

学 位 論 文 題 名

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

学位論文内容の要旨

シリコンを中心とする半導体産業の隆盛は、シリコン材料に関する膨大な基礎研究の成果に支えられている。またシリコン以外にも多種多様な半導体材料が存在し、それぞれの特徴を生かしたデバイスが実現されている。特にオプトエレクトロニクスに関連して様々な光デバイスが化合物半導体で実現されている。このうちIII-V族化合物半導体によるGaAs/AlGaAs系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取めた材料のひとつである。さらに近年、II-VI族化合物半導体のひとつであるZnSe系材料によって青色レーザー発振に成功し、改めてII-VI族化合物半導体の基礎的研究の必要に迫られている。本論文の研究対象であるCdTeは、II-VI族化合物半導体のひとつであり、室温動作の放射線検出器や高効率太陽電池材料、さらに赤外線検出器材料であるCdHgTeのエピタキシャル基板として精力的に研究されている。CdTeを含めたこれら化合物半導体がシリコンと同様デバイスとして工業的に成功を取るためには、材料科学的立場からさらに基礎的研究を進める必要がある。

半導体でデバイスを実現する際、pn伝導性の制御は最も基本的な技術的課題である。その際、微量な不純物や結晶欠陥によって禁制帯中に形成されるエネルギー準位の物理的性質を理解する必要がある。CdTe等の化合物半導体は単元素半導体と異り、組成のずれの問題が必然的に内在する。加えてイオン結合性の強いII-VI族化合物半導体では所謂自己補償効果(self-compensation)と呼ばれる欠陥反応が観測され、pn伝導性の制御を妨げている。CdTeにおいてもこれらの問題点は従来より議論されてきた。しかしながら純度の高い結晶を得ることが困難であったこと、系統的なドーピングを行なった実験が少なかった等の理由で、CdTe中の不純物および結晶欠陥に関する基礎的物性の理解は他の化合物半導体に比較して進展していなかった。本論文ではまず高純度結晶を作製し、結晶インゴット中にわたって存在する不純物と結晶欠陥を詳細に調べた。次にこの高純度結晶の結果を基準として系統的なドーピング実験を行ない、CdTe中の代表的な不純物と結晶欠陥の振舞いを電氣的・光学的評価結果から明かにした。

本論文は六つの章から構成されている。

第1章は序論である。最初にC d T eの主な物理的性質について簡単にまとめ、つづいてC d T eの代表的な応用分野について述べた。次にC d T e結晶中の不純物および結晶欠陥に関する過去の研究を紹介し、そこで明らかになった結果と問題点を明確にして本研究の背景と目的を明示した。

第2章ではまず本研究で使用したバルク結晶成長法のひとつであるブリッジマン法の実験方法について述べた。次にアンドープC d T e結晶の結晶学的評価を化学腐食法、X線2結晶法およびフォトルミネッセンス(PL)測定から行なった。ここでは特に転位密度とPLスペクトルとの相関に注目して考察を行った。その結果、バルクおよびエピタキシャルC d T eでしばしば観測されるY発光の強度が転位密度の増加とともに強くなることを確認した。さらにY発光の起源を発光強度の一軸応力および γ 線照射による変化から明らかにした。尚、この章では本論文で最も重要な結晶評価法となるPL法について詳しく述べた。

第3章は高純度アンドープp型C d T eインゴット中の不純物分布を比抵抗、キャリア濃度、正孔移動度、PLスペクトルさらには赤外吸収の固化率依存性から評価した結果について述べた。その結果、電気的評価結果と光学的評価結果に明瞭な相関が見られること、この相関は浅いアクセプタ濃度変化に起因することを明らかにした。さらに結晶成長方向に垂直に切り出されたウェハー面内の比抵抗分布と束縛励起子発光の強度比の分布を求め、結晶成長中の固液界面形状が凹であることを明らかにした。この章で得られた結果は以後の章で議論される不純物準位の評価を行なう際の基準とした。

第4章ではアンドープC d T e結晶に残留する代表的な不純物の同定結果について述べた。最初にバルクのアンドープp型C d T eで最も強く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の起源を解明するための実験について述べた。ここでは特にCuドーブ結晶と比較しながら実験を行なった。その結果、アンドープおよびCuドーブの両結晶で観測される上記アクセプタ束縛励起子の発光ピークが同一のゼーマン分裂を示し、発光中心であるアクセプタの対称性がホスト結晶と同じTd対称性を持つCdサイトに置換したCuであることを確認した。さらにアドミッタンススペクトロスコピーとPLスペクトロスコピーの2つの方法からCuアクセプタのイオン化エネルギーを求め、それらが互いに一致することを確認した。

次にアンドープ結晶中の残留ドナーの同定に関する実験結果について述べた。残留ドナーの同定は、アンドープとドナー種を低濃度ドーブした両結晶について2電子遷移発光のピークエネルギーを比較して行なった。その結果、ブリッジマン法で育成したアンドープC d T e結晶の主要な残留ドナー種はA1とC1であることを明らかにした。さらにアンドープ結晶でしばしば観測される2本のイオン化ドナーに束縛された励起子からの発光ピークと1本の free-to-bound 発光ピークの同定にも初めて成功した。またこれらの同定結果をもとに3種類の方法でA1とC1ドナーのイオン化エネルギーを求め、それらの値が互いに良く一致することが示された。

第5章ではCdTeで観測される高抵抗化メカニズムすなわち自己補償効果を実験的に明かにした。まずClドープCdTeで自己補償効果が観測されるには出発原料の組成が重要であることを指摘した。その後、Clドープ高抵抗結晶で観測される特徴的なPLピークの発光センターが自己補償効果に重要な役割を果たしていることを電気的特性とPLピークのアニール変化から明かにした。さらにこれらの実験結果を矛盾なく説明する自己補償効果のメカニズムのモデルを提案した。

次にAl、Ga、InのIII族元素をドープした結晶においても同様に自己補償効果を観測した。これらIII族元素をドープした結晶の高抵抗化メカニズムは互いに非常に類似していることをPLスペクトルと電気的特性のCd飽和アニール変化から指摘した。さらにIII族元素をドープした高抵抗結晶に特徴的な束縛励起子ピークのゼーマン分裂からこのピークの発光センターの対称性がホスト結晶の対称性より低い対称性をもつことを確認した。以上の結果からIII族元素をドープした高抵抗結晶で観測される自己補償効果メカニズムはCd空孔とIII族元素との複合欠陥によるアクセプタとIII族元素ドナーとの補償効果によることを実験的に初めて明かにした。

第6章では本論文で得られた結果をまとめ、併せて今後の研究の展望について述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 阿 部 寛
副 査 教 授 山 科 俊 郎
副 査 教 授 田 中 啓 司
副 査 助 教 授 山 谷 和 彦

学位論文題名

CdTe 結晶中の不純物および結晶欠陥に関する電気的・光学的研究

近年、新しい電子デバイスの開発のために化合物半導体の基礎研究が多く注目を集めている。II-VI族化合物半導体の一つであるCdTe は、室温動作の放射線検出器、高効率太陽電池材料、赤外線検出器材料として以前よりその有望性が指摘されていたが、その基礎的な研究は、他の化合物半導体、例えばGaAs 等に比較してかなり遅れているのが現状である。

本研究は、上に述べた遅れをもたらししている基本的な問題点を整理し、これを克服するために必要な基礎的研究を行ったものである。

まず著者は、ブリッジマン法を用いて可能な限り不純物、および格子欠陥の少ない単結晶CdTe を育成することから研究を開始しているが、これはこの結晶の電気的、光学的性質の追及上、極めて重要な点であり、高く評価されるべき点である。

著者は、作製したアンドープ単結晶について化学腐食法、X線2結晶法、フォトルネッセンス法(PL法)によって、その結晶の完全性の評価を行っている。その結果、Y発光の強度が転位密度と強い相関を持ち、転位密度の増加とともにY発光は増大することを明らかにしている。

次に、著者はCdTe インゴット中の不純物分布を比抵抗、キャリア濃度、正孔のmobility, PL spectrum、赤外吸収を用いて詳細に検討を行い、電気的測定結果と光学的測定結果に明瞭な相関を見出し、かつこの相関が浅いエネルギーレベルにあるアクセプタ不純物の濃度変化に起因することを突き止めている。さらに、結晶成長方向に垂直に切り出されたサンプルについて、面内の比抵抗分布と束縛励起子の発光強度の比の分布より、成長中の固相液相界面が凹んだ形状をしていることを見出している。

著者は、第四章においてCdTe 中に残留する代表的なアクセプタ不純物の同定を行っている。半導体中の不純物の同定を厳密に行うことは一般に極めて困難であるが、ここで著者は中性アクセプタに束縛された励起子発光のゼーマン分裂と結晶の対称性の考察を駆使した実験により、残留不純物は母体結晶と同じTd対称性を持つCdサイトに置換されたCuであることを示した。

次に、残留ドナーの同定を行っている。これには、アンドープ結晶とドナーを

低濃度含む結晶の2電子遷移発光のピークを比較するという、新しい実験法を用いている。この実験結果より、残留ドナーは結晶成長時の原材料にわずかに含まれているAlとClであることを初めて明確にしている。さらに、三種類の方法によりこれら不純物のイオン化エネルギーを求め、いずれの方法も互いに良く一致する結果を与えることを確認している。

最後の第五章で著者は、CdTeの電子デバイス応用に際して、最大の難関である自己補償効果のメカニズムの実験的な解明を行っている。この章に至るまでに積み重ねてきた個別の不純物にたいする実験的な同定結果を統一的に解釈することと、Clドープ結晶の自己補償効果における特徴的なPL発光のアニール効果の実験結果を組み合わせることにより、従来指摘されてきた矛盾を取り除き、明確な自己補償効果メカニズムを明らかにしている。Al, Ga, In等をドープした結晶においても自己補償効果が観測され、これらのIII族元素がCdの空孔と複合欠陥アクセプタを形成し、III族ドナーを補償するためであることを、励起子のゼーマン分裂の実験により明確に示している。

これを要するに、著者は従来多くの物理的矛盾や不明確さを含んでいたCdTe単結晶の不純物とその自己補償効果のメカニズムを、新しい実験手法を駆使して実験的に解明したものであり、電子デバイスへの応用の基礎となるに多くの新知見を得たもので、半導体材料工学、光物性工学にたいして貢献すところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。