

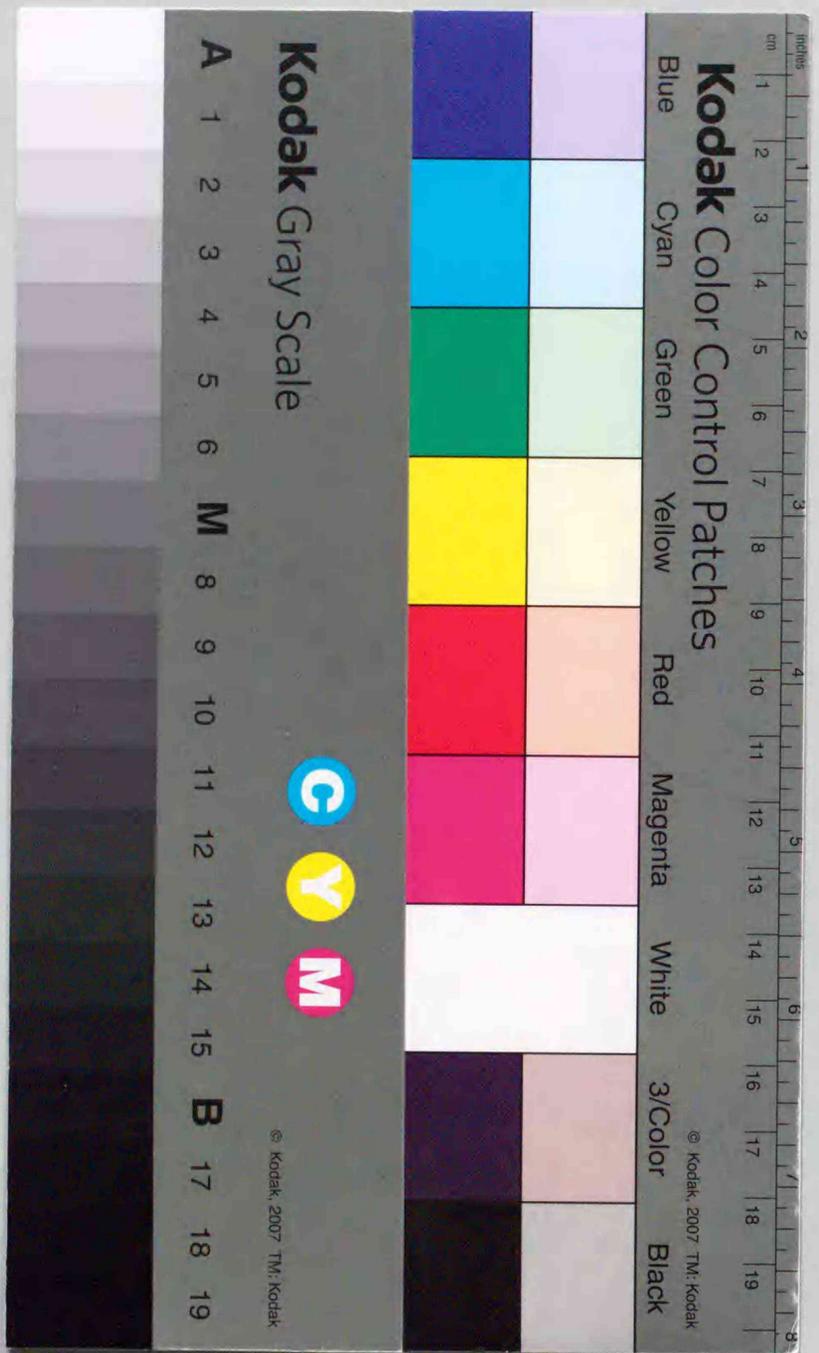


Title	CdTe結晶中の不純物および結晶欠陥に関する電氣的・光学的研究
Author(s)	瀬戸, 悟
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第4424号
Issue Date	1993-12-24
DOI	<a href="https://doi.org/10.11501/3076744">https://doi.org/10.11501/3076744</a>
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/51217">https://hdl.handle.net/2115/51217</a>
Type	doctoral thesis
File Information	000000272822.pdf



CdTe結晶中の不純物および結晶欠陥  
に関する電氣的・光学的研究

瀬戸 悟



①

CdTe結晶中の不純物および結晶欠陥  
に関する電氣的・光学的研究

1993年

瀬戸 悟

## 目次

<b>1章 序論</b>	<b>1</b>
1.1 序言	1
1.2 CdTeの主な物理的性質	2
1.3 CdTeの応用分野	5
1.4 現状と問題点	8
1.4 本論文の目的と概要	11
<b>2章 CdTe単結晶育成と結晶学的評価</b>	<b>14</b>
2.1 序言	14
2.2 CdTeの単結晶成長	15
2.2.1 CdTeの結晶成長法	15
2.2.2 Bridgman法および温度勾配凝固法によるCdTe結晶成長	19
2.2.3 結晶の表面状態と残留ガス	24
2.3 CdTe単結晶の結晶学的評価	28
2.3.1 実験方法	28
2.3.2 実験結果	30
2.4 転位密度とフォトルミネッセンススペクトル	35
2.4.1 半導体におけるフォトルミネッセンス (PL)	35
2.4.2 実験結果	43
2.4 まとめ	55
<b>3章 アンドープp型CdTeインゴットの評価</b>	<b>59</b>
3.1 序言	59
3.2 実験方法	59
3.2.1 結晶成長法	59
3.2.2 電気的评价法	60
3.2.3 光学的评价法	60
3.3 電気的评价結果	61
3.4 高分解能PL評価	65
3.5 電気的特性と光学的特性との相関	73
3.5 まとめ	79

<b>4章 低抵抗CdTe結晶の評価 — 残留不純物の同定 —</b>	<b>80</b>
4.1 序言	80
4.2 CuドープCdTeとA <sup>0</sup> X発光の起源	80
4.2.1 アンドープCdTeのアニール効果	81
4.2.2 CuドープCdTeのアニール効果	86
4.2.3 Admittance Spectroscopy によるアクセプタ評価	93
4.2.4 A <sup>0</sup> X発光のゼーマン効果	102
4.3 アンドープCdTe中の残留不純物の同定	111
4.3.1 束縛励起子発光によるアクセプタの同定	113
4.3.2 二電子遷移発光によるドナー不純物の同定	115
4.4 残留ドナーのイオン化エネルギー	122
4.5 まとめ	125
<b>5章 高抵抗CdTe結晶の評価 — CdTeにおける自己補償効果 —</b>	<b>126</b>
5.1 序言	126
5.2 実験方法	126
5.3 高抵抗ClドープCdTe結晶の評価	128
5.3.1 電気的評価とPLスペクトルのClドープ量依存性	128
5.3.2 高抵抗ClドープCdTeのCd飽和アニール変化	132
5.3.3 ClドープCdTeにおける自己補償効果	140
5.4 高抵抗III族元素ドープCdTe結晶の評価	142
5.4.1 高抵抗III族元素ドープCdTe結晶の類似性	142
5.4.2 電気的特性とPLスペクトルのCd飽和アニール変化	149
5.4.3 高抵抗III族元素ドープCdTe結晶の自己補償効果	152
5.5 まとめ	158
<b>6章 結論と今後の展望</b>	<b>160</b>
参考文献	164
著者が関係する論文一覧	172
謝辞	173

## 1章 序論

### 1.1 序言

シリコンを中心とする半導体テクノロジーの隆盛は、この材料の物理的・化学的性質に関する膨大な実験結果の蓄積の上に成立している。それらの成果をもとに今日、LSIや超LSIと呼ばれている半導体ICの様々な分野への応用が達成された。他方、シリコン以外にも多種多様な特徴ある半導体が存在し、それぞれの特徴を活かしたデバイスが実現されている。このうち特に重要な半導体材料は、III-V族半導体およびそれらの材料を基礎とした混晶半導体であろう。即ち現在のオプトエレクトロニクスの中心を担うGaAs/AlGaAs半導体レーザー材料は、シリコン以外の半導体材料で最も成功を収めた材料の一つといえる。勿論現在では、その他さまざまなデバイスが種々の半導体材料によって実現されている。

半導体はその特徴としてきわめて微量な不純物により、その物理的性質が大きく変化することにある。例えば電気的性質は、非常に抵抗の低いものから絶縁体に近いものまで10桁以上にわたってコントロール可能である。特にpn伝導性のコントロールはデバイス作製にとって是非とも達成されなければならない基礎技術である。しかし、このようなコントロールを可能にするには、まず材料を高純度かつ結晶学的に完全性の高い結晶にし、さらに高純度化した半導体材料中で不純物がどのように振舞うのかを理解することが非常に重要である。シリコン材料の場合、過去に高純度化および不純物の振る舞いについての膨大な研究がなされており、現在では結晶成長法の進歩により非常に純度の高い無転位結晶が得られるようになった。その結果、シリコン結晶の物理的性質は完全に人間の手でコントロールできるレベルにまで達している。一方、III-V族半導体のGaAs、InPは、ここ20年ほどの精力的な研究によりある程度の高純度で完全性の高い結晶が得られており、不純物の振る舞いも理解されつつある。しかしながら、これらIII-V族半導体結晶は、化合物であるがゆえにその原子間結合はある程度イオン結合性の特徴を有する。そのために単元素半導体であるシリコン結晶には存在しなかった化学量論組成からの”ずれ”という新たな問題が生じる。この結果、結晶中には種々複雑な欠陥が導入され、これらの欠陥が物理的性質に重大な影響を及ぼす。特にGaAs中のEL2は、そのうち最も有名な欠陥であり、その欠陥モデルについては様々な提案がなされているが、まだ最終的合意には達していない。

さらにイオン性の強いII-VI族化合物半導体と呼ばれる一連の半導体群がある。このうちZnSeは青色発光ダイオード材料としての可能性のため、ここ数年もっとも精力的に研究されているII-VI化合物のひとつである。しかし所謂”自己補償効果”と呼ばれる欠陥反応により低抵抗p型伝導度を有する結晶を

得るのが困難な状況にあり、青色発光ダイオードの実現にとって大きな問題点となっている。ところが、1991年にアメリカ3M社のグループがZnCdSe混晶系とZnSeとの量子井戸構造で青色レーザー発光に成功し、一挙にZnSeによる青色レーザーおよびLEDの研究が進展しつつある。これはp型ドーパントにRF励起の窒素ラジカルを用いることによって低抵抗p型ZnSeの成長に成功したことによる。

一方、本論文で取り上げるCdTeは、II-VI族化合物半導体中、ゼロギャップ半導体と呼ばれるHgカルコゲナイド(HgTe, HgSe, HgS)を除いてpn両伝導タイプの結晶が得られる材料である。この意味でデバイス実現にとって最も有利なII-VI族化合物半導体であると考えられる。しかしCdTeにおいても自己補償効果は存在し、依然として低抵抗のp型結晶を得るのは困難な状況下にある。本論文では、高純度CdTe結晶をもとにCdTe中の様々な不純物や格子欠陥の振舞いを電気的および光学的評価法から明らかにする。特に光学的評価技術のひとつであるフォトルミネッセンス(PL)は本論文で最も重要かつ頻繁に用いられる方法である。

以下、本章では本節(序言)に続き、まずCdTeの物理的性質を簡単に概観する。次にCdTeの応用分野について概説し、そこでの問題点と本論文との関係について言及する。次にCdTe中の不純物および結晶欠陥に関する過去に行なわれた研究を紹介し、そこで明かにされた結果と本論文との関連について述べる。最後に本研究の目的と意義ならびに本論文の構成について記す。

## 1.2 CdTeの主な物理的性質

表1-1は、CdTeと他のII-VI族化合物半導体の主な物理的性質を比較したものである<sup>(1)</sup>。CdTeの結晶構造は、常温大気圧では図1.1に示すような閃亜鉛鉱型の構造を持つ。エネルギーギャップは、

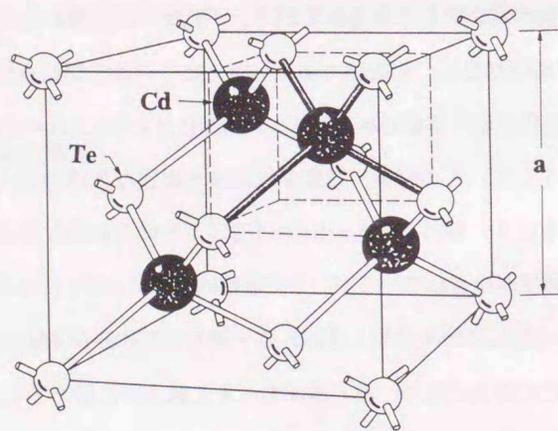


図1.1 CdTeの結晶構造(閃亜鉛鉱構造)

300Kで1.520eV、4.2Kで1.606eVの直接遷移型の半導体である。またCdTeは、他のII-VI族化合物半導体と比較して格子定数が最も大きい。これは無論、Cd及びTeの原子半径が他のII族およびVI族元素の原子半径と比較して大きいことによるが、この特徴ゆえに格子間原子を発生を容易にし、様々な複合欠陥の存在を可能にすると考えられる。またII-VI族化合物半導体なかでCdTeは、Phillipsの意味のイオン結合度(ionicity)<sup>(2)</sup>が最も高いために点欠陥が発生しやすい環境にあるともいえる。この点からもCdTe中では様々な複合欠陥が発生しやすい状況にある。

表1-1 CdTeおよび他のII-VI族化合物半導体の主な物理的性質

	CdTe	ZnSe	ZnTe	CdS
結晶構造	閃亜鉛鉱型	閃亜鉛鉱型	閃亜鉛鉱型	ウルツ鉱型
格子定数[A]	6.481	5.6681	6.1037	a=4.133, b=6.7091
イオン度	0.717	0.630	0.609	0.685
エネルギーギャップ(300K)	1.52	2.67	2.26	2.53
正孔移動度[cm <sup>2</sup> /Vs]	80	30	100	
電子移動度[cm <sup>2</sup> /Vs]	1000	530		300

図1.2は非局在擬ポテンシャル法で計算されたCdTeのバンド構造(Chelikowski&Cohen)である<sup>(3)</sup>。Γ点での伝導帯はs軌道で近似され、2重に縮退したΓ<sub>6</sub>の既約表現に属する。一方価電子帯は、CdTeが重い原子で構成されているために比較的大きなスピン・軌道相互作用によるj=3/2の4重に縮退したΓ<sub>8</sub>とj=1/2の2重に縮退したΓ<sub>7</sub>に分裂する。本論文では、CdTe中の不純物の電子状態を考察するため様々な発光をフォトルミネッセンスで観測するが、このときの遷移はフォノンとの相互作用を論ずる以外は全てΓ点近傍での遷移が基礎となる。

半導体でデバイスを作製する際pn接合が基本となるが、一般にII-VI族化合物半導体ではpn制御が非常に困難である。この原因は通常自己補償効果(self-compensation)として説明されている。即ち、II-VI族化合物半導体の場合、IV族あるいはIII-V族半導体と比べてイオン性が高いため伝導性制御のために導入された不純物とともに、そのキャリアを打ち消すような格子欠陥が同時に導入され電荷補償が起こるためと考えられている<sup>(4-7)</sup>。

CdTeは、II-VI族化合物半導体中唯一pn伝導性の制御が可能な半導体であるが、ある条件下では上記の自己補償効果が観測される。すなわち化学量論的組成より僅かにTe過剰の融液にドナー性の不純

物をドーピングしても結晶は低抵抗 n 型にはならず、高抵抗になる現象が見られる<sup>(8-10)</sup>。本論文 4 章においてこの現象と原因について詳しく議論される。

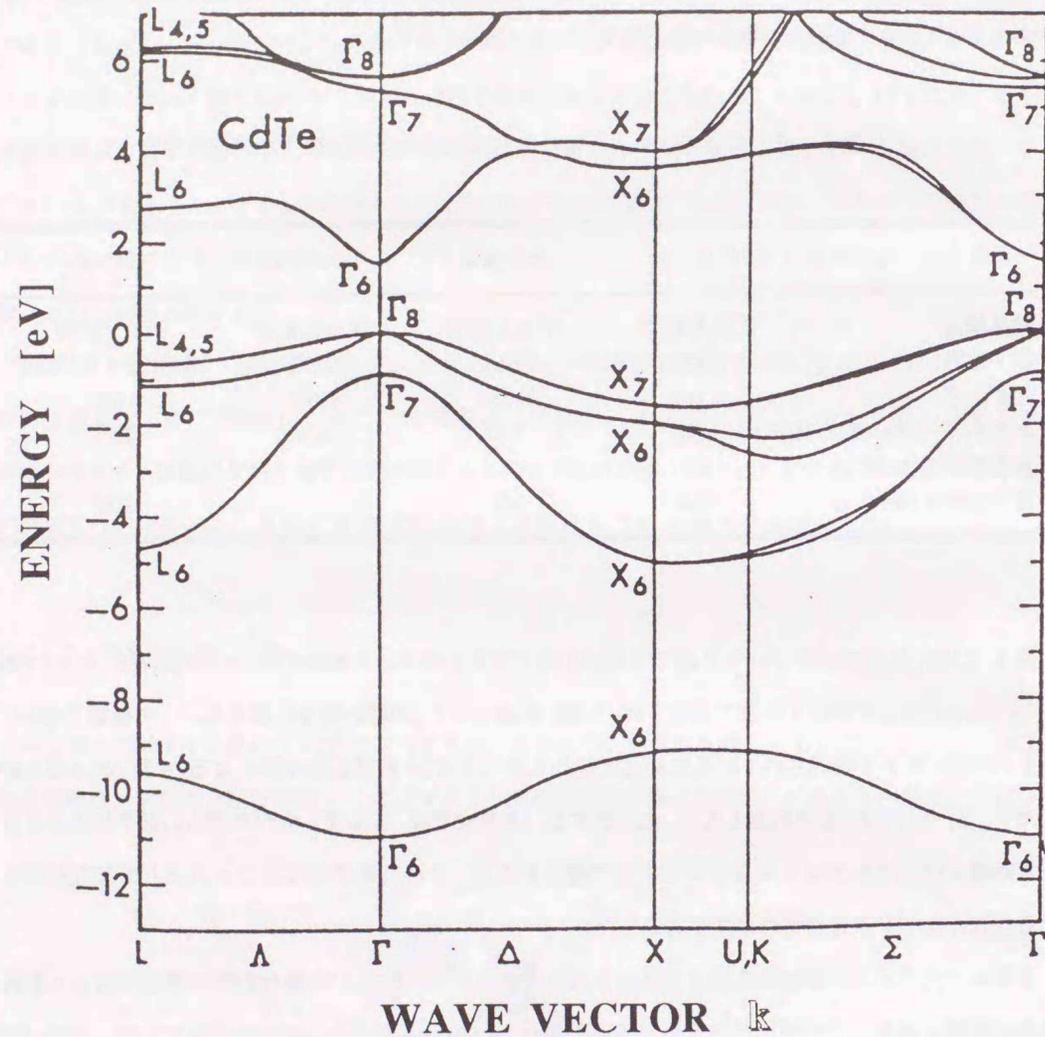


図 1.2 非局在擬ポテンシャル法で計算された CdTe のバンド構造

表 1-2 は代表的なアクセプタおよびドナー性不純物とそれらのイオン化エネルギーをまとめたものである。尚、ここに示したイオン化エネルギーのうち Al と Cl に関する値は本研究の 4.4 節であらためて報告するが、表 1-2 では Molva および Francou らの結果を載せた<sup>(11, 12)</sup>。

表 1-2 CdTe 中の代表的な不純物準位とイオン化エネルギー

不純物元素	ドナー/アクセプタ	イオン化エネルギー [meV]
Al	ドナー	14.04
Ga	ドナー	13.83
In	ドナー	14.08
Cl	ドナー	14.48
Li	アクセプタ	58.0
Na	アクセプタ	58.7
Cu	アクセプタ	146.0
Ag	アクセプタ	107.5
P	アクセプタ	68.2
As	アクセプタ	92.0

### 1.3 CdTe の応用分野<sup>(13)</sup>

CdTe は、II-VI 族化合物半導体中、唯一不純物ドーピングにより容易に p n 伝導性制御が可能な材料である。最近 ZnSe およびこの材料を基礎とした混晶系で作製した超格子構造で青色発光レーザーダイオード<sup>(14-16)</sup>の発振に成功した。しかしながらまだキャリア濃度  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以上の低抵抗 p 型結晶の作製には成功していない。同様に CdTe においても低抵抗 p 型を得ることは難しい状況にある。さらにこれらの半導体では p 型結晶に対する良い ohmic 電極の作製法が確立しておらず、この点もデバイス作製における大きな問題点となっている<sup>(17-22)</sup>。

CdTe の代表的応用分野は以下の通りである。

- ・放射線検出器<sup>(23-26)</sup>
- ・太陽電池<sup>(27-32)</sup>
- ・赤外検出器 (HgCdTe) のエピタキシャル基板<sup>(33-36)</sup>

本節ではこれら各応用分野で要求されるCdTe結晶の特性について説明し、さらに次章以降の実験結果との関係にも言及する。

### (1) 放射線検出器

半導体放射線検出器としては、SiやGeを用いたものが知られているが、CdTeを放射線検出器として応用した場合以下の特徴を持つ。

- (i) 室温でのエネルギーギャップが約1.5 eVと大きく、漏洩電流の観点から室温動作が可能であるため液体窒素で冷却する必要がない。
- (ii) 平均原子番号が50と大きいためγ線、X線に対する光電効果の断面積が大きい（光電効果の断面積は原子番号Zの5乗に比例する）。

CdTe放射線検出器は通常、図1.3に示す全空乏層タイプで動作させるため結晶全体が有感層となる。γ線で生成された電子・正孔は強い電界でそれぞれ逆方向の電極へ向かってドリフトし、両電極に到達した全電荷量

$$Q = \frac{qn_0\mu_e\tau_e E}{d} \left\{ 1 - \exp\left[\frac{-(d-x)}{\mu_e\tau_e E}\right] \right\} + \frac{qn_0\mu_h\tau_h E}{d} \left\{ 1 - \exp\left[\frac{-x}{\mu_h\tau_h E}\right] \right\} \quad (1-1)$$

が信号として検出される。ここで $n_0$ は最初に生成された電子・正孔対の数、 $\mu_e$ 、 $\tau_e$ と $\mu_h$ 、 $\tau_h$ は各々電子および正孔のドリフト移動度と寿命を表わす。したがってCdTeの特徴を生かし、さらに高分解能放射線検出器を作製するために要求されるCdTe結晶の物理的性質は次の2点である。

- (i) 高抵抗結晶であること
- (ii)  $\mu\tau$ 積が大きいこと

すなわちキャリアトラップの少ない高純度・高抵抗結晶が要求される。本論文第4章では、ドーピングした高抵抗結晶の詳細なフォトルミネッセンス測定からこれら結晶の高抵抗化メカニズムについて議論する<sup>(9, 10, 37)</sup>。

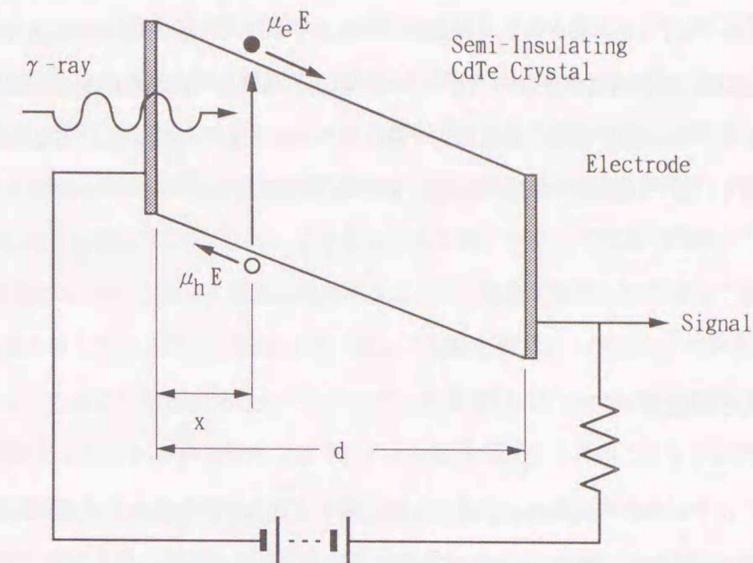


図1.3 CdTeによる放射線検出器の動作原理

### (2) 太陽電池

CdTeのエネルギーギャップは、太陽光スペクトルに対して最適値を有し、かつ吸収係数が大きいため種々の構造のCdTe太陽電池が提案されている。CdTeで高効率太陽電池を作製する際の一つの問題点は、p型低抵抗の結晶を得ることの難しさにある。特にCdTe多結晶で太陽電池を作製する場合、 $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア濃度をもつ良質のp型多結晶膜を作製したすることは非常に困難である<sup>(32)</sup>。この結果は、II-V族化合物半導体特有の自己補償効果よりp型伝導性が得にくいこと、さらに結晶粒界に存在する界面準位等の多結晶膜特有の問題に起因する。本論文第3章ではCuドーピングによる低抵抗p型CdTe結晶の電氣的・光学的特性について詳細に調べ、CdTe中のCuの振舞いについて議論する。

### (3) HgCdTeエピタキシャル基板

HgCdTeは、 $10 \mu\text{m}$ 帯の赤外線検出器として現在活発に研究されており、MBE、MOCVD、LPE等の方法でCdTe基板上に薄膜成長されている。CdTe結晶がHgCdTeエピタキシャル基板として注目される最大の原因は、CdTeとHgCdTeとの格子整合および化学的整合性が良いこと、さらに基板との相互拡散による基板原子の影響が他の基板を使用した場合と比較して少ないなどによる。

またHgCdTeとの格子整合がほぼ完全な形で達成される材料としてのCd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Teの結晶成長およびその上にHgCdTeをエピタキシャル成長した報告も多い。HgCdTeエピタキシャル基板としてのCdTe結晶には、転位密度が少ない(10<sup>4</sup>cm<sup>-2</sup>以下)高純度・高品質のものが要求される。特に2次元アレイセンサーを目指す場合、基板の均一性はセンサーとしての特性に大きな影響を与える。本論文では、第2章でCdTe結晶の結晶学的評価、特に転位密度とフォトルミネッセンススペクトルの関係について記す。

#### 1.4 現状と問題点

本節ではCdTe中の不純物および結晶欠陥に関する過去に行なわれた代表的な研究を紹介し、そこで明かにされた実験事実と問題点について本論文と関連させながら述べる。

de Nobelの先駆的な研究以来<sup>(87)</sup>、CdTe中の不純物と結晶欠陥に関する研究は他のII-VI族化合物半導体と同様に行なわれ、種々の不純物や結晶欠陥が禁制帯中に形成するエネルギー準位の情報が得られた。しかしながらこれらの結果の殆どは、定量的にドーピングされた結晶とアンドープ結晶との比較から明瞭な形で同定されたものではないために結果には曖昧さが含有されている。さらに本来結晶成長条件によってドーピングした不純物の振舞いは大きく変わるはずであるが、これらの論文の多くは詳しい結晶成長条件が記載されておらず、しばしば混乱を招く結果となる。特に化合物半導体の場合、結晶成長条件の違いが即、組成の“ずれ”の差異(カチオン側あるいはアニオン側)を生み、成長後の結晶の物理的性質に大きく影響を与える。この組成のずれによる電気的特性への影響は、本論文でも自己補償効果との関連から第5章で詳しく議論される。

このようにCdTe中の不純物の振舞いに関する理解が遅れた大きな要因のひとつが、基準となる高純度結晶を得ることが困難であったことにある。その結果、この基準結晶とドーピング結晶との比較実験を行ない、ドーピングした不純物の影響を結晶成長条件に注意しながら系統的に調べることが出来なかったことによる。ようやく1980年代からこれらの点を克服してMolvaらを中心とするフランスのグループが比較的高純度結晶をもとにバックドーピングによる系統的なCdTe中の不純物の振舞いに関する研究を開始し、明瞭な形の実験結果が得られるようになった<sup>(12, 75, 90-92, 98, 128)</sup>。特にCdTe中の代表的なアクセプタ種であるCu、Ag、Au、Na、Liの同定を、高分解能フォトルミネッセンススペクトルで観測されるこれら中性アクセプタに束縛された励起子からの発光から行なった。その際、同時にTwo-hole transitionsおよびZeeman効果を測定し、これらのアクセプタ種のイオン化エネルギーと

対称性を決定した。この結果のうち、Molvaらが主張するCuに起因する束縛励起子発光(1.5896 eV発光)は、p型CdTe中で最も強く観測される束縛励起子発光でその起源に関してしばしば議論されていた発光である。即ちその発光起源に関して二つの説が存在する。ひとつはCdサイトに置換したCuアクセプタとする説<sup>(90-92)</sup>、他のひとつはCd空孔とドナーとの複合欠陥によるアクセプタとする説<sup>(87-89)</sup>である。Molvaらは、Zeeman効果の実験がホスト結晶と同じT<sub>d</sub>対称性を示すことからCdサイトに置換したCuと結論している<sup>(92)</sup>。しかしながらこのアンドープ結晶で観測される1.5896 eV発光は、Cd飽和アニールによって容易に消失することから複合欠陥説も依然否定できない。これらの曖昧さを完全に取り除くため本論文ではCuドーピング結晶を育成し、アンドープ結晶と比較しながらこれら結晶のアニールによる電気的特性とPLスペクトル変化およびZeeman効果を測定して最終的に1.5896 eV発光がCdサイトに置換したCuであるとの結論が得られた。これらの結果については第4章で詳しく述べられる。

一方、CdTe中の浅いドナーに関してはアクセプタよりCentral cell correctionがさらに小さいために中性ドナーによる束縛励起子発光ピークだけではドナー種の同定は困難である。もし二電子遷移発光が観測できれば、それもある程度克服できる。このドナー不純物に関しては、Molvaらの報告からさらに遅れてFrancoを中心とするフランスのグループがアクセプタと同様バックドーピング実験から6種類のドナー種の存在を確認し、さらに二電子遷移発光から3種類のドナー種(Ga、In、Cl)の同定とイオン化エネルギーの導出を行なっている<sup>(11, 97)</sup>。その他に曖昧さを残しながらもAlとFにも言及している。しかしながら彼らの結果は、イオン化エネルギーの大小関係がZnSeで報告されているもの<sup>(103)</sup>と大きく異なること、さらに元素の周期率表から考えても不自然な順序であること等の理由からその実験結果の信頼性に不安が残る。これは彼らの結果が互いに非常に接近した幾つかのドナー種による混在したPLピークから結論を引き出したためと考えられる。本論文ではこれらの曖昧さを取り除くため、定量的にしかも非常に少量(もしドーピング量を増やせばPLピークがブロードになり、ピークの分離が不可能となるため)ドーピングして1種類の2電子遷移発光のみ強くなるようにして各ドナー種イオン化エネルギーを決定した。またこれらの結果をもとにアンドープ結晶で観測される非常に低濃度(10<sup>13</sup>cm<sup>-3</sup>オーダー)の2種類のドナー種の同定にも成功した。特にAlの同定に今回はじめて明瞭な形で成功した。さらにアンドープ結晶で観測される2本のイオン化ドナーに束縛された励起子からの発光(D<sup>+</sup>, X)の同定に成功した。過去、この2本D<sup>+</sup>, Xピークの起源は、1種類のドナー種の異なる角運動量状態(J=1, J=2)からの発光であろうとの報告<sup>(148)</sup>もあったが、本研究によって各々AlとClによるD<sup>+</sup>, X発光であることがドーピング結晶との比較からはじめて実験的に明かになった。これらドナー種の同定に関する結果は、本論文第4.3章で述べられる。

CdTeで観測される自己補償効果については、1970年代から放射線検出器用CdTe結晶の研究との関連で非常に多くの研究がなされている<sup>(23-26)</sup>。特にこの目的のためにClドーピングによる高抵抗CdTe結晶の研究がSiffert<sup>(24, 25)</sup>やCanali and Bellら<sup>(23, 156)</sup>によって主としてTime-of-Flight等の電気的特性評価によって精力的に行われてきた。その結果CdTeでの自己補償効果は、Cd空孔とClドナーとの複合欠陥がアクセプタとして作用し、さらのこのアクセプタがドナーを補償するためであると考察している。しかしながら彼らの結果は、電気的特性というマクロスコピックな物理量をもとに考察しており、ミクロスコピックな実験結果から導き出された結論ではない。それゆえに自己補償効果の原因となる準位の詳しい電子構造および原子構造も調べられていなかった。

本論文では、彼らが主張する自己補償効果メカニズムが本当に成立しているのかをミクロスコピックな立場から実験的に検証した。さらにAl、Ga、InのIII族元素をドーブした結晶でもCl同様、自己補償効果が存在し、しかもそれらの自己補償効果メカニズムが互いに共通していることを確認した。特に高分解能PLスペクトルにおいてCl、Al、Ga、Inをドーブした全ての高抵抗結晶に特徴的な強い束縛励起子発光を観測し、さらにこのピークのドーブ量依存性およびアニール変化からこのPLピークの発光センターが自己補償効果の原因となる欠陥に対応することを実験的に確認した。またIII族元素をドーブした高抵抗結晶で観測された特徴的PLピークのZeeman効果から対応する発光センターの原子構造も明かにすることができた。これらの結果はZnSにおける有名なSA発光 (self-activated emission) と非常に類似していること、ZnSでは観測できなかったSA発光に関与しているアクセプタ束縛励起子発光がCdTeでは非常に明瞭に観測され、それが上記高抵抗結晶に特徴的な強い束縛励起子に対応することを本論文ではじめて実験的に示すことができた。これら自己補償効果に関する結果は第5章で詳しく議論されている。

一方、不純物や点欠陥だけがPLスペクトルに影響するを与える訳ではなく、転位などの所謂"extended defect"も影響を与えることが知られている。このうち特に1.47eVに現われるdefect bandはブリッジマン法で育成したバルク結晶およびエピタキシャル薄膜の両結晶でしばしば観測され、その発光起源に関して議論されてきていたが、最終的な合意には達していない。最初、Deanらがこの発光は、通常このエネルギー近傍で観測されるドナーアクセプタ対発光と全く異なる振舞いを示すことを指摘し、さらにZnSeで観測される有名なY発光と同じ特徴を有する"extended defect"に関係する発光であることを強調し、その起源として小さな転位ループにトラップされた励起子からの発光であろうと考察している<sup>(77)</sup>。その後TaguchiとOnoderaらは、この発光強度の温度依存性、PL励起スペクトル、さらには時間分解測定から、積層欠陥や転位にトラップされた励起子からの発光と主張している<sup>(78)</sup>。さらに近年、Kuhnらは、このピークのZeeman効果から"extended defect"に起因するdeep donorの電子と価電子帯と

の正孔の再結合である、 $D^0, h$ 発光であると結論している<sup>(80)</sup>。

これらの結果の何れもが、1.47eV発光は"extended defect"が関係しているとしているが、直接転位密度との相関を測定した報告はない。本論文では1.47eV発光の強度が転位密度と強い相関を持つこと、さらに一軸応力印加あるいは $\gamma$ 線照射によっても1.47eV発光強度が強くなることを実際に観測した。特に後者の実験結果は、1.47eV発光は"extended defect"の存在そのものが重要ではなく、その周りに誘起された歪み場の存在が重要であることを示すものである。これら1.47eV発光の起源に関する実験結果の詳細は、第2.4章で述べられている。

尚、第3章では、基準となる高純度CdTe結晶をインゴット全体にわたって詳細に調べた結果であり、本節はじめで強調したようにこの第3章の結果なくしては他の章で得られた不純物および結晶欠陥に関する結果は得られなかった。この意味で第3章の結果は本論文では非常に重要な位置を占めるものと考えられる。

## 1.5 本論文の目的と概要

本研究の目的は、高品質CdTe単結晶中の不純物およびそれらと格子欠陥との複合欠陥の電子構造を電気的特性と光学的特性から理解することにある。具体的には以下のとおりである。

- (1) 高品質CdTe単結晶を育成し、転位密度とフォトルミネッセンススペクトルの関係を明らかにする。
- (2) アンドーブCdTe結晶のas-grownインゴットの電気的・光学的特性分布からブリッジマン法で育成したCdTe結晶中の不純物とその偏析について議論する<sup>(38)</sup>。
- (3) アンドーブCdTe結晶中に残留する浅いドナー不純物を二電子遷移発光から同定する<sup>(39)</sup>。
- (4) CuドーブCdTe結晶を育成し、CdTe中のCuの電子構造と電気的特性への影響について明らかにする<sup>(38, 40, 41)</sup>。
- (5) 本来浅いドナーを形成するCl、Al、Ga、Inが高抵抗ドーパントとして作用するメカニズムについて明らかにする<sup>(9, 10)</sup>。

本論文は、6章から構成されている。

## 第1章 序論

第1章では、序論としてまず本研究の動機づけをし、簡単にCdTeの主な物理的性質について述べた。次にCdTeの応用分野を本研究と関わる範囲でまとめ、その後CdTe中の不純物および結晶欠陥に関する研究の現状と問題点をまとめた。最後に本論文の目的と概要について述べている。

## 第2章 CdTe単結晶育成と結晶学的評価

第2章では、CdTeの単結晶成長についてまず種々の結晶成長法について説明し、次に本研究で用いた結晶成長装置について述べた。さらに育成後の結晶は、結晶学的観点から化学腐蝕法による転位密度の評価、X線2結晶法のロックンガープによる結晶性の評価を評価を行った。最後にCdTeのPLスペクトルでしばしば観測される”Y発光”が転位と相関を持つことが示され、一軸応力およびγ線照射によるY発光の変化からY発光の起源について議論した。ここで特に本研究で用いる結晶評価法のうち、中心的役割をなすフォトルミネッセンス(PL)についてその測定原理、半導体において観測される代表的PLスペクトルの物理的説明、さらに本研究でもちいたPL測定システムについて詳述した。

## 第3章 アンダーp型CdTeインゴットの評価

第3章では、低抵抗CdTe結晶が様々な観点から評価される。まずブリッジマン法で育成されたアンダーp型結晶インゴット中の比抵抗、キャリア濃度、ホール移動度の電気的特性の分布について述べ、次にPL特性および赤外透過特性の光学的特性の固化率依存性を詳細に測定した結果について報告する。次にこれらの実験結果をもとに電気的特性と光学的特性の相関について議論する。またアンダーp結晶中に残留する主要なアクセプタ種についても言及する。

## 第4章 低抵抗CdTe結晶の評価

第4章では、アンダーp結晶で問題となる残留アクセプタおよびドナー種の同定について述べる。最初、アンダーp型結晶のPLスペクトルで最も強く観測される1.5896eVの中性アクセプタ束縛励起子発光の起源について様々な方法から調べた結果について報告する。まずアンダーp結晶で観測されるこの1.5896eV発光のアニール変化と対応する電気的特性変化をCuドーピング結晶と比較しながら測定した。次にAdmittance Spectroscopyよりアンダーp結晶およびCuドーピング結晶での主要なアクセプタ種のイオン化エネルギーを求め、さらにそれらの結晶で観測される1.5896eV発光のゼーマン効果を測定した結果について述べる。最後にこれらの結果をもとに1.5896eVの起源を明らかにする。

続いて本章の残りではアンダーp結晶の残留不純物の同定結果について述べる。ここでは特にアン

ダーp結晶で観測されるTET発光および $D^+$ , X,  $D^0$ , h 発光の起源をドーピングした結晶で観測されるそれらの発光ピークとの比較から調べた。最後に、残留ドナー種のイオン化エネルギーを3つの異なる方法で求めた結果について述べる。

## 第5章 高抵抗CdTe結晶の評価

第4章では、ドーピングによって高抵抗になったCdTe結晶の高抵抗化メカニズムについて議論する。まず塩素ドーピングによるCdTe高抵抗結晶について電気的特性とPL特性の塩素ドーピング量依存性を測定した結果について述べる。次に電気的特性およびPL特性のアニール変化、特に塩素ドーピングした高抵抗結晶に特徴的に観測されるPL発光のアニール変化とゼーマン効果から塩素ドーピングによる高抵抗化メカニズムを明らかにする。

続いてAl, Ga, Inをドーピングした高抵抗結晶の高抵抗化メカニズムについて議論する。最初、これらIII族元素をドーピングした高抵抗結晶のPLスペクトルの類似性を指摘し、これら高抵抗結晶に特徴的に見られる強い発光の起源をPLスペクトルと対応する電気的特性のアニール変化、さらにはこの特徴的PL発光のゼーマン効果の測定結果について述べ、高抵抗化メカニズムを明らかにする。

## 第6章 結論

第6章では本論文の総括を行い、今後の課題について簡単に述べる。

## 2章 CdTe単結晶の育成と結晶学的評価

### 2.1 序言

ある半導体材料が工業的に成功するか否かは、その半導体が安価で大量にしかも安定的に供給できるかが重要な要因のひとつである。このとき当然ながら、その品質は高いものに維持しなければならない。化合物半導体では、化学量論的組成からの偏差によって生じる格子欠陥が物理的性質に重大な影響を及ぼすため、結晶成長は常にその組成のコントロールに注意を払わなければならない。その組成コントロールの一つの方法として結晶成長中の成分元素の蒸気圧制御がある。しかしIII-V族化合物半導体であるGaAsやInPは高温で分解しやすく、さらに成分元素の砒素や燐の蒸気圧が高いため、これらの結晶の成長ではSi単結晶の育成で成功したチョクラスキー法が使えない。これらの問題点を克服する目的でLEC法（液体封止チョクラスキー法：Liquid Encapsulated Czochralski method）が開発された。この方法は、上記分解を抑さえるために化合物半導体融液を $B_2O_3$ で封止し、さらに高圧の不活性ガスを印加する。このようにLEC法は、III-V族化合物半導体では成功したが、II-VI族化合物半導体では、わずかに研究レベルでの報告があるに過ぎない。これはII-VI族化合物半導体に対してまだ適当な封止剤が見つからないこと、さらにより直接的な理由としてブリッジマン法と比較して結晶引き上げ法では良い結果が得られていないこと等の理由による。したがってII-VI族化合物半導体に対しては現在でもブリッジマン法、THM (Travelling Heater Method) 等の方法によるバルクの結晶成長法が主流である。

本章ではまずCdTeのバルク結晶成長法について詳述し、次にその結晶の結晶学的評価法である化学腐蝕法による転位密度の評価結果とX線二結晶法による評価結果について述べる。次に本論文でもっとも頻りに用いられる結晶評価法であるフォトルミネッセンス(PL)について、その原理および半導体で観測される代表的なPLスペクトルについて少し詳しく述べ、さらに本研究で用いたPL測定システムについても記す。最後に転位密度がPLスペクトルに与える影響を調べた結果について述べる。ここでは特に転位密度と強い相関が見られた $1.47\text{eV}$ 発光の起源について一軸応力およびγ線照射によるスペクトル変化の結果をもとに議論する。

### 2.2 CdTeの単結晶成長

#### 2.2.1 CdTeの結晶成長法

現在まで試みられた代表的なCdTeのバルク結晶成長法は次の6通りである。

- (1) Bridgman法<sup>(42-45)</sup>
- (2) THM (Travelling Heater Method)<sup>(46-49)</sup>
- (3) LEC法（液体封止チョクラスキー法：Liquid Encapsulated Czochralski Method）<sup>(50, 51)</sup>
- (4) 気相成長法<sup>(52-56)</sup>
- (5) 溶媒法<sup>(57, 58)</sup>
- (6) 温度勾配凝固法 (Gradient Freeze Method)<sup>(34, 35, 59)</sup>

以下、これらの結晶成長法の特徴およびCdTeに応用した際の問題点について説明する。

#### (1) Bridgman法

Bridgman法は、CdTe結晶成長において現在最も一般的に用いられる方法である。その理由は、比較的容易に大きな結晶が得られること、炉内の温度分布をコントロールすることによって固液界面近傍での温度勾配をコントロールできるため比較的良質の結晶が得られること、成長速度が比較的速いこと、などの理由による。しかしCdTeは熱伝導率が悪いため、成長中の固液界面形状を凸に保ったまま成長するのが困難でアンブルや炉の構成を工夫することによってこの点を解決しなければならない。さらにBridgman法では、CdTeの融点下、すなわち $1092^\circ\text{C}$ の高温下での融液成長であるため、ルツボからの不純物の混入が避けられない欠点がある。

またCdTeは、他の化合物半導体同様、成分蒸気圧の高い元素を含むため、化学量論組成の均一な結晶を得ることは困難である。とくにII-VI族半導体のように僅かな組成のずれが電気的特性に大きな影響を及ぼす場合格段の注意を払う必要がある。この問題点を克服するため、成長中のアンブル内の蒸気圧をコントロールするための補助炉を有する、いわゆるmodified Bridgman法によるCdTe結晶成長の報告が、Kyleらによってなされている<sup>(60)</sup>。図2.1は、Kyleが用いた成長炉と炉内温度分布の概略図である。アンブルの上に位置する一定温度に保持されたりザーバー炉にCdあるいはTeの単体を封入し、成長中のアンブル内の蒸気圧をコントロールする。そのにより、上記化学量論的組成からのずれ

の問題を解消し、電気的特性の均一な結晶を得ようとするものである。その他、水平Bridgman法で育成したCdTeについての報告がKhan<sup>(44)</sup>、Chewart<sup>(61)</sup>らによってなされている。尚、本論文の第三章ではBridgman法で得られた結晶インゴット中の電気的・光学的性質の分布について詳細に議論する。

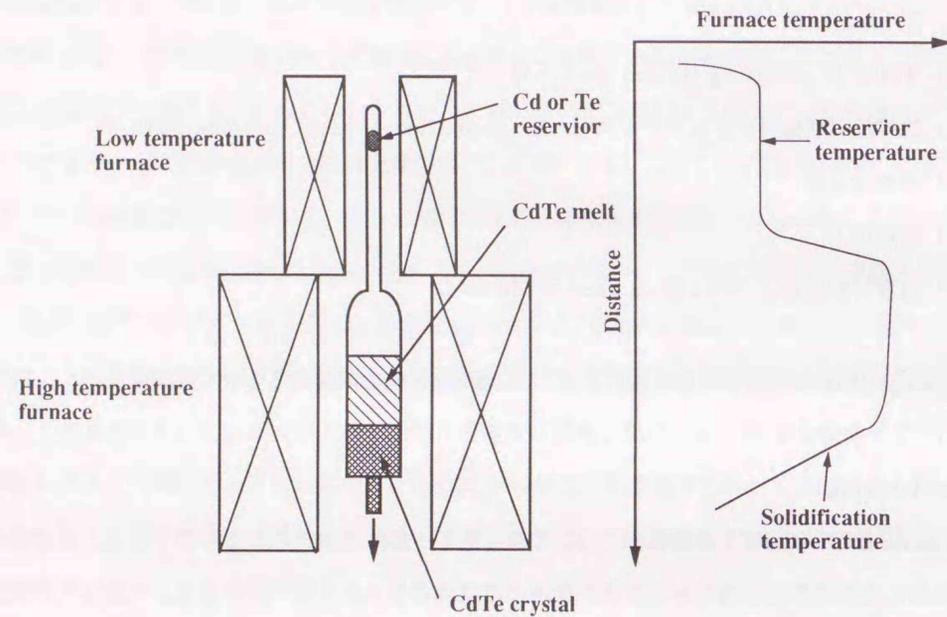


図 2.1 Kyleらを用いた変形Bridgman法の成長炉および炉内の温度分布の一例

## (2) THM

Bridgman法で問題となった成長中に生じる化学量論的組成からのずれとルツボからの不純物の混入のふたつ問題を解決する目的でBellらによってTraveling Heater Method (THM)がCdTeの結晶成長に応用され、その後、Triboulet<sup>(47)</sup>、Wald<sup>(49)</sup>およびTaguchi<sup>(48)</sup>らによって放射線検出器用高抵抗CdTe結晶の作製の観点から精力的に研究された。

図 2.2はTribouletらが使用したTHM炉の概略図である。予め成長したCdTe結晶を同じ径の石英管にTe単体を充填した後再充填し、真空引きした石英アンプルを幅の狭い急峻な温度勾配を持つヒータ部をTe溶媒ゾーンとともにゆっくり移動させ、結晶成長させる方法である。この方法は、Te溶媒上部のCdTeがヒータの移動とともにTe溶媒に溶け込む一方、Te溶媒下部では再びCdTeが析出して

くる。

以上の説明から分かるようにTHMは、基本的にはTe溶媒からの成長であるため、成長温度を約700℃まで下げることができ、石英アンプルからの不純物の混入を抑えることができる。さらに不純物の分配係数が1以下であればfloating zone melting法と同様、結晶の純化(purification)効果が期待できる。また成長界面はつねにTe溶媒と接しているためBridgman法で問題となった化学量論的組成からのずれの問題も少ない。さらに通常のTe溶媒からの成長で問題となるいわゆる”組成的過冷却”の結果生じるTeインクルージョンが、THMではTe溶媒中のCdTe濃度がつねに一定であるため、問題とならない。しかしながらTHMは成長速度が例えば2mm/dayと非常におそくまた直径の大きい結晶の成長は困難である。

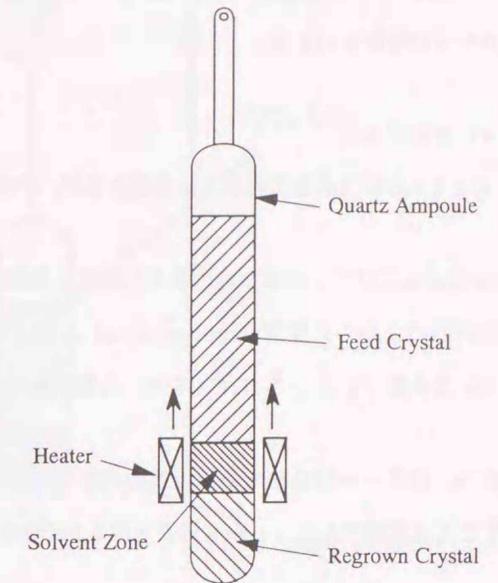


図 2.2 THMの概略図

## (3) LEC法

チョクラスキー法は、所望の結晶方位をもつ大きな結晶を育成するのに非常に有効な方法で、III-V族化合物半導体においても蒸気圧の高いV族元素の飛散を抑える目的でB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で融液をキャップする方法、いわゆる液体封止チョクラスキー(LEC)法でGaAs、InP、GaP等の結晶成長に成功している。一方、LEC法でCdTe結晶を成長した報告は、Mullin et al.およびKlausutis et al.と数例あるが、小口径でしかも結晶性も悪いものであった。その理由は、

- (i) 積層欠陥生成エネルギーが低いこと<sup>(62)</sup>、
- (ii) 臨界せん断応力が小さく転位が導入され易いこと<sup>(63)</sup>、
- (iii) 熱伝導率が低いため、引き上げ結晶の直径制御および固液界面形状の制御が困難である

ことなどの理由である。しかし、最近、Kotaniらは、CdZnTeおよびCdMnTeの結晶をLEC法で成長した結果について報告している<sup>(64)</sup>。それによれば直径30~45mm、長さ50~60mmの大部分が単結晶からなる結晶が得られた。しかしB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からのボロンの混入が認められる等の問題点があり、これからの技術といえる。

#### (4) 気相成長法

CdTeの気相成長法の報告は多数あるが、その方法は大きく3つに分類される。

- (i) CdおよびTe単体からの各々の蒸気を直接低温部で反応させる方法<sup>(52)</sup>、
- (ii) CdTeからの昇華 (sublimation)、再結晶させる方法<sup>(53, 54)</sup>、
- (iii) 元素 (I<sub>2</sub>)、NH<sub>4</sub>Clを用いた化学輸送法<sup>(55, 56)</sup>

である。昇華・再結晶法である程度の大きな結晶が得られるが、基本的には気相成長法で大きな結晶を得ることは困難であり、しかも成長速度もおそく再現性に乏しい。したがって工業的には不向きである。

#### (5) 溶媒法

溶媒法に用いる溶媒としてCdとTeの2つの方法が考えられるが、特にTe溶媒法は、結晶成長温度を下げる点で有利であるが、成長速度が遅いこと、組成的過冷却によるTeインクルージョンの発生が避けられないこと等の問題がある。Zanioらはこの方法で得られた結晶には、10μm以上の大きさのTeインクルージョンが存在することを報告している<sup>(57)</sup>。またHoshiらは、70at%のTe溶媒から成長した結晶でγ線検出器を製作し、<sup>57</sup>Co(122keV)の線源に対して半値幅が7keVであったと報告している<sup>(58)</sup>。

#### (6) 温度勾配凝固法 (Gradient Freeze Method : GF法)

この方法は、炉の構成はBridgman法と同じであるが、Bridgman法では、炉内の温度分布を固定したまま、アンプルを高温部から低温部へと移動させることによって結晶成長する方法であるが、温度勾配凝固法ではアンプルは固定したまま、炉内の温度分布を図2.3のように徐々に変化させ、アンプル先端から固化させる方法である。この方法は、炉の構成が簡単であること、最近のプログラム温度調節器の低価格化と高機能化とにより非常に有効な方法である。以上のバルク結晶成長法のうち本研究で用いた結晶は、Bridgman法と温度勾配凝固法で育成した。

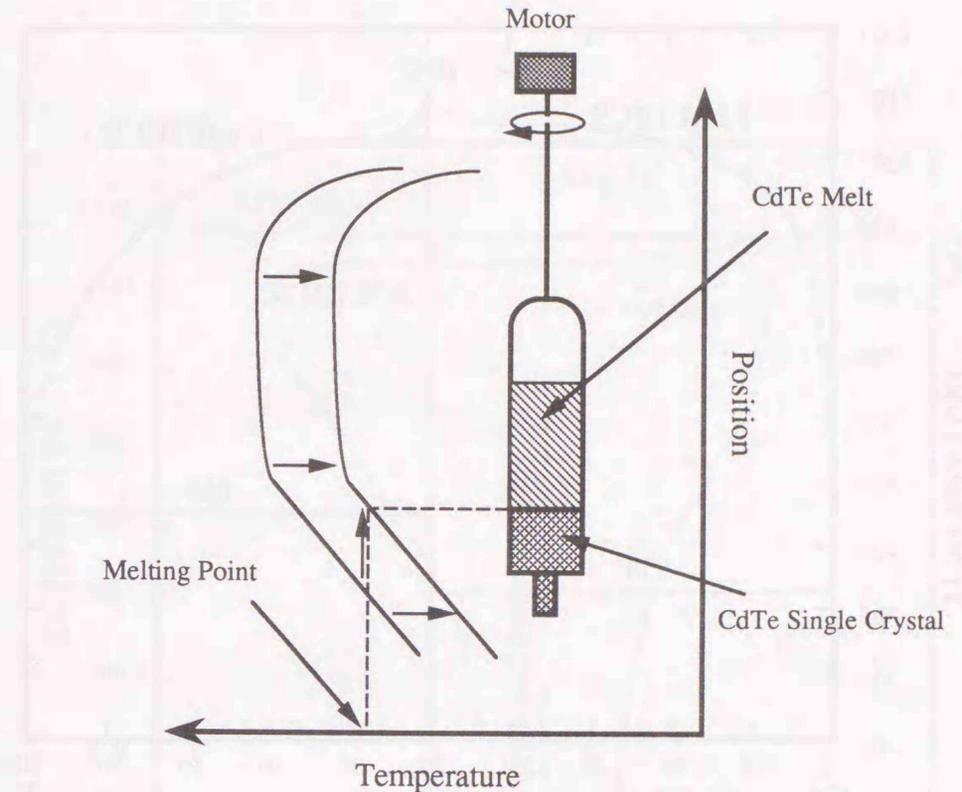


図2.3 温度勾配凝固法の原理

#### 2.2.2 Bridgman法および温度勾配凝固法によるCdTe結晶成長

CdTeの状態図を図2.4に示す。CdTeの融点は1092℃であり、図2.4の状態図から明らかのように出発原料として化学量論的組成から結晶成長すれば、化学量論的組成を持つCdTeが得られると考えられる。しかしながら図2.4の状態図の化学量論的組成近傍の液相線および固相線は、厳密には図2.5に示すようになっている<sup>(13)</sup>。すなわち共晶点 (液相線と固相線が一致する点) が化学量論的組成よりTe過剰側にあり、しかも固相線はCd過剰あるいはTe過剰側に膨らんでいる (miscibility gapの存在)。したがって厳密に1:1の化学量論的組成の融液から結晶成長すると結晶はCd過剰側の固相線にそって結晶化する。

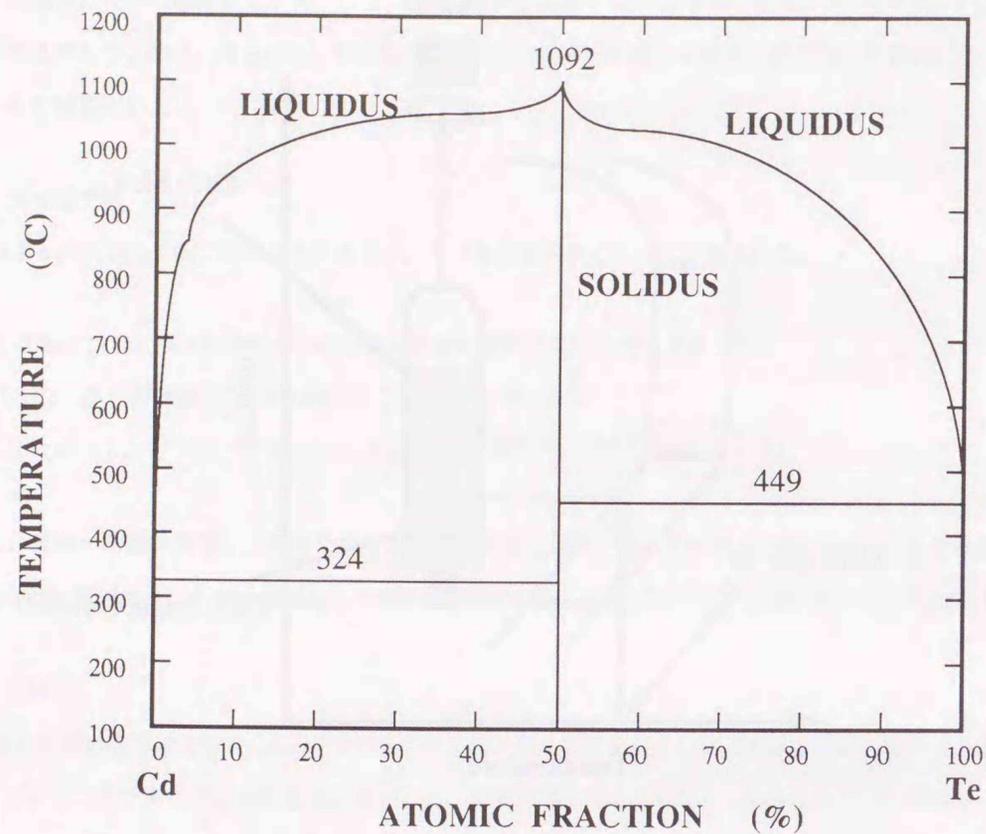


図 2.4 CdTeの状態図

またmiscibility gapの存在のため、もし結晶成長後室温まで冷却した結晶が700°C以上の温度での履歴を残すなら、約 $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度Cd過剰あるいはTe過剰組成の結晶であることを意味する。その結果、出発原料の組成の化学量論的組成からの偏差が結晶成長中に様々な結晶欠陥と不純物との欠陥反応を誘起し、結晶の電気的特性に大きな影響を与えると予想される。実験では、Cd過剰の融液から成長した結晶は電気的にはn型を示し、逆にTe過剰の融液（コングメント点よりTe過剰側）から育成した結晶はp型になった。尚、本研究で用いた結晶は、主にTe過剰の融液から成長したCdTeを用いた。

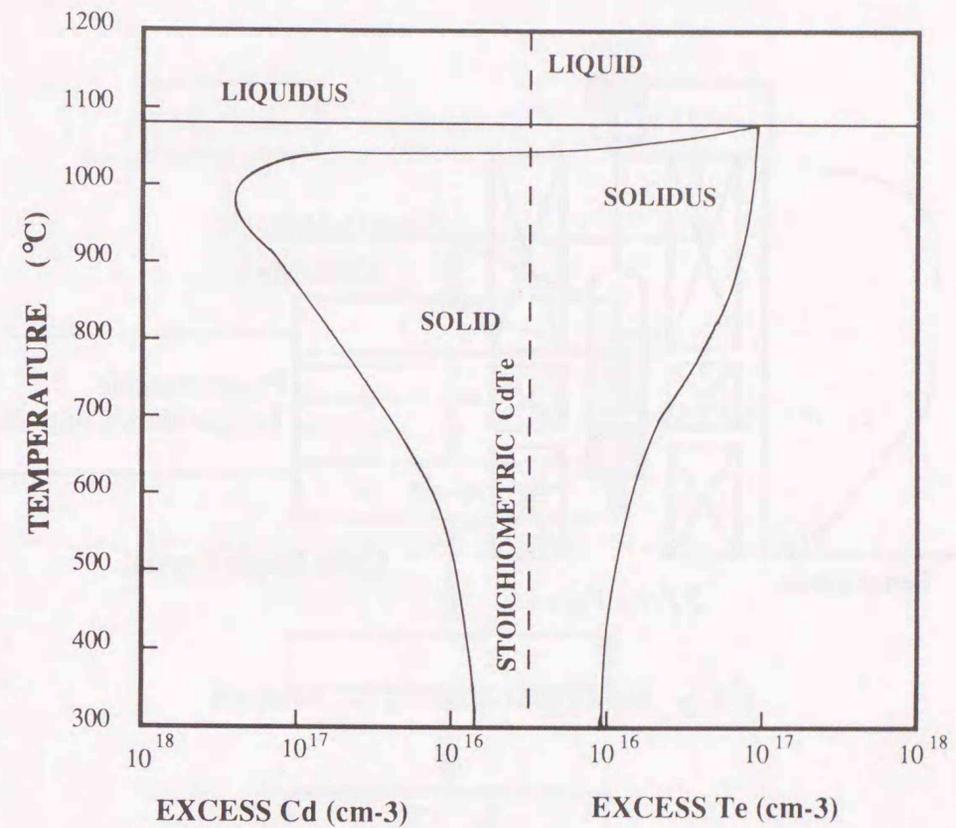


図 2.5 CdTeの化学量論組成近傍の状態図

図 2.6 は、本研究で使用した縦型Bridgman電気炉の構成図である。電気炉は、三つの独立したヒータ管から構成されており、各ヒータはPID制御方式のプログラム温度調節器で $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以下の精度でコントロールされる。また石英アンプルは、結晶成長中、約2rpmで回転しており、電気炉の非対称性を打ち消している。結晶成長のスタートさせるアンプルの位置は、融液から最初に結晶が固化する際の発生する過冷却による固化熱を赤外温度計でアンプル先端をモニタして決定した。尚、ここで示した電気炉は、温度勾配凝固法での結晶成長にも用いた。その際プログラム温度調節器で炉内の温度分布を保持

したまま3つの独立したヒータを同じスピードで低温に下げようにした。

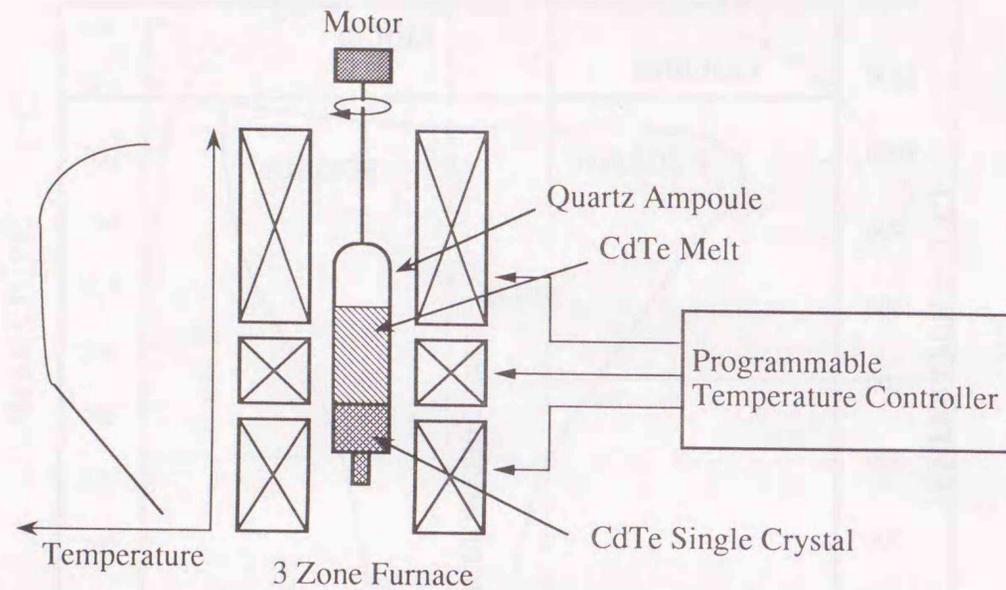


図 2.6 本研究で使用する縦型Bridgman 炉の構成図

表 2-1 は、本研究で用いた結晶の主な結晶成長条件である。

表 2-1 CdTe 単結晶の成長条件

アンプル径	30 ~ 50 [mm]
チャージ量	300 ~ 1000 [g]
組成 (Cd/Te)	0.99 ~ 1.001
成長速度	0.5 ~ 7.5 [mm/h r]
固液界面近傍での温度勾配	5 ~ 25 [°C/cm]
シード	なし

次に結晶育成炉に石英アンプルをセッティングし、育成をスタートするまでのアンプル作製手順を簡単に記す。以下、図 2.7 のプロセス図に従ってその手順を示す。

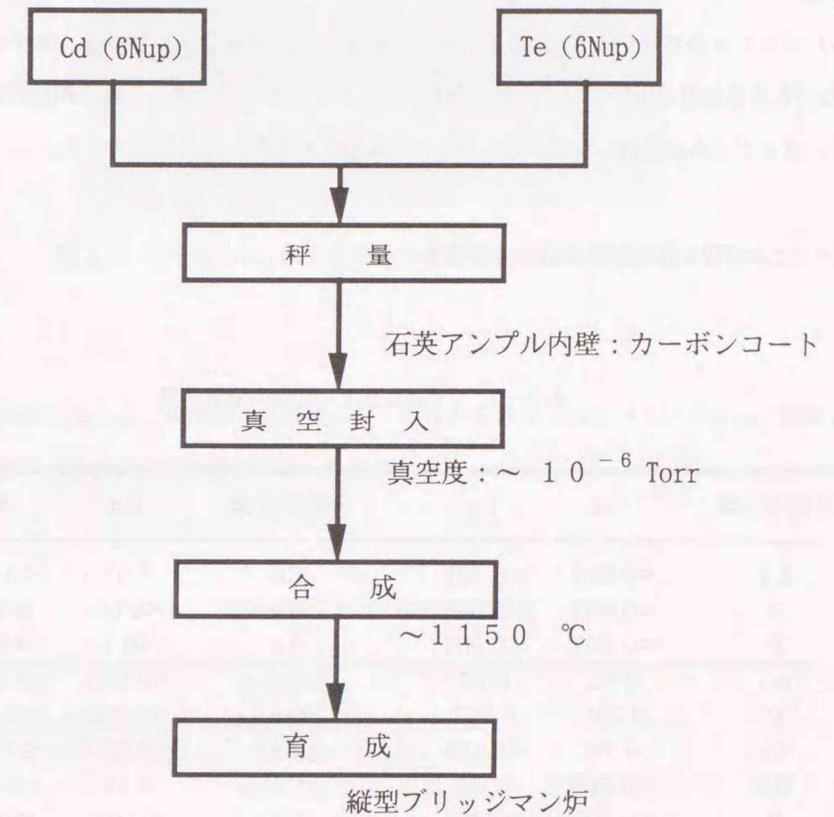


図 2.7 結晶成長のプロセス図

- (1) 6Nグレードの高純度CdおよびTeを所望の組成になるよう秤量する。
- (2) 内壁をカーボンコーティングされたフッ酸洗浄済の石英管に秤量したCdとTeを交互に入れる。ここでCdとTeを均等に石英アンプルに詰めないと合成の際にCdとTeの急激な反応によるアンプルの爆発あるいは破損する結果となる。
- (3) アンプル内を油拡散ポンプにより5時間以上真空引きし、その後水素バーナーによりアンプル

内を真空封入する。

- (4) 真空封入した石英アンブルをアルゴンガス高圧合成炉でCdTe融点以上までゆっくりと昇温し合成を行う。
- (5) 合成が完了した石英アンブルに育成炉にぶら下げるための石英フックをつけ、育成炉にセッティングする。
- (6) アンブル全体をCdTe融点以上にして結晶を完全に溶かす。その後、徐々に炉の温度を下げながら赤外線温度計でアンブル先端からの固化熱の信号をモニターし成長開始位置を決める。
- (7) プログラム温度計に所定の育成プログラムをセットし、成長を開始する。

表2-2に本研究で使用した原料の分析結果を示す。

表2-2 CdおよびTe原料の分析結果

不純物元素	Cd	Te	不純物元素	Cd	Te
Li	<0.003	<0.003	Cu	0.03	<0.005
B	<0.003	<0.003	Ag	<0.01	0.005
F	<0.005	<0.005	Au	<0.1	<0.1
Na	0.02	0.07	Al	<0.003	0.005
K	0.005	0.002	Ga	<0.005	<0.005
As	0.74	<0.005	In	0.05	<0.005
Sb	<0.005	0.04	Cl	0.11	0.06
P	<0.003	<0.005	Br	<0.01	<0.01

### 2.2.3 結晶の表面状態と残留ガス

図2.8はBridgman法で育成したアンドープ結晶の表面写真の一例である。表面には結晶成長中に気泡が発生したことを示す多数の丸い穴が見られる。結晶成長後の石英アンブルを水中で割ると僅かな残留ガスの存在をしめすことからこのガスの発生が結晶表面の穴の原因と考えられる。

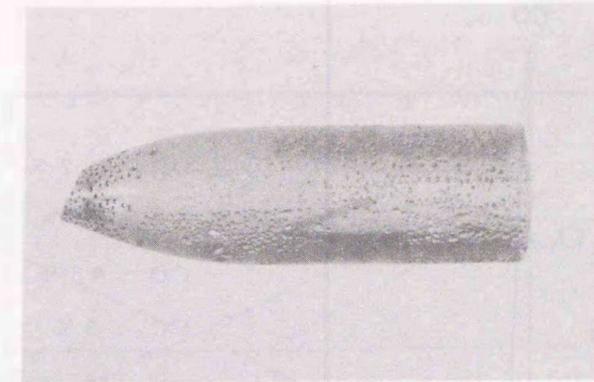


図2.8 Bridgman法で育成したアンドープ結晶の表面写真

以上の推測を確かめるため、何本かの成長後のアンブルから残留ガスをシリンジに水上捕集し、ガス分析を行った。ガス分析計の測定条件を表2-3に示す。

表2-3 ガス分析の測定条件

装置	島津GC-5
検出器(温度)	熱伝導検出器(120°C)
キャリアガス・流量	ヘリウム 40ml
カラム	Molecular Sieve 13X (O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO検出) Porapak Q (CO <sub>2</sub> 検出)
カラム温度	50°C

図2.9に測定した残留ガスのスペクトルと分析結果を示す。大部分が一酸化炭素であり、他に酸素および窒素ガスが検出された。酸素と窒素ガスは、水中でガスを捕集の際の空気からの混入と考えられる。したがって結晶表面に見られる多数の穴は一酸化炭素が原因である。この一酸化炭素は結晶成長中、アンブル内壁にコーティングされたカーボンと原料表面の酸化物による酸素とが反応して生成されたものと考えられる。

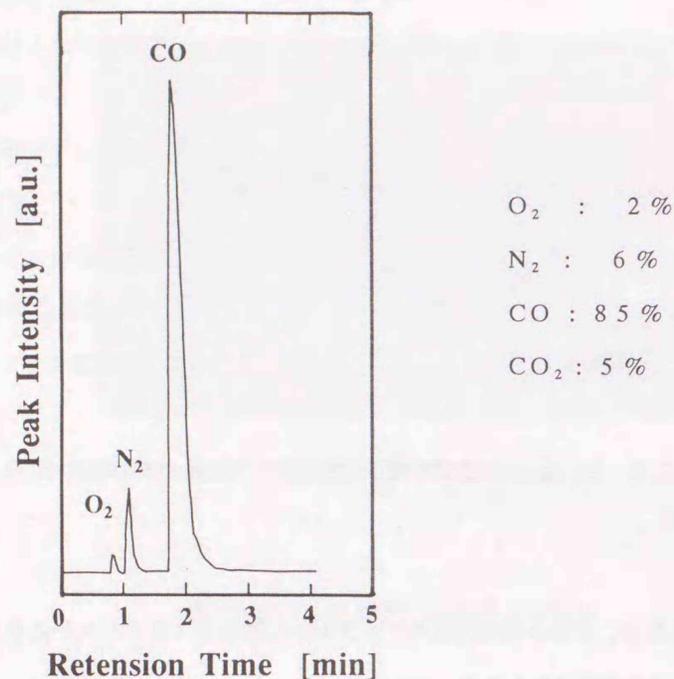


図2.9 残留ガスの分析スペクトルと分析結果

上記考察は、以下の熱力学的考察の結果とも一致する。図2.10は結晶成長中に酸素と反応する可能性のある元素の酸化物の標準生成自由エネルギー $\Delta G^0$ の温度依存性である。融点近傍では各酸化物の標準生成自由エネルギーは

$$\Delta G^0(2CO) < \Delta G^0(2CdO) < \Delta G^0(TeO_2) \quad (2-1)$$

なる関係が成立する。結晶固化時で生成された一酸化炭素ガスが結晶表面に気泡による穴を作り、その穴が凍結された結果である。

一方、この気泡による結晶表面に穴の無い結晶を育成するには、融点での酸化物標準生成自由エネルギーが一酸化炭素の自由エネルギーより小さい酸化物でしかもCdTeの融点では固体である元素をドーピングすることによって達成されると予想される。図2.10からAlとSiがその目的にかなう元素であり、実際これらの元素を約 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ドーブすると結晶表面に見られた穴は完全に消えた。例えば、図2.11はアンドープ結晶とSiを $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ドーブした結晶の結晶表面写真であり、Siド

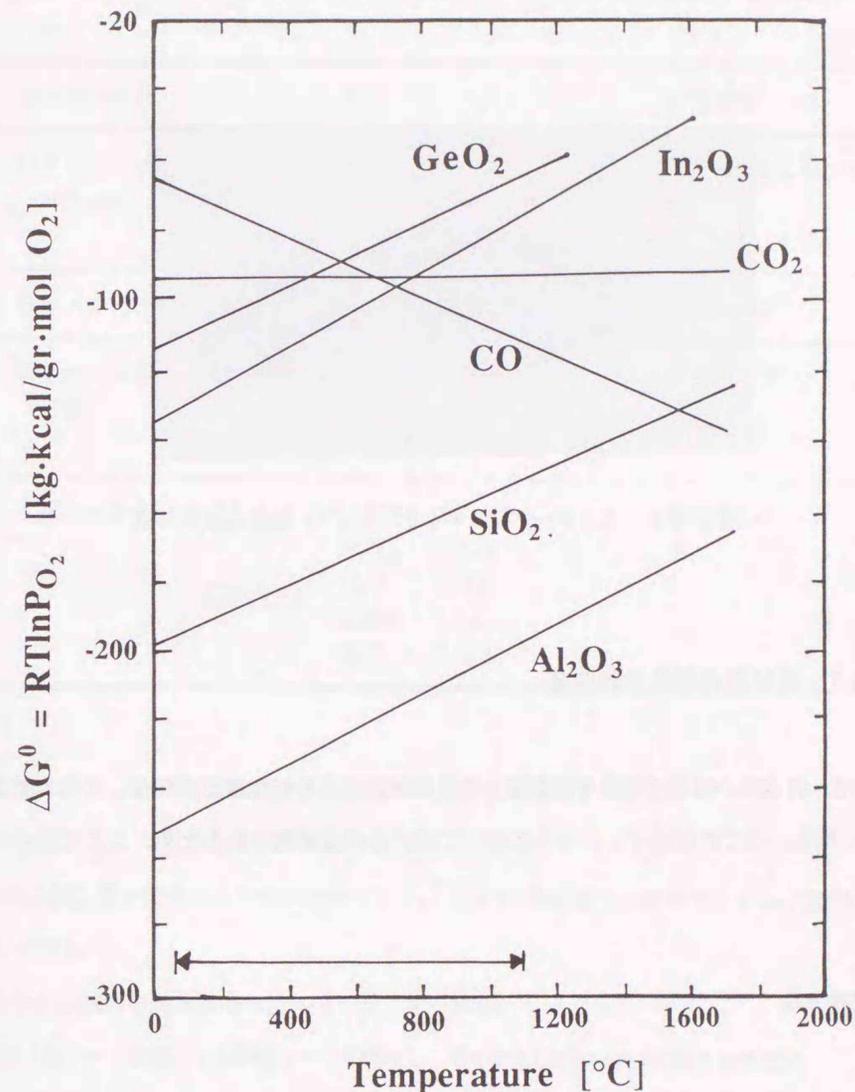


図2.10 酸化物の標準生成自由エネルギー $\Delta G^0$

ーピングによって明瞭に表面の穴が消失していることがわかる。さらにこれらの結果は、何らかの方法（例えば水素還元）で原料表面の酸化物を還元できればドーピングを行なうことなしに結晶表面状態を改善できることを示している。

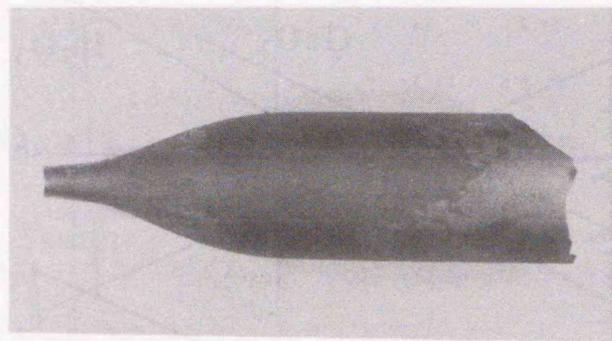


図2.11 Siドーパ ( $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) 結晶の表面写真

### 2.3 CdTe単結晶の結晶学的評価

この節では、育成後の結晶の結晶学的評価を化学腐蝕法による転位密度の評価、X線二結晶法評価について記す。但し、全ての結晶インゴットについて述べるのは困難であるため、ここではその代表的な結果を記す。

#### 2.3.1 実験方法

##### (1) 化学腐蝕（エッチング）法による転位密度評価

本研究では、エッチング液としてフッ酸系エッチング液<sup>(65)</sup>を使用した。表2-4は、エッチピットを出すためのフッ酸系エッチング液と鏡面化学研磨用エッチング液の組成を示す。当初、CdTeの極性面{111}Cd面と{111}Te面の間に混乱があったが、その後オージェ電子分光法<sup>(66)</sup>ならびにイオンチャネリング法<sup>(67)</sup>により極性の判定が行われた。その結果、フッ酸系エッチング液は{111}Cd面のみにピットを形成し、{111}Te面や他の結晶面にはピットは現われない。またフッ酸系エッチング液によるエッチピットと転位との相関は、Tanakaら<sup>(34)</sup>によってX線トポグラフィ像との対応で確認

され、CdTeの転位密度の評価法として用いられている。

表2-4 CdTe結晶に対する各種エッチング液

エッチング液	組成	表面状態
HF系エッチャント (Nakagawa Etchant)	HF 30 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20 ml H <sub>2</sub> O 20 ml	{111}Cd面に丸型ピット
Brメタノール	3%Brのメタノール溶液	鏡面仕上げ
重クロム酸系エッチャント (E液)	HNO <sub>3</sub> 10 ml H <sub>2</sub> O 20 ml K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 4 g	鏡面仕上げ
水間エッチャント <sup>(68)</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.2 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.8 ml H <sub>2</sub> O 10 ml K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.3 g K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0.95 g	鏡面仕上げ

フッ酸系エッチング液による転位密度評価の手順は以下の通りである。

- (i) 表面の加工歪を完全に除去された{111}CdTe結晶をフッ酸系エッチング液で約20秒エッチングする。
- (ii) 速やかに試料を純水に浸し、エッチングを止める。
- (iii) E液（表2-1参照）に試料を1~2秒間浸し、黒く変色した試料表面の曇りを落とす。
- (iv) 速やかに試料を純水で水洗し、結晶表面を鏡面にする。
- (v) 顕微鏡下でエッチピットをカウントし、EPDを評価する。

ここで(iii)のエッチング時間がピットの大きさを決める。そのため少し長い時間エッチングを行なうとピットが小さくなり、(v)のピットのカウントの際の誤差となるので注意を要する。またCdTeはモース硬度が2.8と非常に軟らかく（GaAs=4.5、Si=7）かつ脆いため、結晶インゴットからウェハを切り出すまでに導入された加工歪は深いことが知られている<sup>(69)</sup>。このため本研究ではエッチピットを出す前にこの

加工歪を取り除くためE液で表面を100 $\mu\text{m}$ 以上エッチングした。

(2) X線二結晶法

X線二結晶法は半導体単結晶の結晶性評価によく用いられる方法で、回折ピークの半値幅から評価する方法を言う。例えば、転位等の結晶欠陥を多く含む結晶では半値幅の増加として観測される。本研究で使用したX線二結晶測定システムは理学電機(株)社製のものである。X線源にはCuの $K_{\alpha}$ 線を用い、第一結晶にはCdTe結晶を用いた。図2.12は本研究で用いた光学系でCdTe {333}面の対称反射を利用した(+,-)配置で測定した。

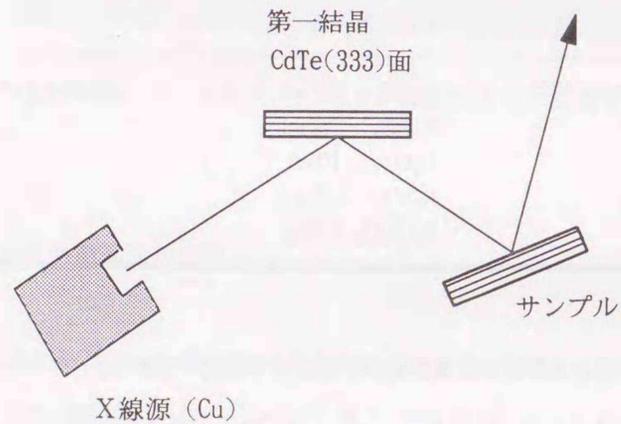


図2.12 X線二結晶の光学系(+,-)配置

2.3.2 実験結果

図2.13 a, b, c, dはCdTeの異なる転位密度を持つ3種類の結晶の転位密度分布写真と対応するX線ロックンングカーブを示す。図2.13 aは転位密度が $3.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ の結晶では転位も均一に分布し、セル構造も見られない。対応するX線ロックンングカーブの半値幅(FWHM)は、11.6秒と非常に狭

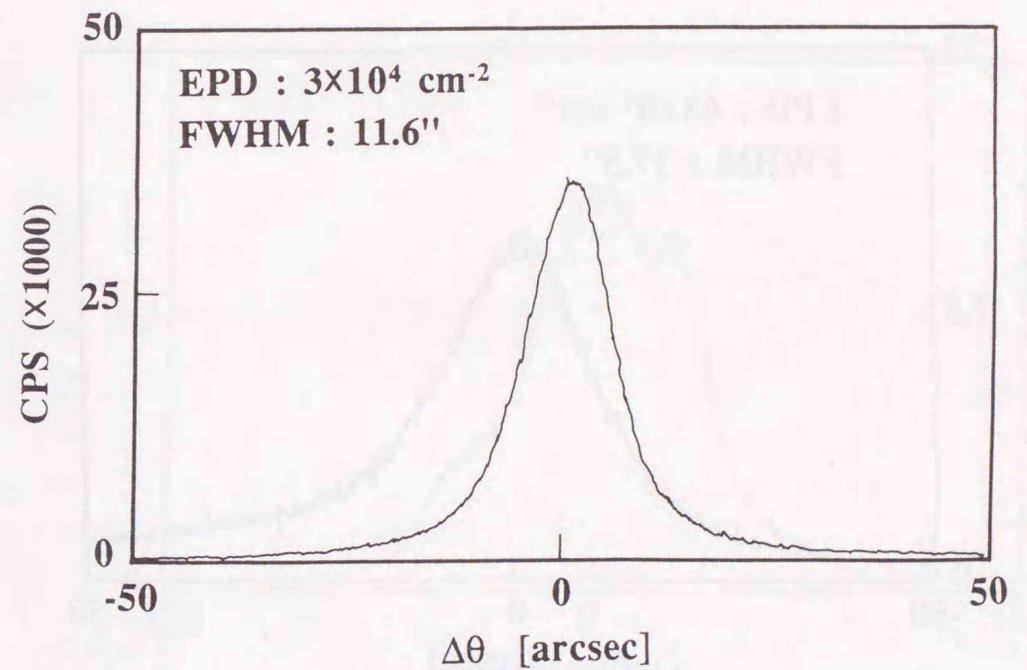
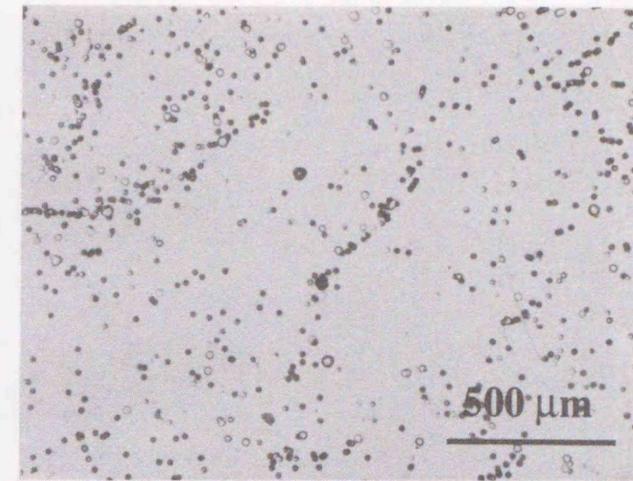


図2.13 a エッチピット写真とX線ロックンングカーブ(転位密度:  $3.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ )

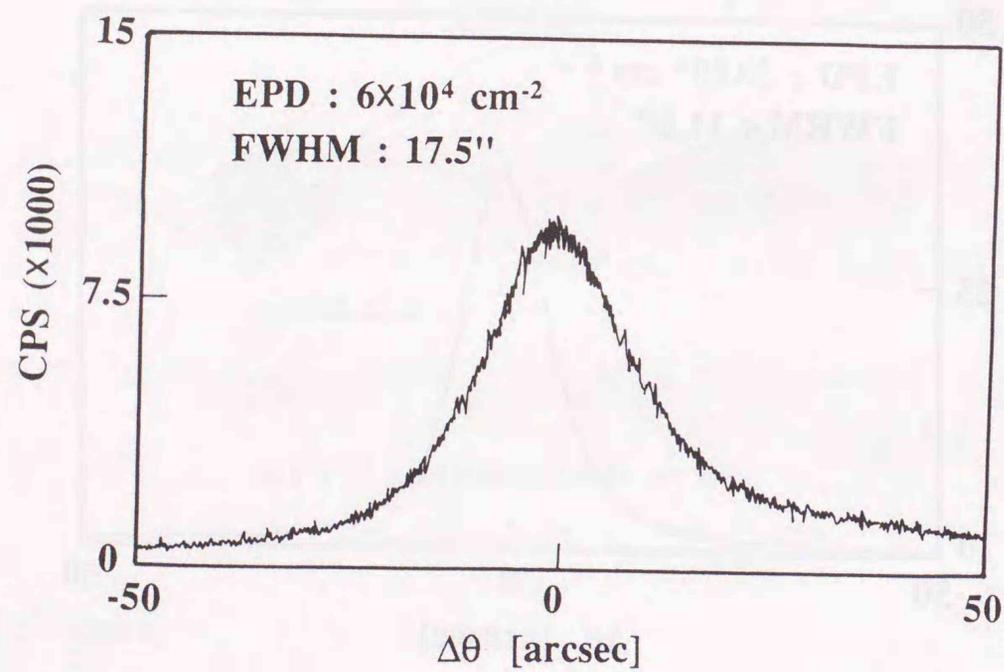
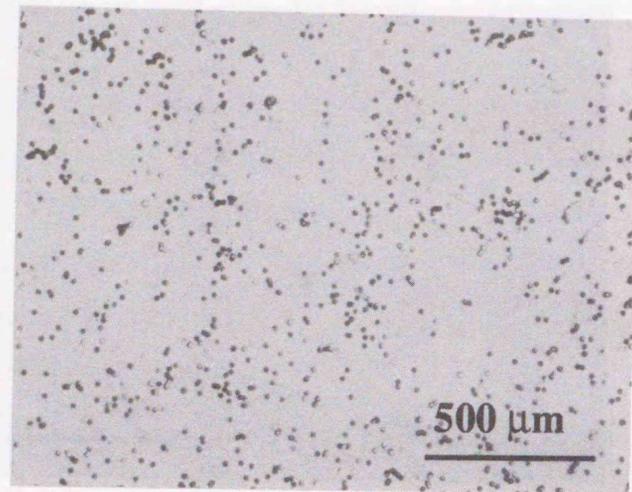


図2.13 b エッチピット写真とX線ロックンングカーブ (転位密度:  $6.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ )

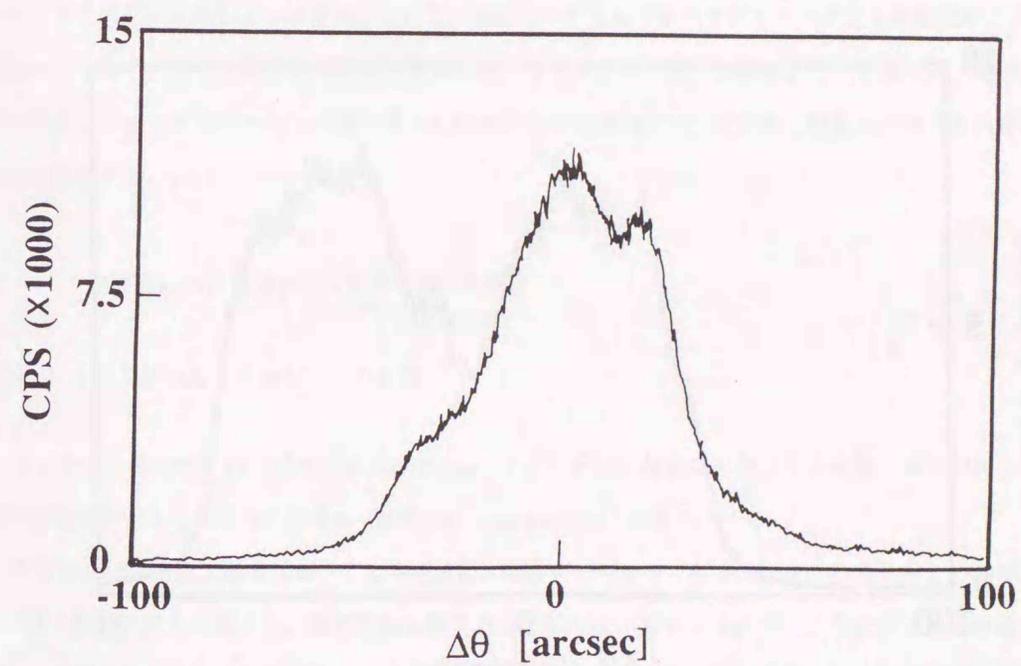
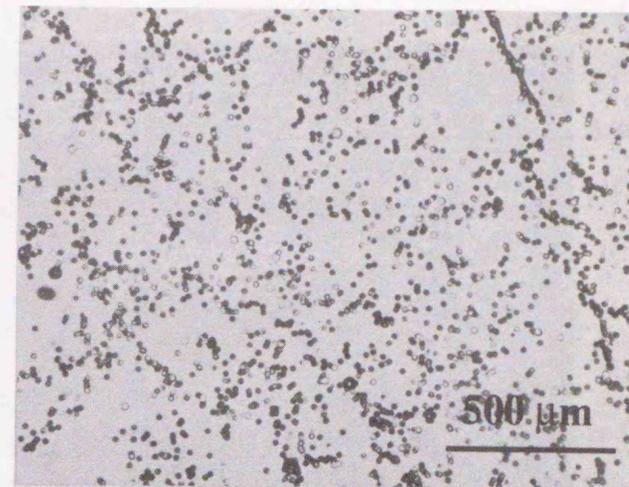


図2.13 c エッチピット写真とX線ロックンングカーブ (転位密度:  $1.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ )

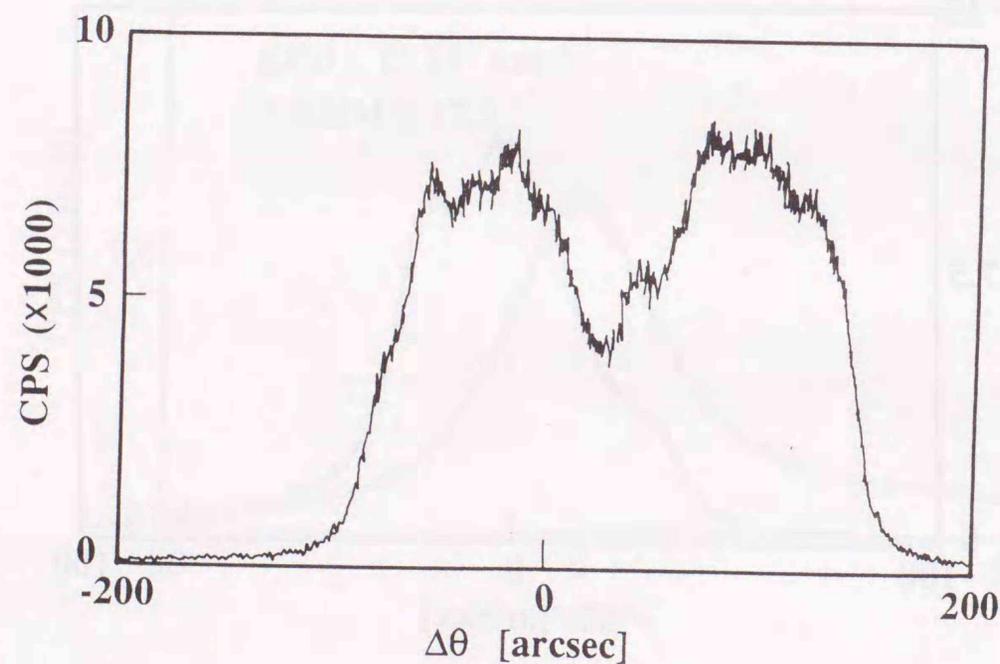
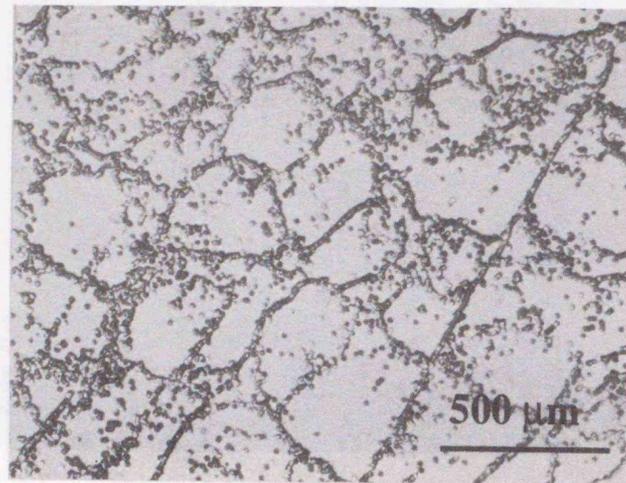


図2.13d エッチピット写真とX線ロックンクカーブ (転位密度: 強いセル構造)

く、結晶性が良好であることを示す。一方、転位密度が  $6.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$  の結晶 (図2.13b) では半値幅が17.5秒と僅かに広がっている。さらに図2.13cの転位密度が  $1.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  の僅かに弱いセル構造が見られる結晶では、X線ロックンクカーブのピークが何本かに分裂しており、セル構造による結晶面方位が微妙に変化していることを示している。さらに強いセル構造を有する結晶 (図2.13d) ではX線ロックンクカーブのピークは、大きく分裂していることが分かる。次節ではさらに転位とPLスペクトルの関係について議論する。

#### 2.4 転位密度とフォトルミネッセンススペクトル

フォトルミネッセンス (PL) は、半導体中の不純物の分析とその電子状態を探るうえで有用な評価方法の一つであるが、結晶欠陥やそれに付随した内部応力の存在もPLスペクトルに大きな影響を与える。本節ではまず本研究で最も重要かつ頻繁に使用される結晶評価法である低温フォトルミネッセンスについてその測定原理および半導体における代表的なフォトルミネッセンススペクトルの特徴をCdTeを例にして詳しく述べ、さらに本研究で使用したフォトルミネッセンス装置について述べる。その後、転位密度とフォトルミネッセンススペクトル間に存在する相関についてX線二結晶の結果とも対応させながら詳述する。

##### 2.4.1 半導体におけるフォトルミネッセンス測定

###### 2.4.1.1 フォトルミネッセンスの原理<sup>(70)</sup>

フォトルミネッセンス (photoluminescence; PL) とは、材料に光を当てた結果、再び材料から材料の情報を持った光を放出する現象 (蛍光; luminescence) を言う。

半導体においては、通常対象とする半導体にエネルギーギャップ以上の光子を入射し、非平衡状態の電子・正孔対を生成する。生成された電子および正孔は、図2.14に示すようにフォノンを放出しながらΓ点 ( $k=0$ ) まで緩和し、エネルギーギャップ中に存在する欠陥や不純物に起因する種々の再結合中心を介して再結合する。このような過程で発光するため、発光のエネルギースペクトルを分析することによってギャップ中に存在する種々のエネルギー準位の情報を得ることができる。特にエネルギー間隔の狭い準位を分離・解析するためには試料を低温にし、かつ高分解能な測定を行わなければならない。

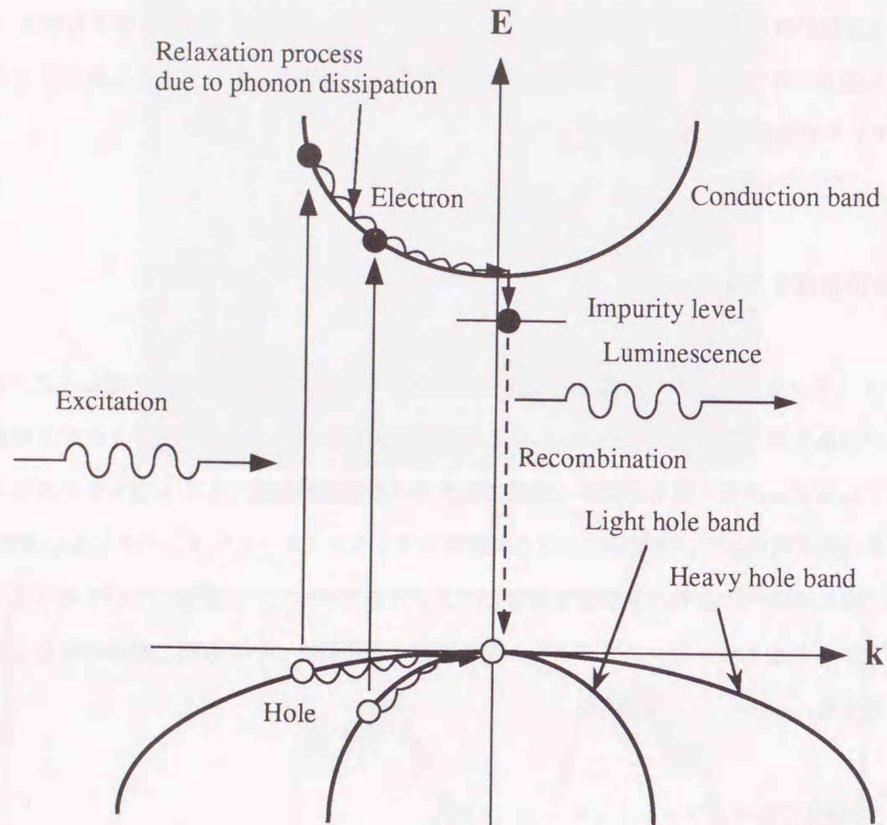


図 2.14 半導体中の光吸収・発光の概念図

2.4.1.2 代表的フォトルミネッセンススペクトル (71-73)

ここでは、本論文で議論する代表的なフォトルミネッセンスピークの物理的説明を典型的なアンドープCdTe結晶のフォトルミネッセンススペクトル、波長範囲7700～9000Å (図2.15) と7750～7850Å (図2.16) をもとに説明する。

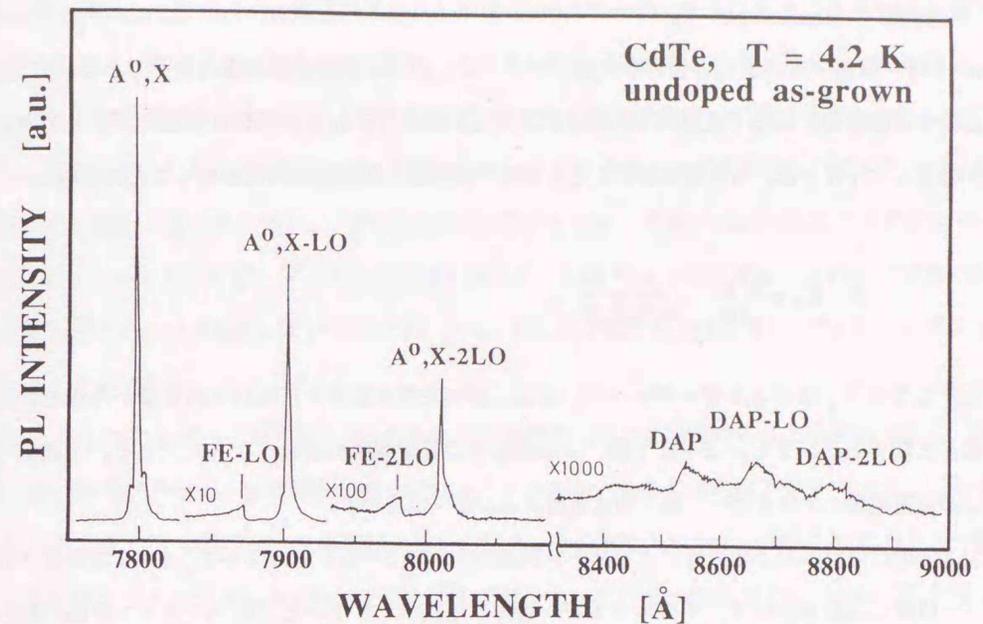


図 2.15 アンドープp型CdTeのPLスペクトル例 (7700～9000 Å)

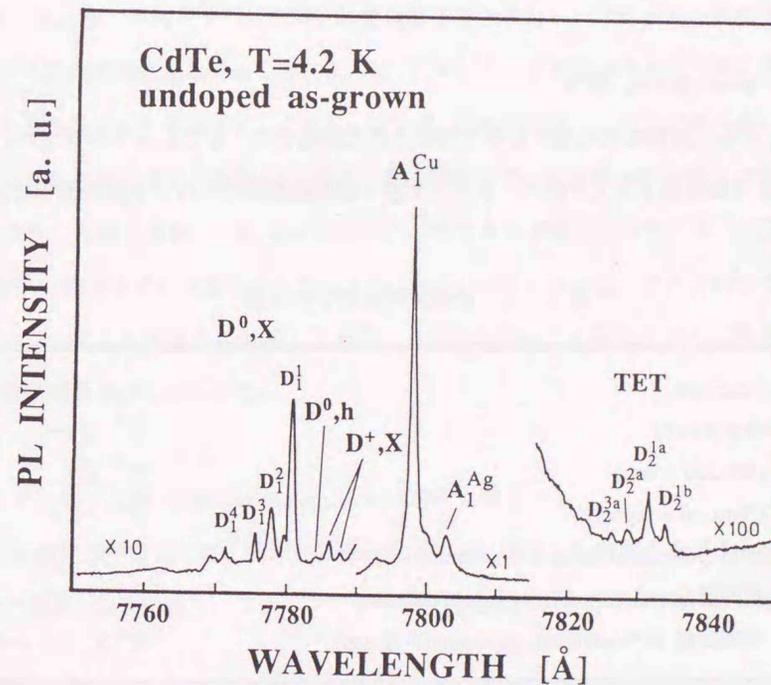


図 2.16 アンドープp型CdTeのPLスペクトル例 (7750～7950 Å)

(1) 自由励起子 (free exciton) 発光

励起子は、価電子帯の正孔と伝導帯の電子がクーロン引力で束縛された複合粒子である。CdTe中では他の半導体同様、励起子軌道が空間的に広がったいわゆるWannier-Mott型励起子として存在し、励起子の全エネルギーは、有効質量近似から水素原子の問題と相似型な問題を解くことに帰着し、

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2M} - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2} \quad (2-1)$$

となる。ここで  $E_g$  はエネルギーギャップ、 $\mu$  および  $M$  は各々電子と正孔の有効質量から求めた換算質量と重心質量である。また  $n$  は主量子数、 $k$  は励起子の並進運動の波数ベクトルである。上式第2項は励起子の並進運動のエネルギー、第3項は束縛エネルギーを表わす。

CdTe中の自由励起子発光は、ポラリトン効果のため(2-1)式で  $k=0$ ,  $n=1$  で計算されたエネルギー位置には観測されず、そのエネルギー近傍に上枝ポラリトンと下枝ポラリトンからの弱い発光のみ観測される。一方、励起子はLOフォノンとカップリングする。その結果CdTeのPLスペクトルにも図2.15の約7870Åと7980Åに高エネルギー側に裾を持つフォノンレプリカFE-LO、FE-2LOが明瞭に観測されている。

(2) 束縛励起子 (bound exciton) 発光

半導体中に存在する不純物のため光によって励起された励起子は、そこにトラップされ、その後再結合する。この発光を束縛励起子発光と呼び、トラップされる不純物種によって下表のように分類される。

表2-5 各種束縛励起子の分類

自由励起子(Free exciton)	X or FE	- +
中性ドナー(Neutral donor)	$D^0$	⊕ -
イオン化ドナー(Ionized donor)	$D^+$	⊕
中性アクセプタ(Neutral acceptor)	$A^0$	⊖ +
中性ドナー束縛励起子(Neutral donor-bound exciton)	$D^0, X$	⊕ = +
イオン化ドナー束縛励起子(Ionized donor-bound exciton)	$D^+, X$	⊕ - +
中性アクセプタ束縛励起子(Neutral acceptor-bound exciton)	$A^0, X$	⊖ + + -

不純物に束縛された励起子の振動子強度は、不純物1個当たりの値として計算されるため大きな振動子強度となる<sup>(74)</sup>。さらにその寿命も短いため、これら束縛励起子発光は非常に強く鋭い発光線となって観測される。また励起子の束縛エネルギーが小さいためその発光強度は、温度の上昇とともに急激に減少する。またLOフォノンとの相互作用に起因するフォノンサイドバンドがそれらの低エネルギー領域に観測される。但し、そのカップリングの強さはDAP発光と比較して弱いため、図2.15のPLスペクトルの $A^0, X$ ピークのようにゼロフォノン線が最も強く、1LO、2LOと多フォノンのレプリカになるに従い、著しくその強度が減少していることがわかる。特に我々の結晶では、4LOフォノンレプリカまで観測することができた。

一方、これらの発光ピークのエネルギー位置から不純物の化学種を同定することも可能である。特にCdTeでは、中性アクセプタ束縛励起子発光のピークエネルギーから代表的なアクセプタ種の同定は可能である<sup>(75)</sup>。しかし中性ドナー束縛励起子発光の場合、その束縛エネルギーが小さいためドナー種の違いによる化学シフトが非常に小さい。そのためそのピークエネルギーのみでドナー種の同定を行うのは困難である。この点は、次に述べる二電子遷移発光を観測することによってある程度克服される。

(3) 二電子遷移 (two-electron transitions) 発光

二電子遷移発光とは、中性ドナーに束縛された励起子が再結合し、フォトン放出する際、中性ドナーを基底状態から励起状態に励起することによって $D^0, X$ ピークより低エネルギー側にその励起エネルギー分だけシフトした発光ピークをさす。CdTe中では、典型的なドナーは、すべて浅い準位を形成するため、その軌道は結晶中に大きく広がっており、その結果ドナーに束縛された電子の状態は、水素原子モデルで近似でき、理論と実験の一致も非常に良い。図2.16で観測された二電子遷移(TET)発光は、 $D^0, X$ の細かい構造をそのまま保存した、しかし $D^0, X$ の最も強いピークに対応する二電子発遷移光ピークが化学シフトにより何本かに分裂していることがわかる。この結果から、二電子遷移発光がドナー種の同定に有効であることが分かる。

(4) ドナー・アクセプタ対 (donor-acceptor pairs ; DAP) 発光

ドナー・アクセプタ対発光とは、空間的に離れたドナーに捕えられた電子とアクセプタに捕えられた正孔が再結合する際の発光を言う。ドナー・アクセプタ対発光のエネルギーは、

$$E_{DAP} = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \quad (2-2)$$

と表わされる。ここで  $E_g$  はエネルギーギャップ、 $E_A$  と  $E_D$  は各々アクセプタおよびドナー準位の深さ、 $R$  は再結合するアクセプタとドナーとの平均距離、 $\epsilon$  は結晶の低周波比誘電率を表わす。発光ピークは式(2-2)よりアクセプタとドナー間の距離に依存する。結晶中のアクセプタとドナーはランダムに分布しているためドナー・アクセプタ対発光は、ブロードなピークとなる。また束縛励起子発光の場合と同様、LOフォノンによるフォノンサイドバンドも明瞭に観測される。特にDAP発光の場合、フォノンとのカップリングが強いため、例えばCuなどの比較的深いアクセプタに起因するDAP発光は、図2.15の8500~8900Åで観測されているようにゼロフォノン線より1LOレプリカのほうが強度が強い。CdTeのドナー・アクセプタ対発光は、約8000Åから1μmの波長範囲で観測される。本研究では9000Åまでのドナー・アクセプタ対発光を議論する。

以上の発光プロセスを図2.17にまとめて図示した。尚、本論文でこれらの発光ピークを記述する際は、FE、 $A^0$ X、 $D^0$ X、TET、DAP発光などと略記する。

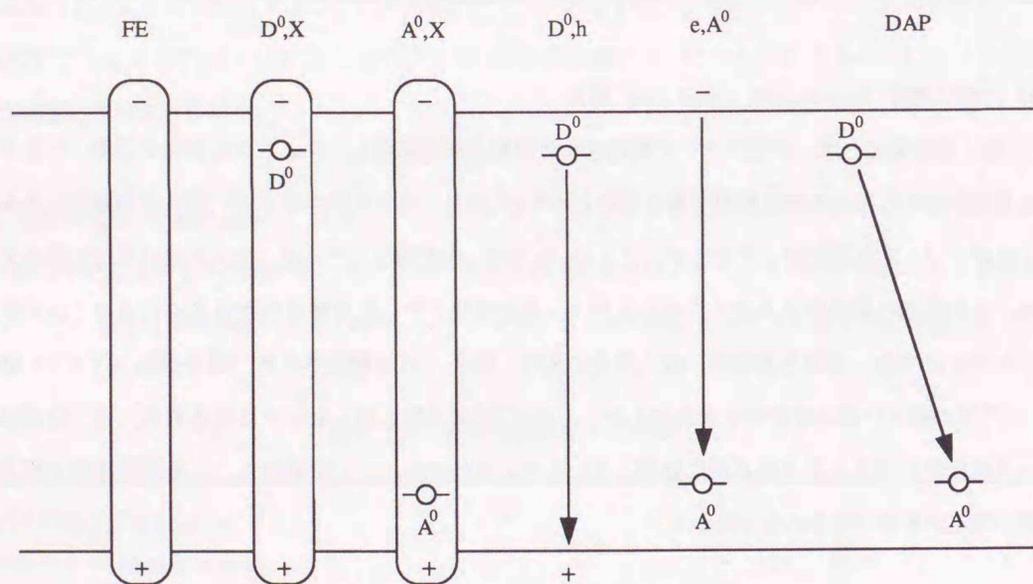


図2.17 各種PL発光プロセスの物理的説明

#### 2.4.1.3 フォトルミネッセンス装置

図2.18は、本研究で使用したフォトルミネッセンス測定システムのブロック図である。図2.18

のブロック図にある代表的な測定器の仕様は以下に示す。

- ・アルゴンレーザー：日本電気(株)
- ・光チョッパー：NF回路設計ブロック(株)CH-353
- ・モノクロメーター：Jobin-Yvon(株)THR-1500、1.5mシングルモノクロメーター
- ・光電子増倍管：浜松フォトニクス(株)R943-02、GaAs光電面、51mmφヘッドオン型
- ・光電子増倍管冷却装置：浜松フォトニクス(株)C659-A、電子冷却水冷式(約-15°C)
- ・ロックインアンプ：NF回路設計ブロック(株)5610、2位相オートフェーズ

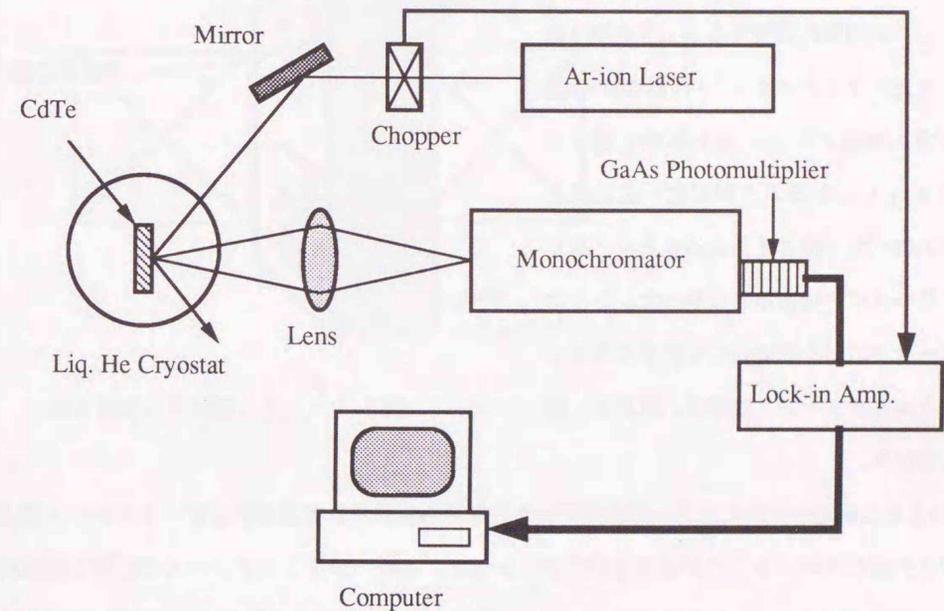


図2.18 フォトルミネッセンス測定システム

アルゴンイオンレーザーからの5145Åのグリーンレーザー光は、チョッパーで845Hzにチョッピングされ、レンズで集光されたのち試料に照射される。試料は、液体ヘリウム用クライオスタット(パイレックスガラス製)中の液体ヘリウムに完全に浸され、4.2Kに保れた状態にある。試料からのルミネッセンス光は、1200gr/mm、ブレイズ波長7000Åのグレーティングを有するモノクロメーターで

分光され、光電子増倍管で検出される。光電子増倍管で電気信号に変換されたルミネッセンス光は、ロックインアンプで増幅され、さらにA/D変換された後コンピュータ(PC9801VM2)で処理される。特に本研究では、GaAs光電面を有する光電子増倍管を使用している。この光電子増倍管の光電面放射感度は約300から8000Åの波長範囲ではほぼ平坦で高い値を示すが、8000Å以上の波長から徐々に落ち始め、さらに9000Å以上では急激に低下する。従って本研究では9000Å以下のスペクトルを議論の対象とする。

CdTeの於けるPLスペクトル、表面状態、特に加工歪みに敏感に影響をうける。そのためPL測定する試料は、必ず表面を50μm以上E液で化学エッチング(表3-4参照)し、表面層に残留する加工歪を取り除いた。またクライオスタット中の試料の保持は、測定中試料に応力が加わるのを避けるため図2.19にあるよう試料に一辺に隅を燐青銅の板バネで押さえる方法を取り、シリコングリースは一切使用しなかった。シリコングリースで試料を試料台に保持する方法ではフォトルミネッセンス測定後、試料が一部破損していた。

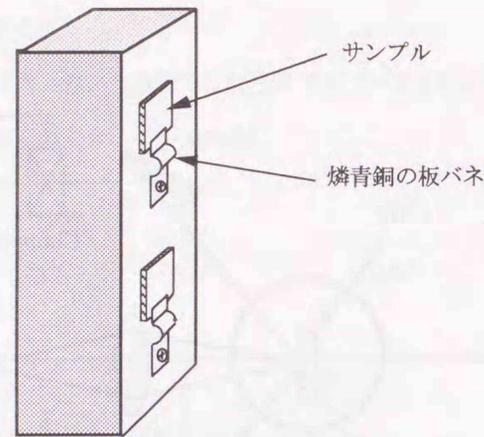


図2.19 PL測定試料の保持方法

このことは測定中試料に応力が加わっていると考えられ、それによりPLピークのシフト等の応力効果を招き正確なスペクトルの評価を妨げる原因となる。実際、シリコングリースで保持した試料のスペクトルと板バネで保持した試料のスペクトルでは明瞭に異なり、応力の存在を示す結果が観測された。

本研究ではさらにフォトルミネッセンス発光中心の詳細な情報を得るためにゼーマン効果の実験も行った。ゼーマンスペクトロスコピーの測定システムは、クライオスタット以外図2.17の通常のフォトルミネッセンスシステムと同じである。クライオスタットには光学窓を有する超伝導マグネット(Oxford社, SM4)クライオスタットを用いた。図2.20に超伝導マグネットクライオスタットに断面図を示す。磁場はヘルムホルツ型コイルにより最大6Tまで印加可能で、4方向に光学窓を持つ。このためファラデー配置( $k \parallel B$ )あるいはフォークト配置( $k \perp B$ )のどちらの配置でも実験を行うことができる。また減圧により試料を1.8Kの点以下の低温で測定できるため液体ヘリウムの沸騰による泡が著しく減少し、さらに高分解能測定が可能となる。

### Helmholtz type superconducting magnet

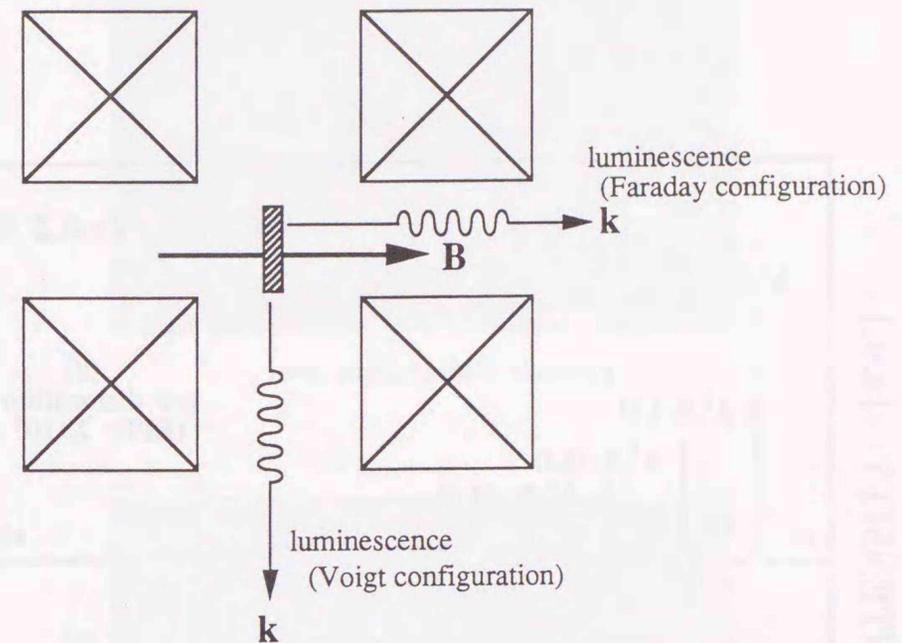


図2.20 超伝導マグネットの断面図

### 2.4.2 実験結果

図2.21 a, bは、各々アンドープ結晶の同一試料上の転位密度が異なる2点のPLスペクトルを、図2.22 a, bは、図2.21のPLスペクトルを測定する際にレーザー光を照射した場所に対応するエッチピット写真を示す。さらに図2.23 a, bは、対応するそれぞれの場所近傍にX線を照射したときに得られたX線ロッキングカーブを示す。また図2.24 a, bは、転位密度が均一で低い領域にレーザー光を照射(図2.25 a)した時に得られたPLスペクトルと、転位密度が集中した転位列上にレーザー光を照射(図2.25 b)した際に得られたPLスペクトルである。どちらの例の場合も転位密度の異なる

場所で測定したPLスペクトルを比較すると8000 Åまでの高エネルギー側のPLスペクトルは、二つのPLスペクトルに殆ど変化は見られない。しかし8000 Å~9000 Åの波長領域では、転位密度の少ない結晶で非常に弱いピークとしてしか観測されなかった約8420 Å (1.47 eV) の発光ピークが、転位密度の多い結晶では約50倍以上の発光強度で観測される。この結果は、明らかに1.47 eV発光が転位と相

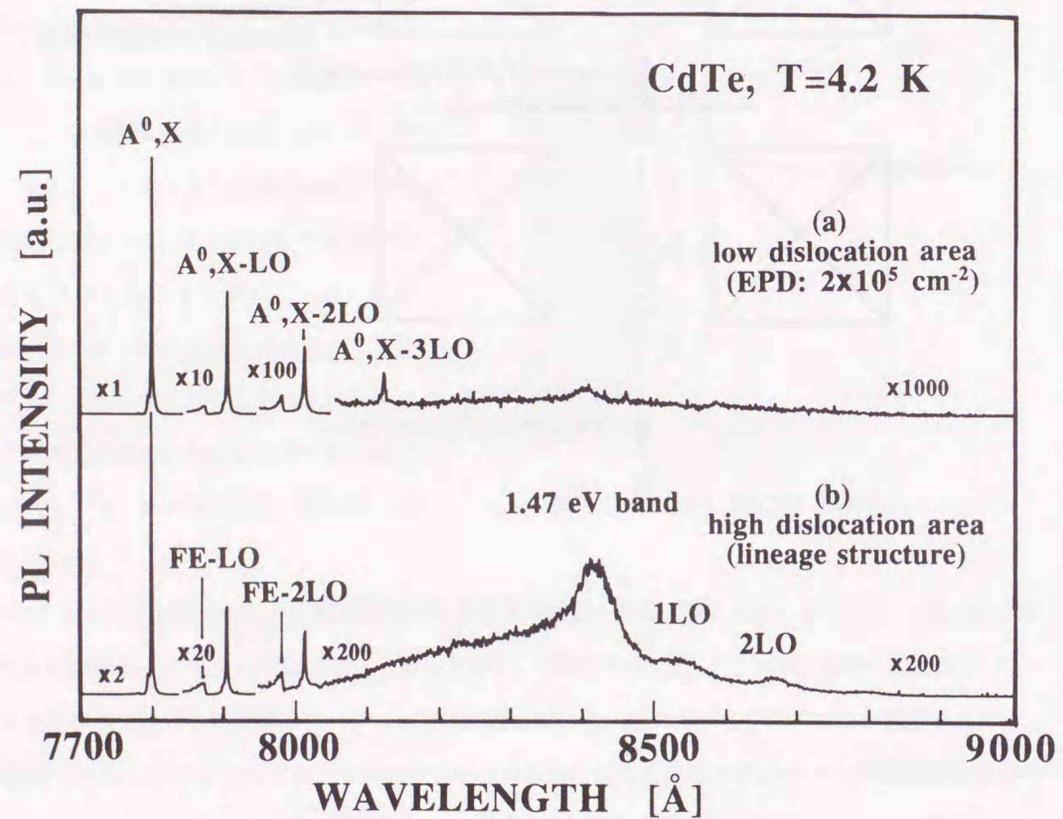
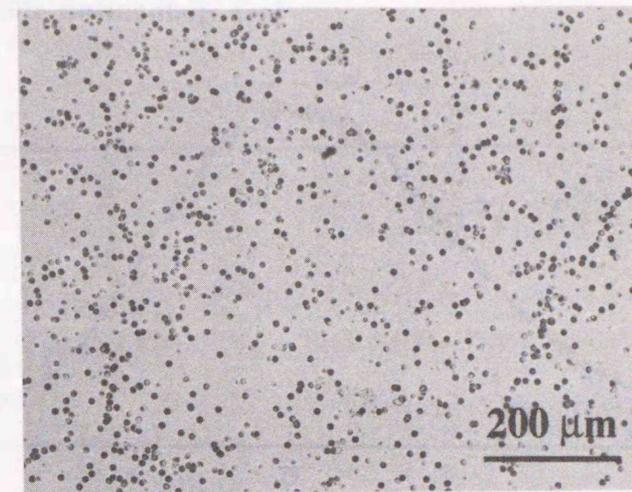
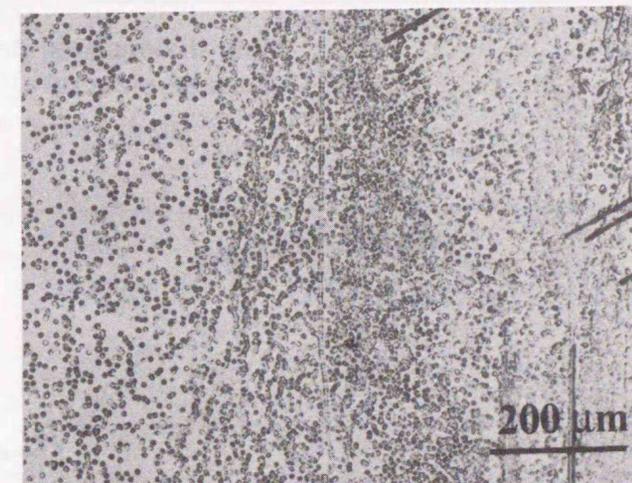


図 2.2.1 a、b 転位密度の異なる結晶のPLスペクトル



low dislocation density



high dislocation density  
(lineage structure)

図 2.2.2 a、b 図 2.2.1 a、b のレーザー照射位置近傍のエッチピット写真

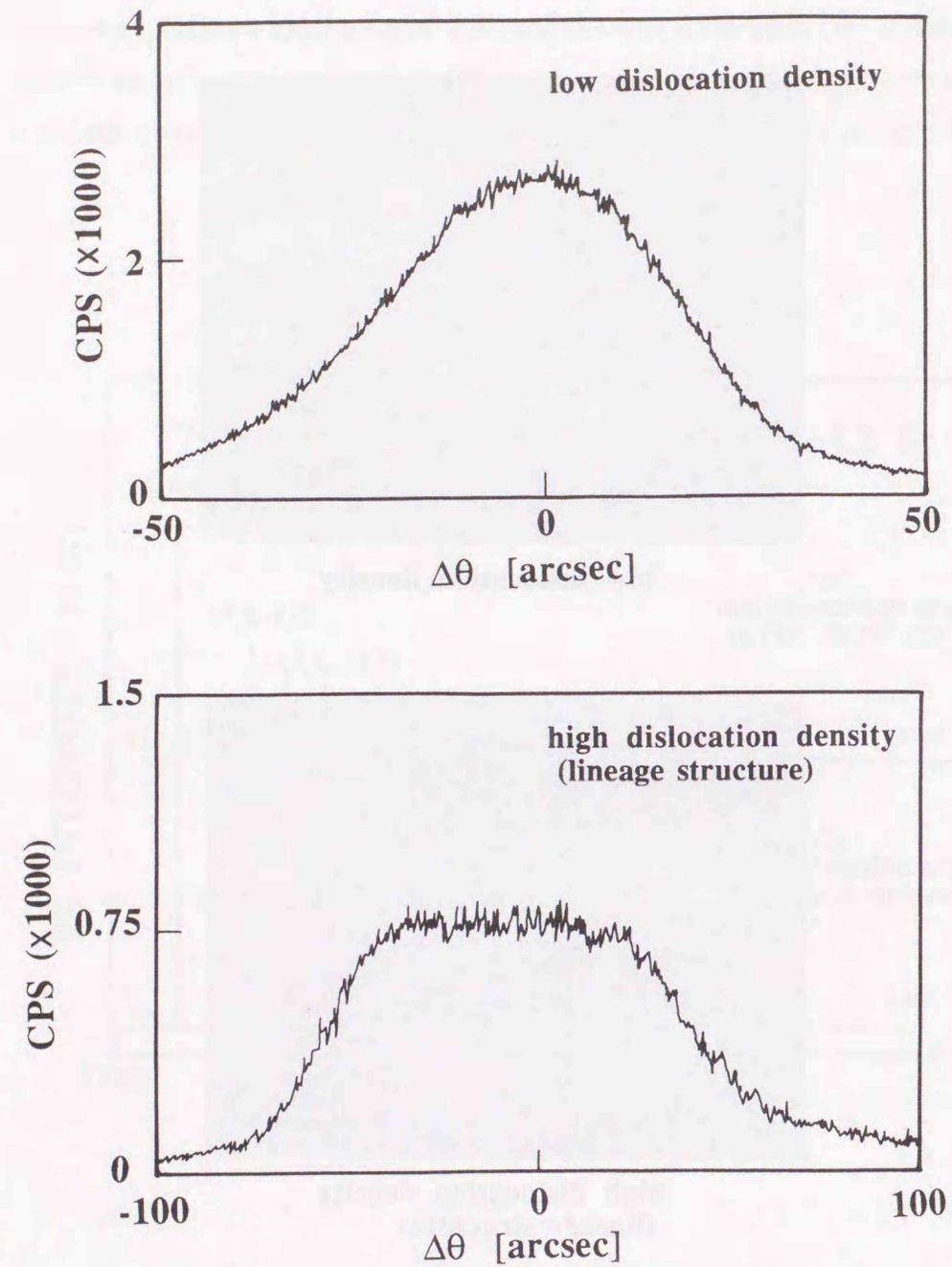


図2.23 a、b 図2.21 a、bの各領域の近傍のX線ロックンクカーブ

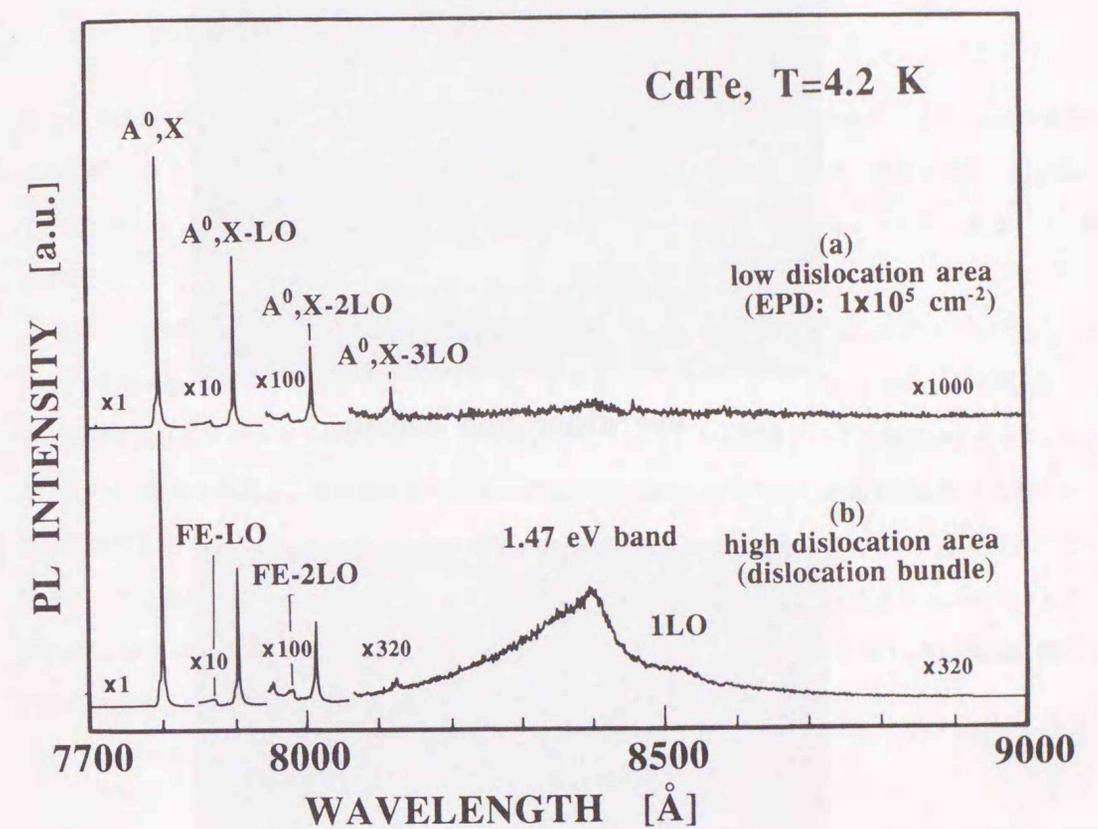
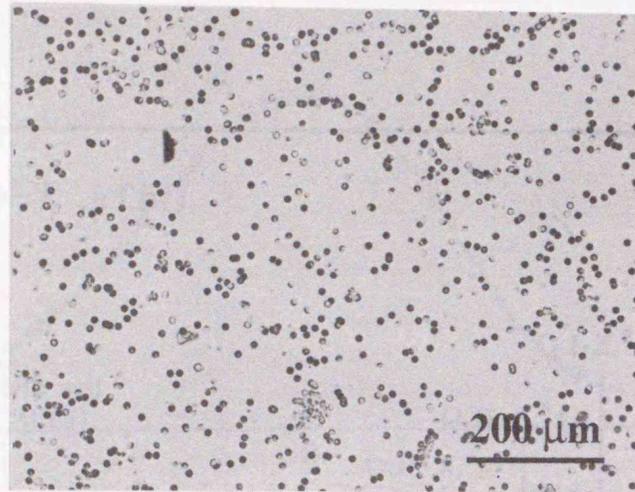
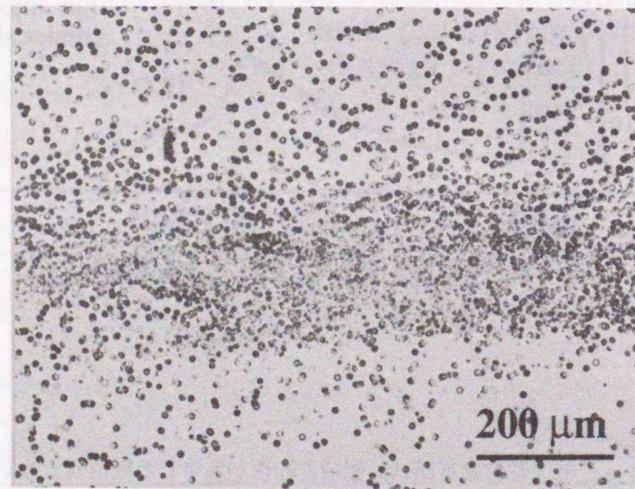


図2.24 a、b 転位密度が低い領域と転位が集中した転位列上のPLスペクトル



low dislocation density



high dislocation density  
(dislocation bundle)

図 2.25 a, b 図 2.24 の各 PL スペクトル測定位置近傍のエッチピット写真

関があることを示す。さらにこの 1.47 eV 発光には図 2.24 b に示したように明瞭なフォノンサイドバンドが観測される。このフォノンサイドバンドは、そのエネルギー間隔から CdTe の縦光学フォノン (LO-phonon) のエネルギー 21 meV と一致する。

一般にフォノンサイドバンドの発光強度は次式のポアソン分布に従う<sup>(76)</sup>。

$$F(h\nu_0 + n\hbar\omega) = \frac{e^{-S} S^n}{n!} \quad (2-3)$$

ここで  $S$  は LO フォノンとの結合の強さを表わす Huang-Rhys パラメーターであり、1.47 eV の発光の場合、約 0.2 と求まる。通常  $S$  値は、この波長領域で観測される典型的な DAP 発光の値約 2 と比較して一桁小さい。このことは、1.47 eV の発光が通常の DAP 発光と異なる発光プロセスであることを暗示する。

一方、この発光は、Deanらによって報告された MBE 法で InSb 上に成長した CdTe で見られる 1.47 eV 発光のエネルギー位置および  $S$  パラメーター値と一致する<sup>(77)</sup>。Deanらは、この発光が ZnSe で観測される Y バンドと非常に類似した振舞いをしていることを指摘し、その類推から CdTe における 1.47 eV 発光を命名し、その起源を転位ループなどの "extended defects" を発光中心とする電子・正孔再結合であろうと考察している。しかし具体的な発光プロセスには言及していない。したがってこの発光は、この波長領域で通常観測される DAP 発光では説明できないヘテロエピタキシャル成長された CdTe および ZnSe 薄膜に特徴的なものであるとしている。この報告以降、1.47 eV の発光に関しての様々な研究者による実験結果が発表されている。

以下にそれら研究者による結果を列記する。

- (1) Onoderaら<sup>(78)</sup>は、発光強度の温度依存性および時間分解スペクトルから積層欠陥や転位にトラップされたエキシトンからの発光と考察。
- (2) Cotalら<sup>(79)</sup>は、発光強度の温度依存性と熱刺激電流 (Thermally Stimulated Current) 法の結果から伝導帯中の自由電子と価電子帯から 130 meV 禁制帯中にあるトラップされた正孔との再結合 ( $e, A^0$ ) transition と考察。
- (3) Kuhnら<sup>(80)</sup>は、 $Y_0$  発光の磁場依存性から深いドナー準位 ( $E_D = 131 \text{ meV}$ ) にトラップされた電子と価電子帯中の正孔との再結合 ( $D^0, h$ ) transition で深いドナーとして Te サイトのハロゲン原子と格子間ハロゲン原子との複合欠陥 ( $X_I - X_{Te} : X = \text{Cl or Br}$ ) と考察。

ここで (2) の Cotalらの結論は、Kuhnらの実験結果、すなわち  $Y_0$  発光のピーク位置が磁場によって僅

かに低エネルギー側にシフトするのみで、同じ波長領域で観測されるDAP発光および( $e, A^0$ )発光が高エネルギー側に大きくシフトするのは対照的な結果と明らかに矛盾する。一方、Kuhnらが考察しているようにドナーの結合エネルギーが131meVとするとドナー電子のボーア半径は7Åと非常に小さなものになり、実験結果である外部磁場による非常に小さな反磁性シフトを説明する。さらにドナーのボーア半径が小さいため、アクセプタとの波動関数の重なりも非常に小さなものになりDAP発光の可能性も否定される。以上の実験結果から1.47eV発光が転位がその発光に関与していることが明らかになったが、さらにその起源を考察するため以下に示す簡単な方法で一軸応力を印加して1.47eV発光の変化を調べた。

図2.26は、一軸応力実験の実験プロセスを示す。まず化学腐蝕法で転位密度が $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 以下で均一な試料を選び、一軸応力を印加しない状態でPLスペクトルを測定する。試料を図2.26に示すように試料の一辺の長さにあわせて溝を切ったテフロンに埋め、そのまま低温(4.2K)まで冷やす。そのとき試料とテフロンとの熱膨脹係数の差、即ちテフロンがCdTeより低温ではより大きく縮むことにより試料に一軸性の圧縮応力が加わる。(但し、この方法では定量的な応力の強さは評価できない。)この一軸応力印加状態でPLスペクトルを取り、予め測定した一軸応力印加前のPLスペクトルと比較する。次に試料をテフロンから外し、応力が印加されていない状態でPL測定する。さらに同じ試料の表面をエッチングした後もう一度化学腐蝕法で転位密度の評価し、どの程度応力が印加されたかをエッチピットから観察する。最後に再度エッチング処理を施された試料のPLスペクトルを測定する。

図2.27a, b, c, dは、上記の各測定プロセスで得られたPLスペクトルを、図2.28a, bは一軸応力印加前後に評価したエッチピット写真である。一軸応力印加前後のPLスペクトル(図2.27a, b)の比較から明らかに一軸応力の印加によって1.47eV発光強度が著しく増加していることが分かる。またその際の一軸応力が確かに印加されたか否かは、図2.28bの一軸応力印加後のエッチピット写真で観測された新たなスリップ転位の導入によって確認された。またこの転位密度の観察結果は、一軸応力の一部がスリップ転位導入によってある程度緩和したことを示している。さらに一軸応力印加実験後室温下で試料をテフロンから外し、表面を約 $40 \mu\text{m}$ エッチングした結晶のPLスペクトルは、図2.27c, dに示すように場所により1.47eV発光強度にバラツキはあるが1.47eV発光強度は明らかに弱くなっている。即ち転位密度の高い場所(図2.27c)では、1.47eV発光強度は一軸応力印加時のスペクトルと比較して約1/2程度弱くなっている。一方、転位密度の低い場所(図2.27d)では、1.47eV発光強度は殆ど応力印加前のレベルまで弱くなっている。

さらに興味ある実験結果として一軸応力印加後、試料を応力が印加されていない状態に戻し、表面をエッチングする前に測定したPLスペクトルとエッチング後に測定したPLスペクトルでは、1.47eV

発光強度に図2.29a, bに示すように顕著な差が見られる。すなわちエッチング前の結晶(図2.29a)の1.47eV発光強度は、エッチング後の結晶(図2.29b)のように応力印加時の強度と比較して有為な減少として観測されなかった。この結果は、応力によって結晶中導入された転位の一部が表面に移動した可能性を示すものである。

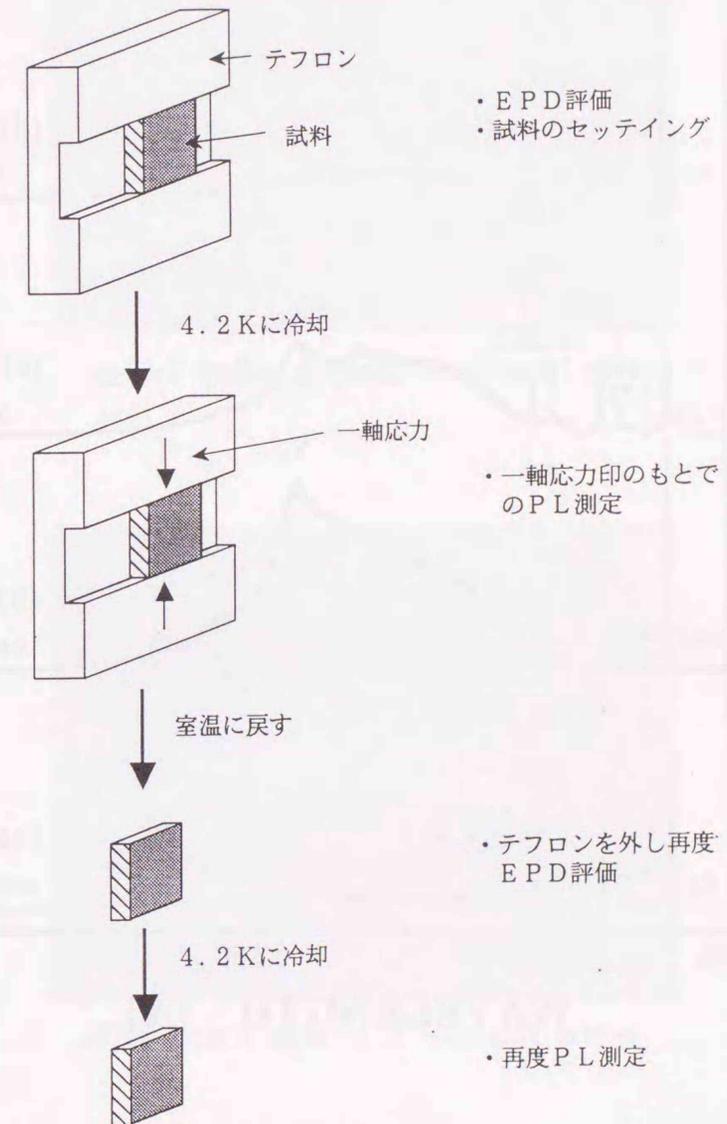


図2.26 一軸応力実験の実験プロセス

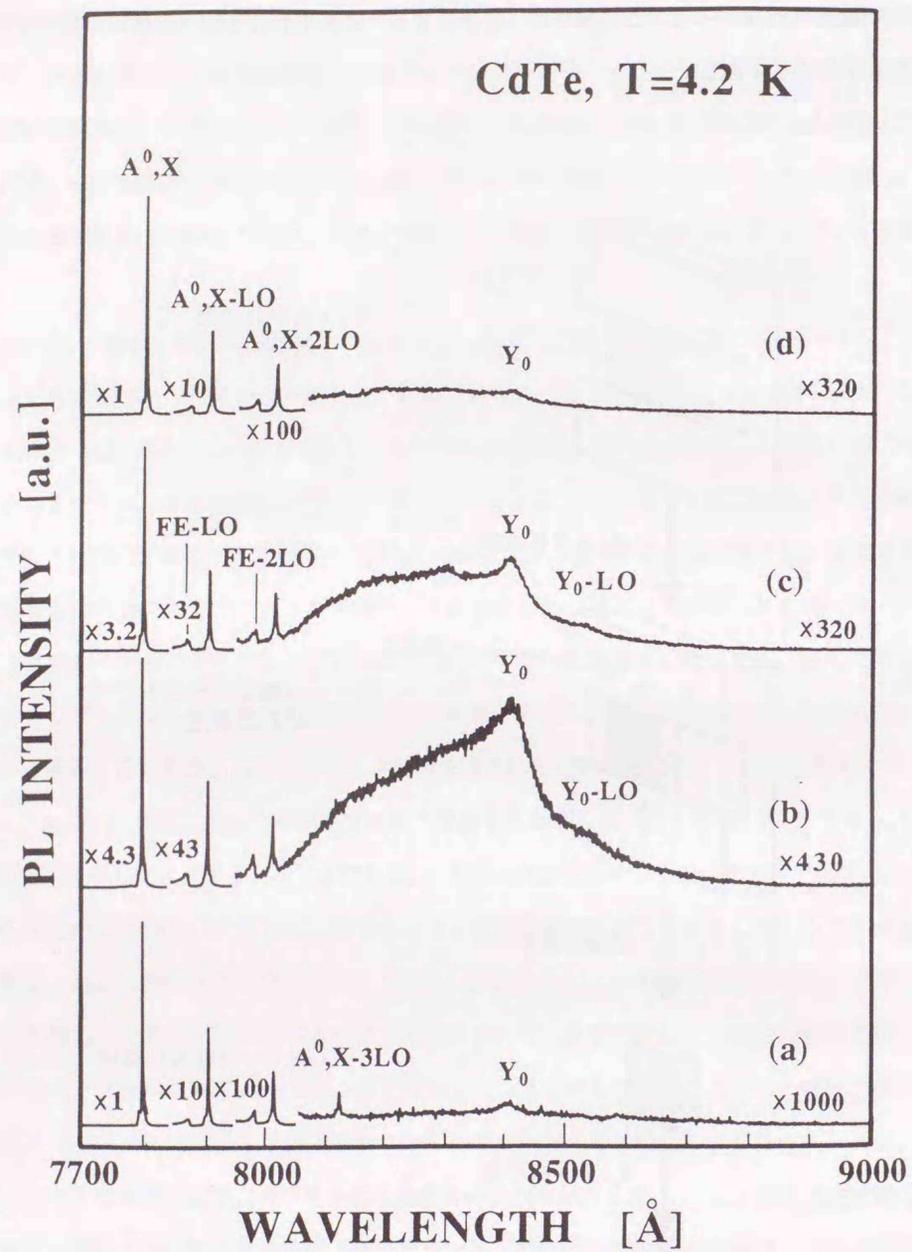
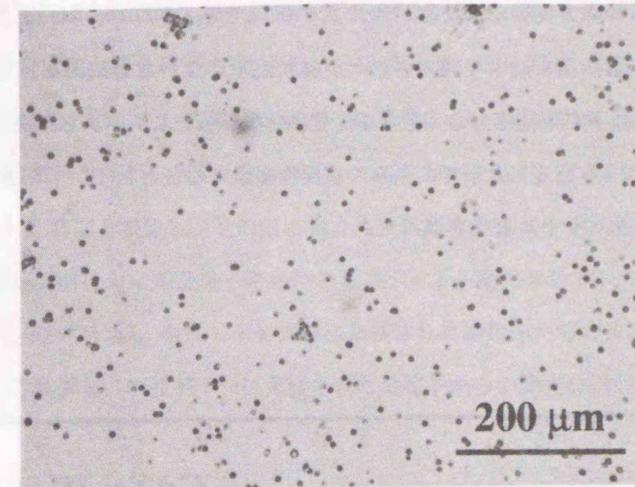
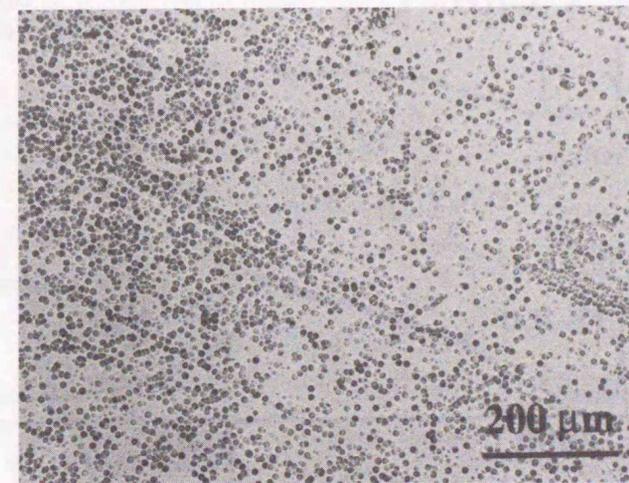


図2.27 a, b, c, d 一軸応力実験で得られたPLスペクトル



before being applied a uniaxial stress



after being applied a uniaxial stress

図2.28 一軸応力印加前後のエッチピット写真

これらの実験結果は、低温下での一軸応力によって導入された歪みが全て転位導入によって緩和せずに歪みの一部は弾性的に変化したことを示す。さらに1.47eV発光にとって転位の存在の有無が重要ではなく、転位によってその近傍に誘起される歪みの存在が重要であることを示している。しかしここで注意すべきは、これらの応力実験では転位が4.2Kの低温で導入されたのか、または試料を低温へ冷却中あるいは低温から室温へ戻す途中で導入されたかは特定できないことにある。したがってこの点を明確にするためには、低温下で一軸応力の大きさを変化させながらPLスペクトルを測定する必要がある。以上の考察、即ち1.47eV発光にとっての歪みの重要性を示す傍証として $^{60}\text{Co}$ からの $\gamma$ 線を $2 \times 10^9$ R照射した結晶のPLスペクトル変化を調べた。

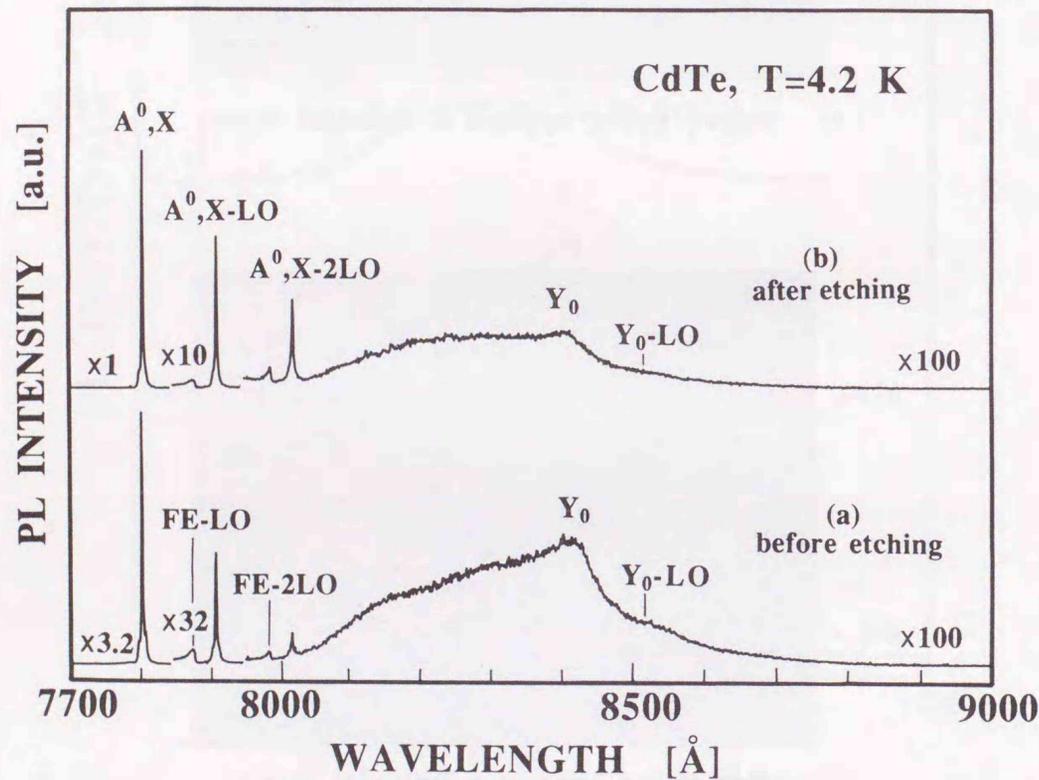


図2.29 一軸応力印加後、応力を印加しない状態に戻して取ったPLスペクトル (a) とさらに表面をエッチング処理を施した試料のPLスペクトル (b)

$^{60}\text{Co}$ からの $\gamma$ 線のエネルギーは1.33MeVと1.19MeVであり、このエネルギー領域ではCdTeとの相互作用は殆どコンプトン散乱によると考えてよい。またこの $\gamma$ 線エネルギーは、CdTe原子を変位させ格子欠陥を生成するのに十分なエネルギーである。過去、放射線照射に対するPLスペクトルへの影響については、TaguchiとInuishiによる電子線、中性子および $\gamma$ 線に関する報告<sup>(81)</sup>とMolvaとPautratによる電子線照射に関する報告<sup>(82)</sup>があるが、いずれも1.5eV以上の高エネルギー領域でのPLスペクトルの変化を議論しており、1.47eV発光への影響については議論されていない。図2.30 a, bは $\gamma$ 線照射前後の7700~9000Åの波長範囲のPLスペクトルを示す。1.47eV発光バンドの強度は $\gamma$ 線照射によって約10倍以上増加し、その他に目立った新たな発光ピークは観測されなかった。また図2.31 a, bに $\gamma$ 線照射前後の束縛励起子発光のPLスペクトル変化を示す。スペクトル全体のパターンには大きな変化は見られないが、中性アクセプタに束縛された励起子からの発光 $A^0, X$ の強度は、 $\gamma$ 線照射によって約1/3に減少し、中性ドナーに束縛された励起子からの発光 $D^0, X$ は照射によって約1/7に減少した。

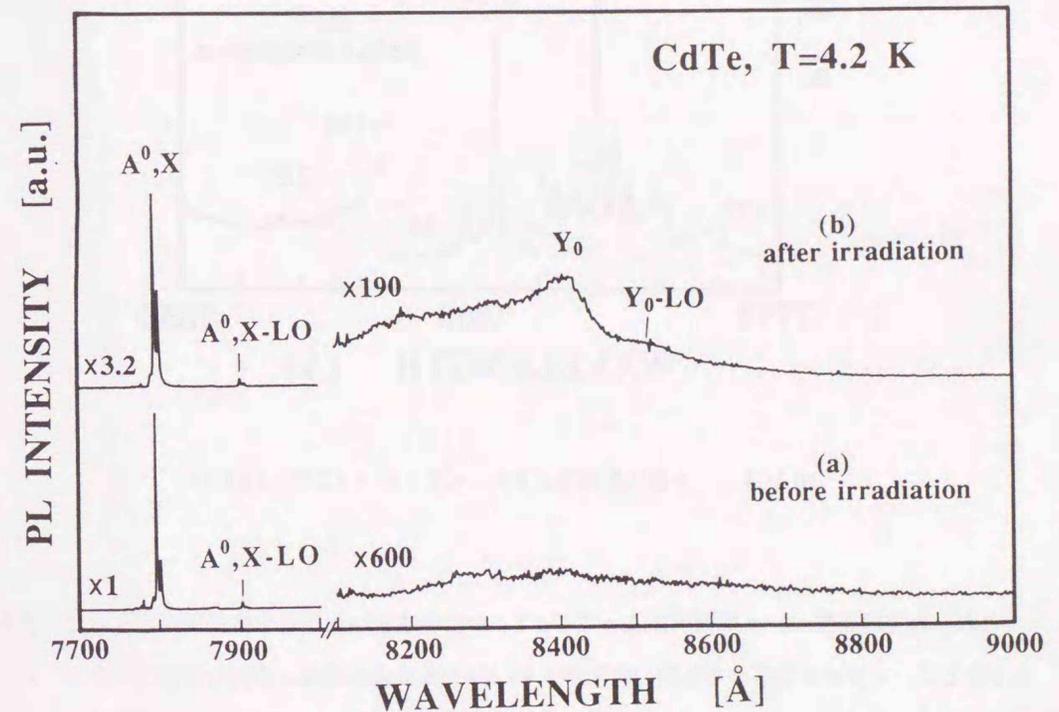


図2.30  $\gamma$ 線照射前後のPLスペクトル (7700~9000Å)

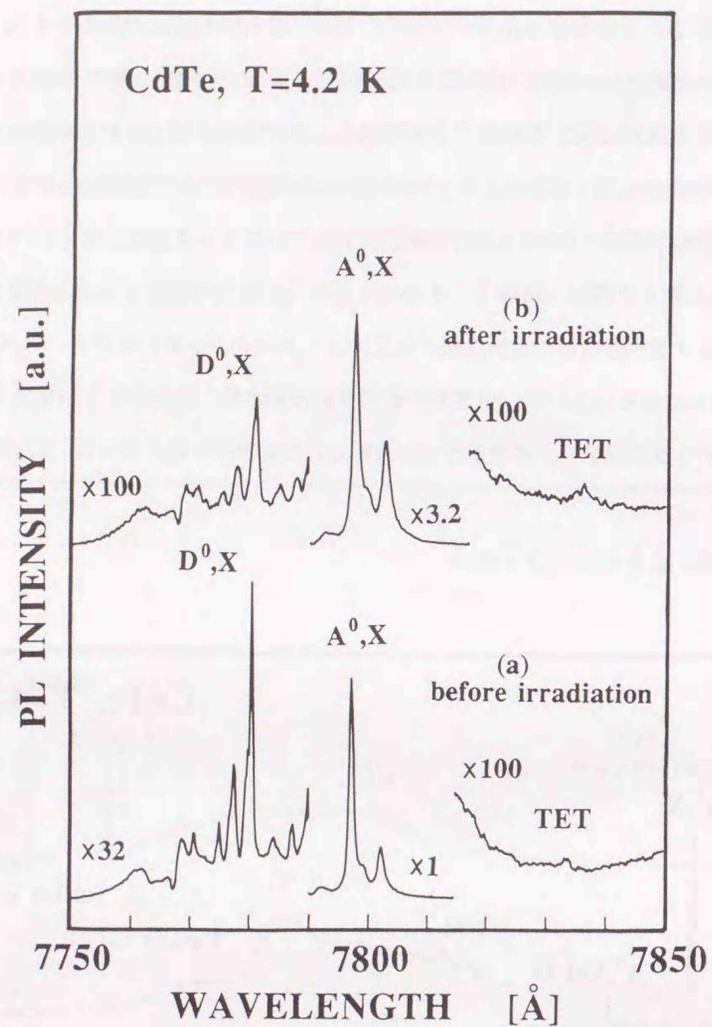


図 2.3.1  $\gamma$ 線照射前後のPLスペクトル (7750~7850Å)

これらの実験結果は、 $\gamma$ 線照射によってCdTe中に生成された空孔や格子間原子さらにはそれらの対であるフレンケル欠陥等の点欠陥の存在が1.47eV発光強度の増加に重要な役割を果たしていること示し、転位等の”extended defects”の存在が必要条件ではないことを示す。また一軸応力の結果と併せて考えれば、1.47eV発光の発光中心としてこれら点欠陥や転位等の近傍に誘起された歪んだ場 (strain)の存在が重要であるといえる。さらにそのstrainによる結晶性の低下が束縛励起子の発光強度を減少さ

せたものと考えられる。しかしこの歪んだ場の近傍で新たに準安定な格子緩和状態が出現しているかどうかについての判断はこれらの実験結果からは断定できない。

一方、この1.47eV発光の強度が転位密度や結晶中に存在する応力の評価に使える可能性がある。特にヘテロエピタキシャル成長したCdTe薄膜中のミスフィット転位の評価や残留応力の評価に応用できると考えられる。実際、格子不整合の大きい(100)GaAs上にヘテロエピタキシャル成長したCdTe薄膜では屢々1.47eV発光が観測される。図2.3.2はTaguchiら<sup>(83)</sup>によって報告されたMOCVD法で(100)GaAs上にCdTeをエピタキシャルに成長させた試料のPLスペクトルを示す。束縛励起子発光が見える結晶では、同時にLOフォノンレプリカを伴った1.47eV発光が明瞭に観測されている。一方、CdTeとの格子整合が良いInSb基板を用いたCdTe薄膜では殆ど1.47eVは観測されていない<sup>(84)</sup>。以上の結果は、1.47eV発光の強度が格子不整合によるミスフィット転位やバルク結晶の転位密度の評価に十分使用できることを示す。特に薄膜結晶の場合、エッチングによる転位密度の評価を行うのは困難であるので1.47eVの発光強度による評価法は非常に有益であると言える。

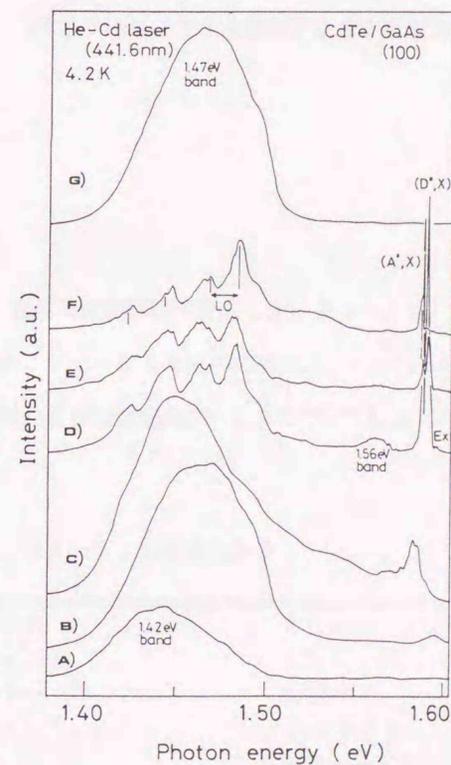


図 2.3.2 GaAs on CdTe 薄膜のPLスペクトル<sup>(83)</sup>

## 2.5 まとめ

本章では、先ず代表的なCdTeバルク結晶の成長法とその特徴について説明し、本研究で採用したブリッジマン法および温度勾配凝固法で使用した電気炉の構成および結晶育成プロセスについて述べた。その後、本研究で頻繁に用いられる結晶評価法であるフォトルミネッセンスについて詳述した。上記結晶成長法で育成した結晶を結晶学的観点から調べた結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 結晶インゴットの表面に見られる”穴”は、成長中に原料表面の酸化物からの酸素とアンブル内壁にコーティングしたカーボンとが反応して発生した一酸化炭素が原因であることがガス分析より明らかになった。
- (2) (1)の問題を解決するには、酸化物生成自由エネルギーの観点からSiやAlのドーピングが有効であることが確認された。
- (3) 1.47eVのPL発光の出現には、転位や点欠陥の近傍に誘起された歪み場の存在が重要である。
- (4) 1.47eV発光強度が、ヘテロエピタキシャル成長したCdTeのヘテロ界面に存在するミスフィット転位や残留応力の評価に応用できる可能性を示すことができた。

## 3章 アンドープp型CdTeインゴットの評価<sup>(38)</sup>

### 3.1 序言

半導体の電氣的・光学的特性を理解するうえで点欠陥や不純物、さらにはそれらの複合欠陥を理解することは非常に重要である。特にCdTe等のII-VI族化合物半導体の場合、結晶育成中にストイキオメトリのずれによる点欠陥が導入され易い。このストイキオメトリのずれによる点欠陥が複雑な欠陥反応を誘起し、結晶インゴット内の電氣的・光学的特性の分布は簡単な不純物の正常凝固による偏析では説明できないことが予想される。この章では、先ず高純度アンドープp型CdTeインゴット中の電氣的特性の分布、特に比抵抗、キャリア濃度、ホール移動度の固化率依存性および成長方向に対して垂直にスライスしたウェハの直径方向の比抵抗分布について述べる。次に同じ結晶のPLスペクトルと赤外透過特性について述べ、CdTeをHgCdTe基板として使用する場合の正孔濃度の影響について議論する。最後にこれら同一結晶インゴット中の電氣的および光学的評結果の相関について考察する。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 結晶成長法

本章で使用する結晶は、温度勾配凝固法で育成した。表3-1は、主な結晶成長条件である。特にアンドープp型結晶を得るため、チャージした原料の組成は、Cd/Te=0.9999とわずかにTeリッチとした。尚、詳しい結晶成長炉および結晶成長プロセスについては2.2章を参照されたい。

表3-1 結晶成長条件

アンブル内径	40 mm
原料チャージ量	456 g
ドーパント	なし
組成 (Cd/Te)	0.9999
成長速度	1.5 mm/h
固液界面近傍での温度勾配	4 °C/cm

成長後のインゴットは、成長方向に対して垂直にマルチワイヤソーで切断した。最終的な試料の厚みは 1.2 mm である。これら各ウェハーの結晶固化率 (solidified fraction)  $g$  は結晶成長中の固液界面形状がフラットと仮定したときの原料チャージ量に対する結晶先端から各ウェハーまでの結晶重量の比で定義した。

$$g = \frac{W}{W_1} \quad (3-1)$$

ここで  $w$  は結晶先端から各ウェハーまでの重量、 $w_1$  は原料チャージ量を表す。

### 3.2.2 電気的評価法

電気的評価は、室温下で四探針法によるウェハー内の比抵抗分布と Hall 効果によるキャリア濃度と正孔移動度の固化率依存性を評価した。四探針法による比抵抗分布を測定するためには、以下の手順で準備した。

- (i) ウェハーの片面をメカノケミカル研磨法で鏡面研磨する。
- (ii) その表面にフォトレジスト (OMR) を塗布し、1 mm ピッチ、 $200 \mu\text{m}$  の電極パターンに感光し穴を空ける。
- (iii) (ii) で空けられた穴から CdTe 表面に  $\text{AuCl}_3$  による無電界メッキ法で Au 電極を形成した。

測定は顕微鏡下で電極上に針を接触させ、遮光した状態で V-I 特性の直線性を確認しながら行った。特に p 型 CdTe 結晶に対してまだ良好なオーミック電極の形成法が確立していないため測定の際は、注意しなければならない。尚、試料形状による比抵抗値の補正は、Valdes の方法<sup>(85)</sup> に拠った。

Hall 効果の測定は、vander Pauw 法により行った。試料はウェハーから 5 mm 角にダイシングしたチップを化学エッチングし、チップ四隅に  $\text{AuCl}_3$  による無電界メッキ法で Au 電極を形成したものをを用いた。

### 3.2.3 光学的評価法

フォトルミネッセンスの測定の試料は、固化率依存性用にはウェハーから 5 mm 角にダイシングした

チップを使用し、ウェハー内の面内分布の測定には化学研磨され表面の加工歪みを取り除かれたウェハーをそのままの状態に測定した。詳しい測定法については、既に 2.4 章で述べた。

赤外線透過特性は、フーリエ変換型赤外分光光度計 (Fourier Transform-Infrared Spectrometer: FT-IR) を用い、室温下  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  の範囲で測定した。試料はウェハーをの両面を化学研磨したものをを使用した。

### 3.3 電気的評価結果

結晶はインゴット全体にわたって p 型であった。図 3.1 は各固化率のウェハー内の比抵抗の径方向分布である。また図 3.2 は比抵抗の固化率依存性を示す。図 3.2 より比抵抗は結晶先端 ( $g = 0.3$ ) と後半 ( $g = 0.9$ ) で約一桁減少する。さらに図 3.1 から明らかなように各固化率に対する径方向の比抵抗分布はほぼ一定である。但し、各ウェハーともアンブルに近い端ではわずかな比抵抗の増加が見られる。これは結晶成長中の固液界面形状がフラットではなく、凹形状であることを示す。その理由は以下の通りである。

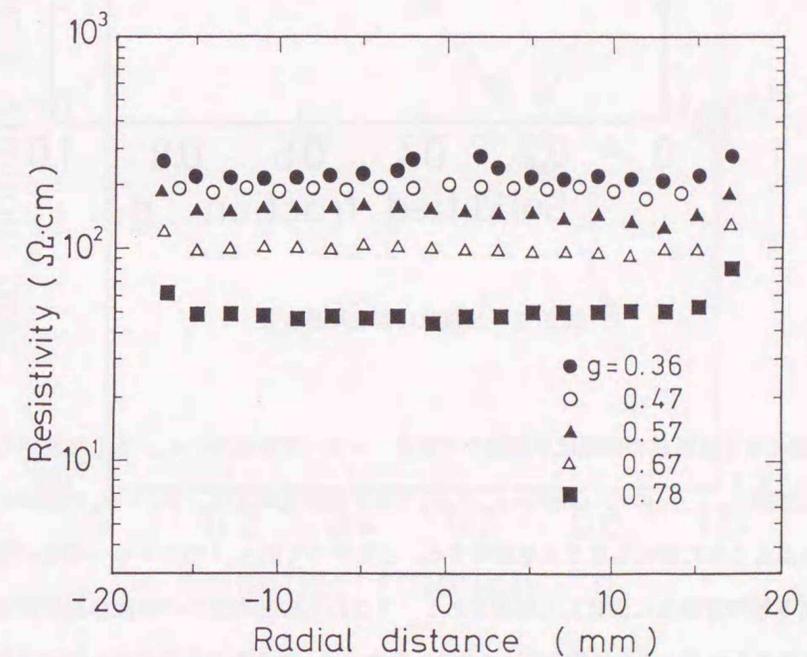


図 3.1 比抵抗の径方向分布の固化率依存性

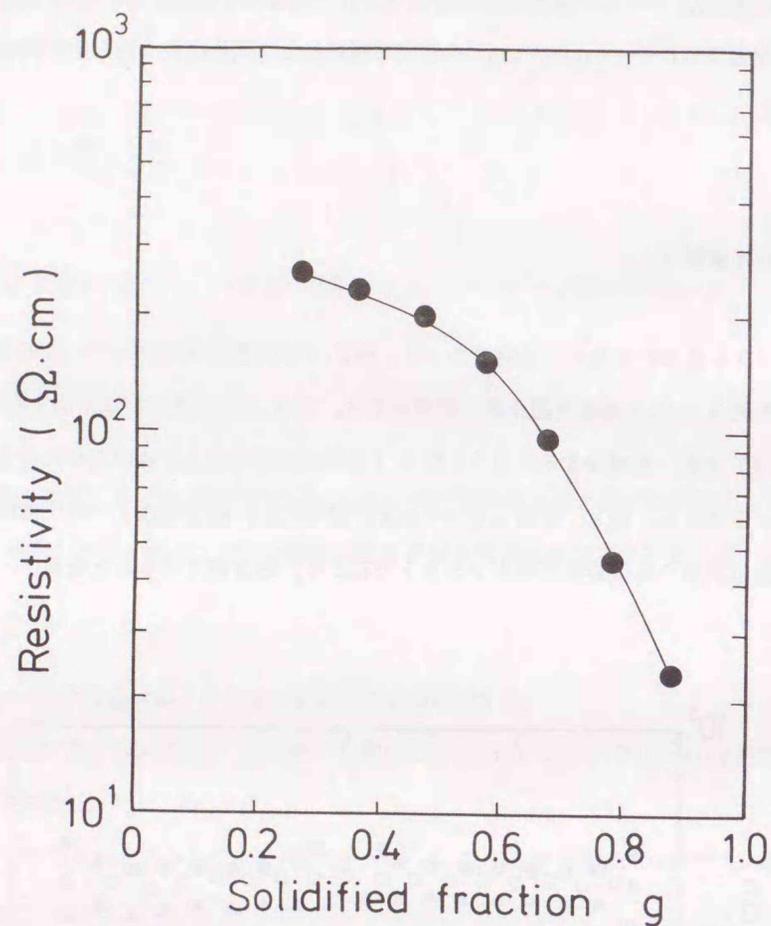


図 3.2 比抵抗の固化率依存性

図 3.2 より固化率と比抵抗の関係は単調減少であり、一対一の対応がつく。もし結晶中のある適当な 2 点 A、B で比抵抗  $\rho_A$ 、 $\rho_B$  の大小関係が  $\rho_A > \rho_B$  であれば固化率  $g$  は、 $g_B > g_A$  の関係になる。これは A 点の方が B 点より先に固化したことを意味する。したがって図 3.1 のウェハー端での比抵抗の増加は、結晶中心より端の方が先に固化した結果である。すなわち結晶成長中の固液界面形状は若干凹形状になっていると考えられる。さらに固化率  $g=0.36$  のウェハー中心部でも比抵抗の増加が見られるが、これはアンブル形状、すなわち先端が絞られた形状が影響して中心部が先に冷え固化した結果と考えら

れる。このアンブル形状の影響は、このインゴットでは固化率約  $g=0.47$  前後で完全に消失している。

図 3.3 は固化率に対する比抵抗、キャリア濃度、正孔移動度の依存性を示したものである。正孔移動度は固化率に対して  $80 \sim 90 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  とほぼ一定であり、p 型 CdTe 結晶として高い値である。これは本実験で用いた結晶が、インゴット全体にわたって結晶性の高いものであることを示す<sup>(47, 86)</sup>。一方

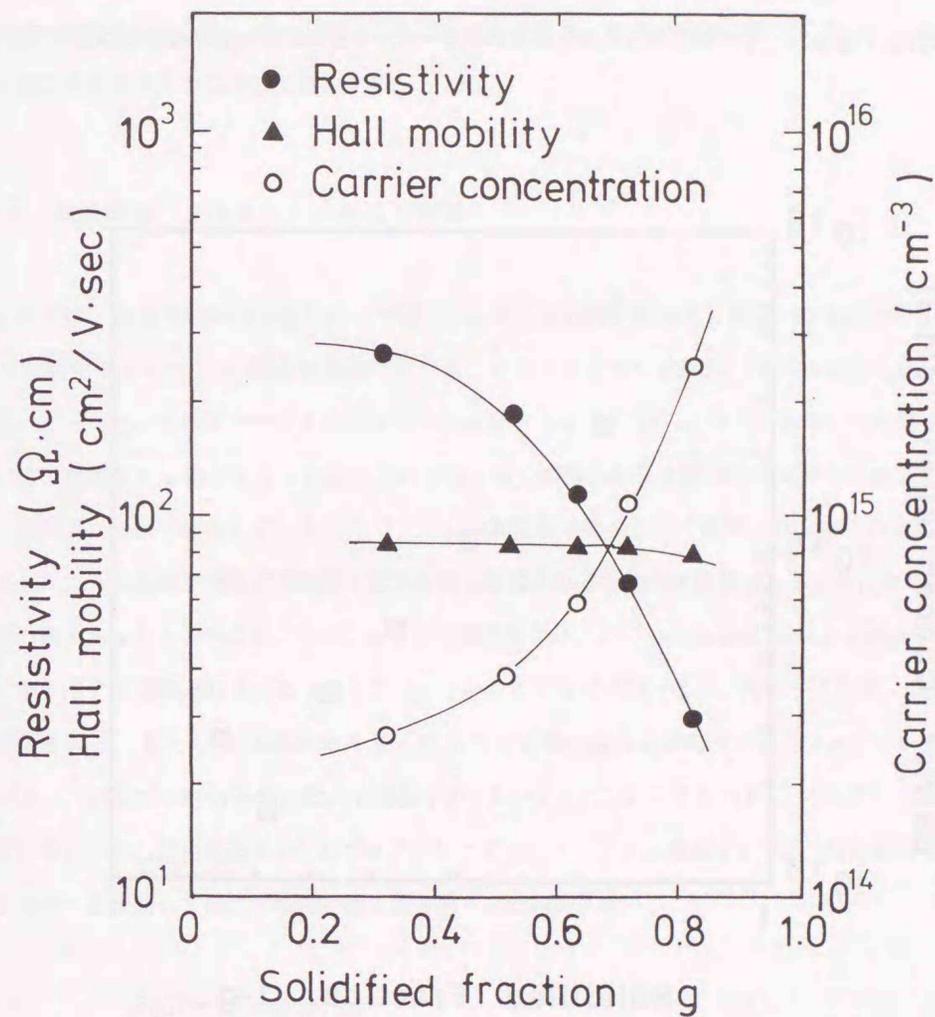


図 3.3 比抵抗・キャリア濃度・正孔移動度の固化率依存性

キャリア濃度は固化率が増加するにつれて  $2 \times 10^{14}$  から  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  と増加している。もしこのキャリア濃度の変化がある特定の不純物の偏析のみに依存する考えるならば、正常凝固 (normal freezing) の式

$$C = C_0 k (1-g)^{k-1} \quad (3-2)$$

に従い、 $k$  はゼロ以上の値を取るはずである。ここで、 $C$  はキャリア濃度、 $g$  は固化率、 $k$  は偏析係数である。図 3.4 は横軸に  $1-g$ 、縦軸にキャリア濃度のグラフである。図 3.4 からキャリア濃度の変化は直線で近似できるが、その傾きから求めた偏析係数は  $-0.96$  と負になり正常凝固では説明できない。

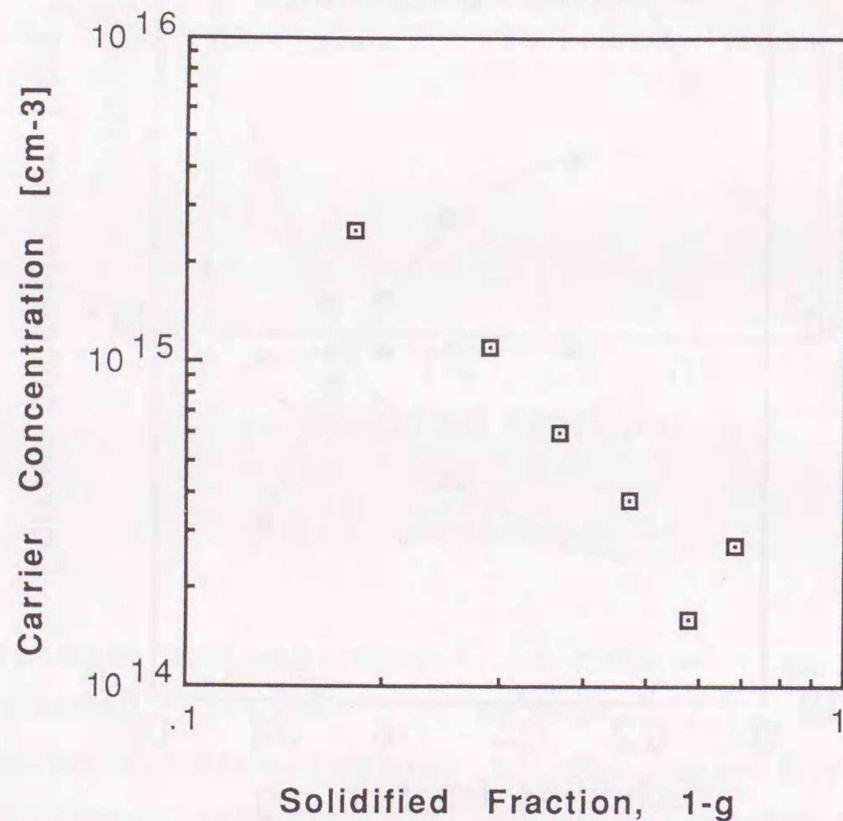


図 3.4 キャリア濃度 vs  $1-g$

2.2 章で述べたように CdTe の状態図は miscibility gap の存在ゆえ Te リッチ組成から結晶成長した場合、固化率の増加とともに融液は徐々に Te リッチ組成になる。その結果、固化するにつれて結晶中には Cd 空孔が増加し、この Cd 空孔の変化が不純物だけの正常凝固だけでは説明できない上記結果の原因の一つと考えられる。またこのキャリア濃度依存性を説明するアクセプタ種として特にこの Cd 空孔とドナーとの複合欠陥によるアクセプタ ( $A^0, X$ ) が関与している可能性もある。他にこのキャリア濃度依存性を説明するアクセプタ種は、残留不純物としての Cu さらにその Cu と上記複合欠陥の二つの相乗効果も考えられる。特に Cu は、2.2 章で述べたように不純物分析の結果から主要なアクセプタ性の残留不純物とあることが確認されているために他のアクセプタ不純物の存在は図 3.4 の大きなキャリア濃度の変化には影響しないと考えられる。このアクセプタ種の同定に関しては、4.3 章での詳しい PL 測定の結果をもとに詳しく議論する。

### 3.4 高分解能フォトルミネッセンス評価

本節では、前節で電気的評価を行った同一インゴットの高分解能 PL 測定の結果について述べる。図 3.5 は固化率  $g=0.53$  の結晶の低温 (4.2 K) PL スペクトルである。7800 Å 近傍に見られる最も強く鋭いピークは、中性アクセプタに束縛された励起子 ( $A^0, X$ ) からの発光である。この発光はブリッジマン法で育成した p 型 CdTe 結晶において最も強く観測される束縛励起子発光で、過去多くの研究者がこの発光について報告している ( $^{75, 90-95}$ )。束縛励起子発光が強く観測される第一の理由は、2.4 章で述べたように振動子強度が不純物 1 個当たりで計算されるため大きな値をとることによる。この  $A^0, X$  発光の低エネルギー領域には、LO フォノン (縦光学フォノン: longitudinal-optical phonon) を同時にいくつか放出する間接遷移発光による LO フォノンレプリカ ( $A^0, X-LO$ ,  $A^0, X-2LO$ ,  $A^0, X-3LO$ ) が観測される。また  $A^0, X$  の低エネルギー側 7870 Å 近傍には自由励起子の LO フォノンレプリカ (FE-LO)、さらに 7980 Å 近傍には自由励起子の 2LO フォノンレプリカ (FE-2LO) も明瞭に観測されている。これら自由励起子の LO フォノンレプリカのスペクトル形状  $F(E)$  は、自由励起子の並進運動エネルギーを反映して高エネルギー側に裾を引く Maxwell 分布

$$F(E) \approx \sqrt{E} \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \quad (3-3)$$

に従う ( $^{96}$ )。ここで  $k_B T$  は自由励起子の実効的なエネルギーで格子温度より高いエネルギーを持つ。

さらに低エネルギー領域には、LO フォノンレプリカを伴ったドナー・アクセプタ対 (DAP) 発光

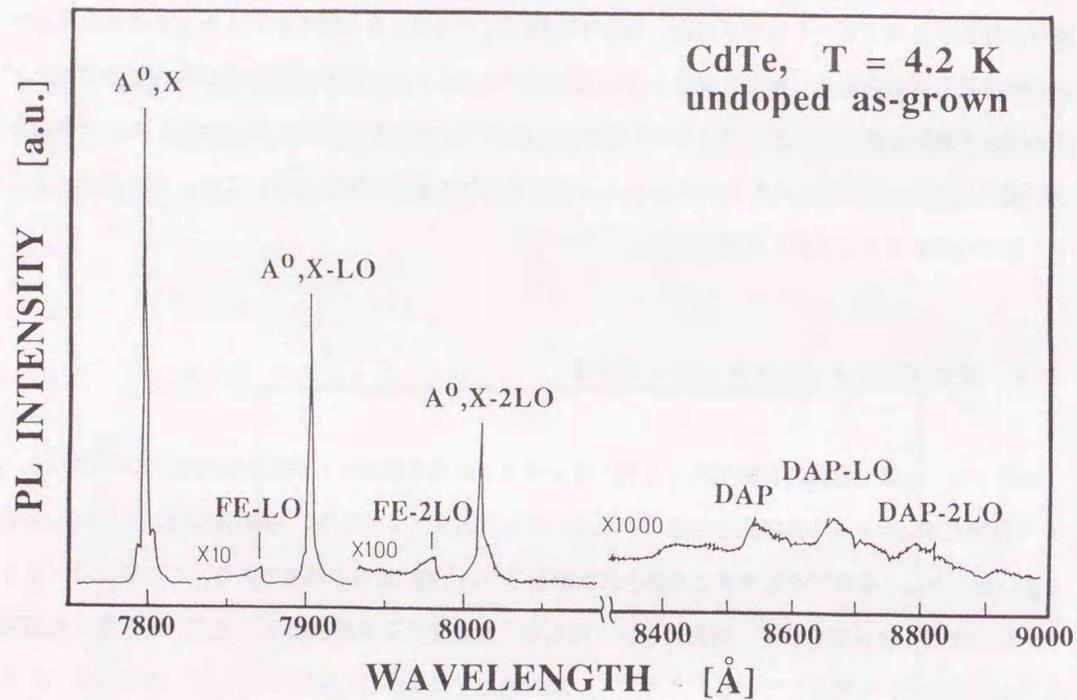


図3.5 固化率  $g=0.53$  での PL スペクトル (7700~9000Å)

が観測されている。このDAP発光は、ゼロフォノン線のエネルギー位置 (8530 Å) からCdサイトに置換したCuアクセプタと浅いドナーとの再結合による発光である<sup>(90)</sup>。尚ドナー種の同定は次章4.3で考察されるが、CdTe中の浅いドナーのイオン化エネルギーはドナー種 (Al, In, Ga, Cl) によって大きく変化せず全て有効質量近似で予想される値14 meVに近い13.7 meVから14.8 meVであるためDAPのエネルギー位置には殆ど影響しない<sup>(97)</sup>。またCuアクセプタの存在から強いA<sup>0</sup>,X発光はCuアクセプタに束縛された励起子からの発光と考えられる。このA<sup>0</sup>,X発光の起源に関しては次章4.2で詳しく議論される。

図3.6は図3.5の束縛励起子発光が観測されるエネルギー領域を拡大したスペクトルである。最も強く観測されるA<sup>0</sup>,Xピークの起源についてはCuアクセプタに束縛された励起子からの発光とする説<sup>(90-92)</sup>とCd空孔 (V<sub>Cd</sub>) とドナー (D) との複合欠陥 (V<sub>Cd</sub>-D) に起因するアクセプタに束縛された励起子からの発光<sup>(87-89)</sup>とする二つの説がある。この点については4.2章で詳細に考察する。またA<sup>0</sup>,Xピークの低エネルギー側の肩の弱い発光は、Cdサイトに置換したLiかNaアクセプタに束縛された励起子からの発光である<sup>(75, 98)</sup>。さらに低エネルギー側に観測される小さなピークはCdサイトに置換したAgアクセプタに束縛された励起子からの発光である<sup>(90, 91, 99)</sup>。尚、残留アクセプタ種の同定に関する詳しい議論は4.3章で行なう。

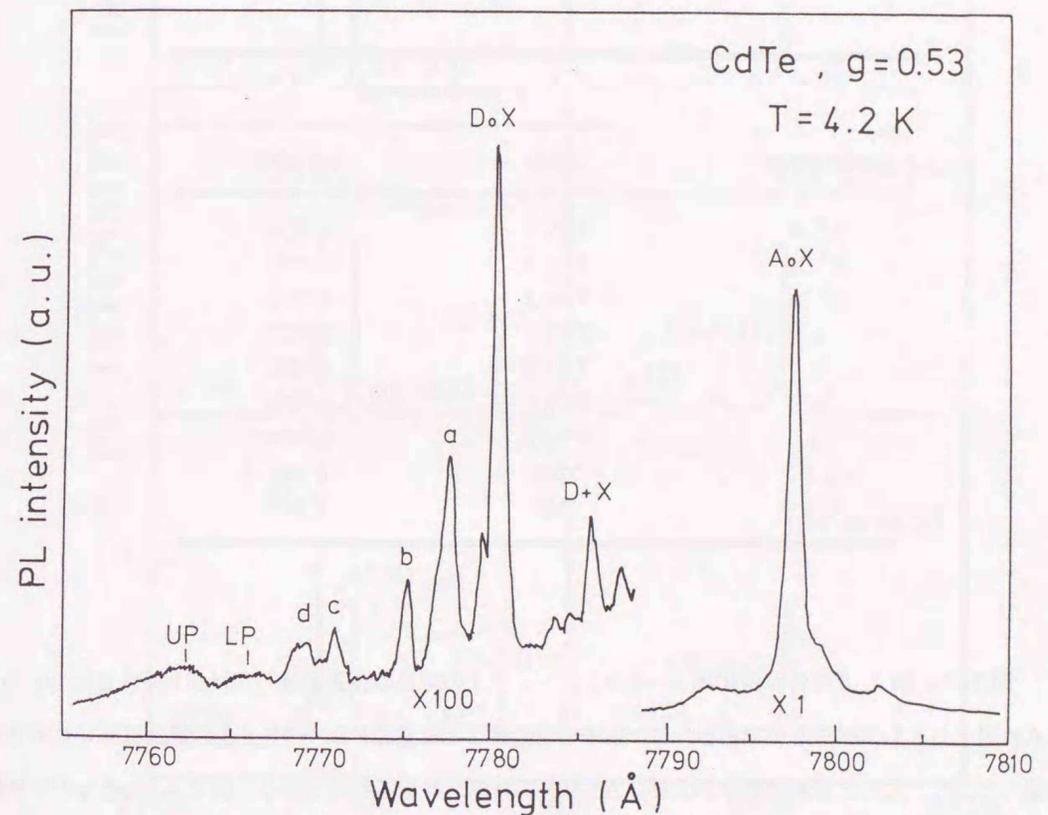


図3.6 固化率  $g=0.53$  での高分解能 PL スペクトル (7750~7810Å)

一方、 $A^0, X$ ピークの高エネルギー側に約2桁弱い強度で、イオン化ドナーに束縛された励起子からの発光 $D^+, X$ と中性ドナーに束縛された励起子からの発光 $D^0, X$ およびその励起状態からの発光が明瞭に観測されている。 $A^0, X$ 発光を含めたこれら束縛励起子発光の構造は $GaAs^{(101)}$ 、 $InP^{(102)}$ のIII-V族化合物半導体や $ZnSe^{(103)}$ 、 $ZnTe^{(104)}$ のII-VI族化合物半導体ものと非常に似通っている。これはこれら化合物半導体のバンド構造がエネルギーギャップの大きさを除き、 $\Gamma$ 点近傍では互いに似通っていることに起因すると考えられる。またさらに高エネルギー側には、励起子ポラリトンの上枝と下枝からの発光UP、LPが見られる。表3-2は以上述べた束縛励起子発光のエネルギー位置をまとめたものである。

表3-2 バンド端近傍で観測される各PL発光のピークエネルギー

component	Transition energy	
	$\lambda$ [Å]	$h\nu$ [eV]
$A^0, X$	7797.3	1.5896
$D^+, X$	7785.7	1.5920
$D^0, X$	7780.3	1.5931
a	7777.5	1.5937
b	7775.2	1.5941
c	7771.0	1.5950
d	7769.3	1.5954
LP	7766	1.596
UP	7762	1.597

図3.7、図3.8は各々固化率 $g=0.3$ 、 $0.5$ 、 $0.7$ の結晶の波長領域7700~8100Åと8100~9000Åに対するPLスペクトルである。これら固化率の異なる結晶のPLスペクトルの構造は互いに非常に似通っており、たんに束縛励起子およびDAP発光の強度が異なるだけである。特に $A^0, X$ 発光の半値幅は約0.2 meVと非常に狭いため、結晶インゴットにわたって欠陥の少ない高品質結晶であることを示している。さらにこれらの結果はPL発光強度と電気的特性が何らかの相関を持つだろうと予想される。このことは実際に次節3.4で示される。

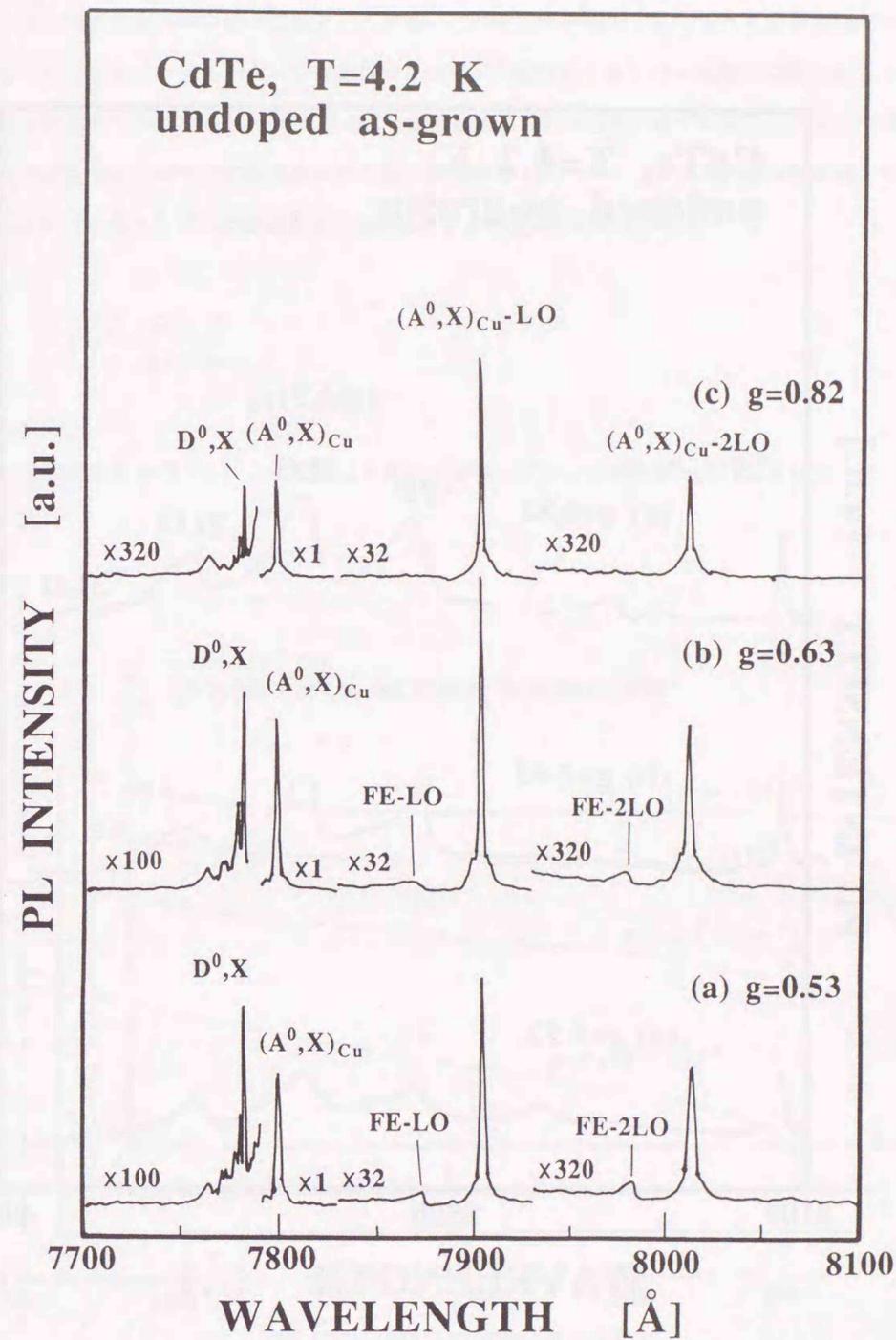


図3.7 PLスペクトルの固化率依存性 (7700~8100Å)

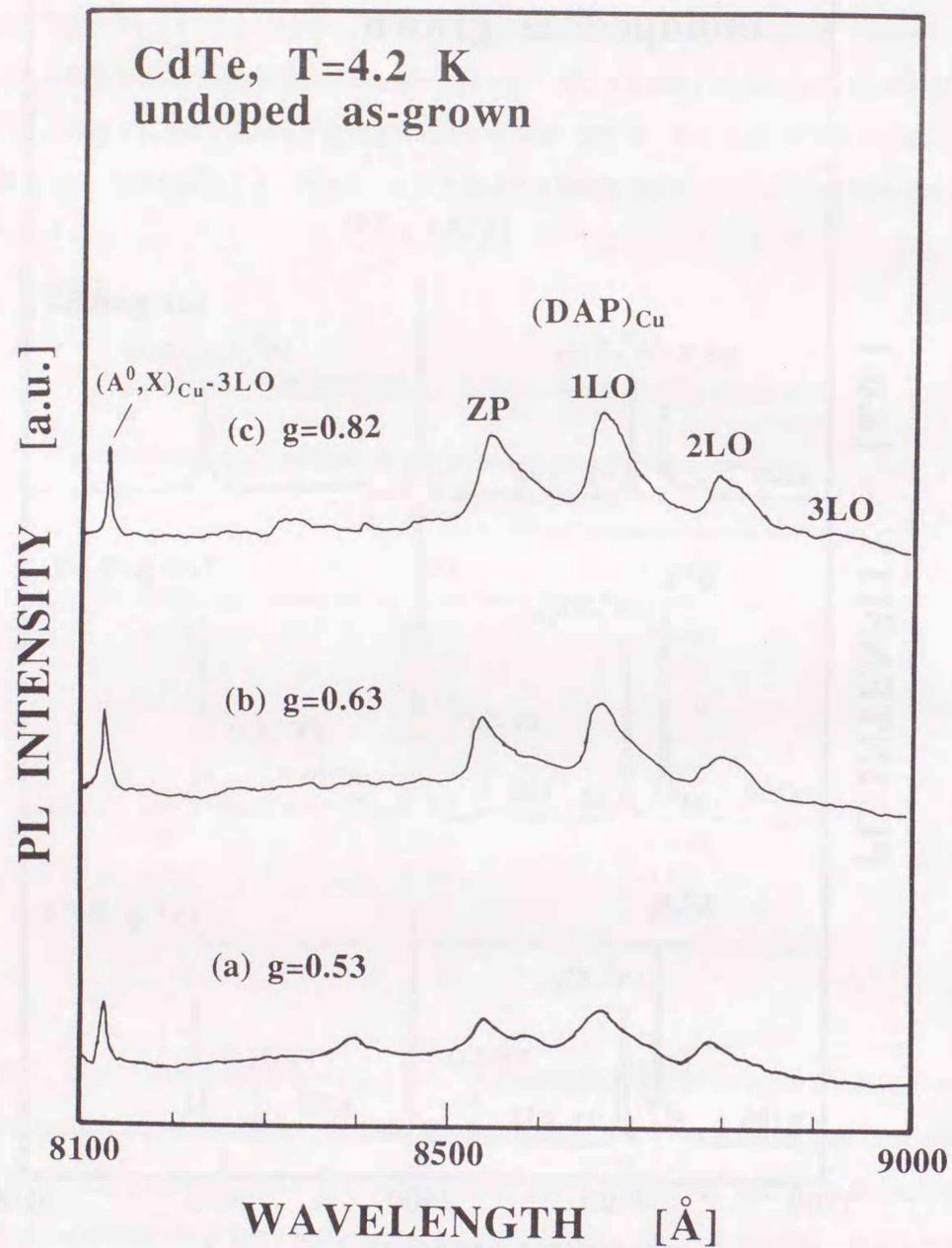


図3.8 PLスペクトルの固化率依存性 (8100~9000Å)

図3.9は赤外透過特性の固化率依存性を示す。固化率増加すなわち正孔濃度の増加とともに2800  $\text{cm}^{-1}$ 以下の波数領域で透過率が徐々に減少している。この透過率の減少は主に正孔による自由キャリア吸収によるものでTeインクルージョンが原因ではない。なぜなら、もしこの透過率の減少がTeインクルージョンによるものであるなら図3.9のような波数依存性は示さないはずである。さらに赤外顕微鏡によるTeインクルージョンの観察結果から特に明瞭なTeインクルージョンの増加が観察されなかったからも裏付けられた。さらに透過率  $T$  から吸収係数  $\alpha$  を次式を用いて計算し、

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3-4)$$

吸収係数の波長依存性を調べた。ここで  $R$  は反射係数を  $d$  は試料の厚みを表わす。また  $R$  は0.21を用いた<sup>(105)</sup>。

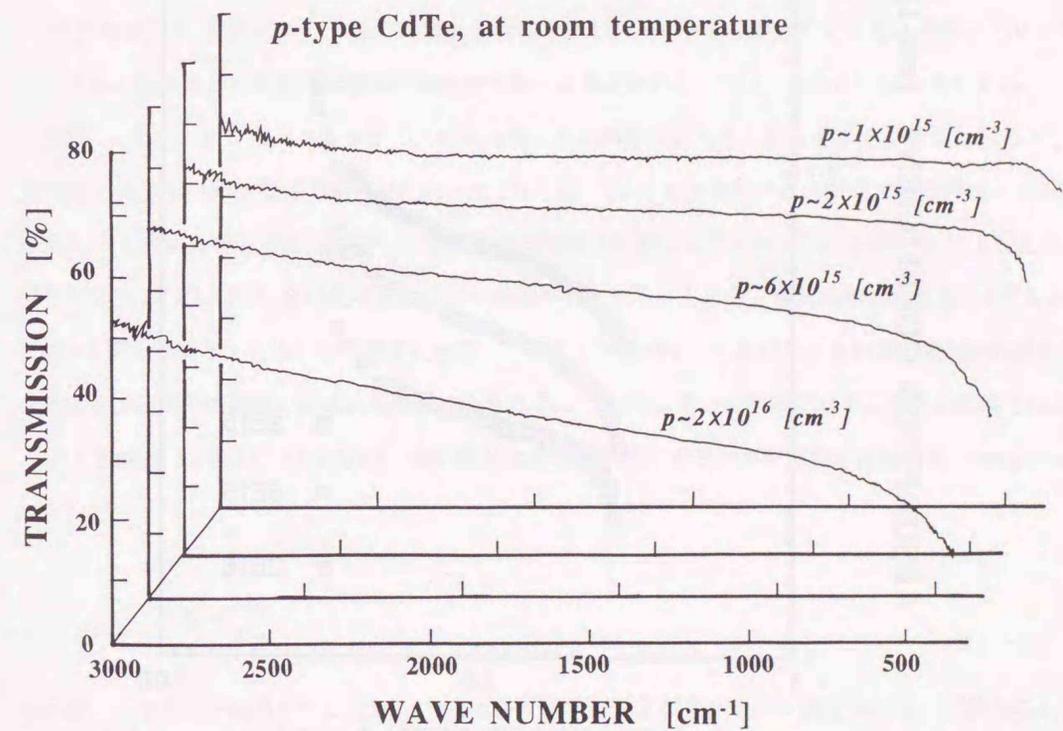


図3.9 赤外透過特性の固化率依存性

図3.10はこの方法で得られた正孔濃度の異なる結晶の吸収係数の波長依存性を示す。一般に自由キャリアの光吸収係数 $\alpha$ の波長依存性は

$$\alpha = n_0 \lambda^r \quad (3-5)$$

とキャリア濃度 $n_0$ と波長 $\lambda$ の $r$ 乗に比例する<sup>(106)</sup>。図3.10で5~20 $\mu\text{m}$ (2000~500 $\text{cm}^{-1}$ )の波長範囲では、吸収係数は波長が大きくなるにしたがってほぼ直線的に増大していることがわかる。さらに正孔濃度の増加とともに吸収係数が大きくなっていることも明瞭に分かる。従ってこの波長領域が価電子帯中の自由正孔による吸収であることが示された。図3.10の直線領域の傾きから(3-5)式の $r$ は、0.43~0.55であり、自由電子の吸収の場合の2.4~3.2と比較して著しく小さな値である。この原因については現時点では不明であり、今後の研究課題である。尚、20 $\mu\text{m}$ 以上の長波長領域で観測される吸収係数の増大は、格子振動による吸収である<sup>(107)</sup>。

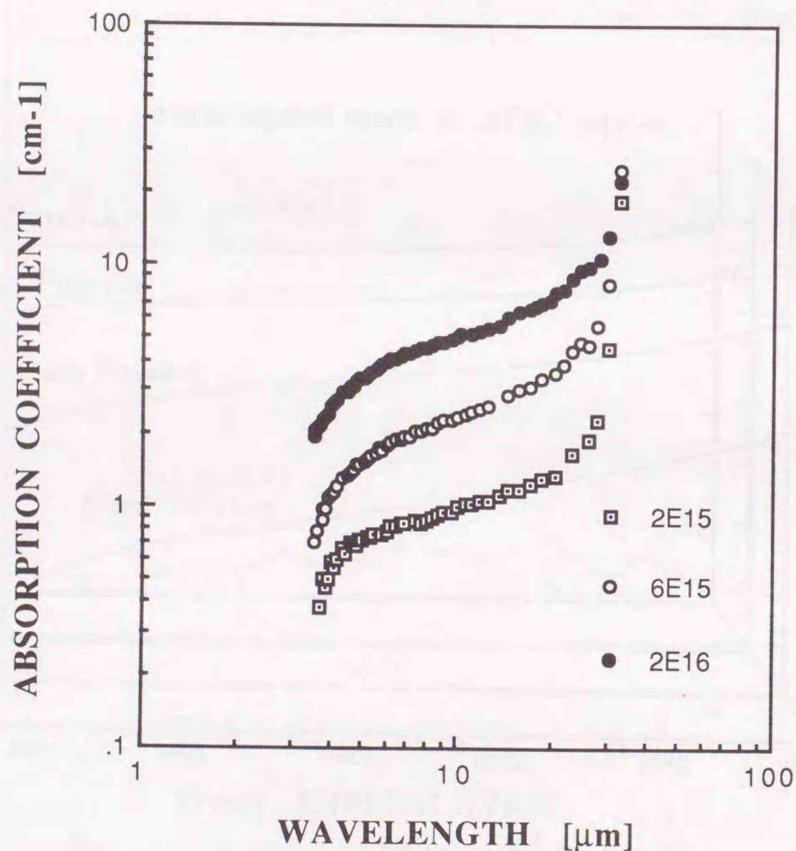


図3.10 キャリア濃度の異なる結晶の吸収係数の波長依存性

次に背面入射型のHgCdTe赤外検出器の基板としてp型CdTeを使用する場合に77K(通常、赤外検出器は77Kで使用される)におけるキャリア濃度が赤外透過特性に与える影響を評価する。図3.9よりキャリア濃度が $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 以上で透過特性に影響が出てくる。従って77Kでのキャリア濃度 $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ は、最も浅いアクセプタ(58meV)種が結晶中に存在すると仮定すると300Kでは次式から

$$\frac{p_{300K}}{p_{77K}} = \frac{\exp\left(\frac{-58\text{meV}}{2k_B 300K}\right)}{\exp\left(\frac{-58\text{meV}}{2k_B 77K}\right)} \quad (3-6)$$

約 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ に対応する。従ってHgCdTe赤外検出器の基板としてp型CdTe結晶を用いる場合、 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 以下のキャリア濃度の基板を用いる必要がある。

### 3.5 電気的特性と光学的特性との相関

本節では、3.3および3.4節での電気的特性とPLスペクトル結果からそれらの相関について議論し、さらに高純度p型結晶内の電気的特性を支配する不純物あるいは格子欠陥について考察する。

図3.11は、PLスペクトルピークの中で特に電気的特性に大きく影響を与えると思われる $A^0, X$ 発光強度 $I(A^0, X)$ と $D^0, X$ 発光強度 $I(D^0, X)$ の比 $I(D^0, X)/I(A^0, X)$ と比抵抗 $\rho$ の固化率依存性を、さらにこの図3.11の結果をもとに $I(D^0, X)/I(A^0, X)$ を比抵抗 $\rho$ に対してプロットしたものを図3.12に示す。明らかに $I(D^0, X)/I(A^0, X)$ と比抵抗には強い相関が見られることより、電気的特性はこれら $D^0, X$ と $A^0, X$ のPL発光が関与する浅い準位濃度に依存していることを示す。したがって本結晶の電気的特性に影響を及ぼす深い準位の濃度は非常に低いと考えられる。この図3.12の相関は以下のように説明される。

PL強度比 $I(D^0, X)/I(A^0, X)$ は、深い準位の存在が無視できるので物理的には補償度(compensation ratio)  $K$

$$K = \frac{N_D}{N_A} \quad (3-7)$$

に比例すると考えられる。ここで $N_D$ 、 $N_A$ は各々ドナーおよびアクセプタ濃度である。何故ならPL測定は極低温の4.2Kで測定されているため、 $D^0, X$ および $A^0, X$ 発光強度に関わるドナーおよびアクセプタは殆どイオン化されず中性状態のままである。したがって束縛励起子発光強度 $I(D^0, X)$ 、 $I(A^0, X)$ はそ

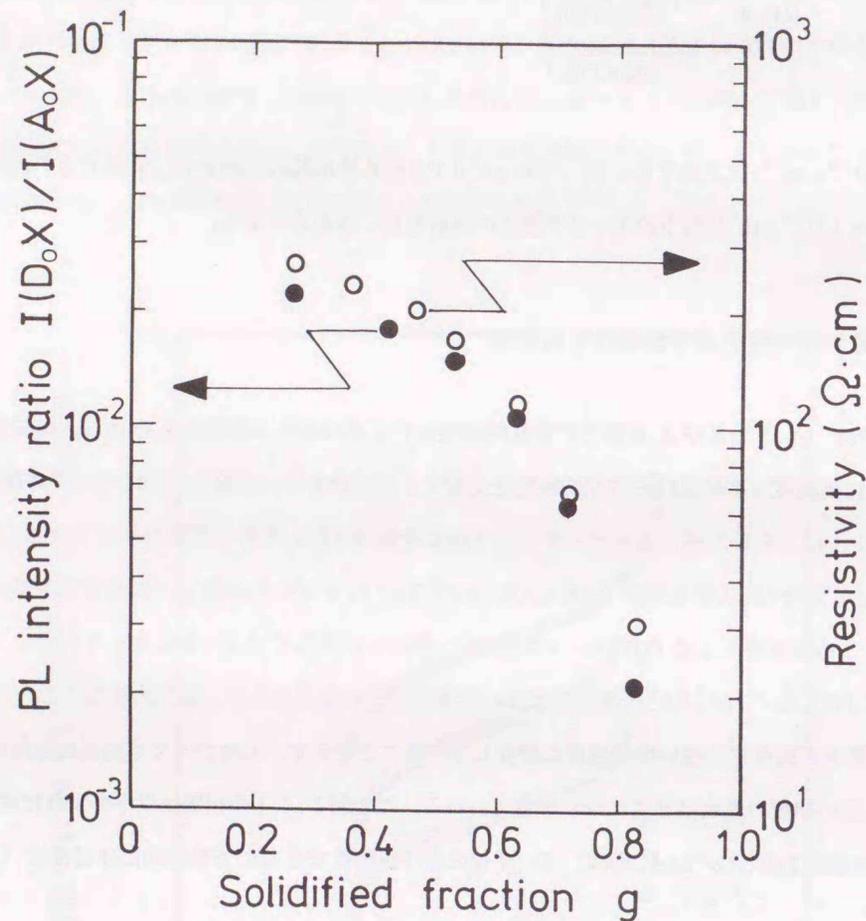


図3.11  $I(D^0, X)/I(A^0, X)$  と比抵抗  $\rho$  の固化率依存性

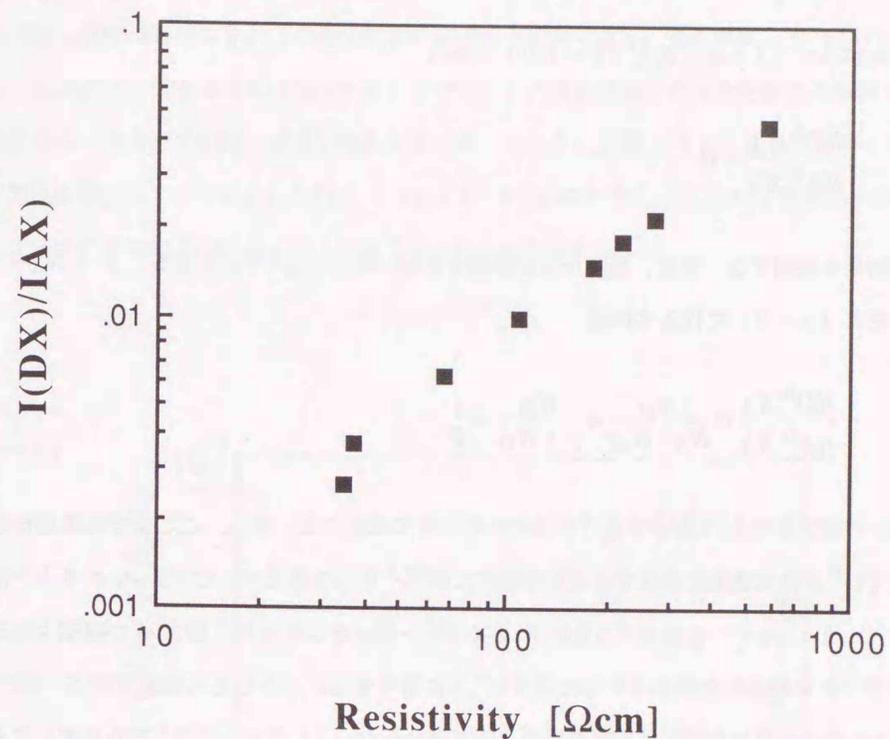


図3.12  $I(D^0, X)/I(A^0, X)$  vs 比抵抗  $\rho$

それぞれドナー濃度  $N_D$  とアクセプタ濃度  $N_A$  に比例する。さらに結晶はp型であるので  $p \gg N_D$  なる関係を満たすので

$$\frac{I(D^0, X)}{I(A^0, X)} \propto \frac{N_D}{N_A} \approx \frac{N_D}{p + N_D} \propto \frac{1}{p} \quad (3-8)$$

が成立する。ここで  $p$  は正孔濃度である。一方半導体の比抵抗  $\rho$  は一般に

$$\rho = \frac{1}{pe\mu_h + ne\mu_e} \quad (3-9)$$

で与えられる。結晶はp型低抵抗であるのであり、図3.3より正孔移動度  $\mu_h$  は固化率に対して殆ど変

化しないので上式は

$$\rho \propto \frac{1}{p} \quad (3-10)$$

となる。したがって (3-8) 式と (3-10) 式から

$$\frac{I(D^0, X)}{I(A^0, X)} \propto \rho \quad (3-11)$$

となり実験結果を説明する。また、仮に正孔を捕獲する深い準位  $N_{di}$  が存在すると  $p \sim N_A - N_{di} - N_D$  なる関係を式 (3-8) に代入すれば

$$\frac{I(D^0, X)}{I(A^0, X)} \propto \frac{N_D}{N_A - N_{di}} \cong \frac{N_D}{p + N_D} \propto \frac{1}{p} \quad (3-12)$$

となり、深い準位が存在してもいままでの議論がそのまま成立する。但し、ここまでの議論は結晶中のドナーは全て  $D^0, X$  発光強度に寄与するとした仮定に基づくものであるが、CdTe中のドナーは非常に浅いレベル ( $\sim 14 \text{ meV}$ ) を形成するため 4.2 Kでも一部イオン化され、図 3.6 で観測されるようにイオン化ドナーに束縛された励起子からの発光  $D^+, X$  に寄与する。しかしその強度は弱く、図 3.12 の  $I(D^0, X)$  にこの発光強度を考慮しても図の傾向と殆ど変わらない。したがって  $D^+, X$  を考慮しても以上の議論がそのまま成立する。

この束縛励起子発光の強度比と比抵抗との相関は、さらに面内分布の測定結果からも確かめられる。図 3.13 は固化率  $g=0.59$  のウェハー内の束縛励起子の発光強度比  $I(D^0, X)/I(A^0, X)$  の径方向分布を示す。  $I(D^0, X)/I(A^0, X)$  はウェハー中心から約 18 mm の端近くまではほぼ一定であるが、それより端では急に増加する。一方、比抵抗の径方向分布は 3.3 節で述べたように図 3.1 と全く同じ傾向を示し、完全に固化率依存性の結果と一致する。

次に自由励起子の LO フォノンレプリカ FE-LO のスペクトル形状の固化率依存性を図 3.14 に示す。固化率の増加とともにスペクトル形状が徐々に潰れたブロードな形状に変化していることがわかる。この傾向は次のように説明される。自由励起子の PL スペクトルの形状  $F(E)$  は、それが運動エネルギーを持つ古典的自由粒子として扱えるため、

$$F(E) \approx \sqrt{E} \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \quad (3-13)$$

なる Maxwell 分布に従う。ここで  $T$  は自由励起子の有効温度を表わし、実際の格子温度 (本実験の場合 4.2 K) より高い温度である。もし自由励起子の寿命が結晶格子と熱平衡になるより十分長ければ、式 (3-13) の  $T$  は 4.2 K に近い値になるが、もし結晶中の何らかの原因で自由励起子が結晶格子と熱平衡になる前に再結合し消失すれば自由励起子の有効温度は高くなる。その結果、式 (3-13) から明らかのようにそのスペクトル形状は潰れたものとなる。この自由励起子の寿命を縮める原因は、4.2 K の低温であることを考慮すれば、イオン化不純物が考えられる。実際、図 3.3 より固化率の増加と共にキャリア濃度が増加していることから図 3.14 の FE-LO のスペクトル形状の固化率依存性は、不純物の増加によって自由励起子の寿命が徐々に短くなったためと考えられる。

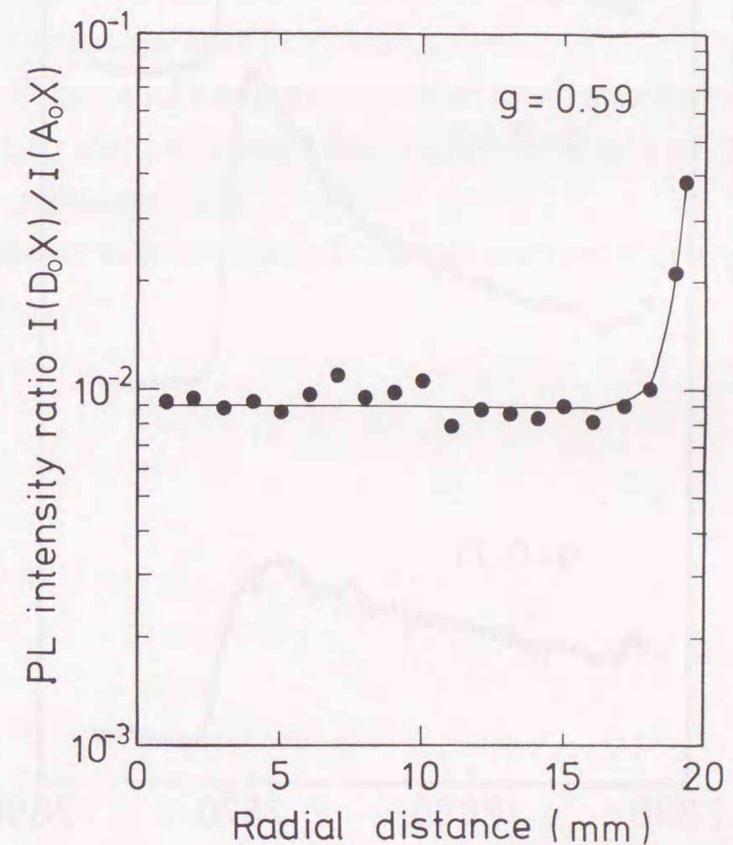


図 3.13 固化率  $g=0.59$  での  $I(D^0, X)/I(A^0, X)$  の径方向分布

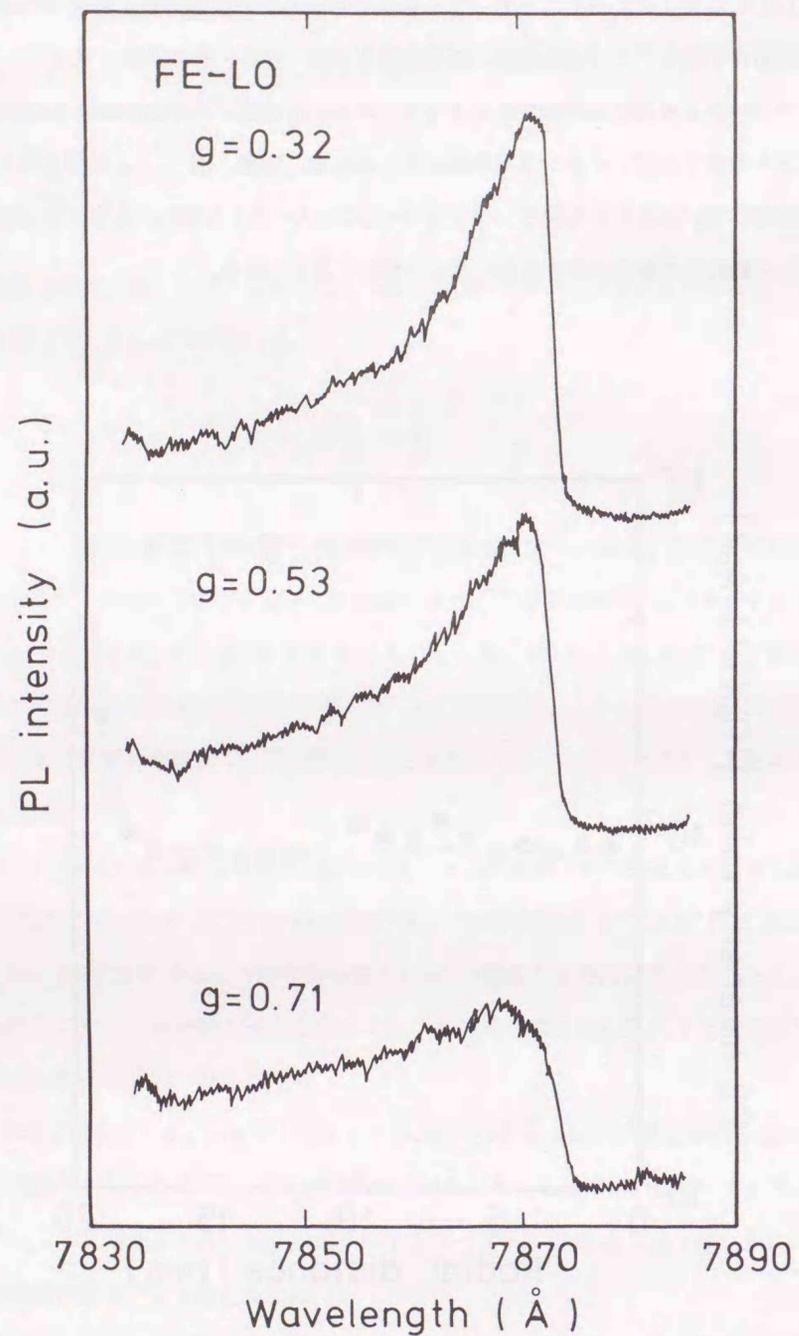


図3.14 FE-LOのスペクトル形状の固化率依存性

### 3.6 まとめ

以上、温度勾配法で育成したp型CdTeインゴット中の詳しい電気的特性および光学的特性を測定した。その結果以下のことが明らかになった。

- (1) 結晶の電気的特性は、結晶成長方向に垂直に切り出されたウエハー内ではほぼ一定であったが、成長方向に対して比抵抗は約1桁減少していた。この結果はキャリア濃度の変化に対応し、移動度の固化率依存性は殆ど見られなかった。
- (2) 上記キャリア濃度の変化は、正常凝固による不純物の偏析だけでは説明できない現象で、Cd空孔の存在がCdサイトに置換する不純物にとって大きな影響を与えているものと考えられる。
- (3) 電気的特性とPLスペクトルの束縛励起子発光強度比には、明瞭な相関が見られた。この相関は浅いアクセプタ濃度の変化に起因することが明らかになった。
- (4) 赤外吸収特性に対する正孔濃度の影響にも明瞭な相関が見られ、背面入射型のHgCdTe赤外検出器の基板としてp型CdTeを使用する場合、 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下のキャリア濃度の結晶であれば問題ないことが明らかになった。
- (5) 電気的特性の固化率依存性から結晶成長中の固液界面形状は凹であることがわかった。

## 4章 低抵抗CdTeの評価 — 残留不純物の同定 —

### 4.1 序言

本章ではまずブリッジマン法で育成したp型CdTe結晶のPLスペクトルで最も強く観測される束縛励起子発光(1.5896 eV)の起源とその電子構造をアンドープ結晶とCuドーパ結晶のPLスペクトルのアニール変化とAdmittance SpectroscopyさらにZeeman Spectroscopyから考察し、CdTe中の残留アクセプタ種としてCuが最も重要であることを指摘する。次にブリッジマン法で育成した結晶中に残留するドナー不純物を $D^0, X$ 発光の二電子遷移ピークのエネルギー位置から同定する。特にここではアンドープ結晶で屢々観測されるイオン化ドナーに束縛された励起子からの発光 $D^+, X$ およびドナー準位に束縛された電子と価電子帯中の正孔との再結合による発光 $D^0, h$ の起源を典型的な浅いドナー種をドーパした結晶との比較から議論する。最後に同定された残留ドナーのイオン化エネルギーを3種類の方法で求めた結果について報告する。

### 4.2 CuドーパCdTeと $A^0, X$ の起源

CuはIII-VあるいはII-VI族化合物半導体中で屢々問題となる不純物のひとつである。CdTe中でもCuは残留アクセプタ不純物として屢々議論されている<sup>(90-95)</sup>。特にブリッジマン法で育成したp型CdTe結晶中に存在するアクセプタ種の同定に関連してこれらブリッジマン法で育成した結晶のPLスペクトルに共通に観測される中性アクセプタに束縛された励起子発光 $A^0, X$ の起源をめぐって過去多くの研究者によって議論されている。その結果、 $A^0, X$ の起源に関して大きく二つの説にわかれる。ひとつはCdサイトに置換したCuアクセプタに起因する説<sup>(90-92)</sup>、もうひとつはマイナス2価に帯電したCd空孔 $V_{Cd}^{2-}$ とプラス1価に帯電したイオン化ドナー $D^+$ との複合欠陥 $(V_{Cd}^{2-} \cdot D^+)^-$ がアクセプタとして作用し、これが $A^0, X$ の原因であるとする説である<sup>(87-89)</sup>。

本節では先ずアンドープp型結晶およびCuドーパCdTe結晶のPLスペクトルのアニール処理による振舞いを比較し、それぞれの特徴を指摘する。次に両結晶中での主要なアクセプタ種のイオン化エネルギーをAdmittance SpectroscopyとDAPのエネルギー位置から決定し、それらの値が誤差の範囲で良く一致することを示す。最後にアンドープ結晶およびCuドーパ結晶で最も強く観測される $A^0, X$ 発光が同一の電子構造であることをZeeman Spectroscopyから明らかにする。

### 4.2.1 アンドープCdTeのアニール効果<sup>(40)</sup>

アニールはシングルゾーンの電気炉に試料とCdあるいはTeを同時に真空封入した石英アンプルを挿入し、所定の条件下で行った。アニール後の冷却は次の2つの方法によった。一つはアンプルを炉から素早く引き抜くことでクエンチし、他の一つは6°C/hrの冷却速度で炉内で徐冷した。尚、アニール実験に用いた結晶の大きさは約 $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ である。

図4.1 アンドープ結晶の束縛励起子領域のPLスペクトルのアニール変化を示す。as-grown p型結晶は、600°C、66時間のCd飽和雰囲気下でアニールすると結晶は完全にn型低抵抗に変化した。その時のPLスペクトルの変化は $A^0, X$ 発光が殆ど消失し、逆にn型に反転したことを反映して $D^0, X$ 発光が約10倍その強度が強くなった。その結果、 $D^0, X$ と $A^0, X$ の発光強度の関係が逆転した。さらにCdアニールした結晶を再度600°C、48時間、Te飽和雰囲気下でアニールする(このアニール処理をtwo-stepアニールと呼ぶ。)と結晶はp型に戻り、しかも対応するPLスペクトルもas-grown結晶同様、 $A^0, X$ 発光が最も強い発光に戻った。但し電気的には、as-grown結晶より比抵抗は一桁低くなった結果束縛励起子の発光強度比 $I(D^0, X)/I(A^0, X)$ は約0.005とas-grown結晶と比較してさらに小さくなった。as-grown結晶とtwo-stepアニールした結晶の $I(D^0, X)/I(A^0, X)$ の値は、前章3.5節で説明した $I(D^0, X)/I(A^0, X)$ と比抵抗との相関にほぼ乗る。図4.2は前章3.5節の図3.10を束縛励起子の発光強度比 $I(D^0, X)/I(A^0, X)$ と比抵抗の関係に再プロットし、上記二つの結晶の値をプロットしたグラフである。図4.2からわかるようにアニール処理によっても $I(D^0, X)/I(A^0, X)$ と比抵抗との相関は保存される。このことは本実験で行われたアニール処理によって新たに深い準位が導入されていないことを意味し、電気的特性は束縛励起子に関連している浅い準位のみ依存していることを示す。尚、two-stepアニールした結晶のPLスペクトルで最も強い1.5896 eVの $A^0, X$ 発光の低エネルギー側にはas-grown結晶では小さな肩であったピークが強くなっている。これはそのエネルギー位置からアニール処理の過程で結晶中に混入したNaあるいはLiに起因すると考えられる<sup>(75)</sup>。

図4.3はas-grown p型結晶をCd飽和アニールした後、異なる冷却過程を経た結晶のPLスペクトルを比較したものである。中段のスペクトルはCdアニール後クエンチした結晶のPLスペクトルを示し、上段のスペクトルはCdアニール後、6°C/hでゆっくりした徐冷した結晶のPLスペクトルである。クエンチした結晶ではas-grown結晶で強く観測された $A^0, X$ 発光が完全に消失しているが、徐冷した結晶ではある程度の強さで $A^0, X$ 発光が回復していることがわかる。この結果は、結晶成長において育成後の冷却過程が如何に重要であることを如実に示すものである。表4-1には本節のPL実験で用いた試料の電気的特性をまとめた。

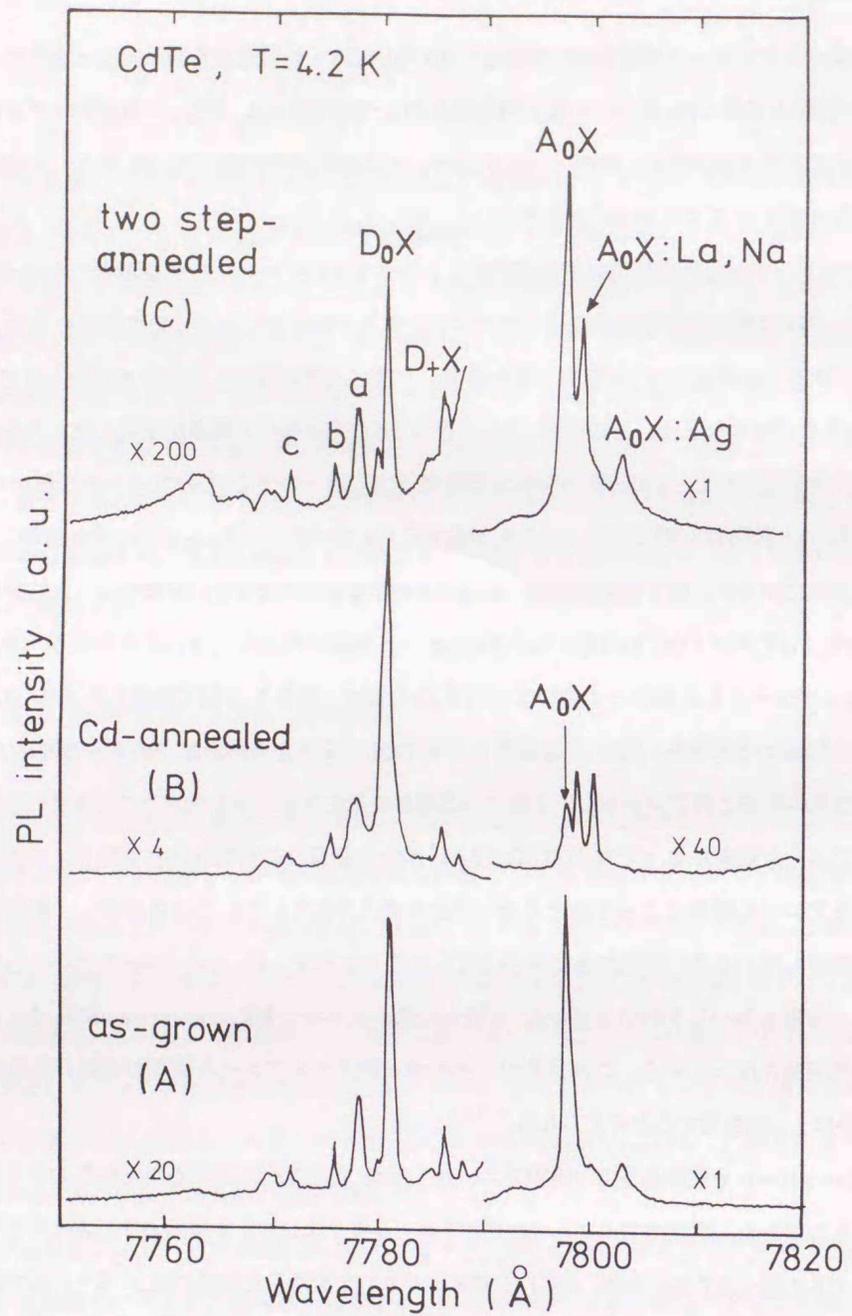


図4.1 アンドープ結晶で観測される束縛励起子発光のアニール変化

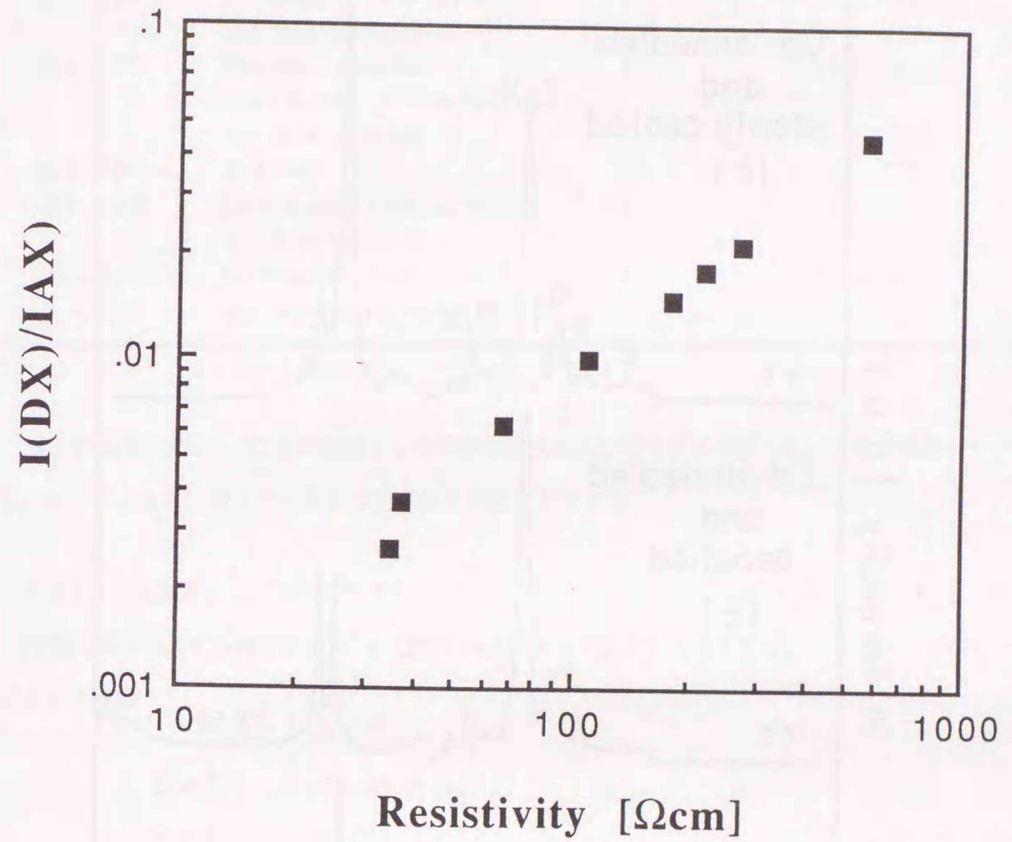


図4.2  $I(D^0,X)/I(A^0,X)$  vs 比抵抗  $\rho$

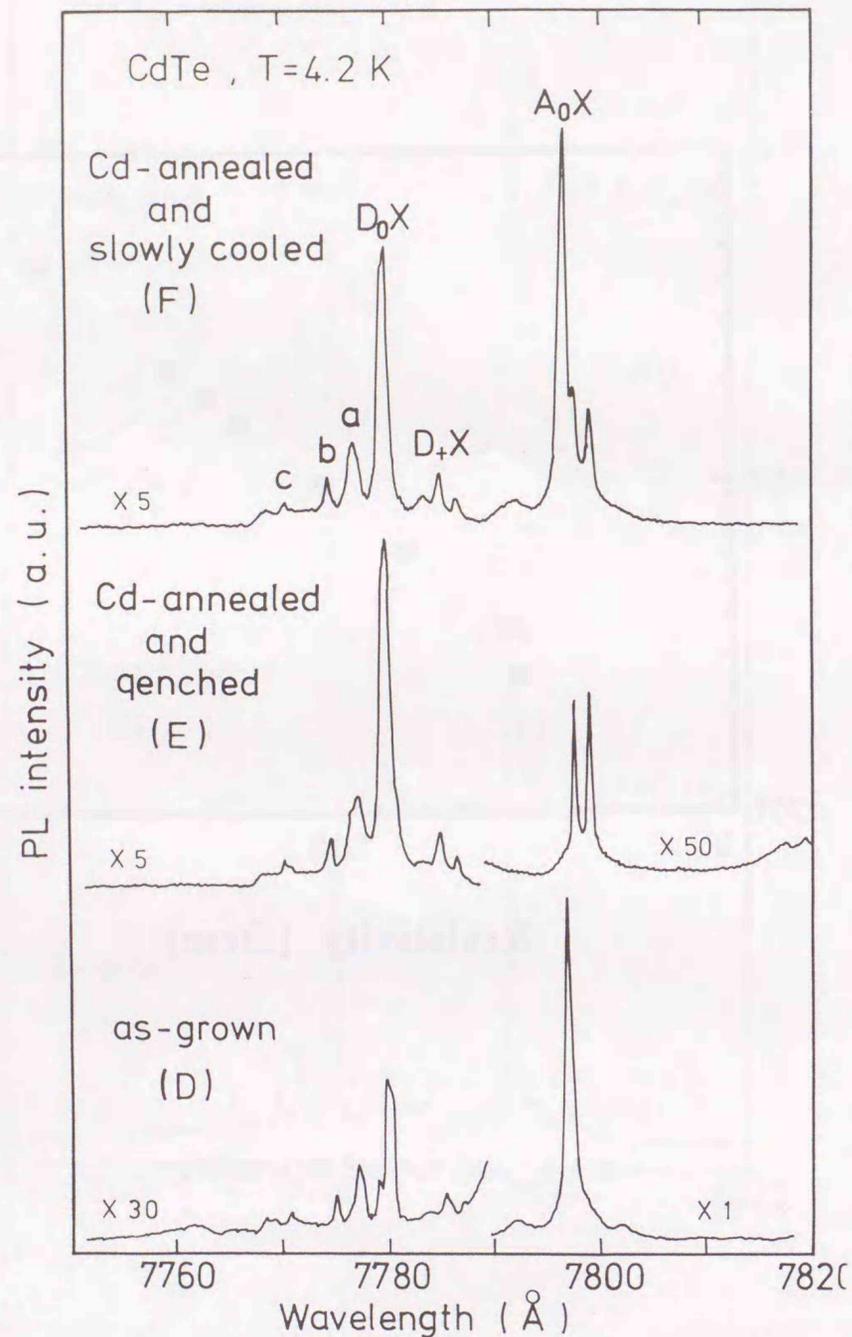


図4.3 アンドープ結晶で観測される束縛励起子発光のアニール後の冷却プロセス依存性

表4-1 アンドープ結晶のアニールによる電気的特性の変化

Sample	Anneal condition	Conductive type	Resistivity [ $\Omega$ cm]
図4.1(A)	as-grown	p	570
図4.1(B)	Cd annealed (600 °C, 66h) and then quenched	n	13
図4.1(C)	Two-step annealed (600 °C, 48h, Te annealed) and then quenched	p	37
図4.3(D)	as-grwon	p	120
図4.3(E)	Cd annealed (600 °C, 66h) and then quenched	n	17
図4.3(F)	Cd annealed (600 °C, 24h) and then slowly cooled (6 °C/h)	n	72

以上の実験結果から $A^0, X$ の起源として初めに述べた2つのモデルが考えられ、それぞれのモデルとも以下に示すように上記アニール変化を説明することができる。

(i) Cdサイトに置換したCuアクセプタ

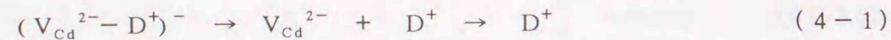
IB族元素であるCuはCdサイトに置換すればアクセプタとして作用する。Cuのイオン半径とCdのイオン半径は

$Cd^{2+}$	0.095 nm
$Cu^{2+}$	0.073 nm

であり、Cuのイオン半径のほうが小さくCdTe中では格子間原子として存在する可能性もあるが、次の理由でCdサイトに置換しているのが自然である。アンドープあるいはCuドープ結晶とも結晶は、Teリッチの条件で育成されたためCd空孔が出来やすい条件にある。その結果残留不純物としてのCuは、Cdサイトに優先的に置換すると考えられる。さらにこの結晶がCd飽和雰囲気下でアニールされるとCdサイトのCuはイオン半径が小さいため容易に格子間サイトに移動し、格子間原子( $Cu_I$ )を形成する。その結果Cuはアクセプタとしては作用せず結晶はn型に反転し、CdサイトのCuに起源をもつ $A^0, X$ 発光も消失する。一方、 $D^0, X$ はCd飽和アニールによって相対的に強く観測され、電気的特性がn型に変化する結果とも矛盾しない。

(ii) Cd空孔とドナーとの複合欠陥

マイナス2価に帯電したCd空孔とプラス1価に帯電したイオン化ドナーとの複合欠陥( $V_{Cd}^{2-}-D^+$ )はアクセプタとして作用する。ここでドナーとして考えられる元素は、原料の不純物分析の結果(第2章表2-2参照)からV族元素であるClの可能性がもっとも高い。結晶はTeリッチで育成されているのでCd空孔が出来やすい状況であることがこのモデルの出発点である。この形の複合欠陥は残留ドナーの一部と結合しているため結晶はp型になる。Cd飽和アニールするとこの複合欠陥は以下のような欠陥反応を引き起こすと考えられる。



その結果、Cd飽和アニールによって複合欠陥によるアクセプタが完全に消失する一方、複合欠陥から分解したドナーが浅いドナーとして作用するようになる。したがって結晶の電気特性はp型からn型に反転し、PLスペクトルは $A^0, X$ が完全に消失する一方 $D^0, X$ はドナーの増加で強くなり実験結果を説明する。

実験的には前節で述べたようにアンドープCdTe結晶の電気的特性およびPLスペクトルはアニールによって可逆的に変化する。このような可逆的振舞いをする結晶は浅い準位に関する束縛励起子の発光強度と強い相関を示すためにその電気的特性が浅い準位だけに支配され、深い準位は殆どそれらの特性に影響を及ぼしていないと言える。 $A^0, X$ 発光の起源に関しては原料中の残留不純物としてCuが検出されることからCuが有力であるが、現段階では上記2つのモデルのどちらであるかを断定できない。そこでこの $A^0, X$ 発光がCuに拠るものであるかどうかを調べるため次節ではCuドープ結晶の $A^0, X$ 発光の $A^0, X$ のエネルギー位置およびそれらのアニール変化、さらにはDAP発光の振舞いを調べた結果について述べ、アンドープ結晶の結果と比較する。

4.2.2 CuドープCdTeのアニール効果

図4.4はアンドープ結晶とキャリア濃度の異なる2種類のCuドープ結晶のPLスペクトルを示す。表4-2には本節で用いた試料の電気的特性を示した。図4.4に示した3つのPLスペクトルは、各ピーク強度を除いて互いに非常に類似している。これら3つの結晶で最も強い発光は、1.5896 eV (7797.5 Å)に観測される中性アクセプタに束縛された励起子からの発光 $A^0, X$ である。これらの $A^0, X$ 発光は非常にシャープでその半値幅もアンドープ結晶の $A^0, X$ ピークで約0.2 meVであり結晶性は良好である。図4.4のCuドープ結晶で観測される $A^0, X$ 発光は、アンドープ結晶で観測される $A^0, X$ 発光と全く同じエ

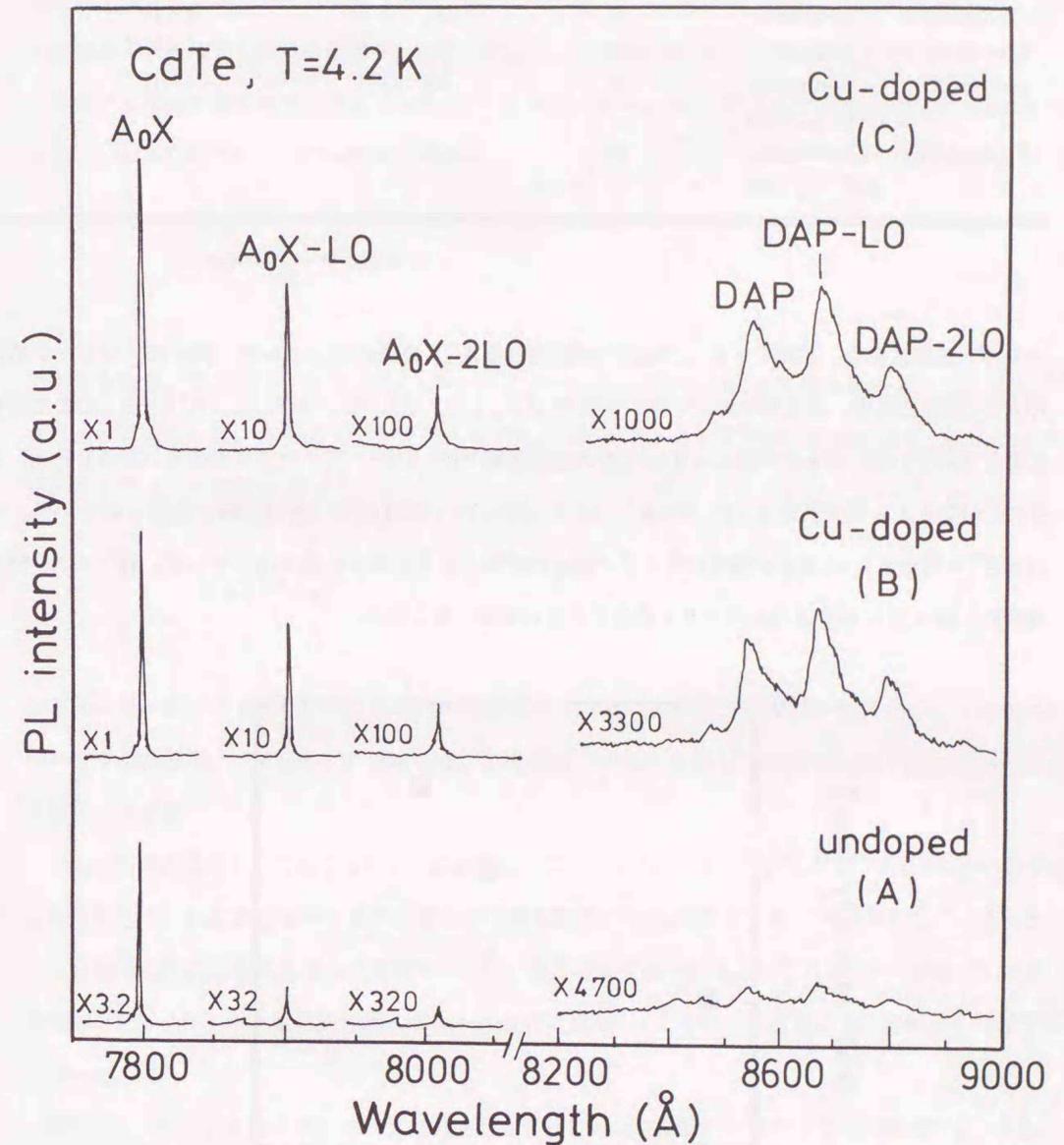


図4.4 アンドープ結晶とCuドープ結晶のPLスペクトル。スペクトル(A), (B), (C)は各々アンドープp型( $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ )、Cuドープp型( $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )、Cuドープp型( $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )結晶を示す。

表 4-2 Cuドープ結晶とアンドープ結晶のCd飽和アニールによる電気的特性の変化

Sample	Anneal condition	type	Resistivity [ $\Omega\text{cm}$ ]	Carrier concentration [ $\text{cm}^{-3}$ ]
undoped(A)	as-grown	p	450	$2 \times 10^{14}$
Cu-doped(B)	as-grown	p	20	$4 \times 10^{15}$
Cu-doped(C)	as-grown	p	5	$1 \times 10^{16}$
undoped(D)	Cd annealed (600 °C, 48h)	n	70	$1 \times 10^{14}$
Cu-doped(E)	Cd annealed (600 °C, 48h)	p	$2 \times 10^5$	

エネルギー位置にある。またCuドープ結晶で観測される $A^0, X$ 発光の低エネルギー側にはアンドープ結晶の $A^0, X$ 発光と同様、縦光学フォノンのレプリカ $A^0, X-LO$ 、 $A^0, X-2LO$ さらには $A^0, X-3LO$ まで明瞭に観測されている。さらに8200~9000Åの波長領域では、ドナー・アクセプタ対発光(DAP発光)とそのLOフォノンレプリカDAP、DAP-LO、DAP-2LOがほぼ同じ波長領域で観測されている。これら $A^0, X$ 発光とDAP発光の強度はキャリア濃度の増加とともに徐々に強くなっている。特にDAP発光強度は、図4.5に示すようにキャリア濃度との正の相関が見られる。

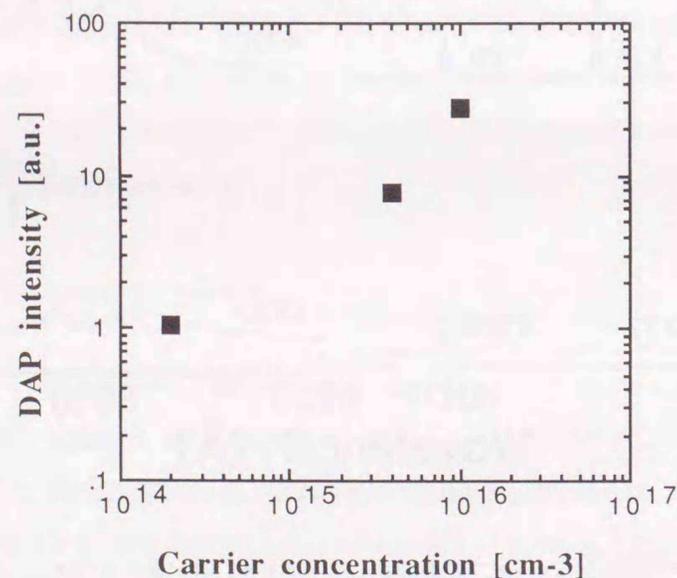


図 4.5 DAP強度のキャリア濃度依存性

以上の結果から約8530Åにゼロフォノン線を持つDAP発光は、Cuアクセプタと浅いドナーによるものと考えられる。この結果はMolvaらの拡散によるCuのドーピングの結果と一致する<sup>(90)</sup>。尚、浅いドナー種の同定に関しては4.3節で詳しく述べるが、アンドープCdTe結晶中の残留ドナーはC1とA1の2種類と同定された。これらC1とA1ドナーは、有効質量近似で非常に良く近似できるドナー種でそのイオン化エネルギーの差は1meV以下である<sup>(97)</sup>。したがって図4.4のDAP発光は、これら2種類のドナー種とCuアクセプタとの2つのDAP発光が重畳したピークと考えられる。

次にこのDAP発光のゼロフォノン線のピークエネルギーからCuアクセプタのイオン化エネルギーを求める。DAP発光のピークエネルギーは

$$E_{DAP} = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \quad (4-2)$$

で与えられる。ここで $E_g = 1.606\text{ eV}$ 、 $\epsilon_r = 9.8$ 、ドナーのイオン化エネルギーとして $E_D = 1.43\text{ meV}$ を用いた。さらにドナーとアクセプタの平均距離 $r$ として次節のAdmittance Spectroscopyから求めたアクセプタ濃度 $N_A$ から

$$R = \left(\frac{2\pi N_A}{3}\right)^{-1/3} \quad (4-3)$$

なる式より、約35nmとした。これらの値を式(4.3)に代入し、Cuアクセプタのイオン化エネルギーを求めた結果、146meVと求まる。この値は、Molvaらが $A^0, X$ のTwo-hole Transitionsから求めた値に一致する<sup>(91)</sup>。

$A^0, X$ 発光の起源としてはCdサイトに置換したCuアクセプタがもっとも有力であるが、その強度がDAP発光で見られたようなキャリア濃度との明瞭な相関が見られず、アクセプタ種としてCd空孔とドナーとの複合欠陥による説も完全に否定できない。そこでまず第一段階としてアンドープ結晶とCuドープ結晶のPLスペクトルと電気的特性のアニール変化を比較し $A^0, X$ 発光の起源について検討した結果を次に述べる。

図4.6、図4.7は各々アンドープ結晶とCuドープ結晶をほぼ同一条件下でCd飽和アニールし、その後クエンチした結晶の束縛励起子領域のPLスペクトル変化を示す。また図4.8は図4.7と同じCuドープ結晶のDAP発光領域のCd飽和アニール変化を示す。尚、表4.2には図4.6、図4.7で用いた結晶のアニール前後の電気的特性も示した。

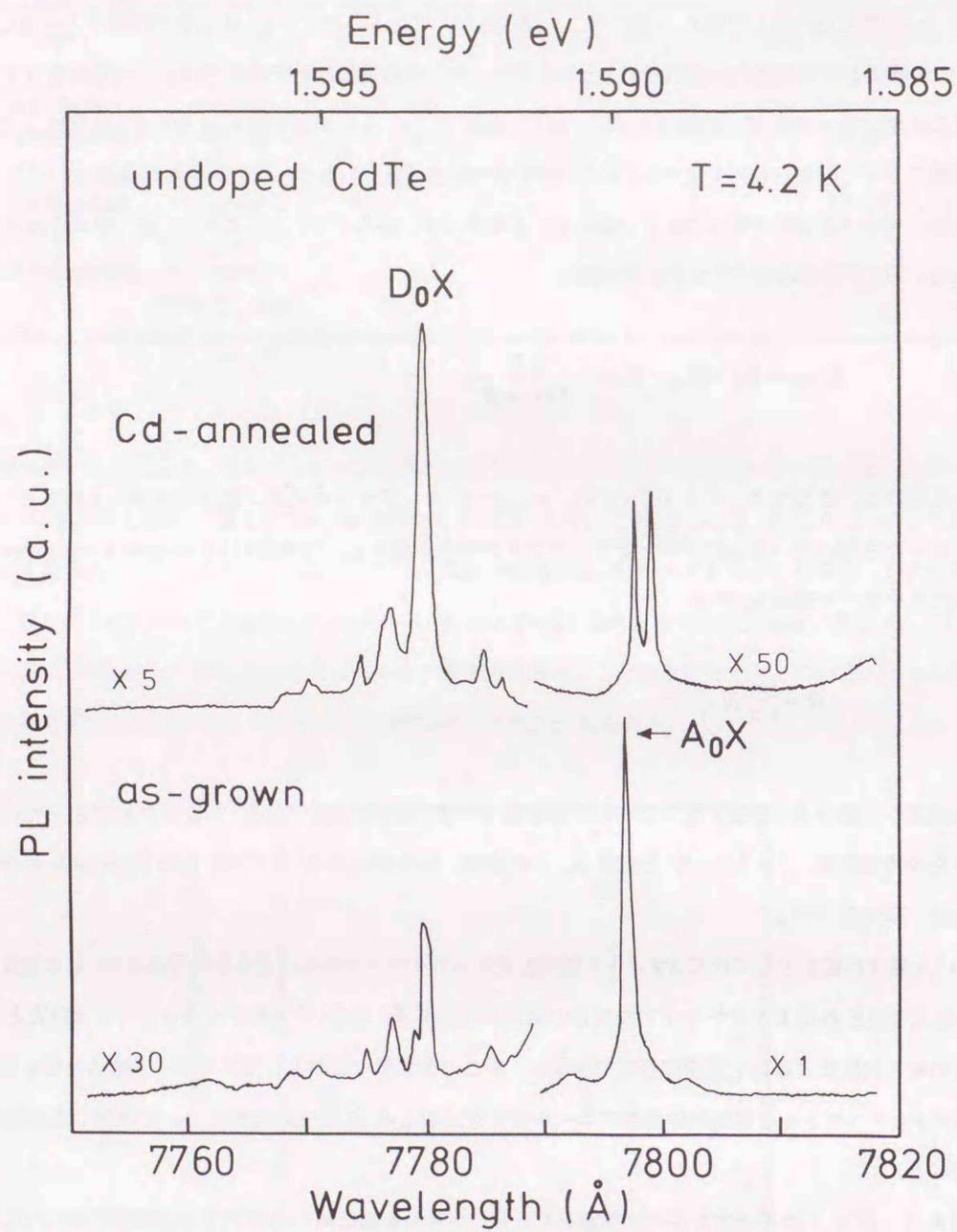


図 4.6 アンドープ結晶で観測される束縛励起子発光のCd飽和アニール変化

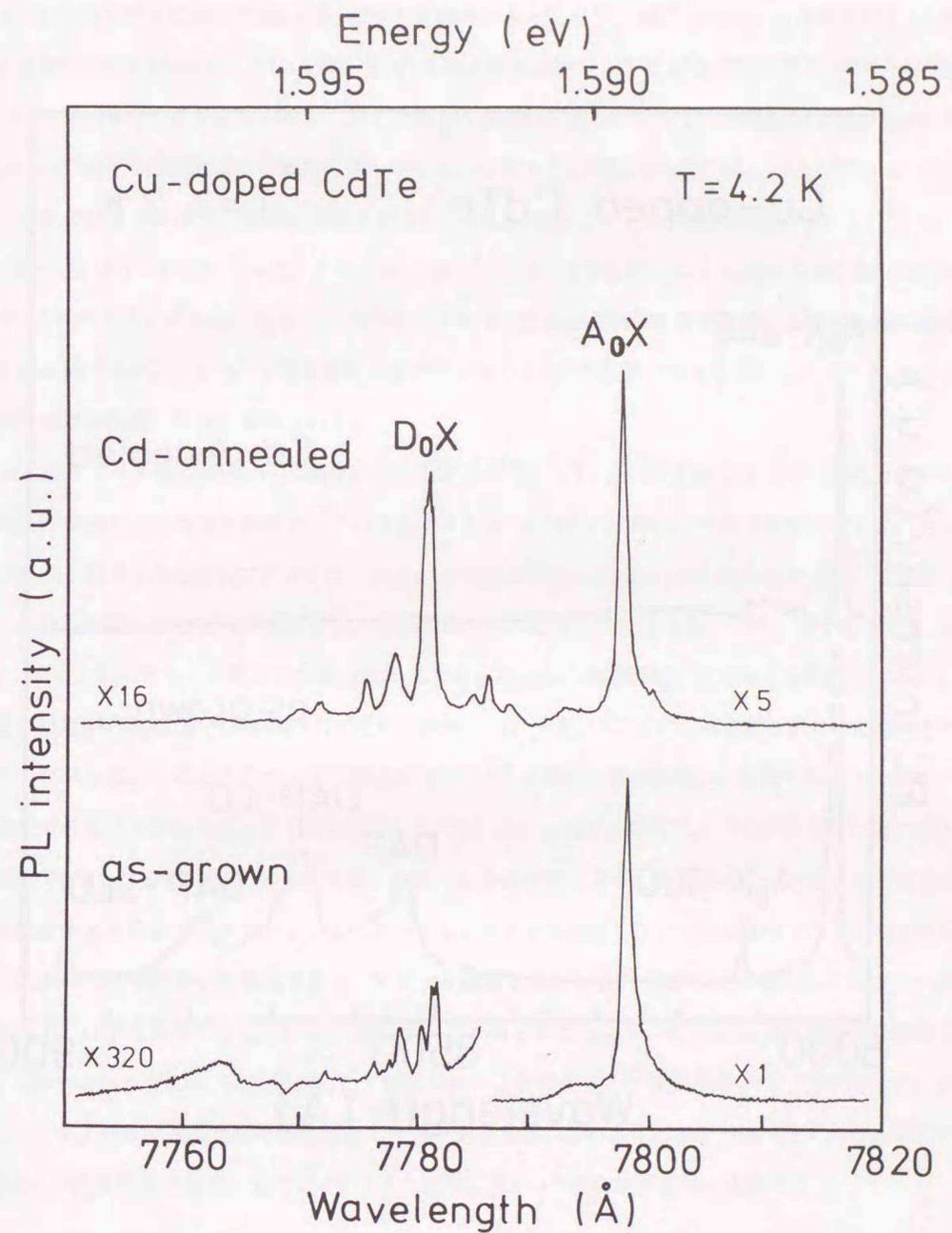


図 4.7 Cuドープ結晶で観測される束縛励起子発光のCd飽和アニール変化

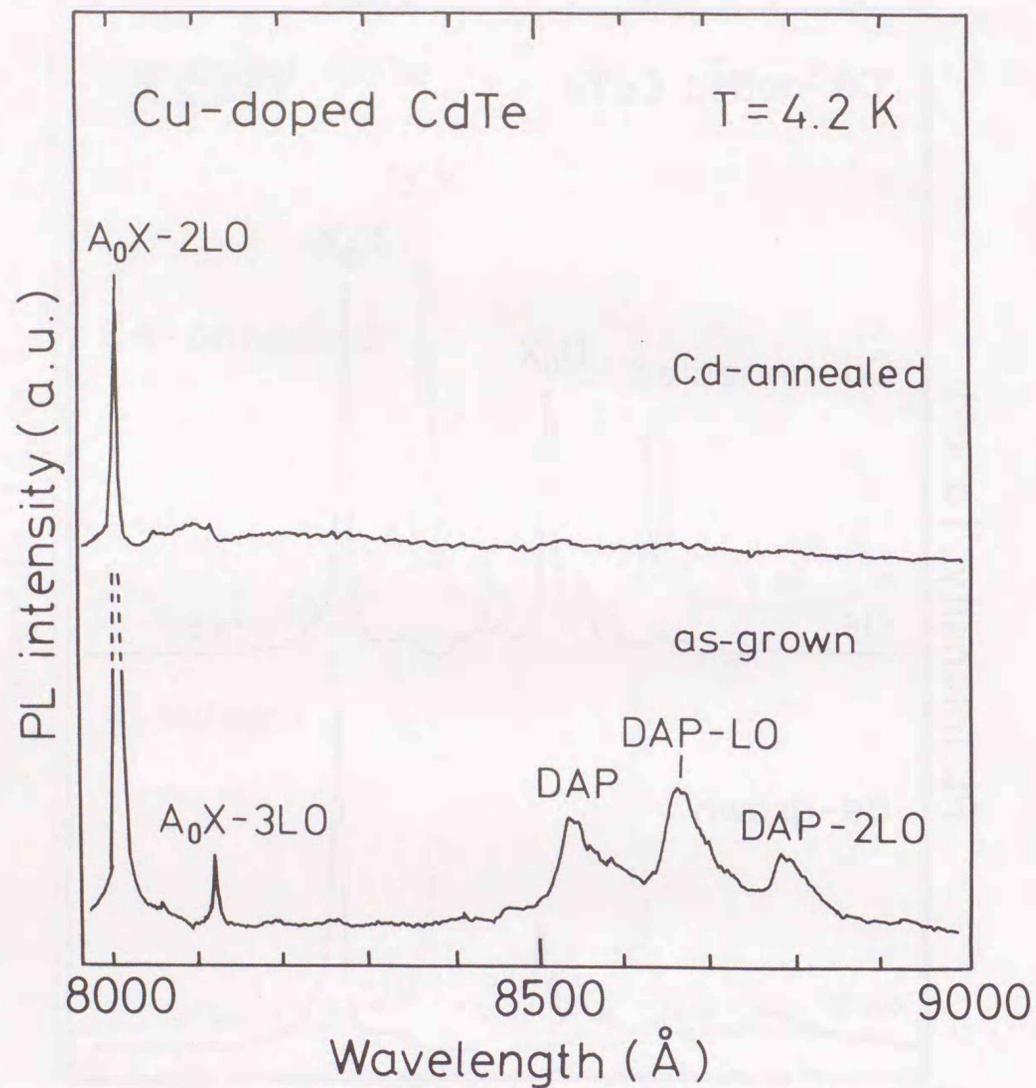


図 4.8 Cuドープ結晶で観測されるDAP発光のCd飽和アニール変化

キャリア濃度  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  の p 型アンドープ結晶を Cd 飽和アニール ( $600^\circ\text{C}$ 、48 h) すると  $A^0, X$  は完全に消失し、 $D^0, X$  発光は約 10 倍強くなる。 $A^0, X$  発光の消失に対応して Cu アクセプタに起因する DAP 発光も完全に消失する。一方、キャリア濃度が  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  の p 型 Cu ドープ CdTe 結晶を Cd 飽和アニール ( $600^\circ\text{C}$ 、24 h) すると  $A^0, X$  発光強度は約 1/5 に減少するだけでアンドープ結晶のアニール前の  $A^0, X$  発光強度の約 1/2 の発光強度を保っており、アンドープ結晶のように完全に消失しない。 $D^0, X$  発光の強度は Cd 飽和アニールによって約 40 倍強くなっている。DAP 発光は Cd 飽和アニールによってアンドープ結晶同様殆ど消失している。さらにキャリア濃度の高い  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の Cu ドープ CdTe 結晶を Cd 飽和アニール ( $600^\circ\text{C}$ 、91 h) するとアニール時間が長くなったにも関わらず  $A^0, X$  はさらにその強度の減少は小さく、アンドープ結晶の  $A^0, X$  発光強度とほぼ同程度の強度に減少するに過ぎない。この  $A^0, X$  発光強度の変化に対応して DAP 発光の強度も完全に消失せず、アンドープ結晶とほぼ同程度の強度に観測される。

以上のアニール変化から  $A^0, X$  発光の起源を考察する。もし  $A^0, X$  の起源として Cd 空孔とドナーとの複合欠陥であるとする上記キャリア濃度に対する  $A^0, X$  強度の振舞いは理解出来ない。すなわちキャリア濃度の 1 桁多くなるだけで Cd アニールによって複合欠陥が上記 (ii) の欠陥反応によって Cd 空孔に関係した複合欠陥が残るとは考えにくい。実際次章で述べるが、代表的な浅いドナー種である Cl、Ga、In、Al と Cd 空孔とが関与した複合欠陥によると思われる束縛励起子発光は Cd 飽和アニールによってその強度が非常に強いにも関わらず完全に消失する。一方、 $A^0, X$  の起源を Cd サイトに置換した Cu アクセプタと仮定すると上記キャリア濃度に対する  $A^0, X$  発光強度の振舞いは複合欠陥説と比較して自然に説明できる。すなわち Cd サイトに置換した Cu ( $\text{Cu}_{\text{Cd}}$ ) は Cd 飽和アニールで格子間位置に移動し格子間原子 ( $\text{Cu}_{\text{I}}$ ) を形成し、ある程度周りの格子を歪ませるだろう。それゆえ Cd サイトの Cu は Cu の格子間原子より安定と考えられる。したがって Cd サイトに置換していた全ての Cu 原子が Cd 飽和アニールによって格子間原子を形成できず、アニール温度で決まる電子・格子系を含めた全エネルギーが最小になるようなかたちで  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$  と  $\text{Cu}_{\text{I}}$  とがバランスすると考えられる。その結果、 $A^0, X$  発光の起源である  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$  がアニール後も  $A^0, X$  発光として観測され、さらにキャリア濃度の高いサンプルではアニール後に  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$  がより多く残るためその強度はより強いまま残る。このように本節で述べたアニール変化の実験結果は、 $A^0, X$  発光の起源として Cd サイトに置換した Cu アクセプタを強く支持する。

#### 4.2.3 Admittance Spectroscopy によるアクセプタの評価<sup>(41)</sup>

Admittance Spectroscopy (AS) は半導体結晶中に存在するキャリアトラップのエネルギー準位、断面

積、濃度を評価するのに有効な方法である。AS法は最初LoseeらによってZnTeとCd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Teの評価のために導入され<sup>(108)</sup>、その後様々な半導体材料に応用された<sup>(109-112)</sup>。特にPautratらは、ZnTeに対してAS法を応用し、6種類のアクセプタ種のイオン化エネルギーの導出に成功している<sup>(113)</sup>。本節ではAS法を結晶成長法の異なる2種類の方法(Bridgman法とTHM法)で育成したアンダーp型CdTe結晶中とCuドーピング型CdTe結晶の主要なアクセプタ種の濃度およびイオン化エネルギーの評価に応用し、両結晶に於ける主要なアクセプタ種のイオン化エネルギー値が殆ど一致することを示す。次にこれら結晶のPLスペクトルのDAPバンドのゼロフォノン線のエネルギー位置から求めたアクセプタ種のイオン化エネルギーと比較する。

#### 4.2.3.1 Admittance Spectroscopyの原理<sup>(41)</sup>

図4.9のように試料の上面には半径の小さなSchottky電極を、背面には全面にわたってohmic電極を形成する。このような試料のアドミッタンスYは図4.10のような等価回路で近似できるため次式で与えられる。

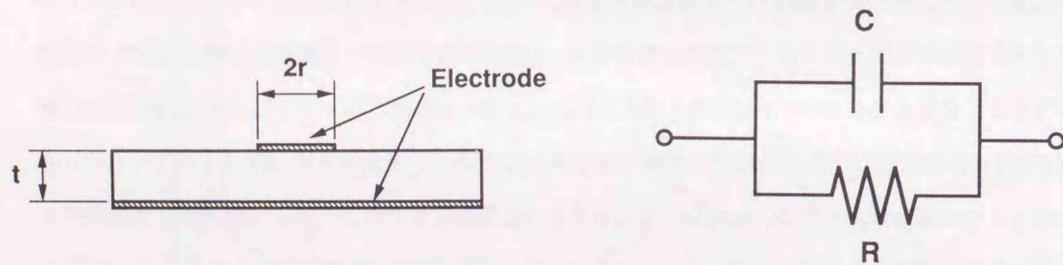


図4.9 AS法を測定する試料の電極配置

図4.10 AS法を測定する試料の電氣的等価回路

$$Y = \frac{\omega^2 C^2 R_s}{1 + \omega^2 C^2 R_s^2} + j\omega \frac{C}{1 + \omega^2 C^2 R_s^2} \quad (4-4)$$

実際の測定では試料に一定の交流電圧を加えたときの試料中に流れる電流の虚数成分を測定する。した

がって

$$I = YV = (G + j\omega B)V \quad (4-5)$$

より式(4-5)の虚数成分、すなわちサセプタンス(本例の場合キャパシタンス)が求まる。測定されたキャパシタンスC<sub>m</sub>は、

$$C_m = \frac{C}{1 + \omega^2 C^2 R_s^2} \quad (4-6)$$

となる。ここでR<sub>s</sub>は拡がり抵抗で図4.9の電極配置の場合

$$R_s = \frac{\rho}{4r} f(t, r) \quad (4-7)$$

となり、ρ、f(t, r)は次式で与えられる<sup>(114)</sup>。

$$f(t, r) = \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \left( \frac{2t}{r} \right) \quad (4-8)$$

$$\rho = \frac{1}{pe\mu_h} \quad (4-9)$$

もし式(4-6)でωCR<sub>s</sub>=1を満たせば、C<sub>m</sub>=C/2となる。その時のωCは式(4-6)(4-7)(4-9)から

$$\omega C = \frac{4rpe\mu_h(t)}{f(t, r)} \quad (4-10)$$

となる。さらに

$$p = N_v \exp \left( \frac{E_v - E_F}{kT} \right) \quad (4-11)$$

$$N_v = 2 \left( \frac{2\pi m_h k}{h^2} \right)^{3/2} T^{3/2} \quad (4-12)$$

なる関係から式(4-11)は

$$\frac{\omega T^{-1.5}}{\mu_h(T)} = \left\{ \frac{8er}{Cf(t, r)} \right\} \left( \frac{2\pi m_h k}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left( \frac{E_v - E_F}{kT} \right) \quad (4-13)$$

となる。ここでN<sub>v</sub>は価電子帯の有効状態密度、m<sub>h</sub>は正孔の有効質量、E<sub>v</sub>、E<sub>F</sub>はそれぞれ価電子帯の

頂上のエネルギーおよびフェルミエネルギーを表わす。さらに低温下のもと一種類の浅いアクセプタ種に正孔がトラップされたと仮定したときのフェルミエネルギーは次式で与えられる<sup>(115)</sup>。

$$E_F = E_a + kT \log \left( \frac{gK}{1-K} \right) \quad (4-14)$$

ここで $E_a$ はアクセプタのイオン化エネルギー、 $g$ はアクセプタ準位の縮退度、 $K$ は補償度 $N_D/N_A$ を表わす。式(4-14)を式(4-13)に代入すると最終的には

$$\frac{\omega T^{-1.5}}{\mu_h(T)} = \left\{ \frac{8er}{Cf(t,r)} \left( \frac{2\pi m_h k}{h^2} \right)^{3/2} \frac{1-K}{gK} \exp \left( \frac{-E_a}{kT} \right) \right\} \quad (4-15)$$

なる関係式が得られる。式(4-15)から、もし正孔の移動度の温度変化 $\mu_h$ が既知であるならば、横軸 $1/T$ 、縦軸 $\log \{ \omega T^{-1.5} / \mu(T) \}$ でプロットした際に得られる直線の傾きからアクセプタのイオン化エネルギーが求まる。例えば1種類のアクセプタを含む試料に対し、ある

周波数でキャパシタンスの温度変化を

測定すれば、図4.11のようにある温

度でステップ上に変化する。この変

化の中心温度を測定周波数を変化さ

せながら測定して式(4-15)に代入し、

Arrheniusプロットすれば良い。また

試料中に何種類かのアクセプタ種

が存在すれば、イオン化エネルギー

の小さいアクセプタ種から順に低温

側からキャパシタンスのステップとし

て観測される。したがってその各々の

ステップの中心温度に対して先程と

同様の手続きによって対応するアクセプタ種のイオン化エネルギーが求まる。

#### 4.2.3.2 実験方法

測定した結晶は、Bridgman法(BM-CdTe)およびTe溶媒を用いたTHM法(THM-CdTe)

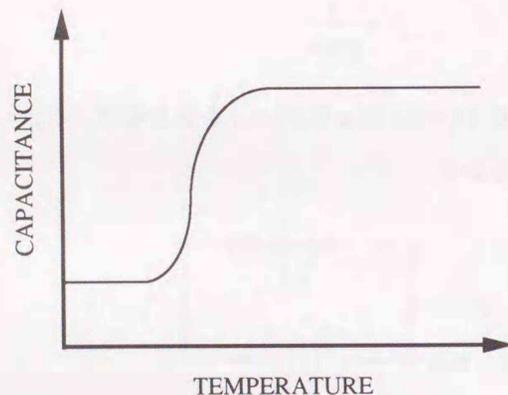


図4.11 AS法で測定される1種類のアクセプタ種を含む試料におけるキャパシタンスの温度変化

で育成した結晶の成長法の異なる2種類の結晶とBridgman法で育成したCuドーブ結晶の3種類の結晶を用いた。試料は、結晶から約 $4 \times 4 \times 0.3 \text{ mm}^3$ に切り出され、結晶表面は最終的にBrメタノール溶液で120秒エッチングした。Ohmicコンタクトは試料背面全面にHAuCl<sub>4</sub>溶液を用いた無電解メッキによって形成した。Schottky電極は、Inを真空蒸着することによって形成した。

このように準備された試料は、温度可変クライオスタットで77Kから300Kまで昇温速度4K/minでキャパシタンスの変化を測定した。キャパシタンスの測定は、試料にある一定周波数、交流40mVの電圧を印加し、その時に流れる電流を電圧変換した後ロックインアンプで検出した。さらにこのキャパシタンスの温度変化は、1kHzから100kHzの異なる周波数で幾つか測定することによってArrheniusプロットが得られる。表4-3は用いた結晶の室温でのキャリア濃度を示す。尚、キャリア濃度は、C-V測定(1kHz)から評価した。

表4-3 AS法で測定した試料の電気的特性

Sample	$N_A - N_D [\text{cm}^{-3}]$
THM-CdTe	$6.2 \times 10^{14}$
BM-CdTe	$3.2 \times 10^{14}$
Cu-doped CdTe	$1.0 \times 10^{16}$

#### 4.2.3.3 実験結果

図4.12はBridgman法およびTHM法で育成されたアンドープp型CdTe結晶において周波数を変化させたときに観測されるキャパシタンスのステップである。両結晶とも1種類のキャパシタンスステップのみ観測され、300Kの温度までは他のいかなるステップも検出できなかった。これは図4.12のキャパシタンスステップに対応する準位以外、 $E_v + 0.5 \text{ eV}$ 以下のいかなるエネルギー準位の存在を否定するものである。図4.13は、 $f = 1 \text{ kHz}$ で測定した異なる結晶成長法で育成した2種類のアンドープ結晶(BM-CdTeとTHM-CdTe)とCuドーブ結晶のキャパシタンスステップを示す。図4.13から明らかなようにキャパシタンスステップの大きさは各結晶のアクセプタ濃度を反映して2種類のアンドープ結晶では僅かにTHM-CdTe結晶の方が大きく、さらにCuドーブ結晶ではアンドープ結晶の約4倍の大きさのキャパシタンスステップを持つ。これらキャパシタンスステップ温度の周波数依

存性の結果から対応するアクセプタのイオン化エネルギーを評価するために式(4-15)を用いて Arrheniusプロットのグラフを作成する。そのために正孔移動度の温度依存性 $\mu_p(T)$ を測定する必要がある。過去、アンドープCdTe<sup>(116, 117)</sup>およびCuドープCdTe<sup>(118)</sup>に関する $\mu_p(T)$ の報告があるが、ここではYamadaらによって報告された近似式<sup>(116)</sup>

$$\mu_p(T) = 57 \exp\left\{\left(\frac{252}{T}\right) - 1\right\} \text{ [cm}^2\text{/Vsec]} \quad (4-16)$$

を用いる。特に、式(4-16)は $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ までCuをドープした結晶に対しても良い近似を与えるため、本節で用いたCuドープ結晶に対してもそのまま成立すると考えてよい。

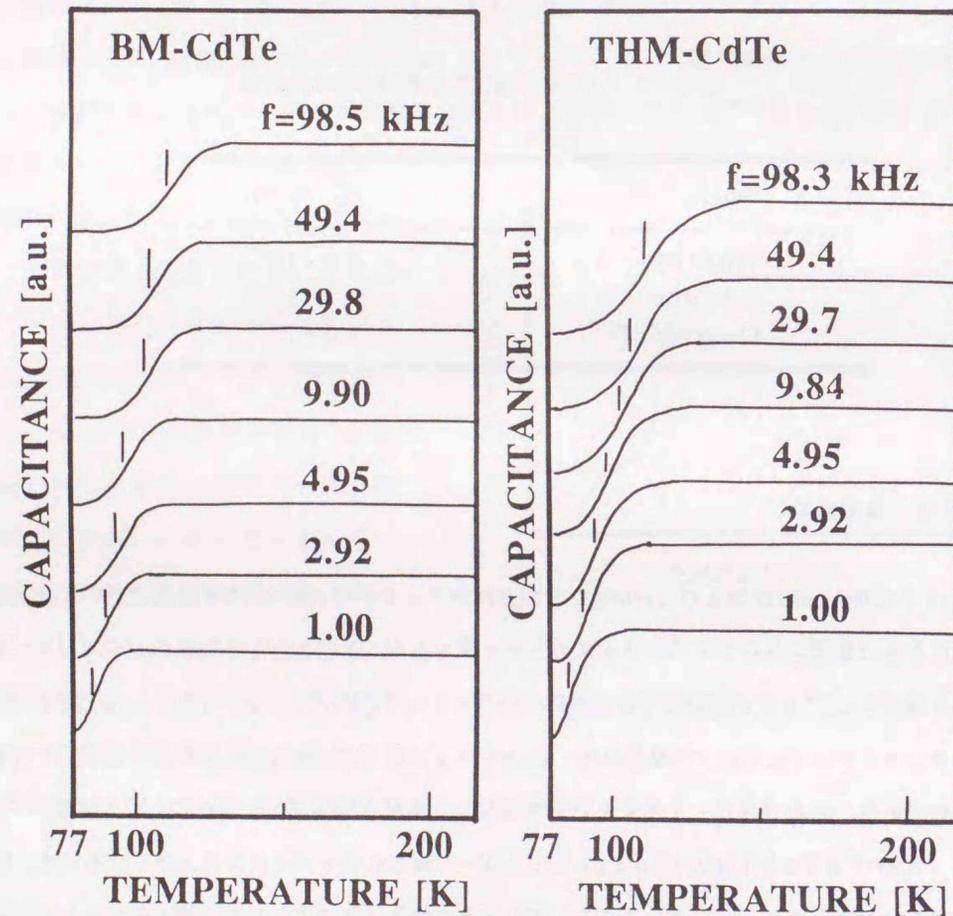


図4.12 Bridgman法及びTHM法で育成したアンドープCdTe結晶のキャパシタンスステップの周波数依存性

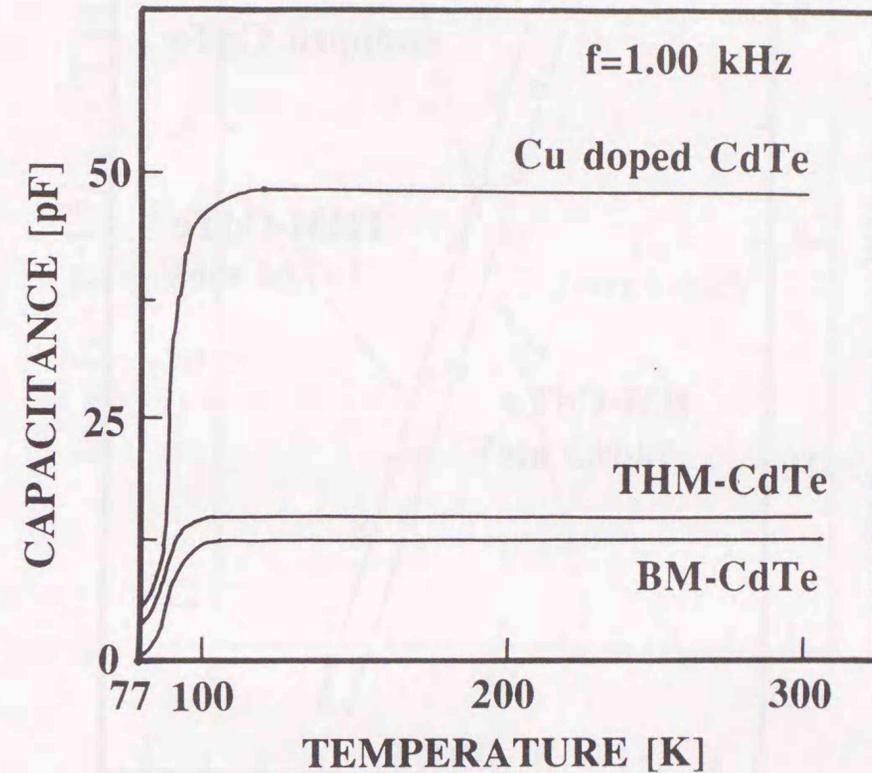


図4.13 キャリア濃度の異なる3種類の結晶の1MHzに於けるキャパシタンスステップ

図4.14は、式(4-15)を用いて図4.12から作成したBM-CdTe結晶及びTHM-CdTe結晶に対するArrheniusプロットである。二つのグラフとも直線に乗っており、直線の傾きからアクセプタのイオン化エネルギーを最小自乗法で求めた。同様に図4.15はCuドープ結晶に対するArrheniusプロットである。

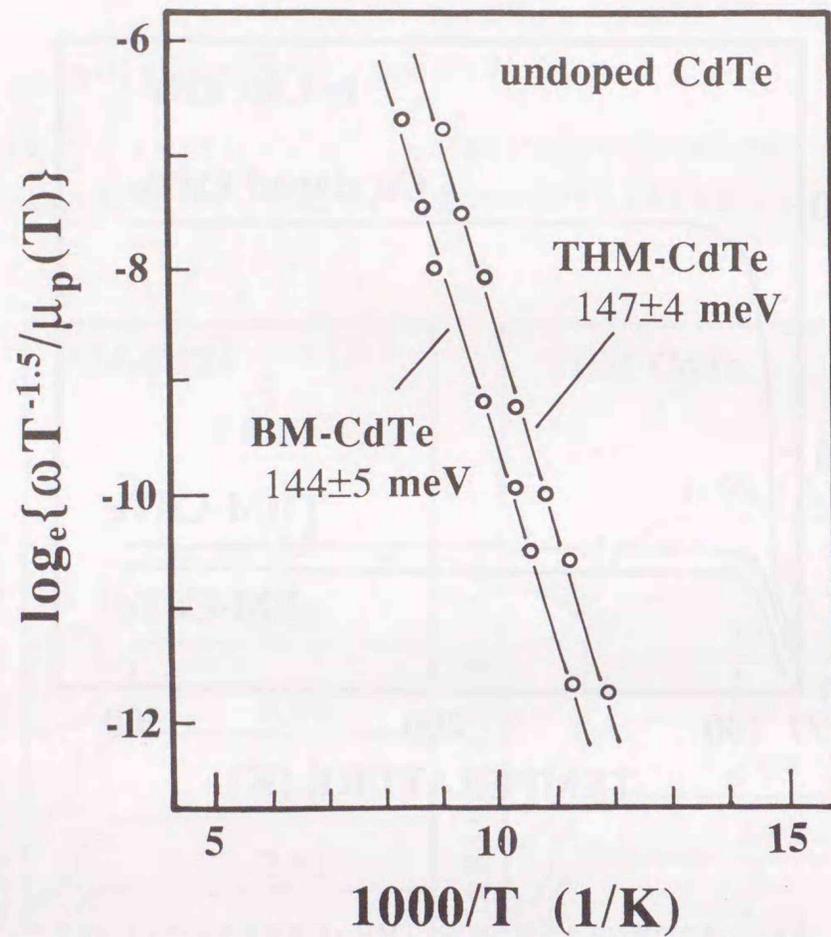


図 4.14 BM-CdTe 結晶と THM-CdTe 結晶に対する Arrhenius プロット

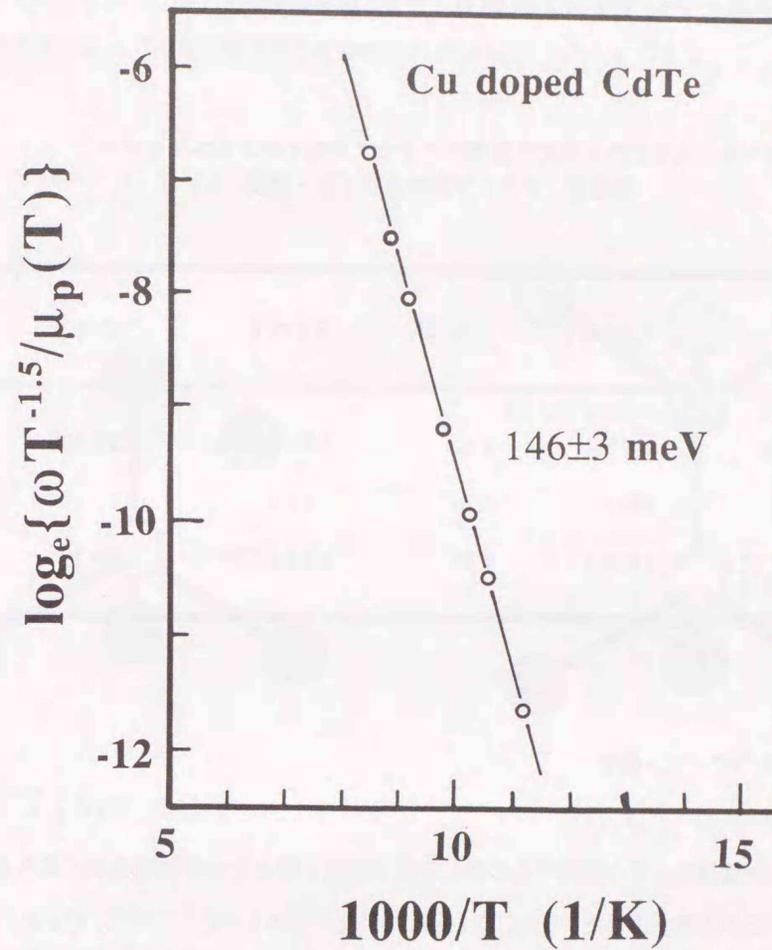


図 4.15 Cuドープ CdTe 結晶に対する Arrhenius プロット

これらのグラフの傾きおよび切片からイオン化エネルギー、補償度  $K$  に関する値  $(1-K)/gK$ 、 $N_A$  および  $N_D$  を求めた結果を表 4-4 に示す。ここで  $N_A$  および  $N_D$  の値は、アクセプタの縮退度を '4' とし<sup>(119)</sup>、さらに表 4-3 の正孔濃度をもとに計算した。異なる結晶から求めたアクセプタのイオン化エネルギーは互いに誤差の範囲で一致しており、同一の起源を持つアクセプタ種である可能性を示す。さらにこれらの値は、PL スペクトルの Two-hole Transitions および 4.2.2 節の DAP 発光から求めたイオン化エネルギーの値とも良い一致を示す。しかしながら本節の結果は単にイオン化エネルギーの一致を

確認しただけで、それらが同じ起源を持つアクセプタ種からのものであることを証明したわけではない。その意味で次節で述べるゼーマン効果の結果がそれに対する解答を与える。

表 4-4 AS法から求めた主要なアクセプタのイオン化エネルギー、補償度、アクセプタおよびドナー濃度

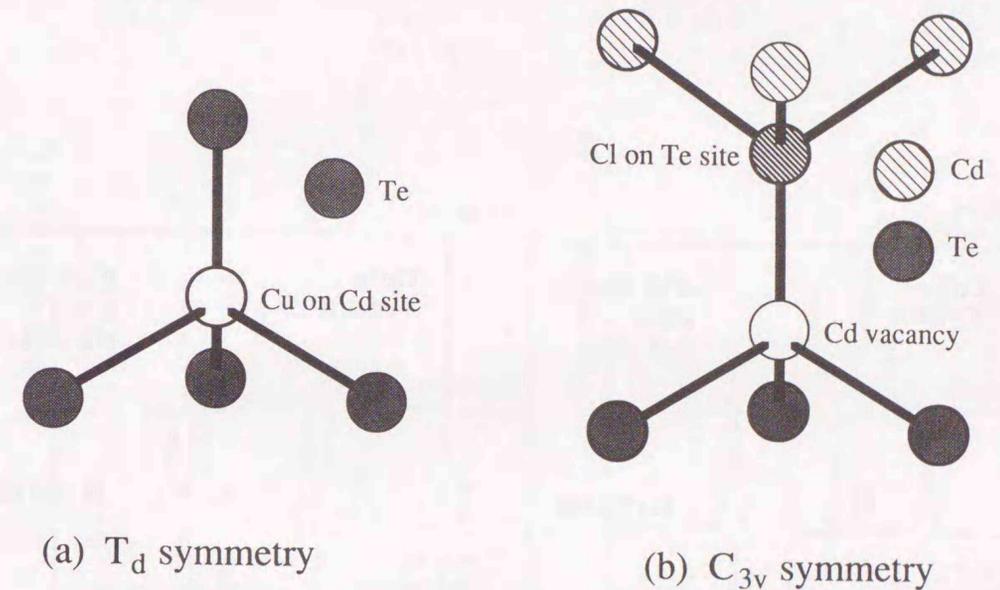
Sample	$E_A$ [meV]	(1-K)/gK	$N_A$ [cm <sup>-3</sup> ]	$N_D$ [cm <sup>-3</sup> ]
THM-CdTe	147±4	1.32	$7.4 \times 10^{14}$	$1.2 \times 10^{14}$
BM-CdTe	144±5	0.26	$6.3 \times 10^{14}$	$3.1 \times 10^{14}$
Cu-doped CdTe	146±3	1.89	$1.1 \times 10^{16}$	$1.4 \times 10^{15}$

#### 4.2.4 A<sup>0</sup>,X 発光のゼーマン効果

Zeeman Spectroscopyは対象とする発光中心の詳しい電子構造、特にその対称性を調べるうえで非常に有効な方法である。この方法を用いた研究は、GaAs<sup>(120)</sup>をはじめInP<sup>(102, 120)</sup>、GaP<sup>(121)</sup>、ZnSe<sup>(122)</sup>、ZnTe<sup>(123)</sup>などの化合物半導体中で観測される束縛励起子発光の電子状態を調べるためになされ、それら発光中心の対称性や電子や正孔のg値および発光中心の反磁性シフトの大きさなどの磁気的パラメータが求められた。同様にCdTeに於いてもPLピークの発光中心に関する磁気光学的評価を行なった報告が幾つかある<sup>(92, 98, 124-128)</sup>。このうち特にMolvaらは、Cu<sup>(92)</sup>、Ag<sup>(92, 127)</sup>、Li<sup>(98)</sup>、Na<sup>(98)</sup>、Au<sup>(128)</sup>の各中性アクセプタに束縛された励起子からの発光A<sup>0</sup>,Xの発光中心の電子構造をZeeman Spectroscopyの測定から詳細に調べており、最も信頼されるデータを報告している。

以下本節では、Molvaらのデータをもとに前節まで議論したアンドープ結晶で観測される強いA<sup>0</sup>,X発光の起源をZeeman Spectroscopyの結果から検討した。具体的には、次に示す考え方をもとに実験を行なった。すなわち、もしA<sup>0</sup>,X発光の起源がCdサイトのCuであるならば、その発光中心はT<sub>d</sub>対称性を持つ。一方、もしA<sup>0</sup>,X発光の起源がCd空孔とドナーとの複合欠陥であるならば、その発光中心の対称

性は図4.16に示すようにT<sub>d</sub>より対称性の低いC<sub>3v</sub>であると考えられる。したがってCuドープ結晶で観測されるA<sup>0</sup>,X発光とアンドープ結晶で観測されるA<sup>0</sup>,X発光のゼーマン効果を測定し、分裂パターンを比較することによって微視的観点からその起源を明らかにすることができる。



(a) Cdサイトに置換したCuモデル

(b) Cd空孔とV族ドナーとの複合欠陥モデル

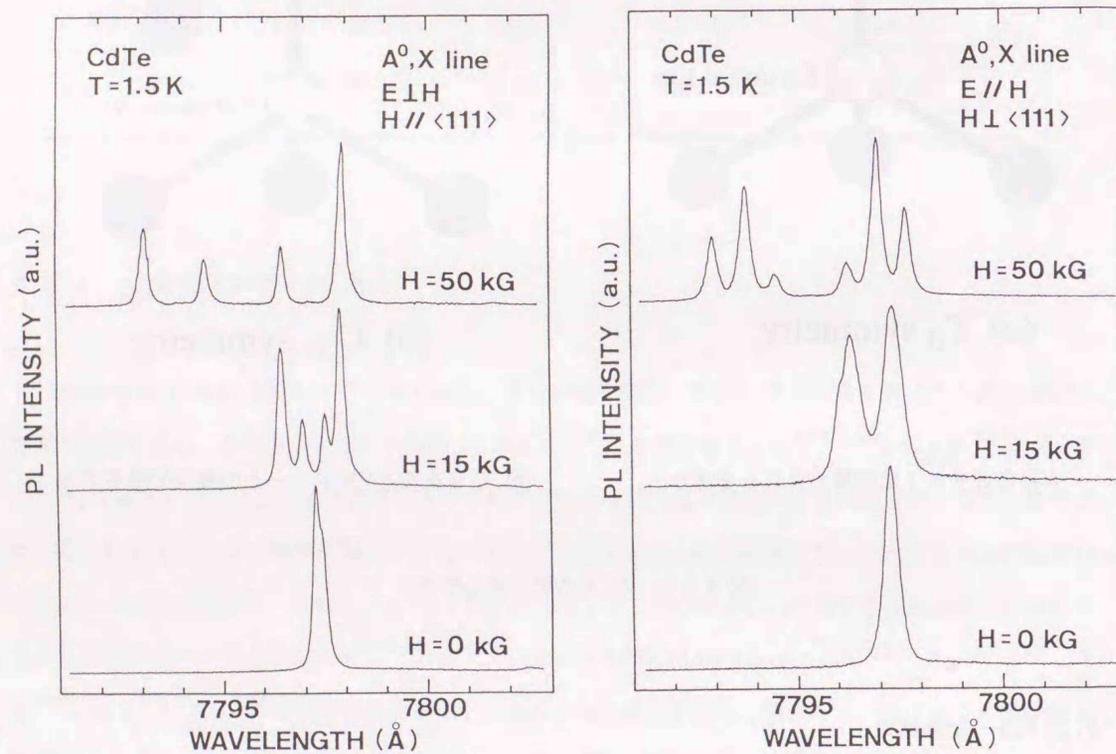
図 4.16 A<sup>0</sup>,Xの発光中心モデル

#### 4.2.4.1 実験結果

図4.17(a), (b)は各々FaradayおよびVoigt配置で測定したアンドープCdTe結晶で観測されるA<sup>0</sup>,X発光のゼーマン効果を、同様に図4.18(a), (b)はCuドープ結晶で観測されるA<sup>0</sup>,X発光のゼーマン効果を示す。これらのスペクトルの比較からアンドープおよびCuドープ結晶で観測されるA<sup>0</sup>,X発光ピークは全く同じ分裂パターンを示していることが分かる。またこの分裂パターンは、Molvaらの結果とも

完全に一致している。図 4.17(a)と図 4.18(a)のFaraday配置で観測される4本のピークは、円偏光 ( $\sigma_{\pm}$ 偏光) 成分と考えらる。また図 4.17(b)と図 4.18(b)のVoigt配置で観測される6本のピークは、そのうちの4本が完全にFaraday配置で観測される4本のピークエネルギーと一致することから、円偏光 ( $\sigma_{\pm}$ 偏光) 成分と考えられ、残りの2本のピークが直線偏光 ( $\pi$ 偏光) 成分と考えられる。

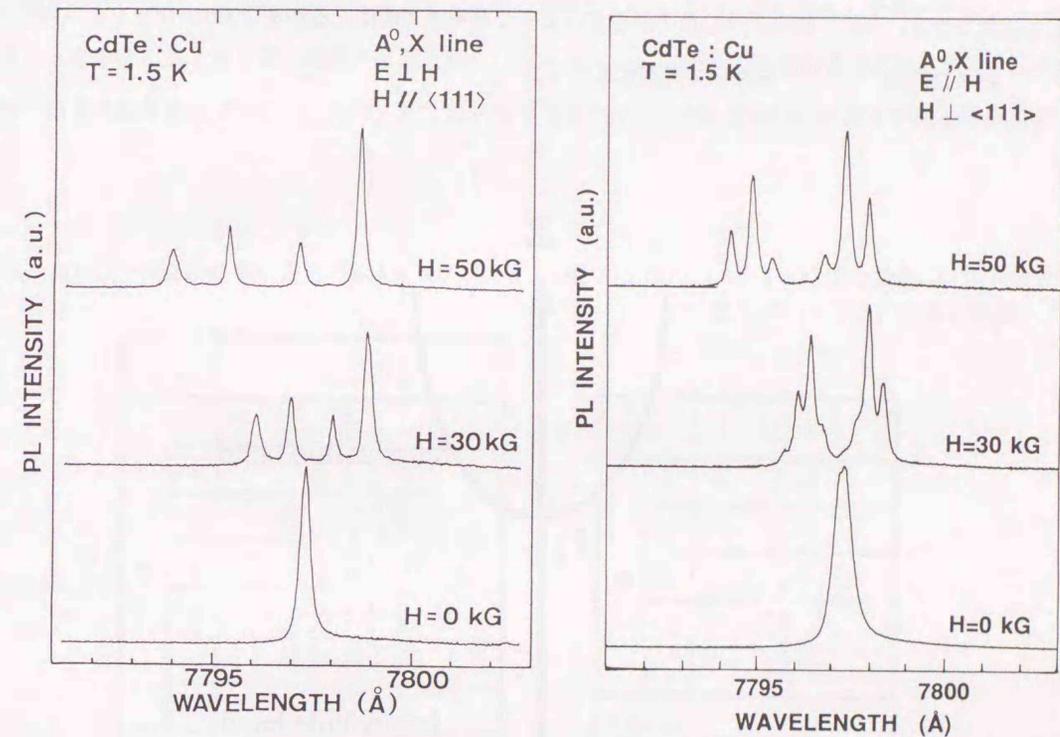
これらの予想は、次節で示すように  $A^0, X$  の発光中心が Cd サイトに置換した  $T_d$  対称性をもつ Cu アクセプタと仮定すれば完全に説明される。



(a) Faraday 配置

(b) Voigt 配置

図 4.17 Cuドープp型CdTeで観測される  $A^0, X$  ピークのZeeman分裂。



(a) Faraday 配置

(b) Voigt 配置

図 4.18 Cuドープp型CdTeで観測される  $A^0, X$  ピークのZeeman分裂

#### 4.2.4.2 理論的解析

ここでは前節のFaradayおよびVoigt配置で測定した  $A^0, X$  発光のゼーマン分裂の結果をもとに理論的解析を行なう。

中性アクセプタに束縛された励起子はイオン化アクセプタの周りに正孔が2個と電子が1個束縛され

た状態である。ここで2個の正孔のうち一つはアクセプタ準位からの正孔であり、残りの一つの正孔は励起子からの正孔である。図4.19に示すようにCdTeの $\Gamma$ 点近傍のバンド構造からこれら二つの正孔は、価電子帯の頂上にある正孔と同じ対称性 $\Gamma_6$ および $j=3/2$ を有する正孔として近似できる。特にアクセプタ準位にある正孔も浅いアクセプタの場合は上記近似が成立すると考えても良いだろう。同様に $A^0, X$ を構成する電子は励起子からの電子であり、伝導帯の底の対称性 $\Gamma_6$ 、 $j=1/2$ を有する電子として近似できる。次にこれら三つの粒子からどのような状態が可能になるかを $j\cdot j$ カップリングスキーム<sup>(129)</sup> および群論<sup>(130, 131)</sup> を用いて考察する。

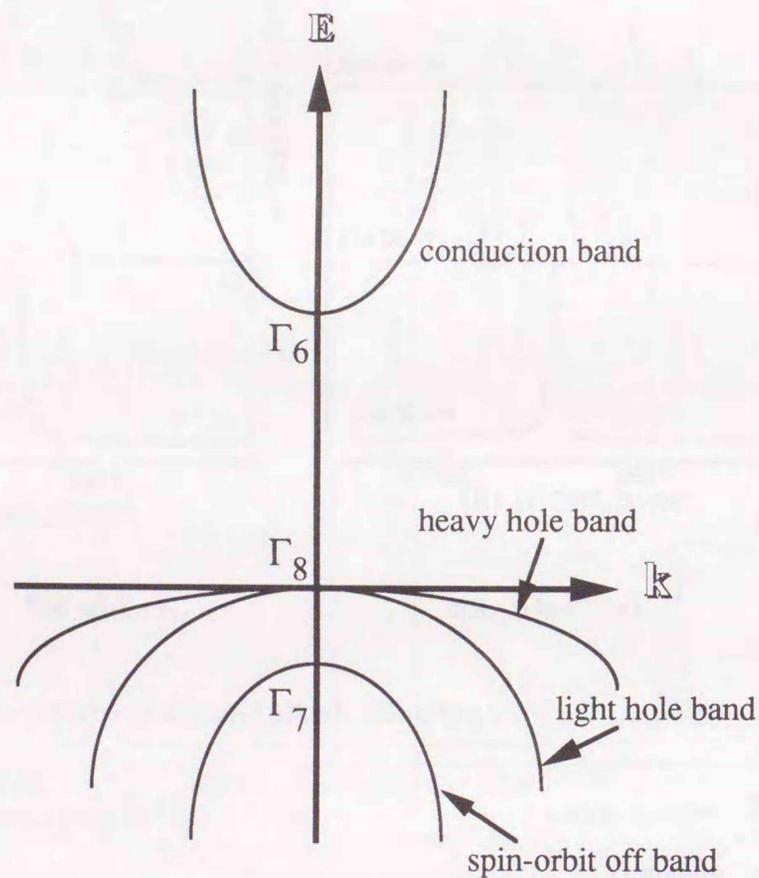


図4.19  $\Gamma$ 点近傍のCdTeのバンド構造

まず二個の正孔がカップリングし、そのあとこれら二個の正孔と電子とがカップリングするものと考えられる。二個の等価な $j=3/2$ の4重に縮退した正孔が結合すると表4-5(a)に示すように $4 \times 4$ で計16の状態が可能となる。そのうちパウリの原理からスピンの反平行 (antiparallel) な結合状態しか許されない。したがって可能な反平行スピン状態は表4-5(b)に示す計6つとなる。この時全角運動量 $J$ は $J=0$ と $J=2$ の二つが可能である。 $J=3$ と $J=1$ は表4-5(a)からスピンの平行 (parallel) 状態であるので許されない。さらにこれら $J=2$ と $J=0$ の状態と $j=1/2$ の2重に縮退した電子との $j\cdot j$ カップリングを考えると計12の状態が可能となる (表4.6)。したがって中性アクセプタに束縛された励起子の全角運動量は $J=5/2, 3/2, 1/2$ の三つが可能となる。次にこれらの結果を群論を用いて調べる。

表4-5(a)  $j=3/2$ の2個の正孔の $j\cdot j$ カップリング 表4-5(b)  $j=3/2$ の2個の正孔の $j\cdot j$ カップリング (パウリの原理を考慮)

(j, j')		$j=3/2, j'=3/2$
M	3	$(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$
	2	$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})(\frac{1}{2}, \frac{3}{2})$
	1	$(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})(-\frac{1}{2}, \frac{3}{2})(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	0	$(\frac{3}{2}, -\frac{3}{2})(-\frac{3}{2}, \frac{3}{2})(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	-1	$(\frac{1}{2}, -\frac{3}{2})(-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$
	-2	$(-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})(-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2})$
	-3	$(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2})$
J values		3, 2, 1, 0

(j, j')		$j=3/2, j'=3/2$
M	2	$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$
	1	$(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})$
	0	$(\frac{3}{2}, -\frac{3}{2})(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$
	-1	$(-\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$
	-2	$(-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})$
J values		2, 0

表4-6  $j=3/2$ の2個の正孔と $j=1/2$ の電子との $j\cdot j$ カップリング

(j <sub>h</sub> , j <sub>h'</sub> , j <sub>e</sub> )		$(j_h=3/2, j_{h'}=3/2, j_e=1/2)$
M	$\frac{5}{2}$	$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})\frac{1}{2}$
	$\frac{3}{2}$	$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})-\frac{1}{2}, (\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})\frac{1}{2}$
	$\frac{1}{2}$	$(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})-\frac{1}{2}, (\frac{3}{2}, -\frac{3}{2})\frac{1}{2}, (-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})\frac{1}{2}$
	$-\frac{1}{2}$	$(\frac{3}{2}, -\frac{3}{2})-\frac{1}{2}, (\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})-\frac{1}{2}, (-\frac{3}{2}, \frac{1}{2})\frac{1}{2}$
	$-\frac{3}{2}$	$(-\frac{3}{2}, \frac{1}{2})-\frac{1}{2}, (-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})\frac{1}{2}$
	$-\frac{5}{2}$	$(-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})-\frac{1}{2}$
	J values	

まず二個の既約表現  $\Gamma_8$  なる対称性をもつ正孔の  $j-j$  カップリングした結果、いかなるエネルギー状態で分類されるのかを見るには積表現を簡約すれば良い。すなわち  $\Gamma_8 \times \Gamma_8$  の簡約では gerade の表現のみ現われるから、表 4.6 の  $T_d$  群の指標の表と指標に関する直交関係

$$\sum_R \chi^{(\alpha)}(R) \chi^{(\beta)}(R)^* = h \delta_{\alpha, \beta} \quad (4-17)$$

と積表現の指標  $\chi(R)$

表 4-7  $T_d$  群の指標表

$T_d$	$E$	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2$	$8C_3$	$O_h$ との対応	P
$A_1 \Gamma_1$	1	1	1	1	1	$A_{1g}, A_{2u}$	$P_1$
$A_2 \Gamma_2$	1	-1	1	-1	1	$A_{2g}, A_{1u}$	$P_2$
$E \Gamma_3$	2	0	2	0	-1	$E_g, E_u$	$P_3$
$T_1 \Gamma_4$	3	1	-1	-1	0	$T_{1g}, T_{2u}$	$P_5$
$T_2 \Gamma_5$	3	-1	-1	1	0	$T_{2g}, T_{1u}$	$P_4$
$E_{1/2} \Gamma_6$	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	$\Gamma_6^+, \Gamma_7^-$	$P_6$
$E_{5/2} \Gamma_7$	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	$\Gamma_7^+, \Gamma_6^-$	$P_7$
$G_{3/2} \Gamma_8$	4	0	0	0	-1	$\Gamma_8^+, \Gamma_8^-$	$P_8$

表 4.8  $\Gamma_8 \times \Gamma_8$  積表現の指標

$E$	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2$	$8C_3$
16	0	0	0	1

を用いれば良い。ここで  $R$  は  $T_d$  群の任意の対称操作、 $\alpha, \beta$  は表現の分類を  $h$  は群の要素の数を表わし、 $T_d$  群では 24 である。 $\chi(R)$  を  $T_d$  の既約表現の指標で展開式すると

$$\chi(R) = C_1 \chi^{(\Gamma_1)}(R) + C_2 \chi^{(\Gamma_2)}(R) + C_3 \chi^{(\Gamma_3)}(R) + C_4 \chi^{(\Gamma_4)}(R) + C_5 \chi^{(\Gamma_5)}(R) \quad (4-18)$$

なる式となり、係数  $C_\lambda$  は式 (4-17) の直交関係から

$$C_\lambda = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{(\lambda)}(R)^* \chi(R) \quad (4-19)$$

を計算すれば良い。例えば、

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{1}{24} \{ \chi^{(1)}(E) \chi(E) + 6 \chi^{(1)}(6C_4) \chi(6C_4) + 3 \chi^{(1)}(3C_2) \chi(3C_2) + 6 \chi^{(1)}(6C_2) \chi(6C_2) + 8 \chi^{(1)}(8C_3) \chi(8C_3) \} \\ &= \frac{1}{24} (1 \times 16 + 6 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times 0 + 6 \times 1 \times 0 + 8 \times 1 \times 1) = 1 \end{aligned} \quad (4-20)$$

となる。その他の係数も同様に求まり、各々  $C_1 = C_3 = C_5 = 1, C_2 = C_4 = 0$  となる。その結果、2 個の正孔の積表現を簡約すると

$$\Gamma_8 \times \Gamma_8 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_5 \quad (4-21)$$

となる。さらにこれら正孔に電子をカップリングさせると今までと同様な手続きで

$$\Gamma_1 \times \Gamma_6 = \Gamma_6, \Gamma_3 \times \Gamma_6 = \Gamma_8, \Gamma_5 \times \Gamma_6 = \Gamma_7 + \Gamma_8 \quad (4-22)$$

なる関係式を導出することができ、その結果

$$(\Gamma_8 \times \Gamma_8) \times \Gamma_6 = (\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_5) \times \Gamma_6 = \Gamma_6 + \Gamma_8 + \Gamma_7 + \Gamma_8 \quad (4-23)$$

と簡約される。これら簡約された既約表現は、それぞれ全角運動量  $J$  と次のような対応がある<sup>(134)</sup>。

$$J = \frac{1}{2} (\Gamma_6), J = \frac{3}{2} (\Gamma_8), J = \frac{5}{2} (\Gamma_7, \Gamma_8) \quad (4-24)$$

一方、これら三つの状態のエネルギーはアクセプタ準位の深さ、つまりイオン化エネルギーの大きさにより異なる。即ち、もしイオン化エネルギーが有効質量近似で求められた値 57 meV 程度であれば、式 (4-24) の三つの状態のエネルギーの大小関係は、

$$J = \frac{1}{2} (\Gamma_6) > J = \frac{3}{2} (\Gamma_8) > J = \frac{5}{2} (\Gamma_7, \Gamma_8) \quad (4-25)$$

となるが<sup>(132-134)</sup>、もしイオン化エネルギーが有効質量近似で求められた値 57 meV より深いアクセプタであれば、それら三つのエネルギーの大小関係は、

$$J = \frac{1}{2}(\Gamma_6) < J = \frac{3}{2}(\Gamma_8) < J = \frac{5}{2}(\Gamma_7, \Gamma_8) \quad (4-26)$$

となることが知られている<sup>(92, 135-137)</sup>。前節のAdmittance Spectroscopyの結果からアンドープおよびCuドープCdTe中の主要なアクセプタ種のイオン化エネルギーは約146 meVであるため、これら結晶のPLスペクトルで観測されるアクセプタに束縛された励起子の状態は、式(4-26)の有効質量近似で求められた値57 meVより深いアクセプタのケースに対応する。それゆえこれら結晶のPLスペクトルで観測されるA<sup>0</sup>,X発光の始状態の基底状態はJ=1/2(Γ<sub>6</sub>)であり、終状態は中性アクセプタの状態、j=3/2(Γ<sub>8</sub>)である。したがって、もしA<sup>0</sup>,Xの発光中心がCdサイトに置換したCuであるなら発光中心の対称性はT<sub>d</sub>のままゼーマン効果によって図4.20に示すような遷移によって発光すると考えられる。即ち、Faraday配置では4本の円偏光(σ<sub>±</sub>偏光)ピークが、Voigt配置ではさらに2本の直線偏光(π偏光)ピークを加えた計6本のピークが観測されるはずである。実験から得られた図4.17、4.18のA<sup>0</sup>,X発光のゼーマンスペクトルは、完全に上記理論予想と一致している。

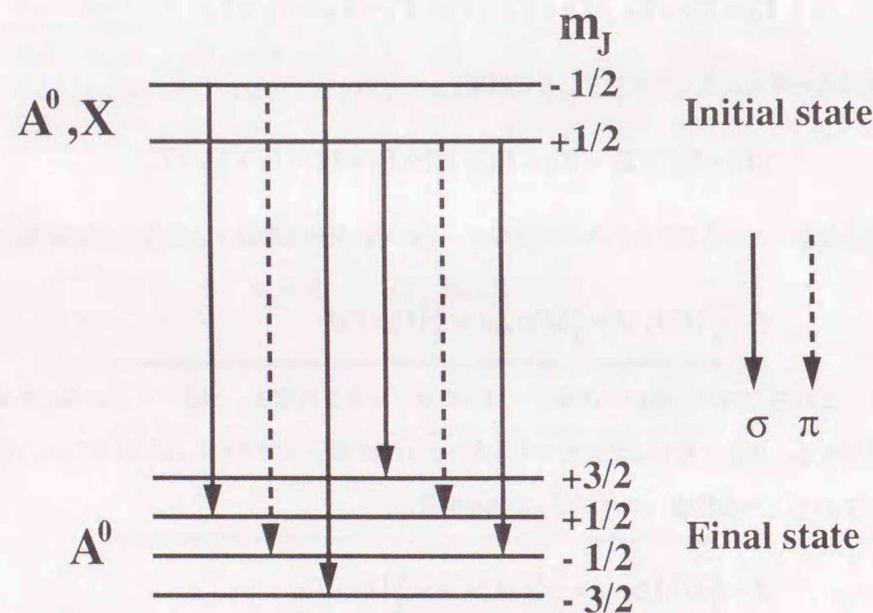


図4.20 A<sup>0</sup>,XのZeeman効果による発光プロセス

#### 4.2.4.1 最終的なA<sup>0</sup>,X発光の同定

以上、アンドープ結晶で観測されるA<sup>0</sup>,X発光の起源を同定を目的に行なわれた実験結果以下の通りである。

- (i) アンドープ結晶とCuドープ結晶で観測されるA<sup>0</sup>,X発光のピークエネルギーは完全に一致する。
- (ii) A<sup>0</sup>,X発光のピーク強度は、キャリア濃度の増加に対して強くなる傾向がある。但し、DAP発光強度のような明瞭な一次の相関は見られなかった。これは他の発光プロセスとの競合関係からA<sup>0</sup>,X発光強度の場合、DAP発光強度のように単純ではないためと考えられる。
- (iii) Admittance Spectroscopy 測定の結果から、アンドープおよびCuドープ結晶での主要なアクセプタ種のイオン化エネルギーは、誤差の範囲内で一致する。またこれらAdmittance Spectroscopy測定、即ち電気的(熱的)測定法から得られたイオン化エネルギーは、Cuドープ量と相関の見られたDAP発光ピーク、即ち光学的測定法から求めたイオンエネルギーとも一致した。
- (iv) アンドープ結晶とCuドープ結晶で観測されるA<sup>0</sup>,X発光のゼーマン効果による分裂パターンは完全に一致し、これらの発光中心はT<sub>d</sub>対称性を持つことが明らかになった。

以上の実験結果から、アンドープCdTe結晶で観測されるA<sup>0</sup>,X発光の起源はCdサイトに置換したCuと結論される。

#### 4.3 アンドープCdTe中のPLによる残留不純物の同定

半導体はその大きな特徴として微量不純物の存在によってその電気的・光学的特性が大きく影響を受ける。したがって半導体中の不純物、特に残留不純物の存在とその電子構造を理解することは、半導体物理の点からの興味のみならず、その存在が直接デバイスの特性に影響を与えようという意味で工学的立場からも非常に重要である。

CdTe中の不純物の同定に関して過去に多くの研究者が報告している。このうち特にアクセプタ不純物の同定とその電子構造の研究については、Molvaらのフランスのグループが最も精力的に行っており、考えうるアクセプタ種(Cu, Ag, Au, N, P, As, Li, Na)の同定をPLの評価から行っている<sup>(75, 90-92, 98, 99, 128, 138)</sup>。これらのアクセプタ種に関するPLスペクトルスペクトルは、各々中性アクセプタに束縛された励起子からの発光およびドナー・アクセプタ対発光として観測される。さら

にいくつかのアクセプタ種に関しては、”two-hole transitions”も観測されている。その結果、これらの結果をもとに正確なイオン化エネルギーが実験的に決定された。表4-9は実験的に求められたアクセプタの第一イオン化エネルギーおよび励起状態のエネルギーとSaidらによる理論計算で求められた値とをまとめた<sup>(139)</sup>。これらアクセプタのイオン化エネルギーは比較的大きな値であるために浅いドナーと比較してアクセプタに付随する正孔の波動関数 $\psi_h(r)$ はより局在している。さらに $A^0, X$ 発光の場合も励起子の束縛エネルギーは、 $D^0, X$ 発光の場合と比較して大きい。その結果、 $A^0, X$ 発光およびDAP発光の発光ピークは、アクセプタ種の違いからくる化学シフトが観測され易い。

表4-9 CdTe中のアクセプタのイオン化エネルギーの理論計算値と実験値

Table 2  
A comparison of calculated and experimental energies for acceptors in CdTe; calculated energies are preceded by the values of the central-cell parameter  $\alpha^{-1}$  used for each impurity; effective-mass values (corresponding to  $\alpha^{-1} = 0$ ) are also shown for comparison (EM); the  $nP$  and  $nS_b$  are little affected by the central-cell potential

	Calculated energies (meV)							Observed energies (meV)						
	EM	Li	Na	P	As	Ag	Cu	Li	Na	P	As	Ag	Cu	
	0.0	0.24	0.31	0.56	0.76	0.83	0.93	[13]	[11]	[13]	[13]	[13]	[13]	
1S <sub>3/2</sub>	57.3	58.0	58.7	68.3	92.0	107.9	145.8	58.0	60.7	58.7	68.2	92.0	107.5	146.0
2P <sub>3/2</sub>	24.2	24.2	24.2	24.2	24.2	24.2	24.2	23.9	27.0	23.8	23.3			
2S <sub>3/2</sub>	16.8	17.0	17.0	18.0	20.3	21.5	23.5	15.1	18.2	15.4	17.4	18.8	19.6	21.6
2P <sub>3/2</sub> (Γ <sub>8</sub> )	15.3	15.3	15.3	15.3	15.3	15.3	15.3	13.6	16.4	13.7	15.1		15.0	15.1
2P <sub>3/2</sub> (Γ <sub>7</sub> )	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	11.2	13.9	11.2	11.6		11.3	11.4
3S <sub>3/2a</sub>	8.6	8.6	8.6	9.0	9.7	10.0	10.6	8.7		8.8	9.4	9.7	9.6	10.1
4S <sub>3/2a</sub>	5.2	5.2	5.2	5.4	5.7	5.9	6.1	5.7		5.8	5.7	5.9	5.9	6.1
5S <sub>3/2a</sub>	3.5	3.5	3.5	3.6	3.8	3.9	4.0	3.4		3.4	3.7	3.8	4.0	4.3
3S <sub>3/2b</sub>	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.8	2.8			3.1			3.0	3.1
6S <sub>3/2a</sub>	2.5	2.5	2.5	2.6	2.6	2.6	2.6							

一方、CdTe中の格子置換型のドナーは他の化合物半導体の場合と同様、有効質量近似で説明される浅いドナー準位を形成し、ドナーに付随する電子の波動関数 $\psi_e(r)$ は結晶中大きく広がっている。ドナーに付随する電子の波動関数 $\psi_e(r)$ のドナー中心での存在確率を正孔の場合の波動関数 $\psi_h(r)$ と比較すると以下の関係が成立する。

$$|\psi_e(r)|_{r=0}^2 < |\psi_h(r)|_{r=0}^2 \quad (4-27)$$

すなわちドナーに付随した電子は、ドナー種の違いによるいわゆる Central Cell Corrections がアクセプタの場合と比較して非常に小さい。その結果、ドナーのイオン化エネルギーが互いに接近した値を有し、

アクセプタの場合ように中性ドナーに束縛された励起子からの発光のピークエネルギーからドナー種の分離・同定を行うのは困難である。CdTeよりエネルギーギャップが小さいGaAsやInPでは、さらにイオン化エネルギーが小さくためドナーの同定は非常に困難であった。近年、これらの困難を克服するため二電子遷移発光(Two-Electron Transitions: TET)の選択励起や磁場印加によるドナー種の分離・同定がInP<sup>(140-143)</sup>およびGaAs<sup>(144-146)</sup>に対して成功している。一方、CdTeのドナー種別同定に関してFrancouらが拡散によるドーピング結晶をもとに二電子遷移発光から6種類のドナーの同定およびそれらのイオン化エネルギーを報告している<sup>(97)</sup>。しかしながら、A1とFの同定には曖昧さが残っている。

以下、まず中性アクセプタに束縛された励起子からの発光 $A^0, X$ のピークエネルギーからアンドープCdTe結晶中の残留不純物の同定結果について報告する。次にアンドープCdTe結晶で観測される二電子遷移発光について説明し、その後それらの二電子遷移発光ピークと代表的な浅いドナー種をドーピングした結晶で観測される二電子遷移発光ピークのエネルギー位置の比較から残留ドナー種の分離・同定に成功した結果について述べる。最後にアンドープCdTe結晶でしばしば観測される2本の $D^+, X$ ピークと1本の $D^0, h$ ピークの同定結果について述べる。

#### 4.3.1 アクセプタ不純物の同定

残留アクセプタ不純物の同定は、高分解能PLスペクトルのCdTe発光のピークエネルギー値を既に報告されているMolvaらの結果と比較して行なった。図4.2.1はアンドープp型CdTeの高分解能PLスペクトルである。アンドープ結晶で観測される $A^0, X$ ピークは強度の関しては結晶間に若干のバラツキはあるが、その構造すなわちピークの数に関しては非常に似通っている。さらに他の研究者により報告されたPLスペクトルの $A^0, X$ ピークの構造とも似通っている。そのため図4.2.1もとした結論は、本研究で使用した育成したアンドープ結晶共通の特徴であると言える。

図4.2.1から明らかなように強い $A^0, X$ ピークの低エネルギーの肩に二種類の弱いピークが観測される。この強い $A^0, X$ 発光は前節の結果よりCdサイトに置換したCuアクセプタに束縛された励起子からの発光 $A^1_{Cu}$ である<sup>(90, 92)</sup>。さらにその $A^1_{Cu}$ ピークの低エネルギーの肩に見られる弱い発光は、Cdサイトに置換したNaあるいはLiによる中性アクセプタに束縛された励起子からの発光である<sup>(75, 98)</sup>。但し $A^0, X$ ピークのエネルギー位置からだけではそれがNaに拠るものかLiに拠るものか、あるいはNaとLiの両方に拠るものかは判断できない。しかしながら、第2章の表2-2で示した原料の分析結果からCdとTe原料の両方からNaは検出されるがLiは検出限界以下であることから $A^1_{Cu}$ ピークの低エネルギー

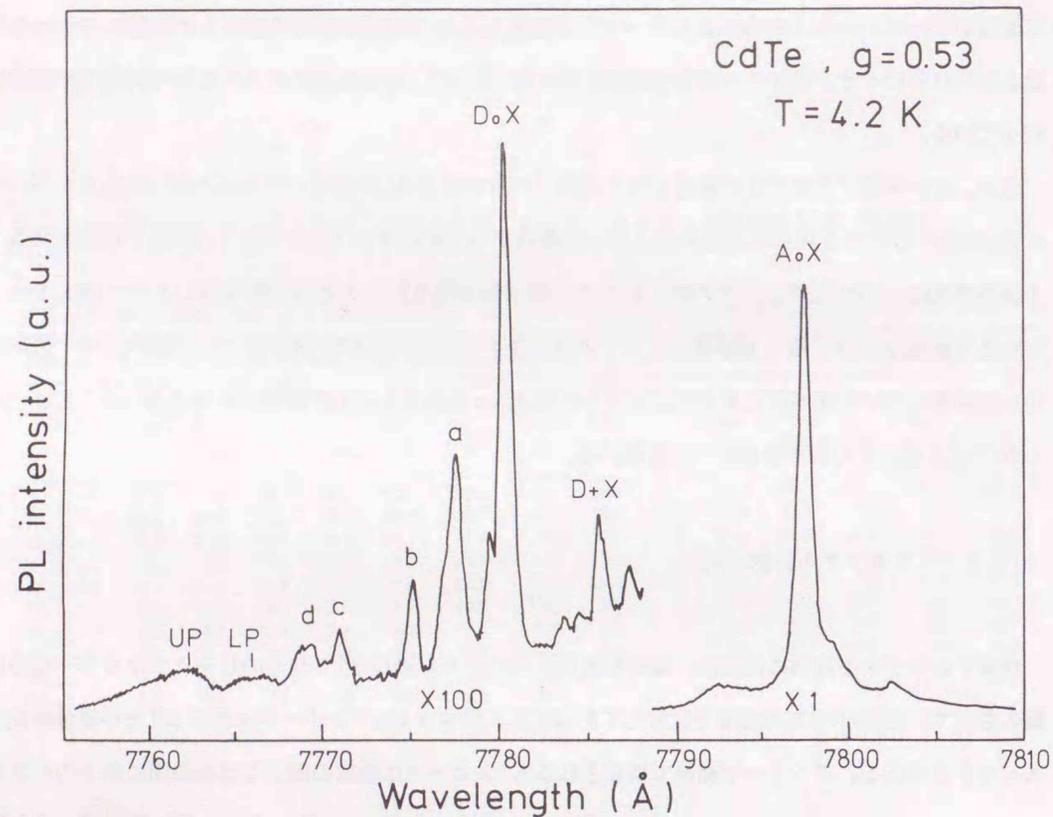


図4.21 高純度アンドープp型CdTe結晶の束縛励起子発光領域のPLスペクトル

の肩に見られる弱い発光は、Cdサイトに置換したNaによるものと考えられる。さらにその低エネルギー側に観測される弱いピークは、Cdサイトに置換したAgによる中性アクセプタに束縛された励起子からの発光である<sup>(90, 99)</sup>。

各発光のピークエネルギーを表4-10にまとめた。

表4-10 中性アクセプタの束縛された励起子発光のピークエネルギー

component	Transition energy	
	$\lambda$ [Å]	$h\nu$ [eV]
$(A^0, X)_{Cu}$	7797.3	1.5896
$(A^0, X)_{Na}$	7798.9	1.5893
$(A^0, X)_{Ag}$	7802.9	1.5885

以上の結果からアンドープCdTe結晶中に存在する残留アクセプタ種はCu、Ag、Naであることが確認された。このうちピーク強度の比較からCuが残留アクセプタ種として最も濃度が高いと考えられる。これら残留不純物のうちCuとAgは原料からの混入によるものと考えられる(表2-2参照)。またその濃度は、ホール測定の結果からおよそ $10^{14}$ オーダと見積ることができる。但し、CdTe中のCuの偏析係数は、1以下であるので結晶インゴット中では固化率の増加とともにCuの濃度を増加しているものと考えられる。一方、Naは、図4.1(c)のtwo-stepアニールした結晶のPLスペクトルにおけるNaに起因する $A^0, X$ 発光の強度がアニール前のものと比較して強くなっていることより、原料に残留しているものプラス結晶成長プロセス中に外部または石英アンブルから混入した二つの原因が考えられる。

#### 4.3.2 二電子遷移発光によるドナー不純物の同定

図4.22は、高純度アンドープp型CdTe(キャリア濃度 $\sim 4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ )の二電子発光ピークを含む束縛励起子発光領域のPLスペクトルの一例である。 $A^0, X$ ピークの低エネルギー側に明瞭に $D^0, X$ の二電子遷移発光(TET)が観測されている。但し、その発光は強い $A^0, X$ ピークの裾にかかっているためp型結晶では結晶性の良い試料にだけ明瞭なピークとして観測される。図4.22の $D_2^{1a}, D_2^{2a}, D_2^{3a}$ と区別したピークは、完全に $D^0, X$ 励起状態からの発光 $D_1^1, D_1^2, D_1^3$ と相似形であることからこれらのピークはある1種類のドナー種からの $1s-2s$ 遷移に対応するTETと考えられる。さらにこのTETのピーク $D_2^{1a}$ の低エネルギー側に別のピーク $D_2^{1b}$ が観測されている。これはもう一つ別のドナー種からのTETによるものであり、 $D^0, X$ の励起状態に対応するTETは上記 $D_2^{1a}, D_2^{2a}$ のピークに重なっている。またTETの $D_2^{1a}$ と $D_2^{1b}$ ピークの間弱いピークが観測されているが、このピークが第三のドナー種に

起因するのか、あるいはTETの内部自由度による微細構造に起因するのかは判断できない。とにかく高純度アンドープp型CdTe結晶のTETから少なくとも2種類のドナー種の存在が示された。さらにこれらTETピークからドナー種の同定を行うため、4.2.1節で述べたCd飽和アニール処理をアンドープp型CdTe結晶に施した。アニール処理によってA<sup>0</sup>,X発光の強度は減少し、アクセプタとの補償によって弱い発光強度でしか観測されなかったD<sup>0</sup>,X発光が著しく強くなる。その結果、TETが明瞭に観測されるようになる。

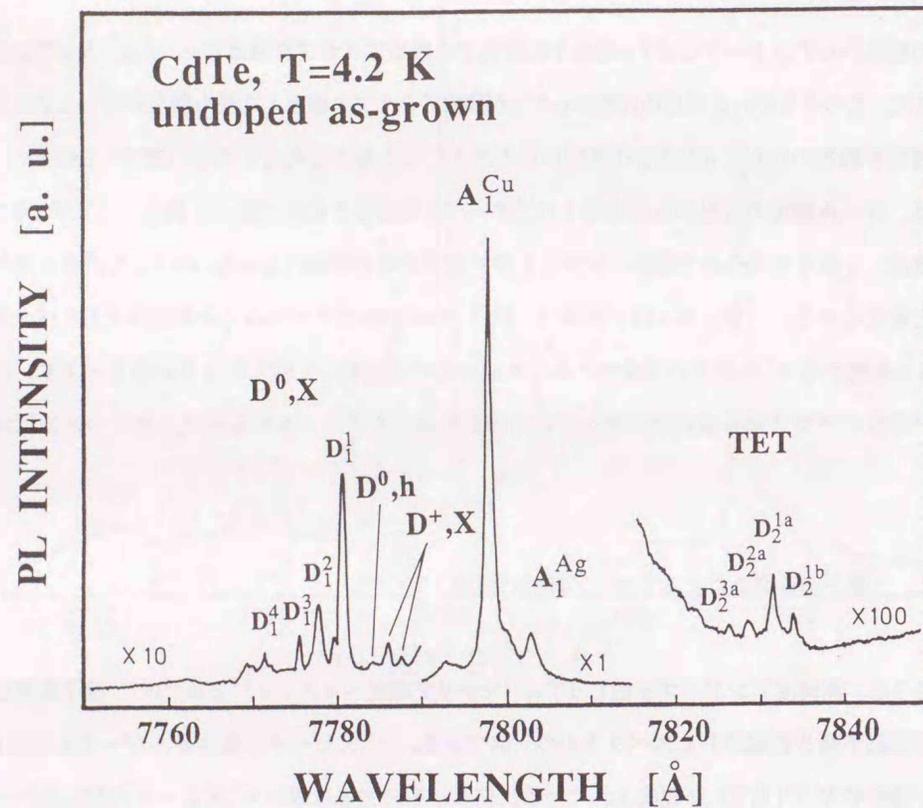


図4.22 高純度アンドープp型CdTe結晶の二電子遷移発光ピークを含む束縛励起子発光領域のPLスペクトル

図4.23は、600°C、24時間、Cd飽和アニールした後、徐冷した結晶のPLスペクトルである。アニールした図4.23の2結晶ともTETの構造および各ピークの相対強度は、アンドープp型結晶のTETの構造および各ピークの相対強度と殆ど変化してない。このことは、アニール処理によって新たなドナ

一種の混入が無視できることを示す。図4.23から明らかなように二種類のドナー種a, bの存在を示す1s-2s遷移に対応する強いTETピークD<sub>2</sub><sup>1a</sup>, D<sub>2</sub><sup>2a</sup>, D<sub>2</sub><sup>3a</sup>, D<sub>2</sub><sup>4a</sup>, D<sub>2</sub><sup>1b</sup>と、さらにその低エネルギー側に二種類のドナー種の1s-3s遷移に起因するTETピークD<sub>3</sub><sup>a</sup>, D<sub>3</sub><sup>b</sup>も明瞭に観測されている。ここでZnSe<sup>(122)</sup>やCdSe<sup>(147)</sup>で観測されるような2s-2pエネルギー差によるTETピークの分裂は、InP<sup>(140)</sup>の場合と同様CdTeでは観測されなかった。この理由は以下のとおりである。

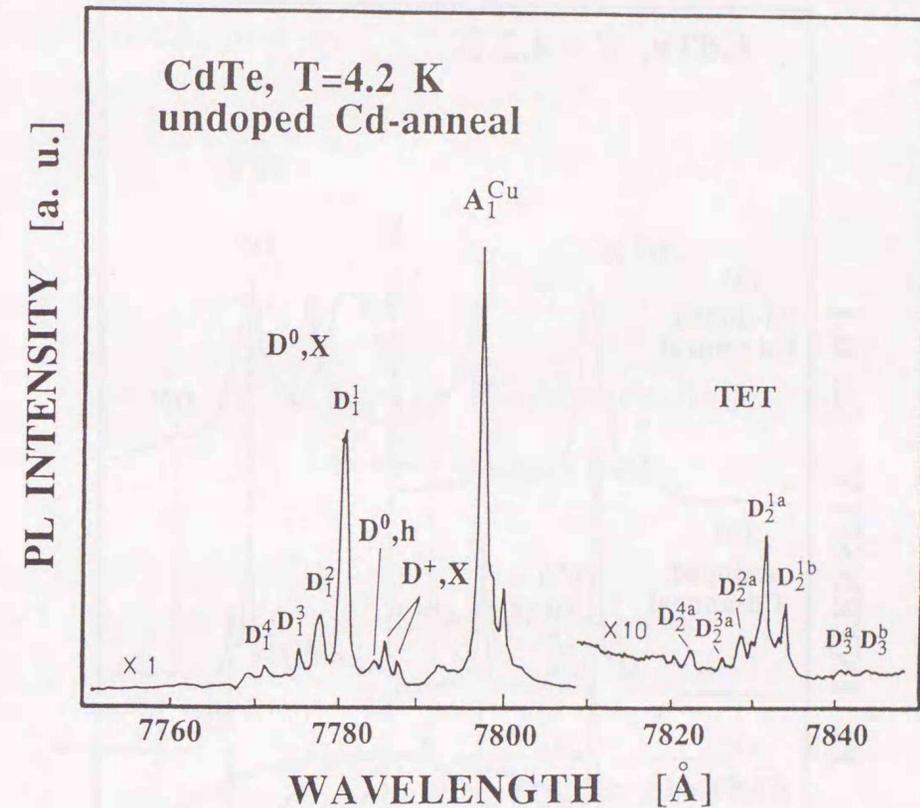


図4.23 高純度アンドープn型CdTe結晶の二電子遷移発光ピークを含む束縛励起子発光領域のPLスペクトル

これら二種類のドナー種を同定するために代表的な浅いドナー種であるAl, Ga, In, Clをドープした結晶で観測されるTET発光ピークと上記アンドープ結晶で観測されたTET発光のピークエネルギーを比較した。図4.24は、アンドープ結晶とAlドープおよびClドープ結晶で観測されるTET発光ピークを比較したスペクトルを示す。図4.24から明らかなようにアンドープ結晶で観測される二種類

のTET発光 $D_2^{3a}$ と $D_2^{1b}$ は、それぞれA1とC1ドナーの $1s-2s$ 遷移に対応するTET発光 $D_2^{A1}$ と $D_2^{C1}$ である。さらにA1とC1ドナーの $1s-3s$ 遷移に起因するTET発光 $D_3^{A1}$ と $D_3^{C1}$ もアンドープ結晶において観測されている。これらの比較結果からブリッジマン方で育成したアンドープCdTe結晶中の主要な残留ドナー種はA1とC1であることが明らかになった。さらに上記ドナー種の同定結果は、次節で述べるイオン化ドナーに束縛された励起子からの発光ピーク $D^+, X$ の比較結果とも一致した。

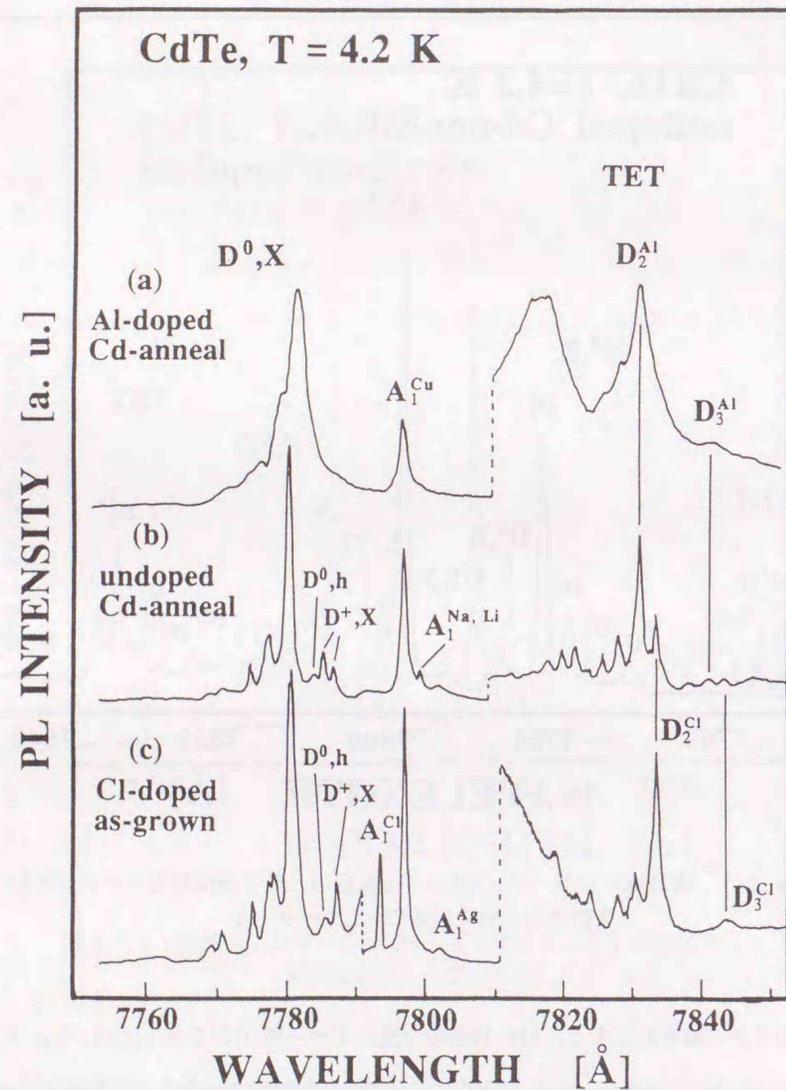


図 4.2.4 アンドープ結晶とAlドープおよびClドープ結晶で観測されるTET発光ピークの比較スペクトル

#### 4.3.3 $D^+, X$ および $D^0, h$ 発光の同定

図4.2.2および4.2.3のアンドープ結晶では、 $D^0, X$ ピークと $A^0, X$ ピークとの間のエネルギー領域に二本の $D^+, X$ ピークとその高エネルギー側に中性ドナーに束縛された電子と価電子帯の正孔との再結合による $D^0, h$ ピークが観測されている。これらのPL発光は、アンドープバルクCdTe結晶ではしばしば観測されているがその起源に関しては、まだ明確な実験事実に基づく報告はない。本研究では、これらドナーに関するPL発光の同定をそれらのピーク形状および浅いドナー種をドープした結晶で観測される同様のPLピークとの比較より行なった。

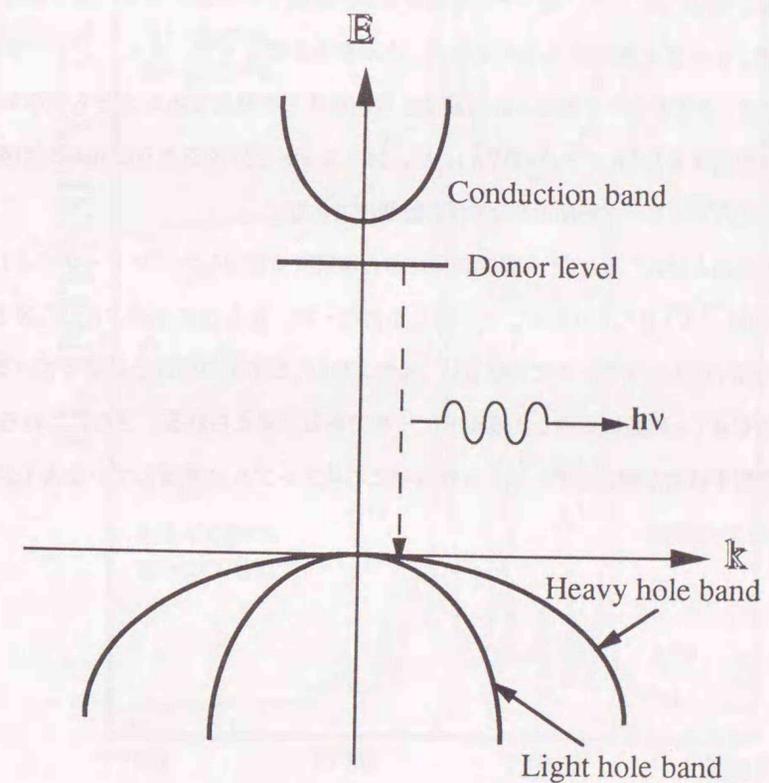


図 4.2.5  $D^0, h$ 発光の発光プロセス

$D^+, X$ ピークの形状はほぼ対称であるが、 $D^0, h$ ピークは高エネルギー側に裾を引く非対称な形状を持つ。この $D^0, h$ ピークの非対称性は次の理由による。中性ドナーに束縛された局在電子のエネルギー状態は禁制帯中に図4.25に示すように分散のない $k$ 空間上に広がっている。一方、価電子帯は分散があるためその中の正孔は $\Gamma$ 点から離れるにしたがってエネルギーが高くなる。したがってこれら電子と正孔が再結合すると高エネルギー側に裾を引く非対称なピークとなる。図4.22および4.23で観測される $D^+, X$ および $D^0, h$ 発光のピーク形状が明瞭に各々上記特徴を有していることが分かる。

次にこれらのアンドープ結晶で観測される $D^+, X$ および $D^0, h$ 発光のドナー種の同定について述べる。図4.26はアンドープ結晶とAlおよびClをドープした結晶で観測される $D^+, X$ および $D^0, h$ ピークを比較したものである。図4.26から明らかなようにアンドープ結晶で観測される二本の $D^+, X$ ピークは、高エネルギー側から各々AlおよびClドナーに起因するものであることが分かる。したがってKimら<sup>(148)</sup>が報告しているようにイオン化ドナーに束縛された励起子の内部自由度、即ち異なる全角運動量モーメント $J=1, J=2$ に起因するものでないことが明らかになった。またアンドープ結晶で観測される $D^0, h$ ピークは、Alドナーに束縛された電子と自由正孔との発光であることも明らかになった。一方、Clドナーに起因する $D^0, h$ ピーク $(D^0, h)_{Cl}$ は、図4.26から分かるようにAlに起因する $(D^+, X)_{Al}$ と重なっているためアンドープ結晶のPLでは分離観測できない。

以上のTET発光および $D^+, X$ と $D^0, h$ 発光の同定から本研究で使用したアンドープCdTe結晶中の主要な残留ドナー種は、AlとClであることが明らかになった。またここで述べた $D^+, X$ と $D^0, h$ 発光の構造は、他の研究者のPLスペクトルに於ける $D^+, X$ および $D^0, h$ 発光の構造と似通っていることからAlとClはバルクのCdTe結晶に共通した残留ドナー種であると考えられる。さらにこれらの不純物は、Clは原料中の残留不純物が観測され、Alは育成中に石英アンブルに残留しているAlが混入した結果と考えられる(表2-2参照)。

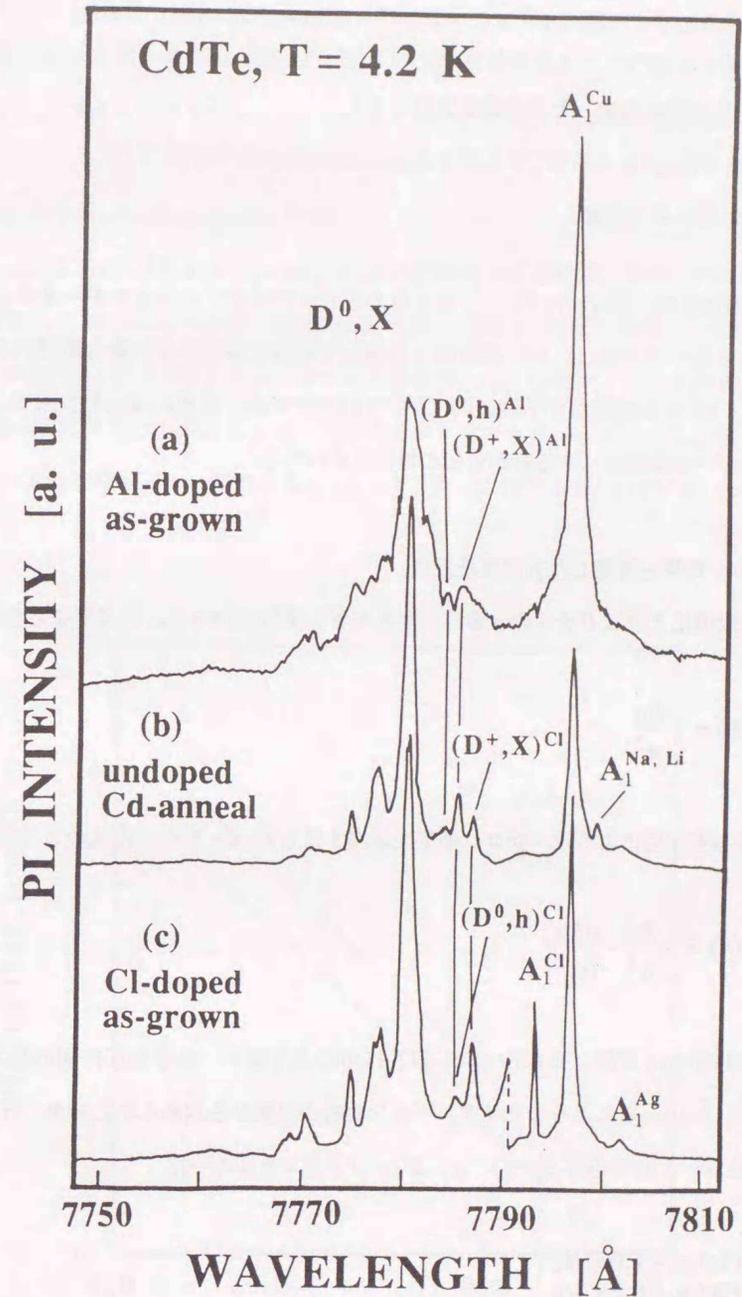


図4.26 アンドープ結晶とAlおよびClをドープした結晶で観測される $D^+, X$ および $D^0, h$ ピークの比較スペクトル

#### 4.4 AlとClのイオン化エネルギー

次に前節で同定されたドナー種のイオン化エネルギーを次の三つの方法で求めた。

- (i) ポーラロン効果を考慮した有効質量近似<sup>(149)</sup>。
- (ii) Cohen & Sturge によるD<sup>0</sup>,X に対するpseudoacceptorモデル<sup>(150)</sup>。
- (iii) D<sup>0</sup>,h のエネルギー位置。

ここで(i)、(ii)の方法は、Francouら<sup>(97)</sup>によってドナーのイオン化エネルギーを求めるのに用いられた方法である。(iii)の方法は(i)、(ii)の方法と比較して理論に依存しない最も直接的な方法である。尚、(iii)の方法は、D<sup>0</sup>,hの明確な化学種の同定が行なわれたために可能になった方法で、この方法によるイオン化エネルギーの決定は、本研究が最初の報告と思われる。

- (i) ポーラロン効果を考慮した有効質量近似

単純な有効質量近似によればドナーのn番目のエネルギー準位E(n)は、次式で与えられる。

$$E(n) = -\frac{R_0}{n^2} \quad (4-28)$$

しかし電子・格子相互作用によるポーラロン効果を考慮すると式(4-28)は次式のように修正される。

$$E(n) = -\frac{R_0}{n^2} - \frac{\alpha R_0}{6n^2} \quad (4-29)$$

ここでR<sub>0</sub>は有効Rydberg定数、αはFrolich相互作用による電子・格子相互作用の強さを表わす無次元量である。αは、Littonらによるサイクロトロン共鳴の実験から求められた結果、α = 0.40 ± 0.03を用いた。式(4-29)からドナーの1s、2s、3sのエネルギーは

$$\begin{aligned} E(1s) &= -1.067R_0, \\ E(2s) &= -0.267R_0, \\ E(3s) &= -0.119R_0, \end{aligned} \quad (4-30)$$

で与えられる。二電子遷移発光から実験的にE(2s) - E(1s)やE(3s) - E(1s)等のエネルギー差が求まる。即ち、式(4-30)から求まる

$$E(2s) - E(1s) = 0.800R_0, \quad (4-31)$$

と二電子遷移発光ピークから求めたE(2s) - E(1s)の値を比較することによって実験的にR<sub>0</sub>が求まる。さらにこのR<sub>0</sub>と式(4-30)からドナーのイオン化エネルギーE(1s)が求まる。

- (ii) D<sup>0</sup>,Xに対するpseudoacceptorモデル

Cohen & Sturge によるD<sup>0</sup>,Xに対するpseudoacceptorモデルによれば、ドナーのn番目の励起状態E(n s)と基底状態E(1 s)とのエネルギー差E(1 s) - E(n s)は1/n<sup>2</sup>に比例する。従って横軸1/n<sup>2</sup>、縦軸にE(1 s) - E(n s)のグラフからn → ∞への外挿値E(1 s) - E(∞)、即ち縦軸の切片が電子を基底状態から伝導帯へ励起するためのエネルギーであるイオン化エネルギーを与える。図4.27は、アンドープCdTe中の主要な残留ドナー種であるAlとClドナーに対するE(1 s) - E(n s)対1/n<sup>2</sup>のグラフである。

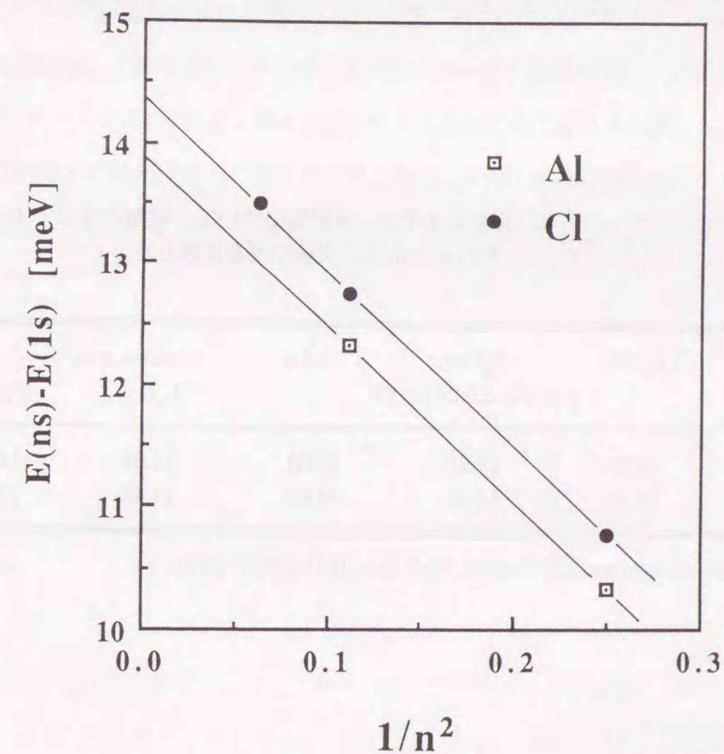


図4.27 AlとClドナーに対するE(1s) - E(ns)対1/n<sup>2</sup>

(iii)  $D^0, h$  のエネルギー位置

1.3節で述べたように  $D^0, h$  発光は、図4.25に示したような禁制帯中の基底状態にあるドナー電子と価電子帯中の正孔との再結合による発光である。従ってその発光エネルギー  $E(D^0, h)$  とドナーのイオン化エネルギー  $E(1s)$  との関係は次式で与えられる。

$$E(D^0, X) = E_g - E(1s), \quad (4-32)$$

ここで  $E_g$  は CdTe のエネルギーギャップで、 $E_g = 1.606$  [eV] を用いた。故ゆえにイオン化エネルギーが実験的に求まる。

以上、ドナーに関係する PL ピークのエネルギーと上記3種類の方法で求めたイオン化エネルギーを表4-11にまとめた。ここで  $E_\alpha(1s)$ ,  $E_\beta(1s)$ ,  $E_\gamma(1s)$  はそれぞれ (i), (ii), (iii) の方法で求めたイオン化エネルギーである。尚、比較の意味で Francou らが求めた  $E_\alpha(1s)$ ,  $E_\beta(1s)$  も示した。異なる3つの方法で求めたイオン化エネルギーは Cl の  $E_\gamma(1s)$  を除き、互いに良い一致を示している。また Al より Cl のイオン化エネルギーの方が大きな値であることがわかるが、この大小関係は ZnSe で報告されているものと同じである<sup>(103)</sup>。

表4-11 Al と Cl ドナーのイオン化エネルギー。本研究に於いて3種類の方法で求めた値  $E_\alpha(1s)$ ,  $E_\beta(1s)$ ,  $E_\gamma(1s)$  と Francou らの実験結果を比較した。

	$E_\alpha(1s)$	$E_\beta(1s)$ [meV] ( $\pm 0.04$ meV)	$E_\gamma(1s)$	Francou et al.*	
				$E_\alpha(1s)$	$E_\beta(1s)$
Aluminum	13.78	13.93	13.83	14.04	14.05
Chlorine	14.36	14.34	14.08	14.48	14.48

\*J.M. Francou, K. Saminadayar and J.L. Pautrat, *Phys. Rev.* B41 (1990) 12035

4.5 まとめ

以上、アンドープ CdTe 結晶中に存在する残留不純物の同定を様々な測定法を用いて評価した。以下本節で得られた結果をまとめる。

- (1) アンドープ結晶で最も主要なアクセプタ種は Cu であり、そのイオン化エネルギーは、PL スペクトルの DAP 発光のピークエネルギーおよび Admittance Spectroscopy から約 1.46 meV と求められた。
- (2) アンドープ p 型結晶の PL スペクトルで観測される最も強い発光、 $A^0, X$  発光は、Zeeman Spectroscopy から Cd サイトに置換した中性の Cu アクセプタにトラップされた励起子からの発光であることが明らかにされた。さらにこの発光中心がホスト結晶と同じ  $T_d$  対称性を持つことも確認された。
- (3) その他アンドープ結晶の残留アクセプタ種として Na, Li, Ag が高分解能 PL スペクトルから確認された。
- (4) アンドープ結晶に含まれる残留ドナー種は、 $D^0, X$  の二電子発光ピークから Al と Cl であることが確認され、これらドナーのイオン化エネルギーが3種類の方法で決定された。
- (5) アンドープ CdTe 結晶で屢々観測される2種類の  $D^+, X$  ピークは、Al と Cl のイオン化ドナーに束縛された励起子からの発光と同定された。さらにそれらの高エネルギー側に観測される  $D^0, h$  発光は、中性の Cl ドナーと価電子帯の正孔との再結合によるものであることが明らかになった。

## 5章 高抵抗CdTe結晶の評価 — CdTeにおける自己補償効果 —

### 5.1 序言

高抵抗CdTe結晶は、室温動作の放射線検出器の応用を目指して多くの研究者により研究されている。特に放射線検出器の特性に影響を与える欠陥の制御およびそれら欠陥の微視的構造を明らかにするために電気的特性、すなわち正孔や電子の輸送特性とその特性に影響を及ぼす欠陥について精力的に研究されてきた。

高抵抗CdTe結晶を得るには、本来CdあるいはTeサイトに置換して浅いドナーとして働くCl、Al、Ga、Inを微量添加し、Te過剰組成から育成すれば良いことが知られている。これら高抵抗化の現象は通常"自己補償効果"と呼ばれ、II-VI族化合物半導体ではpn伝導性の制御を妨げる原因として有名である。特にp型ZnSe結晶を得るための研究過程でこの自己補償効果は様々な角度から研究し、議論された。一方、CdTeは、II-VI族化合物半導体のなかで唯一pn伝導性の制御が比較的容易な材料として知られているが、他のII-VI族化合物半導体同様、上に述べたような自己補償効果が観測される。

本章では種々のドナー不純物をドーブした高抵抗結晶を育成し、これら結晶の電気的特性とPLスペクトルとの関係を明らかにする。さらにこれらドーブした結晶のアニール変化による電気的特性とPLスペクトルの変化、さらには高抵抗結晶に特徴的なPLピークのゼーマン効果から高抵抗化メカニズムについて議論する。以下5.2節では、Clドーブの高抵抗結晶の特徴を電気的特性とPL特性のClのドーブ量依存性とアニール変化から詳しく調べた結果について述べる。ここでは高抵抗Clドーブ結晶に特徴的なPLピークの存在とこのピークがClをドーブした結果導入されたアクセプタに起因することが明らかになる。次に5.3節ではIII族元素であるAl、Ga、Inをドーブした高抵抗結晶を電気的およびPL測定から調べた結果について述べる。特にここではこれらIII族元素が高抵抗化のドーパントとして共通した特徴を持っていることをPLスペクトルと電気的特性とのアニール変化から指摘する。さらにこれらIII族元素ドーブした高抵抗CdTe結晶の高抵抗化に寄与する発光センターのゼーマン分裂から結晶の高抵抗化メカニズムについて議論する。

### 5.2 実験方法

#### (1) 結晶成長法

本章で用いたClドーブおよびIII族元素ドーブCdTeの結晶成長法は、基本的には2.2.2章で報告し

たアンドープ結晶と同じで温度勾配凝固法で育成した。ドーパントにはClドーブ結晶に対してはCdCl<sub>2</sub>を用い、III族元素ドーブ結晶に対しては各々の金属を用いた。特にClドーブCdTe結晶ではドーブ量と電気的特性およびPLスペクトルとの相関を調べるため、塩素を重量比で2ppm、10ppm、50ppm、100ppm、400ppmドーブした結晶を育成した。またこれらドーブした結晶は、as-grownで結晶を高抵抗にするため、原料組成は必ずTe過剰組成(Cd/Te = 0.999~0.9999)から結晶成長を行なった。一方、もしCd過剰組成で育成するとこれらの結晶は低抵抗n型になることも確認されている。このことは本章で述べるCd飽和アニールによる電気的特性およびPLスペクトルの変化の実験結果とも一致する。

#### (2) 熱処理(アニール)方法

アニールは、次節以降で明らかになるように、ドーパントの濃度をHall測定から求めたキャリア濃度で評価する目的と、アニール前後のPLスペクトルおよび電気的特性の変化からこれらドーパントによる高抵抗化メカニズムを解明する目的で行なった。熱処理方法は、約 $5 \times 5 \times 1^1$  mm<sup>3</sup>の大きさの試料をCdあるいはTeショットとともに石英管に真空封入し、アンブル全体を600°Cで5時間以上アニールした。この時、試料には約80 TorrのCd圧が加わっていることになる。さらにアニール後は、アンブルを素早く炉から引き出すことによって急冷した。ここで特にキャリア濃度評価を目的にアニールする理由をClドーブを例に説明する。

本来Teサイトに置換して浅いドナーを形成するClをドーブした高抵抗CdTe結晶は、Cd飽和雰囲気下でアニールすると電気的特性はn型低抵抗に反転することが知られている<sup>(152)</sup>。これはドーブしたClがTeサイトに置換して浅いドナーとして作用していることを示す。即ち、もしCd飽和アニールでドーブしたClの殆度がドナーとして作用すると仮定できるなら、n型に反転した結晶のキャリア濃度を評価すれば結晶中のClの濃度を評価できることになる。実際、次節以降で述べるようにCd飽和アニール後のキャリア濃度変化とPLスペクトルのアニール前後の変化からこの仮定の正当性が確認された。

#### (3) 電気的評価

育成後の高抵抗as-grown結晶の電気的評価は、ホール測定が困難であるため二端子法による比抵抗の評価のみ行なった。一方、Cd飽和アニールしたn型低抵抗の試料の電気的評価は、vander Pauw法による室温下のホール測定を行なった。これら電気的評価を行なう試料は、すべて水間エッチャント(2.3.1節参照)より軽く表面をエッチングした。また電極には高抵抗as-grown結晶ではAuCl<sub>3</sub>による無電解メッキでAu電極を施し、n型低抵抗試料の場合はIn電極を施した。

(4) フォトルミネッセンス評価

フォトルミネッセンスの測定法は、既に1.3.3節で述べた方法である。特にCd飽和アニールした試料は、表面にCdが付着しているケースがあるのでその影響を除去するため、まずサンドペーパーで付着したCdを完全に取り除き、さらにE液(2.3.1節参照)で50 $\mu$ m以上エッチングし、表面の残留歪みを完全に取り除いた。

5.3 高抵抗ClドープCdTe結晶の評価

5.3.1 電気的特性とPLスペクトルのClドープ量依存性

図5.1は、Te過剰組成から育成した高抵抗Clドープ結晶インゴットのTOPおよびBOTTOM部からサンプリングした結晶の電気的特性のドープ量依存性を示す。明らかにドープ量の増加とともに比抵抗が増加していることがわかる。さらに結晶中TOPよりBOTTOM部の方が比抵抗が高い。これらの結果は、CdTe中の塩素の偏析係数が1より小さいことを示す。

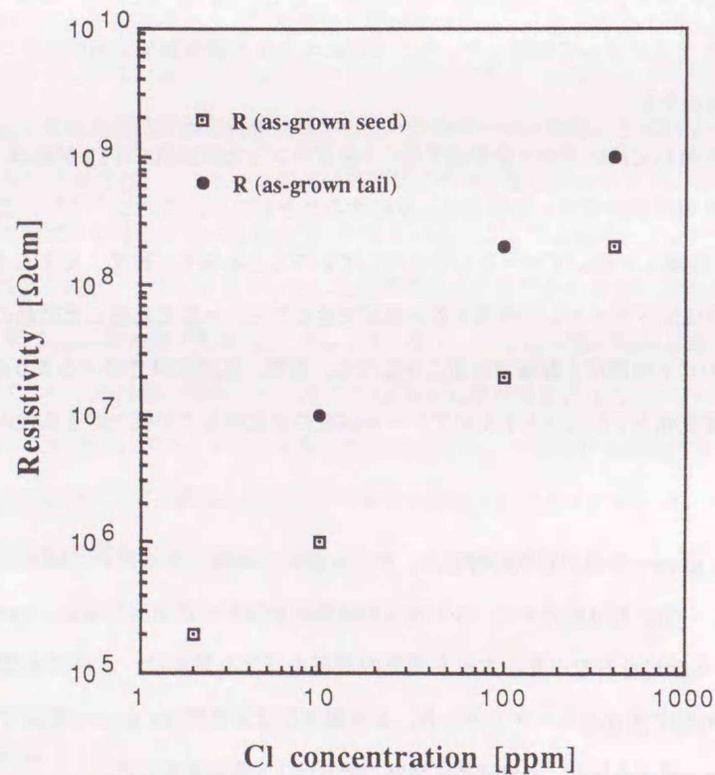


図5.1 高抵抗ClドープCdTe結晶の比抵抗のドープ量依存性

次にPLスペクトルのClドープ量依存性について述べる。図5.2は塩素を2ppm、50ppmと変化させたときのPLスペクトルの変化およびreferenceとしてのアンドープ結晶のPLスペクトルである。アンドープ結晶と2ppmClドープ結晶のPLスペクトルで最も強いピークは、p型CdTe結晶で共通に観測されるCuの中性アクセプタに束縛された励起子からの発光(A<sup>0</sup>,X)<sub>Cu</sub>である。さらに2ppmClドープ結晶では、(A<sup>0</sup>,X)<sub>Cu</sub>の僅かに高エネルギー側に新たにシャープな束縛励起子発光(A<sup>0</sup>,X)<sub>Cl</sub>が観測され、そのピーク強度はClドープ量の増加とともに強くなっている。これら束縛励起子発光のピークエネルギーはそれぞれ(A<sup>0</sup>,X)<sub>Cu</sub>が1.5896 eV、(A<sup>0</sup>,X)<sub>Cl</sub>が1.5903 eVである。また50ppmの結晶では(A<sup>0</sup>,X)<sub>Cu</sub>の低エネルギー側に新たにブロードなピークWが観測されており、このWピークの発光強度は50ppm以上のCl濃度の結晶ではより強くなる。一方、(A<sup>0</sup>,X)<sub>Cl</sub>強度は100ppm以上の結晶ではその強度は飽和あるいは減少している。したがって50ppm以上のClドープ高抵抗結晶におけるこれら二つの特徴的ピークの相対強度比W/(A<sup>0</sup>,X)<sub>Cl</sub>は徐々に大きくなり、高濃度Clドープ結晶ではWピークに関係する欠陥がより支配的になる。また上記ドープ量増加による(A<sup>0</sup>,X)<sub>Cl</sub>強度の減少は単に不純物濃度の増加による結晶性の低下を意味し、Clドープ量との相関を議論するうえでは本質的ではな

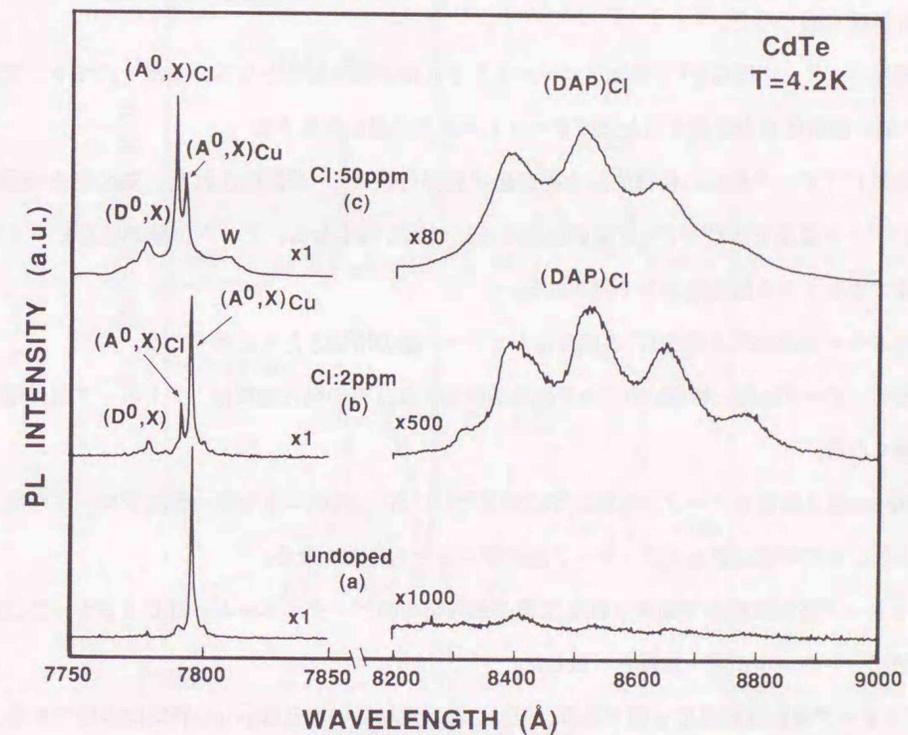


図5.2 高抵抗ClドープCdTe結晶のPLスペクトルのドープ量依存性

い。また中性ドナー束縛励起子発光 $D^0, X$ はClドープ量とともにその発光強度は強くなっている。これらClドープ結晶に特徴的なPLピーク、 $(A^0, X)_{Cl}$ とWは、Saminadayar<sup>(153)</sup> および Suzuki<sup>(37)</sup> が報告しているが、その起源に関して明確な実験事実に基づいて議論しているとは言いがたい。さらに塩素ドープ高抵抗結晶のPLの8300~8800Åの波長範囲では、明らかにCu、Ag、Na、Liアクセプタに起因するDAP発光とは異なる新たな $(DAP)_{Cl}$ 発光が4LOフォノンレプリカまで観測されている。またこのDAP発光強度はClドープ量の増加とともに強くなっている。

図5.3はアンドープ結晶と2ppm塩素ドープ高抵抗結晶の束縛励起子発光領域を拡大したPLスペクトルである。Clドープした結晶ではアンドープ結晶で観測されなかった束縛励起子発光 $(A^0, X)_{Cl}$ が明瞭に分離観測されている。さらにClドープ結晶の二電子遷移発光のピークエネルギーは明らかに4.3節で述べたClによる二電子遷移発光のピークエネルギーと一致する。このことはドーピングした一部は $(A^0, X)_{Cl}$ ピークに起因する欠陥の生成に寄与すると同時に一部はTeサイトに置換してドナーとして作用していることを示す。

以上の結果を整理すると以下の通りである。

- (i) Te過剰組成から育成したClドープCdTe結晶は高抵抗になり、さらにClドープ量の増加とともに比抵抗も高くなる。
- (ii) 高抵抗Clドープ結晶をCd飽和アニールするとn型低抵抗結晶となる。またそのキャリア濃度はClの低い偏析係数を考慮するとほぼドーピングした塩素の量に対応する。
- (iii) 高抵抗Clドープ結晶に特徴的な束縛励起子発光 $(A^0, X)_{Cl}$ が観測された。その発光強度は50ppmのドーピング量まではClドープ量が増加するにつれて強くなる。ピーク位置およびピーク形状から中性アクセプタ束縛励起子と予想される。
- (iv) 中性ドナー束縛励起子発光 $D^0, X$ 強度はClドープ量の増加とともに強くなる。
- (v) 高抵抗Clドープ結晶に特徴的なDAP発光が観測され、その発光強度は、Clドープ量の増加とともに強くなる。
- (vi) 50ppm以上塩素をドーピングした結晶では新たに $(A^0, X)_{Cu}$ の低エネルギー側にブロードな発光Wが観測され、その強度はさらにClドープ量の増加とともに強くなる。
- (vii) Clドープ高抵抗結晶で観測される二電子遷移発光のピークエネルギーはClドナーの二電子遷移発光ピークのエネルギー位置と一致した。
- (viii) Clドープ高抵抗結晶はp型である。但し、高濃度結晶の場合はpnの判定は困難である。

ここで(iv)および(vii)の結果は、Te過剰組成で育成した高抵抗Clドープ結晶ではドーピングした塩素

の一部は $(A^0, X)_{Cl}$ ピークに起因する欠陥の生成に寄与するが、同時に一部はTeサイトに置換してドナーとして作用していることを示す。また(v)の結果は、高抵抗Clドープ結晶に新たなアクセプタ性の欠陥が導入されていることを示し、そのアクセプタ濃度はClドープ量の増加とともに増加することを示す。この考察と(iii)の結果から高抵抗Clドープ結晶で観測された特徴的なPL発光 $(A^0, X)_{Cl}$ は中性アクセプタに束縛された励起子からの発光と予想される。そしてこのあらたに導入されたアクセプタとClドナーとの補償効果で(i)の結果、すなわち結晶が高抵抗になるものと考えられる。また(viii)の結果はTe過剰組成から育成した高抵抗Clドープ結晶ではドーピングした塩素は、Teサイトに置換してドナーを形成するより優先的に $(A^0, X)_{Cl}$ ピークに起因する欠陥を生成する結果と考えられる。ここで述べた $(A^0, X)_{Cl}$ ピークの同定に関しては次節のPLスペクトルのアニール変化から詳しく議論される。

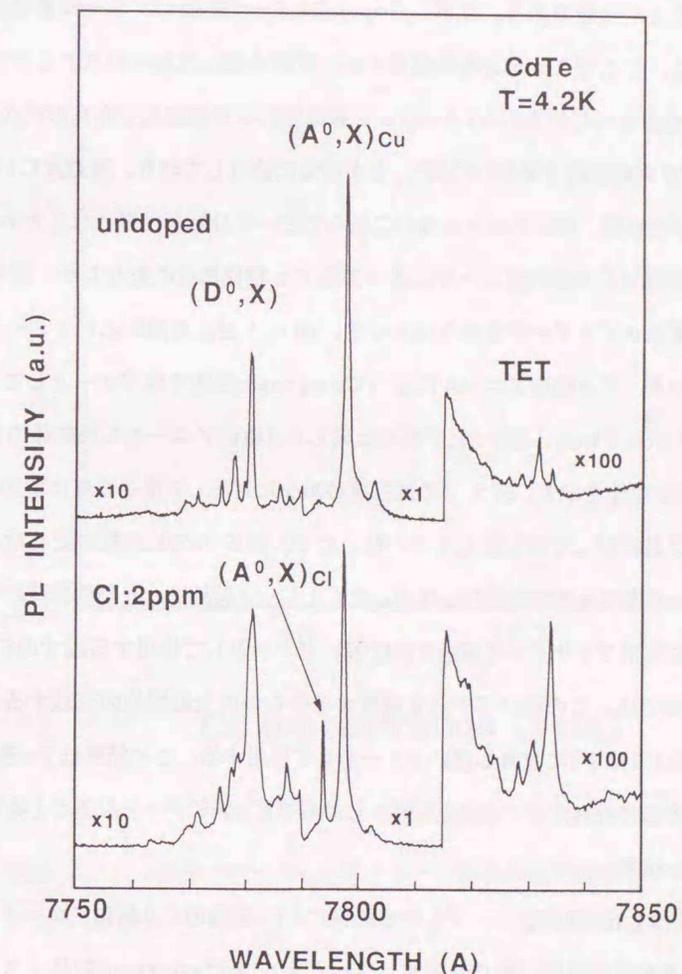


図5.3 2ppm Clドープ結晶とアンドープ結晶の束縛励起子発光スペクトル

### 5.3.2 高抵抗ClドープCdTeのCd飽和アニール変化

前節で述べたTe過剰組成から育成したClドープ結晶の高抵抗化メカニズム、すなわち自己補償効果はCdTeを含むII-VI族化合物半導体ではpn制御を阻む問題点として多くの研究者によって研究されている。例えばZnSeではp型伝導を阻む問題点として、ZnTeではn型伝導を阻む問題点として研究されている。CdTeはこれらII-VI族化合物半導体とは異なりpn制御が比較的容易な材料である。しかしながら他のII-VI族化合物半導体同様、前節で述べたような自己補償効果が存在する。本節ではClドープCdTeで観測される自己補償効果を解明するため高抵抗Clドープ結晶のCd飽和アニールによる電気的特性とPLスペクトルの変化を詳細に調べた。特にCdTeでは高抵抗Clドープ結晶に特有の鋭い束縛励起子発光とDAP発光が観測されるため、これら発光のアニール変化を観察することで高抵抗メカニズムを議論することが可能である。以下、2ppm Clドープ結晶のアニール変化をもとに高抵抗化メカニズムを議論する。ここで2ppmと塩素濃度の低い試料を選んだ理由は次のとおりである。高抵抗塩素ドープCdTeで観測される特徴的な1.5903 eV 観測される束縛励起子発光( $A^0, X$ )<sub>C1</sub>と1.5896 eVのCuの中性アクセプタ束縛励起子発光( $A^0, X$ )<sub>Cu</sub>とが非常に接近しており、高濃度Clドープ結晶ではピークのブロードニングの結果、特にアニール後のこれらのピーク分離が困難になるためである。

高抵抗Clドープ結晶はCd飽和アニールによって全てn型低抵抗に変化した。図5.4はCd飽和アニールした結晶の比抵抗のClドープ量依存性を示す。図5.1とは対照的にClドープ量の増加とともに比抵抗が減少しており、Cd飽和アニールによってas-grown結晶ではドナーとして不活性であったClが活性化したことを示している。図5.5、5.6は同じCd飽和アニールした結晶の電子濃度と電子の移動度のClドープ量依存性を示す。図5.2の比抵抗の減少に対応して電子濃度は増加している。一方、電子の移動度はドープ量に対して殆ど変化していないので、図5.4の比抵抗の変化はキャリア濃度の変化によるものである。またCd過剰組成から育成したClドープ結晶は、n型低抵抗になることも確認されている。このように本来Teサイトに置換すれば浅いドナーとして作用するはずのClは、Te過剰組成から育成した結晶中では、この浅いドナーを補償する何らかの欠陥準位の形成すると考えられる。逆にCd過剰組成下ではClはTeに置換し浅いドナーとして作用する。この結果はTe過剰組成条件、すなわちその条件下では多量に存在するCd空孔が何からの形でClがドナーとなることを阻害し、高抵抗化に寄与していることを示す。

図5.7と表5-1は2ppm塩素をドープした高抵抗CdTe結晶のCd飽和アニールによるPLスペクトルの変化と対応する結晶の電気的特性を示す。スペクトル(a)はas-grown結晶、スペクトル(b)、(c)は600°C、24時間Cd飽和アニールした結晶のPLである。 $(A^0, X)$ <sub>C1</sub>ピークと(DAP)<sub>C1</sub>はCd飽和アニール

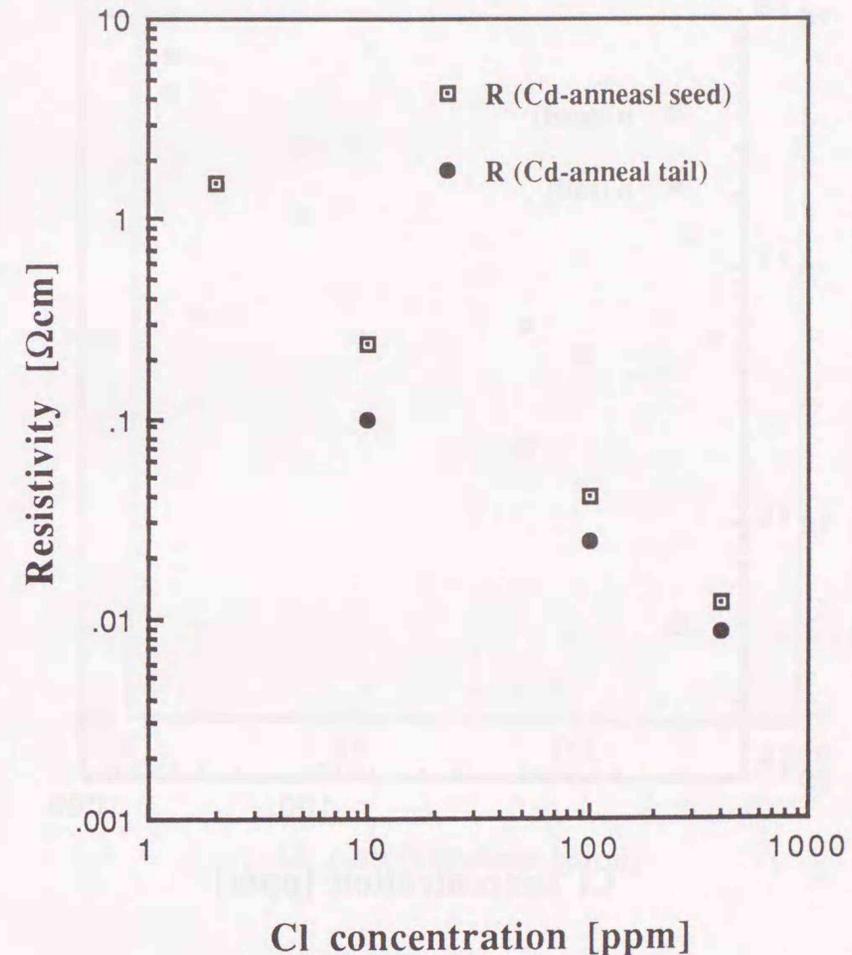


図5.4 Cd飽和アニールしたClドープ結晶の比抵抗のドープ量依存性

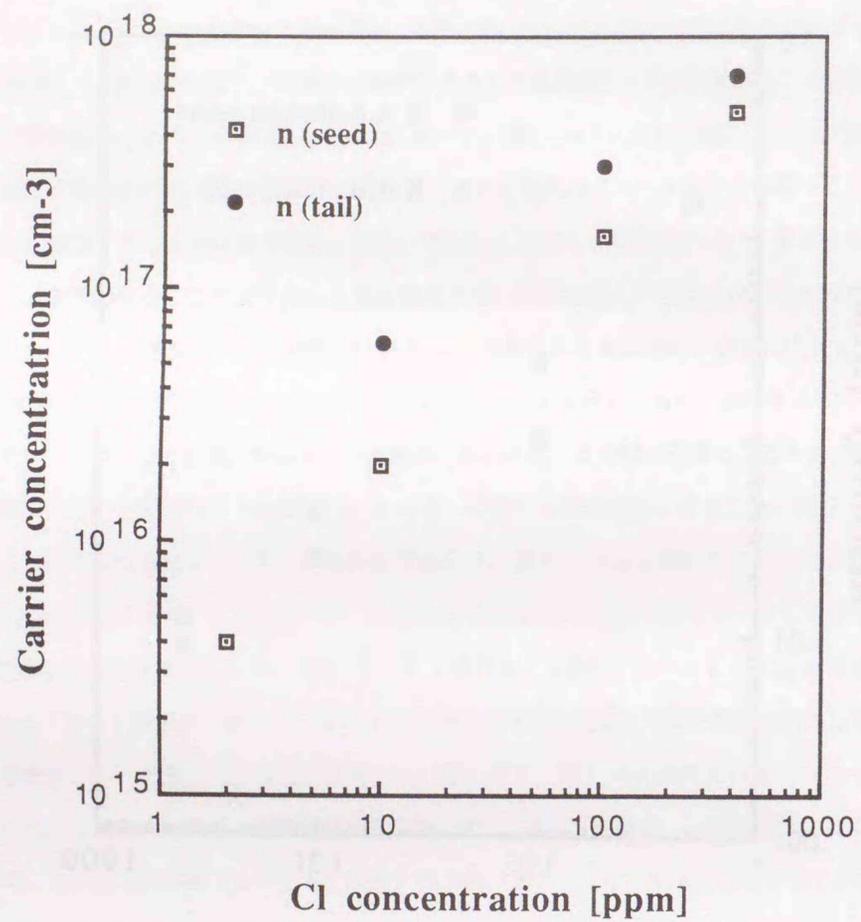


図 5.5 Cd 飽和アニールした Cl ドープ結晶のキャリア濃度ドーパ量依存性

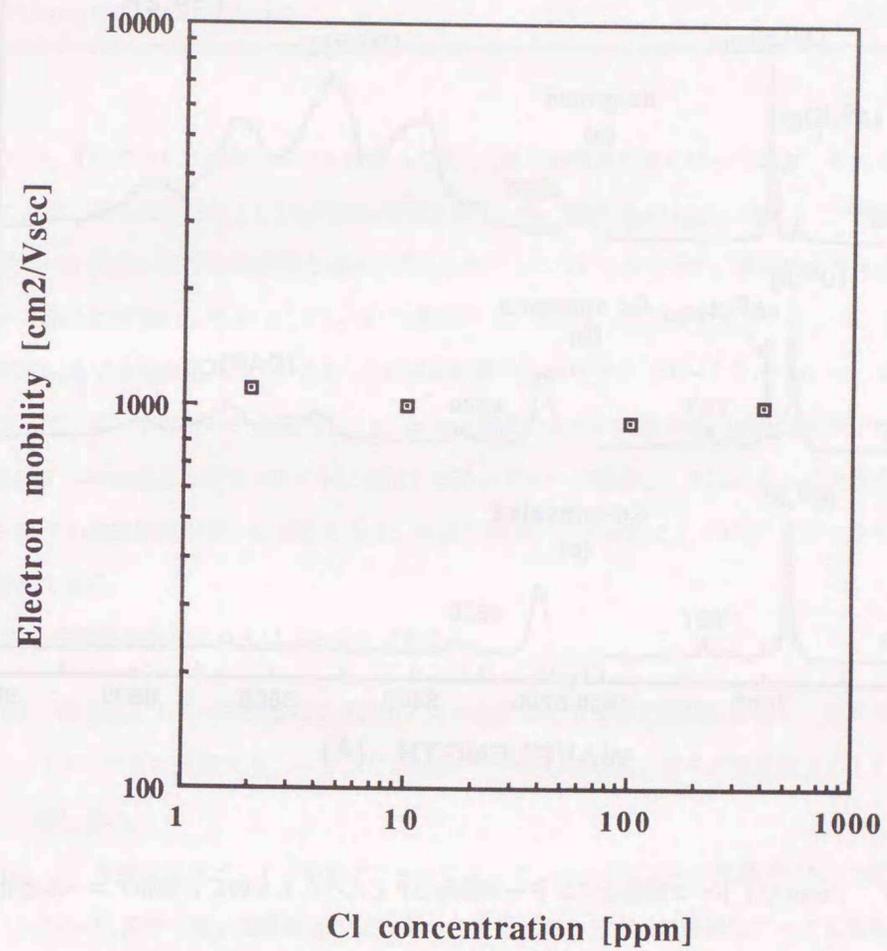


図 5.6 Cd 飽和アニールした Cl ドープ結晶の電子移動度ドーパ量依存性

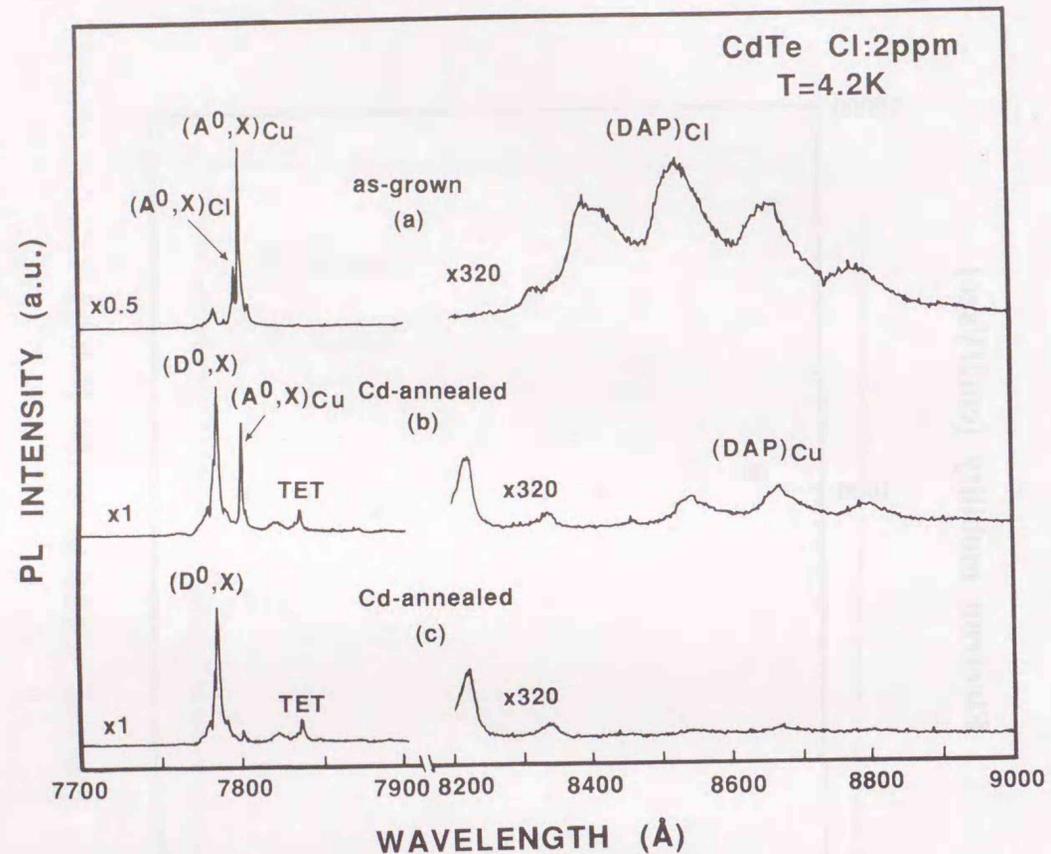


図5.7 2 ppm Clドープ結晶とアンドープ結晶のPLスペクトルのCd飽和アニール変化

ルによって完全に消失している。この $(A^0, X)_{Cu}$ ピーク強度はスペクトル(b), (c)から分かるようにCd飽和アニールによって多少バラツキはあるが、両スペクトルとも4.2.1節で述べたように弱くなっている。さらにこの $(A^0, X)_{Cu}$ ピークの有無に対応してDAP発光のスペクトルにも変化が見られる。すなわち $(A^0, X)_{Cu}$ ピークがまだ完全に消失していないスペクトル(b)ではCuアクセプタに起因するDAP発光 $(DAP)_{Cu}$ が弱く観測されるが、 $(A^0, X)_{Cu}$ ピークが殆ど消失したスペクトル(c)では $(DAP)_{Cu}$ ピークも完全に消失している。

表5-1 2 ppm Clドープ結晶の電気的特性のCd飽和アニール変化

Sample	Type	Resistivity [ $\Omega$ cm]	Carrier concentration [ $cm^{-3}$ ]
undoped as-grown	p	170	$4 \times 10^{14}$
Cl-doped as-grown (2ppm)	p	$2 \times 10^5$	
Cl-doped Cd-annealed (2ppm)	n	1.5	$4 \times 10^{15}$

一方、 $D^0, X$ はCd飽和アニールによって約10倍その強度が強くなっており、それによってClドナーによる二電子遷移発光TETも明瞭に観測されている。図5.8は2 ppm塩素ドープ結晶に対するCd飽和アニール前後の束縛励起子発光領域を拡大したPLスペクトルを示す。前記のように確かに高抵抗Clドープ結晶に特徴的な発光 $(A^0, X)_{Cl}$ はCd飽和アニールによって完全に消失している。さらにas-grown高抵抗結晶で分離観測されていた $D^0, X$ の励起状態からのピーク(スペクトル(a))は、Cd飽和アニールによってブロードなピークに変化し、as-grown結晶のように励起状態の構造は明瞭ではない。これはCd飽和アニールによってTeサイトに置換した浅いドナーが増加し、それによって大きく広がっているドナー電子の波動関数が互いに重なり合う、所謂不純物バンド効果によって $D^0, X$ ピークがブロードになった結果である。

以上の結果を整理すると以下の通りである。

- (i) 高抵抗Clドープ結晶はCd飽和アニールによってn型低抵抗に変化し、そのキャリア濃度はClドープ量に比例する。一方、Cd飽和アニールした結晶の電子の移動度はClドープ量に殆ど依存しない。
- (ii)  $D^0, X$ 発光強度は、Cd飽和アニールによって2 ppm Clドープ結晶では約10倍増加した。またこの $D^0, X$ の二電子遷移発光のピークエネルギーからドナーの増加はドープした塩素に起因することが明らかになった。
- (iii) 高抵抗Clドープ結晶に特徴的であった $(A^0, X)_{Cl}$ ピークと $(DAP)_{Cl}$ ピークは、Cd飽和アニールによって同時に消失した。

(i)と(ii)の結果からCd飽和アニールによって高抵抗化に寄与していたClがTeサイトに置換して浅いドナーとして作用していることがPLスペクトルからも確認された。また(iii)の結果および前節の(iii), (V)の結果から $(A^0, X)_{Cl}$ 発光ピークはアクセプタとして作用し、ClドープCdTeの高抵抗化に重要な役割をしていることが実験的に明らかになった。また(ii), (iii)の結果から $(DAP)_{Cl}$ はこの $(A^0, X)_{Cl}$ 発光

ピークに起因するアクセプタとC1ドナーとの再結合によるドナー・アクセプタ対発光によることが明らかになった。一方、前節で述べた比較的高濃度C1ドープ結晶で観測されたWピークは、 $(DAP)_{Cl}$ の原因となるアクセプタとは無関係であることも図5.9のCd飽和アニールしたC1ドープ結晶のPLスペクトルから実験的に確かめられた。即ち図5.9のスペクトルから明らかのように $(A^0, X)_{Cl}$ 発光ピークは消失しているが、 $(A^0, X)_{Cu}$ およびWと $D^0, X$ ピークが同時に観測されるスペクトルではC1ドープ高抵抗結晶に特徴的な $(DAP)_{Cl}$ が観測されず、 $(A^0, X)_{Cu}$ に起因するCuアクセプタとC1ドナーとの $(DAP)_{Cu}$ 発光のみ観測されるからである。

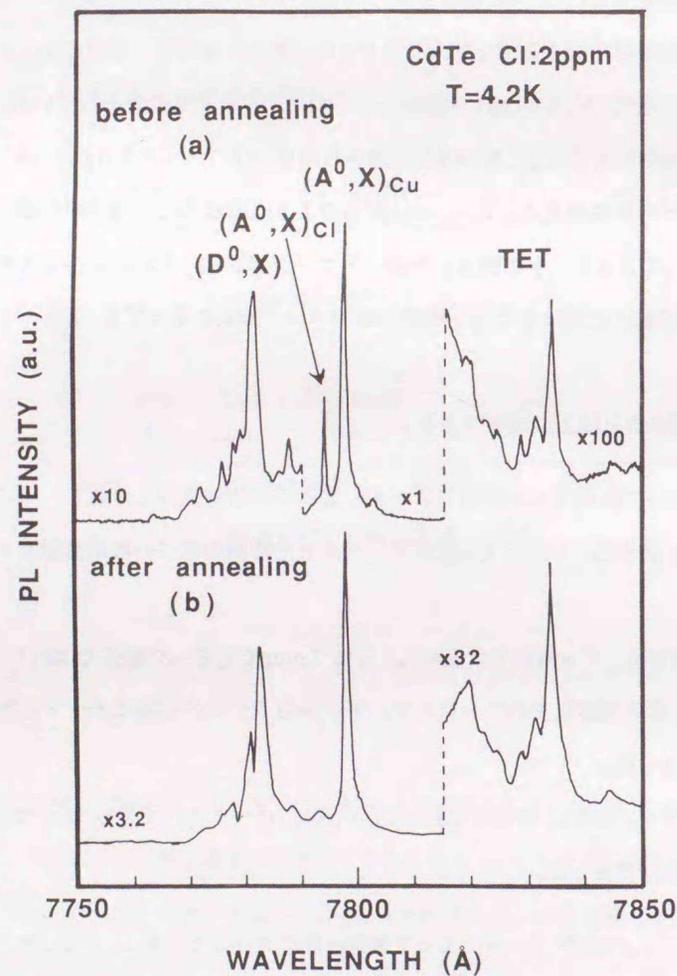


図5.8 2 ppm C1ドープ結晶の束縛励起子発光のCd飽和アニール変化

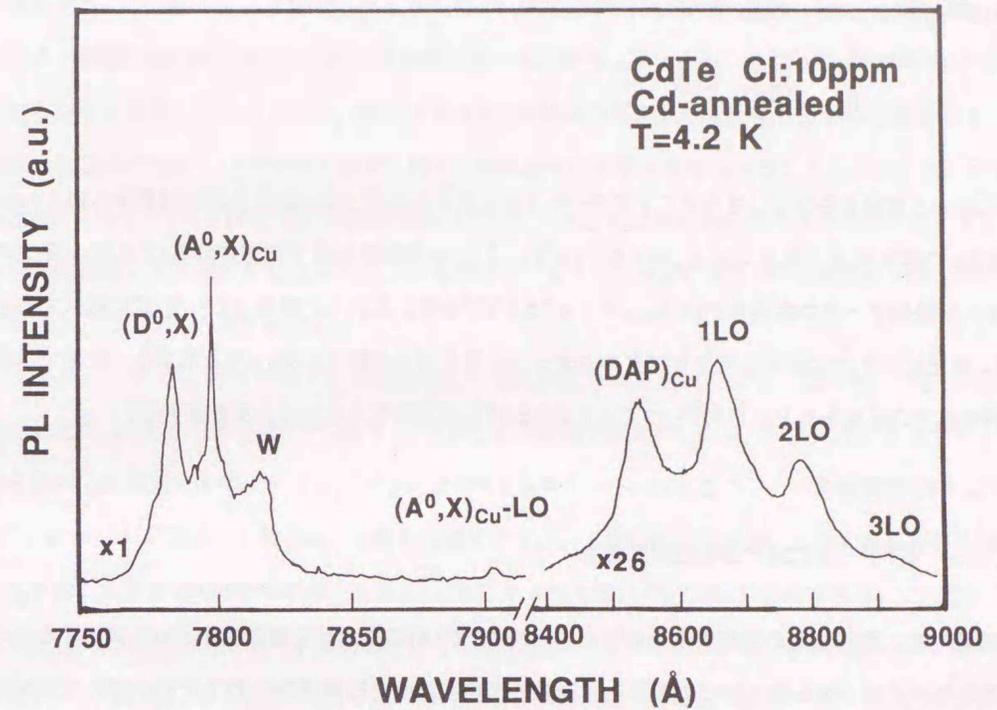


図5.9 Cd飽和アニールしたC1ドープ結晶のPLスペクトル、 $(A^0, X)_{Cl}$ 発光ピークは消失しているが、 $(A^0, X)_{Cu}$ およびWと $D^0, X$ ピークが同時に観測されている。

さらに $(A^0, X)_{Cl}$ 発光ピークに起因するアクセプタのイオン化エネルギーは2 ppm C1ドープ高抵抗結晶で観測される $(DAP)_{Cl}$ 発光のゼロフォノン線のピークエネルギーから次のように求められる。

一般にDAP発光のゼロフォノン線のピークエネルギー $E_{DAP}$ は次式で与えられる。

$$E_{DAP} = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \quad (5-1)$$

ここで $E_g$ 、 $E_A$ 、 $E_D$ は各々エネルギーギャップ、アクセプタおよびドナーのイオン化エネルギーを表わす。Rはアクセプタとドナー間の距離を表わす。2 ppm 高抵抗結晶のC1は上記考察で述べたように半分が高抵抗化に寄与するアクセプタとして、残り半分がC1ドナーとして作用していると仮定すれば、Cd飽和アニールした結晶から評価した電子濃度の半数が各々高抵抗結晶中の存在するアクセプタおよびドナーと評価できる。すなわちCd飽和アニールから評価したキャリア濃度の半数をアクセプタ濃度とす

れば、表5-1より  $N_A \sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  となる。したがって2 ppm高抵抗結晶中でのアクセプタ・ドナー間の平均距離  $R_{av}$  は、次式より

$$R_{av} \approx \left( \frac{2\pi N_A}{3} \right)^{-1/3} \quad (5.2)$$

約62 nmと見積られる。さらにClドナーのイオン化エネルギー  $E_D$  は4.4節の結果から約14 meV、CdTeのエネルギーギャップ  $E_g = 1.606 \text{ eV}$ 、2 ppm高抵抗結晶で観測される(DAP)<sub>Cl</sub>発光のゼロフォノン線のピークエネルギーは  $E_{DAP} = 1.476 \text{ eV}$  である。これらの数値を(5.1)式に代入すると(A<sup>0</sup>, X)<sub>Cl</sub>発光ピークに起因するアクセプタのイオン化エネルギーは約118 meVと求まる。次節では前節および本節での結果をもとにClドープCdTeに於ける高抵抗化メカニズムを考察する。

### 5.3.3 Clドープに於ける自己補償効果

本節では、前節までの結果をもとにClドープCdTe結晶における高抵抗化メカニズムすなわち自己補償効果のメカニズムについての議論し、過去に提出された自己補償効果のモデルが初めて実験的に確認されたことを示す。また最近ドイツのグループによって報告されたODMR (Optically Detected Magnetic Resonance)の結果<sup>(154, 155)</sup>と我々の結果との比較<sup>(10)</sup>も行なう。

ここで前節までに得られた結果を自己補償効果を議論するうえで重要となるものだけに限って以下にまとめた。

- (i) Clドープによる高抵抗化は原料の組成がTe過剰組成のときに発現し、Cd過剰組成の原料から出発した結晶はn型低抵抗になる。
- (ii) 高抵抗Clドープ結晶に特徴的な(A<sup>0</sup>, X)<sub>Cl</sub>は中性アクセプタに束縛された励起子からの発光である。
- (iii) 高抵抗Clドープ結晶に特徴的な(DAP)<sub>Cl</sub>発光はこの(A<sup>0</sup>, X)<sub>Cl</sub>発光ピークに起因するアクセプタとClドナーとの再結合によるドナー・アクセプタ対発光による。
- (iv) これら高抵抗Clドープ結晶に特徴的な(A<sup>0</sup>, X)<sub>Cl</sub>および(DAP)<sub>Cl</sub>発光はCd飽和アニールによって完全に消失する。
- (v) 高抵抗Clドープ結晶のドープしたClの一部はドナーとしても作用している。これはD<sup>0</sup>, Xの二電子遷移発光のピークエネルギーから確認された。

ここで(i)の結果は、Cd空孔とClの共存が何らかの形で高抵抗化に寄与していることを暗示する。すなわち2.2.2節の図2.5で示したようにCdTeの化学量論組成近傍の状態図は、miscibility gapの存在のため固相線はCdあるいはTe過剰側に膨らんでおり、TeあるいはCdの空孔が存在すると考えられる。その結果、コングルエント組成よりTe過剰組成の原料から結晶を成長すると結晶はTe固相線で決まる組成で固化し、ドープしたClはCd空孔と会合すると考えられる。さらに(ii), (iii), (v)の結果はこのCd空孔がClとが会合した複合欠陥がアクセプタとして作用し、このアクセプタとClドナーとが互いに補償して高抵抗化になるも以上の考察をもとにClドープCdTeの高抵抗化メカニズムとして以下のようなモデルが考えられる。

Cd空孔、 $V_{Cd}^{2-}$ はダブルアクセプタとして作用すると考えられており、この $V_{Cd}^{2-}$ とTeサイトに置換したClによるイオン化ドナー $Cl_{Te}^+$ とが会合した複合欠陥 $(V_{Cd}^{2-}-Cl_{Te}^+)^-$ がアクセプタとして作用する。上記結果(v)からClドープによってClドナーと同時にこのドナーを補償する $(V_{Cd}^{2-}-Cl_{Te}^+)^-$ アクセプタが同時に生成され、結晶が高抵抗化する。この高抵抗化メカニズムすなわち自己補償効果をもとにした前節のCd飽和アニール変化は図5.10の欠陥反応によって説明できる。ここで  $[V_{Cd}^{2-}-Cl_{Te}^+]$ ,  $[Cl_{Te}^+]$ ,  $[V_{Cd}^{2-}]$  は各々  $(V_{Cd}^{2-}-Cl_{Te}^+)^-$ アクセプタ、 $Cl_{Te}^+$ ドナー、 $V_{Cd}^{2-}$ の濃度を表わす。as-grown結晶では $[V_{Cd}^{2-}-Cl_{Te}^+]$ と $[Cl_{Te}^+]$ との自己補償により高抵抗になる。また高抵抗結晶が電気的にはp型を示すことは、 $[Cl_{Te}^+]$ より $[V_{Cd}^{2-}-Cl_{Te}^+]$ の方が優先的に生成される結果と考えられる。さらにCd飽和アニールによって $V_{Cd}^{2-}$ の消失によって $(V_{Cd}^{2-}-Cl_{Te}^+)^-$ アクセプタも消失し、この複合欠陥から解離したClが本来のTeサイトに置換してドープしたClの殆どがドナーとして作用する。その結果、電気的には結晶はn型低抵抗に変化する。

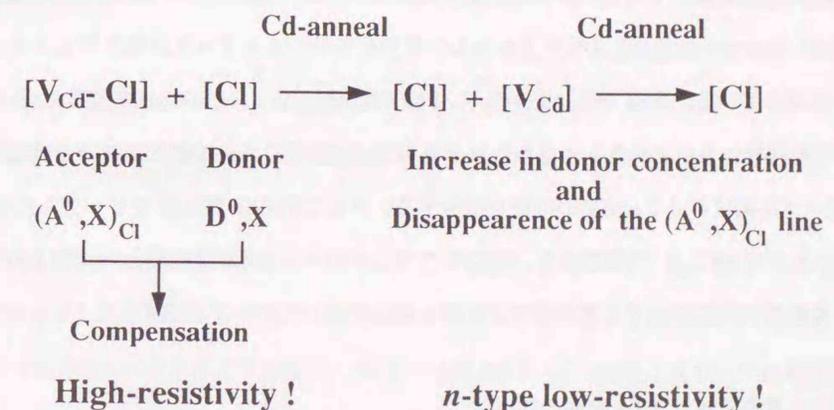


図5.10 高抵抗ClドープCdTeをCd飽和アニールした際の欠陥反応

C1ドープCdTe結晶の高抵抗化モデルは、過去様々な研究者によって報告されているが、それらは何れも明確な実験結果によって実証されたものではなく、その意味で本研究によって初めて明確に実験的にそれらのモデルの正当性が確認された。また自己補償効果に関するアクセプタの存在がPLスペクトルの束縛励起子発光( $A^0, X$ )<sub>C1</sub>とドナー・アクセプタ対発光(DAP)<sub>C1</sub>からも初めて実験的に実証された。さらにこの( $A^0, X$ )<sub>C1</sub>に起因するアクセプタのイオン化エネルギーは120meVと決定された。この値は、Canaliらがtime-of-flight実験から求めたイオン化エネルギー140meV<sup>(156)</sup>とは約20meV小さい値であるが、我々の結果は光学的方法から直接的に決定した値であり、より正確であると考えられる。またここで述べた高抵抗化メカニズムは、高抵抗C1ドープ結晶に導入された新たなアクセプタに原子構造に関してHoffmanらが行ったODMRの結果とも一致する。すなわち彼らは、隣接する3つのTe原子とのhyperfine interactionによって分裂しているアクセプタに関するMCPE (Magnetic Circularly Polarized Emission)ピークの角度依存性からCd空孔とドナーとの複合欠陥であるAセンター<sup>(154)</sup>の存在を確認した。我々の結果は、さらにこのAセンターが(DAP)<sub>C1</sub>と( $A^0, X$ )<sub>C1</sub>に関係することを示すものである。尚、ここで述べたC1ドープ結晶に於ける高抵抗化メカニズムとドイツのHoffmanらによるODMRの実験からの結論したAセンターの存在結果とは、偶然第5回II-VI族化合物半導体 (Tamano, Okayama, Japan, September 8-13, 1991) の国際会議において同時に発表された<sup>(155)</sup>。

#### 5.4 高抵抗III族元素ドープCdTe結晶の評価

III族元素をドープした高抵抗CdTe結晶に関する報告は、C1ドープ高抵抗結晶の場合と同様、放射線検出器の特性向上に関連して多くの研究者によりなされている。このうち特にInドープ高抵抗結晶の評価に関しては、BarnesらがPLスペクトルおよび電気的特性のInドープ量依存性をもとに高抵抗化メカニズムを議論している。本節では、まず5.4.1節ではAl、Ga、InのIII族元素をドープしたCdTe結晶の電気的特性、PLスペクトルさらにはそれらのCd飽和アニール変化において共通に観測されたIII族元素ドープ高抵抗CdTe結晶の特徴を指摘する。次にこれらIII族元素をドープした高抵抗CdTeの高抵抗化メカニズムについて議論する。特にそこではC1ドープ高抵抗結晶との比較も行ない、高抵抗化に寄与する複合欠陥に起因するアクセプタの原子構造の違いについて議論する。

##### 5.4.1 III族元素高抵抗CdTe結晶の類似性

表5-2はIII族元素をドープし、Te過剰組成から育成したas-grown CdTe結晶およびそれぞれC

d飽和アニールした結晶の電気的特性を示す。特にInドープ結晶では電気的特性と次節で述べるPLスペクトルのドープ量依存性を調べるためドープ量の異なる2種類の結晶を育成した。

表5-2 III族元素高抵抗CdTe結晶のCd飽和アニール前後の電気的特性

Sample	Type	Resistivity [ $\Omega$ cm]	Carrier concentration [ $\text{cm}^{-3}$ ]
Al-doped as-grown ( $1.4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ )		$\sim 2 \times 10^9$	
Al-doped Cd-annealed	n	1.1	$6 \times 10^{15}$
Ga-doped as-grown ( $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ )		$\sim 8 \times 10^8$	
Ga-doped Cd-annealed	n	0.8	$8 \times 10^{15}$
In-doped as-grown ( $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ )		$\sim 1 \times 10^9$	
In-doped Cd-annealed	n	2	$5 \times 10^{15}$

表5-2からわかるように低濃度のAl、Ga、Inを各々ドープしたTe過剰融液から成長した結晶は全て高抵抗を示した。III族元素は本来CdTe中ではCdサイトに置換して浅いドナーを形成すると考えられるが、Te過剰組成から育成するとドープ量が低いときはC1ドープ結晶同様、高抵抗ドーパントとして作用する。一方、Cd過剰組成から育成したIII族元素をドープCdTe結晶は、C1ドープ結晶同様n型低抵抗になり、ドープしたIII族元素はCdサイトに置換し、浅いドナーを形成することも確認された。このようにIII族元素は、C1の場合と同様、結晶に育成条件、すなわちTe過剰組成であるかCd過剰組成であるかによって結晶中の存在形態が大きく異なる。そしてTe過剰組成、すなわちCd空孔が存在しているためにIII族元素がCdサイトに置換しやすいと思われる条件下にも拘わらず、ドープしたIII族元素は全てがCdサイトに置換せず、なんらかの複合欠陥を形成して高抵抗化に寄与していることを実験結果は示している。

次にIII族元素ドープした高抵抗結晶のPLスペクトルを図5.11に示す。尚、図5.11では比較ためアンドープ結晶のPLスペクトルも同時に示した。図5.11から分かるようにドーパントが異なるにも拘わらず、これらのPLスペクトルはアンドープ結晶では観測されないIII族元素ドープ高抵抗結晶に特徴的なピークが共通して観測される。すなわち、Cuアクセプタに束縛された励起子からの発光( $A^0, X$ )<sub>Cu</sub>

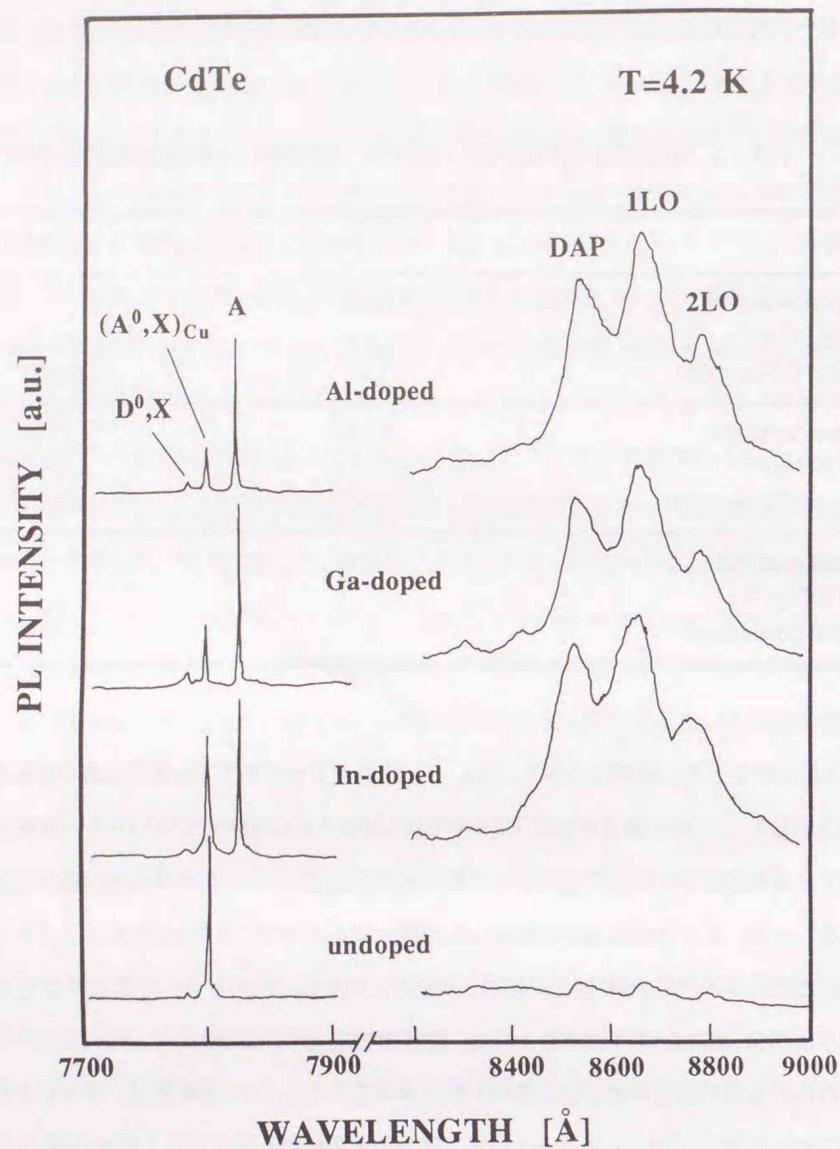


図 5.11 III族元素 (Al, Ga, In) ドープした高抵抗結晶の PL スペクトル

の低エネルギー側に強い発光 "A" が共通にしかも殆ど同じエネルギー位置に観測されており、さらに低エネルギー領域 (8400 ~ 9000 Å) にもほぼ同じエネルギー位置に DAP 発光が観測される。III族元素ドープ高抵抗結晶における PL スペクトルのこの類似性は、これらの結晶の高抵抗化メカニズムの類似性を示すものである。

図 5.12 は、Ga ドープ結晶を例に束縛励起子発光領域のスペクトルをアンドープ結晶と比較したものである。高抵抗結晶に特徴的な強い A ピークのエネルギー位置は 7824.6 Å (1.5841 eV) で、その半値幅は 0.15 meV と  $(A^0, X)_{Cu}$  ピークより狭い。この III 族元素ドープ高抵抗結晶に共通に観測される A ピークの同定に関していくつかのグループからの報告がある。Barnes らは In ドープ結晶において報告しており、そのピーク形状の温度依存性が束縛励起子発光と似た振舞いをすることから In に関係する何らかの準位にトラップされた励起子からの発光と推測した<sup>(157)</sup>。一方、Giles らが同じく In ドープ結晶において報告しており、そのピークの PL 励起スペクトルから励起子発光と競合する他の発光、例えば free-to-band ( $D^0, h$ ) であろう推測している<sup>(158)</sup>。他方、Wrobel らは GaAs 上にエピタキシャル成長した CdTe において同様の PL ピークを観測しており、両ピークとも Ga と欠陥が関係したアクセプタであろうと考察している<sup>(159)</sup>。本研究で得られたデータをもとにした A ピークの同定に関しては 5.4.3 節で明らかにする。

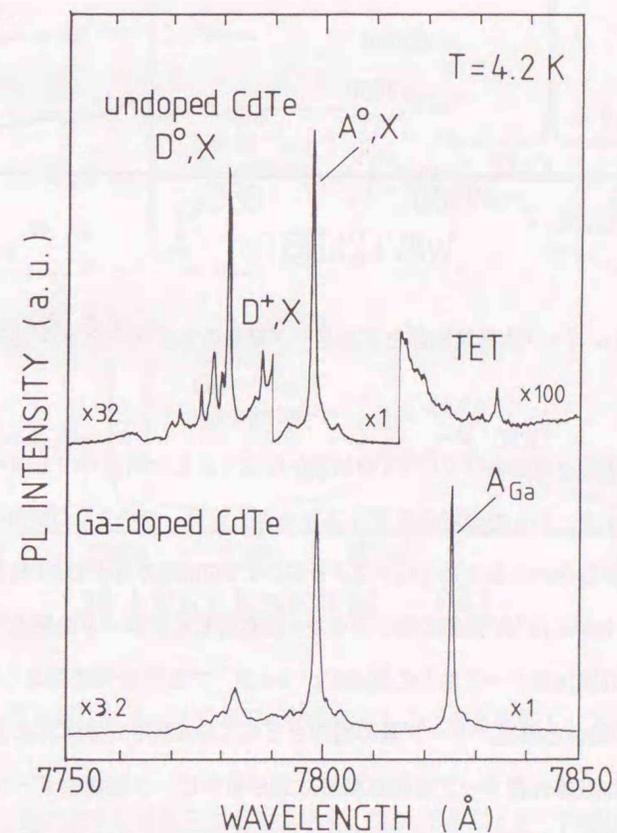


図 5.12 Ga ドープ高抵抗結晶とアンドープ結晶の束縛励起子発光スペクトル

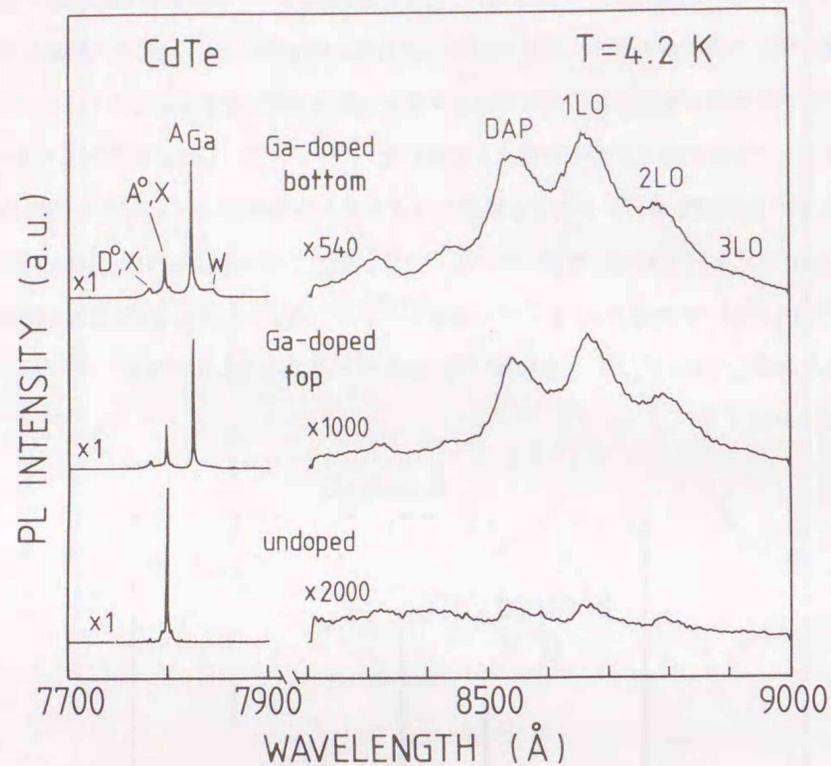


図5.13 Gaドープ高抵抗結晶とアンドープ結晶のPLスペクトル (7700~9000Å)

次に同一結晶内のTOP部およびBOTTOM部から切り出した結晶のPLスペクトルをGaドープ結晶を例に図5.13に示す。Gaの偏析係数が1より小さいため、BOTTOM部の方がGa濃度が高い。その結果、図5.13から分かるようにTOP部よりBOTTOM部の方がDAP発光が強い。さらにBOTTOM部のPLスペクトルには"A"発光の低エネルギー側に新しくブロードな発光"W"が観測されている。このWピーク強度とIII族元素ドープ量との関係は、Inドープ結晶を例に測定した結果を図5.14に示す。Gaドープ結晶の場合と同様、ドープ量の増加とともにDAP発光強度およびWピークの発光強度が強くなっている。このIII族元素ドープ高抵抗結晶におけるWピーク強度のドープ量依存性は、Clドープ結晶で観測されたWピーク強度のドープ量依存性と非常に類似している。次にIII族元素ドープ量に対する比抵抗の変化をInを例に述べる。

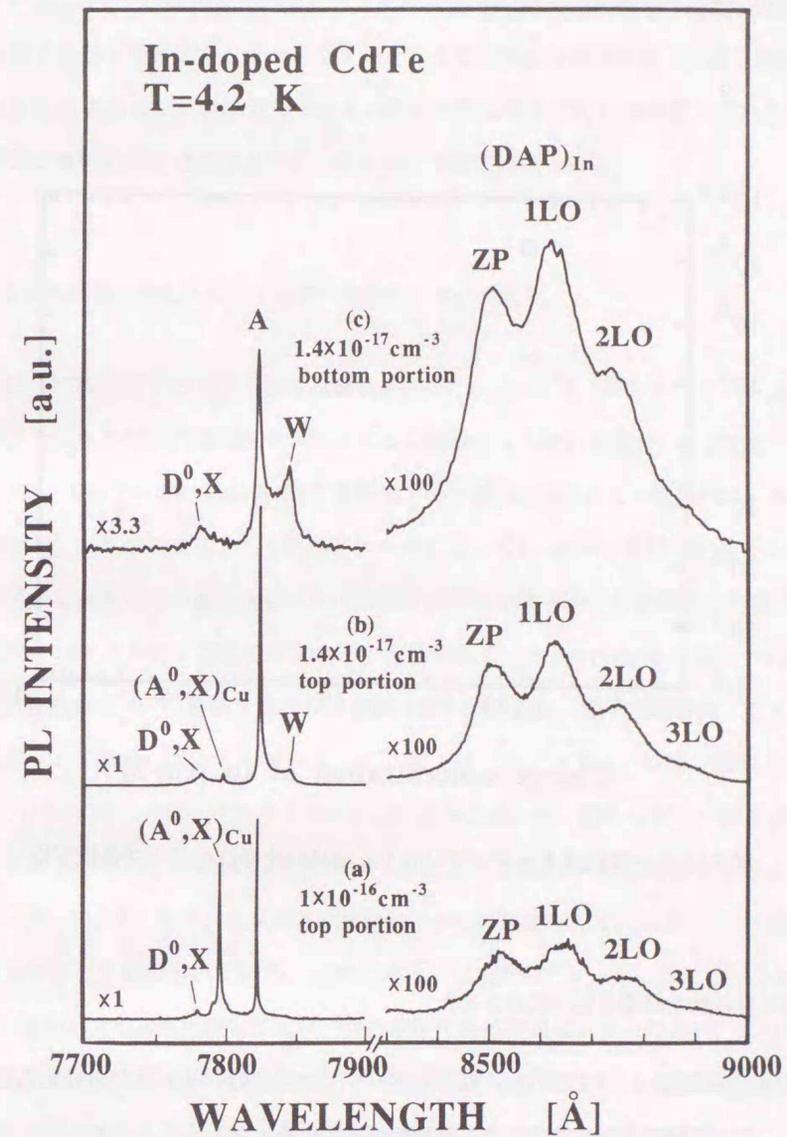


図5.14 高抵抗InドープCdTe結晶のPLスペクトルのドープ量依存性

図5.15はInドープ量に対する比抵抗に変化を示す。図5.1のClドープ結晶の結果とは対照的にドープ量の増加に対して結晶はn型で比抵抗は徐々に小さくなる。Clドープ結晶とは対照的なこの結果は、In濃度が $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上ではInが本来のTeサイトに置換する傾向が強いことを示す。その結果、

ドーパ量の増加とともにTeサイトに置換するInの割合も多くなり、結晶はn型低抵抗になるものと考えられる。この結果は、5.4.3節で述べるIII族元素ドーパ結晶における自己補償効果をClドーパ結晶との比較しながら議論する際のヒントとなる。

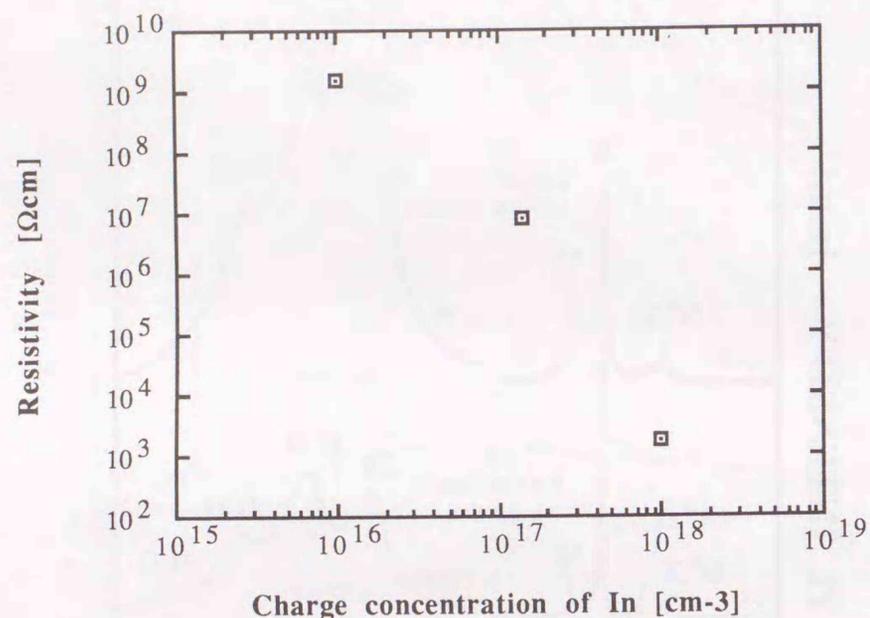


図5.15 高抵抗InドーパCdTe結晶の比抵抗のドーパ量依存性

以上、本節で得られた結果を以下にまとめた。

- (i) III族元素を低濃度 ( $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下) ドーパした結晶は、Te過剰組成から育成すると高抵抗になり、Cd過剰組成から育成するとn型低抵抗になる。
- (ii) Te過剰組成から育成したIII族元素ドーパ結晶の電気的特性は、ドーパ量の増加とともにn型低抵抗に変化する。
- (iii) III族元素ドーパ高抵抗結晶のPLスペクトルには共通した特徴的ピークが観測され、互いに似通ったスペクトルを示す。

PLスペクトルと電気的特性およびそれらのCd飽和アニール変化の振舞いの類似性からIn濃度依存

性の結果は、そのまま他のIII族元素であるAlやGaにも当てはまると考えられる。また励起子に対する束縛エネルギーが大きいのは、Cd空孔に対して第2近接位置にIn原子が置換しているため、複合欠陥を構成しているCd空孔の価電状態がより”2マイナス”に近い状態であると考えられる。その結果、静電的により強く励起子を束縛することができると言える。別の言葉で表現すれば、励起子はClとCd空孔との複合欠陥の場合より大きな双極子をもつ複合欠陥に強く束縛した結果、これらIII族ドーパ高抵抗結晶に特徴的な束縛励起子発光はより低エネルギー領域に観測される。

#### 5.4.2 電気的特性とPLスペクトルのCd飽和アニール変化

本節では、III族元素ドーパ高抵抗結晶のCd飽和アニールによるPLスペクトルおよび電気的特性の変化を調べ、これらの結晶の高抵抗化メカニズムを議論するための基礎データとする。

図5.16は、Gaドーパ結晶を例にIII族元素ドーパ高抵抗結晶のCd飽和アニールによるPLスペクトルの変化を示したものである。Cd飽和アニールによってas-grown高抵抗結晶で最も強く観測されたAピークが完全に消失した。このAピークの消失とは逆に中性ドナーに束縛された励起子からの発光D<sup>0</sup>, Xの強度は強くなり、ドナー濃度の増加を示す波動関数のoverlappingによるピークのブロードニングが見られる。さらにこのD<sup>0</sup>, X発光強度の増加に呼応して明瞭な二電子遷移発光TETも観測されるようになる。このTETのピークエネルギーは、4.3節で述べたアンドーパ結晶で観測された主要な残留ドナー種Al, ClのTETのピークエネルギーとは明らかに異なり、新たなドナー種が混入を意味する。すなわち明らかにドーパしたGaがCd飽和アニールによってCdサイトに置換してGaドナーになった結果である。一方、Cuアクセプタに束縛された励起子からの発光(A<sup>0</sup>, X)<sub>Cu</sub>は約1/3に減少したに過ぎず、まだ強いピークとして観測されている。この結果は、Cd飽和アニールに対して(A<sup>0</sup>, X)<sub>Cu</sub>の原因であるCdサイトに置換したCuと比較してAピークの原因である発光センターの方が、より安定であることを意味する。さらに言えば、この結果はAピークの原因はCd飽和アニールに対して消失するCd空孔とGaを含む複合欠陥であることと予想できる。この点に関しては次節で詳しく考察する。

次にIII族元素ドーパ高抵抗結晶で共通に観測されるDAP発光のアニール変化を上記Aピークのアニール変化で用いた結晶と同じGaドーパ結晶で議論する。図5.17は、このGaドーパ高抵抗結晶で観測されるDAP発光のCd飽和アニールによる変化である。Cd飽和アニールによってDAP発光はClドーパ結晶とは対照的にその強度は殆ど変化せず、僅かに強くなっている。しかしそのピークエネルギーは僅かに高エネルギー側にシフトし、しかもそのピーク形状はアニール前後では明確に異なる。アニール

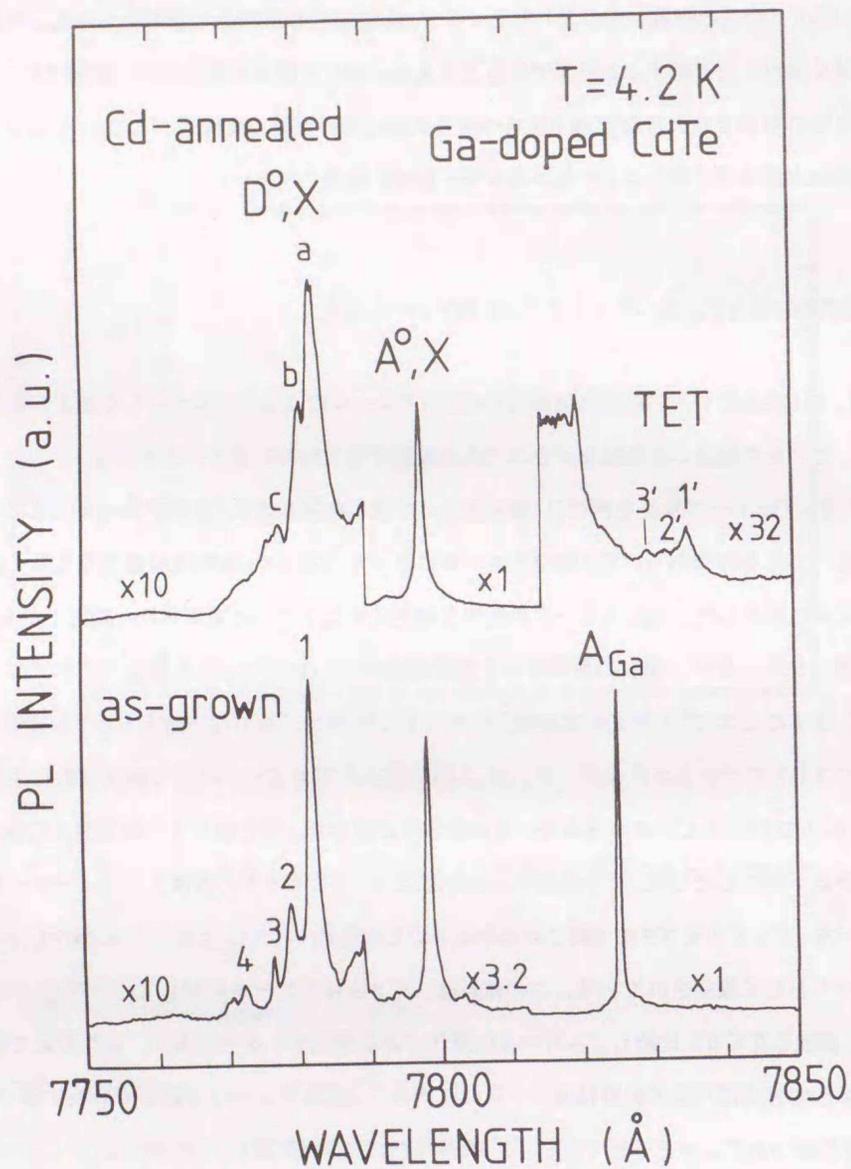


図5.16 Gaドープ高抵抗結晶の束縛励起子発光のCd飽和アニール変化

ル前のDAP発光のピーク形状は比較的対称であるが、アニール後で観測されるDAP発光は低エネルギーに裾を引く非対称なピーク形状をしている。このアニール後のDAP発光のピークエネルギーおよびピーク形状は、4.2.2節で述べたCuドープ結晶で観測されるDAP発光と非常に類似している。さらに上

記のようにCd飽和アニールによってもCuアクセプタによる束縛励起子発光( $A^{\circ}, X$ )<sub>Cu</sub>は完全に消失しないことから、このGaドープ結晶をCd飽和アニールした後に観測されるDAP発光はCuアクセプタとGaドナーとの再結合に起因すると考えられる。したがってアニール前のas-grown高抵抗結晶で観測されるDAP発光は、Gaドーピングによって導入されたアクセプタとGaドナーとのDAP発光と考えられる。この新たなアクセプタの同定に関しては次節で詳しく議論する。

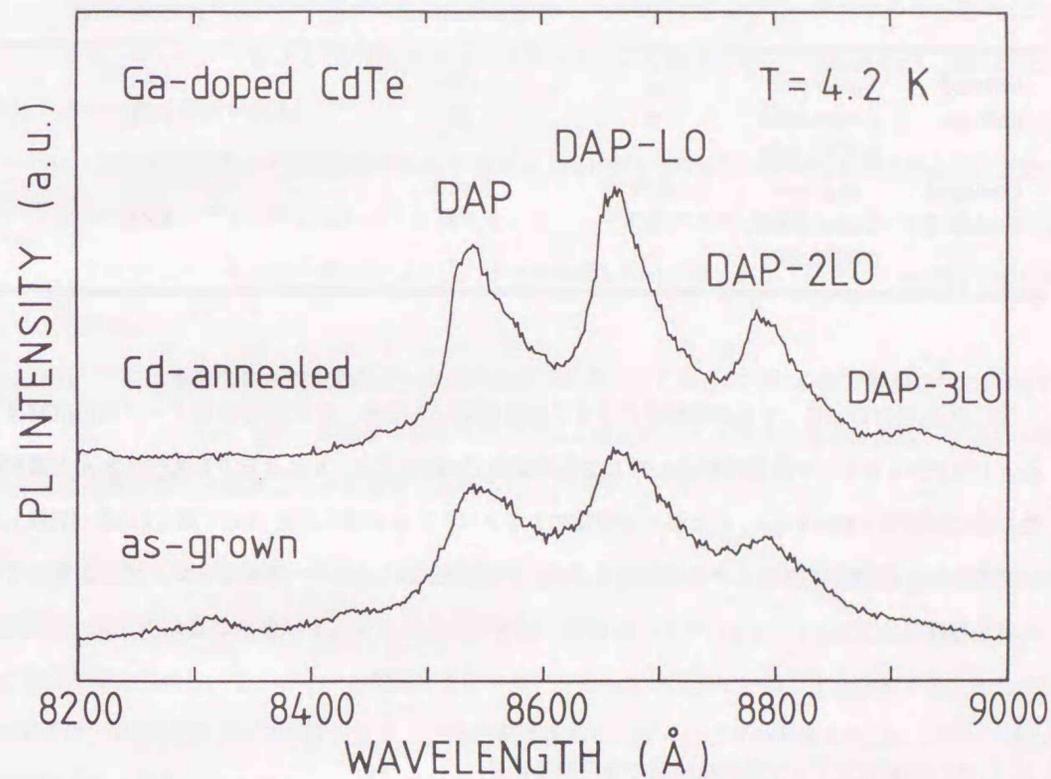


図5.17 Gaドープ高抵抗結晶のDAP発光のCd飽和アニール変化

次にGaドープ高抵抗結晶のCd飽和アニールによる電気的特性変化を表5-3に示す。尚、表5-3には特に比較の意味で4.2.1節で述べたアンドープ結晶のCd飽和アニールによる電気的特性変化も同時に示した。Cd飽和アニールによってアンドープp型結晶およびGaドープ高抵抗結晶はともにn型低抵抗に変化しており、PLスペクトルにおけるD°X発光強度の変化の結果とも矛盾しない。またキャリア濃度はアンドープ結晶と比較してGaドープ結晶をCd飽和アニールした結晶の方が1桁以上高く、明

らかにドーピングしたGaがCd飽和アニールによってドナーとして作用していることを示す。この結果は、上記PLスペクトルにおけるGaドナーによるTETの観測結果とも一致する。

表 5-3 Gaドープ結晶とアンドープ結晶のCd飽和アニールによる電気的特性の変化<sup>(9)</sup>

Sample	Anneal condition	type	Resistivity [ $\Omega$ cm] at room temp.	Carrier concentration [ $\text{cm}^{-3}$ ] at room temp.
undoped	as-grown	p	170	$4 \times 10^{14}$
undoped	Cd-annealed (600°C, 66h)	n	13	$4 \times 10^{14}$
Ga-doped	as-grown	n(?)	$8 \times 10^8$	
Ga-doped	Cd-annealed (600°C, 24h)	n	0.8	$8 \times 10^{15}$

以上の結果はGaドープ高抵抗結晶に対する実験結果であるが、他のIII族元素ドーピング高抵抗結晶であるAlおよびInドーピング高抵抗結晶に対しても同様なCd飽和アニールによるPLスペクトルと電気的特性の変化が観測されている。したがって前節のPLスペクトルの類似性と併せて考えれば、III族元素ドーピング高抵抗結晶の高抵抗化メカニズムはドーパントに依らないユニバーサルなメカニズムが働いていると考えられる。

#### 5.4.3 III族元素ドーピング高抵抗結晶の自己補償効果

本節では、III族元素ドーピング高抵抗結晶に関して前節までに得られた結果をもとにこれらの結晶の高抵抗化メカニズムを議論する。特に5.3章で述べたClドーピング結晶との類似点を強調しながら、III族元素ドーピング高抵抗結晶の高抵抗化メカニズムを考察する。ここでIII族元素ドーピング高抵抗結晶に関して前節まで得られた実験結果をまとめる。

- (i) III族元素を低濃度 ( $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  以下) ドーピングした結晶は、Te過剰組成から育成すると高抵抗になり、Cd過剰組成から育成するとn型低抵抗になる。
- (ii) III族元素ドーピング高抵抗結晶のPLスペクトルには共通した特徴的ピークが観測され、それらは互

いに似通ったスペクトルを示す。

- (iii) III族元素ドーピング高抵抗結晶に特徴的なAピークは非常にシャープでこれらの結晶中で最も強い発光として観測される。
- (iv) これらIII族元素ドーピング高抵抗結晶に特徴的なAピークはCd飽和アニールによって完全に消失するが、 $(A^0, X)_{\text{Cu}}$ は完全に消失しない。
- (v) III族元素ドーピング高抵抗結晶に特徴的なDAP発光はほぼ同じエネルギー位置に観測され、それらの発光強度はドーピング量の増加とともに強くなる。このDAP発光のピークエネルギーとCuアクセプタと浅いドナーによるDAP発光のピークエネルギーとは非常に近い値を持つが、僅かに低エネルギー側に観測される。
- (vi) このIII族元素ドーピング高抵抗結晶に特徴的なDAP発光はGaドープ結晶を例にとるとCd飽和アニールによっても消失しないように見える。但し、そのピークエネルギーはCd飽和アニールによって僅かに高エネルギー側にシフトし、ピーク形状も(vii)で述べるようにアニール前後で変化が見られる。
- (vii) アニール前のDAP発光のピーク形状はほぼ対称であるが、アニール後で観測されるDAP発光のピーク形状はCuドーピング結晶で観測されるDAP発光のピーク形状と非常に似通った低エネルギー側に裾を引く非対称なピーク形状である。

(i)の結果はTe過剰条件、すなわちCd空孔がとIII族元素が共存する条件下ではClドーピング結晶同様結晶は高抵抗になることを示す。さらにこの結果は、本来浅いドナーとなるIII族元素が同時にCd空孔と複合欠陥を形成し、このドナーを補償するアクセプタとして作用していることを暗示する。そして(iii)の結果は、III族元素ドーピング高抵抗結晶に共通に観測されるAピークがこれら複合欠陥によるアクセプタに束縛された励起子からの発光と考えるのが自然である。このAピークが複合欠陥によるアクセプタ束縛励起子発光とする説を支持する実験結果は次の2点である。一つは、AピークがCd飽和アニールで $(A^0, X)_{\text{Cu}}$ より容易に消失する結果(iv)、これはCd飽和アニールによってCd空孔が消失し、その結果としてAピークが消失する。もう1点はAピークが非常にシャープで強いという束縛励起子の特徴を持つ点にある。ここでこのAピークがGilesら言うように約22~23meVのイオン化エネルギーを持つドナーによるfree-to-bound発光とすれば<sup>(158)</sup>、価電子帯のバンド構造を反映して高エネルギー側に裾を引く比較的にブロードなピーク形状になるはずであるが、本実験で得られた高分解能PLスペクトルの測定結果から明らかにそのようなfree-to-bound発光の特徴は観測されなかった。また結果(v), (vi), (vii)は、III族元素ドーピング高抵抗結晶に特徴的なDAP発光がIII族元素に関するアクセプタに起因し、Cuアクセ

ブタとは無関係であることを示す。さらにこのアクセプタは上記Aピークの原因となる複合欠陥によるアクセプタと考えても良いだろう。以上の考察からIII族元素ドーブ高抵抗結晶の高抵抗化は以下のようなメカニズムで起きていると考えられる。

ドーブしたIII族元素は、Cdサイトに置換してドナーGa<sub>Cd</sub><sup>+</sup>として作用すると同時にCd空孔V<sub>Cd</sub><sup>2-</sup>との複合欠陥[V<sub>Cd</sub><sup>2-</sup>-III<sub>Cd</sub><sup>+</sup>]<sup>-</sup>を形成しそれがアクセプタとして作用してドナーGa<sub>Cd</sub><sup>+</sup>を補償する結果、結晶は高抵抗になる。さらにこのIII族元素ドーブによる自己補償効果メカニズムは、上記実験結果(iv), (vi), (vii)を自然に説明する。すなわちGaドーブ結晶のアニール変化を例にとるとCd飽和アニールによってCIドーブ結晶の場合と同様、図5.18に示す欠陥反応が起きていると考えられる。すなわちCd飽和アニールによって複合欠陥[V<sub>Cd</sub><sup>2-</sup>-Ga<sub>Cd</sub><sup>+</sup>]<sup>-</sup>を形成しているCd空孔が消失し、複合欠陥の一方の構成原子であるGaは本来のCdサイトに置換してドナーGa<sub>Cd</sub><sup>+</sup>となる。その結果結晶は低抵抗n型に変化し、実験結果(i)を説明する。

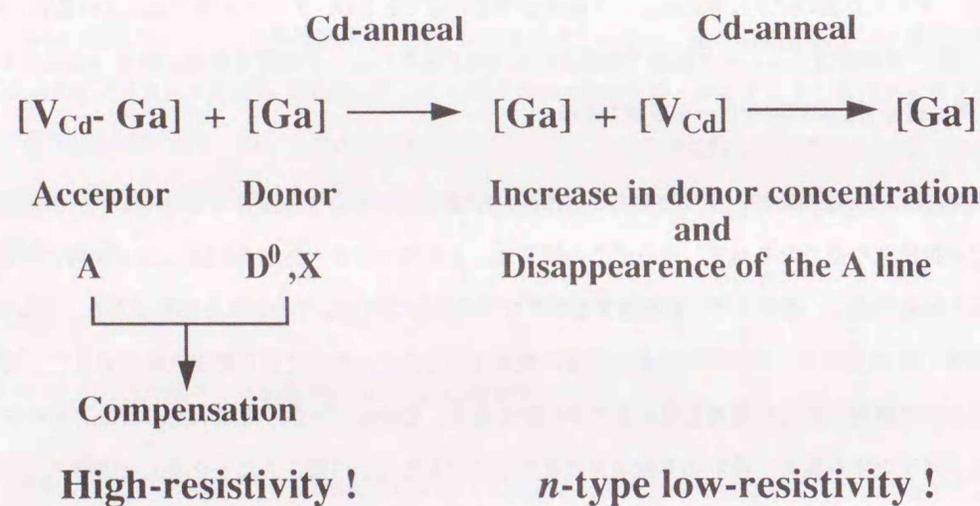


図5.18 複合欠陥(V<sub>Cd</sub><sup>2-</sup>-Ga<sub>Cd</sub><sup>+</sup>)<sup>-</sup>のCd飽和アニールによる欠陥反応

次にGaドーブ高抵抗結晶に特徴的DAP発光のゼロフォノン線から複合欠陥によるアクセプタのイオン化エネルギーは5.3.2節で述べたCIドーブ結晶の場合と同様のように評価することができる。すなわち一般にDAP発光のゼロフォノン線のピークエネルギーE<sub>DAP</sub>は次式で与えられる。

$$E_{DAP} = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \quad (5-3)$$

ここでE<sub>g</sub>、E<sub>A</sub>、E<sub>D</sub>は各々エネルギーギャップ、アクセプタおよびドナーのイオン化エネルギーを表わす。Rはアクセプタとドナー間の距離を表わす。Gaドーブ高抵抗結晶のGaは上記考察で述べたように半分が高抵抗化に寄与するアクセプタとして、残り半分がGaドナーとして作用していると仮定すれば、Cd飽和アニールした結晶から評価した電子濃度の半数が各々高抵抗結晶中の存在するアクセプタおよびドナーと評価できる。すなわちCd飽和アニールから評価したキャリア濃度の半数をアクセプタ濃度とすれば、表5-2よりN<sub>A</sub>~4×10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup>となる。したがってGaドーブ高抵抗結晶中でのアクセプタ・ドナー間の平均距離R<sub>av</sub>は、次式より

$$R_{av} = \left(\frac{2\pi N_A}{3}\right)^{-1/3} \quad (5-4)$$

約49nmと見積られる。さらにGaドナーのイオン化エネルギーE<sub>D</sub>は約14meV<sup>(39, 97)</sup>、CdTeのエネルギーギャップE<sub>g</sub>=1.606eV、Gaドーブ高抵抗結晶で観測されるDAP発光のゼロフォノン線のピークエネルギーは図5.17からE<sub>DAP</sub>=1.451eVである。これらの数値を式(5-3)に代入するとAピークに起因するアクセプタのイオン化エネルギーは約145meVと求まる。この値とCIドーブ高抵抗結晶の場合の118meVと比較すると約27meV深い位置に複合欠陥準位が存在することを示す。またSiffertらがA1が残留するアンドープ高抵抗CdTe結晶に対して行ったTime-of-flight実験から求めた正孔のトラップエネルギー138meV、に比較的近い値である<sup>(24)</sup>。

このようにIII族元素ドーブ高抵抗結晶における自己補償効果は、CIドーブ高抵抗結晶で観測される自己補償効果と非常に類似している。しかしIII族元素ドーブ高抵抗結晶とCIドーブ高抵抗結晶では次のような相違点がある。

- (i) Te過剰組成から育成したIII族元素ドーブ結晶の電気的特性はドーブ量の増加とともにn型低抵抗に変化するが、CIドーブ結晶ではドーブ量の増加とともに結晶はさらに高抵抗になる。
- (ii) 高抵抗結晶に特徴的な束縛起子発光はIII族元素ドーブ結晶では約1.584eVと(A<sup>0</sup>,X)<sub>Cu</sub>よりかなり低エネルギー領域で観測されるが、CIドーブ高抵抗結晶では1.5901eVと(A<sup>0</sup>,X)<sub>Cu</sub>より僅かに高エネルギー側に観測される。
- (iii) (ii)の結果に対応して高抵抗結晶に特徴的なDAP発光はIII族元素ドーブ結晶で観測されるDA

P発光よりClドープ結晶で観測されるDAP発光の方が高エネルギー領域に観測される。この高抵抗結晶に特徴的なDAP発光から高抵抗結晶に存在するアクセプタのイオン化エネルギーを求めるとClドープ結晶で118meV、Gaドープ結晶で145meVである。

上記(i)の結果は、複合欠陥を形成する際のIII族元素とCd空孔との結合エネルギーは、ClがCd空孔と複合欠陥を形成する際の結合エネルギーと比較するとClの場合の方がより大きいためと考えられる。そのためClドープの場合の複合欠陥は、より安定でClドープ量を増やしてもCd空孔と結合し複合欠陥を作る。この結果、ドープ量の増加とともに残留不純物の影響が見えなくなるほど自己補償効果が完全になり、結晶はさらに高抵抗になる。一方、III族元素の場合ドープ量を増加させるとCd空孔と結合して複合欠陥を形成するより、Cdサイトに置換してドナーとなる割合が多くなる。その結果、ドープ量の増加とともにn型低抵抗になると考えられる。またこれら複合欠陥によるアクセプタの原子配置は、ドープアントがII族とVII族であることを反映して図5.19に示すような配置であると考えられる。すなわちClドープ結晶の場合の複合欠陥は、Cd空孔とClが第1近接位置にあり、複合欠陥に対称性は $C_{3v}$ であると考えられる。一方、III族元素ドープ結晶の場合の複合欠陥は、Cd空孔とIII族元素ドナーは互

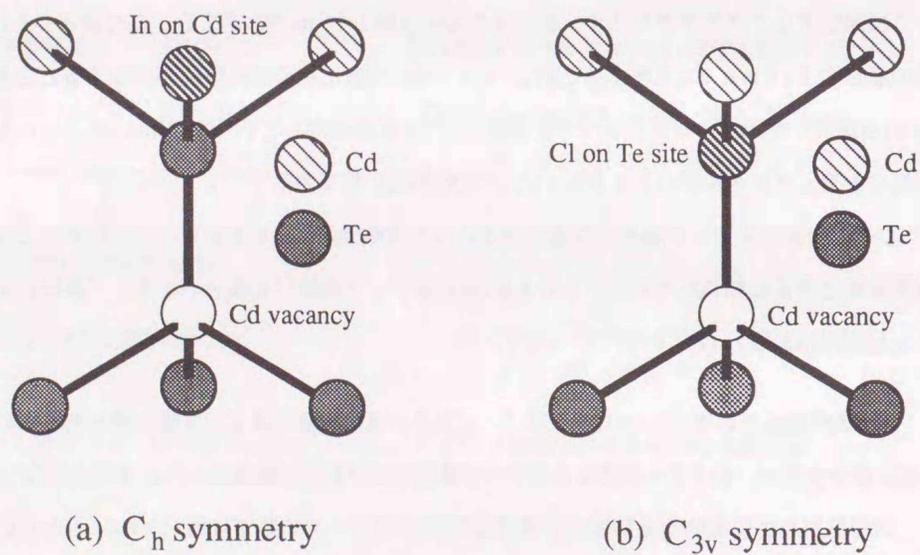


図5.19 ClドープおよびIII族元素ドープCdTe結晶において高抵抗化の原因と考えられるアクセプタ性の複合欠陥の原子配置

いに第2近接位置にあり、この複合欠陥の対称性は鏡面对称性だけ有する $C_{1h}$ となると考えられる。したがってIII族元素で構成された複合欠陥はClで構成された複合欠陥と比較してCd空孔とIII族元素の距離が長いことにより大きな双極子モーメントを持ち、それゆえにより強く励起子を束縛するものと考えられる。実験結果(ii)のIII族元素ドープ結晶とClドープ結晶で観測される束縛励起子発光のピークエネルギー位置の差は、この複合欠陥の構造の差によって説明される。またこの複合欠陥の構造が実験結果(iii)のアクセプタイオン化エネルギーの差に現われるものと考えられる。

III族元素ドープ高抵抗結晶で観測される特徴的束縛励起子発光、"A"発光のゼーマン効果の結果は、この発光中心の構造が $T_d$ より低い対称性を持つことを示し、上記複合欠陥モデルを支持する。図5.20はInドープ高抵抗結晶で観測される"A"発光ピークのゼーマン分裂を示す。測定はFaraday配置で磁場は結晶の $\langle 111 \rangle$ 方向と平行に測定された。4.2.4節で報告したCdサイトに置換したCuアクセプ

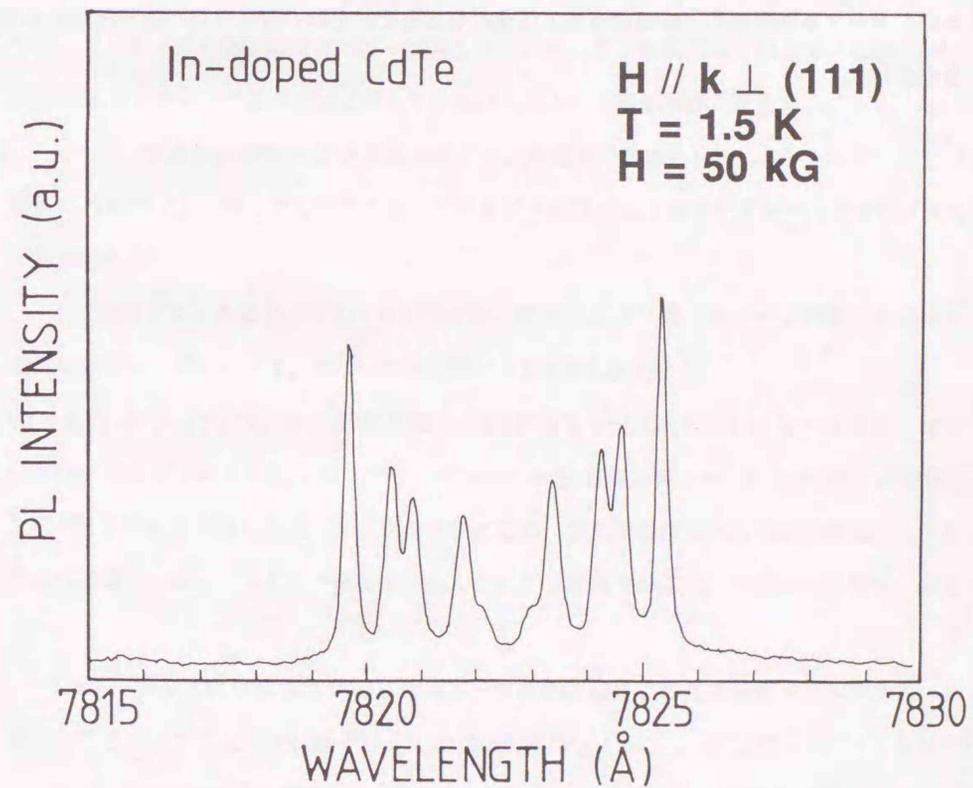


図5.20 高抵抗InドープCdTe結晶で観測される"A"発光ピークのZeeman分裂

タの場合、すなわち $T_d$ 対称性をもつ中性アクセプタ束縛励起子発光はゼーマン効果により4本に分裂したが、Inドープ高抵抗結晶で観測される"A"発光の場合、図5.20で示すように10本に分裂しており、明らかに $T_d$ より低い対称性にreductionしていることがわかる。すなわち"A"発光センターの対称性は $T_d$ の部分群である $C_{3v}$ あるいは $C_{1h}$ にreductionしていると考えられる。"A"発光センターが何れの対称性にreductionしているかどうかの判断は、さらに偏光分光を行ない必要があり現段階では断定的には言えないが、上で議論と併せて考えれば $C_{1h}$ である可能性と考えるのが自然である。尚、このようなAセンターの存在、すなわちカチオン空孔とドナー不純物との複合欠陥の存在は、BittebierreとCoxによってZnTeに於いても実験的に確かめられている<sup>(160)</sup>。彼らはODMRの実験からCIドープZnTe結晶で観測されるAセンターは $C_{3v}$ の対称性を持ち、AlドープZnTe結晶で観測されたAセンターは $C_{1h}$ の対称性を持つと結論しており、我々の結果とも一致する。

以上、III族元素ドープ高抵抗結晶の高抵抗化メカニズムは、Cd空孔 $V_{Cd}^{2-}$ とIII族元素ドナー $D_{Cd}^+$ との複合欠陥 $[V_{Cd}^{2-}-D_{Cd}^+]$ がアクセプタがドープしたドナーを補償した結果であることが明らかになった。またCIドープ高抵抗結晶との類似点および異なる点もそれぞれの複合欠陥の原子構造から説明できることを示した。

## 5.5 まとめ

本章では、CIドープおよびIII族元素ドープ高抵抗結晶の高抵抗化メカニズムをドープ量に対する電気的特性とPLスペクトルの変化、さらにこれら高抵抗結晶のCd飽和アニールによる電気的特性とPLスペクトルの変化から考察した。以下本章で得られた結果をまとめる。

- (1) CIドープ結晶を育成する際、融液組成をCdリッチにするドープしたCIはTeサイトに置換し、結晶はn型低抵抗になる。一方、融液組成をTeリッチ組成にするとドープしたCIはCd空孔との複合欠陥を形成し、結晶は高抵抗になる。
- (2) III族元素ドープ結晶をCIと同様な振舞いを示し、融液組成をCdリッチにするとIII族元素はCdサイトに置換し結晶はn型低抵抗になる。一方、融液組成をTeリッチ組成にするとドープしたIII族元素はCd空孔と複合欠陥を形成し、結晶は高抵抗になる。
- (3) CIドープとIII族元素ドープ高抵抗結晶のドーピング量に対する比抵抗の振舞いは互いに異なる。CIドープ高抵抗結晶ではドーピング量の増加に対して比抵抗は高くなるが、III族元素ドープ高抵抗結晶ではドーピング量の増加に対して比抵抗は徐々にn型低抵抗に変化する。
- (4) CIドープ高抵抗結晶およびIII族元素ドープ高抵抗結晶のPLスペクトルにはこれら高抵抗結晶に特徴的な上記複合欠陥による強いアクセプタ束縛励起子発光とドナー・アクセプタ対発光が観測される。
- (5) Cd飽和アニールによってCIドープ高抵抗結晶およびIII族元素ドープ高抵抗結晶はn型低抵抗に変化し、同時に(4)で述べた特徴的なPL発光も消失する。
- (6) (1)から(5)までの実験結果およびIII族元素ドープ高抵抗結晶で観測される強くシャープなアクセプタ束縛励起子発光のゼーマン分裂からIII族元素ドープ高抵抗結晶ではIII族元素とCd空孔が複合欠陥を形成してアクセプタになる。またその複合欠陥の対称性は $C_{1h}$ であると考えられる。一方、CIドープ高抵抗結晶に存在する複合欠陥は $C_{3v}$ の対称性を持つと考えられる。
- (7) CIドープ高抵抗結晶およびIII族元素ドープ高抵抗結晶での高抵抗化メカニズムは、Cd空孔 $V_{Cd}^{2-}$ とドープしたドナー原子 $D_{Cd}^+$ との複合欠陥 $[V_{Cd}^{2-}-D_{Cd}^+]$ がアクセプタとして作用し、それらがCdサイトに置換したCIあるいはIII族元素ドナー $D_{Cd}^+$ を補償した結果である。

## 6章 結論と今後の展望

本論文では、ブリッジマン法あるいは温度勾配凝固法で育成したバルクCdTe中に存在する様々な欠陥や不純物の電子状態および原子構造を明らかにした。本研究の過程で得られた結果の殆どは、結晶成長法に依存しないCdTe結晶固有の性質である。本研究の最も重要な意義は、まず基準となる高純度CdTe結晶中の不純物の振舞いを詳細に調べ、そのうえで種々の不純物を微量ドーピングした結晶中の高分解能フォトルミネッセンス測定と電気的特性およびそれらのアニール変化からドーピングした不純物元素の振舞いを明確にしたことにある。特に不純物をドーピングする際、ドーピング量を $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下に抑さえ、高濃度ドーピングによるPLスペクトルのブロードニングやその他の欠陥反応によって生じる副次的なPLピークなど、純粋な意味での不純物状態を同定するうえでの阻害要因を除いた。その結果、不純物導入によって生じた新たなPLピークの分離とそれらのアニール変化などの実験が明確に分離された形で行なうことができた。このように注意深いドーピング実験で得られた本研究の結果は、現在の半導体結晶成長法の主流であるMBEやMOCVD法などで得られた薄膜結晶に対する結晶評価の基準ともなりうるものとする。以下、本論文2章から5章までに得られた主要な結果について述べ、併せて今後の展望についても触れる。

2章では、最初に本論文で用いた結晶の結晶成長法について述べ、次に代表的なCdTe結晶の結晶学的評価について報告した。ここでは特に、ブリッジマン法あるいは温度勾配凝固法で育成したas-grown結晶の表面にできる”穴”は、アンブル内のガスを分析した結果、成長中に原料表面に存在する酸化物からの酸素とアンブル内壁にコーティングした炭素との反応で発生した一酸化炭素が原因であることが明らかになった。さらにこの一酸化炭素の発生を抑制するには、酸化物生成自由エネルギーの観点から、SiとAlのドーピングが有効であることも確認できた。次に、CdTeで屢々観測される $1.47 \text{ eV}$ のPL発光が結晶欠陥と強い相関があることを明らかにした。この $1.47 \text{ eV}$ のPL発光の出現には一軸応力の実験結果から、転位近傍に誘起された歪み場の存在が重要であることが明らかになった。この結果は、 $1.47 \text{ eV}$ のPL発光強度がヘテロエピタキシャル成長したCdTeのヘテロ界面に存在する残留応力の評価に応用できる可能性を示すものである。この意味から、定量的な一軸応力に対する $1.47 \text{ eV}$ のPL発光強度の依存性を調べるのが今後の課題である。

3章では、高純度p型CdTe結晶のas-grownインゴットの電気的特性とPLスペクトルの固化率依存性ならびに成長方向に垂直に切ったウェハー内の変化を詳細に調べた。その結果、キャリア濃度は固

化率の増加とともに約1桁増加すること、ウェハー内ではウェハーエッジまでキャリア濃度はほぼ一定であるが、エッジ近傍ではキャリア濃度の減少が観測された。これらの結果は、結晶成長中の主要な残留不純物の偏析と組成のずれ、さらに成長中の固液界面形状が凹であると考えれば説明するできた。また上記キャリア濃度の変化に対応して、中性ドナー束縛励起子発光 $D^0, X$ と中性アクセプタ束縛励起子発光 $A^0, X$ との強度比 $D^0, X / A^0, X$ も比抵抗と同じ固化率依存性およびウェハー内分布を持つことが示された。この束縛励起子発光強度比 $D^0, X / A^0, X$ と電気的特性との相関は、浅いアクセプタ濃度変化から説明でき、深い準位の存在は重要な役割をしていないことが明らかになった。さらに自由励起子の1LOフォノンレプリカのピーク形状の固化率依存性から結晶先端から後半部に向かって正孔移動度が徐々に減少していること、これが不純物濃度の増加による自由励起子の寿命の低下に対応することも明らかになった。また上記正孔濃度の変化に対応した自由キャリアによる赤外吸収も観測された。この赤外吸収の結果から、もし77Kで動作する背面入射型HgCdTe赤外検出器の基板としてp型CdTeを利用する場合は、約 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下のキャリア濃度の結晶を用いる必要があることが明らかになった。

4章は、その内容から大きく二つに分類される。前半部ではアンドープp型CdTe結晶のPLスペクトルに共通に観測される $1.5896 \text{ eV}$ の中性アクセプタ束縛励起子発光 $A^0, X$ の起源をCuをドーピングした結晶と比較することにより詳細に調べた。ここではまず、アンドープp型結晶およびCuドーピング結晶で観測される $A^0, X$ ピーク強度と電気的特性のCd飽和アニール変化について報告した。次にAdmittance Spectroscopyにより、アンドープp型結晶およびCuドーピング結晶に含まれる主要なアクセプタ種のイオン化エネルギーを求めた。このAdmittance Spectroscopyの結果から、両結晶に含まれる主要なアクセプタが、ほぼ同じイオン化エネルギー（アンドープ結晶： $144 \text{ meV}$ 、Cuドーピング結晶： $146 \text{ meV}$ ）を持つことが確認された。さらにアンドープp型結晶およびCuドーピング結晶で観測される $A^0, X$ 発光中心の対称性をゼーマン効果の実験から調べた。その結果、両結晶の $A^0, X$ はホスト結晶と同じ対称性である $T_2$ 対称性を持つことがわかった。以上の結果から、アンドープp型結晶で観測される $A^0, X$ 発光は、Cdサイトに置換したCuによる中性アクセプタに束縛された励起子からの発光であることが明らかになった。

次に4章後半では、アンドープCdTe結晶の残留不純物の同定結果について述べた。まずアクセプタ不純物の同定を中性アクセプタ束縛励起子発光のピークエネルギーから行なった。その結果、主要な残留アクセプタ種はCuであること、その他にNa、Li、Agの存在も確認された。但し、NaとLiによるアクセプタ束縛励起子発光のピークエネルギーは互いに非常に接近しているために本研究ではどちらか断定できなかった。またこれら残留不純物はCuとAgが原料から、NaあるいはLiは結晶育成中に石英アンブルから混入したものと考えられ、原料のさらなる高純度度の必要性が示された。続いてアンドープCdTe結晶中の浅いドナー種の同定結果について報告した。ここでは特に $D^0, X$ 発光より大きな

ケミカルシフトが期待される、二電子遷移発光 (two-electron transitions) のピークエネルギーをアンドープ結晶と代表的なドナー種をドープした結晶とで比較することによってドナー種の同定を行なった。その結果アンドープ結晶の残留ドナー種は、A1とC1であることが確認された。またドープ結晶との比較からアンドープ結晶で観測される2本のイオン化ドナーに束縛された励起子発光 $D^+, X$ と1本のドナーに束縛された電子と価電子帯中の正孔との再結合による $D^0, h$ 発光の各々に関するドナー種の同定にも初めて成功した。その結果、2本の $D^+, X$ 発光ピークはそれぞれA1とC1ドナーに起因し、1本の $D^0, h$ 発光ピークはA1ドナーに起因することが明らかになった。本章最後に、A1とC1ドナーのイオン化エネルギーを3種類の方法で求めた結果について報告した。

5章では、CdTe結晶中では本来浅いドナーとして作用するはずのC1、A1、Ga、Inが、Te過剰組成で育成した結晶では、完全にドナーとして作用せずに結晶を高抵抗にする現象、いわゆる自己補償効果について議論した。5.3節では、放射線検出器用高抵抗結晶として過去多くの研究がなされている、C1ドープ高抵抗CdTe結晶の高抵抗メカニズムを考察した。まずC1ドープ量に対する比抵抗とPLスペクトルの依存性を調べ、高抵抗結晶に特徴的なPLピークの存在を確認した。次にこれら高抵抗結晶の電気的特性およびPLスペクトルのCd飽和アニールによる変化を調べた。その結果、Cd飽和アニールによって高抵抗結晶はn型低抵抗に変化し、それに伴って高抵抗結晶に特徴的なPLピークも消失した。これらの実験結果から、Te過剰組成で育成したCdTe結晶中ではドープしたC1は、一部Cd空孔と会合して複合欠陥を形成し、それがアクセプタとして作用してC1ドナーを補償する結果、結晶が高抵抗になるものと結論された。

次に5.4節では、III族元素ドープ高抵抗結晶の高抵抗化メカニズムを考察した。まず最初にTe過剰組成にA1、Ga、InのIII族元素を低濃度 ( $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) ドープした時に結晶が高抵抗になること、これら3種類のIII族元素ドープ高抵抗結晶のPLスペクトルが互いに非常に類似してことが実験的に示された。特にこれら高抵抗結晶には、特徴的な強い束縛励起子発光ピークがほぼ同じエネルギー位置に観測されることを示した。次に、III族元素ドープ高抵抗結晶をCd飽和アニールした結果、結晶はn型低抵抗に変化し、それに伴ってIII族元素ドープ高抵抗結晶に特徴的なPLピークも消失した。以上の結果から、III族元素ドープ高抵抗結晶の高抵抗化メカニズムには共通性があることが示され、C1ドープ結晶の場合と類似したモデルで説明できることが明らかになった。すなわち、ダブルアクセプタとして作用すると考えられているCd空孔 ( $V_{\text{Cd}}^{2-}$ ) とCdサイトに置換したIII族元素ドナー ( $D_{\text{Cd}}^+$ ) とが一部会合して複合欠陥 [ $V_{\text{Cd}}^{2-} - D_{\text{Cd}}^+$ ] を形成してアクセプタとなる。この複合欠陥によるアクセプタとCd空孔と会合していないIII族元素ドナーとが補償し、結晶が高抵抗になるものと考えられる。さらにIII族元素ドープ高抵抗結晶で観測される強い束縛励起子発光のゼーマン効果の実験から、この発光中心の対称

性は $T_d$ の部分群である $C_{3v}$ あるいは $C_{1h}$ にreductionしていること、したがってこの強い束縛励起子発光の起源は、上記複合欠陥アクセプタに起因することも示された。以上、本章の結果によって初めてCdTeでの自己補償効果のメカニズムが系統的な実験結果から明らかにされた。本章に関する残された課題は、III族元素ドープ高抵抗結晶の高抵抗化メカニズムに関与している複合欠陥の対称性が $C_{3v}$ であるのか $C_{1h}$ であるのかを、ゼーマン分裂の偏光特性から判定すること、あるいはさらに直接的な方法であるODMR法で調べることにある。

本研究によってCdTeの電気的特性の制御をドーピングで行なう際には、結晶成長中の組成のコントロールが非常に重要であることが改めて実験的に確認された。例えば5章で示したように、原料組成の'ずれ'がCd過剰であるかTe過剰であるかによって、同じドーパントがドナーにも作用したり自己補償効果として作用したりするのを見た。ここ数年、CdTeを含めたII-VI族化合物半導体の薄膜成長の研究が活発に行なわれているが、MBE等の気相成長法によるCdTe薄膜成長に於いても電気的制御を目的としたドーピングを行なう際にもバルク結晶成長同様、CdあるいはTeの蒸気圧の制御がドーパントの結晶中への取り込まれ方に重大な影響を及ぼすことは容易に予想できる。さらに本研究で得られた結果は、CdTeよりさらに電気的特性の制御が困難なZnSe等の他のII-VI族化合物半導体の薄膜成長を行なう際の参考にもなると考えられる。今後は本論文で得られた結果をもとに、CdTeを用いたデバイスの実現に向けて結晶学的にはもとより、電気的特性についても制御可能なCdTe薄膜結晶の作製方法を確立する必要がある。特に低抵抗p型CdTe薄膜の作製はCdTe太陽電池の高効率化にとって最も重要な課題であるが、本論文の結果をもとにさらなる研究課題として低抵抗p型CdTe薄膜の作製に取り組んでいきたい。

参考文献

- (1) II-VI 族化合物半導体結晶データブック ; 日本電子工業振興協会 (1983).
- (2) J. C. Phillips, "Bonds and bands in semiconductors", Academic Press, 1973.
- (3) J. Chelikowski and M. L. Cohen, Phys. Rev. B8, 556 (1976).
- (4) G. Mandel, Phys. Rev. 134, A1037 (1964).
- (5) G. Mandel, F. F. Morehead and P. R. Wanger, Phys. Rev. 136, A826 (1964).
- (6) F. A. Kroger, J. Chem. Phys. Solids 26, 1707 (1965).
- (7) F. F. Morehead and G. Mandel, Phys. Rev. 137, A924 (1965).
- (8) J. L. Pautrat, J. M. Francou, N. Magnea, E. Molva and K. Saminadayar, J. Cryst. Growth 72, 194 (1985).
- (9) S. Seto, A. Tanaka, K. Suzuki and M. Kawashima, J. Cryst. Growth 101, 430 (1990).
- (10) S. Seto, A. Tanaka, Y. Masa and M. Kawashima, J. Cryst. Growth 117, 271 (1992).
- (11) J. M. Francou, K. Saminadayar and J. L. Pautrat, 13th Intern. Conf. on Defects in Semiconductors, edited by L. C. Kimerling and J. M. Parsey, Metall. Soc. AOME, Warrendale, PA, 1213 (1985).
- (12) E. Molva, J. L. Pautrat, K. Saminadayar, G. Milchberg and N. Magnea, Phys. Rev. B30, 3344 (1984).
- (13) K. Zanio, "Semiconductors and Semimetals Vol. 13", Academic Press, New York (1978).
- (14) M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt and H. Cheng, Appl. Phys. Lett. 59, 1272 (1991).
- (15) J. M. DePuydt, M. A. Haase, J. Qiu and H. Cheng, J. Cryst. Growth 117, 1078 (1992).
- (16) W. Xie, D. C. Grillo, M. Kobayashi, R. L. Gunshor, G. C. Hua, N. Otsuka, H. Jeon, J. Ding and A. V. Nurmikko, J. Cryst. Growth 117, 1079 (1992).
- (17) A. L. Fahrenbuch, Solar Cells 21, 399 (1987).
- (18) T. C. Anthony, A. L. Fahrenbuch and R. H. Bube, J. Electron Mater. 11, 89 (1982).
- (19) E. Janik and R. Triboulet, J. Phys. D 16, 2333 (1983).
- (20) C.-T. Lee and R. H. Bube, J. Appl. Phys. 54, 7041 (1983).
- (21) C.-T. Lee and R. H. Bube, J. Appl. Phys. 58, 880 (1985).
- (22) H. Jager and E. Seipp, J. Electron Mater. 10, 605 (1981).
- (23) R. O. Bell, F. V. Wald, C. Canali, F. Nava and G. Ottaviani, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-21, 331 (1974).
- (24) P. Siffert, A. Cornet, R. Stuck, R. Triboulet and Y. Marfaing, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-22, 211 (1975).
- (25) R. Triboulet, Y. Mafaing, A. Cornet and P. Siffert, J. Appl. Phys. 45, 2759 (1975).
- (26) K. Suzuki and A. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 31, 2479 (1992).
- (27) T. Makazawa, K. Takamizawa and K. Ito, Appl. Phys. Lett. 50, 279 (1987).
- (28) T. Chu, S. S. Chu, S. T. Ang and M. K. Mantravadi, Solar Cells 21, 73 (1987).
- (29) N. Nakayama, H. Matsumoto, Y. Komatsu, A. Nakano and S. Ikegami, Jpn. J. Appl. Phys. 19, 703 (1980).
- (30) H. Matsumoto, K. Kuribayashi, H. Uda, Y. Komatsu, A. Nakano and S. Ikegami, Solar cells 11, 367 (1984).
- (31) T. Authony, C. Fortmann, W. Huber, R. H. Bube and A. Fahrenbuch, Pro. 17th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., IEEE, New York, 827 (1984).
- (32) A. Sharps, A. L. Fahrenbruch, A. Lopez-Otero and R. H. Bube, J. Appl. Phys. 68, 6406 (1990).
- (33) 田中明和、正義彦、瀬戸悟、斉藤由樹子、山内誠二、川崎敏夫、信学技報 SSD-160, 45 (1986).
- (34) A. Tanaka Y. Masa, S. Seto and T. Kawasaki, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 90, 111 (1987).
- (35) 田中明和、正義彦、瀬戸悟、電子材料研究会資料 EFM-88-18(電気学会), 63 (1988).
- (36) A. Tanaka, Y. Masa, S. Seto and T. Kawasaki, J. Cryst. Growth 94, 166 (1989).
- (37) K. Suzuki, S. Seto, A. Tanaka and M. Kawashima, J. Cryst. Growth 101, 859 (1990).
- (38) S. Seto, A. Tanaka and M. Kawashima, J. Appl. Phys. 64, 3658 (1988).
- (39) S. Seto and A. Tanaka, Materials Science Forum, 117&118, 471 (1993).

- (40) S. Seto, A. Tanaka, Y. Masa, S. Dairaku and M. Kawashima, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1534 (1988).
- (41) F. Takeda, K. Matsuura and S. Seto, *phys. stat. sol. (a)* **121**, 595 (1990).
- (42) R. K. Route, M. Wolf and R. S. Feigelson, *J. Cryst. Growth* **70**, 379 (1984).
- (43) S. Sen, W. H. Konkel, S. J. Tighe, L. G. Bland, S. R. Sharma and R. A. Taylor, *J. Cryst. Growth* **86**, 111 (1988).
- (44) A. A. Khan, W. P. Alred, B. Dean, S. Hooper, J. E. Hawkey and C. J. Johnson, *J. Electron Mater.* **15**, 181 (1986).
- (45) K. Y. Lay, D. Nichols, S. McDevitt, B. E. dean and C. J. Johnson, *J. Cryst. Growth* **86**, 118 (1989).
- (46) R. O. Bell, N. Hemmat and F. Wald, *phys. stat. sol. (a)* **1**, 375 (1970).
- (47) R. Triboulet, Y. Mafaing, A. Cornet and P. Siffert, *J. Appl. Phys.* **45**, 375 (1970).
- (48) T. Taguchi, J. Shirafuji and Y. Inuishi, *Rev. Phys. Appl.* **12**, 117 (1977).
- (49) F. V. Wald and R. O. Bell, *J. Cryst. Growth* **30**, 29 (1975).
- (50) J. B. Mullin and B. W. Straughan, *Rev. Phys. Appl.* **12**, 105 (1977).
- (51) N. Klausutis, J. A. Adamski, C. V. Collins, M. Hunt, H. Lipson and J. R. Weiner, *J. Electron Mater.* **4**, 625 (1975).
- (52) R. T. Lynch, *J. Appl. Phys.* **33**, 1009 (1962).
- (53) W. Akutagawa and K. Zanio, *J. Cryst. Growth* **11**, 191 (1971).
- (54) C. Geibel, H. Maier and R. Schmitt, *J. Cryst. Growth* **86**, 386 (1988).
- (55) C. Paorici, G. Attolini, C. Pelosi and G. Zuccalli, *J. Cryst. Growth* **21**, 227 (1974).
- (56) C. Paorici, G. Attolini, C. Pelosi and G. Zuccalli, *J. Cryst. Growth* **18**, 289 (1973).
- (57) K. Zanio, *J. Electron Mater.* **3**, 327 (1974).
- (58) P. Hoshl, P. Polivka, V. Prosser, M. Vanecek and M. Skrivankova, *Rev. Phys. Appl.* **12**, 229 (1977).
- (59) M. Azoulay, A. Raizman, G. Gafni and M. Roth, *J. Cryst. Growth* **101**, 256 (1990).
- (60) N. R. Kyle, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1791 (1971).

- (61) P. Chevart, U. El-Hanani, D. Schneider and R. Triboulet, *J. Cryst. Growth* **101**, 270 (1990).
- (62) E. L. Hall and J. B. Vander Sande, *Phil. Mag.* **A37**, 137 (1978).
- (63) D. Imhoff, F. Gelsdorf, B. Pellissier and J. Castaing, *phys. stat. sol. (a)* **90**, 537 (1985).
- (64) 小谷敏弘、中西文毅、龍見雅美、多田紘二、電子材料研究会資料 EFM-87-12 (電気学会), 31 (1987).
- (65) K. Nakagawa, K. Maeda and S. Takeuchi, *Appl. Phys. Lett.* **34**, 574 (1979).
- (66) Y.-C. Lu, C. M. Stahle, J. Morimoto, R.H. Bube and R. S. Feigelson, *J. Appl. Phys.* **61**, 924 (1987).
- (67) A.C. Chami, E. Ligeon, R. Danielou and J. Fontenille, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1502 (1988).
- (68) 水間基一郎、三上修、小野員正、神谷行雄、電々公社研究実用化報告第10巻第5号, 895 (1961).
- (69) D. F. Weirauch, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 250 (1985).
- (70) H. B. Bebb and E. W. Williams, Chapter 4 in "Semiconductors and Semimetals Vol. 8", Academic Press, New York (1973).
- (71) E. W. Williams and H. B. Bebb, Chapter 5 in "Semiconductors and Semimetals Vol. 8", Academic Press, New York (1973).
- (72) D. C. Reynolds and T. C. Collins, "Excitons", Academic Press, London (1981).
- (73) B. C. Cavenett, in "Luminescence Spectroscopy", Academic Press, London (1978).
- (74) E. I. Rashba and G. E. Gurgenishvili, *Sov. Phys.-Solid State* **4**, 759 (1962).
- (75) E. Molva, J. P. Chamonal and J. L. Pautrat, *phys. stat. sol. (b)* **109**, 635 (1982).
- (76) P. J. Dean and D. C. Herbert, in "Excitons", vol. 14 of Topics in Current Physics, edited by K. Cho (Springer, Berlin 1979), pp. 55-182.
- (77) P. J. Dean, G. M. Williams and G. Blackmore, *J. Phys. D* **17**, 2291 (1984).
- (78) C. Onodera and T. Taguchi, *J. Cryst. Growth* **101**, 502 (1990).
- (79) H. L. Cotal, A. C. Lewandowski, B. G. Markey, W. S. McKeever, E. Cantwell and J. Aldridge, *J. Appl. Phys.* **67**, 975 (1990).

- (80) T. A. Kuhn, W. Ossau, A. Waag, R. N. Bicknell-Tassius and G. Landwehr, *J. Cryst. Growth* **117**, 660 (1992).
- (81) T. Taguchi and Y. Inuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 4757 (1980).
- (82) E. Molva and J. L. Pautrat, *Solid State Commun.* **39**, 1151 (1981).
- (83) T. Taguchi and M. Suita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1889 (1989).
- (84) Z. G. Feng, M. J. Bevan, W. J. Choyke and S. V. Krishnaswamy, *J. Appl. Phys.* **64**, 2595 (1988).
- (85) L. B. Valdes, *Proc. IRE* **42**, 420 (1954).
- (86) T. Taguchi, J. Shirafuji and Y. Inuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **13**, 1169 (1975).
- (87) D. de Nobel, *Philips Res. Rep.* **14**, 361 (1959).
- (88) D. E. Cooper, J. Bajaj and P. R. Newman, *J. Cryst. Growth* **86**, 544 (1988).
- (89) B. Furgolle, M. Hoclet, Y. Marfaing and R. Triboulet, *Solid State Commun.* **14**, 1237 (1974).
- (90) J. P. Chamonal, E. Molva and J. L. Pautrat, *Solid State Commun.* **43**, 801 (1982).
- (91) E. Molva, J. P. Chamonal, G. Milchberg, K. Saminadayar, B. Pajot and G. Neu, *Solid State Commun.* **44**, 351 (1982).
- (92) E. Molva and Le Si Dang, *Phys. Rev.* **B27**, 6222 (1983).
- (93) K. M. James, J. L. Merz and C. E. Jones, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 424 (1985).
- (94) K. M. James, J. D. Flood, J. L. Merz and C. E. Jones, *J. Appl. Phys.* **59**, 3596 (1986).
- (95) K. M. James, J. L. Merz and C. E. Jones, *J. Appl. Phys.* **60**, 3699 (1986).
- (96) 豊沢豊、現代物理学の基礎—物性II (第2版) 第2章、岩波書店(1978).
- (97) J. M. Francou, K. Saminadayar and J. L. Pautrat, *Phys. Rev.* **B41**, 12035 (1990).
- (98) E. Molva and Le Si Dang, *Phys. Rev.* **B32**, 1156 (1985).
- (99) J. P. Chamonal, E. Molva, J. P. Pautrat and L. Revoil, *J. Cryst. Growth* **59**, 297 (1982).
- (100) P. Hiesinger, S. Suga, F. Willmann and W. Dreybrodt, *phys. stat. sol. (b)* **67**, 641 (1975).
- (101) J. A. Rossi, C. M. Wolfe, G. E. Stillman and J. O. Dimmock, *Solid State Commun.* **8**, 2201 (1970).

- (102) W. Rühle and W. Klingenstein, *Phys. Rev.* **B18**, 7011 (1978).
- (103) J. L. Merz, H. Kukimoto, K. Nassau and J. W. Shiever, *Rhys. Rev* **B6**, 545 (1972).
- (104) N. Magnea, D. Bensahel, J. L. Pautrat and J. C. Pfister, *phys. stat. sol. (b)* **94**, 627 (1979).
- (105) B. M. Vul, A. F. Plotnikov, V. M. Sal'man, A. A. Sokolova and V. A. Chapnin, *Sov. Phys.-Semicond.* **2**, 1045 (1969).
- (106) 工藤恵栄、光物性の基礎、オーム社(1977).
- (107) B. M. Vul, V. M. Sal'man and V. A. Chapnin, *Sov. Phys.-Semicond.* **4**, 52 (1970).
- (108) D. L. Losee, *J. Appl. Phys.* **46**, 2204 (1975).
- (109) G. Vincent, D. Bois and P. Pinard, *J. Appl. Phys.* **46**, 5173 (1975).
- (110) Y. Tokuda and A. Usami, *J. Appl. Phys.* **48**, 1668 (1977).
- (111) A. Kobayashi and T. Mori, *Appl. Phys.* **18**, 345 (1979).
- (112) H. J. Hoffman and H. Reisser, *phys. stat. sol. (a)* **51**, K171 (1979).
- (113) J. L. Pautrat, B. Katircioglu, N. Magnea, D. Bensahel, J. C. Pfister and L. Revoil, *Solid-State Electron.* **23**, 1159 (1980).
- (114) R. H. Cox and H. Strack, *Solid State Electronics* **10**, 1213 (1967).
- (115) J. S. Blackmore, "Semiconductor Statistics", Dover Publ. Inc., New York (1987).
- (116) S. Yamada, *J. Phys. Soc. Japan* **15**, 1940 (1960).
- (117) R. Triboulet, Y. Marfaing, A. Cornet and P. Siffert, *J. Appl. Phys.* **45**, 2759 (1974).
- (118) J. P. Laurenti, G. Bastide, M. Rouzeyre and R. Triboulet, *Solid State Commun.* **67**, 1277 (1988).
- (119) S. Teitler and R. F. Wallis, *J. Phys. Chem. Solids* **16**, 71 (1960).
- (120) A. M. White, P. J. Dean and B. Day, *J. Phys. C7*, 1400 (1974).
- (121) P. J. Dean, R. A. Faulkner, *Phys. Rev.* **185**, 1064 (1969).
- (122) P. J. Dean and D. C. Herbert, C. J. Werkhoven, B. J. Fitzpatrick and R. N. Bhargava, *Phys. Rev.* **B23**, 4888 (1981).
- (123) B. Monemar, P. O. Holtz, W. M. Chen, H. P. Gislason, U. Lindefelt and M. E. Pistol, *Phys. Rev.* **B34**, 8656 (1986).

- (124) S. Suga, W. Dreybrodt, F. Willmann, P. Hiesinger and K. Cho, *Solid State Commun.* **14**, 871 (1974).
- (125) P. F. Simonds, H. Venghaus, R. Sooryakumar and P. J. Dean, *Solid State Commun.* **43**, 311 (1982).
- (126) T. Taguchi, J. Yamamoto, J. Shirafuji and Y. Inuishi, *Solid State Commun.* **19**, 1037 (1976).
- (127) B. Monemar, E. Molva and Le Si Dang, *Phys. Rev.* **B33**, 1134 (1986).
- (128) E. Molva, J. M. Francou, J. L. Pautrat, K. Samidanayar and Le Si Dang, *J. Appl. Phys.* **56**, 2241 (1984).
- (129) E. U. Condon and G. H. Shortley, "The Theory of Atomic Spectra", Cambridge Univ. Press, London (1970).
- (130) 犬井鉄郎、田辺行人、小野寺嘉孝、応用群論—増補版—、裳華房 (1976).
- (131) 上村洗、菅野暁、田辺行人、配位子場理論とその応用、裳華房 (1969).
- (132) A. M. White, P. J. Dean and B. Day, *J. Phys.* **C7**, 1400 (1974).
- (133) M. Schmidt, T. N. Morgan and W. Schairer, *Phys. Rev.* **B11**, 5002 (1975).
- (134) H. Mathieu, J. Camassel and F. Ben Chekroun, *Phys. Rev.* **B29**, 3438 (1984).
- (135) W. Rühle and D. Bimberg, *Phys. Rev.* **B12**, 2382 (1975).
- (136) W. Schairer, D. Bimberg, W. Kottler, K. Cho and M. Schmidt, *Phys. Rev.* **B13**, 3452 (1976).
- (137) P. J. Dean, H. Venghaus, J. C. Pfister, B. Schaub and J. Marine, *J. Lumin.* **16**, 363 (1978).
- (138) E. Molva, K. Saminadayar, J. L. Pautrat and E. Ligeon, *Solid State Commun.* **48**, 955 (1983).
- (139) M. Said and M. A. Kanehisa, *J. Cryst. Growth* **101**, 488 (1990).
- (140) P. J. Dean and M. S. Skolnick, *J. Appl. Phys.* **54**, 346 (1983).
- (141) P. J. Dean, M. S. Skolnick and L. L. Taylor, *J. Appl. Phys.* **55**, 957 (1984).
- (142) P. J. Dean, M. S. Skolnick, B. Cockayne, W. R. MacEwan and G. W. Iseler, *J. Cryst. Growth* **67**, 486 (1984).

- (143) M. S. Skolnick, P. J. Dean, L. L. Taylor, D. A. Anderson, S. P. Najda, C. J. Armistead and R. A. Stradling, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 881 (1984).
- (144) S. S. Bose, B. Lee, M. H. Kim and G. E. Stillman, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 937 (1987).
- (145) T. D. Harris, M. S. Skolnick, J. M. Parsey, Jr., *Appl. Phys. Lett.* **52**, 389 (1988).
- (146) S. S. Bose, M. H. Kim and G. E. Stillman, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 980 (1988).
- (147) C. H. Henry, K. Nassau and J. W. Shiever, *Phys. Rev.* **B5**, 458 (1972).
- (148) Q. Kim and D. W. Langer, *phys. stat. sol. (b)* **122**, 263 (1984).
- (149) M. H. Engineer and N. Tzoar, *Phys. Rev.* **B5**, 3029 (1972); **8**, 702 (1973).
- (150) E. Cohen and M. D. Sturge, *Phys. Rev.* **B15**, 1039 (1977).
- (151) C. W. Litton K. J. Button, J. Waldman, D. R. Cohn and B. Lax, *Phys. Rev.* **B13**, 5392 (1976).
- (152) N. V. Agrinskaya, M. V. Alecseenko, E. N. Arkad'eva and O. A. Matveev, *Sov. Phys.-Semicond.* **9**, 208 (1975).
- (153) K. Saminadayar, J. M. Francou and J. L. Pautrat, *J. Cryst. Growth* **72**, 236 (1985).
- (154) D. M. Hofmann, P. Omling, H. G. Grimmeiss, B. K. Meyer, K. W. Benz and D. Sinerius, *Phys. Rev.* **B45**, 6247 (1992).
- (155) B. K. Meyer, W. Stadler, D. M. Hofmann, P. Omling, D. Sinerius and K. W. Benz, *J. Cryst. Growth* **117**, 656 (1992).
- (156) C. Canali, G. Ottaviani, R. O. Bell and F. V. Wald, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 1405 (1974).
- (157) C. E. Barnes and K. Zanio, *J. Appl. Phys.* **46**, 3959 (1975).
- (158) N. C. Giles, S. Hwang, J. F. Schetzina, S. McDevitt and C. J. Johnson, *J. Appl. Phys.* **64**, 2656 (1988).
- (159) J. M. Wrobel, J. J. Dubouski and P. Becla, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 338 (1989).
- (160) J. Bittebierre and R. T. Cox, *Phys. Rev.* **B34**, 2360 (1986).

## 著者が関係する論文一覧

- 1 田中明和、正義彦、瀬戸悟、斉藤由樹子、山内誠二、川崎敏夫、信学技報 SSD-160, 45 (1986).
- 2 A. Tanaka Y. Masa, S. Seto and T. Kawasaki, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **90**, 111 (1987).
- 3 田中明和、正義彦、瀬戸悟、電子材料研究会資料 EFM-88-18 (電気学会), 63 (1988).
- 4 S. Seto, A. Tanaka and M. Kawashima, J. Appl. Phys. **64**, 3658 (1988).
- 5 S. Seto, A. Tanaka, Y. Masa, S. Dairaku and M. Kawashima, Appl. Phys. Lett. **53**, 1534 (1988).
- 6 A. Tanaka, Y. Masa, S. Seto and T. Kawasaki, J. Cryst. Growth **94**, 166 (1989).
- 7 S. Seto, A. Tanaka, K. Suzuki and M. Kawashima, J. Cryst. Growth **101**, 430 (1990).
- 8 K. Suzuki, S. Seto, A. Tanaka and M. Kawashima, J. Cryst. Growth **101**, 859 (1990).
- 9 F. Takeda, K. Matsuura and S. Seto, phys. stat. sol. (a) **121**, 595 (1990).
- 10 S. Seto, A. Tanaka, Y. Masa and M. Kawashima, J. Cryst. Growth **117**, 271 (1992).
- 11 S. Seto and A. Tanaka, Materials Science Forum, **117&118**, 471 (1993).

## 謝 辞

本論文をまとめるに当たり、終始温かい御指導ならびに御鞭撻を賜りました北海道大学工学部阿部寛教授に深甚なる謝意を表します。さらに北海道大学工学部山科俊郎教授、田中啓司教授ならびに山谷和彦助教授には有益なる御教示と適切な御指導にを賜りました。ここに深く感謝致します。

本論文は、主に著者が1985年から1989年にわたって住友金属鉱山(株)電子材料研究所に在職中に行なった研究をもとにまとめたものである。特に住友金属鉱山在職中、田中明和グループリーダーにはCdTeの結晶成長法ならびに結晶学的評価法に関して直接御指導を賜りました。心より謝意を申し上げます。さらに本研究を進めるに当たり、電子材料研究所中村彬元所長(現、東京理科大学教授)、飯塚隆元所長(現、会津大学教授)、川島光郎前電子材料研究所長(現、筑波技術短期大学教授)川崎敏夫元電子物性チームリーダーには終始温かい御指導・御討論を賜りました、ここに深く感謝致します。また本研究をまとめるに当たり、PL測定の便宜等さまざまな点で御援助とあたたかい励ましを頂きました住友金属鉱山(株)電子材料研究所、千野健一所長に深く感謝致します。

同じ研究テーマで実験を遂行に当たり、御助力頂いた鈴木和彦博士(現、北海道工業大学助教授)、正義彦研究員、大楽智研究員はじめ電子物性チームの方々にも数々の御協力を賜りました。第4章のアドミッタンススペクトロスコピーによる結果は、鳥取大学工学部松浦興一助教授、武田文憲氏との共同研究によるものです。ここにあらためてこれら皆様に感謝致します。

最後に、私の長年にわたる研究生活をささえてくれた家族に対して心より感謝します。

