

高濃度 Cl ドープ CdTe の発光の温度依存性

橘 凜人^A、中田博保^{A,B}、藤元章^C、原田義之^C、平井豪^D、櫻木史郎^E、
兼松泰男^A、豊田岐聡^A
大阪大学大学院理学研究科^A
大阪教育大学教育学部^B
大阪工業大学ナノ材料マイクロデバイス研究センター^C
立命館大学理工学部^D
ユニオンマテリアル株式会社^E

Temperature Dependence of Photoluminescence in CdTe Heavily Doped with Cl

Rinto Tachibana^A, Hiroyasu Nakata^{A,B}, Akira Fujimoto^C, Yoshiyuki Harada^C,
Takeshi Hirai^D, Shiro Sakuragi^E, Yasuo Kanematsu^A, and Michisato Toyoda^A

Graduate School of Science, Osaka University^A

College of Education, Osaka Kyoiku University^B

Nanomaterials Microdevices Research Center, Osaka Institute of Technology^C

College of Science and Engineering, Ritsumeikan University^D

Union Materials Inc.^E

We observed photoluminescence in bulk CdTe heavily doped with Cl at 9.8 to 300 K. The spectrum at 300 K was well fitted by the model of recombination between free electrons and acceptor - bound holes. The ionization energy of the acceptor and the broadening factor of electrons are estimated to be 25 and 4.6 meV, respectively. Temperature dependence indicates that recombination of free holes to donor-bound electrons (h, D⁰) occurs below 200 K.

1. はじめに

室温で CdTe の結晶にレーザーを照射すると発光現象が見られる。このことは 1994 年に Lee らによって発見され、この発光の原因を励起子や自由キャリアの再結合によるものであると結論付けられた[1]。しかし、一般に励起子の解離エネルギーは数 meV 程度であり、300 K のとき熱エネルギーが約 25 meV であることを考えると、励起子が室温まで存在しているとは考えにくい。

そこで我々はこの発光原因を、自由電子とアクセプターに束縛された正孔との再結合によるものであると考えている。一般に、浅い不純物はすべてイオン化していると考えられているが、昨年の光物性研究会に提出した論文にて、 $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度の不純物濃度があるとき $3.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度の不純物が室温で中性のまま残っているという理論的予測について報告した[2]。

本発表では、これまで国際会議などで発

表してきた室温の CdTe 発光が自由電子とアクセプターに束縛されたホールとの再結合、すなわち(e, A⁰)発光であることを実験による確認に加え、新たにこのスペクトルの温度変化についても報告を行う[3]。

2. CdTe の室温発光

まず、CdTe の室温における発光を測定した。測定には波長 447 nm、レーザーパワー67 mW の半導体レーザーを励起光として、分光器は Ocean Optics 社の USB2000+を用いた。測定時の室温は 288 K であった。

また、測定に用いたサンプルは結晶の成長中に四塩化シリコンを加えて作成したものを用いている。これによって水と酸素を除去する反応が起き、単結晶の高品質化を行っている[4]。そして、この反応の影響で作製した CdTe 結晶は高濃度の Cl を含むことになる。

結果を図 1 の実線で示す。先行研究同様、1.5 eV 付近にピークを持つ発光スペクトルが測定された。

次にこのスペクトルを(e, A⁰)発光であると仮定してフィッティングを行った。(e, A⁰)発光のスペクトルは、伝導帯に電子がボルツマン分布していることから高エネルギー側の形状が決まることが知られており

$$I(\hbar\omega) = A \sqrt{\hbar\omega - E_g + E_A} \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g + E_A}{k_B T}\right) \quad (1)$$

という式で表される。ただし、 $\hbar\omega$ は発光エネルギー、 E_g はバンドギャップエネルギー、 E_A はアクセプターのイオン化エネルギー、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、

A は定数を表す。この式でフィッティングを行うと高エネルギー側は実験結果とよく一致する一方で、低エネルギー側は大きくずれることが分かっている。これは(e, A⁰)発光の特徴と合致する結果である。

そこで、低エネルギー側の幅について考える。この原因については、これまであまり考えられてきておらず、定説がないというのが現状である。そこで、今回はこの原因をフォノン散乱による伝導電子のエネルギーのブロードニングであると仮定し、この寄与をローレンツ型として考えた式を次に示す。ここで、行列要素は無視して、

$$I(\hbar\omega) = A \int_0^\infty \sqrt{E} \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \cdot \frac{1}{(E - \hbar\omega - E_A + E_g)^2 + \gamma^2} dE \quad (2)$$

ただし、 $E_g = 1.513$ eV、 $T = 288$ K、ブロードニング幅を γ とした。この式でフィッティングした結果を図 1 の破線で示す。低エネルギー側もかなり一致しているが、完全な再現には至らなかった。

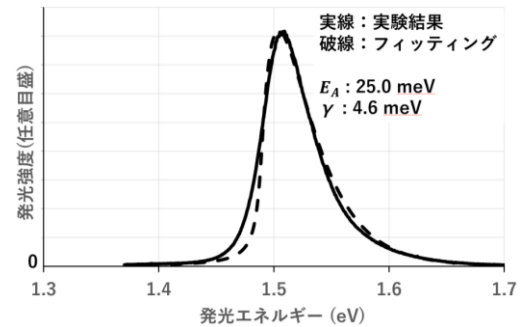


図 1 高濃度 Cl ドープ CdTe の室温発光スペクトルと(e, A⁰)発光およびフォノン散乱を考慮したフィッティング

このフィッティングからアクセプターのイオン化エネルギーは 25 meV であるという結果が得られた。一般にアクセプターの

イオン化エネルギーは 60~200 meV、と言われており [5]、一致しない結果となった。これは Cd 空孔と Te サイトに入った Cl が結びついて浅いアクセプターを形成しているためであると考えている。

また、DC 測定に対する γ の理論値は 11.4 meV であり [6]、フィッティングから得られた値とは異なる。これは DC 測定では伝導帯の全電子が寄与するのに対して、発光ではバンド端付近の電子のみが寄与することによるものであると考えている。

3. スペクトルの温度変化

次に、このスペクトルの温度変化を測定した。実験ではクライオスタットを用いて温度を変化させ、9.8~300 K の範囲で測定を行った。代表して 9.8, 150, 200, 300 K の結果を図 2 に示す。

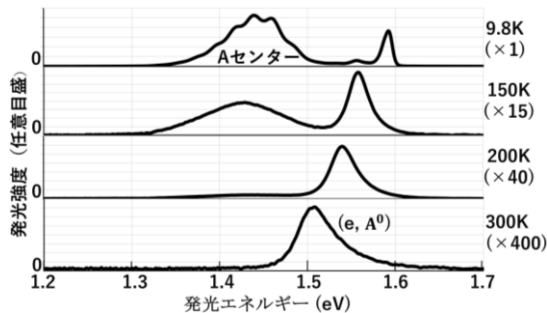


図 2 CdTe 発光スペクトルの温度変化

低温の 1.3~1.5 eV に見られるピークは A センターと呼ばれる Cd の空孔に由来する発光である [7]。

室温で見られたピークは、温度と共にピークエネルギーが変化していることが分かったためこの解析と議論を行う。

4. ピークエネルギーの温度変化

図 2 を見ると、300 K で見られるピーク

は温度が低下するとともに高エネルギー側にシフトしていることが分かる。そこでピークエネルギーの温度変化をプロットしたものを図 3 に示す。

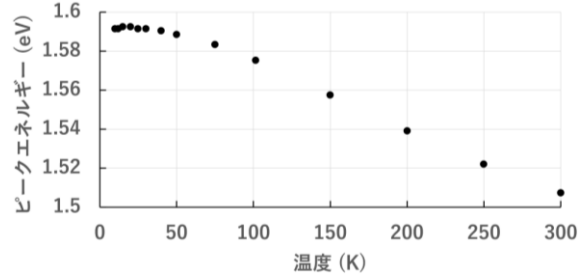


図 3 CdTe スペクトルの 1.5~1.6 eV に見られるピークエネルギーの温度依存性

スペクトルのピークエネルギーは (e, A^0) 発光であると仮定すると、まず正孔がアクセプターに束縛されているため、バンドギャップエネルギー E_g からアクセプターのイオン化エネルギー E_A だけエネルギーが低くなる。そして電子は伝導体でボルツマン分布しているため、バンド端から $\frac{1}{2}k_B T$ だけ高エネルギー側に最も高密度で存在している。よって、ピークエネルギーは

$$E = E_g + \frac{1}{2}k_B T - E_A \quad (3)$$

となる。ここで、バンドギャップエネルギー E_g は温度依存性があることが知られており、CdTe は次の式で示される [8]。

$$E_g = 1.60657 - \frac{4.22 \times 10^{-4} T^2}{T + 1.06 \times 10^2} \quad (4)$$

この (4) 式を図 4 の結果から差し引くことで傾き $\frac{1}{2}k_B$ 、切片 $-E_A$ の直線が得られる。引いた結果を図 4 に示す。結果は一本の直線になるのではなく、低温部と室温付近とで異なる直線関係が見られた。いずれの直線も傾きは $\frac{1}{2}k_B (4.3 \times 10^{-5})$ と近い値となり、室温付近の直線の切片は室温発光スペクト

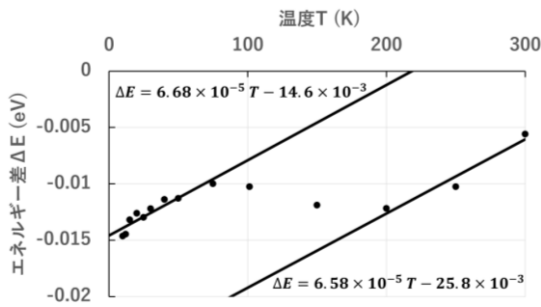


図4 ピークエネルギーから E_g を引いた値 ΔE の温度依存性

ルのフィッティングで得られたアクセプターのイオン化エネルギーとほぼ同じ値であった。

このことから、低温では室温付近と発光原因が異なることが考えられる。低温における発光の特徴は、図4の傾きが室温と同じであることからボルツマン分布が関与していること、および、切片からイオン化エネルギーが 15 meV 程度であることが挙げられる。これらの特徴から、我々はこの発光が自由正孔とドナーに束縛された電子との再結合、すなわち図5で示すような(h, D⁰)発光でないかと考えている。

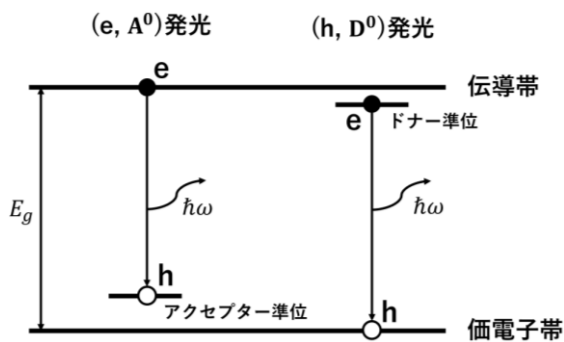


図5 (e, A⁰)発光と(h, D⁰)発光の模式図

しかし、この仮説には問題点があり、一般に低温では自由正孔が存在せず、ほとんどすべての正孔がアクセプターに束縛されて

いると考えられていることである。今後はこの矛盾を説明できるモデル構築や実験を行う必要がある。

5. まとめ

我々は、室温における CdTe 発光の原因を解明するために、室温におけるスペクトルの解析、およびスペクトルの温度変化を測定した。その結果、室温における発光が(e, A⁰)であるという根拠を多く見出すことができた。一方で、低温になると発光原因が(h, D⁰)発光に起因し変化していることが示唆された。

参考文献

- [1] Jaesun Lee *et al.*, Phys. Rev.B**49**, 1668 (1994)
- [2] 橋凜人他、第34回光物性研究会論文集、芦田昌明編集、11 (2023)
- [3] H. Nakata *et al.*, IEEE Xplore (2023)
DOI: 10.1109/IRMMW-THz57677.2023.10299082.
- [4] S. Sakuragi, Am. J. Chem. Eng.**9(1)**, 25 (2021)
- [5] E. Molva *et al.*, Phys. Rev. B**30**, 3344 (1984)
- [6] M. Balkanski and R.F. Wallis, Semiconductor Physics and Applications (Oxford University Press, Oxford, England, 2000).
- [7] R. E. Halsted *et al.*, J. Phys. Chem. Solids.**22**, 109 (1961)
- [8] G. Fonthal *et al.*, J. Phys. Chem. Solids.**61**, 579 (2000)