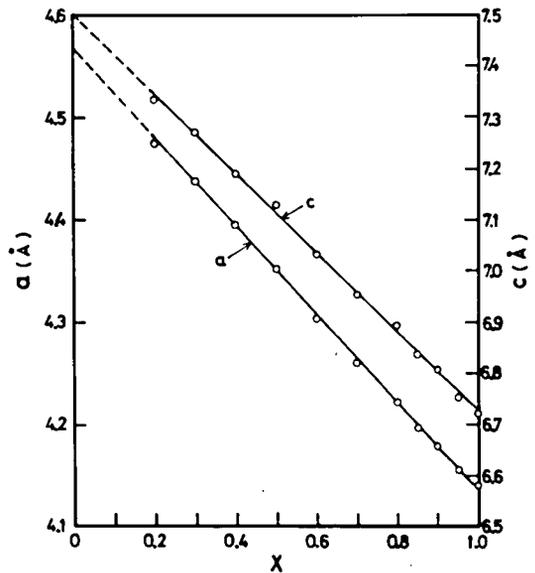
$$\begin{aligned}
 \text{Z.B.} \left\{ \begin{aligned} d_{hkl} &= \left[ \frac{a^2}{h^2 + k^2 + \ell^2} \right]^{1/2} \\ a &= d_{hkl} [h^2 + k^2 + \ell^2]^{1/2} \end{aligned} \right. \\
 \\ \\
 \text{W} \left\{ \begin{aligned} d_{hkl} &= 1 / \left[ \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2} \right]^{1/2} \\ a &= d_{hkl} \left[ \frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) \right]^{1/2} \quad (\ell = 0) \\ c &= \ell / \left[ \frac{1}{d_{hkl}^2} - \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right]^{1/2} \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

表 2-3 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> の格子定数, ( )内は報告例<sup>1b, 8)</sup>

x	Zincblende		Wurtzite	
	a(Å)	a(Å)	c(Å)	c/a
0	6.477(6.481)	4.566(4.57 4.580*)	7.502(7.47 7.502*)	
0.1	6.411			
0.15	6.377			
0.2	6.348	4.475	7.331	1.638
0.3		4.437	7.270	1.638
0.4		4.385	7.191	1.640
0.5		4.352	7.126	1.637
0.6		4.303	7.033	1.634
0.7		4.260	6.953	1.632
0.8		4.222	6.893	1.633
0.85		4.196	6.838	1.630
0.9		4.178	6.807	1.628
0.95		4.156	6.752	1.625
1.0	5.830(5.820)	4.140(4.137)	6.712(6.716)	1.623



(a) Z.B 構造



(b) W 構造

図2-4 格子定数

この格子定数を用いて  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  の比重を計算した結果を図2-5に示す。

$x = 0.2$  近傍の極くせまい領域を除いて、殆んど全組成の混晶が、 $1000^\circ\text{C}$ での固相反応によって得られ、各々単一の結晶構造をもつことがわかりその格子定数が決定された。

## 2.2 状態図について

ここでは一般的に状態図<sup>7)</sup>について簡単に説明し、 $\text{CdS}-\text{CdTe}$  状態図の解釈の基礎とする。

物質にはいろいろな形態、すなわち相 (phase) があり、この相の数と組成を温度 (T) 圧力 (P) 全体の組成 (x) の関数としてプロットした図を状態図とよぶ。すべての変数を考慮したものを P-T-x diagram などとよぶが、蒸気圧の非常に大きい場合を除いてその効果を無視できる場合が

多く、その場合 P-T-x diagram の T-x 面への写映即ち T-x diagram が用いられる。状態図から液相、固相の組成や生成温度、成分間の相互作用についての情報などが得られる。どの相が熱平衡的に安

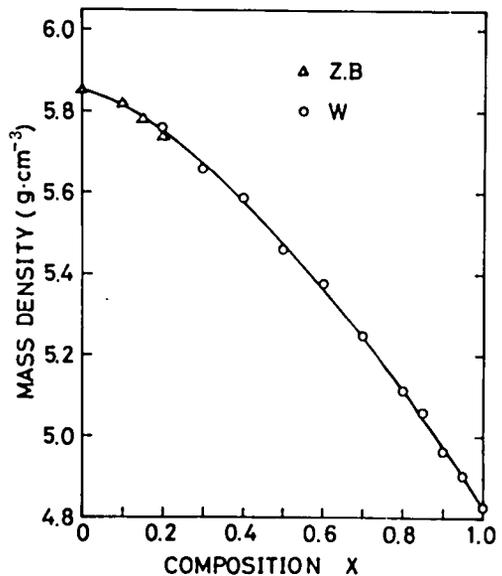


図2-5 混晶の比重

定であるかは、その系全体の自由エネルギーの大小によって決定される。混合の自由エネルギー（より正確には過剰自由エネルギー）は

$$\begin{aligned}\Delta G_m &= G - \{ xG_A + (1-x)G_B \} \\ &= \Delta H_m - T\Delta S_m\end{aligned}$$

ここで  $G_A, G_B$  は端物質 A, B の自由エネルギー

$\Delta H_m$  : 混合のエントルピー

$\Delta S_m$  : 混合のエントロピー

以下、図 2-6 に 2 元系の比較的簡単な状態図の例を示す。

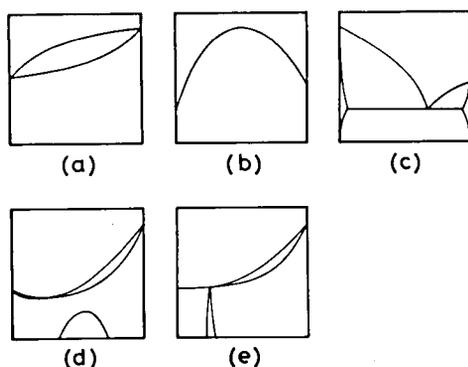


図 2-6 状態図のいくつかの例

- (a) 全域固溶系 (Ge-Si など)
- (b) 化合物を構成する系 (Cd-Te など)
- (c) 共晶系 (Pb-Sn など)
- (d) 混合のエントルピー  $\Delta H_m^S > 0$  の系 (Al-Zn, Au-Ni など)
- (e) 端物質の結晶系が異なる系 (CdTe-CdSe 系など)

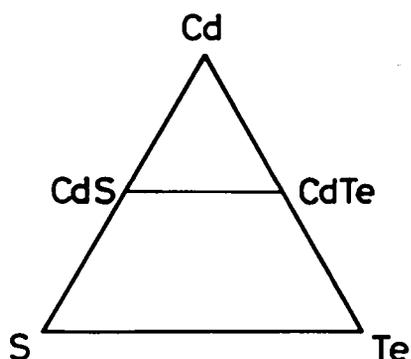


図 2-7 Cd-Te-S 3 元系

CdS-CdTe 系は本来 Cd-S-Te 3 元系である (図 2-7)。その 3 元状態図の CdS と CdTe を結ぶ直線上のみを本研究では問題としている。以下の研究結果で示すように CdS と CdTe の中間組成で、分離した Cd, S, Te やそれらの間の他の化合物の相があらわれないので、この系は CdS と CdTe を端物質とする 2 元系と考えることができる。このような場合を擬 2 元系とよぶ。

状態図の決定に際しては相律を考慮しておくことが必要である。これは系の成分の数  $c$ 、ある領域で共存している相の数  $p$ 、任意に決定できる変数の数  $f$  の間の関係であって

$$f = c - p + 2$$

とあらわされる。T-x diagram を考え、変数から“圧力”を除くと 2 成分系では

$$f = 3 - p \quad \text{となる。}$$

即ち、単相領域では  $f = 2$  温度と組成を任意に変えても相が変化しない  
 二相 //  $f = 1$  温度と組成の一方が、独立に可変である  
 あるいは温度と組成がある関係を保っている  
 三相 // では  $f = 0$  温度・組成ともある値に定まり自由度はない  
 状態図は、この相律に反することのないように作製されなければならない。

### 2.3 状態図の決定

状態図としては、融解・固化などにかかわる液相線、固相線とともに固相内の構造を決定しなければならない。CdS-CdTe 擬 2 元系は端物質の結晶構造が異なっているため必ず固相中に、2 つあるいはそれ以上の数の結晶構造をわける 2 相領域が存在するはずであるのでこの固相領域をしらべることが重要である。

#### 2.3.1 固相線と液相線の決定法と測定結果

融解および固相の析出という現象は第 1 次の相変化であって吸熱あるいは発熱を伴う。示差熱分析法 (D.T.A) を用いると、1 つの炉中におかれた標準試料と測定試料の温度差を記録することにより、相変化の生じる温度を決定することができる。この装置のブロック図を図 2-8 に示す。(真空理工製 DT-1500 H) 標準試料には、測定温度範囲内に相転移点をもたない  $\alpha$ - $Al_2O_3$  粉末を石英アンプルに封入して用いた。測定試料は 2.1.2 項に述べた方法で作成した混晶粉末を  $\alpha$ - $Al_2O_3$  と混合して石英アンプルに封入した。結晶と  $Al_2O_3$  との反応は全く無視できる。熱電対としては白金-白金ロジウム (PR-13) を用いたが、Au の融点  $1063^\circ C$  を基準として校正してある。この装置の高温の測定限界は石英アンプルが軟化しはじめる  $1300^\circ C$  近辺である。

図 2-9 に測定データの一例を示す。 $1000^\circ C$  から  $2^\circ C/min$  で昇温し、液相線の信号がおわって後、それより数十  $^\circ C$  高温で 10 ~ 20 分保持し、以後  $2^\circ C/min$  で降温した。固相線は昇温時の液相の生じはじめる温度即ち吸熱の信号の立ち上がりから液相線は降温時の固相の析出のはじまる温

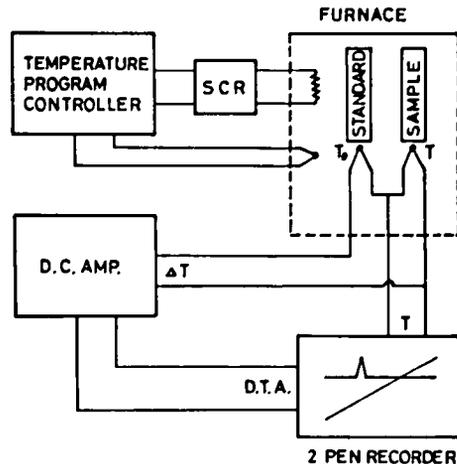


図 2-8 示差熱分析装置ブロック図

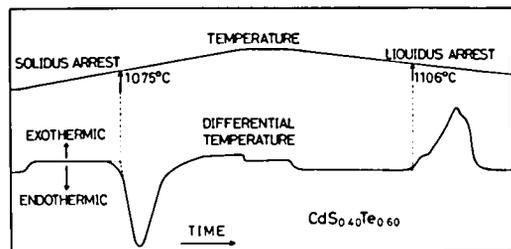


図 2-9 示差熱分析結果の 1 例

度、即ち発熱の信号の立ち上がりから決定した。

各組成の混晶の示差熱分析による固相線と液相線の測定結果を表2-4と図2-10に示す。ただしCdSの融点は文献の値を用いている。液相線と固相線がCdTeの融点よりも低い1072°Cに最小値をとることは注目に値する。液相線と固相線は $0 < x < 0.2$ では殆んど一致しており $x > 0.5$ では大きく開いている。

表2-4 示差熱分析によって決定した固相線と液相線

x	Solidus arrest (°C)	Liquidus arrest (°C)
0	1089	
0.1	1076	1076
0.15	1073	1073
0.2	1071	1074
0.25	1072	1072
0.3	1072	1079
0.35	1074	1092
0.4	1075	1106
0.5	1079	1158
0.6	1087	1213
0.7	1101	
0.8	1127	
0.85	1147	
0.9	1195	

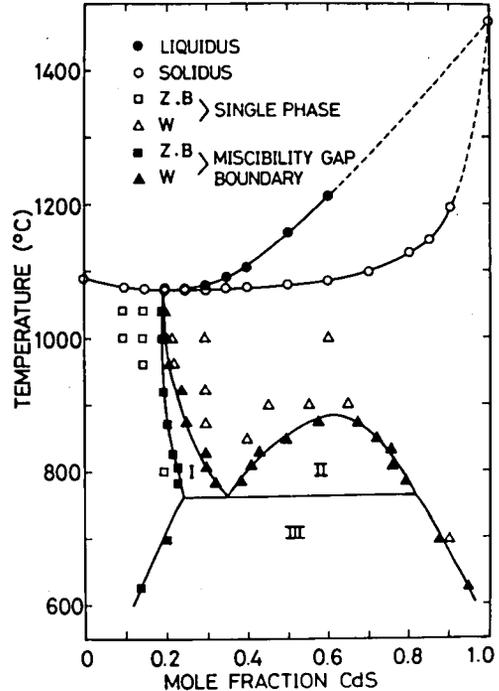


図2-10 CdS-CdTe 擬二元状態図

### 2.3.2 固相内の2相領域の決定法とその結果

ある温度に長時間保持して、その温度で熱平衡に達した混晶の組成を決定することによって、固相内の構造をしらべることができる。ここでは2.1.2で作成した様な組成の混晶を石英アンプルに真空封入し、一定温度に5~20日間保持した。高い温度では短い時間、低い温度になる程長時間一定温度に保持している。その後石英アンプルを水中に投入して急冷し、高温での安定相を凍結しX線回折によって組成を決定した。

このようにして得られた試料の粉末X線回折パターンは図2-3に示したと同様な様なZ.BあるいはWの単一組成の混晶を意味するものと、図2-11に示すような組成の異なるZ.BとW、あるいは2種のW混晶が混合されていることを示すものにとけられる。前者は、その組成の混晶が熱処理温度で安定であることを示し、後者は熱処理前の混晶が組成の異なる2種の混晶にわかれたことを意味する。この温度と熱処理前の混晶組成でさまる状態図上の点は2相領域の内部にあり、熱処理後の2種の混晶の組成が、

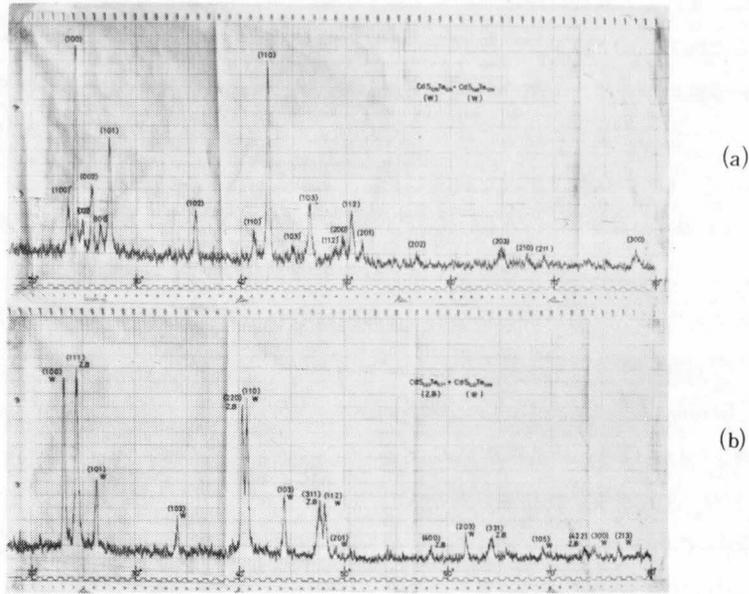


図2-11 2相領域で熱処理した混晶のX線ディフラクトパターン  
 (a)  $\text{CdS}_{0.76}\text{Te}_{0.24} + \text{CdS}_{0.46}\text{Te}_{0.54}$  (領域Ⅱ)  
 (W) (W)  
 (b)  $\text{CdS}_{0.23}\text{Te}_{0.77} + \text{CdS}_{0.32}\text{Te}_{0.68}$  (領域Ⅰ)  
 (Z.B) (W)

その2相領域の境界を示すことになる。

混在する2種の混晶の組成がかなり近い場合X線回折ピークを各々に分離することはむづかしいと一般的には考えられるが、本研究の場合、アンブル内の試料の上部にxの大きい混晶が、下部にxの小さい混晶が集まる傾向があり、これを利用すると2種の混晶の組成を各々精度よく決定できた。また全実験を通じて遊離したSやTeやCdあるいは $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ 以外の化合物と見なされるものは見出されなかった。

各温度について種々の組成の混晶でこのような実験を行なって決定した固相内の状態図を図2-10に液相線、固相線とともに示す。この図で領域ⅠとⅢはZ.B相とWの間の2相領域であるが、ⅡはW相内に存在する2相領域である。1000～1070℃では殆んどすべての組成の混晶が安定であるが、600～700℃ではCdS側数% CdTe側に十数%の固溶度を示すのみで、大部分の組成が溶解度ギャップ中にあることになる。

このようにして液相線、固相線、固相内の2相領域を決定して完成した状態図は相律にも合致している。

### 2.3.3 他の報告との比較

CdS-CdTe系について最初に報告している Vitrikovskyら<sup>2)</sup>の方法は昇華法によって混晶を製作するとCdSに3.5%のCdTeしか固溶しなかったというものである。溶解度ギャップをもつような系で昇華法を用いると、結晶析出部分の温度(740～830℃とされている)によって製作し得る混晶の組成が制限

されるとともに、またこの組成は輸送されてくる CdS と CdTe の 比にも影響される。この温度範囲では本研究で決定した図 2-10 の状態図では 10~20% の CdTe が CdS に固溶する範囲であるので Vitrikhovskiy らの 3.5% という値は少なくとも製作可能な混晶であるといえる。しかし上述のように CdS と CdTe の輸送比についての叙述が彼らの報告にはなく彼らの 3.5% という値を固溶限界とするのは早計であろう。

一方 Cruceanu ら<sup>3)</sup> は 1080℃ で混晶を製作しており、 $0.2 < x < 0.8$  を溶解度ギャップと報告している。この温度では我々の結果からすると、 $0.05 < x < 0.5$  の範囲で液相の単相あるいは固液が共存する二相領域であるので、この状態からの急冷によっては一様な組成をもつ混晶は得られないはずである。ただし  $0.5 < x < 0.8$  の範囲でも混晶が得られなかった原因は明らかではないが、熱処理方法や急冷の方法などに問題があるのではないかと推定される。

図 2-12 に Strauss ら<sup>8)</sup> による CdTe-CdSe 系状態図を示す。CdSe はその結晶構造が CdS と同じく W であるので、端物質の結晶系が異なっている点では CdS-CdTe 系と同様である。このため固相中に Z、B 領域と W 領域の境界の巾のせまい 2 相領域が存在しているが、CdS-CdTe 系のような W 相中の 2 相領域は存在しない。液相線と固相線は CdSe 0~0.2 モル比付近で殆んど一致して水平になっており CdS-CdTe 系ではこの傾向がより強くなり、極小値をもつようになったものと思われる。

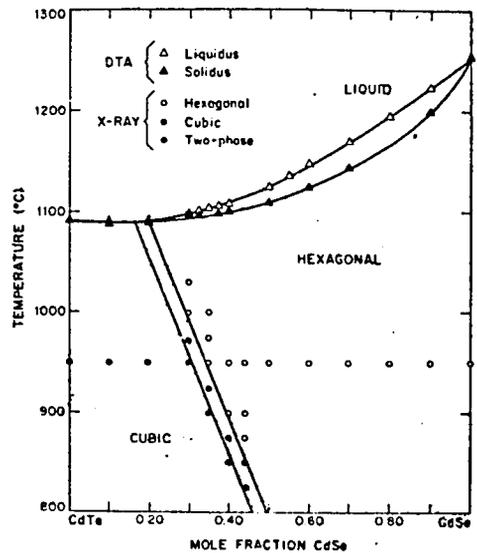


図 2-12 CdTe-CdSe 擬二元状態図<sup>8)</sup>

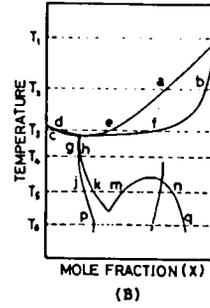
## 2.4 考察

### 2.4.1 熱力学的定性的考察

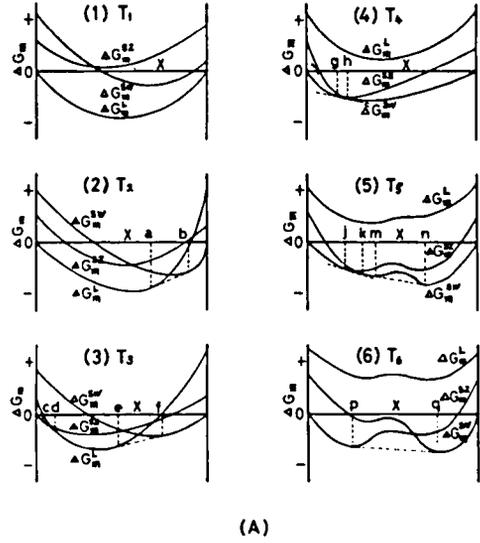
各温度で液相、固相の自由エネルギーが組成についてどのように変化し、どのような組成の組み合わせが最も低いエネルギー状態となるかを考えることによって状態図を説明することができる。実験結果を 2.2 に示したいくつかの状態図の例と比較すると CdS-CdTe 擬二元系は結晶系の異なる二元系の状態図(e)と固相の自由エネルギーが正の成分をもつ場合の状態図(d)の組み合わせと考えることができる。自由エネルギーへの正の成分が何によっているかの議論を次項にゆずり、ここでは液相の自由エネルギー、W型固相の自由エネルギー、Z、B型固相の自由エネルギー、の3つの自由エネルギーの大小関係から、定性的に CdS-CdTe 系状態図を説明できることを示そう。ただし、固相の自由エネルギーには、低温になるにつれてエントロピー項による負の寄与が小さくなり、正の成分の影響があらわれること、またこの正の成分は CdS と CdTe の混合によって生じるので状態図の中央部  $x = 0.5$  付近を中心として対称的な大きさをもっているものと仮定しておく。

図 2-13 に各温度での自由エネルギーの関係とそれから導かれる安定相、状態図を模式的に示してある。 $\Delta G_m^L$ 、 $\Delta G_m^{SW}$ 、 $\Delta G_m^{SZ}$  は各々液相、W型固相、Z、B型固相の自由エネルギーをあらわしている。端物質 ( $x = 0$  及び  $1$ ) ではその温度での安定相に対応する自由エネルギーが零となる。CdS では W型が

CdTe では Z.B 型が安定であるので、 $x=0$  では  $\Delta G_m^{SW} > \Delta G_m^{SZ}$ 、 $x=1$  では逆に  $\Delta G_m^{SW} < \Delta G_m^{SZ}$  となる。自由エネルギー曲線の多くが下に凸に描かれているのは“混合”によって乱雑さが増加し、エントロピー  $\Delta S_m$  が大きくなることを示している。以下、各温度について説明する。



- (1)  $T_1$  (CdS, CdTe の融点より高温) では  $\Delta G_m^L$  が他より小さく全組成で液相が安定である。
- (2)  $T_2$  では CdS では固相, CdTe では液相が安定相であるので  $\Delta G_m^L$  と  $\Delta G_m^{SW}$  が交叉する。その共通接線の接点の組成を a, b すると、 $0 < x < a$  は液相,  $b < x < 1$  で W 型固相が安定となる  $a < x < b$  の領域は 2 相領域で組成 a の液相と b の固相が適当な比で共存する。
- (3)  $T_3$  では CdTe も固相が安定となるので  $\Delta G_m^L$  と  $\Delta G_m^{SW}$ ,  $\Delta G_m^L$  と  $\Delta G_m^{SZ}$  の間に共通接線が引けるようになり  $0 < x < c$  で Z.B 型固相,  $d < x < e$  で液相,  $f < x < 1$  で W 型固相が安定となり,  $c < x < d$   $e < x < f$  間は 2 相領域となる。



- (4)  $T_4$  では  $\Delta G_m^{SZ}$ ,  $\Delta G_m^{SW}$  への正の自由エネルギーの寄与がまだ強くはあらわれていない。  
 $\Delta G_m^{SW}$  と  $\Delta G_m^{SZ}$  の間に共通接線が引けて、巾のせまい  $g < x < h$  領域が 2 相領域となり、その左右が各々 Z.B 型及び W 型固相となる。
- (5)  $T_5$  では固相の自由エネルギーへの正の成分の寄与が明らかにあらわれて、 $\Delta G_m^S$  の中央部がもち上がり、 $\Delta G_m^{SW}$  自身と  $\Delta G_m^{SW} - \Delta G_m^{SZ}$  間に共通接線が引けるようになる。このため  $j < x < k$ ,  $m < x < n$  間が 2 相領域となり W 型の固相中に巾広い溶解度ギャップがあらわれる。
- (6)  $T_6$  では  $\Delta G_m^S$  の中央部の上昇はますます顕著になり共通接線は再び 1 本のみとなり  $p < x < q$  に巾広い 2 相領域が生じ、その左右が各々 Z.B 及び W 型固相となる。

図 2-13 熱力学的自由エネルギーと状態図

このようにして、 $\Delta G_m^S$  に正の成分の寄与があると仮定することにより状態図を定性的に説明できる。通常 W と Z.B の自由エネルギーの差は極くわずかなものといわれており、もし正の成分の寄与がなければ、 $T_4$  に示すように Z.B-W 相間の 2 相領域はせまいものとなるはずである。 $T_6$  における巾広い 2 相領域及び  $T_5$  の W 相中の 2 相領域はこの正の成分の寄与による直接的な結果である。以下の項ではこの正の成分が何によっているかについて述べる。

### 2.4.2 正の自由エネルギー成分の原因

固相の混合の自由エネルギーに正の成分があらわれる原因として、一般的に ① 2種の成分間に反発相互作用がある場合、② 原子の大きさのちがいによってひずみエネルギーの寄与がある場合があげられる<sup>9)</sup>。2.2の図2-6(d)で例にあげたAl-Zn系<sup>10)</sup>がこの①の例とされており、この場合固相中では同種成分の集合(クラスタリング)が生じる。一方Au-Ni系<sup>11)</sup>は②の例とされている。Au-Ni系ではクラスタリングを生じておらず、AuとNiの間には短距離規則が存在していることから、AuとNiの間には吸引相互作用が働いていることが判明している。このような場合の正の成分はAuとNiの原子の大きさのちがいによるひずみエネルギーであるとされている。

CdS-CdTe 擬2元系ではZ.BあるいはW型構造の一方の副格子にCdが入り、他の副格子に組成に応じてSとTeが乱雑に入っている。結合は四面体配置による最近接のCd-SあるいはCd-Te間にあり、それらよりへだたっている原子間即ちS-S, S-Te, Te-Te間の結合力は殆んど無視できる。結晶構造から見てSあるいはTeが各々にクラスタリングを起こす可能性はなく、格子定数がVegardの法則を満たしていることからCdSとCdTeが各々クラスタリングを起しているとも考えにくい。これらのことからCdS-CdTe系でS-Te間あるいはCdS-CdTe間に反発相互作用が存在すると考えるのは無理があるように思われる。一方Cd-S, Cd-Te間の結合距離は2.52及び2.80 Åで11%の不整合がある。混晶に於て各結合がその組成で決まる平均的結合距離になっていると考えるとCd-S結合は伸び、Cd-Te結合は縮められていることになる。固体における10%のひずみはかなり大きなものであるので、CdS-CdTe系に見られる自由エネルギーへの正の成分の寄与はこのひずみエネルギーによっていると思われる。以下ではこのひずみエネルギーを考慮することにより、熱力学的に固相線を計算する。

### 2.4.3 固相線の計算

温度と液相線と固相線の組成の間には次の関係がある<sup>12)</sup>。

$$RT \left( \ell_n \frac{X_A^S}{X_B^S} - \ell_n \frac{X_A^L}{X_B^L} \right) = \Delta H_{fA} \left( 1 - \frac{T}{T_{mpA}} \right) - \Delta H_{fB} \left( 1 - \frac{T}{T_{mpB}} \right) - D \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

ここで

$$D = \frac{\partial \Delta G_m^S}{\partial X_A^S} - \frac{\partial \Delta G_m^L}{\partial X_A^L} \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

$X_i^S, X_i^L$  : 固相線, 液相線上のi成分のモル比

$\Delta H_{fi}$  : i成分の融解熱

$T_{mpi}$  : i成分の融点

T : 絶対温度

R : 気体定数

Dは固相及び液相の自由エネルギーの成分比に対する変化率の差である。理想溶体では、液相、固相を問わず

$$\Delta H_m = 0$$

$$\Delta G_m = -T\Delta S_m = RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

となるので  $D = 0$  となる。

又、通常よく見られる正則溶体 ( $\Delta H_m = CX_A X_B$ ,  $\Delta S_m = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$ ) の場合にも、 $\Delta H_m$  の組成に対する変化率が固相と液相とで殆んど等しいと考え  $D = 0$  とおいた式が実験結果とよい一致を見ている<sup>8)</sup>。

ところが CdS-CdTe 系で、自由エネルギーへの正の成分をひずみエネルギーと考え、固相にはこの  $\Delta H_m^{SS}$  の寄与があるが、液相には“ひずみ”は存在しないと考えられるので、Dに於て2つの項は互に打消しあうことはなく  $D \neq 0$  となる。この場合にも  $\Delta H_m^{SS}$  以外の成分についてはその変化率が固相と液相とで殆んど打消し合うものと想定できるので

$$D = \frac{\partial \Delta H_m^{SS}}{\partial X_A^S} \dots\dots\dots (2.3)$$

とおくことにする。

$\Delta G_m^S$  として厳密には W型 Z.B型の各々に対するものを考えなければならない。しかし、これらでは、最近接結合は4面体配置によるものであり層の積層法に差があるのみで自由エネルギー差は非常に小さいとされており、しかも以下で考えるひずみエネルギーモデルでは、最近接結合のみを扱っており、W型とZ.B型を区別することができないので  $\Delta G_m^S$  を全組成について一つの函数と考えて計算をすすめる。

$\Delta H_m^{SS}$  を計算するにあたって、混晶中では Cd-S, Cd-Te 結合ともに Vegard の法則に従う結合距離  $L_x$  を保っており、即ち、Cd-S結合は伸張力を、Cd-Te 結合は圧縮力を受けていると考える。この力学的な関係が最も簡単に Hooke の法則に従い、その力の係数は両結合について等しいと仮定する。

$$\begin{aligned} \Delta H_m^{SS} &= 4 N_0 X_A \cdot \frac{1}{2} C_1 \frac{1}{L_A} (L_A' - L_x)^2 \\ &\quad + 4 N_0 X_B \cdot \frac{1}{2} C_1 \frac{1}{L_B} (L_B - L_x)^2 \\ &= 2 N_0 (L_A - L_B)^2 C_1 \frac{X_A X_B L_x}{L_A L_B} \dots\dots\dots (2.4) \end{aligned}$$

ここで  $N_0$  : アボガドロ数

$C_1$  : 力の係数

$L_x$  :  $X_A L_A + X_B L_B$ , ( $X_A + X_B = 1$ )

$L_x$  が  $L_A$  と  $L_B$  の間を変化し、 $L_A$  と  $L_B$  の変化が10%程度であるので  $L_x \doteq \frac{L_A + L_B}{2}$  と近似して

$$\begin{aligned} \Delta H_m^{SS} &= 4 N_0 C_1 (L_A - L_B)^2 \frac{1}{L_A + L_B} X_A (1 - X_A) \\ &\equiv C_2 X_A (1 - X_A) \end{aligned} \quad \dots\dots (2.5)$$

この式は近似の結果正則溶体の混合熱と同形式となったが、上述のようにこの量は固相の自由エネルギー  $\Delta G_m^S$  についてのみ考慮される量である。(2.5)を(2.1)(2.3)に代入すると

$$\begin{aligned} \log \frac{X_A^S}{1 - X_A^S} &= \frac{2 C_2}{2.303 RT} X_A^S + \log \frac{X_A^L}{1 - X_A^L} \\ &+ \frac{1}{2.303 R} \left\{ \frac{1}{T} (\Delta H_{fA} - \Delta H_{fB} - C_2) + \left( \frac{\Delta H_{fB}}{T_{mpB}} - \frac{\Delta H_{fA}}{T_{mpA}} \right) \right\} \dots\dots (2.6) \end{aligned}$$

この式を用いて液相線の実験値から固相線を求めることができる。ここで

$$R = 1.99 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

$$T_{mpCdS} = 1748 \text{ K}$$

$$T_{mpCdTe} = 1065 \text{ K}$$

$$\Delta H_{fCdTe} = 12.0 \text{ kcal/mol}^{13)}$$

$$\Delta H_{fCdS} = 9.0 \text{ kcal/mol} \quad (\Delta H_{fCdSe} = 10.5 \text{ kcal/mol}^{13}) \text{を用いて外挿}$$

また  $X_A^L = X_A^S = 0.2$   $T = 1345 \text{ K}$  において  $C_2$  を求めると

$$C_2 = 4.09 \text{ kcal/mol}$$

結局 固相線と液相線の関係は次式のようにあらわされる

$$\log \frac{X_A^S}{1 - X_A^S} = \log \frac{X_A^L}{1 - X_A^L} + 1.79 \times \frac{1000}{T} X_A^S - 1.54 \times \frac{1000}{T} + 0.793$$

実験的に決定された  $X_A^L$  の値を用いて  $X_A^S$  を計算した結果を図2-14に示す。計算結果と固相線の実測値は非常によく一致しており上述のモデルの妥当性を裏づけているといえる。

ところで  $C_2$  の値から  $C_1 = 4.8 \times 10^{-4} \text{ dyne}$  となる。これは1つの結合の力の係数であるから、他の力学的物性-体積弾性率(B)と関係づけることができる。

$$P = B \cdot \frac{\Delta V}{V} \quad \dots\dots (2.7)$$

P: 静水圧

Z.Bの(111)面内あるいはWのC面内の原子密度を  $N_1$  とすると

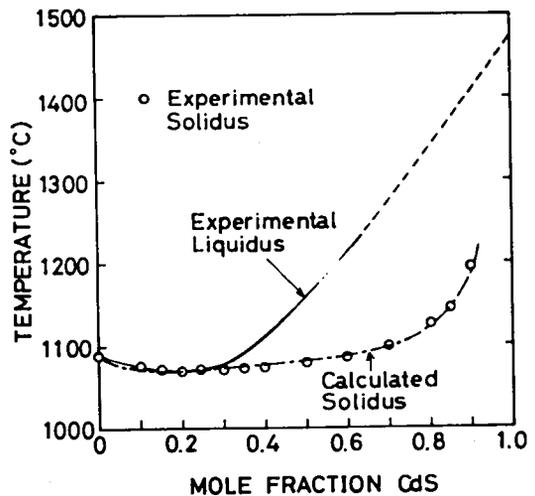


図2-14 固相線の計算結果と実験結果

$$\frac{P}{N_1} = C_1 \frac{\Delta \ell}{\ell} \quad \dots\dots\dots (2.8)$$

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \cdot \frac{\Delta \ell}{\ell} \quad \text{より} \quad C_1 = \frac{3}{N_1} B = \frac{3 \sqrt{3}}{4} a^2 B \quad \dots\dots\dots (2.9)$$

ここで  $a$  は Z.B で考えた格子定数である。

$$\begin{aligned} \text{CdTe では} \quad a &= 6.48 \text{ \AA} \quad B = 2.52 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \text{ }^{14)} \\ \text{CdS} \quad \text{ //} \quad a &= 5.82 \text{ \AA} \quad B = 3.82 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 \text{ }^{14)} \end{aligned}$$

の数値を用いると

$$\begin{aligned} C_1 &= 13.7 \times 10^{-4} \text{ dyn (CdTe)} \\ C_1 &= 16.8 \times 10^{-4} \text{ dyn (CdS)} \end{aligned}$$

となり、上述の状態図から求められた値と桁の上では一致する。元来共有結合における結合のエネルギーは

$$U = \frac{B}{R^{12}} - \frac{C}{R^6} \quad \dots\dots\dots (2.10)$$

とあらわされ、平衡位置の極く近傍でのみ Hooke の法則が成立する。このため数%のひずみに対してはひずみエネルギーの函数形そのものがすでに誤差を生じているものと思われる。状態図から求めた  $C_1$  と体積弾性率から求めた  $C_1$  のちがいはこうした近似の粗さによるものと推定される。もしより厳密性を求めて (2.10) を用いる場合それに応じて定数  $B, C$  の組成依存性などを厳密に決定する必要があり問題が非常に複雑なものになってしまうので、本研究では Hooke の法則を用いる近似にとどめておく。

## 2.5 まとめ

第2章で明らかになった結果を以下にまとめる。

1. 1000 °C で CdS と CdTe の粉末を熱処理し、急冷すると殆んど全組織について一様な混晶  $\text{CdS}_x \text{Te}_{1-x}$  を得ることができた。これらの混晶の格子定数と結晶構造を決定したが  $0 \leq x < 0.2$  で Z.B  $0.2 < x \leq 1.0$  で W 構造であった。格子定数は Vegard の法則を満たしていることがわかった。
2. CdS-CdTe 擬2元素の状態図を決定し、固相線と液相線が  $x = 0.2$  で 1072 °C に極小値をもつこと確かに擬2元素として扱えること、固相中には3種の2相領域が存在することを明らかにした。
3. 固相の自由エネルギーに正の成分が存在しかつ端物質の結晶系が異なると考えると、状態図の全体を作図的に定性的に説明できた。
4. 自由エネルギーへの正の成分の原因について考察しこれを S と Te の原子の大きさのちがいによるひずみエネルギーと考えて、熱力学的に固相線を計算し、実験結果と非常によく一致を得た。この式に含まれる“力の係数”も体積弾性率から計算されたものと桁の範囲で一致した。

### 第3章 混晶のエネルギーギャップ

この章ではフラッシュ蒸着法によって製作した  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  薄膜の吸収係数を測定してエネルギーギャップを求め、その組成依存性について論ずる。

#### 3.1 薄膜の作製

##### 3.1.1 作製方法

第2章で得た混晶は多結晶であり、また、ブリッジマン法によって得られる密なインゴットには結晶の成長方向に組成変動があつて、ともに光学的な測定には適していない。そこで本研究では混晶の蒸着膜を作製しその透過率を測定しエネルギーギャップを決定することにした。

蒸着膜を作製するにはフラッシュ法を用いた。この方法は  $1400^\circ\text{C}$  程度に加熱したボート上へ原料粉末を少量ずつ供給して急激に蒸発させる方法で、原料組成と薄膜組成のずれを小さくでき、また薄膜中で厚さ方向に組成変動を生じることを防止できる。装置の概念図を図2-15に示す。vibratorは電磁石に商用周波数の交流を流して振動させ、高温のボート上へ原料を供給する役割をもつ。

基板には平面性のよい血球用デッキガラスを重クロム酸混液で洗浄して用いた。原料には2.1で作製した一様な混晶粉末を用いた。蒸着装置中で  $300^\circ\text{C}$  30分間基板をベークした後、基板温度を  $200^\circ\text{C}$  とし真空度  $1 \times 10^{-5}$  Torr のもとで蒸着した。ボートからの熱輻射によって基板温度が上がりすぎないように数回に分けてシャッターを開き、 $1\mu\text{m}$  程度の薄膜を得た。

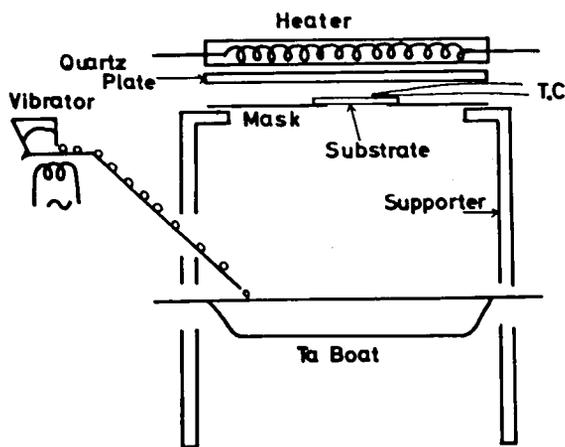


図2-15 フラッシュ蒸着装置

##### 3.1.2 薄膜の組成と膜厚

一般的に蒸着膜の組成は原料組成と異なる

ることが多いので、X線回折により組成を決定した。図2-16に混晶薄膜のX線回折パターンを示す。

I-VII化合物では粒子の飛来する方向に極軸が成長し易いといわれているが、図2-16もこの傾向があらわれていてZ.Bの(111)あるいはWの(002)に相当するピークのみが観測される。図2-16の高角度側のピークは(222)あるいは(004)に相当するものなので、これらの薄膜では極軸が基板に垂直に配向していると考えられる。ピークはシャープであるので膜内の組成変動は無視できる。これらのピークは低角度にあらわれるので、第2章の粉末の場合よりも、組成決定の精度は劣っており、又Z.BとWの結晶構造を識別することはできなかった。

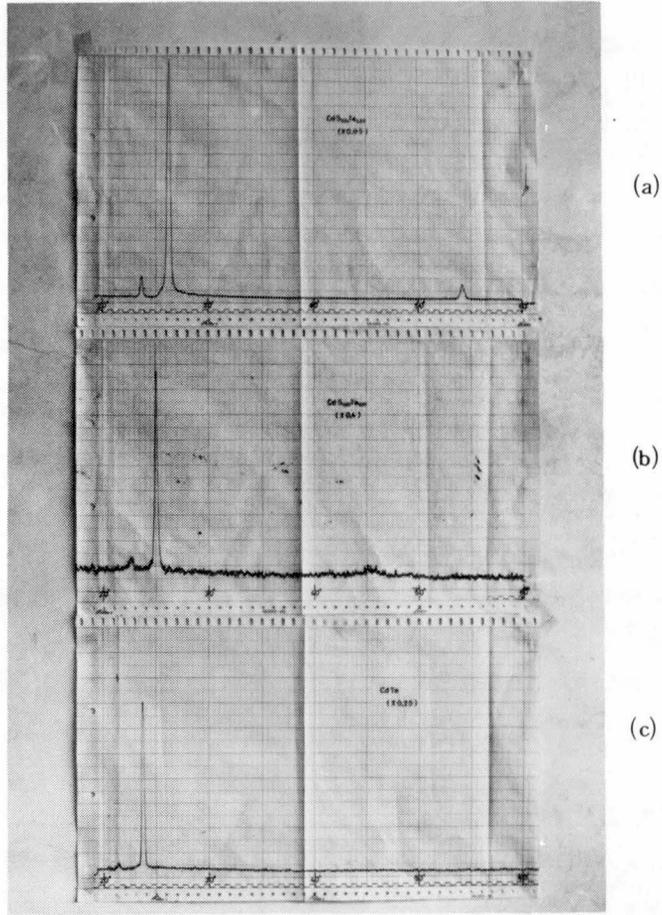


図 2-16 混晶薄膜のX線ディフラクトパターン  
 (a)  $x = 0.94$  (b)  $x = 0.50$  (c)  $x = 0$

図 2-17 に原料組成と薄膜の組成の関係を示す。薄膜の組成はわずかに CdTe 過剰側へずれていることがわかる。

膜厚は独立に3種類の方法で決定した。

- ① 重量法 : 蒸着時の基板の重量を精密に測定しておき, 蒸着後の増加分と図 2-5 の混晶の比重を用いて膜厚を計算する。
- ② 干渉顕微鏡法 : Na の D 線を用いて干渉じまのずれから薄膜を測定する。
- ③ 透過率曲線の干渉パターンを用いる方法 : 次

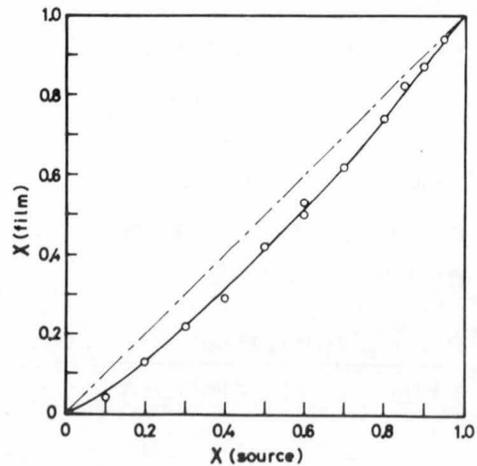


図 2-17 薄膜組成と原料組成

節で述べる。

その一例を表 2-5 に示すが、これらの測定値はよく一致しているといえる。

表 2-5 膜厚の決定法の比較

x	Weighing method	Microinterferometer	Interference in transmission measurement
0.00		1.68	1.63
0.53	1.05	1.03	1.08
0.74	1.00	1.15	1.25
1.00	0.75	0.83	0.81

### 3.2 エネルギーギャップの決定

島津製 MPS-50 L ダブル・ビーム分光光度計を用いて混晶薄膜の透過率と反射率を測定した。透過率曲線の一例を図 2-18 に示す。これから屈折率および吸収係数を求めてエネルギーギャップを決定した。

#### 3.2.1 屈折率, 吸収係数, エネルギーギャップの決定方法

ここではまず薄膜の光学的反射透過の一般式を示しついで具体的に屈折率  $n$ , 吸収係数  $\alpha$ , 膜厚  $d$ などを求める手順について述べることにする。

図 2-19 のような系を考え、空気、薄膜、ガラス基板の複素屈折率を各々  $n_2^*$ ,  $n_1^*$ ,  $n_0^*$  とする。ガラス基板は薄膜の約 1000 倍の厚さであるのでガラス基板と空気の界面の反射を無視するものとする。透過率  $T$  及び反射率  $R$  は

$$T = \frac{|t_2|^2 |t_1|^2 |t_0|^2 |A|^4}{1 + |r_2|^2 |r_1|^2 |A|^4 + 2 \operatorname{Re}(r_2 r_1 A^2)}$$

..... (2.11)

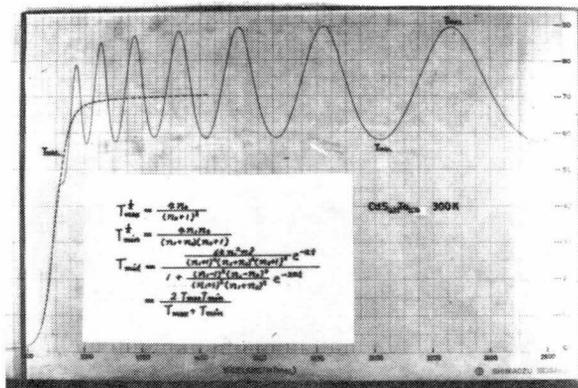


図 2-18 混晶薄膜の透過特性

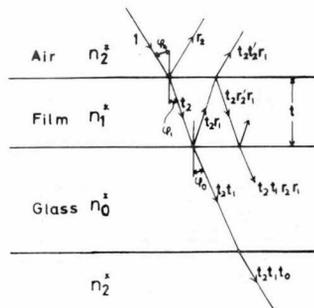


図 2-19 薄膜の透過と反射

$$R = \frac{|r_2|^2 + |r_1|^2 |A|^4 + 2 \operatorname{Re}(r_2 r_1 A^2)}{1 + |r_2|^2 |r_1|^2 |A|^4 + 2 \operatorname{Re}(r_2 r_1 A^2)} \quad \dots\dots\dots (2.12)$$

ここで

$$t_{2p} = \frac{2 n_2^* \cos \varphi_2}{n_1^* \cos \varphi_2 + n_2^* \cos \varphi_1} \quad \dots\dots\dots (2.13)$$

$$r_{2p} = \frac{n_1^* \cos \varphi_2 - n_2^* \cos \varphi_1}{n_1^* \cos \varphi_2 + n_2^* \cos \varphi_1} \quad \dots\dots\dots (2.14)$$

電界が入射面に平行な場合

$$t_{2s} = \frac{2 n_2^* \cos \varphi_2}{n_2^* \cos \varphi_2 + n_1^* \cos \varphi_1} \quad \dots\dots\dots (2.15)$$

$$r_{2s} = \frac{n_1^* \cos \varphi_2 - n_1^* \cos \varphi_1}{n_2^* \cos \varphi_2 + n_1^* \cos \varphi_1} \quad \dots\dots\dots (2.16)$$

電界が入射面に垂直な場合

$t, r$  は Fresnel 係数とよばれる。

本研究では、透過率の測定では  $\varphi_2 = 0^\circ$  , 反射率の測定では  $\varphi_2 = 12^\circ$  となっている。薄膜の屈折率  $n$  を 2.5 程度と見積ると反射測定の場合の  $\varphi_1 = 4.8^\circ$  となるので、 $\cos \varphi_1 \doteq \cos \varphi_2 \doteq 1$  とおくことができ、 $t_{2p} = t_{2s}$   $r_{2p} = r_{2s}$  となる。また

$$A = \exp [-i(2\pi/\lambda) n_1^* (t/\cos \varphi_1)] \quad \dots\dots\dots (2.17)$$

ガラスでの吸収を無視し、 $\cos \varphi_1 \doteq 1$  ,  $\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k_1$  を考慮すると

$$|A|^2 = \exp [-(4\pi/\lambda) k_1 t] = e^{-\alpha t} \quad \dots\dots\dots (2.18)$$

(2.11) (2.12) 式はかなり複雑であるので薄膜の吸収の小さい場合、大きい場合にわけて考える。

ただし、 $n_0^* = n_0$  ,  $n_2^* = 1$

(1) 吸収の小さい場合、(吸収端よりかなり長波長域)

$$\left. \begin{aligned} t_2 &= \frac{2}{n_1^* + 1} & r_2 &= \frac{n_1^* - 1}{n_1^* + 1} \\ t_1 &= \frac{2 n_1^*}{n_0 + n_1^*} & r_1 &= \frac{n_0 - n_1^*}{n_0 + n_1^*} \\ t_0 &= \frac{2 n_0}{1 + n_0} & r_0 &\doteq 0 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} & \text{で } n_1^* = n_1 - i k_1 \\ & \doteq n_1 \text{ とする} \end{aligned}$$

$$T = \frac{\left\{ \frac{8n_1 n_0}{(n_1+1)(n_1+n_0)(n_0+1)} \right\}^2 e^{-2\alpha t}}{1 + \left\{ \frac{(n_1-1)(n_1-n_0)}{(n_1+1)(n_1+n_0)} \right\}^2 e^{-2\alpha t} - 2 \frac{(n_1-1)(n_1-n_0)}{(n_1+1)(n_1+n_0)} e^{-\alpha t} \cos \left\{ \frac{4\pi}{\lambda} n_1 t \right\}}$$

..... (2.19)

$$R = \frac{\frac{(n_1-1)^2}{(n_1+1)^2} + \frac{(n_1-n_0)^2}{(n_1+n_0)^2} e^{-2\alpha t} - 2 \frac{(n_1-1)(n_1-n_0)}{(n_1+1)(n_1+n_0)} e^{-\alpha t} \cos \left\{ \frac{4\pi}{\lambda} n_1 t \right\}}{1 + \left\{ \frac{(n_1-1)(n_1-n_0)}{(n_1+1)(n_1+n_0)} \right\}^2 e^{-2\alpha t} - 2 \frac{(n_1-1)(n_1-n_0)}{(n_1+1)(n_1+n_0)} e^{-\alpha t} \cos \left\{ \frac{4\pi}{\lambda} n_1 t \right\}}$$

..... (2.20)

例えば

$$r_1 = \frac{(n_0 - n_1) + ik_1}{(n_0 + n_1) - ik_1} = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \left\{ \left(1 + \frac{ik_1}{n_0 - n_1}\right) \left(1 + \frac{ik_1}{n_0 + n_1}\right) \right\}$$

$$= \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \left\{ 1 - \frac{k_1^2}{(n_0 - n_1)(n_0 + n_1)} + i \frac{2n_0 k_1}{(n_0 + n_1)(n_0 - n_1)} \right\}$$

$$n_0 = 1.5, \quad n_1 = 2.5 \text{ とすると } \left\{ \quad \right\} = 1 + \frac{k_1^2}{4} + i \frac{(-3)k_1}{4}$$

$k_1 = 0.1$  とすると虚数部分は実数部分の  $\frac{1}{10}$  以下となる。

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k_1 \text{ より } \lambda = 800 \text{ nm を考えると } \alpha = 1.6 \times 10^4 / \text{cm} \text{ となり}$$

$t = 1 \mu$  では  $e^{-\alpha t} = 0.2$  一応最大透過率の 20% 近辺までこの式を用いることにする。

## (2) 吸収の大きい場合

$e^{-2\alpha t} \cong 0$  とし、かつ干渉項が無視できるとして

$$T = \frac{64}{(n_1+1)^2 + k_1^2} \cdot \frac{k_1^2}{(n_0+n_1)^2 + k_1^2} \cdot \frac{n_0^2}{(1+n_0)^2} e^{-\alpha t} \quad \text{..... (2.21)}$$

$$R = |r_2| = \frac{(n_1-1)^2 + k_1^2}{(n_1+1)^2 + k_1^2} \quad \text{..... (2.22)}$$

これらの式はまだ多くの未知数  $n_1, n_0, t, \alpha$  を含んでいて、このまま実験データに適用することはむづかしいので具体的には次の手順で計算を行なう。

①  $\alpha \doteq 0$  と考えられる長波長域で

$$T_{\min} = \frac{\left\{ \frac{8 n_1 n_0}{(n_1+1)(n_1+n_0)(n_0+1)} \right\}^2}{\left\{ 1 + \frac{(n_1-1)(n_1-n_0)}{(n_1+1)(n_1+n_0)} \right\}^2} = \left\{ \frac{4 n_1 n_0}{(n_1^2+n_0)(n_0+1)} \right\}^2 \dots\dots\dots (2.23)$$

$$T_{\max} = \left\{ \frac{4 n_0}{(n_0+1)^2} \right\}^2 \dots\dots\dots (2.24)$$

$T_{\max}$  はガラス基板の屈折率のみできまり、これから  $n_0$  が求められる。

$T_{\min}$  から  $n_0$  を用いて薄膜の屈折率  $n_1$  が求められる。

②  $n_1$  が一定と見なせる長波長域で干渉の山(あるいは谷)の波長を  $\lambda_m, \lambda_{m+1}$  とすると

$$d = \frac{1}{2 n_1} \left/ \left( \frac{1}{\lambda_m} - \frac{1}{\lambda_{m+1}} \right) \right. \dots\dots\dots (2.25)$$

となりこれから薄膜の膜厚が求められる。

③ 逆に吸収端近くでは、この  $d$  を用いて

$$d = \frac{1}{2} \left( \frac{n_1(\lambda_m)}{\lambda_m} - \frac{n_1(\lambda_{m+1})}{\lambda_{m+1}} \right) \dots\dots\dots (2.26)$$

から逐次的に  $n_1$  を求めることができる。

④  $\alpha$  を決定するにあたって、表面の平坦さその他による誤差を除くため (2.19) 式で干渉項 = 0 となる  $T_{\text{mid}}$  を考えると

$$T_{\text{mid}} = \frac{\left\{ \frac{8 n_1 n_0}{(n_1+1)(n_1+n_0)(n_0+1)} \right\}^2}{1 + \frac{(n_1-1)^2 (n_1-n_0)^2}{(n_1+1)^2 (n_1+n_0)^2} e^{-2\alpha t}} \dots\dots\dots (2.27)$$

各試料の  $n_1, t$  を用いて  $\cos \frac{4\pi}{\lambda} n_1 t = 0$  となる波長を求め、これを結んで  $T_{\text{mid}}$  を作り、各点で上で求めた  $n_1, n_0$  を代入することにより  $\alpha$  を求めることができる。

この方法では、ガラス基板の影響をも考慮したかなり厳密な方法で実験結果を解析することができる。

上述のようにして透過率、反射率の測定結果から膜厚  $d$ 、屈折率  $n_1$ 、吸収係数  $\alpha$  が求められる。

CdS や CdTe のような直接遷移型半導体ではエネルギー間隙と吸収係数の間によくしられた次の関係がある。

$$\alpha h\nu = \eta (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (2.28)$$

即ち、 $(\alpha h\nu)^2$  と  $h\nu$  のグラフの切片から  $E_g$  が決定できる。

### 3.2.2 測定結果

混晶の屈折率  $n_1$  の波長  $2\ \mu\text{m}$  での値の組成依存性を図 2-20 に示す。CdS が 2.29, CdTe が 2.72 と求まり一般に用いられている 2.30<sup>15)</sup>, 及び 2.84<sup>16)</sup> とよく一致している。中間組成ではデータのバラつきがやや大きいがほぼ  $x$  に比例して変化しているようである。

図 2-21 には  $x = 0, 0.22, 0.62, 1.0$  の試料について  $n_1$  の波長依存性を示してある。一方ガラス基板の屈折率  $n_0$  は 1.48 ~ 1.62 という値が求められた。これは妥当な値ではあるが、同一ロットの基板を用いているにしてはバラつきが大きくこのことが、図 2-20 のデータのバラつきとも対応して、屈折率の測定の誤差が多小大きいことを示唆しているものと思われるが、その原因は不明である。

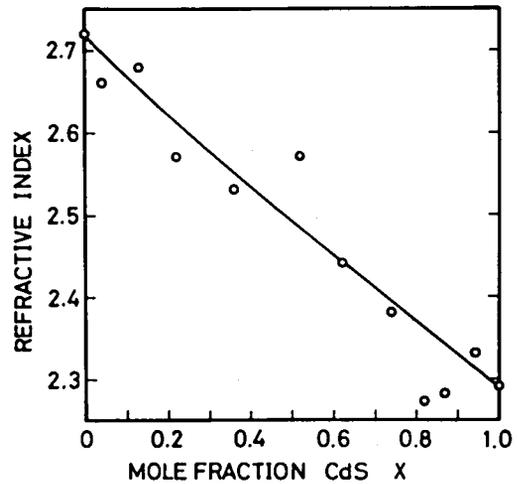


図 2-20 混晶の屈折率

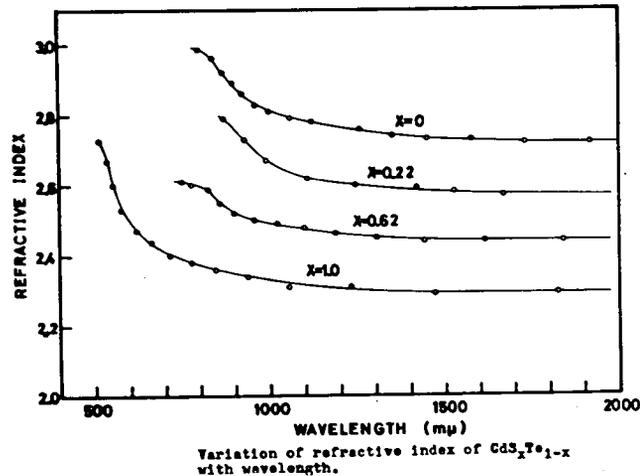


図 2-21 屈折率の波長依存性

次に 吸収係数  $\alpha$  を  $(h\nu\alpha)^2 - h\nu$  のグラフとして図 2-22 に示す。厚さ約  $1\ \mu$  程度の薄膜試料を用いているので、 $\alpha \sim 10^4\ 1/\text{cm}$  付近の大きい吸収係数が測定されている。図 2-22 は吸収係数の大きい領域で直線的に変化しており混晶も CdTe あるいは CdS と同様に直接遷移形のエネルギーバンド構造をもつことを示している。この直線部分の切片として求められるエネルギーギャップの値を組成比  $x$  の

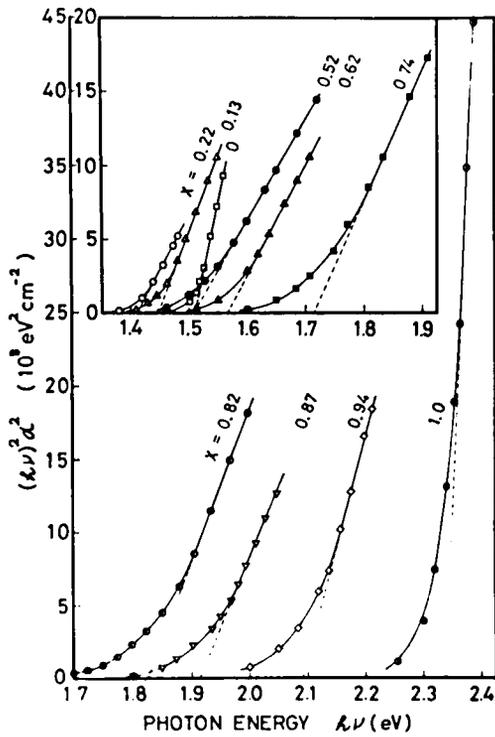
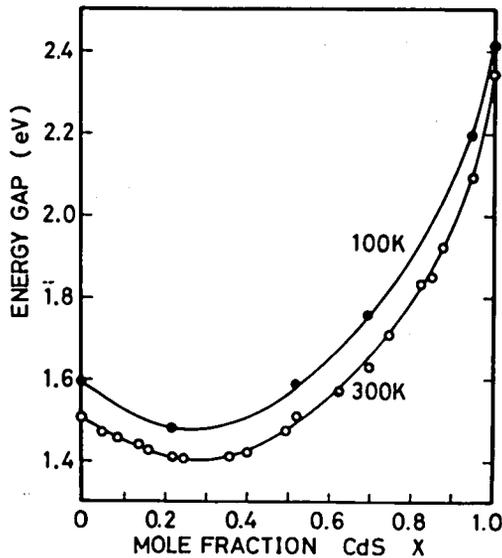
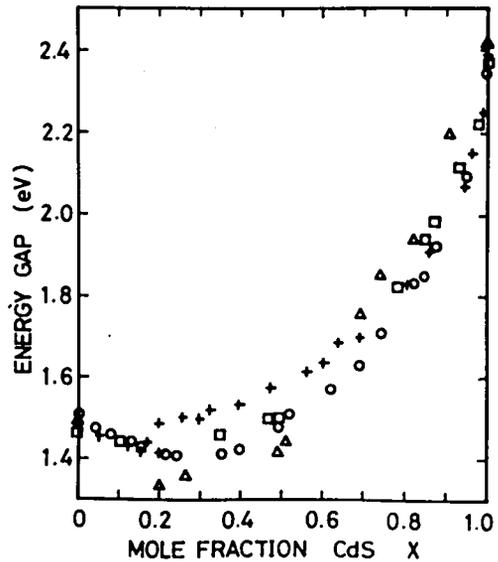


図 2-22 混晶の吸収係数



(a) 混晶のエネルギー間隙

関数として示したものが図 2-23 である。室温では、CdTe で 1.51 eV でこの値は一般に用いられるものとよく一致する。一方 CdS では 2.34 eV となり W 形 CdS に対して用いられている値 2.41 eV より小さくなっている。CdS には低温安定形の結晶構造として Z.B 形があり、そのエネルギーギャップは 2.36 eV とされており<sup>6)</sup> 本研究での薄膜の測定値はこれに近いわけである。Z.B 形 CdS は化学沈澱法によって製作した粉末や蒸着膜で見出されている。本研究で製作した CdS 薄膜を 800 °C で熱処理すると、エネルギーギャップが約 0.1 eV 程度大きくなることが確かめられたが、これを熱処理によって結晶系が W 型に変化したことによると考えれば我々の CdS 蒸着膜は Z.B 型であ



(b)  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  のエネルギー間隙の報告例

- + Tai et al. <sup>6)</sup>
- △ Hill et al. <sup>5)</sup>
- Bonnet et al. <sup>4)</sup>
- this work.

図 2-23

るか、あるいは Z.B 型をかなり含んでいるものと思われる。中間組成ではグラフは  $E_g(\text{CdTe})$  と  $E_g(\text{CdS})$  を結ぶ直線から大きくずれ  $x \sim 0.28$  に極小値をもっている。

### 3.3 考察

#### 3.3.1 エネルギーギャップの組成依存性

混晶のエネルギーギャップはしばしば組成比  $x$  の 2 次函数として

$$E_g(x) = cx^2 + bx + a \quad \dots\dots\dots (2.29)$$

と表わされる。

CdS-CdTe 混晶については Bonnet ら<sup>4)</sup>, Hill ら<sup>5)</sup>, 田井ら<sup>6)</sup> による報告がある。我々のデータとともにまとめて図 2-23 に示すが、いずれも似た傾向を示している。Bonnet らのデータは CdS と CdTe の同時蒸着による試料についてであるが、吸収係数を求めることまでは行っていないようである。Hill らはマイカ上に蒸着したもので、我々のデータより小さい極小値を報告している。田井らのデータは結晶構造の判明した混晶粉末の散乱反射の実験によって決定したもので Z.B から W 形へ構造が変化する  $x \sim 0.2$  の付近で  $E_g$  のグラフが不連続になっており、Z.B 形の  $E_g$  が W 形のそれより小さいことがわかる。我々のデータと田井らのそれとは、 $0 < x < 0.2$ ,  $0.7 < x < 1.0$  の領域でよい一致を示しているが、 $0.2 < x < 0.7$  では、我々のデータは  $0 < x < 0.2$  の Z.B 形混晶の  $E_g$  になめらかにつながり、一方、田井らの W 形混晶の  $E_g$  は我々の薄膜の  $E_g$  より大きくなっている。このことと上述の CdS での議論を考えあわせると我々の試料は、 $x$  の全組成域にわたって Z.B 形が優勢なのではないかと推定される。

(2.29) 式の  $c$  は bowing parameter とよばれこれが求められるならば端物質の既知の  $E_g$  を用いて

$$\begin{aligned} a &= E_g(0) \\ b &= E_g(1) - E_g(0) - c \end{aligned}$$

より  $E_g(x)$  が決定できることになる。 $c > E_g(1) - E_g(0)$  であれば  $b < 0$  となり  $E_g(x)$  は極小値をもつことになる。

この  $c$  を端物質の物性から求める方法が提案されている。Thompson ら<sup>17)</sup> によって

$$c = k \left( \frac{E_g + E'_g}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (2.30)$$

Ⅱ-V 化合物に対して  $k \approx 0.3$ , Dziuba ら<sup>18)</sup> は Ⅱ-Ⅵ 化合物に対して  $k = 2.25$  を提案し、一方

$$c = 200 \left( \frac{\Delta a}{a + a'} \right)^2 \quad \dots\dots\dots (2.31)$$

を提案している。

Vechten<sup>19~21)</sup> は dielectric 2 band model を用いて混晶の bowing parameter を計算する系統的な方法を与えているが、これについては項をあらためて述べることにする。

我々の実測値を 2 次曲線であらわすことは曲線の形から見て十分良い近似とはいえないようであるが、

最も誤差を小さくするように近似すると

$$E_g(x) = 1.83x^2 - 1.00x + 1.51 \quad \dots\dots\dots (2.32)$$

となる。最大の誤差は7%程度である。(2.30) (2.31)を計算すると

$$(2.30) \text{ から } c = 1.62$$

$$(2.31) \text{ から } c = 2.37$$

となり、ともに実験値 1.83 にかなり近い値を与える。

### 3.3.2 dielectric 2-band modelによる bowing parameter の計算

Vechten は彼らが開発した dielectric 2-band model を用いて混晶の bowing parameter を計算する系統的な方法を与え、いくつかの例についてかなりの一致を見ている。まずその方法を説明し、これを CdS-CdTe 系に適用してみることにする。

$E_g$  に関する量はすべて最近接原子間距離あるいは共有結合半径と原子価をパラメーターとして表わされる。基準として共有結合結晶 Si をとり上げている。まず半導体の  $E_g$  は次式であらわされる。

$$E_g = \{ E_{gh} - (D_{av} - 1) \Delta E \} \left( 1 + \frac{c^2}{E_{gh}^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (2.33)$$

ここで

$$E_{gh} = E_g(\text{Si}) \left( \frac{a}{a_{\text{Si}}} \right)^{-2.75} \quad : \text{等極性エネルギーギャップ} \quad \dots\dots\dots (2.34)$$

$$c = be^2 \left( \frac{Z_\alpha}{r_\alpha} - \frac{Z_\beta}{r_\beta} \right) e^{-ksR} \quad : \text{異極性エネルギーギャップ} \quad \dots\dots\dots (2.35)$$

$$b = 1.5$$

$r_\alpha$  : 共有結合半径

$$= \frac{1}{2} d_{\alpha\gamma} \cdot ( a_{\alpha\beta} / a_{\alpha\beta}' ) \quad \dots\dots\dots (2.36)$$

- $d_{\alpha\gamma}$  は元素  $\alpha$  と同列の 4 族元素の最近接結合距離
- $a_{\alpha\beta}$  は化合物  $\alpha\beta$  の格子定数
- $a_{\alpha\beta}'$  は元素  $\alpha, \beta$  の同列の 4 族元素の格子定数の幾何平均

$Z_\alpha, Z_\beta$  : 原子価

$ks$  : トーマス・フェルミしゃへい波数

$$= \sqrt{\frac{4kf}{\pi a_0}} \quad \dots\dots\dots (2.37)$$

$$= 4.862 \times 10^4 \frac{1}{\sqrt{a}}$$

R : 最近接距離の  $\frac{1}{2}$

$D_{av}$  : プラズマ周波数に関係した量

$$\Delta E = \Delta E_0 \cdot \left( \frac{a}{a_{Si}} \right)^{-5.07} \quad \dots\dots\dots (2.38)$$

室温では  $E_g(Si) = 3.4 \text{ eV}$  (直接遷移) (  $4.10 \text{ eV}$  : 低温で )

$\Delta E_0$  :  $11.4 \text{ eV}$  (  $12.80 \text{ eV}$  : " )

混晶では、まず格子定数が混晶のそれと等しくなるような仮想的元素を考え、これを用いて仮想結晶を構成するとその  $E_g$  は (2.33) を用いて計算できる。しかし実際の混晶では電子は乱雑に分布している2種の元素の非周期的ポテンシャルの効果を受ける。この場合の bowing parameter を intrinsic パラメーターと extrinsic パラメーターに分離する。

$$C = C_i + C_e \quad \dots\dots\dots (2.39)$$

$$C_i = 4 \left\{ \frac{E(0) + E(1)}{2} - E_{\text{virtual}}(0.5) \right\} \quad \dots\dots\dots (2.40)$$

$E_{\text{virtual}}(0.5)$  は  $x = 0.5$  の上述の仮想結晶の  $E_g$  で (3.23) から計算される

$$C_e = C_{FG}^2 / A \quad \dots\dots\dots (2.41)$$

$$C_{FG} = be^2 Z \left| \frac{1}{r_B} - \frac{1}{r_C} \right| e^{-ksR} \quad \dots\dots\dots (2.42)$$

$r_B, r_C$  : B, C 原子の共有結合半径 (2.36) から求められる。

R :  $x = 0.5$  の混晶の最短結合距離の  $\frac{1}{2}$

A  $\doteq$  0.98 Vechten の fitting による定数

ただし、これらの式は CGS unit で与えられている 定数は Vechten によって与えられているが、低温でのデータを用いているので、これを室温に変換する必要があるが、 $\Delta E_0$  を決定する要因が不明なので、この値のみ室温での CdTe の  $E_g$  を説明できるように fitting  $11.4 \text{ eV}$  としてある。

CdTe と CdS の格子定数を用いて上式を計算した。CdS の  $E_g$  も上述の  $\Delta E_0$  を用いてかなりよい一致を示している。用いた数値と計算結果を表 2-6 に示す。この結果  $C_i = 0.22$ ,  $C_e = 2.16$  となり、bowing パラメーター  $C = 2.38$  となる。この数値は Dziuba らの (2.31) 式を用いたものと殆んど同じ値である。格子定数を重要と考えている点で Vechten と Dziuba の考え方は似ているが、数値の一致は偶然によるものであろう。Vechten らの方法はかなり多くの半導体についてその  $E_g$  の傾向をうまく説明でき、又、いくつかの混晶系についても実験とかなりよく一致する bowing パラメーターを計算しているが、式が複雑で、式にあらわれる定数が多いだけに細かく見ると、例えば共有結合半径にどのような値を用いるかによって、計算結果の絶対値がかなり変化するきらいがある。CdS-CdTe 系については田井ら<sup>6)</sup>によって同じ Vechten のモデルによる計算が行われているが CdS と CdTe の  $E_g$  として多少異なる値を用

表 2-6 Vechtenのモデルの計算に用いられたパラメーター

	CdTe	CdS	virtual crystal (x = 0.5)	
a	6.481	5.820	6.151	Å
$k_s$	1.910	2.015	1.960	$\times 10^8/\text{cm}$
$r_\alpha$	1.403 (Cd)	1.376 (Cd)	1.426 (Cd)	Å
	1.403 (Te)	1.154 (S)	1.243	Å
R	1.403	1.265	1.335	Å
$D_{av}$	1.303	1.230	1.271	
$\Delta E_o$	4.70	8.11	6.15	eV
$E_{gh}$	2.10	2.83	2.43	eV
C	4.22	6.33	5.41	eV
$E_g$	1.51	2.36	1.88	eV
$C_{FG}$			1.458	eV

いていることもあって異なる bowing parameter (2.1) が算出されている。Vechtenの方法で計算した仮想結晶の  $E_g$  の変化および  $E_g(x)$  を図 2-24 に示す。ここには Thompson-Dziubaの方法((2.30)式)による結果と実験結果も示してある。Dziubaの(2.31)式の結果は上述のように Vechtenのモデルと同一の結果になっている。

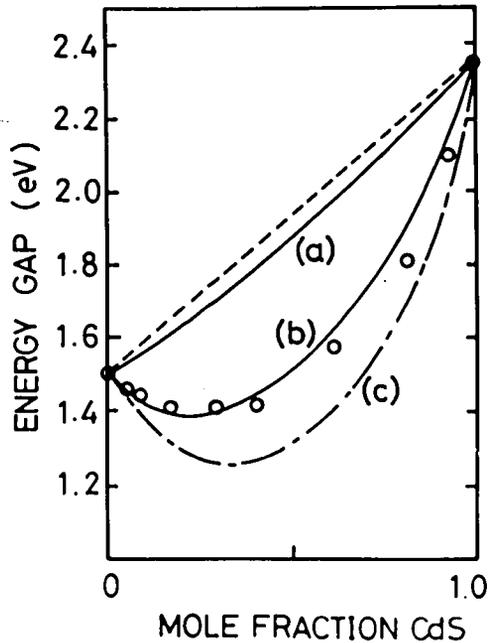


図 2-24 エネルギー間隙の計算結果  
 (a) 仮想結晶モデル  
 (b) Thompson-Dziubaの式  
 (c) Dziubaの式及び Vechtenのモデル

### 3.3.3 吸収端近傍の状態密度について

図2-22の吸収係数に関するグラフではCdSとCdTeでは直線の勾配が大きく混晶ではそれがゆるやかである。直接遷移形の物質ではこの勾配はエネルギーバンドの状態密度即ち換算質量に關係しており遷移に關係するバンドの状態密度が小さければ勾配はゆるやかになる。すなわち混晶ではCdSやCdTeに比べて吸収端近傍での状態密度が小さいことが図2-22から読みとれる。

(2.28)式を正確に書くと<sup>22)</sup>

$$h\nu\alpha = \frac{2e^2(2m_r)^{\frac{3}{2}}}{n \cdot c_0 \cdot m^2} (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \frac{3m^2}{2m_c \hbar^2} \frac{E_g(E_g + \Delta)}{3(E_g + \frac{2}{3}\Delta)} \frac{m - m_c}{m} \dots\dots\dots (2.43)$$

- n : 屈折率
- c<sub>0</sub> : 光速
- m<sub>r</sub> : 換算質量
- m<sub>c</sub> : 伝導帯の有効質量
- Δ : スピン-軌道相互作用による価電子帯のスプリット

これから (hν $\alpha$ )<sup>2</sup> - hνのグラフの勾配は

$$\eta = \left\{ \frac{e^2}{\hbar^2 c_0 m} \frac{m - m_c}{m_c} \frac{E_g}{n} \frac{E_g + \Delta}{E_g + \frac{2}{3}\Delta} \right\}^2 (2m_r)^3 \dots\dots\dots (2.44)$$

ΔはCdTeで~0.8, CdSで~0.7 eVとされているので  $\frac{E_g + \Delta}{E_g + \frac{2}{3}\Delta} \sim 1$ とおく。

また非周期的ポテンシャルがカルコゲン副格子にあるので、その効果が価電子帯にあらわれるものと考え、伝導帯の有効質量は混晶でもあまり変化しないとして、いくつかのII-VI化合物の例を参照してm<sub>c</sub> ~ 0.1mとおく。このような近似を用いると(2.44)から

$$m_r/m = \left\{ \frac{1}{648m} \left( \frac{\hbar^2 c_0}{e^2} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{3}} \left\{ \left( \frac{n}{E_g} \right)^2 \eta \right\}^{\frac{1}{3}} \dots\dots\dots (2.45)$$

図2-22のグラフから求められるη, E<sub>g</sub>と図2-20に示すn<sub>1</sub>とからm<sub>r</sub>を求めた結果を図2-25に示す。このグラフは混晶に於て換算質量が小さくなることを示している。ただし、この図でCdTeとCdSに対するm<sub>r</sub>の値が0.1mより大きくなっているが、これはm<sub>r</sub> ~ 0.1m, E<sub>g</sub> + Δ ~ E<sub>g</sub> +  $\frac{2}{3}\Delta$ と近似したことの効果と考えられるもので、全体の傾向を考えるには重大な問題ではない。

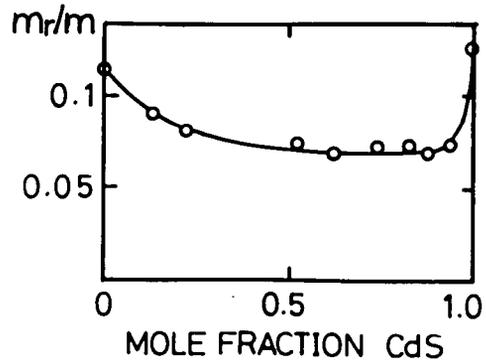


図2-25 吸収係数から求めた換算質量

不規則性の導入によってエネルギーバンドがど

のように変化するかについて Parmenter<sup>23~25)</sup>によって理論計算が行われている。それによると不規則合金のバンド計算に於て1次の摂動では、平均のポテンシャルのみを扱うので仮想結晶のバンドが得られるが、2次の摂動計算を行なうとこの仮想結晶のバンドの底から禁制帯中へ tail 状のバンドが伸びてくる。乱雑な摂動ポテンシャルが大きくなるほどこの tail はシャープにかつ深く禁制帯中へ侵入する。この Parmenter の結論は  $E_g$  の大きさという観点から見れば、非周期的ポテンシャルの存在によって仮想結晶の  $E_g$  より小さな  $E_g$  が得られるとする Vechten の結果とよく対応している。Vechten はこの非周期的ポテンシャルを原子価と共有結合半径を用いて見積り、 $E_g$  を算出していると考えられるが彼のモデルでは状態密度についての情報は得られない。Parmenter の計算結果による tail 状のバンドは有効質量の小さい状態密度の小さいものであり、CdS-CdTe 混晶で、吸収係数の勾配から求められる有効質量が端物質より小さいという結論とよく符号している。S と Te が周期律表上で隣りあっていないため、カルコゲン副格子上の非周期的ポテンシャルが大きくこのことが  $E_g$  の組成依存性のグラフの下に凸の傾向を強くするとともに吸収端近傍での状態密度を小さくしているわけである。

### 3.4 まとめ

この章ではフラッシュ法を用いて製作した混晶薄膜の吸収係数を測定し、混晶のエネルギー間隙を決定した。得られた結果をまとめると

1. 混晶薄膜は Z.B の (111) あるいは W の (001) 方向に配向しており、その組成は、原料粉末に比べて少し CdTe 過剰となる。

結晶構造は CdS のエネルギーギャップの測定結果や田井らの報告と照らしあわせると、殆んど全組成域に於て Z.B あるいは Z.B が優勢であろうと推定される。

2. 屈折率は CdTe から CdS へほぼ直線的に減少する。
3. エネルギー間隙は  $x = 0.28$  に極小値 1.41 eV をもつ下に凸の曲線となり、 $E_g(x) = 1.83x^2 - 1.00x + 1.51$  と 2 次曲線で近似できる。

2 次曲線の  $x^2$  の係数 (bowing parameter) を Thompson あるいは Dziubara の実験式を用いて計算し、また Vechten の dielectric 2-band model に基づく計算式を用いて計算した。各々から 1.62, 2.38, 2.37 という値が求まり、実験値 1.83 とかなりよい一致が得られた。

4. 吸収係数のグラフからバンドの換算質量を算出し、これが混晶では小さな値を示すことを見出した。このことは Parmenter による摂動計算の結論-非周期的ポテンシャルによって禁制帯中に tail を生じる-とよく符号している。

## 第4章 2相混合焼結層の作製と光導電効果

### 4.1 はじめに

本章では CdS-CdTe 系の特色を生かした応用について述べる。成分の一方である CdS は可視域光導電素子として実用化されている材料である。光導電セルは殆んどが Bube ら<sup>26,27)</sup> によって発明された多結晶焼結膜を利用している。粉末を原料として焼結膜を製作するこの光導電セルへの応用は、単結晶の製作を行っていない CdS-CdTe 混晶に関する本研究にとって魅力的な分野であり、この方向の研究をすすめることにした。

CdS-CdTe 系焼結膜では CdS 焼結膜では得られない新しい構造を製作することができる。焼結の行なわれる 600°C 付近では CdS-CdTe 系は大きな溶解度ギャップをもっているので、この温度領域で適当な組成の原料を用いて焼結膜を製作するならば 2 種の混晶（これらは溶解度ギャップの境界の組成をもつ）が混在するような構造をもつ焼結膜が得られるはずである。このような不均一な構造では、各々の相の示す光導電効果の他に微小なヘテロ接合の存在を介してあらわれる新しい現象を期待することができる。

以下、焼結膜の製作法、焼結膜の構造、光導電効果とその機構などについて述べる。

### 4.2 焼結膜の作製

#### 4.2.1 焼結法の原理

焼結法による CdS 膜の製作法は Bube らによって発明されたものである。この方法では、①原料として化学沈澱法によって製作される粉末を用いることができること、②アルミナ基板と CdS 膜の密着性がよいこと、③CdCl<sub>2</sub> 水溶液に CdS 粉末をけん濁して用いるのでこのけん濁液に不純物の塩化物などを添加することにより不純物添加量を容易に制御でき、この結果電気的性質を制御し易いこと、光導電セルの製作に利用すれば、④膜状であるので暗電流が小さく光導電感度を大きくとれること、⑤素子形状を自由に設計できるので目的に応じた素子製作が可能である、などの多くの利点がある。この方法の発明によって CdS セルが実用化されたといってよい。ただし、多結晶であるので粒界が多数存在しこれが再現性や安定性に悪影響を与える難点がある。Kulakov ら<sup>28)</sup> によって決定された CdS-CdCl<sub>2</sub> 擬 2 元状態図を図 2-26 に示す。この図を考慮しつつ焼結の原理を述べてお

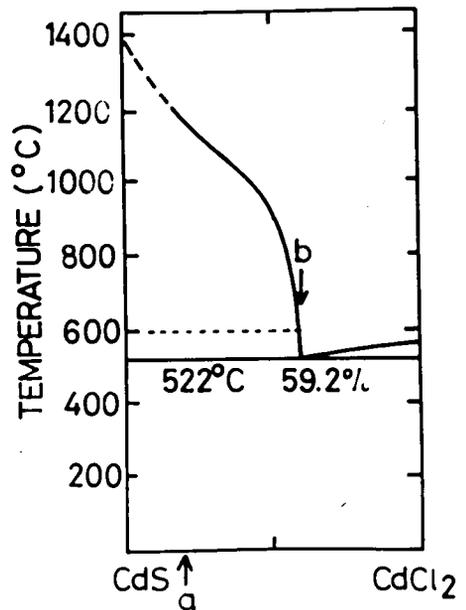


図 2-26 CdS-CdCl<sub>2</sub> 状態図

くことにする。アルミナ基板上にけん濁液をスプレーして乾燥すると基板上には CdS 粉末と CdCl<sub>2</sub> が適当なモル比 a で混合された層ができる。これをアルゴンあるいは N<sub>2</sub> 雰囲気中で 600°C 程度まで昇温すると、CdCl<sub>2</sub> が融解し、そこに CdS が溶解してゆく。液相の組成はこの温度で定まる b になる。しかし、この温度では CdCl<sub>2</sub> は蒸気圧が高く白煙状となって蒸発してゆく、0.1 μm 以下の粒径であった CdS 粉末はこの液相を介して再結晶し、数 μm の粒径に成長する。余剰の CdCl<sub>2</sub> が蒸発し終わると焼結が終了するが、その後も固相の状態でも多少粒の成長が見られる。図 2-26 で 600°C 程度で CdS - CdCl<sub>2</sub> 系全体を液相にするには CdCl<sub>2</sub> は CdS の数倍のモル比が必要である。焼結の際には CdCl<sub>2</sub> は CdS の 0.2 モル比程度が使用されているので、系全体が液相になるとは考えられないので、微粉末が次々に液相へ溶解する一方で、少数の核のまわりに再結晶化が起こり同時に蒸発によって系から CdCl<sub>2</sub> が失われて行くという過程を経て焼結されているようである。一般的に CdCl<sub>2</sub> のモル比が多いほど再結晶した粒径が大きいが、このことは焼結時の液相の量が多い程、少数の核のまわりに徐々に再結晶化が起るためと考えてよい。添加される不純物はこの粒径の成長を促進したり阻害したりする効果をもつ。例えば Cu は粒径の成長を阻害する<sup>29)</sup>といわれている。

#### 4.2.2 原料

第 2 章の場合と同様に、三菱金属製の CdS 粉末 (5N) と、高純度 Cd と Te (共に 6N) から合成した CdTe インゴットを乳鉢で十分に粉砕した CdTe 粉末を原料に用いている。あらかじめ、固相反応によって CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> という混晶としたものを原料に用いても、CdS と CdTe を混晶と同じ組成比になるように混合したものを原料に用いても同じ結果が得られたので以下殆んどの場合、この CdS と CdTe の混合物を用いている。

融剤 CdCl<sub>2</sub> 及び添加不純物 CuCl<sub>2</sub> は試薬 1 級の等級のものを用いた。通常 CdS 粉末 1g を、CdCl<sub>2</sub> 水溶液 4.5 cc 程度にけん濁させるとスプレーし易いので CdS と CdCl<sub>2</sub> のモル比を考慮して適当な濃度の水溶液を準備した。例えば、CdS あるいは CdTe + CdS に対し、CdCl<sub>2</sub> 0.2 モルの場合は 0.3 mol/l の水溶液を、CdCl<sub>2</sub> のモル比をもっと大きくあるいは小さくする時は、それに応じて濃度の異なる水溶液を製作した。CuCl<sub>2</sub> については 0.01 mol/l の水溶液を製作し、Cu 添加量が 0.05 at% 程度となるようにけん濁液に添加した。代表的なけん濁液の組成を表 2-7 に示しておく。

アルミナ基板、あるいは石英ガラス基板は 10 × 8 mm<sup>2</sup> 厚さ 0.5 mm 程度の大きさのもので、王水で 1 時間程度、その後、無イオン水で充分洗浄し、アセトンあるいはメチルアルコールで水を置換し、乾燥させた。

表 2-7 けん濁液の組成

X <sub>m</sub>	CdCl <sub>2</sub> /CdS	CdS	CdTe	CdCl <sub>2</sub> aq. sol.	CuCl <sub>2</sub> aq. sol.
0.55	0.2	1.10gr	1.50gr	9ml (0.3mole/l)	0.7ml (0.01mole/l)
0.55	0.8	"	"	9ml (1.2mole/l)	0.7ml ( " )

#### 4.2.3 焼結および電極づけ

CdS と CdTe の混合粉末のけん濁液を基板にスプレーするには、模型工作用の液化ガスを利用した簡便なものを利用した。焼結用電気炉とガス系のブロック図を図2-27に示す。石英炉心管中には Ar を流す。一端に O-リング運動シールがあり、石英製サセプタを 630°C 程度に保たれた炉の高温部へ出し入れできる。試料のそてんは Ar ガスの上流側にすりあわせて設けてこれを通じて行なっている。炉心管内の空気を Ar で置換するために、管内を一度真空にして後 Ar ガスを流すようになっている。温度コントローラーは大倉製 EC-53 P で ±2° 程度の制御が可能である。

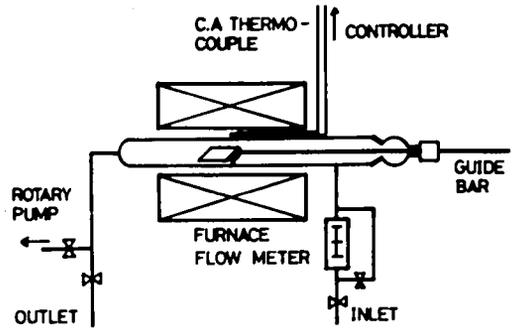


図2-27 焼結装置

光導電諸特性の測定のために In くし形電極

を真空蒸着する。この際試料を 200°C 程度に

昇温しておき、蒸着と合金処理を同時に行なうと、接触抵抗の点からも、特性の安定性の点からも良い結果が得られる。Ag ペーストで手ばやくリード線をつりつけた後、全面にポリスチロールあるいはシリコン・ワニス塗布する。この保護被膜によれば、素子を空气中に放置しても 1 ヶ月以上暗電流が増加しないことが確かめられた。

焼結膜の製作パラメーターとして以下のものをあげることができる。

- ① 原料粉末 CdS と CdTe の混合比
- ② (CdS + CdTe) に対する CdCl<sub>2</sub> のモル比
- ③ (CdS + CdTe) に対する不純物 CdCl<sub>2</sub> の添加量
- ④ スプレーした基板の乾燥方法
- ⑤ 焼結温度, 昇温速度
- ⑥ 焼結時間
- ⑦ Ar ガスの流量

この内、①は焼結膜の組成・構造に影響するもので、混合比を  $X_m$  とし

$$X_m = \frac{\text{CdS}}{\text{CdS} + \text{CdTe}} \quad (\text{混晶の } \text{CdS}_x\text{Te}_{1-x} \text{ の } x \text{ と同様の意味をもち、状態図の横軸である})$$

と定義する。  $X_m = 0.3, 0.55, 0.75$  及び  $0.13, 0.96$  について実験した。前の 3 種は 600°C 付近での溶解度ギャップ内に相当する組成で、後の 2 種はその境界の組成である。また参考のために  $X_m = 0, 1$ , すなわち、CdTe と CdS 単独の焼結膜も製作した。

②は再結晶化の過程に関係するもので、粒径その他に影響する。この実験では CdS に対する CdCl<sub>2</sub> のモル比を 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 と変化させたが多くの実験は 0.8 で行なっている。モル比が 0.1 未満では焼結は充分には進行しない。

③については0.05 a%あるいは0とした。

④については常温での自然乾燥と自熱電球下での乾燥とを試みたが、これは乾燥後の基板上の CdS と CdCl<sub>2</sub> の分布に影響しているものと考えられる。

⑤の焼結温度は 630°C に固定して実験した。これ以下の温度では本実験で用いた装置では焼結が不充分となる。昇温の速度即ち試料を炉の高温部へそう入する速度は中心部まで3~5分程度とするとよい。あまり急速であると、後にのべる光導電特性が良好でなくなってくる。

⑥の焼結時間は高温部に放置しておく時間で通常5~10分程度とした。

⑦の Ar ガスの流量は 100 cc/min 程度とした。石英炉心管の内径が 28 mm であるので流速は 16 cm/min 程度のゆっくりしたものである。

### 4.3 焼結膜の構造

#### 4.3.1 X線回折

図2-28に混合比 0.3, 0.55, 0.75 の焼結膜のX線回折パターンを示す。この異なる混合比をもつ試料の回折ピークの位置はすべて一致しており、Z,B型の CdS<sub>0.13</sub>Te<sub>0.87</sub> と W型の CdS<sub>0.96</sub>Te<sub>0.04</sub> の2種の混晶の回折ピークが重畳してあらわれているとしてすべて説明できる。CdCl<sub>2</sub>のモル比乾燥方法、焼結時間などを変化させても、回折ピークのあらわれる位置は殆んど変化しない。混合比が大きくなると、W型混晶 CdS<sub>0.96</sub>Te<sub>0.04</sub> の回折強度が相対的に強くなり焼結膜中で CdS<sub>0.96</sub>Te<sub>0.04</sub> が CdS<sub>0.13</sub>Te<sub>0.87</sub> に比べて相対的に増加することがわかるが、これは2相領域での“この法則”によって説明

される。X<sub>m</sub> = 0.13 及び 0.96 の焼結膜は各々 Z,B型 CdS<sub>0.13</sub>Te<sub>0.87</sub>, W型 CdS<sub>0.96</sub>Te<sub>0.04</sub> の混晶のみのX線回折パターンを示した。但し、試料によっては極く小さな他の型の混晶の回折ピークのあらわれるものもあるが、これはスプレー時の CdS と CdTe の局所的不均一によるものと考えられる。

いずれの混合比の試料でも単体の CdS あるいは CdTe の回折ピークは全くあらわれない。融剤 CdCl<sub>2</sub> の存在によって混晶への変化が 10 分程度の時間で終了することがわかる。

上述の結果すなわち、焼結膜内の2種の混晶の混在、その各々の組成、X<sub>m</sub> の変化に対する各混晶の存在量の変化などは第2章で決定した CdS-CdTe 擬2元状態図とよく符号しており、これはまた当初の期待通りでもある。以下ではこれらを2相混合焼結膜とよぶことにする。

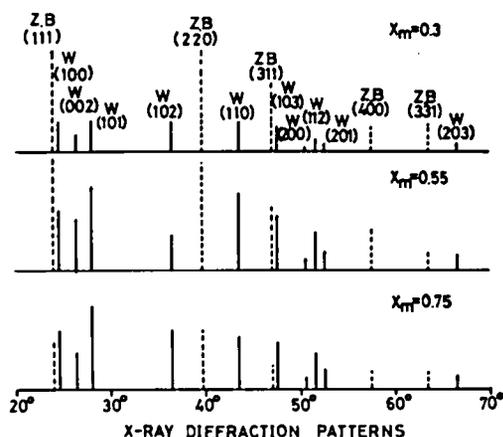


図2-28 焼結膜のX線ディフラクトパターン

#### 4.3.2 散乱反射法によるエネルギー・ギャップの測定

粉末の集合体を用いてエネルギー・ギャップを測定する方法<sup>30~32)</sup>が提案されている。この方法は、エネルギー・ギャップより長波長の光に対して粉末の粒内での吸収が小さくなり、粒内での内部反射の効果によって粉末からの反射強度が強くなることを利用している。焼結膜は数 $\mu$ の粒径をもつ粒子の密な集合体と考えられるので、この方法を用いて焼結膜のエネルギー・ギャップを測定した。測定装置は島津製2-ビーム分光光度計MPS-50に図2-29に示すアタッチメントをとりつけたものである。試料表面に斜めに光を入射させ、鏡面反射した光はトラップにとられ、散乱反射した光を検出している。

測定結果を図2-30に示す。(1)がCdSとCdTeの混合粉末、(2)が2相混合焼結膜についての結果

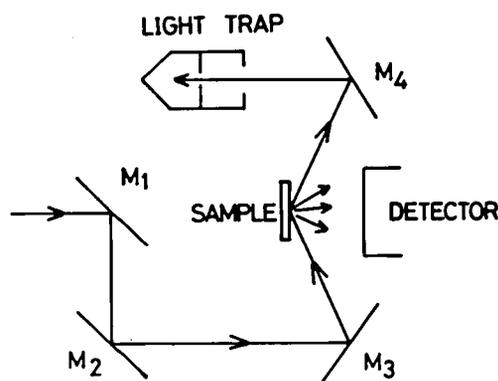


図2-29 散乱反射の測定系

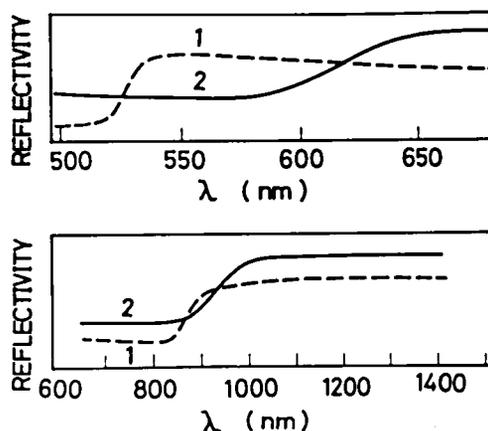


図2-30 散乱反射スペクトル  
1. CdSとCdTeの混合粉末  
2. 2相混合焼結膜

である。共に反射率に2つの立ち上がりが存在しており、(1)では2.4及び1.5 eVという2つのエネルギー・ギャップの値が、(2)から2.1及び1.4 eVという値が求められる。前者の組はCdS、CdTeのそれとよく一致する。後者は膜を構成する2種の混晶の $E_g$ を示すものと考えられる。X線回折で決定された2種の組成の混晶の $E_g$ を図2-23から求めると2.12 eV ( $\text{CdS}_{0.96}\text{Te}_{0.04}$ )及び1.43 eV ( $\text{CdS}_{0.13}\text{Te}_{0.87}$ )となり、散乱反射の実験結果は、これとよい一致を示している。

#### 4.3.3 表面観察による試料の分類

焼結膜を光学顕微鏡で観察すると、赤色小粒径( $\sim 2 \mu\text{m}$ )の領域と灰黒色大粒径( $\sim 10 \mu\text{m}$ )の領域を識別できる。また図2-31にX線マイクロアナリシス(EPMA)による2次元分析の結果を同一部分のSEM像とともに示してあるが、これから、小粒径の部分にSが多く、大粒径の部分にTeが多いことが明らかである。これまでの結果即ち、X線回折、散乱反射、粒の色、EPMAなどを総合すると、2相混合焼結膜は、 $\text{CdS}_{0.96}\text{Te}_{0.04}$  ( $E_g = 2.1 \text{ eV}$ , 赤色小粒径)と $\text{CdS}_{0.13}\text{Te}_{0.87}$  ( $E_g = 1.4 \text{ eV}$ , 灰黒色大粒径)から構成されていることになる。以下各々の相を0.96相、0.13相とよぶことにする。

2つの相の膜内での分布状態は製作条件によってかなり変化し、それによって次節で述べる光導電スペクトルが異なってくる。光学顕微鏡による観察で2つの相の分布状態を分類し、それを製作条件と関連づけると次のようになる。

A. 0.96相と0.13相が各々十数〜数十 $\mu$ の領域を占め、かなり均一に混在している。—スプレー後乾燥し、3〜5分でゆっくり昇温して焼結した場合

B. 0.96相の粒径が小さく( $<0.5\mu$ )広い面積を占め、0.13相は基板付近から太く柱状に成長している。—スプレー後加熱乾燥し、急速に昇温し焼結した場合

C. 表面に円弧状のひびわれが多数あり、表面は殆んどすべて0.13相であるが、ひびわれの底に赤色の0.96相があり2つの相が上下に重なっている。—スプレー後自然乾燥した場合

CではX線回折では2相が検出されるが、散乱反射の実験では0.13相の $E_g(1.4\text{eV})$ での反射率の立ち上がりのみがあらわれる。このことは表面に0.13相、基板付近に0.96相が存在していることとよく符号している。

図2-32にこれらの相の分布を模式的に示しておく。

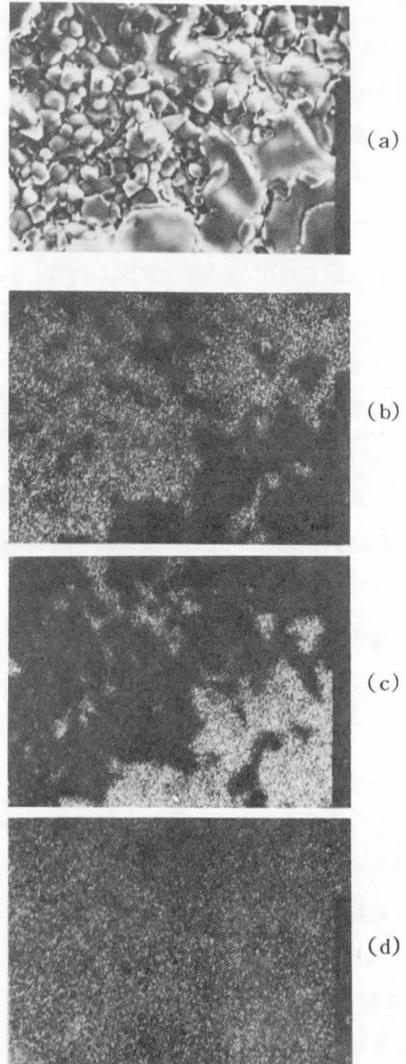


図2-31 焼結膜の2次電子像及び特性X線像 倍率1500倍  
 (a) 2次電子像  
 (b) S-K $\alpha$ 像  
 (c) Te-L $\alpha$ 像  
 (d) Cd-L $\alpha$ 像

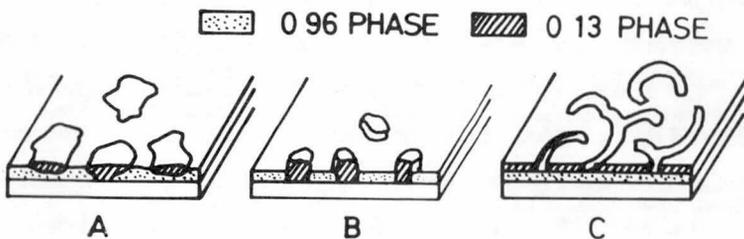


図2-32 0.96相と0.13相の分布

#### 4.3.4 考 察

2相混合焼結膜中の2つの相の析出過程について考察し、上述のA, B, Cのような分布状態となることの説明を試みる。

再結晶化の過程を考えるには、各混晶と  $\text{CdCl}_2$  との状態図が必要であるがそれらは得られないので、 $\text{CdS}-\text{CdCl}_2$ 、 $\text{CdTe}-\text{CdCl}_2$  の状態図を代用して考察をすすめる。 $\text{CdS}$ 、 $\text{CdTe}$  の融点、 $\text{CdS}_{0.96}\text{Te}_{0.04}$ 、 $\text{CdS}_{0.13}\text{Te}_{0.87}$  の固相線の温度は各々  $1475^\circ$ 、 $1090^\circ$ 、 $1350^\circ$ 、 $1074^\circ$  であるので、この代用で定性的な議論は可能であると思われる。図2-33に  $\text{CdS}-\text{CdCl}_2$ 、 $\text{CdTe}-\text{CdCl}_2$  の状態図を示す。最も多く実験した  $X_m = 0.55$  の試料では2相がほぼ等モルずつ生じているので  $\text{CdCl}_2$  のモル比0.8の場合、各々の混晶と  $\text{CdCl}_2$  の二元系でのモル分率は0.62となる。630°Cに於て、このモル分率では  $\text{CdTe}-\text{CdCl}_2$  系、 $\text{CdS}-\text{CdCl}_2$  系は殆んど全体が液相に近い状態となる。この場合、粒径の小さい  $\text{CdS}$  が早く  $\text{CdCl}_2$  中へ溶解し融点の高い  $\text{CdS}_{0.96}\text{Te}_{0.04}$  が急速に再結晶化して小粒径となり、その後徐々に溶解した  $\text{CdTe}$  の多い液相から  $\text{CdS}_{0.13}\text{Te}_{0.87}$  がゆっくりと再結晶化し、大粒径となる。このことはまた、まず再結晶化する0.96相が基板側に析出し、その上に0.13相が生じる傾向を示唆しているといえる。

状態図を考えたこのような再結晶化過程から、図2-32に示す2相の分布状態—すなわち、0.96相が0.13相よりも小粒径であること、0.96相が基板側に集まる傾向があることなどを説明できた。残る問題はA~Cのような差がなぜ生じるかである。A、BとCの製作条件の主な差はスプレー後の乾燥方法にある。A, Bのように加熱乾燥の場合、 $\text{CdCl}_2$  は  $\text{CdS}$ 、 $\text{CdTe}$  粒子をかこむように分布し、乾燥後の膜中でかなり均一に分布しているものと考えられる。一方、Cのように自然乾燥の場合、乾燥までに20~40分を要するので、スプレー後基板上で  $\text{CdS}$  と  $\text{CdTe}$  粉末がまず沈澱し、水分の蒸発につれて  $\text{CdS}$  と  $\text{CdCl}_2$  が析出してくるものと推定される。これらを焼結すると、Cでは表面層に液相が多く、基板近くでは液相の量の少ない状態から、まず0.96相を析出し、その後表面の液相から0.13相が析出してくるので、はっきりと上下2層に分離した構造になり易い。A, Bでは  $\text{CdCl}_2$  が一様に分布しているので、このように極端に上下に分離することはなく異なる場所で0.96相と0.13相とが同時に析出している時点があるものと思われる。BはAに比べて急速に昇温しているため、液相の発生とともに  $\text{CdCl}_2$  が急速に蒸発して失われて行くため、0.96相が急激に再結晶化して小粒径のものが一面に生じ、その一部に、

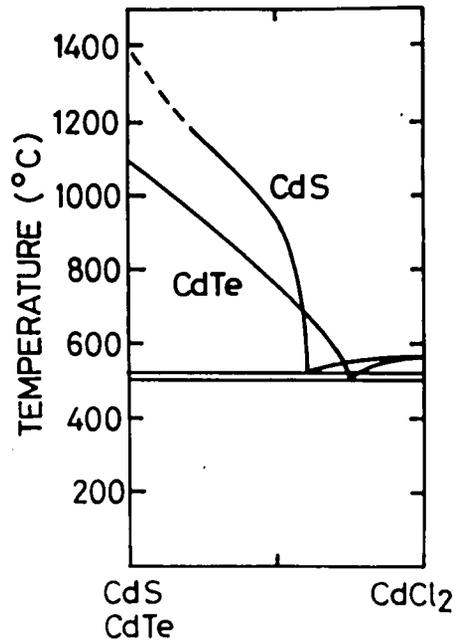


図2-33  $\text{CdS}-\text{CdCl}_2$ 、 $\text{CdTe}-\text{CdCl}_2$  状態図

0.13相が集まって、突出するように成長したものであろう。

#### 4.4 光導電効果とその機構

##### 4.4.1 暗抵抗と明抵抗

図2-34に示す回路を用い  $R_I$  として試料の抵抗値よりはるかに小さな値を用いて暗抵抗と明抵抗を測定した。ここで暗抵抗 ( $R_D$ ) とは光しや断後1分後の値、明抵抗 ( $R_L$ ) は、100 lx の照度下での抵抗である。

$R_D/R_L$  を感度の尺度と考える。

表2-8に2相混合焼結膜(以下、2相膜と略称する)及び  $CdS_{0.96}Te_{0.04}$ ,  $CdS$ ,  $CdS_{0.13}Te_{0.87}$ ,  $CdTe$  の焼結膜に、不純物として  $Cu$  を添加した場合としない場合の  $R_D$  と  $R_D/R_L$  の値を示してある。

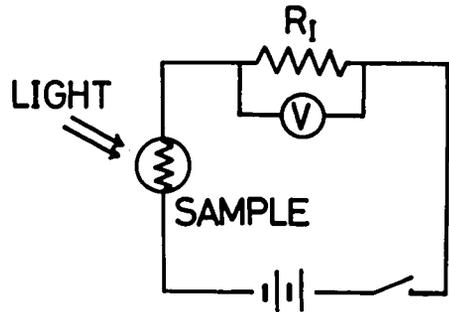


図2-34 光導電効果の測定回路

表2-8 焼結膜の光導電効果

	Cu : undoped	Cu : doped
2 Phase $X_m = 0.55$	$R_D \sim 10^2$ $R_L \sim 10^2$ $R_D/R_L \sim 1.5$	$R_D = 10^9 \sim 10^{10}$ $R_L = 10^6 \sim 10^7$ $R_D/R_L = 10^3 \sim 10^4$
CdS	$R_D = 10 \sim 10^2$ $R_L = 10 \sim 10^2$ $R_D/R_L \sim 1$	$R_D = 10^6 \sim 10^7$ $R_L = 10^3 \sim 10^4$ $R_D/R_L = 10^3 \sim 10^4$
CdTe	$R_D = 10^9 \sim 10^{10}$ $R_L = 10^8$ $R_D/R_L = 10 \sim 10^2$	$R_D = 10^7 \sim 10^8$ $R_L = 10^7 \sim 10^8$ $R_D/R_L \sim 1.4$
$CdS_{0.96}Te_{0.04}$	$R_D \sim 10^2$ $R_L \sim 10^2$ $R_D/R_L \sim 1$	$R_D = 10^6 \sim 10^7$ $R_L = 10^3 \sim 10^4$ $R_D/R_L = 10^3 \sim 10^4$
$CdS_{0.13}Te_{0.87}$	$R_D = 10^9 \sim 10^{10}$ $R_L = 10^8$ $R_D/R_L = 10 \sim 10^2$	$R_D = 10^7 \sim 10^8$ $R_L = 10^7 \sim 10^8$ $R_D/R_L \sim 1.2$

$R_D, R_L (\Omega)$

これから  $Cu$  を添加した2相膜が、大きな  $R_D$  をもち、 $CdS$  と同等の  $R_D/R_L$  の値を示すことがわかる。また  $Cu$  添加の効果は2相膜、 $CdS$ ,  $CdS_{0.96}Te_{0.04}$  のグループと  $CdTe$ ,  $CdS_{0.13}Te_{0.87}$  のグループと

で逆にあられており、前者では Cu を添加した場合、光導電効果が大きくあられ、後者では Cu を添加しない場合に光導電効果が大きくなる。2相膜の  $R_D$  と、2相膜中の1つの成分である  $CdS_{0.96}Te_{0.04}$  の  $R_D$  が Cu を添加しない場合に同程度の小さい値を示し、一方  $CdS_{0.13}Te_{0.87}$  の  $R_D$  ははるかに大きいことは、2相膜中で0.96相のみを電流が流れるような径路があることを示しているが、前節の2相膜中の2つの相の分布についての観察結果(図2-32)やその生成過程からすれば、これは当然のことといつてよい。Cu を添加した場合の2相膜の  $R_D/R_L$  は試料ごとにかなりバラツキがあり、そのせいもあつてか前節での2つの相の分布による分類、A, B, C への依存性は見出されなかった。焼結原料の混合比  $X_m$  の小さい  $X_m=0.3$  の2相膜(0.13相が多く含まれる)では、 $R_D/R_L$  の値は1桁程度小さく、 $X_m=0.55$  と0.75では殆んど変わらない。白色光に対する感度  $R_D/R_L$  は、主として0.96相に荷われている可能性があるといえる。

#### 4.4.2 光感度の分光特性

照射単色光はよう素ランプ(24V 150W)の光を回折格子分光器(リツ MC-20)を用いて分光したもので、サーモ・パイルを用いてその強度を較正してある。測定回路は図2-34に示すものと同様で直流的に測定している。光電流は光強度にほぼ比例するので、以下で示すデータは単色光の等しいエネルギーについての相対感度を最高感度を1に規格化して示すことにする。

図2-35に2相膜、 $CdS_{0.96}Te_{0.04}$ 、 $CdS_{0.13}Te_{0.87}$  の典型的な分光特性を示す。ただし、いずれも光感度の大きい場合、すなわち前者2者は Cu 添加、後者は Cu を添加していない試料のデータである。P・ $N_a$ と表示してあるデータは焼結時 P あるいは  $N_a$  を添加した2相膜のスペクトルである。図2-36、図2-37は各々  $X_m$  の異なる2相膜、および2つの相の分布状態の異なる2相膜( $X_m=0.55$ )のスペクトルを示している。

$CdS_{0.96}Te_{0.04}$  及び  $CdS_{0.13}Te_{0.87}$  焼結膜では、各々その  $E_g$  に相当する波長600nmあるいは870nmに単一の感度のピークをもっている。一方、2相膜ではこの両者を複合したような2つの感度を600nmと900nmに有している。ただし、600nmの絶対感度は2相膜と

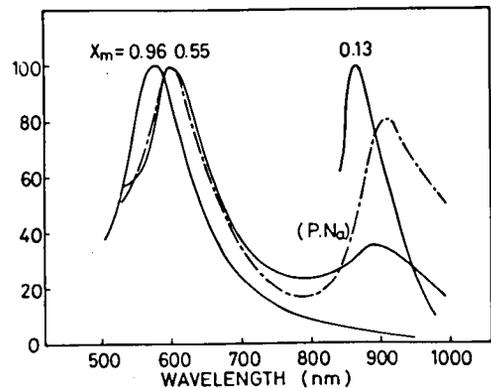


図2-35 光導電スペクトル—2相膜と他との比較

$CdS_{0.96}Te_{0.04}$  とで同程度であるが2相膜の900nmの絶対感度は  $CdS_{0.13}Te_{0.87}$  のそれより1~2桁大きいことは注目になる。 $X_m$  が減少して、2相膜中の0.13相が増加するにつれて相対的に長波長ピークが優勢になってくるので、長波長側の感度が0.13相の存在に起因することは明らかである。また図2-37から0.13相と0.96相がひどく偏在するC型では長波長感度が小さく、表面でかなり均一に分布しているAで最も大きいこと。上下に分離して0.13相と0.96相が配列しているBでは長波長感度はかなりあ

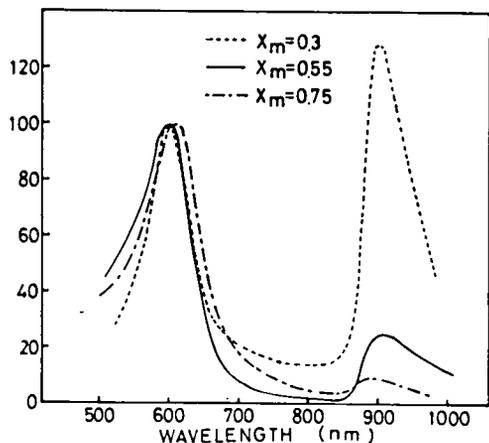


図 2-36 光導電スペクトルの  $X_m$  の依存性

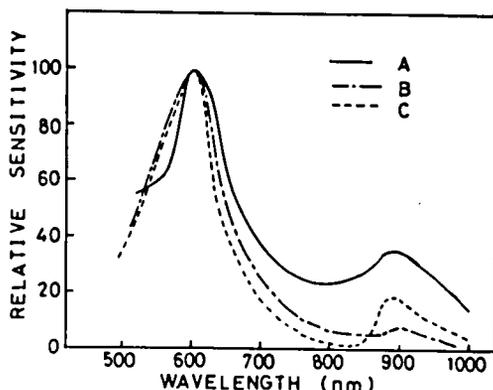


図 2-37 2つの相の分布の違いによるスペクトルの変化

るが、2つのピークの間 700~850 nm 近辺の感度がひどく低下していることが特徴的によみとれる。

感度波長や Cu 添加の効果、感度の大きさなどの類似性から 2相膜の 600 nm の感度は、0.96 相の光導電効果によるものであると考えてよい。一方、Cu を添加すると 0.13 相が殆んど光導電効果を示さないこと、また、Cu を添加しない  $\text{CdS}_{0.13}\text{Te}_{0.87}$  と比べても 2相膜の 900 nm 付近での感度をはるかに大きいことは、この 2相膜の 900 nm の感度が 0.13 相の光導電効果によるものではないことを示している。しかし、0.13 相の増加により、また 2つの相の分布状態によって長波長ピークの相対強度が変化することは、0.13 相の存在が、この長波長感度にかかわっていることをも示している。焼結時に Cu とともに NaCl を添加、あるいは P をドープした CdTe を原料に用いると 2相膜に  $N_a$  あるいは P を添加することができる。このような試料では  $R_D/R_L$  は通常の 2相膜より小さいが、長波長側感度は相対的に上昇する。

#### 4.4.3 短絡光電流

図 2-34 の測定回路で電源部分を短絡して、試料に光を照射すると微小ではあるが短絡光電流が流れることがわかった。短絡光電流の分光特性の典型例を図 2-38 に示す。600~900 nm にかけて巾広いスペクトルを示すが、同一試料でも単色光の照射場所により光電流の符号が逆になることもあり、また、ある波長で光電流の符号が逆転することもある。

巾広いスペクトルは丁度 wide-Narrow 型のヘテロ接合太陽電池の特性に似ており、2相膜中に光起電力を生じ得るようなエネルギーバンドの曲がりをもつヘテロ接合が存在することを示している。2つの相はほぼ均一に 2相膜中に分布しているので、本来、その起電力の方向はどの方向にも同程度に存在していて、電極間では殆んど打消されるはずである。上述の光起電力効果が微小なものであるのは、わずかに打消されなかった残留分のみを測定しているからであり、2つの相の分布によってその打消され方が異なれば、起電力の方向が照射場所によってあるいは波長によって逆転するのも不思議ではない。この短絡光電流スペクトルの端の波長は 0.96 相と 0.13 相の  $E_g$  に相当しているので、焼結膜内の 2つの相の境界が小

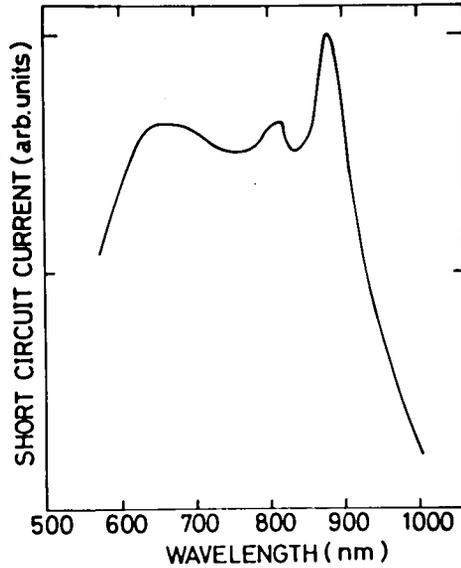


図 2-38 短絡光電流の分光特性

さなヘテロ接合としてキャリアに対する障壁を形成していることになる。

#### 4.4.4 応答の時定数

光導電素子の応答速度は応用上重要な特性の1つでもあり、また2相膜の2つの感度波長に対して時定数がどうなるかにも興味もたれる。

測定系のブロック図を図2-39に示す。光源として白色光(よう素ランプ)あるいはそれを分光した単色光を用いた。カメラ用のシャッター(コパル0番)を利用して光を開閉し、電流波形をシンクロスコープ上で観測した。立ち上がりおよび立ち下がり波形を精度よく観測するには、各々シャッターの開あるいは閉の直前にシンクロスコープをトリガーすることが望ましい。そこでシャッターに付属しているシンクロ接点(M接点)がシャッターの開く約30 msec 前に on となることを利用して、遅延回路を用いてシャッターの開く約20 msec 前から約1 sec 後の任意の点でシンクロスコープをトリガーできるようにしてある。応答速度が速い場合、特にこの回路は有効である。シンクロスコープへの入力回路の時定数  $R_1 C_1$  ( $C_1$  はシンクロスコープの入力容量) は試料の応答に比べて充分小さいことが必要である。 $C_1 \sim 20$  pF であ

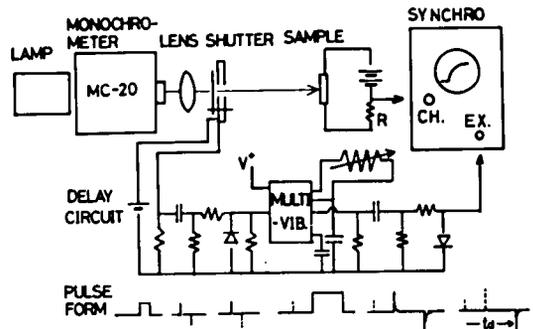


図 2-39 時定数の測定系

るので、 $R_1 = 1 \sim 50 \text{ k}\Omega$ とすると $\tau_i \leq 1 \mu\text{sec}$ である。測定される時定数が $1 \text{ msec} \sim 1 \text{ sec}$ 程度であるのでこの点問題はないといえる。立ち上がり、立ち下りの時定数(各々 $\tau_R, \tau_D$ )として各々光電流が光照射時の飽和値の63%あるいは37%に達するまでの時間を用いている。

図2-40に白色光に対する2相膜の応答速度を示す。 $\tau_R$ は $\tau_D$ より約1桁大きく照度の増加とともに $\tau_R, \tau_D$ ともに短くなる。100 lxでは $\tau_R \sim 100 \text{ msec}$ で、これは高感度のCdSセルと同程度の値である。図2-41に応答速度の単色光の強度依存性を示す。白色光より強度がはるかに弱いので、 $\tau_R, \tau_D$ と

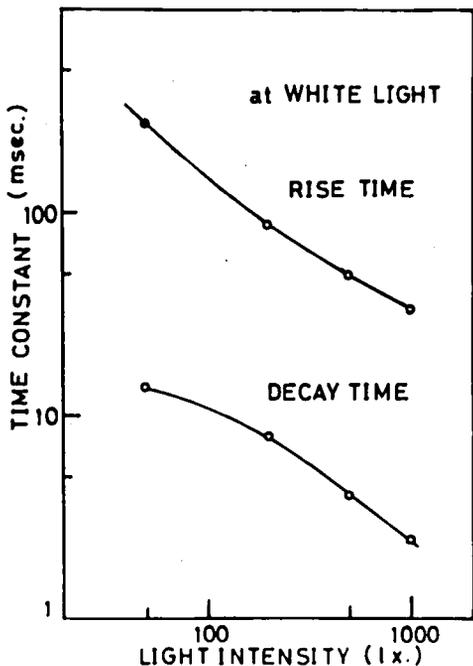


図2-40 白色光下の応答の時定数

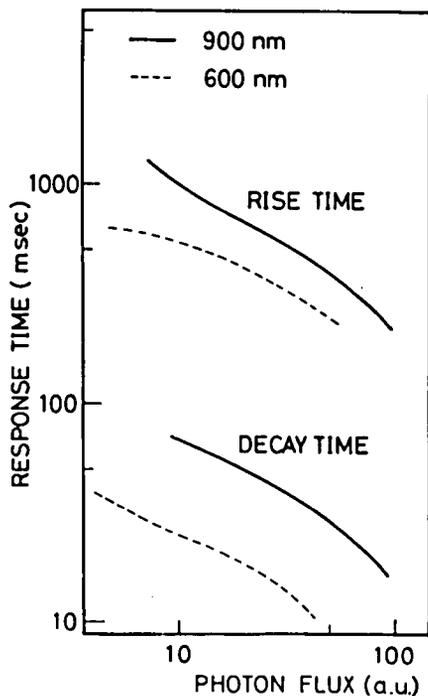


図2-41 単色光下の応答の時定数

もかなり大きな値を示しているが、入射光が強くなると時定数が小さくなる傾向は同じである。横軸の光強度はどの波長についても等しい入射光子数に校正してある。2相膜の600 nmと900 nmの応答速度はほぼ同程度の値を示している。一方 $\text{CdS}_{0.13}\text{Te}_{0.87}$ 焼結膜(Cuを添加していない試料)では応答速度は2相膜に比べ約2桁速くなっている(図2-42)。立ち上がり、立ち下りの応答波形を片対数グラフにプロットするとより厳密に時定数を決定できるが、この場合、立ち上がり、立ち下りとも各々3つの時定数が応答に関係していることがわかった。600 nm光を照射した場合も、900 nm光を照射した場合も、同程度の大きさの時定数が求められる。

光導電素子の応答速度は、半導体の再結合中心やトラップの性質によって決定されるが、通常、半導体のエネルギー間隙が大きくなると応答速度が遅くなる。CdSに比べCdSeは1桁応答が速く、<sup>33)</sup> 上述の $\text{CdS}_{0.13}\text{Te}_{0.87}$ ではCdSより約2桁応答が速いことがこのことを端的に示している。2相膜の900 nm

光に対する応答速度が600 nm 光に対するそれと同程度であることは過渡的応答すなわちキャリアの伝導そのものは900 nmでも600 nmでも同様の機構によっているものであることを示しているといっ  
よい。

#### 4.4.5 照度-光電流特性, 電圧-電流特性

光導電素子の光電流は  $I = CL^\alpha V^\beta$  とあらわされることがある。ここでLは入射光強度, Vは印加電圧, Cは比例定数である。白熱電球を光源とし, 照度と印加電圧をかえて, 照度光電流特性及び電圧-電流特性を測定した。

図2-43 および図2-44 にそれらの一例を示す。 $\alpha$ は試料により0.98~1.1程度の値をとるが, 照度光を600 nmあるいは900 nmの単色光としても同様である。 $\beta$ は暗中には10V程度まで1.2程度の値をとるが, 印加電圧とともに大きくなり500V近くでは2に近くなる。光照射時にも低電圧では $\beta$ が1に近く, 電圧とともに大きくなる傾向は同じである。

単純な光導電モデル<sup>34)</sup>では光強度が弱い場合, 即ち励起されるキャリア数が再結合中心の数より少

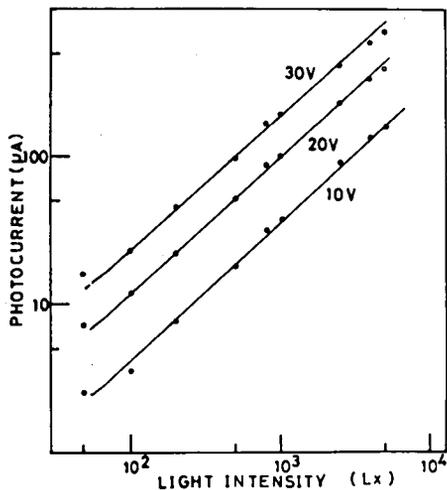


図2-43 光電流の照度依存性

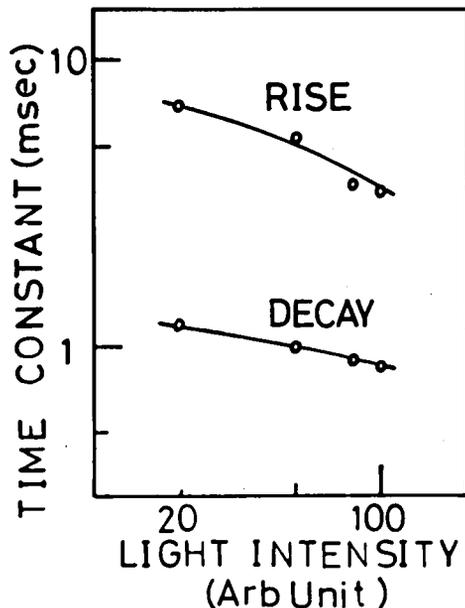


図2-42 0.13 相の単色光下(870 nm)の応答の時定数

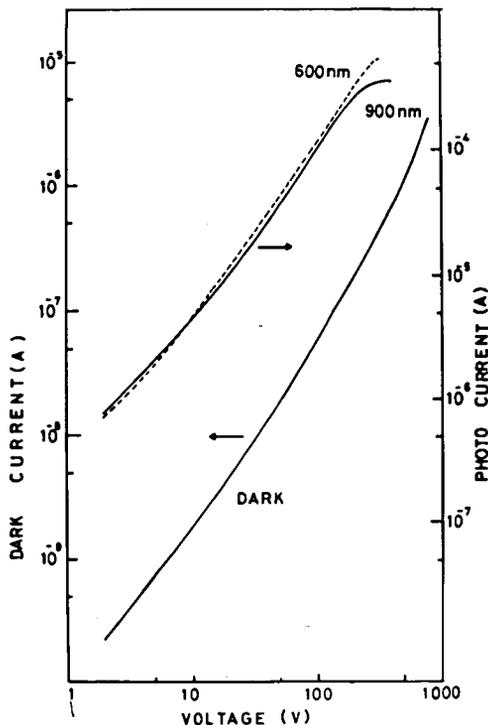


図2-44 暗電流及び光電流の印加電圧依存性

ない場合、再結合過程は単分子過程となるので  $\alpha=1$  となる。光強度が強くなると即ち励起されるキャリア数が再結合中心の数より多くなると、再結合過程は電子と正孔の2分子過程となり  $\alpha=0.5$  となる。ただし、実際の光導電過程はもっと複雑な場合も多く、 $\alpha$  は 0.5 と 1 の間の値をとり、時には 1 を超えることもあるとされている。本研究の試料では  $\alpha$  は殆んど 1 に等しく、測定照度範囲では単分子過程となっているといえる。

焼結膜では、膜内に多くの結晶粒界が存在するのでこのために  $\beta$  は 1 より大きくなる例が報告されている。蒸着膜や単結晶ではほぼ 1 になるとされている。<sup>35)</sup> 高い印加電圧のもとでは、光導電体のようなトラップなどを多く含む高抵抗の物質では複注入現象<sup>36,37)</sup> によって  $\beta$  が 1 よりかなり大きい 2~3 の特性があらわれる。2相膜の特性もこうした傾向を示しているといえる。

#### 4.4.6 900 nm ピークの光導電機構

2種の物質が存在する場合の導電現象は、それらが電極間に直列に配置されている場合と並列に配置されている場合とに単純化することができる。2相膜は前述のように 0.96 相が電極から電極へ連なっていると考えられるので、本質的に並列モデルで考えなければならない。

不均一な構造をもつ材料の光導電効果としては、これまでに PbS 蒸着膜の例が報告されているのみである。PbS 蒸着膜は表面を適度に酸化することによって赤外域に高い感度を示すようになるが、この現象は Mahlman<sup>38)</sup> によって次のように説明されている。酸化処理後の蒸着膜はその一部が p 型半導体 PbO に変化しており、蒸着膜は p-PbO と n-PbS が連なった図 2-45 のようなバンド構造をもっている。光照射によって生成されたキャリア内電子は

①の領域に、正孔は②の領域にあつまり、この結果、静電エネルギーによって①ではバンドが上昇し、②では逆に下降する。このためキャリアの感じる障壁の高さ  $\Delta E$  が減少し、伝導度が増大する。この原理は単純な p-n-p あるいは n-p-n 構造のフォト・トランジスタのそれと同様である。この Mahlman の考え方では、PbS 蒸着膜における光導電効果は本質的に直列構造に於て観測されることになり、本研究の 2 相膜には適用できない。

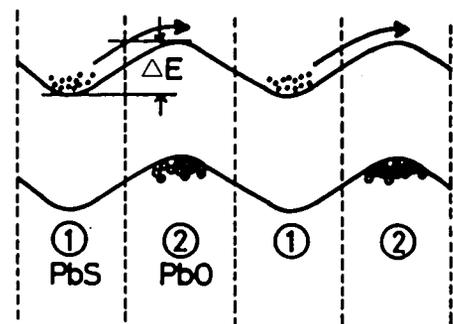


図 2-45 PbS 光導電素子の光導電モデル

前述の実験結果から、2つの相の境界がヘテロ接合として機能していること、応答の時定数、照度特性などが、900 nm と 600 nm の両感度について同様で結局 0.96 相によって決定されていることなどから、次のような単純なモデルを提案し、これによって実験結果を説明できることを示す。

図 2-46 は 2 つの相の境界部のエネルギーバンドを示すものである。0.96 相は Cu によって補償されていて、フェルミレベルは殆んどギャップの中央にあり 0.13 相では Cu がアクセプタとして働いてわずかに p 型になっているものと考えている。900 nm の光によって 0.13 相で励起された電子は、このヘテロ

接合を通じて 0.96 相へ流入し、0.96 相を伝導して光導電効果があらわれる。すなわち、0.13 相は、大きい光導電効果を示す 0.96 相に、光励起された電子を流入させる役割のみを果たしており、導電現象そのものは 0.96 相によって決定される。またいいかえれば 900 nm の感度は光起電力効果と、光導電効果の組み合わせによって生じていることになる。

このようなモデルで考えると、600 nm と 900 nm 光に対する感度の比は、900 nm 光によってキャリアを生成し、0.96 相へ注入させるのに有効な接合の面積に依存することになる。このことから A、C の構造で B の構造より 900 nm 感度が大きいことが直接的に理解できる。C では表面の 0.13 相によって ~900 nm 光がある程度吸収されるために A より少し感度が低く、また 900 nm より短波長では光が表面で吸収されて接合部まで届かないため、この機構による感度を殆んど示さなくなるのであろう。(C の試料の 600 nm 感度は 0.13 相の表面のひびわれを通じて直接 0.96 相に照射された光によるものである。)  $N_a$  と P の添加の効果は、これらが CdTe 中で浅いアクセプタとなることから推定すると、0.13 相がより p 型となり接合部のキャリアの注入効率を上昇させたものと考えられる。ただし、これらの元素は 0.96 相中では正孔をとらえて電子に対する再結合中心となるので、0.96 相自体の光導電感度は小さくなる。

このモデルの一つの疑問点は格子定数のかなり異なる 0.96 相と 0.13 相の間のヘテロ接合を通じてのキャリアの注入が可能かどうかにある。通常このような組み合わせでは、接合部における再結合が激しくキャリアの注入の効率がひどく小さいことが多いからである。この点についてここでくわしく議論することはできないが、900 nm 光によって 0.13 相内でキャリアが生成されるのではなく、0.96 相と 0.13 相の境界の局在準位から 0.96 相の伝導帯へ、キャリアが励起される過程もあり得ることを述べておくにとどめる。

光起電力効果と光導電効果の組み合わせによるこの新しい光導電効果は CdS-CdTe 系の性質を利用して製作された 2 相膜で観測されたわけであるが、この原理は他の物質にも応用可能と考えられる。一方は CdS あるいは CdSe のような光導電感度のよい物質とし、これにエネルギーギャップが異なり、かつ適当なキャリア注入効率をもつヘテロ接合をつくる第 2 の物質を組み合わせれば、第 2 の物質の吸収端の波長で、CdS などの高感度を利用できることになる。

4.5 ま と め

第 4 章の結果を以下にまとめると

#### 4.5 ま と め

第 4 章の結果を以下にまとめると

1. CdS と CdTe の混合粉末を原料とし、 $CdCl_2$  を融剤として焼結膜を製作した。原料の混合比が

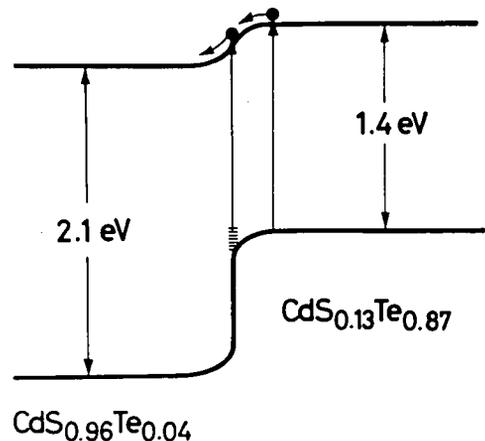


図 2-46 2 相膜中のヘテロ接合のバンドモデルと光導電機構

CdS-CdTe状態図の溶解度ギャップ内にある場合、 $\text{CdS}_{0.13}\text{Te}_{0.87}$ と $\text{CdS}_{0.96}\text{Te}_{0.04}$ の2種の混晶が混在する焼結膜が得られた。この組成はEPMAの分析や状態図から予想されるものと一致し、散乱反射の実験から求められた $E_g$ の値(1.4 eV, 2.1 eV)も第3章の結果と一致した。

2. Cuを添加した2相混合焼結膜は、CdS焼結膜と同等の高感度な光導電現象を示し、その分光特性上600 nmと900 nmとにピークを有する。
3. 600 nmのピークはCu添加の効果や感度の大きさなどから、焼結膜中の $\text{CdS}_{0.96}\text{Te}_{0.04}$ 中の光導電現象であることが確かめられた。一方、同様の実験から900 nmピークは $\text{CdS}_{0.13}\text{Te}_{0.87}$ 中の光導電効果ではないことが明らかになった。短絡光電流の分光特性、応答速度、焼結膜中の2種の混晶の配置と2つのピークの相対値の関係などから、900 nmピークは $\text{CdS}_{0.13}\text{Te}_{0.87}$ 中で励起されたキャリアが2種の混晶間のヘテロ接合を通じて $\text{CdS}_{0.96}\text{Te}_{0.04}$ へ流入し、伝導することによっているものと結論された。

## 第5章 結 論

第2部では CdS-CdTe 擬2元系の基礎的性質、すなわち、状態図、格子定数、エネルギーギャップなどを決定し、また状態図の性質を利用して製作した光導電膜に於て新しい光導電機構を見出した。本研究の結果を要約して述べると次のようになる。

1. CdS と CdTe を原料として 1000°C で熱処理し、急冷することにより殆んど全組成の混晶を得ることができた。
2. 擬2元状態図で固相線と液相線は  $x = 0.2$  で共通の極小値をとり、固相中には巾広い溶解度ギャップが存在する。これらの傾向は、熱力学的自由エネルギーへのひずみエネルギーの正の寄与を考慮することによって定性的に説明できる。ひずみエネルギーを考慮して単純化したモデルを用いて計算した固相線は実験結果とよい一致を示した。
3. 格子定数は Vegard の法則に従って組成に対し直線的に変化する。
4. 混晶薄膜の吸収係数から混晶は直接遷移型のエネルギー構造をもつことが判明した。エネルギーギャップは  $x = 0.28$  に極小値をもち、 $E_g = 1.83x^2 - 1.00x + 1.51$  (室温) とあらわされる。極小をとることは S と Te の原子の違いによるポテンシャルの非周期性の効果が強くあらわれるため、Vechtenらの dielectric 2-band model を用いて極小の存在を示すことができる。また Thompson あるいは Dziuba らの実験式からも  $x^2$  の係数としてかなりよい一致を示す結果が得られた。
5. 吸収係数の波長依存性の勾配から、有効質量を推定し、混晶では有効質量が CdTe や CdS より小さいことを示し、エネルギーギャップの組成依存性が直線からずれる効果が、非周期ポテンシャルによる tail 状のバンドによっていることを示した。
6. CdS と CdTe 粉末を原料とし、Cu を添加して製作した焼結膜は状態図から予想されるように  $\text{CdS}_{0.13}\text{Te}_{0.87}$  と  $\text{CdS}_{0.96}\text{Te}_{0.04}$  の2種の組成の混晶が混在するものであった。
7. 2相混合焼結膜は CdS 焼結膜と同等の高い光導電感度を示し、600 nm と 900 nm とに2つの感度のピークをもっている。焼結膜中の2種の混晶の配置と、これら2つのピークの相対強度の関係を明らかにした。600 nm の感度は  $\text{CdS}_{0.96}\text{Te}_{0.04}$  中の光導電効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、伝導するという新しい効果によっていると考えられる。

## 参 考 文 献

- 1a) M. R. Lorenz, in *Physics and Chemistry of II-VI Compounds* (North-Holland, Amsterdam, 1967) p. 113
- 1b) W. L. Roth, *ibid.* p. 127
- 2) N. I. Vitrikhovsky and I. B. Mizetskaya, *Sov. Phys. solid state* 1 (1959) 912
- 3) E. Cruceanu and D. Niculescu, *C. R. Acad. Sci.* 261 (1965) 935
- 4) D. Bonnet and H. Rabenhorst, *Proc. Int. Conf. Physics and Chemistry of Semiconductor Heterojunction and Layer Structure* (Akademiai Kiado, Budapest, 1971) vol. 1, p. 119
- 5) R. Hill and D. Richardson, *Thin Solid Films*, 18 (1973) 25
- 6) 田井英男, 中島信一, 堀茂徳, *日本金属学会誌* 40 (1976) 474
- 7) 例えば, P. Gordon, in *Principles of Phase Diagram in Materials Systems* (McGraw-Hill, New York, 1968)
- 8) A. J. Strauss and J. Steininger, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 1420
- 9) R. A. Swalin, in *Thermodynamics of Solids*, 1st ed. (John Wiley & Sons, New York, 1962) p. 126
- 10) P. S. Rudman and B. L. Averbach, *Acta Met.* 2 (1954) 576
- 11) P. A. Flinn and B. L. Averbach, *ibid.* 1 (1953) 664
- 12) R. A. Swalin, in *Thermodynamics of Solids*, 2nd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1972) p. 205
- 13) B. M. Kalwicki, Ph. D. Thesis, University of Michigan (1963)
- 14) C. F. Cline & D. R. Stephens, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 2869
- 15) B. Ray, in *II-VI Compounds* (Pergamon Press, Oxford, 1969) p. 85
- 16) D. T. F. Marple, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 539
- 17) A. G. Thompson and J. C. Woolley, *Canad. J. Phys.* 45 (1967) 255
- 18) E. Z. Dziuba, D. Niculescu and V. Niculescu, *phys. stat. sol.* 29 (1968) 813
- 19) J. A. Van Vechten, *Phys. Rev.* 182 (1969) 89
- 20) J. A. Van Vechten, *ibid.* 187 (1969) 1007
- 21) J. A. Van Vechten, *ibid.* B1 (1970) 3351
- 22) S. Wang, in *Solid State Electronics* (McGraw-Hill, New York, 1966) p. 668
- 23) R. H. Parmenter, *Phys. Rev.* 97 (1955) 587
- 24) R. H. Parmenter, *ibid.* 99 (1955) 1759
- 25) R. H. Parmenter, *ibid.* 104 (1956) 22
- 26) S. M. Thomsen and R. H. Bube, *Rev. Sci. Inst.* 26 (1954) 664

- 27) C. P. Hadley and E. Fischer, RCA Review 20 (1959) 635
- 28) M. P. Kulakov and Zh. D. Sokolovskaya, Izv. Akad. Nauk, SSSR. Neorg. Mater. 7 (1971) 1444
- 29) 例えば, 伊吹順章, 吉沢達夫, 光導電素子 (日刊工業新聞社, 1965 ) p. 43
- 30) P. D. Fochs, Proc. Phys. Soc. 69 (1956) 70
- 31) N. T. Melamed, J. Appl. Phys. 34 (1963) 560
- 32) S. Larach, R. E. Shrader and C. F. Stocker, Phys. Rev. 108 (1957) 587
- 33) 伊吹順章, 吉沢達夫, 応用物理 31 (1962) 124
- 34) 例えば, 伊吹順章, 吉沢達夫, 光導電素子 (日刊工業新聞社, 1965 ) p. 23
- 35) 例えば, *ibid.*, p. 53
- 36) M. A. Lampert, Phys. Rev. 103 (1956) 103
- 37) M. A. Lampert, *ibid.* 125 (1962) 126
- 38) G. W. Mahlman, W. B. Nottingham and J. C. Slater, in Photoconductivity Conference, Atlantic City, 1954 (John Wiley & Sons, New York) p. 489

## 謝 辞

本研究の遂行にあたり、常に御指導・御鞭撻を賜った京都大学工学部 田中哲郎教授に深く感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり、京都大学工学部 故阪口忠雄教授、川端昭教授、高木俊宜教授、佐々木昭夫教授には常に暖かい激励をいただいた。さらに、京都大学工学部 松波弘之助教授、藤田茂夫助手、西野茂弘技官には研究の途上および本論文をまとめるにあたり、終始有益な討論・助言をいただいた。また、野口透助教授、塩崎忠助教授には種々の助言と研究上の便宜をはかっていただいた。ここに深謝いたします。

シャープ中央研究所 猪口敏夫氏、大阪大学工学部 田井英男助手、松下電器中央研究所 安野信剛氏には、本研究の過程で暖かい援助と助言をいただいた。ここに深く感謝いたします。

本研究は田中研究室の多くの方々の協力を得てなし得たものである。第1部については、石田正光氏、北川雅彦氏、篠原尋史氏、北村尤二氏、谷口勇夫氏、秋山正博氏、市川寛氏、多田章氏、冬木隆氏、林秀樹氏、細川幸夫氏、武部敏彦氏、枝松寿一氏、西本佳嗣氏、第2部については、大畑恵一氏、加藤浩史氏、長田芳裕氏、山田昇氏、飼田真一氏の御協力を得た。その他、田中研究室の先輩・後輩諸氏には有形・無形の援助をいただいた。深く謝意を表します。

なお本研究中、第2部第4章の研究に関して昭和49年度、文部省科学研究補助金を受けたことを付記しておく。

## 本研究に関する発表

1. Epitaxial Growth of CdTe by a Close-Spaced Technique,  
J. Saraie, M. Akiyama and T. Tanaka,  
Japan. J. appl. Phys. 11 (1972) 1758
2. Phase Diagram of the CdS-CdTe Pseudobinary System,  
K. Ohata, J. Saraie and T. Tanaka  
Japan. J. appl. Phys. 12 (1973) 1198
3. Optical Energy Gap of the Mixed Crystal  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ ,  
K. Ohata, J. Saraie and T. Tanaka  
Japan. J. appl. Phys. 12 (1973) 1641
4. Preparation and Photoconductive Properties of Sintered Films of CdS-CdTe Mixed Crystals,  
J. Saraie, H. Kato, Y. Yamada, Sh. Kaida and T. Tanaka  
phys. stat. sol. (a) 39 (1977) 331
5. Liquid Phase Epitaxial Growth of CdTe in the CdTe-CdCl<sub>2</sub> System,  
J. Saraie, M. Kitagawa, M. Ishida and T. Tanaka  
J. Crystal Growth 43 (1978) 13
6. Effect of Excess Component Element during LPE on Electrical Properties of CdTe,  
J. Saraie, M. Kitagawa and T. Tanaka  
(to be published)

1. 近接法による CdTe のエピタキシャル成長  
更家, 秋山, 田中, 応用物理学会 1971年4月
2. CdTe エピタキシャルダイオードの諸特性  
更家, 市川, 田中, 応用物理学会 1971年4月
3.  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  混晶 (I) 状態図  
大畑, 更家, 田中, 応用物理学会 1972年9月
4.  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  混晶 (II) エネルギー間隙  
大畑, 更家, 田中, 応用物理学会 1972年9月
5. CdTe エピタキシャルダイオードの諸特性 (II)  
更家, 多田, 田中, 応用物理学会 1972年9月
6. p-CdTe のフォト・ルミネッセンス  
更家, 北村, 冬木, 石田, 田中, 応用物理学会 1974年4月

7. 2相混合焼結膜の光導電性  
山田, 加藤, 更家, 田中, 応用物理学会 1975年4月
8. CdTeの液相エピタキシャル成長  
北川, 石田, 更家, 田中, 応用物理学会 1975年11月
9. CdTe:Pの結晶作製  
更家, 田中, 応用物理学会 1975年11月
10. 2相混合焼結膜の光導電性(Ⅰ)  
加藤, 更家, 飼田, 田中, 応用物理学会 1976年3月
11. CdTeの液相エピタキシャル成長(Ⅰ)  
北川, 更家, 西本, 田中, 応用物理学会 1976年3月
12. CdTeの液相エピタキシャル成長  
更家, 北川, 田中, 日本結晶成長学会 1976年7月
13. CdTeの液相エピタキシャル成長(Ⅲ)  
北川, 西本, 更家, 田中, 応用物理学会 1976年10月
14. PをドーブしたCdTeの熱処理効果  
更家, 枝松, 北川, 田中, 応用物理学会 1976年10月
15. 2相混合焼結膜の光導電機構  
更家, 加藤, 田中, 電気関係学会関西支部連合大会 1976年11月