4-4　液相成長法による CdTe 発光ダイオードの製作

千葉大学　石田春雄　田中国昭

1. まえがき

II-VI化合物半導体中で唯一の両性を示す CdTe は，Mandel[1] らより効率のよい EL（外部量子効率 η；77°K で 12%）が発表されて以来多くの研究がなされてきた。しかしこれらの CdTe ダイオードはすべて長時間の拡散法によるもので，接合部の平坦性が悪く多くの問題を含んでいる。本研究は液相エピタキシ（L.P.E.）法を用いて CdTe の PN 接合を形成し，高濃度で平坦な接合面を得てこれまでの 2 倍近い高効率の発光（100°K で $\eta = 20\%$）を得たので，II-VI 化合物への L.P.E 技術の適用の成果としてここに報告する。

2. ダイオードの製作

液相成長において Solvent の選定は重要であるが，Cd-Te-Solvent の三元相図がほとんどないのでいくつかの低融点金属について実験し成長の可否，均一性，成長速度をスティーニング法と EMX で調べ電気的特性と合せて検討した。Cd, Te, In, Sn, Bi について成長層の良否を調べた結果 Bi が最もよい Solvent となることがわかった。Fig 1. に Bi 1g 中の CdTe の溶融量（a図）と各設定温度の飽和溶液から冷却速度 5°C/min で 500°C まで成長させたときの成長層の厚さ（b図）を示す。

3. 実験結果

ダイオードは NonP, PonN の両者（基板，成長層ともドナーは In，アクセプタは P）を製作し検討した。接合の整流特性はどちらも良好な結果が得られたが，注入発光に関しては PonN にくらべて NonP 接合は 100 倍以上の発光強度を示す。この相異は発光がほとんど N 層から P 層に注入される電子の再結合によっていることと，成長層の中に含まれる Solvent の Bi が深い準位を作って非発光中心となることから説明される。

Fig 2. に代表的な NonP 接合

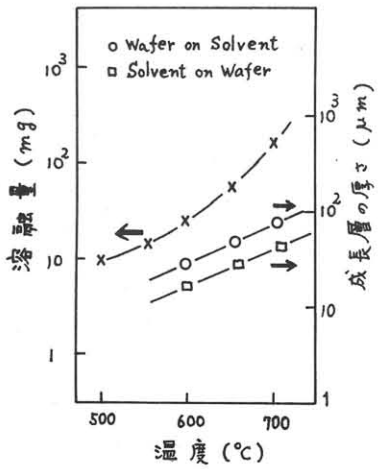


Fig 1. 溶融量と成長層厚さ

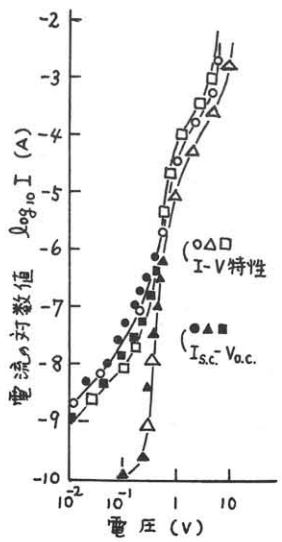


Fig 2. I-V特性と I_{sc}-V_{oc}.

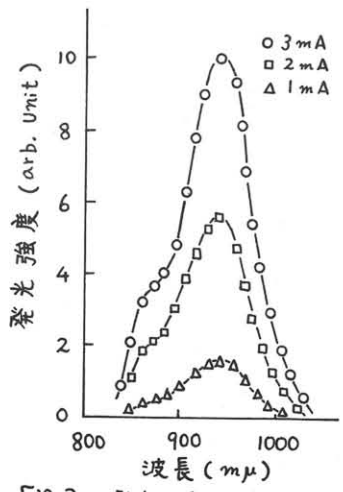


Fig 3. 発光スペクトル分布

の順方向電流-電圧特性を示し同時にダイオードの光照射による短絡光電流-開放端電圧特性を示す。Fig 3. は種々の電流値に対する室温での発光スペクトル分布である。発光のピークは 940 mμ ($h\nu = 1.32$ eV) に存在し 870 mμ 付近 ($h\nu = 1.425$ eV) にサブピークがみとめられる。電流値によるスペクトルの変化はみられない。Fig 4. に各温度における全発光強度-電流特性 (a図) と一定の注入量における全発光強度-絶対温度の逆数特性 (b図) を示した。

4. 検討

いま量子効率 η を

$$\eta = \frac{R}{R+N} = \frac{R}{R + S\exp(-E/kT)} \quad \cdots\cdots\cdots (1)$$

とおけば $R \ll S\exp(-E/kT)$ のとき

$$\eta \doteqdot C\exp(E/kT) \quad \cdots\cdots\cdots (2)$$

となる。ここで R：輻射遷移確率
N：非輻射遷移確率
E：非輻射遷移のおこる活性化エネルギー
S, C：定数

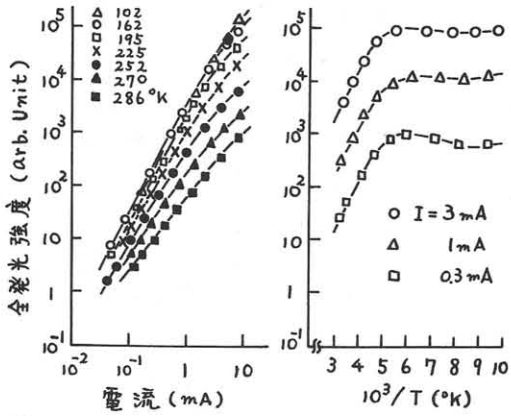


Fig 4. (a) (b)

Fig 4(b) の高温領域の直線の勾配から E の値は 0.13 eV となる。Schön Klasens 型モデルによる Thermal quench を考えるとこのエネルギーはアクセプタ準位を与えるが，この数値はこれまでに報告された Cd の Vacancy V'_{Cd} の準位 0.15 ± 0.02 eV[2] に対応する。Fig 3. の主ピークは伝導帯から V'_{Cd} に遷移する光量子に対応しているが，サブピークは伝導帯から P のアクセプタ準位に落ちる発光と考えられる。Fig. 5 にこれらの準位をまとめたバンドモデルを示す。

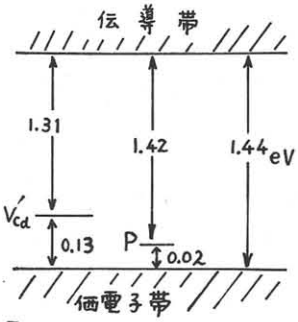


Fig 5. バンドモデル

Fig. 4 のダイオードは 5mA の電流で発光出力 13 μW (室温) が得られるが発光ピークの光量子で計算される外部量子効率は 0.2 % となる。Fig 4 の温度特性から 100°K で $\eta = 20$ % となるが，この効率はこれまでの拡散法による CdTe ダイオードの値をはるかにこえるものである。

5. あとがき

以上 L.P.E 法による接合の均一性の改善と高不純物濃度の達成から CdTe 発光ダイオードの特性が大きく改良された。結晶成長に種々の問題を含んでいる II-VI 化合物もこのような適当な Solvent の選定による液相成長法が各種デバイスへの有力な手段となる。

(1) G. Mandel & F.F. Morehead : Phys. Rev. 134 A1073 (1964) / 136 A826 (1964), : Appl. phys. Letts. 4 143 (1964)
(2) D. Nobel : Philips Res. Repts. 14 361 (1959) / 14 430 (1959)