

氏名	畑野秀樹
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和53年3月24日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学位論文題目	CdSe単結晶の光電特性に対する添加不純物の効果 に関する研究
指導教官	東北大学教授 和田 正信
論文審査委員	東北大学教授 和田 正信 東北大学教授 吉田 重知 東北大学教授 高橋 正 東北大学教授 柴田 幸男

論文内容要旨

第1章 序 論

CdSeは光導電素子，発光素子あるいは太陽電池などへの応用の可能性を有する光電変換材料の1つである。一般に半導体の特性に著しい影響を及ぼしているのは格子欠陥である。したがってCdSeの光電特性を制御し，さらに素子への応用を企図するためには，CdSeの光電特性に及ぼす格子欠陥の効果を十分に知っておく必要がある。格子欠陥を不純物のみに限ってもCdSeの光電特性に対する不純物の効果は系統的には調べられていない。本論文はCdSeを光電変換材料として実用化するための基礎的なデータを得ることを目的として，CdSeの光電特性に対する添加不純物の効果を，不純物の濃度を広範囲に変化させて調べた結果をまとめたものである。

第2章 無添加CdSe単結晶の育成と育成した単結晶の基礎的性質

本研究における、種々の単結晶育成の方法について述べてある。特にPiper-Polich法を用いて大きな単結晶を育成する条件を検討した結果、アルゴン雰囲気中で焼結したのち、炉内の最高温度を1160~1170°C、炉の移動速度を0.38~0.75 mm/hrとして育成すると、大きな単結晶を再現性良く得ることができた。Piper-Polich法で育成した結晶の(0001)面上の転位密度は $10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ であり、高圧溶融法で育成した結晶より約1桁高い値である。またPiper-Polich法で育成した結晶の電気的性質は高圧溶融法で育成した結晶の特性とほぼ同じであることがわかった。

第3章 光導電特性に及ぼす不純物の効果

これまでにCdSeの光導電機構に関する研究は比較的多く行われているが、CdSeを実際に光導電素子として用いる場合の諸特性に及ぼす不純物の効果あるいは熱処理の効果については系統的には調べられていない。そこでまず2ゾーン法を用いて、結晶の温度(T_c)とSe蒸発源温度(T_{se})を独立に変化させてSe蒸気中熱処理を行い、高い光感度の結晶の得られる条件を明らかにした。つきにできるだけ低温での熱処理で高感度にするを目的として、CuおよびPを拡散させ、高感度の結晶が得られる条件を明らかにした。そしてその光導電特性を、Se処理した結晶と比較して調べてみた。

Se処理を行った結晶においては、 T_c を一定として T_{se} を増加させた場合、結晶が高感度となる T_{se} のしきい値が存在し、その値は T_c が増大すると逆に減少する。また高感度の結晶を得るためには T_c を800°C以上にする必要があることがわかった。Se処理を行った結晶は本研究の範囲内では最も高感度であり、また光を切ったのちの光電流の減衰もきわめて速く、光導電素子として最もすぐれているものと考えられる。

結晶の両面にCuを真空蒸着したのち、Se蒸気中で熱処理することによりCuを拡散させると、Se処理よりかなり低温での熱処理で高抵抗の結晶が容易に得られるが、光感度はSe処理した結晶より低い。また光感度はCuの濃度が5 ppm付近で最大になることがわかった。Cuの濃度が5 ppmより低い場合は暗抵抗率の値も小さくなるので、この領域ではドナは十分補償されていないものと思われる。ところがCuの濃度が10 ppm以上では結晶は十分に高抵抗になるにも拘らず光感度は低い。CuはCd位置に置換的に固溶してアクセプタになるが、Cuの量が多すぎると増感中心となるCd空位の濃度が減少するために、感度が低下するものと思われる。増感中心の電子に対する捕獲断面積(S_n)の値を測定したところ、Se処理した結晶およびCuを低濃度(~5 ppm)に拡散させた結晶の S_n の値に比べて、Cuを高濃度(~120 ppm)に拡散させた結晶の S_n の値は約2桁大きいことがわかった。Cuを高濃度に拡散させた結晶中で有効に働いてい

る増感中心はCuのアクセプタ準位であり、Se処理した結晶あるいはCuを低濃度に拡散させた結晶中で有効に働いている増感中心はCd空位であろうと思われる。なお拡散雰囲気について検討した結果、真空中での拡散、アルゴン雰囲気中での拡散に比べて、Se蒸気中で拡散させる方法が最も再現性が良く、また光感度も高く、光電流の減衰も速いことがわかった。

Pの拡散により高感度の結晶を得るための条件を検討した結果、 T_C を 850°C 以上にする必要があることがわかった。そして $T_C = 850^{\circ}\text{C}$ の場合、結晶が高感度となる T_P (P蒸発源温度)のしきい値が 400°C 付近に存在する。この現象は単なる熱的な効果のみでは説明できず、PはSe位置に置換的に固溶して補償アクセプタとして働くと考えられる。Pの拡散によって得られる最高の光感度はSe処理した結晶より約1桁低い値であった。また拡散条件の相違により光電流の減衰特性に相違がみられた。そして減衰の遅い結晶では深いトラップ準位の濃度が高いことがわかった。

第4章 発光特性に及ぼすドナ性不純物の効果

発光素子や太陽電池等の半導体デバイスを作成する場合には、ドナ性不純物の添加による試料の低抵抗化が必要とされる場合がある。ドナ不純物の添加は試料の電気的性質のみならず、光学的特性にも大きな影響を及ぼすことが予想されるが、CdSeにおいてはドナ不純物と発光特性との関係はほとんど調べられていない。本章では、ドナ不純物としてⅢ族元素(特にIn)およびⅦ族元素(特にCl)を取り上げ、その濃度を広範囲に変化させて添加し、吸収端近傍の発光を調べた。

無添加結晶およびInあるいはClを添加した結晶のフォトルミネセンスにおける各発光のピーク波長のキャリア濃度依存性をFig. 1に示す。まず高エネルギー領域に着目すると、キャリア濃度の増加に従って I_2 発光(中性ドナに束縛された励起子による発光)のピークが高エネルギー側に移動する。そしてキャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を越えるとキャリア濃度の増加に伴うピークの移動量が著しく増大する。この領域の発光はバンド間遷移によるものである。キャリア濃度の増加に従って、電子とイオン化した不純物間および電子同志のクーロン相互作用により禁制帯幅が減少するが、フェルミ準位が伝導帯の底よりかなり上方に移動するため、その発光ピークは高エネルギー側に移動する。

無添加結晶において、77Kにおいて706 nm付近にピークをもつ、いわゆる吸収端発光が存在する。この発光を以後 B_2 発光と呼ぶことにする。そのピークはキャリア濃度の増加に従って高エネルギー側に移動する。77Kにおける B_2 発光およびキャリア濃度が $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の結晶の4.2Kにおける B_2 発光はfree-to-bound遷移によるものであり、キャリア濃度の増加に従って、禁制帯幅が減少するが、フェルミ準位がかなり上方に移動することおよび自由電子によるし

しゃへい効果によりアクセプタのイオン化エネルギーが減少するために、その発光ピークは高エネルギー側へ移動する。キャリア濃度が $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下の結晶で4.2 Kにおいて観測される B_2 発光はドナ・アクセプタペア遷移によるものであり、ドナ・アクセプタ間の距離が減少することおよび自由キャリアによるしゃへい効果によりドナおよびアクセプタのイオン化エネルギー減少するために、そのピークはキャリア濃度の増加に従って高エネルギー側に移動する。

Fig. 2 に高エネルギー領域の発光の発光強度のキャリア濃度依存性を示す。as-grown 結晶の発光強度はキャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 付近で最大となり、それ以上のキャリア濃度では急激に減少する。結晶を溶融Cd中で熱処理すると高濃度側での発光強度が著しく増大する。as-grown 結晶において、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上で発光強度が急激に減少するのは、Inの多量添加により多量の非輻射再結合中心が形成されるためであり、Cd処理によりこの非輻射中心が取り除かれるために発光強度が増加するものと考えられる。

第5章 吸収端発光に及ぼす不純物の効果

Piper-Polich法で育成した無添加結晶において観測された B_2 発光の発光中心を明らかにすることを目的として、単結晶育成方法の相違、育成時に添加した不純物および熱処理が B_2 発光の強度に及ぼす効果について調べた。その結果つぎの点が明らかになった。

- (i) B_2 発光は気相法で育成した結晶で顕著に現れるが、液相法で育成した結晶ではほとんど現れない。特にHenryら¹⁾の報告と同じように、Pを添加してKremheller法で育成した結晶で最も強く観測された。
- (ii) B_2 発光はⅥ族元素の添加により消滅するが、Ⅲ族元素の添加では消滅しない。
- (iii) B_2 発光は溶融Se中熱処理で消滅するが、溶融Cd中熱処理では変化しない。

以上の実験結果から、 B_2 発光はSe位置に置換したPに起因した発光であると考えられる。ところで B_2 発光が気相法で育成した結晶で顕著に観測されるが、液相法で育成した結晶ではほとんど観測されないことから、気相法で育成した結晶と液相法で育成した結晶では、PのSe位置への置換のしかたが異なっているのではないかと思われる。気相法においてはPは分子状態で存在すると考えられるので、 B_2 発光の発光中心はCdS:Nにおける N_2^{2-} 中心²⁾のような P_2^{2-} 中心である可能性もある。

第6章 結 論

本論文に記述した研究結果を総括して結論とした。

参考文献

- 1) C.H.Henry, K.Nassau and J.W.Shiever : Phys.Rev. B 4 (1971) 2453.
- 2) Y. Shiraki, T. Shimada and K. F. Komatsubara : J. appl. Phys. 43 (1972) 710.

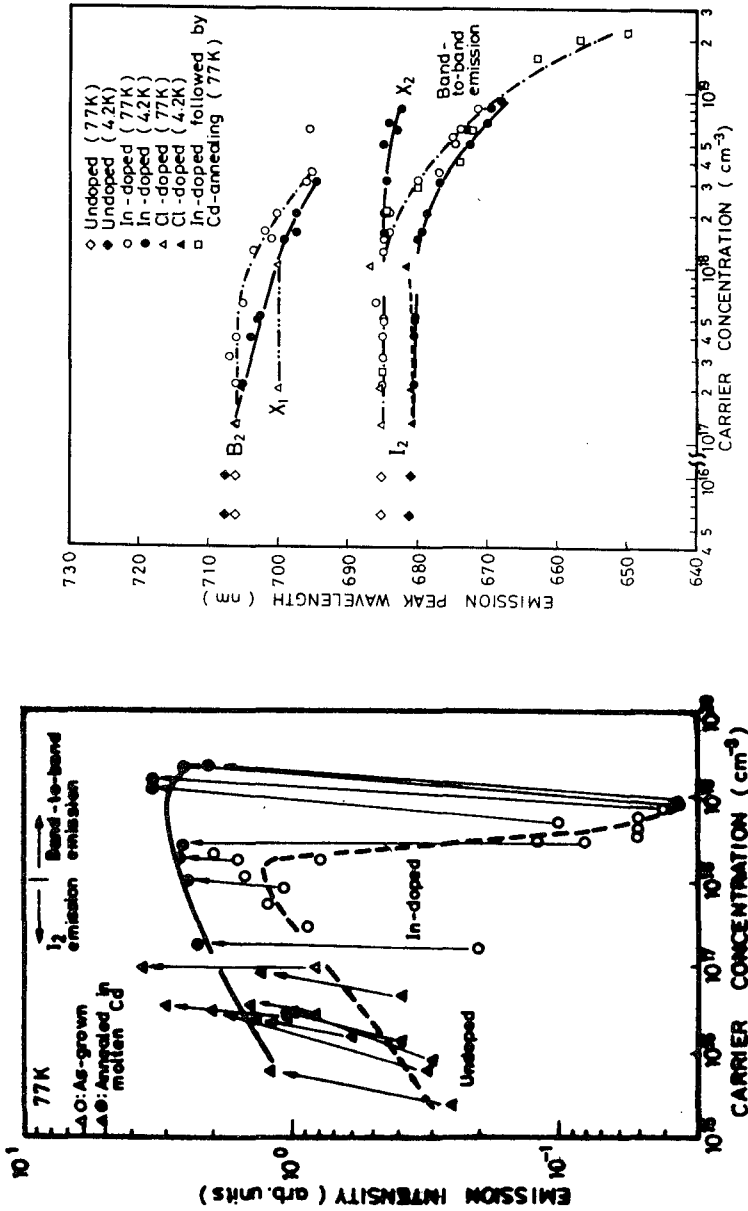


Fig. 1 各発光の発光ピークのキャリア濃度依存性

Fig. 2. 高エネルギー領域の発光強度のキャリア濃度依存性

審査結果の要旨

CdSeは禁制帯幅が1.73eV，やや長波長寄りで高感度の光導電材料で，CdSとともによく研究されてきた物質であるが，その応用を考える場合に，添加不純物が光電特性に及ぼす影響を知悉している必要があるが，これまでの成果では必ずしも十分とはいえない。

著者は各種不純物についてその濃度を広範囲に変化させた場合の光電特性の変化の様相を系統的に研究してきた。本論文はこれらの研究成果をとりまとめたもので，全文6章よりなる。

第1章は序論で，この研究の企図された経緯が明らかにされている。

第2章では，実験に使用したCdSeの単結晶育成法について詳述している。研究に使用された単結晶の大多数はPiper-Polich法で育成されたものであり，その育成条件が示されている。得られた単結晶は高圧溶融法で育成された結晶とはほぼ同様な電気的特性を示すが，(0001)面での転位密度は $10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ で1桁大きい，Se蒸気中で熱処理するとほぼ同程度になることが明らかにされている。

第3章では，光導電特性に及ぼす添加不純物の効果を論じている。まずSe蒸気中800°C以上の熱処理で高い光感度の結晶が得られることを示し，Cuを拡散させるとより低温度の処理でも高感度のものが得られ，Cuの最適濃度は約5 ppmであることを明らかにしている。また，P及びAsはアクセプタとなるが，拡散条件で光電流の減衰特性が異なること，これが深いトラップ準位の濃度の違いによるものであるとしている。

第4章及び第5章では，添加不純物の発光特性に及ぼす影響について論じている。第4章ではInの濃度，したがってキャリア濃度の増加とともに高エネルギー領域の発光のピークがより高エネルギー側に移動し， $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上ではピークの移動が著しくなること，この発光はバンド間発光であること，吸収端発光のピークも高エネルギー側にずれることを示している。

また，高エネルギー領域の発光強度はキャリア濃度とともに増加し， $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で最大となること，Cd処理で高濃度側でも発光強度が増加することなどを明らかにしている。

第5章では，無添加結晶で観測される吸収端発光について検討し，気相法で育成されたものと液相法によるものとの，その現われ方に違いがあること，前者の発光中心はSe位置に置換したPに関連したものであることを明らかにしている。第6章は結論である。

以上要するに本論文は，CdSe単結晶の光電特性に対する不純物の影響を系統的に調べ，それぞれの特性にかなりの解釈を与えたもので，電子工学に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。