

CdTe p-n 接合の不純物準位

佐治学・関村雅之

電気工学科

(1979年9月8日受理)

Impurity levels in the CdTe p-n junction

Manabu SAJI and Masayuki SEKIMURA

Department of Electrical Engineering

(Received September 8, 1979)

We report the Hall effect of undoped p-type and In-doped n-type CdTe single crystals to be obtained by a Bridgman method, and electrical properties of CdTe p-n junction to be prepared by the alloying method.

The carrier concentration of undoped p-type CdTe is $(0.5 \sim 1.5) \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, the Hall mobility is $80 \sim 120 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ at room temperature and the activation energy is 0.15 eV and more than 0.21 eV. At In-doped n-type CdTe, the activation energy is about 0.01 eV. Also, the carrier concentration and the Hall mobility were extremely changed by the heat treatment or the crystal growth process for the self-compensation effect.

The electrical conduction mechanism of CdTe p-n junction was dominated by the generation-recombination process in the junction region. The result of C-V characteristics showed the abrupt junction to have the built-in voltage of 1.24 V. On the spectral response of photocurrent, there were two peaks of 1.5 eV corresponding to the band gap energy of CdTe and of 1.14 eV associated with the Cu impurity. Measuring the thermally stimulated current, three trapping levels of 0.15 eV, 0.18 eV and 0.36 eV were observed in CdTe p-n junction. The levels of 0.15 eV and 0.18 eV were associated with the $(V_{\text{Cd}}^{-2}-X_{\text{Te}}^{+})$ complex and the $(V_{\text{Cd}}^{-2}-\text{In}_{\text{Te}}^{+})$ complex, respectively.

The origin of the trapping level at 0.36 eV is equal to that of 1.14 eV peak of photocurrent, and is due to the Cu impurity.

1. まえがき

CdTe は、de Nobel¹⁾ 氏の報告以来、II-VI 族化合物半導体の中では重要な材料の一つとして注目されて来た。特に、CdTe と Hg カルコゲナイドを除く他の II-VI 族化合物半導体が強いイオン性から生じる自己補償効果の為に p 型 n 型の両伝導型が得られなく、CdTe が p-n 接合を作ることのできる唯一のものであること、更に、CdTe の禁制帯が常温で 1.51 eV と太陽の最高分光感度に近いことから、高効率太陽電池材料として注目され研究が進められて来ている。また、1970 年代の初めから Si, Ge にかわる放射線検出器材料、特に γ 線検出器材料としても CdTe は活発な研究の対象とされており、より完全な結晶を得る為の研究と共に、自己補償効果や不純物に関する

研究も行われるようになって来た。

半導体中の不純物に関する研究は、Shockley²⁾-Read-Hall の統計を元として発展し、最近では、結晶の評価や素子特性と関連して不純物準位に関する研究も多くなされている。半導体中の不純物準位の測定法には大別すると、ホール効果や光導電効果等の bulk を用いる方法³⁾と、接合の空乏領域を用いる接合法⁴⁾がある。接合法には、接合を用いるので実際の素子に近い形で不純物準位の測定ができること、測定感度の高い測定法が用いられるので微量のトラップが検出できることなど利点がある。

今回は、undoped p 型 CdTe と In-doped n 型 CdTe のホール効果の測定を行ない、結晶の評価を行い、p-n 接合に用いる基板の特性の再現性が保たれているかを調べ、素子間の再現性を高めた。更に、undoped p 型 CdTe 基板に In を蒸着合金化して p-n 接合を作製し、これを用い

て熱刺激電流の測定を行った。その結果、 $(V^{-2}_{Ca}-X^{+}_{Te})$ 型の複合欠陥とされている0.15eVの準位、 $(V^{-2}_{Ca}-In^{+}_{Te})$ 型の複合欠陥とされている0.18eVの準位、Cu不純物による0.36eVの準位の3つの準位を見出した。

2. CdTe 単結晶の作製とその評価

CdTe p-n 接合の基板に用いる p 型 CdTe 単結晶として、undoped CdTe を Bridgman 法で作製した。Cd-Te 系の状態図は、de Nobel 氏¹³や Kulwicki 氏¹⁴や Jordan 氏¹⁵らによって明らかにされており、CdTe の融点、は $1092^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$ であり、化学平衡状態より極わずか Te 過剰な状態が安定であることが知られている。また結晶成長技術からも若干 Te 過剰で作製する方が爆発の危険を避ける上からも有利である。

CdTe 結晶は原料の高純度 Cd, Te (共に 99.999%以

上) を高温で反応させて CdTe を合成し、その後結晶化させる方法を用いた。原料の Cd は H_2O_2+HCl の混液で化学エッチングを行い真空乾燥を行った。Te は脱脂水洗後真空中で熱エッチングを行った。そして Cd, Te とを 1:1 の化学当量に秤量し (若干 Te 過剰)、 10^{-6} Torr の真空中で透明石英管に封入した。この石英アンプルを縦型 Bridgman 炉につらし、 $700^{\circ}C$ 迄は $100^{\circ}C/hr$ の昇温速度で昇温し、 $700^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ の間は $20^{\circ}C/hr$ 程度のゆっくりとした昇温速度とすることによって、 $Cd+Te \rightarrow CdTe$ の合成反応を十分行わせた。この反応は発熱反応であり急激な反応を行わせると爆発の危険がある。その後、 $100^{\circ}C/hr$ の速度で $1140^{\circ}C$ 迄昇温し、数時間 CdTe を熔融状態に保って均質化を行った後 $1mm/hr$ の移動速度で高温部から低温部へアンプルを移動させた。結晶化領域 ($1092^{\circ}C$) 近傍の炉の温度分布は約 $5^{\circ}C/mm$ である。70~100mm 移動させて結晶化が終了すると徐冷して取り出す。得られた結晶は砲弾型の単結晶または 2~3 個の単結晶塊であった。

また、n-CdTe は In を Cd, Te 各 0.1 モルに約 1mg の割合で添加したものを原料として undoped CdTe と同様の方法で作製した。

作製した CdTe 単結晶の評価をする為ホール効果及び伝導率の温度依存性を求めてキャリア濃度と移動度を算出した。Fig. 1 には p-CdTe 及び n-CdTe のキャリア濃度の温度依存性を、Fig. 2 にはホール移動度の温度依存性を示す。

undoped CdTe は伝導型は P 型であり、室温でのキャ

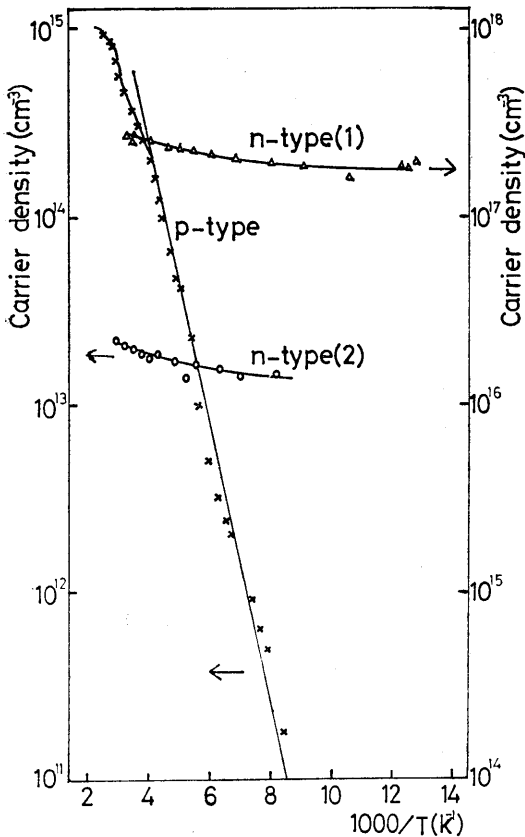


Fig. 1. Temperature dependence of carrier concentration in undoped p-type CdTe and In-doped n-type CdTe. The values of the activation energy are 0.15 eV and more than 0.21 eV for p-type CdTe and 0.01 eV for n-type CdTe.

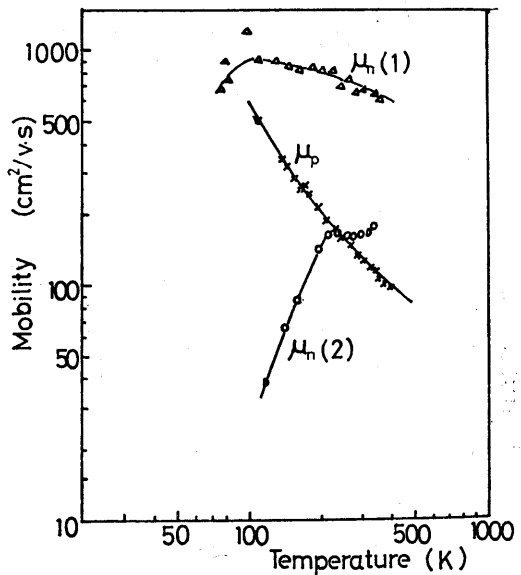


Fig. 2. Temperature dependence of the Hall mobility of holes in undoped p-type CdTe ($\mu_p \propto T^{-2}$) and of electrons in n-type CdTe.

リア濃度 $p=0.5\sim 1.5\times 10^{15}/\text{cm}^3$ で、移動度 $\mu_p=80\sim 120\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であり、キャリアの活性化エネルギーは 0.15eV と 0.21eV の2種類が認められる。また移動度の温度依存性は $\mu_p\propto T^{-3/2}$ の関係ではば示され、 77K で約 $1000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ となる。

In-doped CdTe(1) は伝導型は n 型で、室温でのキャリア濃度 ($=2.7\times 10^{17}/\text{cm}^3$, 移動度 $\mu_n=700\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であって、活性化エネルギーが 0.01eV と極めて小さい温度依存性を示すことを得た。

Fig.1 のデータを解析することにより、これら p-CdTe のアクセプタ濃度と準位の深さ及び n-CdTe のドナ濃度とその準位の深さを求め Fermi 準位について検討しうる。

一般に離散した不純物準位をもつ半導体では、(i 番目のドナ準位の深さを E_{Di} , その濃度を N_{Di} , j 番目のアクセプタ準位の深さを E_{Aj} , その濃度を N_{Aj} とする) 電荷の中性条件は次の式の様に示される。

$$n + \sum_j N_{Aj}^- = p + \sum_i N_{Di}^+ \quad (1)$$

ここで n, p は、各々伝導帯、価電子帯の自由電子と自由正孔である。 N_{Aj}^- はイオン化したアクセプタ濃度、 N_{Di}^+ はイオン化したドナ濃度であり Fermi 準位を E_f とすると、Fermi 分布をすることより、

$$N_{Aj}^- = N_{Aj} / [1 + \frac{1}{g_j} \exp\{(E_{Aj} - E_f) / kT\}] \quad (2)$$

$$N_{Di}^+ = N_{Di} / [1 + \frac{1}{g_i} \exp\{(E_f - E_{Di}) / kT\}] \quad (3)$$

となる。ここで g_i, g_j は縮退度である。

P 型半導体では $p \gg n$ であり、価電子帯の実効状態密度を $N_v [= 2(2\pi m^*_v kT/h^2)^{3/2}]$, エネルギー依存性が $(E_v - E)^{1/2}$ とおくと p は次の様に近似できる。

$$p = N_v \exp\{(E_v - E_f) / kT\} \quad (4)$$

ここでドナ準位は全て補償効果に用いられているとすると、 $\sum N_{Di}^+ = N_D$ ($=$ 一定) となり、式(1)に式(2), (3)を代入して整理すると、

$$p + N_D = \sum_j N_{Aj} / [1 + \frac{1}{g_j} \frac{p}{N_v} \exp\{E_{Aj} - E_v\} / kT] \quad (5)$$

となって p についての多次式となるが、考察している温度範囲で $E_{Aj} - E_v \gg kT$ となる深い準位と $E_{Aj} - E_v \ll kT$ となる浅い準位では N_{Aj}^- は p に関係しなくなる。すなわち、浅い準位では指数関数の項が小さくなって分母が 1 となり、 $N_{Aj}^- = N_{Aj}$ と一定になり、深い準位では指数関数の項が大きくなり $N_{Aj}^- \rightarrow 0$ になってしまう。そこで $E_{Aj} - E_v \approx kT$ の項のみが残るのでアクセプタ準位が十分離散的であればいくつかの温度範囲にわたってその範囲ではアクセプタは一準位であるとして解析され、

$$p = \frac{1}{2} \left[N_D^* + g_j N_v \exp(-4E/kT) \right. \\ \left. + \{(N_D^* + g_i N_v \exp(-4E/kT))^2 \right]$$

$$+ 4g_j N_v (N_{Aj} - N_D^*) \exp(-4E/kT) \}^{1/2} \quad (6)$$

となる。ここで、 N_D^* はドナ濃度から浅いアクセプタ準位の濃度を減じた実効的なドナ濃度であり、 $4E = E_{Aj} - E_v$ である。式(6)より低温域では p は $\exp(-4E/kT)$ に比例し、中温域では $\exp(-4E/2kT)$ に比例し、高温域では $p = N_{Aj} - N_D^*$ となる。ただし、 $N_{Aj} - N_D^* > 0$ のときである。 $N_{Aj} - N_D^* \leq 0$ となると j 番目の準位は測定されずより深い準位が認められるようになる。またアクセプタ準位が十分に離れていないときは、それぞれのアクセプタ濃度にも関係して数値的な解析を行う必要があるが、実際には他の実験でアクセプタ準位の値を定めて各アクセプタ濃度を best fitting 法で求めることになる。

Fig. 1 の 0.15eV のアクセプタ準位はかなり明確に分離されているが 0.21eV の準位は $4E > 0.21\text{eV}$ であることは示しているが正しく準位のエネルギーを示していない。

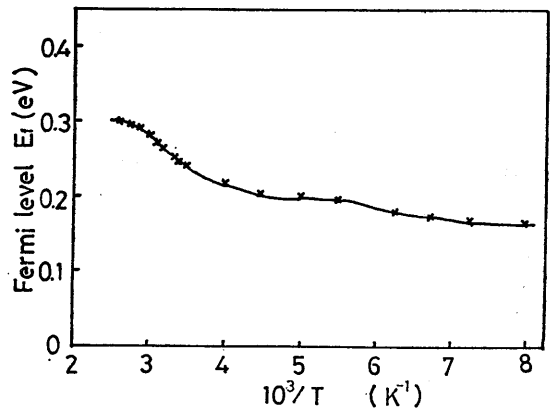


Fig. 3. The dependence of Fermi level for p-type CdTe. Fermi level is 0.24eV at room temperature.

Fermi 準位は式 (4) を用いて室温で 0.22eV , 400K では 0.30eV , 低温では $E_f = 0.16\text{eV}$ であると計算された。 $(m^*_v/m_0 = 0.41)$ として計算した), そのグラフを Fig. 3 に示す。

n 型半導体についても $n \gg p$ としてドナ準位とアクセプタ準位とをとりかえるだけで同様の解析ができる。

In-doped CdTe(1) では、 $N_D - N_A = 2.6\times 10^{17}/\text{cm}^3$ で Fermi 準位は室温で 0.024eV と求められ、 0.01eV の活性化エネルギーは、Segall 氏⁷⁾等の実験とよく一致した。しかし Fig. 1 に示したように In-doped CdTe(2) では $N_D - N_A = 2.9\times 10^{13}/\text{cm}^3$ となり、試料間で大きな差が生じた。これはの実効的添加量の差または自己補償効果によって N_D は変化しないが $N_D - N_A$ が大きく変化することが考えられ、Fig. 2 の移動度の温度依存性を観察すると In-doped CdTe(2) では n-CdTe(1) に比べ移動度がかなり小さくしかも低温側で減少していることより自己補償効

果が大きく影響するので結晶成長時及び熱処理によって特性が大きく変化することを示唆している。

3. p-n 接合の作製と接合の評価

3.1. p-n 接合の作製

p-n 接合基板には、Bridgman 炉で成長させた undoped

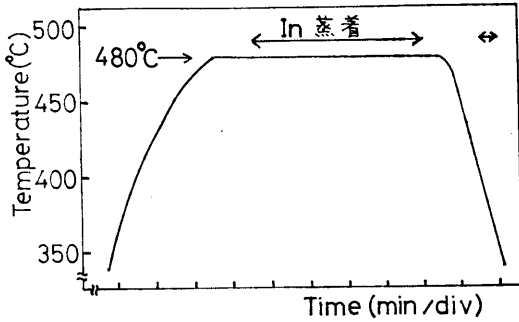


Fig. 4. Time schedule of temperature in the furnace for the fabrication of CdTe p-n junction.

ped p 型 CdTe 単結晶を 4×4×1mm³ に整形し、SiC で粗研磨、Al₂O₃#8000 で鏡面研磨を行った後、Br-メタノール液で化学研磨を施したものをを用いた。接合は、真空装置内で加熱されたグラファイトのブロック内の CdTe 基板の上に In を蒸着し合金化する方法で作製した。これは、1×10⁻⁵ Torr 以下で Fig. 4 に示すプロフィールで行った。電極は p 型 CdTe には、150°C に加熱しながら Cu を真空蒸着 (7×10⁻⁶Torr 以下) した。Cu は蒸着後、真空中で 2~3 時間以上 CdTe になじませて ohmic contact をとった。

3.2. 接合の評価

室温で測定した、V-I 特性、C-V 特性 (1kHz)、光電流の分光特性を各々 Fig. 5, 6, 7 に示す。

V-I 特性の式は

$$I = I_s [\exp(q(V - IR_s) / \eta k T) - 1] \quad (7)$$

で示される。ここで、 I_s は飽和電流、 q は電気素量、 V は印加電圧、 R_s はバルクの直列抵抗、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 η は接合の評価定数である。

測定した順方向特性では約 5 桁の範囲に渡り直線性を示し、その勾配から求めた η 値は、 $\eta = 2.01$ となった。これは、電流輸送機構が接合部の深い準位を介しての生成再結合機構によることを示している。飽和電流は、逆方向特性の飽和特性及び順方向の $\log I - V$ 特性の $V = 0$ の切片の値の 2 つの方向で求め、共に $I_s = 10^{-10} A$ の order を得た。

C-V 特性は、 $1/C^2 \propto V$ となり、合金型の階段状接合が形成されていることを示した。 $1/C^2 = 0$ の電圧切片から求めた拡散電位は 1.24V であった。

分光特性では、1.495eV に主ピークと、1.14eV に小

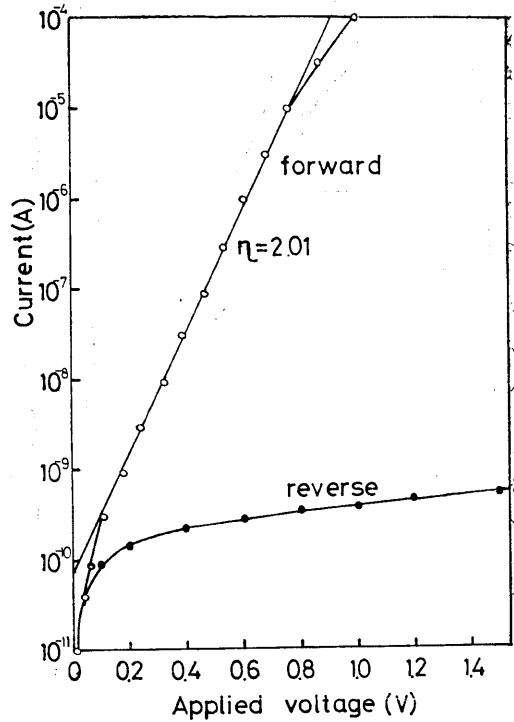


Fig. 5. Voltage-current characteristics of a CdTe p-n junction. The η -value shown the junction quality is equal to 2.01 because of the generation-recombination current via the deep levels in the junction region.

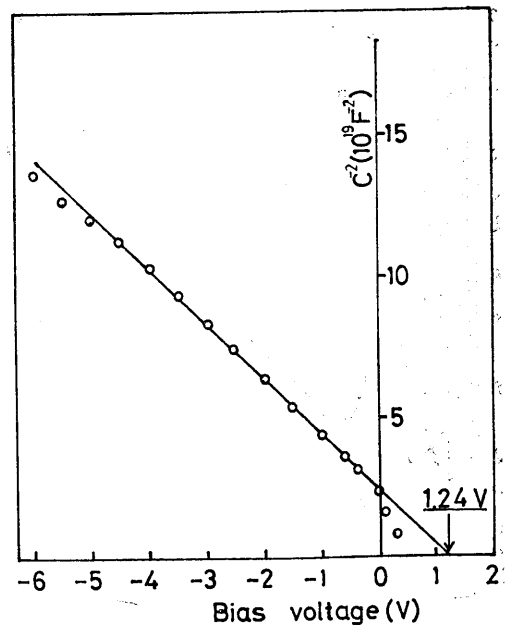


Fig. 6. Capacitance-voltage characteristics of a CdTe p-n junction.

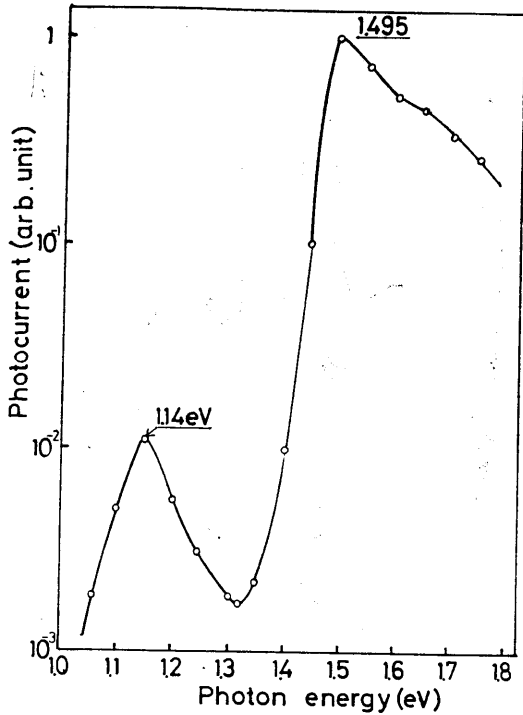


Fig. 7. The spectral response of photocurrent of a CdTe p-n junction.

大きなピークとの2つのピークを示した。1.495eVの主ピークは、CdTeのバンドギャップに対応するものであり、1.14eVのピークは、CdTeのバンドギャップ内に、0.36 eVの深い不純物準位が存在することを示した。

4. 熱刺激電流

bulkを用いた熱刺激電流 (TSC) の測定は、絶縁物あるいは半絶縁性物質中のトラップ準位を求める方法としてよく知られている。これをp-n接合に応用したのは、Weisberg⁹⁾が最初で、以後、TSCは熱刺激容量 (TSCAP) と共に、Buehler⁹⁾, Sah¹⁰⁾等によって詳しく調べられた。

4.1 熱刺激電流の原理

エネルギー E_T の深い不純物準位をもつ半導体の p-n 接合を考える。室温で短絡 (もしくは順バイアス) して準位にキャリアを捕えさせ、そのまま冷却する。次にバイアスを切り、一定速度で昇温すると次第にキャリアはトラップ準位から解放されて電流を生じる。これが熱刺激電流 (TSC) であり、その結果変化する容量を測定するのが熱刺激容量 (TSCAP) である。

熱刺激電流の関係は次式⁹⁾で表わされる。

$$\frac{E_T - E_v}{k} \cdot \frac{1}{T_m} = \ln \frac{T_m^4}{\beta} + \ln \frac{k \cdot a_n}{E_T - E_v + 2kT_m} \quad (8)$$

T_m : TSC のピーク温度 (K) β : 昇温速度 (K/sec)
この関係式から β を変えて測定した T_m を用い、 $T_m^4/\beta - 10^3/T_m$ をプロットするとその勾配から、 $E_T - E_v$ が求められる。

4.2 実験と結果

室温で接合に順バイアスをかけた状態で窒素温度迄冷却して、接合内の準位にキャリアを満たす。次にバイアスを切り、一定昇温速度 β (K/sec) で加熱を行いながら短絡電流の測定を行った。測定は β の値を 0.5~1.5 (deg/sec) で変えて測定した。代表例として Fig. 8 に温度-電流特性の1つを示す ($\beta = 1.5 \text{ deg/sec}$)。測定した TSC を式(8)を用いて $T_m^4/\beta - 10^3/T_m$ との関係に整理したものを Fig. 9 に示す。なお、Fig. 8 に示されている、0.15, 0.18, 0.23, 0.30, 0.36eV の5つの値は、Fig. 9 の勾配から求められた値である。この5つの値の

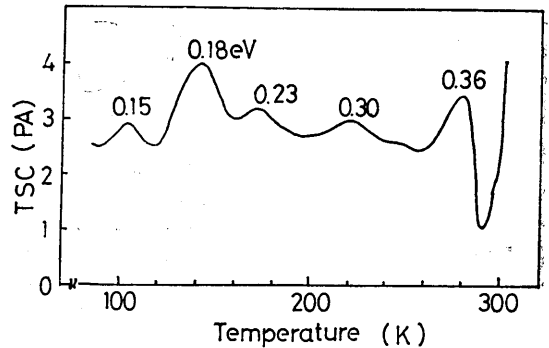


Fig. 8. Thermally stimulated current in a CdTe p-n junction with a heating rate 1.5 deg/sec. The values of five peaks were evaluated using the equation (8) which was least square fit to the $\ln(T_m^4/\beta)$ vs $1/T_m$ plots shown in fig. 9.

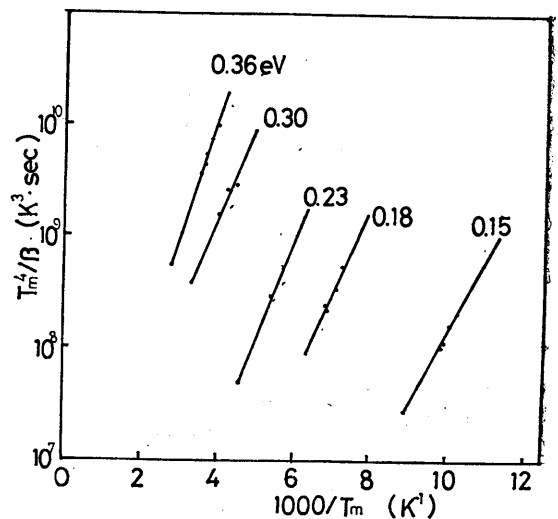


Fig. 9. Analyses of the activation energy which follows from the slope of plots of $\ln(T_m^4/\beta)$ vs $1/T_m$.

内 0.23, 0.30eV のピークは S/N 比があまりよくないが、0.15, 0.18, 0.36eV ピークは実験精度の点からもはっきりしている。

5. 考察

価電子帯から 0.15eV の位置にある準位は、de Nobel 氏¹⁾のホール効果の測定にも見られ、 V_{Cd} によるものとされている。またこの準位は、Barnes 氏¹¹⁾らによれば ($V_{Cd}^2-In^+$) 型の複合欠陥と関連した準位、Agrinskaya 氏¹²⁾らによれば、($V_{Cd}^2-Cl^+$) 型の複合欠陥と関連した準位として述べられている。Agrinskaya 氏¹³⁾らは、欠陥を作る複合成分間の距離の違いに注目し Prener 氏¹⁴⁾らのモデルを使い Cl 複合欠陥の場合最近接 Cd と Te に置き換った Cl との距離 2.7\AA と、In 複合欠陥の場合の 4.5\AA から、各々、 $E_{ACl} \approx 0.17$, $E_{AIn} \approx 0.14\text{eV}$ の値を計算で求め、2つの活性化エネルギーが約 0.03eV 違うことを計算上示した。Agrinskaya¹²⁾ 氏は後に、この2つの活性化エネルギーが 0.03eV 違うことを実験的に証明した。以上から、0.15eV の準位は、($V_{Cd}^2-X^+$) 型の複合欠陥によるもの、0.18eV の準位は ($V_{Cd}^2-In^+$) 型の複合欠陥によるものと考えられる。0.36eV の準位は、光電流の分光特性にも現われたもので、Cu 不純物によることが報告¹⁵⁾されている。基板とした単結晶の作製に用いた Cd, Te の分光分析表によると Cu の混入がわずかではあるが認められ、0.36eV のピークは Cu 不純物準位であることを強く支持している。不明確な 0.23eV と 0.30eV の内、0.30eV の準位は Schager^{16,17)} 氏等による TSC の測定においても観察されているが、その報告においても不純物によるものか、特殊な欠陥によるものかは明かになってはいない。また、Lorenz 氏¹⁸⁾等によるホール効果の測定においては Ag 不純物による準位ということが報告されているが、今回用いた単結晶の原材料の分析においても、また結晶作製及び処理過程でも Ag の混入は認められず、Ag 不純物によるものとは考えることはできなく、起因する因子はいまだ不明である。

6. むすび

Bridgman 炉で成長させた undoped p 型 CdTe と In-doped n 型 CdTe のホール効果を測定し、結晶の評価を行って次の結果が得られた。

(i) undoped p 型 CdTe のキャリア濃度は、 $p=0.5\sim 1.5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 、移動度は $\mu_p=80\sim 120\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であり、活性化エネルギーは、0.15eV と 0.21eV の2つが認められた。0.15eV は明確に現われたアクセプタ準位である。0.21eV の準位は、正しく 0.21eV の準位を示しているのではなく、 $\Delta E > 0.21\text{eV}$ を示す準位が存在することを示唆している。これは、離散した不純物準位をもつこと

と自己補償効果によるものであり、ホール効果のデータ分析の際には、この点に留意しなみなければならない。

(ii) In-doped n 型 CdTe のキャリア濃度は Sample (1) では $n=2.7 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ $\mu_n=700\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ で活性化エネルギーは、0.01eV であった。 N_D-N_A の値は Sample (1) では $2.6 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, (2) では $2.9 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ となり4桁の開きがあり、結晶成長時または熱処理過程のわずかな差から生ずる自己補償効果が特性に大きな影響を与えることがわかった。

CdTe p-n 接合の熱刺激電流では、($V_{Cd}^2-X^+$) 型の複合欠陥によるとされている、0.15eV の準位、($V_{Cd}^2-In^+$) 型の複合欠陥によるとされている 0.18eV の準位及び Cu 不純物による 0.36eV の準位を見出した。

終りに、ホール効果測定データの、p-CdTe については学部卒研生の市橋三樹雄氏、n-CdTe については大学院卒業生の伊藤剣申氏の実験結果から引用させて頂いたことをこわり、両氏に感謝致します。

文 献

- 1) D.de Nobel: Philips Res. Rep.14 (1959) 361.
- 2) W.Shockley and W.T.Read, Jr.: Phys. Rev. 87 (1952) 835.
- 3) A.G.Milnes: Deep Impurities in Semiconductors (John Wiley & Sons, New York, 1973).
- 4) 生駒俊明, 半導体研究 XII, 173.
- 5) B.M. Kulwicki: Ph.D.Dissertation, Univ of Michigan, Ann Arbor, Michigan.
- 6) A.S.Jordan: Metall. Trans. 1 (1970) 239.
- 7) B.Segall, M.R.Lorenz and R.E.Halsted: Phys. Rev. 129 (1963) 2471.
- 8) L.R.Weisberg and H.Schada: J.Appl.Phys. 39 (1968) 5149.
- 9) M.G.Buehler: Solid State Electron. 15 (1972) 69.
- 10) C.T.Sah, W.W.Chan, H.S.Hu and J.W.Walker: Appl. Phys. Lett. 20 (1972) 193.
- 11) C.E.Barnes and K. Zanio: J. Appl. Phys. 46 (1975) 3959.
- 12) N.V.Agrinskaya, E.N.Arkad'eva and O.A. Matveev: Sov. Phys. Semicond. 5 (1971) 767.
- 13) N.V.Agrinskaya, E.N.Arkad'eva and O.A. Matveev: Sov. Phys. Semicond. 4 (1970) 347.
- 14) J.S.Prener and D.J.Weil: J. Electrochem. Soc. 106 (1959) 409.
- 15) M.R.Lorenz. and B.Segall: Phys. Lett. 7 (1963) 18.
- 16) N. V. Agrinskaya, E.N.Arkad'eva, O.A. Matveev and Yu.V.Rud': Sov. Phys. Semiconductors 2 (1969) 776.
- 17) C.Scharager, J.C.Muller, R.Stuck and P. Siffert: Phys. Status Solidi A 31 (1975) 247.