

卒業論文

論文題名

室温における CdTe の発光の研究

2024 年 2 月 9 日

専攻名：物理学専攻

氏名：橘 凜人

目次

第 1 章 研究の背景と目的

- 1.1 半導体中の不純物について
- 1.2 半導体の発光について
- 1.3 半導体の室温発光について
- 1.4 研究の目的

第 2 章 理論

- 2.1 伝導電子濃度
- 2.2 ドナー電子の分布関数
- 2.3 中性ドナー濃度

第 3 章 実験・考察

- 3.1 レーザーの電流と強度関係の測定
- 3.2 実験に用いるサンプルについて
- 3.3 室温発光の観測
- 3.4 背景光除去
- 3.5 δ 関数を用いたフィッティング
- 3.6 ローレンツ型を用いたフィッティング
- 3.7 シュタルク効果を考慮したフィッティング
- 3.8 室温での時間分解能測定

第 4 章 まとめ・謝辞

- 4.1 本研究のまとめ
- 4.2 研究発表
- 4.3 謝辞

第 1 章 研究の背景と目的

1.1 研究の目的

半導体の発光は室温では観測されにくいと考えられてきた。しかし、1994年に Jaesun Lee らの研究で CdTe の室温発光が観測され(図 1)[1]、2006 年には北海道大学の松原らが不純物をドーピングしたシリコンでも室温発光を観測したことを報告した(図 2)[2]。この発光については様々な原因が考えられているが、本研究では CdTe の発光は不純物に束縛されたホールと伝導電子の再結合によるものだと考え、その検証を行った。

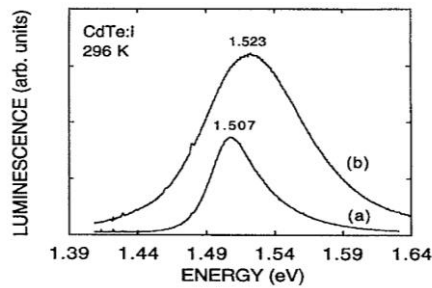


FIG. 1. Representative 296 K PL spectra from CdTe:I epilayers. Sample A (curve a) is the lowest n -type doped sample included in our study ($n_{300\text{ K}} = 8.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Sample B (curve b) is the highest n -type doped sample ($n_{300\text{ K}} = 3.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

(図 1) Jaesun Lee らによる CdTe 発光の観測

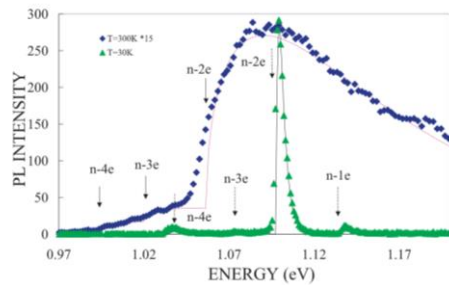


Fig. 2 (online colour at: www.pss-b.com) Photoluminescence spectra at 30 K (triangles) and 300 K (diamonds) in n-Si and their fitted line shapes using Eq. (1).

(図 2) 松原らによる不純物をドーピングしたシリコンの発光

本研究の新規性は伝導電子とアクセプタに束縛されたホールとの再結合と考える点にある。アクセプタのイオン化エネルギーは数十 meV であると言われており、これは室温のエネルギーが 25meV であることを考えるとすべてがイオン化して束縛されたホールは存在しないと考えられてきた[3]。しかし、第 2 章で紹介するように、不純物濃度が高い場合

にはイオン化していない不純物が残っていることも考えられ、実際に上で挙げた2例はいずれも不純物濃度が高いサンプルを用いている。

最後に本研究の目的はCdTeの室温発光の原因を突き止めることである。これは未解明な部分の多い物質のイオン化プロセスの解明や、半導体の表面状態を評価することに応用するなどの発展が期待される。

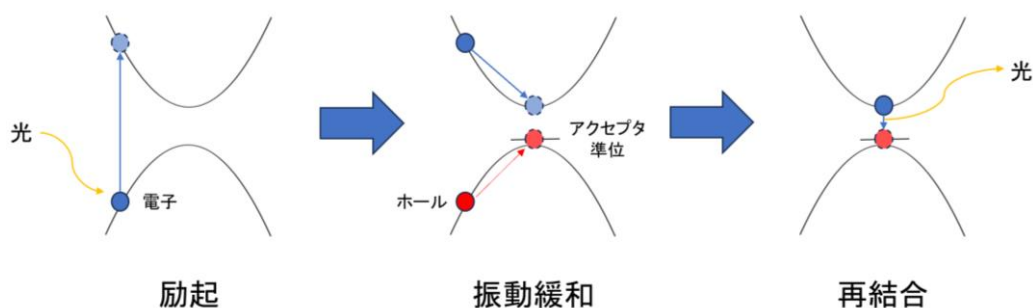
1.2 半導体中の不純物について

今日、社会の様々な場面で半導体が用いられている。この半導体を用いる際、電気伝導性を向上させる目的などで不純物を添加する。一例として、シリコンの結晶中にリンやホウ素といった価電子数の異なる原子を意図的に加えるとといったものが挙げられる。この価電子数の違いによって、不純物は半導体中に電子やホールを放出し、それがキャリアとなることで電気伝導性は大きく向上する。具体的にはシリコン原子 10^5 に対して1個の原子の割合でシリコンにホウ素を加えると、室温でシリコンの電気伝導率は 10^3 倍も増大する[4]。

1.3 半導体の(e, A⁰)発光について

半導体中の伝導電子が不純物に束縛されたホールと再結合することで余剰のエネルギーを光として放出する現象を(e, A⁰)発光と呼ぶ。この現象を運動量空間のエネルギー図で表したものを(図3)に示す。

本研究では、半導体にバンドギャップ以上のエネルギーを持つレーザーを照射することで半導体中の電子が伝導帯へと励起させ、その後振動緩和を経て下の準位に存在するアクセプタに緩和したホールと再結合することで発するエネルギーバンドギャップに近い波長の光を測定し、解析を行った。



(図3) (e, A⁰)発光のエネルギー図

第2章 理論

本章では室温における中性不純物の濃度を理論的に推定し、今回の仮定があり得るものであることを示す。

2.1 伝導電子濃度

まず伝導電子の濃度について考える。電子濃度は、分布関数と状態密度の積を積分することによって求めることができる。そこで分布関数について考える。熱力学の第一法則は粒子数が保存するとき

$$TdS = dE + pdV \quad (1)$$

と表すことができ、エントロピー最大、内部エネルギー最小の条件からボルツマン因子 $e^{-E/k_B T}$ が導出される。

一方、粒子数が変化するグランドカノニカルアンサンブルでは μ を化学ポテンシャル、 N を粒子数とすると

$$TdS = d(E - \mu N) + pdV \quad (2)$$

となる。これは(1)式の E を $E - \mu N$ に置き換えたものとなっている。よって、ボルツマン因子は $e^{-(E-\mu N)/k_B T}$ となる。ここで k_B はボルツマン定数

電子が存在しないとき状態確率は $E = 0, N = 0$ であるので 1 となり、電子が 1 つ存在するときの確率は $e^{-(E-\mu)/k_B T}$ となる。よって分布関数は

$$f_{FD} = \frac{e^{-(E-\mu)/k_B T}}{1 + e^{-(E-\mu)/k_B T}} = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (3)$$

となる。これはフェルミ・ディラックの分布関数と言われる。

そして E_c を伝導体下端のエネルギーとしたとき、室温においては $E - E_c - \mu \gg k_B T$ としてよいから分布関数はボルツマン分布と同じ形に近似できて、以下のように表される。

$$f_e(\epsilon) \approx \exp\left(-\frac{E - E_c - \mu}{k_B T}\right) \quad (4)$$

次に状態密度について考える。フェルミエネルギー E_F はフェルミ面における波数ベクトル \mathbf{k}_F を用いて

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \quad (5)$$

と表せる。またフェルミ面内に存在する状態数の数は一辺 L の立方体を考えその体積を V とすると、スピンを考慮して

$$2 \cdot \frac{4\pi k_F^3 / 3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = N \quad (6)$$

と書けるから

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (7)$$

となる。これを(5)式に代入して

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (8)$$

となるから、E以下の状態数の総数は

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (9)$$

と書ける。よって状態密度は

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot E^{1/2} \quad (10)$$

となる。ただし、伝導帯の下端はエネルギーが E_c であること、および電子の有効質量を考慮すると

$$D_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot (E - E_c)^{1/2} \quad (11)$$

となる。

よって、伝導帯の電子濃度は

$$n = \int_{E_c}^{\infty} D_e(E) f_e(E) dE = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu - E_c}{k_B T} \right) \quad (12)$$

となる。さらに有効状態密度

$$N_c = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (13)$$

を用いると

$$n = N_c \exp\left(\frac{\mu - E_c}{k_B T} \right) \quad (14)$$

となる。

2.2 ドナー電子の分布関数

次にドナー電子の分布関数について考えるが今回はスピンを考慮する必要がある。電子が2つのドナーを占有する場合、クーロン反発の影響でエネルギーが上がりD-状態となる。この状態の電子は束縛エネルギーがドナーの1/20程度であり無視できる。これによって電子がない状態、アップスピンの状態、ダウンスピンの状態の3種の状態があり、電子の占有確率はそれぞれ 1 、 $e^{-(E-\mu)/k_B T}$ 、 $e^{-(E-\mu)/k_B T}$ である。よって分布関数は

$$f_d = \frac{2e^{-(E-\mu)/k_B T}}{1 + 2e^{-(E-\mu)/k_B T}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}e^{(E-\mu)/k_B T}} \quad (15)$$

となる。

2.3 中性ドナー濃度

ドナー不純物濃度を n_d とし、ドナー準位のエネルギーを E_I^d とすれば、中性ドナーの濃度 n_d^0 は

$$n_d^0 = n_d f_d = \frac{n_d}{1 + \frac{1}{2} e^{(E_I^d - \mu)/k_B T}} \quad (16)$$

となる。熱平衡状態のとき、伝導電子とドナー電子の化学ポテンシャル μ は等しくなるから、(11)式と(16)式の μ の値は等しい。

また、伝導電子の濃度 n はイオン化ドナーの濃度と同じであることから(16)式を用いて次のように求められる。

$$n = n_d - n_d^0 = n_d - \frac{n_d}{1 + \frac{1}{2} e^{(E_I^d - \mu)/k_B T}} = \frac{n_d}{1 + 2e^{(\mu - E_I^d)/k_B T}} \quad (17)$$

ここでドナー準位のエネルギー E_I^d をドナーのイオン化エネルギー E_d を用いて表すと

$$E_I^d = E_c - E_d \quad (18)$$

となる。よって(17), (18)式より、伝導電子濃度 n は

$$n = \frac{n_d}{1 + 2e^{(\mu - E_c + E_d)/k_B T}} \quad (19)$$

となる。

さらに(11)式と(19)式より $e^{(\mu - E_c)/k_B T}$ を消去して

$$\frac{n^2}{n_d - n} = \frac{N_c}{2} e^{-E_d/k_B T} \quad (20)$$

という式が得られる。ここで右辺を

$$N_c^{eff} = \frac{N_c}{2} e^{-E_d/k_B T} \quad (21)$$

とおくと

$$\frac{n^2}{n_d - n} = N_c^{eff} \quad (22)$$

$$n^2 + N_c^{eff} n - N_c^{eff} n_d = 0 \quad (23)$$

となる。(23)式の解は

$$n = \frac{1}{2} \left(-N_c^{eff} + \sqrt{(N_c^{eff})^2 + 4N_c^{eff} n_d} \right) \quad (24)$$

となる。ここで平方根の中の第2項が十分に小さいとして展開すると

$$n \cong n_d - \frac{n_d^2}{N_c^{eff}} \quad (25)$$

が得られるから、中性ドナー濃度 n_d^0 は

$$n_d^0 = n_d - n \cong \frac{n_d^2}{N_c^{eff}} \quad (26)$$

となる。また、(21)式を用いると

$$n_d^0 \cong \frac{2n_d^2}{N_c} e^{E_d/k_B T} \quad (27)$$

となる。

ここで具体的な値を用いて、中性ドナー濃度がどの程度であるかを考える。電子の有効質量を $0.1m_e^0$ としたとき、300Kの有効状態密度は $N_c = 8.08 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、ドナーのイオン化エネルギーを $E_d = 10 \text{meV}$ 、ドナー不純物濃度を $n_d = 10^{17} \text{cm}^{-3}$ とすると、 $n_d^0 = 3.6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ となる。これは室温においても中性不純物が少量ではあるが残っていることを示している[5]。

ここでの議論はアクセプタにも適用できる。しかし、アクセプタのホールの分布関数について考えるとき、アクセプタには重いホールと軽いホールの2種が束縛されるため、スピニングアップ、ダウン以外に2つの縮重度がある。このためアクセプタの基底状態は4重縮退であり、式(15)の分母の1/2の代わりに1/4となる。

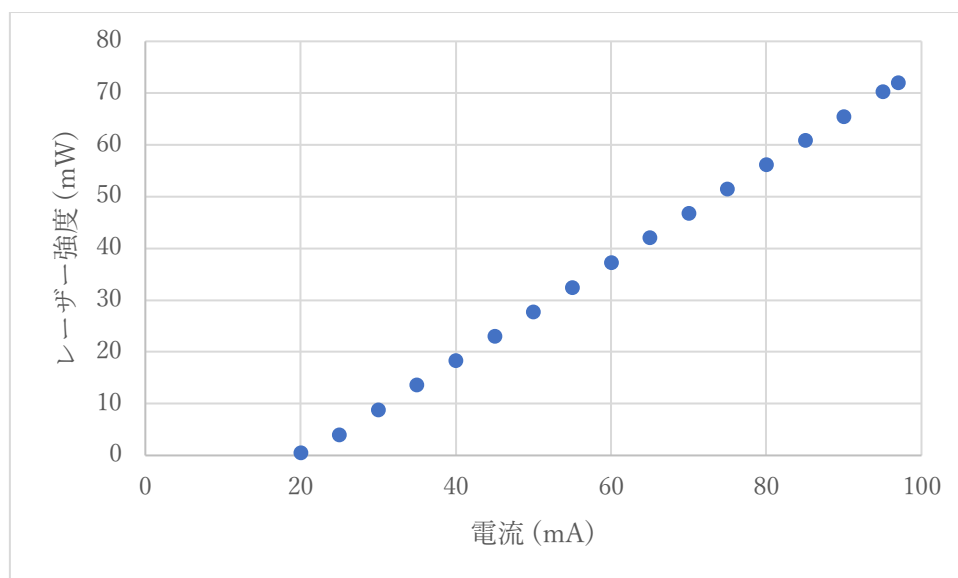
また、現実には試料は高抵抗であり、ドナーとアクセプタの両方が含まれているため、そのことも考慮する必要がある。

第3章 実験・考察

3.1 レーザーの電流と強度関係の測定

実験にはネオアーク株式会社の半導体レーザーDPS-5004を用いた。このレーザーはレーザーヘッドとレーザーコントローラに分かれており、レーザーコントローラには電流の値が表示される。この電流値とレーザー発振強度との関係を調べた。レーザー強度の測定にはネオアーク株式会社のPM-245というパワーメータを用いた。

結果を(図3)に示す。電流値とレーザー強度には線形的な関係が見られた。この関係を用いることでレーザーコントローラに表示された電流値からレーザー強度を求めることができる。



(図3) レーザーの電流と強度の関係

3.2 実験に用いるサンプルについて

今回の実験で用いた CdTe はユニオンマテリアル株式会社の櫻木史郎氏に提供して頂いた結晶を用いている。この試料の作成には特殊な手法が用いられているため、本項ではその紹介を行う。

バルク単結晶を作成する手法は、るつぼ内で原料を溶かし、そこへ種結晶を接触させて直径を拡大しながら結晶を成長させるといったものである。この際、単結晶の高品質化を図るには、素材を溶かすまでの前工程「澆液化プロセス」が非常に重要である。前工程で結晶素材の澆液化を実現するには、原料・るつぼ・雰囲気澆液化3要素からそれぞれ、水分を完

全に除くことが基本になる。高温の水 (H₂O) は化学反応性が極めて高く、多くの金属や非金属を酸化させ、これがもとで複雑な化合物が生成され、融液とるつぼの濡れを促進し、結晶のるつぼとの固着を引き起こしている。したがって単結晶の高品質化には溶液化 3 要素について全てバランスよく化学反応のない不活性な環境に整えることが極めて重要である。

今回の試料作製には四塩化シリコンを用いた RAP 法が用いられている。RAP 法とは水分が特定のハロゲン系、シラン系ガスと化学反応して別物質に転換するのを利用した水分除去法である。ここで起こっている反応を以下に示す。



この反応で生成された SiO₂ と HCl は溶けた CdTe と不活性であり、結晶化には何ら影響しない[6]。しかし、この際に用いた Cl が CdTe に多く含まれており、この Cl がドナーとして働くことから、他の方法で作成された CdTe よりも不純物濃度の高いサンプルであると考えられる。

3.3 室温発光の観測

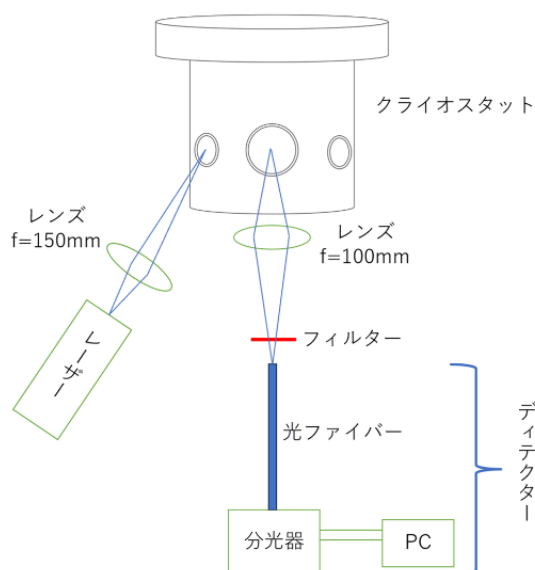
半導体の室温発光の観測を行った。(図 4) に実験装置の模式図を示す。

レーザーは 3.1 で述べたネオアーク株式会社の DPS-5004 を用いた。

フィルターは(図 5)のような赤色の色ガラスフィルターを用いた。レーザー波長が 447nm であり、目的の発光が 800nm 付近で観測されるためレーザーの反射光などを遮断するために用いた。

クライオスタットは(図 6)の装置であり、内部に試料を設置することができる。窓が 3 つ付いており、励起用レーザーの入射や発光を取り出すのに用いる。また、内部を真空にすることや低温にすることができる。温度操作を行うコールドヘッドは岩谷産業の HE05、試料を設置するミニスタットは岩谷産業の CRT-006-2000 を用いた。

ロータリーポンプは株式会社アルバックの GLD-136C を用いており、クライオスタット内を真空にするのに用いた。



(図4) 実験装置の模式図



(図5) 色ガラスフィルター

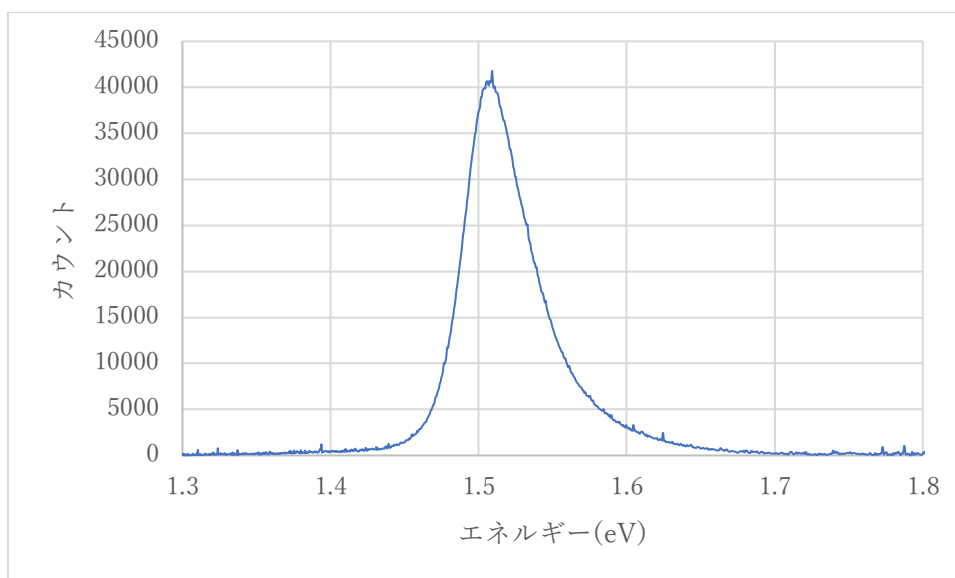
レンズはレーザー側が焦点距離 150mm, 分光器側が焦点距離 100mm を用いている。レーザー光をサンプル部で集光させ、発光を光ファイバー部で集光するように調整を行っている。

分光器はオーシャンフォトニクス株式会社の Ocean Optics2000+を用いた。340~1024nm の波長の光を測定することができる。

この装置を用いて CdTe の室温発光を測定した。結果を(図7)に示す。ただし、測定したときの室温は 15°C、積算時間 3.0 秒、積算回数 10 回、レーザー強度 43.4mW であった。また、実験では各波長の強度が得られるが、その波長をエネルギー(eV)に変換してグラフを作成した。



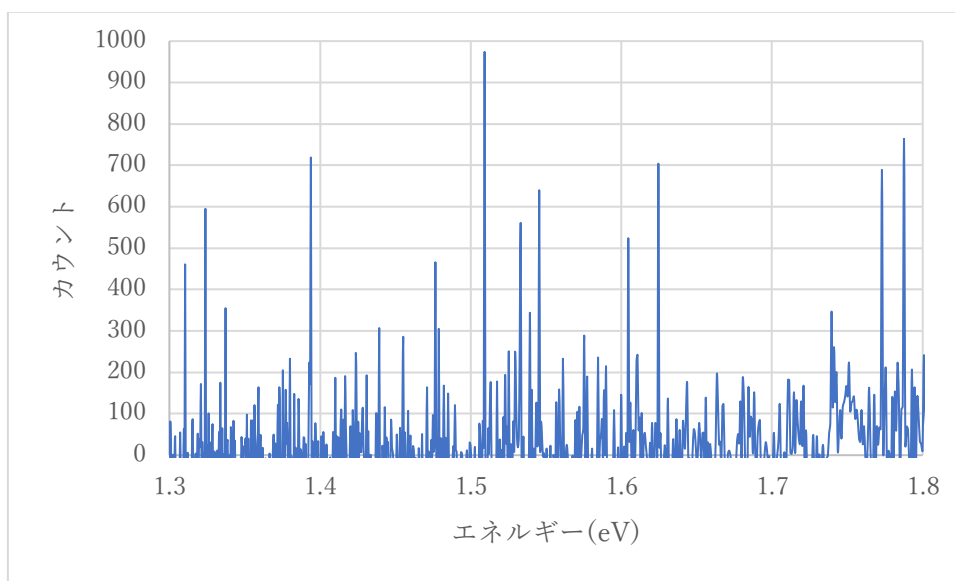
(図6) クライオスタット



(図7) CdTe の室温発光スペクトル

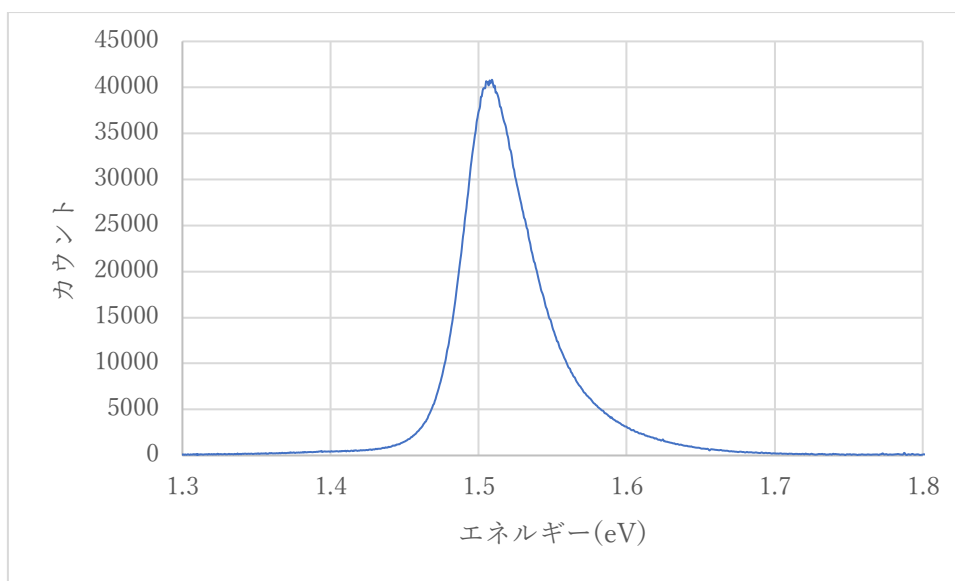
3.4 背景光除去

(図7)を見るといくつかの小さな鋭いピークのようなものが見られる。これは背景光によるものであると考えられる。そこでレーザー光を切った状態で同様の測定を行った。その結果を(図8)に示す。



(図 8) 背景光のスペクトル

そして、この背景光を(図 7)の結果から差し引いたグラフを(図 9)に示す。



(図 9) 背景光を差し引いた CdTe の発光スペクトル

また、(図 9)の最もカウント数が多いピークのエネルギーは 1.509eV であり、この値は CdTe のエネルギーバンドギャップである 1.513eV や、(図 2)に示した Jaesun Lee らの先行研究で示されたピークと近い値になっている。

3.5 δ 関数を用いたフィッティング

伝導帯の電子濃度は(12)式で示したとおりである。これを用いて発光スペクトルの理論式を導出する。

いま、伝導電子とアクセプタに束縛されたホールとの再結合を考えるため、発光エネルギー $\hbar\omega$ はエネルギーギャップ E_g と電子のエネルギー E を加えたものからアクセプタのイオン化エネルギー E_A を引いたものになる。よって発光スペクトルの理論式は運動量行列要素がエネルギーに依存しないとすれば

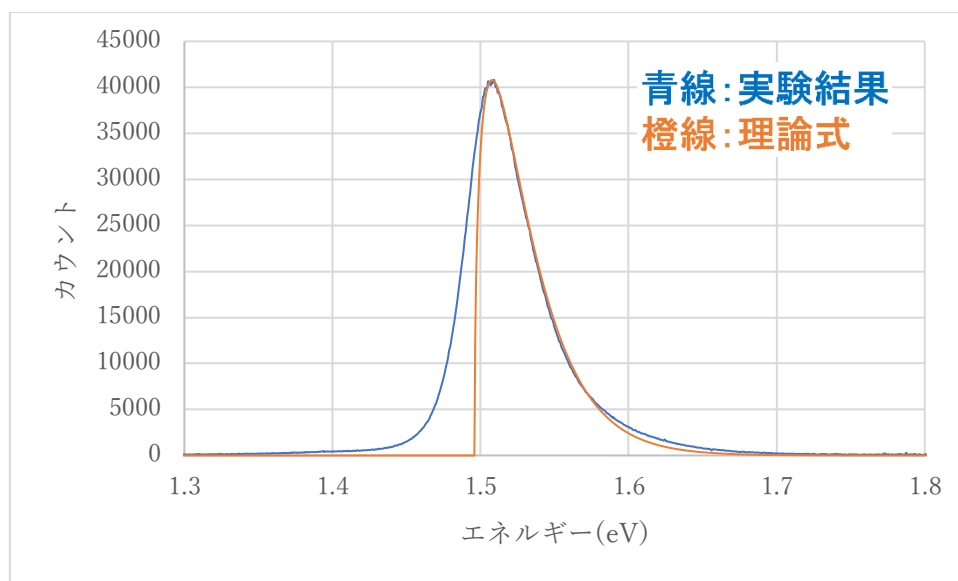
$$I(\hbar\omega) = A \int_0^{\infty} D_e(E) f_e(E) \delta(E - \hbar\omega - E_A - E_g) dE \quad (29)$$

で表され、これに(4), (11)式を用いると

$$I(\hbar\omega) = A \sqrt{\hbar\omega - E_g + E_A} \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g + E_A}{k_B T}\right) \quad (30)$$

となる。

導出した(30)式を用いてフィッティングを行った。ただし、 E_g はCdTeのバンドギャップギャップである1.513eV、 T は実験時の室温288Kを用いた。また、フィッティングの際は E_A と A の値を調整した。結果を(図10)に示す。



(図10) (30)式を用いたフィッティング

フィッティングの結果、 $E_A = 17\text{meV}$ となり不純物のイオン化エネルギーが数十 meV であることに矛盾しなかった。

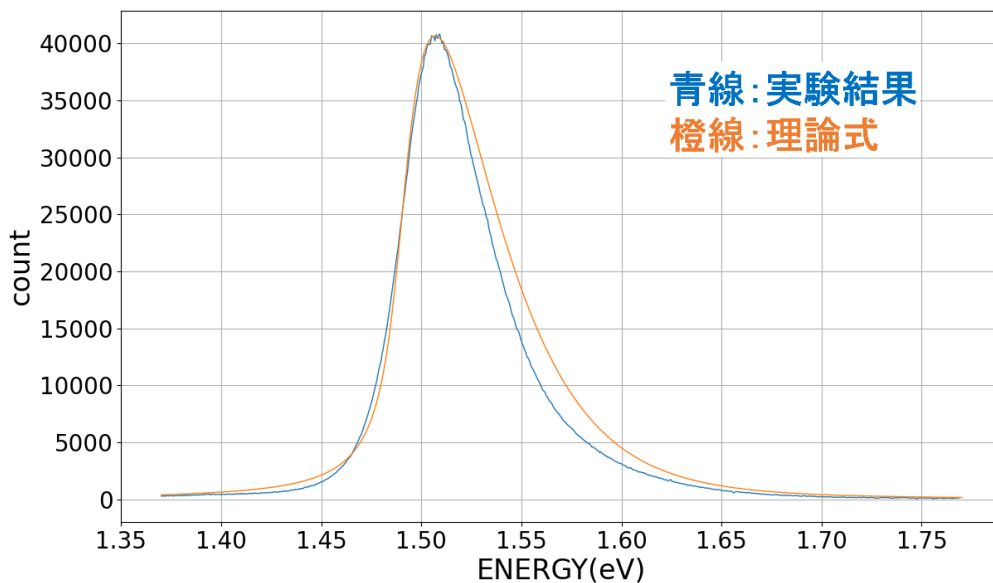
しかし、低エネルギー側のフィッティングが大きくずれている。これはイオン化不純物などによる電子の散乱が起きており、伝導帯電子のエネルギーのブロードニングを考慮する必要があるためだと考えられる。

3.6 ローレンツ型を用いたフィッティング

電子散乱による電子のエネルギーのブロードニングを考慮するために(29)式の δ 関数をローレンツ型で近似すると次の式になる。ただし、ブロードニングの幅を γ とした。

$$I(\hbar\omega) = A \int_0^\infty \sqrt{E} \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \frac{1}{(E - \hbar\omega - E_A - E_g)^2 + \gamma^2} dE \quad (31)$$

この式で Python を用いて数値積分を行い、フィッティングを行った。その結果を(図 11)に示す。



(図 11) (31)式を用いたフィッティング

フィッティングの結果、 $E_A = 24.5\text{meV}$ 、 $\gamma = 9\text{meV}$ となり、イオン化エネルギーは矛盾のない値であった。

伝導帯のブロードニングを考慮することで低エネルギー側はフィッティングできたが、高エネルギー側が少しくずれてしまった。

3.7 シュタルク効果を考慮したフィッティング

シュタルク効果とは周囲の電場によってエネルギー準位が変化する現象である。今回の系では、中性不純物の周囲に存在するイオン化不純物によって発生する電場がアクセプタのエネルギー準位に影響を与えると考えられる。シュタルク効果による補正項は2次の摂動論を考えることで導出できて

$$W_2 = -\frac{9}{4}\varepsilon^2 a_0^3 \quad (32)$$

と与えられる[7]。ただし、 a_0 はボーア半径を表す。

また、イオン化不純物による電場は、不純物が偏りなく存在していると仮定すると次の式で表される。

$$F(\varepsilon) = \frac{4}{\pi\varepsilon_{md}} \frac{(\varepsilon/\varepsilon_{md})^2}{[1 + (\varepsilon/\varepsilon_{md})^2]^2} \quad (33)$$

ただし、 ε_{md} はアクセプタ濃度 N_A とアクセプタ・ドナー比 K によって定まる値であり、

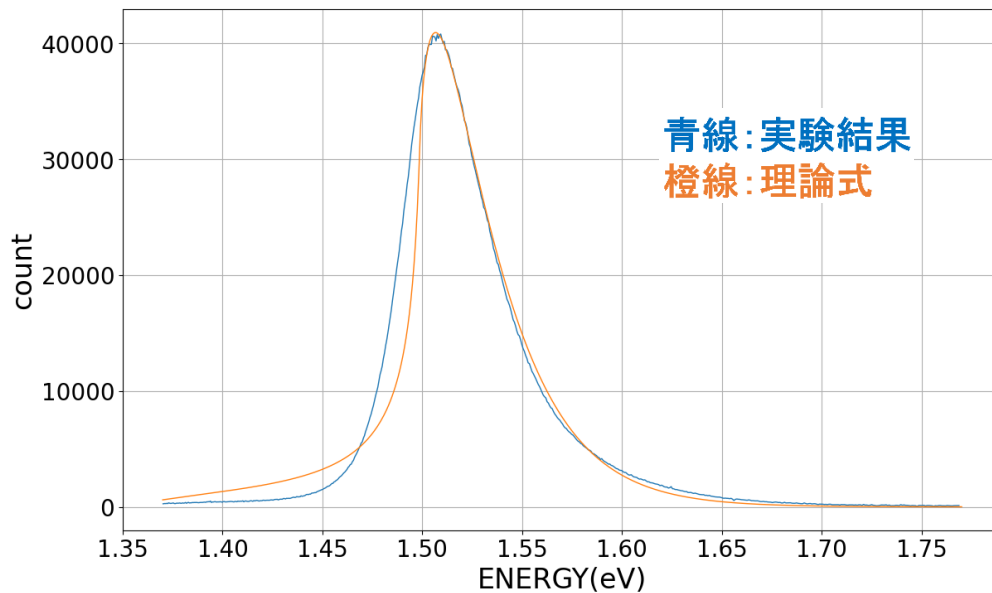
$$\varepsilon_{md} = 2.51KeN_A^{2/3}\kappa^{-1} \quad (34)$$

で定められる[8]。よって式は

$$I(\hbar\omega) = A \int \sqrt{\hbar\omega - E_g + E_A - W_2} \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g + E_A - W_2}{k_B T}\right) \cdot F(\varepsilon) d\varepsilon \quad (35)$$

となる。

この式で Python を用いて数値積分を行い、フィッティングを行った。その結果を(図12)に示す。



(図12) (35)式を用いたフィッティング

フィッティングの結果、 $E_A = 14\text{meV}$, $\varepsilon_{md} = 6 \times 10^6\text{V/m}$ であったため、イオン化エネルギーは矛盾しなかった。

また、得られた ε_{md} の値を(34)式に当てはめると、 $N_A = 1.22 \times 10^{25}\text{cm}^{-3}$ となった。一般

的に、キャリアが飽和すると言われている高濃度ドーピングが $10^{19} \sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 程度であるため、かなり高濃度であると言える[9]。今後は他の方法でも不純物濃度を測定し、この値と矛盾しないかという実験が考えられる。

求めた不純物濃度が高すぎることで低エネルギー側のスペクトルの形が計算と実験で異なることから、シュタルク効果の影響は小さいと思われる。

3.8 室温での時間分解測定

時間分解能測定とは試料にパルスレーザーを照射して生じる発光強度の時間変化を測定することで発光寿命を求める実験である。

半導体の再結合には光を発する輻射過程と光を発さない非輻射過程が存在する。輻射過程による係数を A、非輻射過程による係数を B としたとき発光寿命 τ は電子密度 n を用いて次の式で与えられる[10]。

$$\frac{1}{\tau} = An + B \quad (36)$$

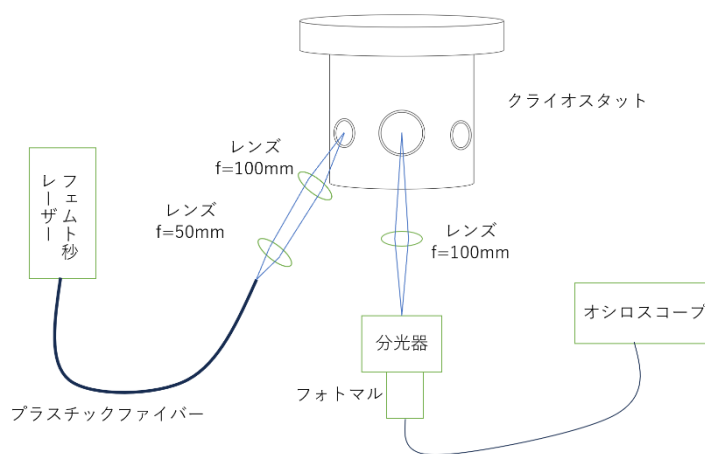
ここで、非輻射過程は温度による変化がないのに対して輻射過程は温度によって変化することが知られている。よって、発光寿命の温度依存性を測定することで輻射過程と非輻射過程の割合を求めることができる。

実験装置の模式図を(図 13)に示す。

フェムト秒レーザーはパルス幅 160fs、パルス周期 $5 \mu\text{s}$ 、波長 400nm の物を用いた。

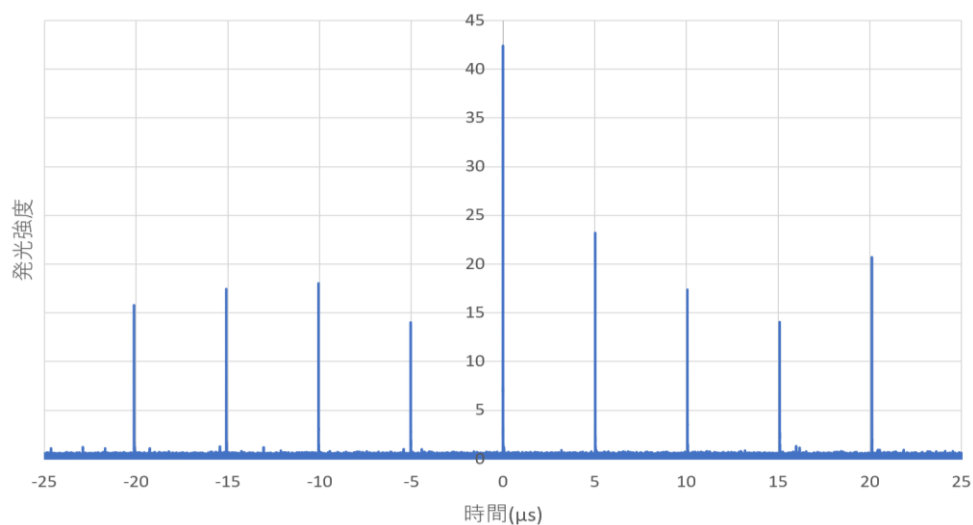
また、光電子増倍管は CdTe の発光波長である 800nm に感度がある浜松フォトニクス株式会社の R2066 を用いた。

そしてデータの取得はレタダイン・レクロイ社のオシロスコープ WaveSurfer64Xs を用いて行った。



(図13) 実験装置の模式図

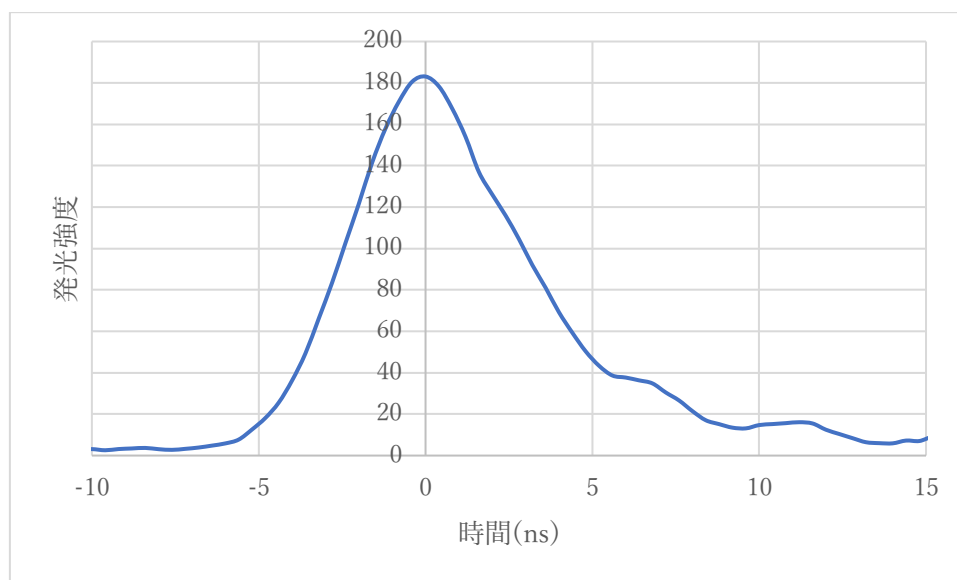
実験の結果を(図 14)に示す。ただし、分光器は発光強度がある程度強い 808nm に設定し、実験は 20 回積算を行っている。



(図 14) 時間分解測定の結果

レーザーのパルス周期である $5\mu\text{s}$ 毎に信号が出ていることからノイズではなく発光のデータを取れていると考えられる。また、 0s のデータが他のデータと比べて大きい原因として、発光強度にばらつきがあり強いところをトリガーとして 0s としていることが原因だと考えられる。

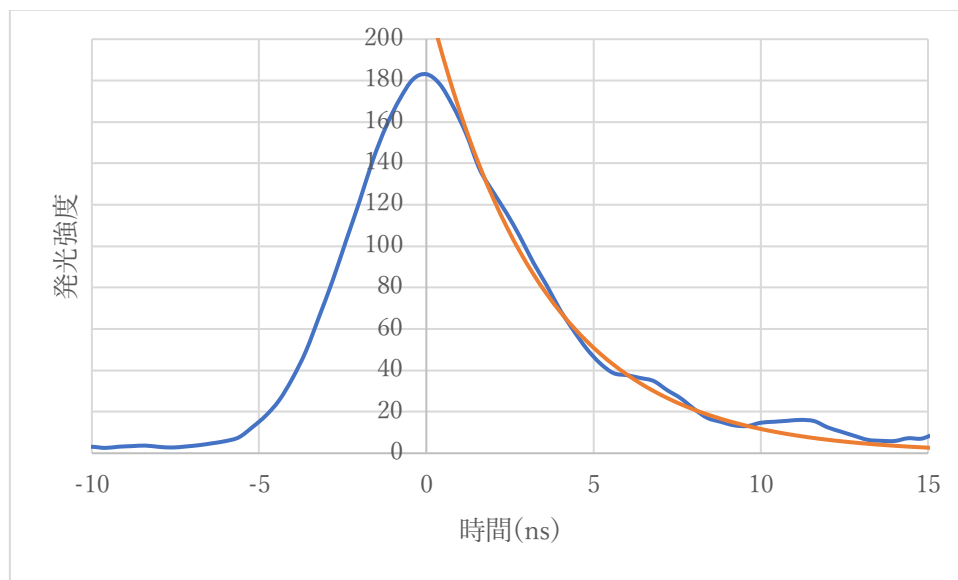
次に、各ピーク波形を見るために横軸を ns のスケールに拡大したものを(図 15)に示す。ただし、積算回数をより大きくしデータ精度をあげるために $5\mu\text{s}$ 毎のピーク波形を積算してグラフを作成した。



(図 15) 時間分解測定結果のピーク波形

発光寿命は、発光強度が e^{-t} の形で表されるとき、ピーク強度の $1/e$ になるのにかかる時

間で定義される。(図 15)の 0s 以降のグラフを指数関数で近似すると(図 16)のようになる。

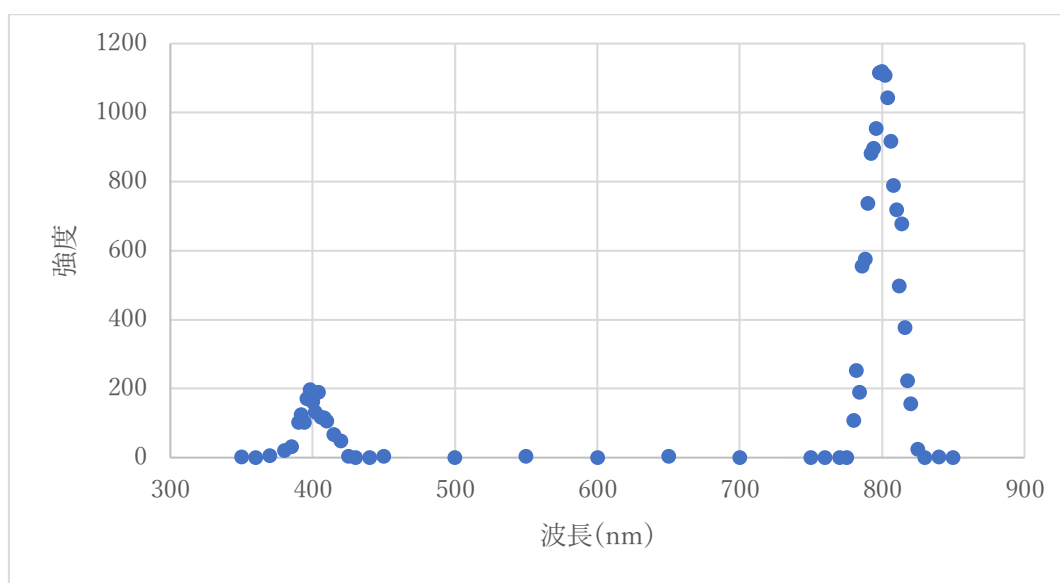


(図 16) 発光強度の指数関数による近似

近似式は $y = 221.65e^{-0.294t}$ である。かなり近いグラフになっていることから、発光寿命は強度がピークの $1/e$ になるまでの時間で定義できると考えられる。

この定義に従って発光寿命を求めると 4.1ns と求まった。

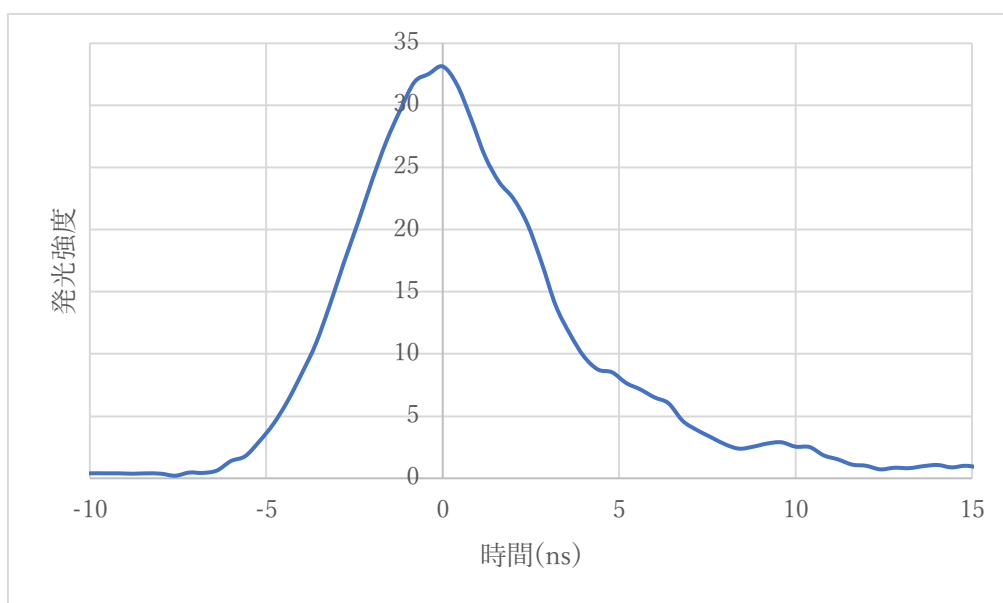
次にここで得られた値が本当に発光の寿命を表しているのかについて検討する。分光器を調整し、測定する波長を変化させながら各波長における発光強度を測定した。その結果を(図 17)に示す。



(図 17) 発光のスペクトル

400nm 付近にレーザーの散乱光と考えられるピークと、800nm 付近にサンプルの発光と考えられるピークが測定できた。また、サンプルを紙に変えて同様の実験を行ったところ、800nm のピークは観測されなかった。このことから(図 15)はサンプルの発光を正しく捉えられていると考えられる。

次に、サンプルを紙に変えてレーザーの散乱光について時間分解能測定を行った。その結果を(図 18)に示す。



(図 18) レーザー散乱光の時間分解能測定

グラフの概形が(図 15)と非常に似た結果が得られた。この原因としてディテクターの時間応答性が考えられる。今回用いたディテクターの時間応答は 2.8ns であり、それよりも発光寿命が短い場合は測定することができない。より応答時間の短いディテクターを使うことや、温度を変化させることで問題を解決できると考えている。

第4章 まとめ・謝辞

4.1 本研究のまとめ

本研究では室温における半導体の発光について、不純物に束縛されたホールと伝導電子の再結合によるものと仮説を立てて検証を行った。

3.3 では実際に CdTe の室温発光スペクトルを測定し、続く 3.4 では背景光を除去することで非常に滑らかなデータの取得に成功した。ピークのエネルギーは 1.509eV であり、これは先行研究の値と合致するものであった。

3.5, 3.6, 3.7 ではこの結果に対して理論式を用いたフィッティングを行った。いずれの場合も不純物のイオン化エネルギーは数十 meV と一般に知られている値が得られたが、グラフの概形は一致させられなかった。今後はブロードニングとシュタルク効果の両方を考慮した理論式を用いたフィッティングや、評価関数を導入してフィッティングのアルゴリズム化を目指す。

3.8 では時間分解能測定を試みた。CdTe の発光は正しく捉えることができた一方で、ディテクターの応答速度の問題で発光寿命の測定には至らなかった。今後は温度を変化させたり、実験方法を工夫したりすることで発光寿命の測定、及びその温度依存性を明らかにすることを旨とする。

4.2 研究発表

第 34 回光物性研究会

4.3 謝辞

本研究を行うにあたって多くの方からご協力いただきました。豊田岐聡教授には、貴重なご意見ご指導をいただきました。兼松泰男教授には、光物性に関することのみならず、研究に取り組む姿勢や考え方などもご教授頂きました。大阪教育大学名誉教授兼大阪大学大学院理学研究科附属フォアフロント研究センター招へい教授の中田博保先生には、研究の方向性や装置の取り扱い、先行研究や参考文献の紹介など非常に多くのことをご指導、ご助力いただきました。ユニオンマテリアル株式会社の櫻木史郎氏には実験で用いた CdTe のサンプルをご提供いただきました。

また、質量分析グループの方々には、ミーティングの際に貴重なご意見を頂戴したことや、他愛のない話をして心休まる時間を作っていただいたこともありました。関わってくださったすべての皆様に心から感謝いたします。

参考文献

- [1] Jaesun Lee *et al.*, Phys. Rev.**B49**, 1994, 1668.
- [2] I. Matsubara et al. phys. stat. sol. (b) **243** 1893 (2006)
- [3] 井上伸雄、蔵本貴文、「半導体」のことが一冊丸ごとわかる、ベレ出版、2021、p.45
- [4] C. Kittel、キッテル固体物理学入門上第8版、丸善、宇野良清他訳、2005
- [5] 中田博保他、第33回光物性研究会論文集、芦田昌明編集、2022、 p.19-22
- [6] 櫻木史郎、澆液結晶化法に高品質バルク単結晶作製技術、応用物理 85、2016
- [7] Schiff、量子力学(上)、吉岡書店、井上健訳、1970
- [8] B.I. Shllovskii and A.L.Efros、Electronic Properties of Doped Semiconductors、Springer-Verlag (1984)
- [9] 奥村次徳、半導体への不純物ドーピング、応用物理 68、1999
- [10] J.C. Hensel, T.G. Phillips and G.A. Thomas 、 The Electron-Hole Liquid in Semiconductors : Experimental Aspects、Academic Press Inc. (1977)