

ZnTe-CdTe ヘテロ接合の電氣的光学的特性

佐 治 学・伊 藤 剣 申

電 気 工 学 科

(1974年9月13日受理)

Electrical and Optical Properties of ZnTe-CdTe Heterojunctions

Manabu SAJI, and Kenko ITO

(Department of Electrical Engineering)

(Received September 13, 1974)

ZnTe-CdTe heterojunctions are prepared by the vapor-phase epitaxial growth method of ZnTe on CdTe and by the liquid-phase epitaxial growth method of CdTe on ZnTe.

Electrical and optical properties of heterojunctions are measured. The results of forward I-V characteristics show the diffusion current mechanism and multi-step tunneling mechanism. The results of C-V characteristics show an abrupt junction to have the built-in voltage of 0.8V.

Photovoltaic effect shows spectral response from 5500Å to 8200Å, from the band gap of ZnTe to the band gap of CdTe.

I. まえがき

半導体ヘテロ接合とは、異なる2種類の半導体を合金法、気相成長法、液相成長法、真空蒸着法などを用いて接合を作製するものである。ヘテロ接合は、Krömer¹⁾等が wide gap emitter をもつ transistor を作製すれば、高い注入効率をもつ高速スイッチング素子を作れるという理論を提案し、その後、多くの研究者達によって発展されてきた。しかしながら実験的研究が始められたのは、1960年代にエピタキシャル成長が行なわれるようになってから以降のことであり、Anderson²⁾等は Ge-GaAs ヘテロ接合の作成に成功し、その電氣的光学的特性の測定が行われた。

II-VI化合物半導体は、その band gap が可視光から近赤外光領域にあるため、光電変換素子などへの応用から数多くの研究がなされてきている。筆者達は、II-VI化合物である ZnTe (band gap 2.26 eV) と、CdTe (band gap 1.44 eV) を取りあげ、そのヘテロ接合を試みた。一般にヘテロ接合は格子定数の misfit

が8%以下なら製作可能とされている。ZnTe の格子定数は 2.64Å であり、CdTe の格子定数は 2.80Å で misfit 率が約6%になり製作は可能であってもかなりの dangling bond が存在することが予想される。筆者達は試料作製方法として、気相成長法と Nelson の液相成長法を用いた。気相成長法では、開管法を用い、H₂ gas 雰囲気中で 610°C n型 CdTe (111) 面上に ZnTe を気相成長させた。液相成長法では、H₂ gas 雰囲気中で、ZnTe (111) 面上に Bi を溶媒として CdTe をエピタキシャル成長させた。電氣的光学的測定の結果、このヘテロ接合は整流性を示し、電圧-容量測定から abrupt junction で拡散電位 0.8V を得た。又、光起電力が 5500Å から 8200Å にあらわれた。なを試料に用いた ZnTe は、本実験室で縦型ブリッジマン炉によって作製したもので as grown ZnTe で、carrier density $p=1\sim 10^{16}$ (cm⁻³), mobility $\mu h=60\sim 100$ (cm²/v·sec) のものである。³⁾ 又、CdTe は、as grown CdTe に In を 10¹⁸/cm³ dope した n 型 CdTe を用いた。

II. 試料の作製方法

(1) ZnTe単結晶の作製

基板に用いる ZnTe 単結晶は、Zn と Te とを高温で直接反応させ、Bridgman 法で単結晶化させる方法によって得た。⁴⁾ すなわち、Zn (99.999%) および Te (99.999%) を前処理を行った後、1:1の化学当量づつに秤量し、内径 10mm の 2 重石英管中に真空封入 (1×10^{-5} torr 以下) してアンプルを作った。これを縦型ブリッジマン炉中に set し、550°C~610°C の温度領域で 5~10 時間かけてゆっくり昇温することによって $\text{Zn} + \text{Te} \rightarrow \text{ZnTe}$ の反応を行なわせる。その後 100°C/hr の昇温速度で 1320°C まで昇温し、約 3 時間 ZnTe を溶融状態に保った後、1 mm/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る。こうして得られた ZnTe を as grown ZnTe という。

(2) ヘテロ接合の作製

イ. 液相成長法

上記のようにして得た ZnTe を光像法によって (111) 面を決定し、ダイヤモンドカッターによって約 1 mm 厚に slice する。これをカーボラダム、アルミナ (0.3 μ) で研磨し加工ひずみを少なくした後、エッチング液 (Br メタノール) で表面を鏡面エッチし cleand surface をえた。成長させる CdTe と溶媒の Bi は、化学エッチングした後約 800°C に加熱し Bi 中に CdTe を飽和状態まで溶融させたのち急冷した (CdTe+Bi) を用い、⁵⁾ Fig-1 のように set する。これを横型炉の石英管 (30 ϕ) に入れ、H₂ ガス雰囲気中で 200°C/hr の昇温速度で

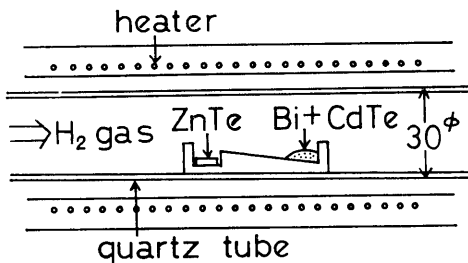


Fig.1. The liquid phase epitaxial growth arrangement for growing CdTe on ZnTe crystal

630°C まで昇温させ、約 1 時間放置する。次に、600°C まで降温し、横型炉を傾むけることによって (CdTe+Bi) を ZnTe 基板にかぶせ、約 1°C/min の降温速度で 450°C まで温度を下げることによってエビタキシャル成長を行なわせた。溶媒として用いた Bi を取り除くために、真空系内 (10^{-5} torr 以下) で縦型炉を用いて 300°C に試料を昇温し、大部分の Bi を取り除く。次に Hg 溜りに試料を入れ、100°C 前後で残りの Bi をアマル

ガムにして除く。このようにして得られた CdTe 成長層は、比較的均質なもので波形の成長を示していた。

ロ. 気相成長法

気相成長法では、ZnTe の蒸気圧が CdTe の蒸気圧より高いために、CdTe に ZnTe をエビタキシャル成長させた。基板に用いる CdTe は、液相成長に用いた ZnTe 同様に、(111) 面を決定し、鏡面エッチして cleand surface を得た。試料作製には、横型炉を用いて、石英管 (30 ϕ) 内に、基板 CdTe と、細粉 ZnTe を、各々、約 8 cm の距離をへだてて石英ポートにのせ、ZnTe 側から H₂ gas を流入させた。そして約 200°C/hr の昇温速度で、ZnTe を約 850°C に、CdTe 基板を 610°C にして、約 2 時間保持することによってエビタキシャル成長を行なわせた。ZnTe 成長層は、波形成長を示し、ラウエ回折の結果、単結晶であることがわかった。

(3) 測定の準備

電気的光学的特性測定のために、試料へのオーム性接触によってリード線を取り出さなければならない。液相成長によって得た試料では、ZnTe 基板へは、LiNO₃ 溶液の小滴を塗布乾燥後、H₂ gas 雰囲気中で 300°C で約 5 分熱処理後、Ni メッキをして Cu 板に In でろう付けすることによってオーム性接触をえた。⁶⁾ CdTe 成長膜は膜厚 10 μ 程度であったので、In の真空蒸着後、In のろう付けによってリード線を取り出すことによってオーム性接触を得た。又、気相成長によって得た試料は、ZnTe 成長膜へは、Cu 蒸着後、In のろう付けによってリード線を取り出した。しかし、この Cu 蒸着では、非オーム性 (整流性) のものもあり、接触抵抗も数十~数百 K Ω と、あまりよいものが得られなかった。CdTe 基板には、In の蒸着後、In のろう付けによってよいオーム性接触が得られた。

III. 電気的光学的測定

(1) 電圧—電流特性

p型 ZnTe と n型 CdTe のヘテロ接合であるので、これはダイオードを形成している。Fig.-2 に、液相成長、気相成長によって得られた試料の代表的な V—I 特性を示す。ヘテロ接合の順方向特性については、しばしば実験結果と一致させるために電流を

$$I = I_s (\exp(qV/nkT) - 1) \quad (1)$$

I_s ; 逆方向飽和電流 V ; 印加電圧

なる式であらわし、 n を接合の目安としている。筆者達の実験の結果、液相成長によって得た試料について、次のように、

- i) 温度を変化させたとき、ほとんど n が一定で、(1) 式に従う試料。(Fig.-3)

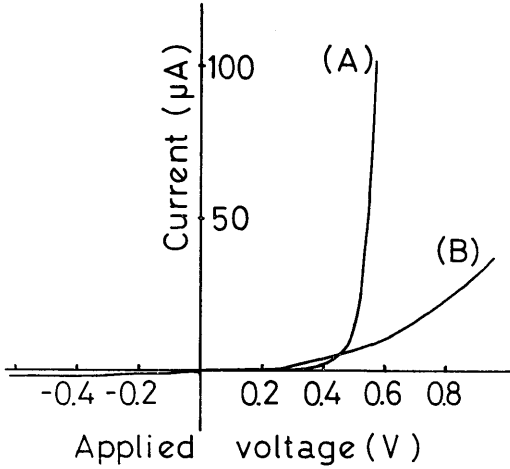


Fig. 2. Current-Voltage characteristics. Sample (A) is prepared by the liquid-phase epitaxial growth method. Sample (B) is prepared by the vapor-phase epitaxial growth method.

ii) 温度を変化させたとき
 $I \propto \exp(\alpha V)$
 に従う試料。(Fig. -4)

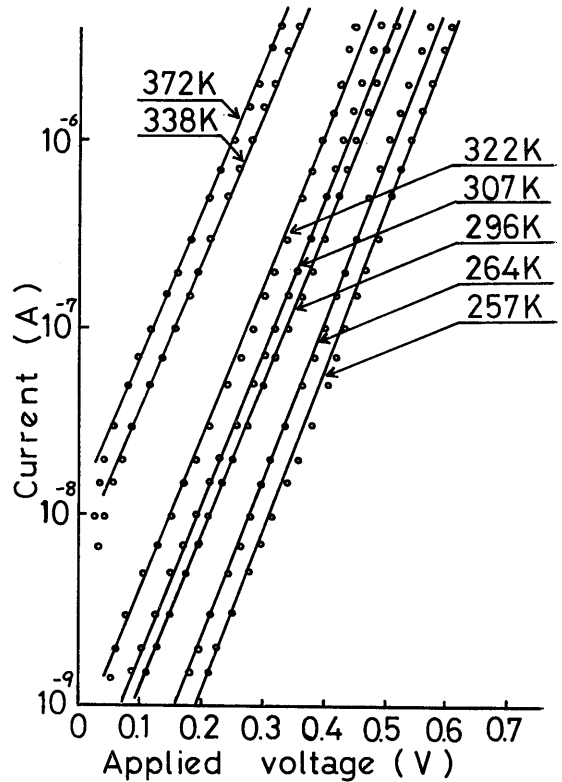


Fig. 4. Current-Voltage characteristics of ZnTe-CdTe diode.

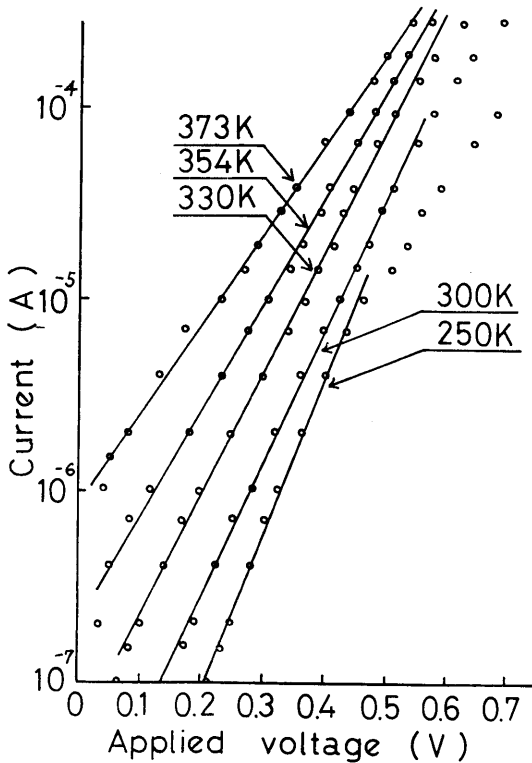


Fig. 3. Current-Voltage characteristics of ZnTe-CdTe diode.

iii) 温度を変化させたとき、印加電圧によって、i) と ii) の2つの領域を持つ試料。(Fig. -5)

ができた。i) の試料は、(1)式からもあきらかなように拡散理論に従うものである。ii) の試料は、化合物半導体の V-I 特性にしばしば見られるもので、**multi-step tunneling** によって流れる電流で説明される。iii) の試料は、i) と ii) との両方の特性を有するもので、印加電圧の低い領域では ii) の **tunneling** 電流が支配的であるが、印加電圧が大きくなると拡散電流が支配的になる。

(2) 電圧-容量測定

ダイオードに逆バイアス電圧を加えて容量を測定することによって、接合面の状態及び拡散電位を知ることができる。Fig. -6 には、気相成長によって得た試料の測定結果を、Fig. -7 には、液相成長によって得た試料の測定結果を示す。Fig. -6 から拡散電位が、0.7V、Fig. -7 から拡散電位、0.8V と求まる。液相成長の試料については、試料の劣化がはげしく、拡散電位 0.6V 程度のももあった。又、どちらも $1/C^2-V$ 直線上にプロットできることから **abrupt junction** にちかいかのができていいるものと思われる。尚、測定には **YHP** の

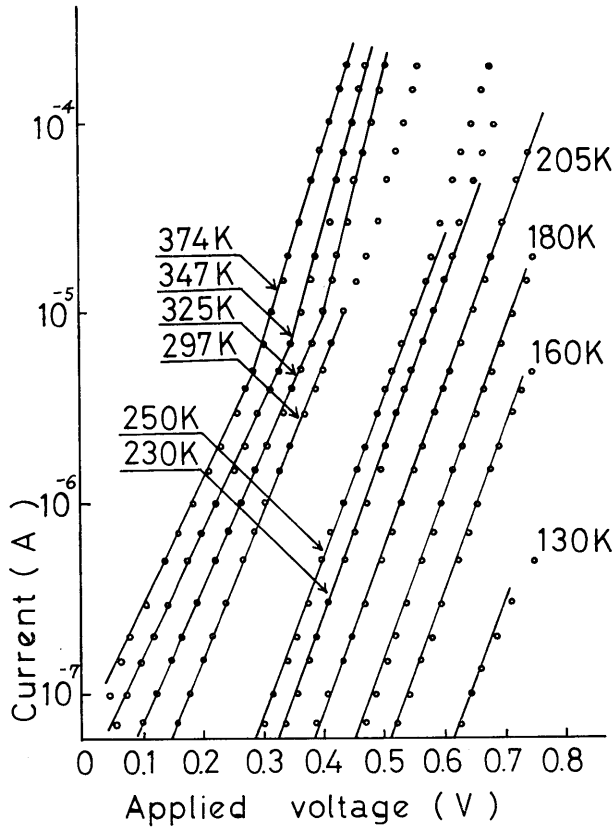


Fig. 5. Current-Voltage characteristics of ZnTe-CdTe diode.

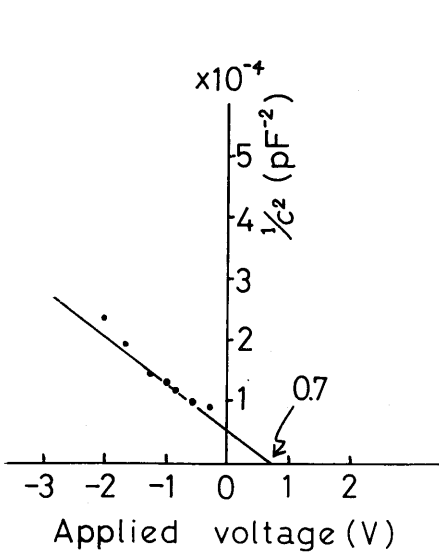


Fig. 6. Capacitance-Voltage characteristic of ZnTe-CdTe heterojunction prepared by the vapor-phase epitaxial growth method.

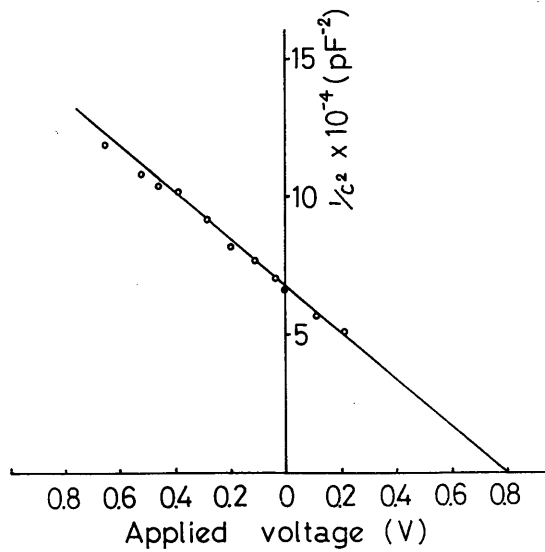


Fig. 7. Capacitance-Voltage characteristic of ZnTe-CdTe heterojunction prepared by the liquid-phase epitaxial growth.

UNIVERSAL BRIDGE を 1 KHz で使用した。

(3) 光起電力の測定

分光器によって光起電力を測定するためには、液相成長試料の ZnTe 側に Li 拡散をすることは、光を導入するのによくはない。そこで、光起電力測定用試料には、

ZnTe 側に、Cu 蒸着後、In のろう付けでリード線を取り出した。

Fig-8 にその短絡電流の分光特性を示す。ZnTe 側から光を導入したとき、応答が $5500\text{\AA} \sim 8200\text{\AA}$ にあった。peak 電流が 5700\AA 付近にあった。CdTe 側から

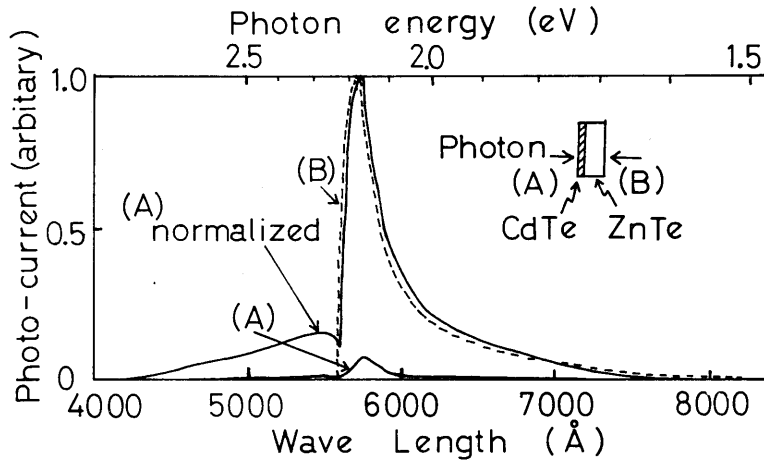


Fig. 8. Short-circuit current characteristic of ZnTe-CdTe heterojunction. Sample is prepared by the liquid-phase epitaxial growth method.

光を導入したとき $4200\text{\AA} \sim 8000\text{\AA}$ 付近に光電流の応答があった。CdTe 側から光を導入したとき $4200\text{\AA} \sim 5500\text{\AA}$ に応答があるのは、CdTe 成長膜が薄い (10μ 程度) ために短波長の透過光が接合面に達し、それが photovoltage になってあらわれているというように考えれば、 $5500\text{\AA} \sim 8200\text{\AA}$ の光電流の応答は、ZnTe の band gap ($2.26\text{ eV} \doteq 5500\text{\AA}$) から CdTe の band gap ($1.44\text{ eV} \doteq 8600\text{\AA}$) に対応しているものと思われる。

又、気相成長の試料については、ZnTe 成長膜から光を導入したとき、液相成長の試料と同様な特性を示し、 $5500\text{\AA} \sim 8000\text{\AA}$ に光電流の応答を示した。CdTe 側から光を導入したときには、応答がみられなかった。これは、CdTe 基板の厚みが 1 mm 近くあるためである。

IV. 検 討

筆者達は、ZnTe—CdTe heterojunction を、気相成長法、及び、液相成長法により作製し、その電気的・光学的特性を測定してきた。試料作製方法としては、気相成長法では、CdTe 基板を約 610°C に保って ZnTe をエピタキシャル成長させるのが最適であった。基板温度は、これ以上でも以下でも CdTe の蒸気圧と成長速度の関係からよくないことがわかった。又、このとき H_2 gas の流量調節が、成長膜に大きな影響を与えるこ

ともわかった。液相成長法では、 $600^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ まで約 $1^\circ\text{C}/\text{mm}$ の降温速度で温度を下降させることによって ZnTe 基板に CdTe をエピタキシャル成長させるのがよく、温度をそれ以上にすると成長膜が薄くなり、以下にするとよい成長膜が得られなかった。

電圧—電流特性から、気相成長させた試料では、ZnTe 成長膜へのオーム性接触を得るために Cu 蒸着を用いたが、このコンタクト抵抗が数 $10\text{K}\Omega$ もあったため、整流比がよくなかった。しかし、印加電圧の低い領域においては、 $\log I-V$ 特性曲線は直線上にプロットできた。液相成長によって得た試料では、前にも記したように、拡散理論に従う試料と、トンネリング電流に従う試料とができたが、この原因は、試料作製方法によってあらわれるものである。

容量—電圧測定から、拡散電位が、気相成長では、 0.7V 、液相成長からは 0.8V と求まった。このちがいは、 $1/C^2-V$ 特性曲線にもあらわれているように、気相成長法によって得た試料は abrupt junction とは多少ことなり、合金層を持っているものと思われる。これは、接合面の X線マイクロアナライザーによる分析にもあらわれている。それと比較して、液相成長では、比較的 abrupt junction に近いものができていることがわかる。

光起電力の測定結果から、ZnTe と CdTe の band

gap間に対応するような、 $5500\text{\AA} \sim 8200\text{\AA}$ の光電流の応答が得られた。これは、気相成長の試料も液相成長の試料も、同じような分光特性を示していた。又、光の導入の容易な気相成長 **ZnTe** 薄膜へ強力な白色光を照射すると、 0.7V に近い開放端電圧があらわれた。これは、容量一電圧特性曲線から得た拡散電位とよく対応している。

V. むすび

ZnTe—CdTe ヘテロ接合は、気相成長法、及び液相成長法により製作可能であるが、気相成長法で得た **ZnTe** 成長膜へのオーム性接触問題点がある。このコンタクト抵抗の影響が電圧—電流特性にあらわれている。これと比較して、液相成長による試料は、整流比もよく、

abrupt junctionに近い接合が得られた。これは、試料作製方法として、液相成長法によるほうが優れていることを示している。

VI. 文献

- 1) Krömer: Proc. IRE 45 535 (1957).
- 2) R. L. Anderson: Ph. D. Dissertation, Syracuse, Univ. (Dec. 1959).
- 3) 鈴木邦夫: 修士論文, 名工大電気工学科 (1973).
- 4) 岡田, 佐治: 名工大学報, 21 277 (1969).
- 5) M. Rubenstein; Journal of Elec. Soc. 113, 6.
- 6) M. Aven and W. Garwachi: J. Electrochem. Soc. 114 1063 (1967).