

N型 ZnTe 単結晶の作製および ZnTe p-n 接合

岡田 和久・佐 治 学

電気工学教室
(1969年9月11日受理)

Preparation of N-type ZnTe single crystals and P-N Junctions in ZnTe.

Kazuhisa OKADA and Manabu SAJI

Department of Electrical Engineering
(Received September 11, 1969)

Preparation of high conductivity n-type ZnTe was tried with Al diffusion in ZnTe single crystals, which were sufficiently annealed in liquid Zn to decrease Zn vacancies.

The fact that ZnTe:Al crystals showed n-type conduction was ascertained by the hot probe method, the Hall effect of the Pauw method and electrical properties of ZnTe junctions made by the Al diffusion method.

The diffusion of Al in ZnTe conformed Fick's law. The diffusion depth was determined by potential distribution measurements of the reverse bias p-n junction. The diffusion coefficient D was as follows;

$$D=3.1\exp(-1.2/kT).$$

V-I characteristics of p-n junction was

$$I=I_0\{\exp(eV/\eta kT)-1\}.$$

We obtained $\eta=1.8$ in forward bias. This value was in good agreement with theoretical values given by the junction theory of the wide band semiconductor.

C-V curves indicated that this diode was of a graded type junction.

This diode showed also electroluminescence at 300°K under a forward bias. The luminescence was attributable to injection mechanism.

1. ま え が き

エネルギー巾の広いⅡ—Ⅵ族化合物半導体は自己補償効果のために n,p 両電導性を持つものは CdTe, HgTe などを除くと、これまでえられていない。

そこでⅡ—Ⅵ族化合物半導体の p-n 接合の作製に関しての試みとして異種接合(例えば ZnTe-CdS¹⁾²⁾, ZnTe-ZnSe³⁾ など, 三元化合物(例えば Zn (Te_{1-x}Se_x)⁴⁾, (Zn_{1-x}Cd_x) Te⁵⁾ によるもの), また新しくは CdS⁶⁾ や CdTe⁷⁾ にイオン・インプランテーションによって p 型層を作るなどが行われてきたが種々の困難がのこされている。

ZnTe については通常 p 型のものしかえられていない, ただ A.G. Fisher 等⁸⁾ によって Al をドーブした場合に高抵抗 n 型 ZnTe がえられた例がある。また ZnTe を用いた発光素子が注目され多くの人達によって p-i 構造であることが報告されている⁹⁾。さらに最近 Photo-p-n Junction が同じく EL 発光素子として報告された¹⁰⁾。これらは as grown p-type ZnTe に Al を蒸着熱拡散することによって i 層または Photo-n 層を

形成している。

この論文では as grown p-type ZnTe を Zn 融液中で熱処理を行って ZnTe 単結晶内の Zn 空格子点を減少させること¹¹⁾。このような熱処理を行った ZnTe に Al を比較的低温で拡散することによって high conductivity の n-type ZnTe がえられること¹²⁾。この技術を用いて ZnTe の p-n homojunction が作製できること, この ZnTe diode の V-I 特性, 光起電力特性, C-V 特性の測定によって $I=I_0\{\exp(qV/\eta kT)-1\}$ で $\eta=1.8\sim 2.0$ (300°K~77°K), $V\propto C^{-3}$ という拡散型 diode の理論にしたがうことによって p-n junction が形成されていることを明らかにする。

この diode の EL は発光強度は極めて小さいが発光色は橙赤色でありすでに報告されている p-i 構造等⁹⁾¹⁰⁾ の ZnTe junction における EL と同じ発光機構によるものである。

2. ZnTe 単結晶の作製

Ⅱ—Ⅵ族化合物半導体はその融点および蒸気圧が高い

ために単結晶の作製には色々の困難をとまなり。ZnTe についてはその融点は1295°Cであり¹³⁾、この温度で Zn の蒸気圧は数10気圧、Te では数気圧になる。ZnTe 結晶は Zn の空格子点 (V_{Zn}) をもつほうが熱力学的に安定であり、ZnTe がある温度に保たれているとき、ZnTe が Zn 蒸気または Te 蒸気と接しさせることによって V_{Zn} を制御することも可能である。

ZnTe は酸化されやすく高純度 ZnTe 粉末をえること困難であるので Zn と Te を高温で反応させて作り、(550°Cから反応が活発になる。)この塊状または粉末の ZnTe を素材として単結晶作製が行われている。

本論文では ZnTe 素材と単結晶成長を2段階とせず縦型 Bridgman 法で Zn と Te とを高温で直接反応させさらに昇温して単結晶化させた。

すなわち、原料の高純度 Zn (99,999%) は HCl で軽く etching し十分水洗し乾燥させ、高純度 Te (99,999%) は 400°C で真空中で熱 etching した。これらを 1:1 の化学当量 (全重量 30gr) を内径 10mm の 2重壁石英管中に真空封入 (1×10^{-5} mmHg) してアンプルを作った。このアンプルを縦型 Bridgman 炉中に set し 550°C から 600°C までの温度範囲では 5~10 数時間かけて徐々に昇温することによって Zn+Te \rightarrow ZnTe の反応を十分行わし、さらに昇温して高温部 1320°C、低温部 850°C にする。この時 ZnTe は高温部において熔融状態であり 1~3 時間この状態を保った後 3mm/hr. の移動速度 (炉の温度分布は 50°C/cm) で高温部から低温部に数 cm 降下させた後、徐冷する。えられる結晶は 10φ × 40mm 程度で 2~3 個の単結晶の集まったものである。この as grown ZnTe 単結晶を 1mm の厚さに slice し Zn とともに石英アンプル中に真空封入して 900°C の Zn 融液中で数10時間熱処理を行い、600°C まで徐冷し、その温度で 200 時間の熱処理を行った。

ZnTe の光学吸収の測定上 as grown ZnTe, Zn 融液中で熱処理したもの (Zn compensated ZnTe) および Zn compensated ZnTe を 500°C~600°C, 10時間 Al を含む Zn 中で熱処理をして Al を十分拡散させたもの (ZnTe:Al) の三種の単結晶をえた。これらについて後の実験を行った。

特に ZnTe:Al は後述のように as grown ZnTe や Zn compensated ZnTe が p 型であるのに対して n 型の電気伝導を示すことより、ZnTe p-n homojunction の作製が可能となった。

3. ZnTe 単結晶の光学吸収および電気伝導現象

ZnTe の energy band の光学遷移は直接遷移型であることはすでに知られており、基礎吸収端近傍の吸収係数の波長依存性は、

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2}$$

としてあたえられる。ここで α は吸収係数 $h\nu$ は入射光子の energy. E_g は ZnTe の禁制帯巾である。

Fig. 1 に三種の ZnTe の基礎吸収端近傍の吸収係数の波長依存性を示す。図中の \downarrow 印は各々の結晶の E_g の値を示す。これらはすでに報告されている ZnTe の E_g の値とよく一致している¹⁴⁾。

as grown ZnTe では Zn compensated ZnTe に比べて 300°K では禁制帯巾よりも低エネルギー側で吸収係数が大きい。また 77°K では明らかに吸収係数の小さな山が認められる。これらは as grown ZnTe 中に含まれている Zn 空格子点 (V_{Zn}) による欠陥の吸収であると考えられる。ZnTe:Al では、基礎吸収端が undoped ZnTe に比べて低エネルギー側に移行しており吸収係数 α は指数関数的で Urbach 則にのり、局在 exciton による吸収が支配的であることを示している。

undoped ZnTe 中の格子欠陥としては、2 価の Zn 空格子点 (V^{2-}_{Zn}), 1 価の Zn 空格子点 (V^{-1}_{Zn}), 未知の不純物などが考えられるが V^{2-}_{Zn} が最も支配的であることが知られており¹⁵⁾、ZnTe 中の V^{2-}_{Zn} による準位は電気的測定の結果 0.135eV であることが知られている。

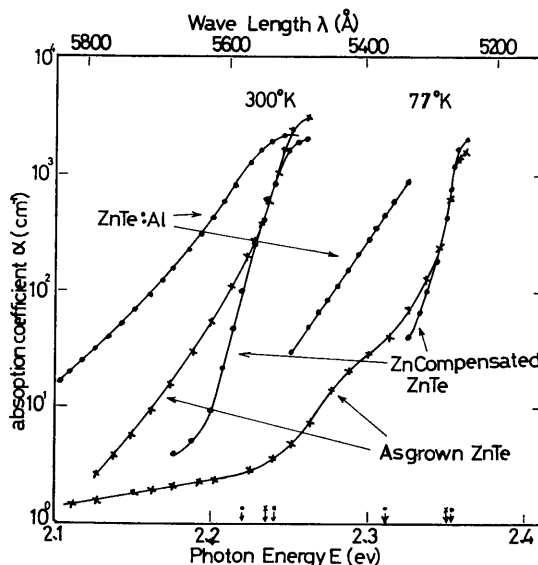


Fig. 1 Absorption coefficient for ZnTe single crystals as a function of photon energy and temperature. Marks \downarrow showed band gaps of samples.

Fig. 2 に上記の三種類の ZnTe 単結晶の赤外吸収の測定結果を示す。as grown ZnTe では明らかに 0.135 eV に大きな吸収の山を持っており、Zn 融液中で熱処理を行って V_{Zn} を減少させた Zn compensated ZnTe, および ZnTe:Al では、0.135eV の準位の吸収は認められていない。

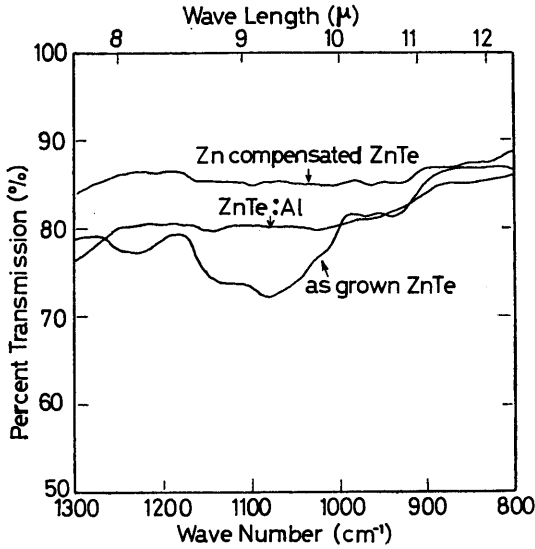


Fig. 2 Infrared absorption of ZnTe single crystals.

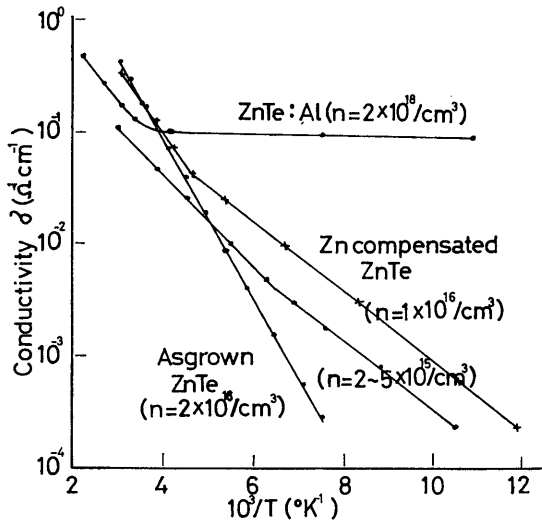


Fig. 3 Temperature dependence of conductivity of ZnTe crystals.

Fig. 3 は ZnTe 単結晶の電気伝導度の温度依存性を示す。undoped ZnTe 中の不純物についてはすでに報告されているように as grown ZnTe では V^{-2}_{Zn} の準位に対応する $0.135eV$ の傾斜が強く支配している。Zn compensated ZnTe では V^{-2}_{Zn} の準位は減少し、 V^{-1}_{Zn} の準位に対応する $0.06eV$ の活性化エネルギーの値が現われる。電気伝導度の活性化エネルギーが $0.135eV$ から $0.06eV$ に変わる現象は Zn 融液中での熱処理の度合に依存することより、 $0.135eV$ は V^{-2}_{Zn} の準位であり、 $0.06eV$ は V^{-1}_{Zn} の準位であることを示している。ZnTe:Al においては、常温以下の温度で

$0.01eV$ 以下と非常に浅い準位が見出されているが、高温では V^{-2}_{Zn} によると考えられる $0.14eV$ の準位が認められた。

これらの単結晶のホール効果の測定の結果では、as grown ZnTe では p 型の伝導を示し carrier density は $300^{\circ}K$ では、 $n_A=2\sim7\times 10^{16}/cm^3$ 、 $77^{\circ}K$ では $n_A=2\sim6\times 10^9/cm^3$ となり、mobility $\mu=75cm^2/V\cdot S$ ($300^{\circ}K$ で)、 $430cm^2/V\cdot S$ ($77^{\circ}K$ で) となり、mobility の温度依存性は格子散乱にもとづく理論値 $\mu\propto T^{-3/2}$ にはほぼ一致している。Zn compensated ZnTe では伝導型は p 型であり、carrier density $n_A=1\sim5\times 10^{15}/cm^3$ ($300^{\circ}K$ で) $1\sim5\times 10^{13}/cm^3$ ($77^{\circ}K$ で) となり as grown ZnTe の carrier density に比較して一桁程度減少しており、これは V^{-2}_{Zn} の減少という光吸収よりえられた結果を支持している。mobility は as grown ZnTe の場合と実験誤差の範囲で一致している。ZnTe:Al では n 型の伝導を示し、carrier density は $n_D=2\sim4\times 10^{18}/cm^3$ であり、mobility は $0.2cm^2/V\cdot S$ であって高抵抗 n 型 ZnTe でえられている $73cm^2/V\cdot S$ に比べると小さい、これは n 型 ZnTe では十分なオーム性接触がえられていないことによって比抵抗測定に問題を持っているためであるとも考えられる。

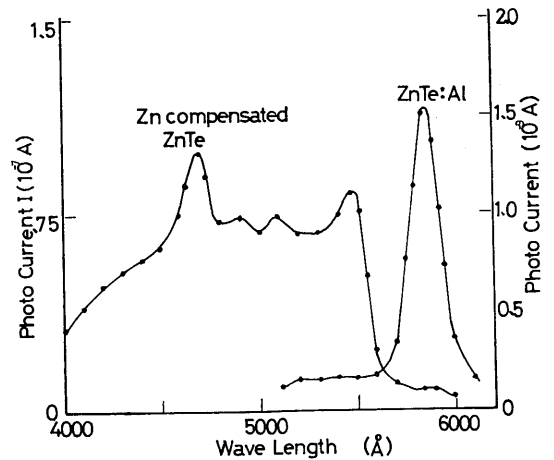


Fig. 4 Photoconductivity of ZnTe crystals as a function of wavelength.

光電導現象は Zn compensated ZnTe および ZnTe :Al において室温でも観測された。その分光特性を Fig. 4 に示す。Zn compensated ZnTe では E_g より高エネルギー領域において光電流がえられたが、ZnTe:Al では E_g より低エネルギー側においてのみしか光電流が認められない。これは Al の準位からの励起によるものと考えれば説明しうる。

4. ZnTe 中への Al の熱拡散

すでに述べたように Al は ZnTe 中に非常に容易に熱拡散することが判明した。V_{Zn} を減少させた ZnTe 単結晶に Al を拡散させることによって n 型 ZnTe を作りうることを見出したので、Al の ZnTe 中の拡散係数を求めることおよびこの拡散法を用いることによって、ZnTe p-n homojunction を作ることを試みた。十分に Zn 融液中で熱処理した Zn compensated ZnTe を機械的・化学的に polishing した後、この slice の上に Al を真空蒸着させ、N₂ gas 雰囲気中で熱処理を行った。この処理温度・処理時間によって Al が一定の割合で ZnTe 中に拡散される。このようにして作った試料では、電流-電圧特性は p-n 接合による整流性が認められ、光起電力が観測される。Fig. 5 に示すように Al

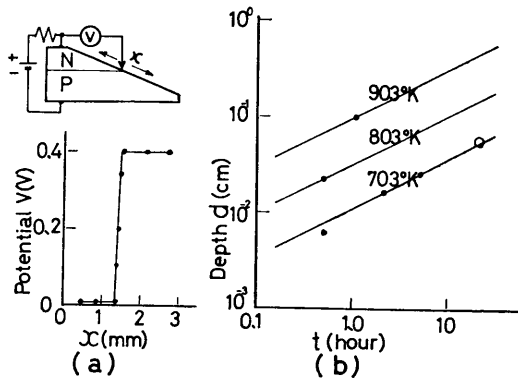


Fig. 5 Diffusion of Al in ZnTe single crystals. (a) Potential distribution of reverse bias p-n junction with angle lapping. (b) Diffusion depth as a function of diffusion time and temperature.

を拡散させた ZnTe の一部を角度研磨して接合部を拡大させる。ZnTe の bulk および Al を蒸着した面にリード付けをして diode とし逆 bias を印加したときの接合部近傍の電位分布を探针で測定することによって、接合部の位置より Al の拡散深さを求めた。温度をパラメーターとして拡散の深さと拡散時間の関係は Fig. 6 に示す。表面不純物濃度が一定であるので濃度分布関数は

$$N(x) = N_s \exp(-x^2/4Dt)$$

拡散係数は

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/kT)$$

となる。ここで N_s は表面不純物濃度、x は p-n 接合の表面からの深さ、t は拡散時間、D は拡散係数、ΔE は活性化エネルギー、T は絶対温度、k はボルツマン定数である。この実験結果より拡散係数は

$$D = 3.1 \exp(-1.2eV/kT)$$

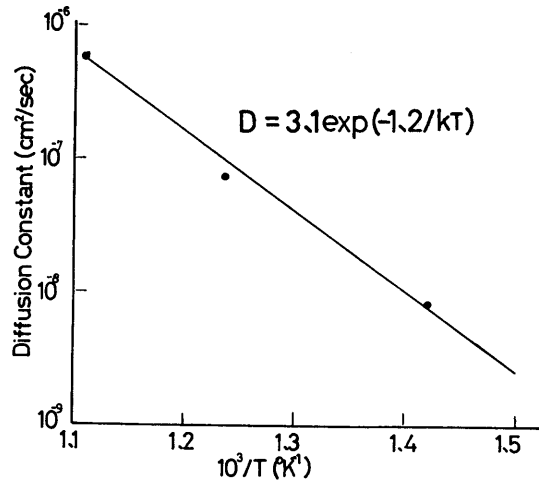


Fig. 6 Temperature dependence of diffusion coefficient.

となる。ここにおいて拡散係数が大きくその活性化エネルギーが小さいこと、Al の原子半径が小さいことから ZnTe 中の Li 原子と同様に Al 原子は ZnTe 中に割り込み型原子として入っていると考えられる。

次に Al を十分 dope した ZnTe を真空装置内で 434°C まですみやかに加熱し、その温度のもとでの抵抗の時間変化をみることによって ZnTe からの Al の out diffusion を調べた。Fig. 7 に示すように時間とともに Al doped ZnTe の抵抗値は増大していき maximum が現われその後時間とともに抵抗値は減少し、Al を dope する前の Zn compensated ZnTe の抵抗値に漸近していく。これは n-type 低抵抗 Al doped ZnTe から Al が out diffuse するために carrier density

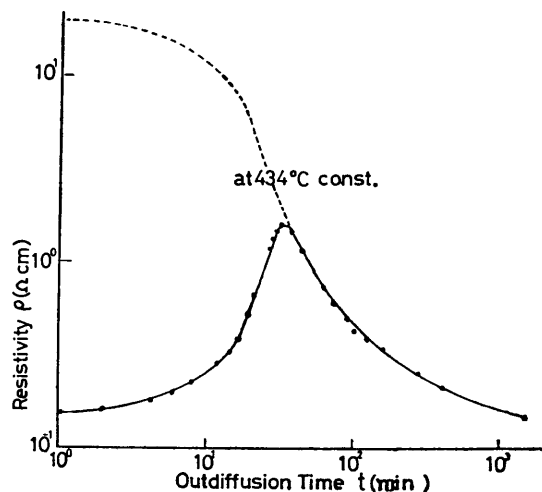


Fig. 7 Resistivity variation with Al out-diffusion as a function of time at 434°C.

が減少し抵抗値が増加してゆき maximum の所で p-n 反転が起り Al atom の減少によって p 型 conductivity の増加をもたらしているためである。即ち Al を拡散する以前の母結晶であった Zn compensated ZnTe の状態へともどっていく。Fig. 7 のこの曲線を破線のように maximum の点でおりかえすと曲線は $\log \rho \propto 1/t$ に比例し $n = n_0 \exp(-x^2/4Dt)$ と合致し, out diffusion time が試料の厚さを考慮すると Fig. 5 (b) の曲線上に乗る。(Fig. 5 (b) 中の○印)

以上のことによってこれらの処理は ZnTe 中の Al の拡散にもとづく現象をとらえている。そして V_{Zn} を減少させた ZnTe 中に Al を拡散させることによって低抵抗 n 型 ZnTe を作りうる事が明白になった。

5. ZnTe p-n junction

前述のように Zn compensated ZnTe 単結晶を基板として比較的低温で Al を拡散させることによって, n 型 ZnTe が作製しうる事が判ったので p-n junction を作り, その光電特性について述べる。

試料の作製法は Zn compensated ZnTe を 3mm × 3mm × 1.0mm に切り出し, カーボランダムおよび 0.3μ のアルミナで十分注意深く鏡面にまで研磨し, 水洗後沸とうしている 20% NaOH 液で 10~30 秒化学 polishing し, 高温蒸溜水で十分水洗し乾燥させる。こ

の ZnTe を真空中 (1×10^{-5} mmHg) で 400°C で 30分~1時間熱 etching を行い清浄な表面に Al を真空蒸着させる。N₂ gas 雰囲気中で 430°C~500°C で 30分~2時間熱処理することによって Al を拡散させる。(Fig. 5 (b) および Fig. 6 を参考として温度・時間を制御した。) これて接合は形成されたので, 電極付けとして p 型 ZnTe 面には 320~350°C で 20~60秒 Li を拡散させた後 Ni メッキを行い In でリード付けを行った。n 型 ZnTe 面は銀ペーストでリード付けするかまたは Au を真空蒸着した後銀ペーストでリード付けをし, メサエッチングで接合部周囲の汚れを除く。

Fig. 8 にこの junction の室温での V-I 特性を示す。

順方向電流は鋭い立上りを示し, bulk の直列抵抗, 電極の抵抗等による電圧降下を考慮に入れると, 電流 I は,

$$I = I_0 \{ \exp(q(V - IR)/\eta kT) - 1 \}$$

となる。I₀ は飽和電流, q は電荷, V は印加電圧, R は接合と直列に入る等価抵抗, η は接合のよさを示す定数 p-n 接合の場合は η=1, p-i-n 接合の場合は η=2 となる。k はボルツマン定数, T は絶対温度。

大電流領域の V-I 特性より R=500Ω と求まり, η=1.8 と広い禁制帯巾をもつ接合の場合の理論値 η=2 に非常に近い値を示している。低温領域での V-I 特性は直列抵抗値が大きいため η は大きな値となってしまう。逆方向電流はほぼオーミックな特性を示し生成再結合電流が支配的であることを示している。

Fig. 9 はこの接合の光起電力の short circuit current と open circuit voltage を 300°K, 77°K に対して求

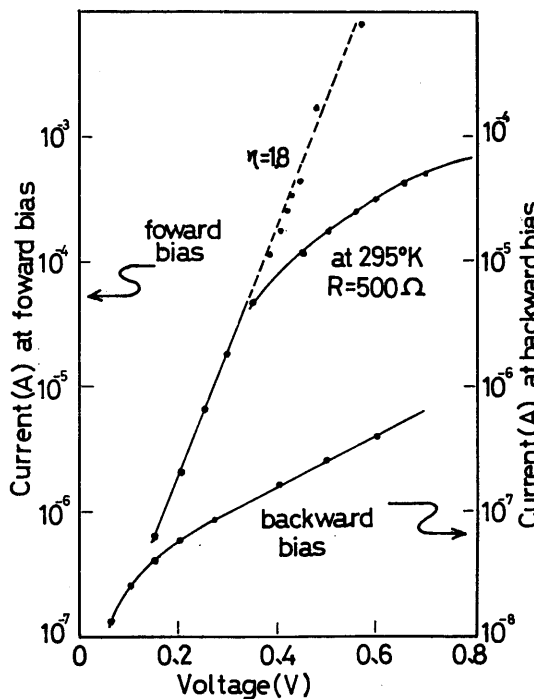


Fig. 8 Current-voltage characteristics of ZnTe p-n junction at 295°K.

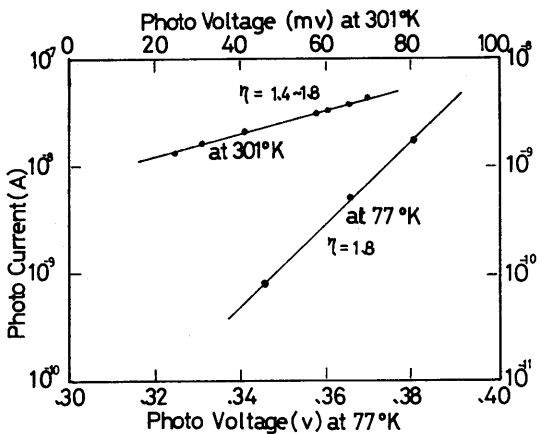


Fig. 9 Photovoltaic effect measurement in the Al-diffused ZnTe p-n junction. The log of the short circuit current is plotted against the open circuit voltage for different level of illumination.

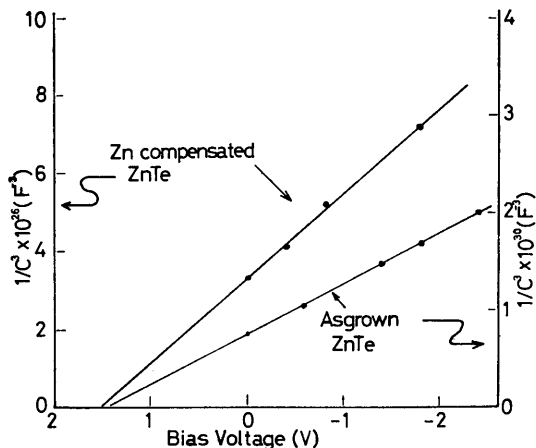


Fig. 10 Reverse biased capacitance measurements in the Al-diffused ZnTe p-n junctions at 295°K.

めたもので photo-current-photo-voltage 特性においても順方向電流電圧特性と同様に 300°K に対して $\eta=1.4 \sim 1.8$, 77°K では $\eta=1.8$ の値がえられた。この diode の C-V 特性を Fig. 10 に示す。diode の容量 C は電圧に対して C^{-3} で直線となった。これは接合が合金型ではなくて拡散型接合を形成していることを示している。この勾配より $n_D - n_A$ を求めると $1.6 \times 10^{10}/\text{cm}^3$ となり、空乏層の巾は $0.4 \mu\text{m}$ となる。但し接合面積は $7.5 \times 10^{-2} \text{cm}^2$ とする。これより Fig. 5 でえた測定結果と比べると i 層あるいは高抵抗 n 型層が $7 \mu\text{m}$ 位広がっていると考えなくてはならない。

上述の電気的特性の結果より ZnTe diode はかなりよい接合を作っていることを明らかにした。

次に光起電力の波長依存性を short circuit current

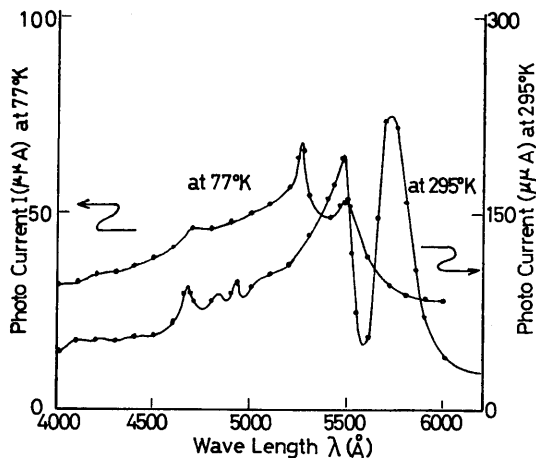


Fig. 11 Wavelength dependence of the photovoltaic effect in the Al-diffused ZnTe p-n junction between 295°K and 77°K.

で測定結果を Fig. 11 に示す。p 型 ZnTe 面から光を照射した場合、室温では、 4700Å , 5460Å と 5750Å の 3 つの山が認められる。但し p-ZnTe の厚さは約 1mm であり、n 型層の厚さは約 $100 \mu\text{m}$ である。また n-ZnTe 側から光を照射すると 5750Å の山のみが大きくなる。また 77°K では 4700Å , 5250Å と 5480Å の 3 つの光電流の山が観測される。これらは Fig. 4 に示した p-ZnTe, n-ZnTe の光電気伝導の実験結果と対比させると 300°K での 5460Å , 77°K での 5250Å の山は ZnTe の E_g と対応する光エネルギーによって励起されたものであり、300°K での 5750Å と 77°K での 5480Å の山は n-ZnTe 中の Al の準位からの励起による光電流であると考えられる。300°K および 77°K で 4700Å に見出される光電流の山についてはその成因は明らかでない。

この diode に順方向大電流を流すと EL 発光が観測される。その発光の色は橙色～赤色で暗室中で検知できる程度の明るさであり、Fig. 12 に示すように接合を流

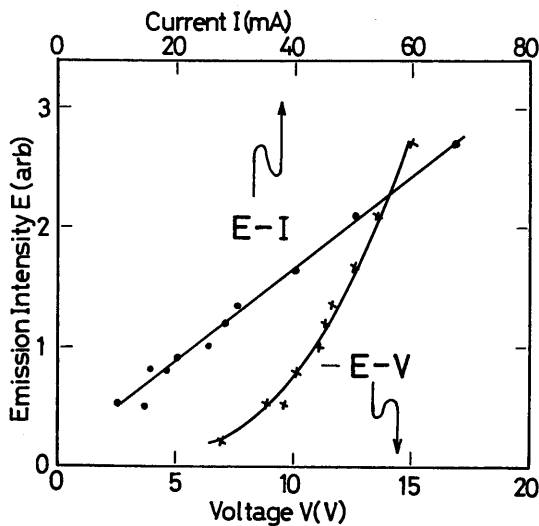


Fig. 12 Emission intensity as a function of the current and applied forward biased voltage in the Al-diffused ZnTe p-n junction.

れる電流に対して、発光強度は linear の関係にある。

これよりも接合を流れる電流は再結合をとまらぬ拡散電流理論にしたがった電流—電圧特性を示すことが確かめられた。

6. 実験結果の検討

ZnTe は熱力学的に V_{Zn} を含む方が安定であり、 V_{Zn} の self-compensation のため ZnTe は通常 p 型伝導のものしかえられない¹⁶⁾。Bridgman 法で作った as grown ZnTe は光の基礎吸収端近傍での吸収係数の

変化や赤外吸収の結果からも V^{-2}_{Zn} を多く含んでいることを示している。また電気伝導度、ホール効果の結果からも V^{-2}_{Zn} の準位が 0.135eV にあり、その carrier density は $n_A=2\sim 7\times 10^{16}/\text{cm}^3$ と多いことが判明している。as grown ZnTe 単結晶を Zn 融液中で熱処理することによって V^{-2}_{Zn} の準位は減少して V^{-1}_{Zn} の準位が支配的となることは Aven 等¹⁵⁾ の結果と同様である。

as grown ZnTe に Al を拡散すると高抵抗 ZnTe がえられる。これはすでに報告されている結果と同じである。しかし、Zn compensated ZnTe に Al を比較的低い温度で拡散させると Zn 原子はその活性化エネルギーが大きいために動きえないので V_{Zn} は増加しないが Al 原子は ZnTe 中への拡散の活性化エネルギーが小さいため割り込み型原子として拡散していく。よって ZnTe:Al は n 型になる可能性をもつ。上の条件を満すような状態で Al を拡散させた ZnTe 単結晶は肉眼でもその結晶の体色が橙赤色から深い赤色に変化したことが認められる。光の基礎吸収の測定によっても ZnTe:Al の吸収端は undoped ZnTe に比較して長波長側へ移行していることが確かめられた。ZnTe:Al が n 型の電気伝導を示すことは hot probe 法によってまず見出された。また ZnTe:Al は undoped ZnTe に比べて電極付けが困難であり、よいオーム性接触をえることが出来ず、抵抗の測定を困難にした。Pauw の方法でホール効果の測定を行ったが、ホール起電力が小さいこと、電極の接触抵抗の問題のために mobility の測定にはかなり大きな誤差が入っていると考えられる。しかしホール起電力の方向は p 型試料と逆の方向に現われ n 型であることを支持している。今一つ n 型であることを確かめる方法として接合を作ることを試みた。Al を ZnTe slice の一側面から拡散させて作った接合に bias 電圧を印加すると整流性が認められる。逆 bias 電圧を印加して試料の電位分布を測定すれば Al の拡散距離が求められ、この diode の V-I 特性、C-V 特性を解析すれば接合が p-n 構造であるか、p-i 構造であるかも明らかにすることが出来る。

この結果 ZnTe 中への Al の拡散は Fick 則によく一致し、Li 原子の場合と同様に Al は割り込み型原子として ZnTe 中に拡散していることを Fig. 5, Fig. 6 は示している。また ZnTe 中からの Al の out-diffusion の実験結果より抵抗の変化は Al 原子の減少に依存していることを示した。そして Al の out-diffusion のデータも Fig. 5 (b) の曲線の上の○印となって一致する。

ZnTe 接合のこれまでの報告は p-i 構造であるとされていたが、Fig. 8, 9, 10 の一連の電気的特性の測定結

果は、この接合が p-n 接合であるという結果を明白に示している。

以上の実験結果より、十分 Zn 融液中で熱処理した ZnTe 単結晶に比較的低い温度で Al を拡散させれば n 型 ZnTe を作製しうることを確認した。

p-n 接合の電気的特性として 295°K での V-I 特性より電圧に対する電流の勾配 η は 1.8 となって space-charge-region recombination をともなう接合では $1 < \eta \leq 2$ となることより、理論値と一致する。逆方向電流は recombination-generation 電流に支配されて saturation 電流は認められない。数 volt の逆 bias で soft breakdown を示す。低温になると接合と直列にはいる ZnTe bulk や電極での抵抗が大きくなって理論値から著しくずれてしまう。直列抵抗の効果をのぞくために光起電力の open circuit voltage と short circuit current を照射光量をかえて測定して V-I 特性を求めると室温から 77°K までの温度範囲で $\eta=1.8$ となって理論値とも又、室温での DC での V-I 特性ともよく一致する。

bias 電圧による diode の容量変化は $V \propto 1/C^3$ となって拡散型の接合が形成されていることを示す。p-i 構造の場合は電圧依存性をほとんど示さない^{9,10)}。C-V 特性より求めた拡散電位 $\phi=1.6\text{V}$ である。

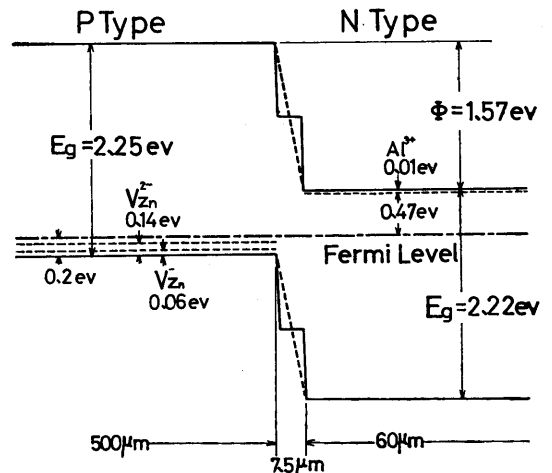


Fig. 13 Energy level diagram for ZnTe p-n junction.

ここで Hall 効果、電気伝導の温度依存性、C-V 特性のデータに基づいて p-n 接合の band diagram を Fig. 13 に示す。p-ZnTe の Fermi level は $E_F=2.05\text{eV}$ (但し $n_A=5.4\times 10^{15}/\text{cm}^3$, $m^*_h=0.6m$ とした。) n-ZnTe の $E_F=0.47\text{eV}$, build-in 電圧 $\phi=1.57\text{eV}$. 接合巾は $7.5\mu\text{m}$ となる。

7. 結 び

ZnTe 単結晶は通常 p 型であり、n 型 ZnTe を作る

試みとして Al を ZnTe に doping することが行われたが Zn 空格子点による self compensation のために失敗しており、わずかに数十気圧の Ar 中で高圧 Bridgman 法で Al を dope して結晶化させた後シリコン油中で急冷したものが高抵抗の n 型電気伝導を示すことが報告されている。

本実験においても as grown ZnTe($n_A=2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$)を用いて Al を拡散させると $10^4 \sim 10^7 \Omega \text{cm}$ の高抵抗 p 型 ZnTe しかえられない。しかし Aven ら¹¹⁾によって報告されているように Zn 中で十分熱処理を行って V_{Zn} を減少させる過程を入れた Zn compensated ZnTe($n_A=1 \sim 5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$)を母結晶として比較的低温 ($460 \sim 500^\circ\text{C}$) で Al を拡散させると、比抵抗が十数～数十 Ωcm でしかも n 型伝導を示す ZnTe がえられた。この確認は hot probe 法、ホール効果、接合の電気的特性によって明白にした。

ZnTe 中への Al の熱拡散は比較的低い温度でも可能である。それは Al の活性化エネルギーが低いことと拡散係数 D_0 がかなり大きいためである。これより Al の原子は ZnTe 中に割り込み型で入っていると考えられる。

Zn compensated ZnTe を基板に Al を拡散させて作った ZnTe p-n homojunction はその V-I 特性、C-V 特性によって広い禁制帯をもつ p-n 接合の理論によく一致して拡散型の p-n 接合ができていることを明らかにした。そしてこの diode では常温において EL 発光が検知された。その発光色は橙赤色である。しかし、この diode では接合と直列に入る抵抗が大きいため発光素子としてはその発光が微弱である。特に低温にすると ZnTe bulk の抵抗が大きくなりこの傾向が一層強調される。

現在我々は ZnTe bulk の抵抗を下げるために P を doping した ZnTe を母結晶として p-n 接合を作ることを試みている。

終りにあたり、この研究の機会をあたえて下さった宇

野教授に感謝します。実験の手助けをして下さった宇野研究室の卒研生安達正利、岩田信義、藤本博の諸君に感謝します。

参 考 文 献

- 1) M. Aven et. al. : J. Electrochem. Soc. vol. **110** (1963) 401.
- 2) M. Saji et. al. : J. J. A. P. vol. **7** (1968) 1141.
- 3) M. Fukai et. al. : J. J. A. P. vol. **6** (1967) 1013.
- 4) M. Aven and W. Garwacki : J. A. P. vol. **38** (1967) 2302.
- 5) F. Morehead and G. Mandel : Appl. Phys. Let. vol. **5** (1964) 53.
- 6) F. Chernow et. al. : Appl. Phys. Let. vol. **12** (1968) 339.
W. W. Anderson et. al. : Appl. Phys. Let. vol. **12** (1968) 334.
- 7) J. P. Donnelly et. al. : Appl. Phys. Let. vol. **12** (1968) 303.
- 8) A. G. Fischer et. al. : Solid State Comm. vol. **2** (1964) 157.
- 9) N. Watanabe et. al. : J. J. A. P. vol. **3** (1964) 427.
B. L. Crowder et. al. : Appl. Phys. Let. vol. **8** (1966) 148.
D. J. Kennedy et. al. : J. A. P. vol. **38** (1967) 4387.
D. P. Bortfeld et. al. : J. A. P. vol. **39** (1968) 6104.
- 10) F. F. Morehead and B. L. Crowder : IBM. J. Res. Develop. Nov. (1968) 458.
- 11) M. Aven et. al. : Phys. Rev. vol. **130** (1963) 81.
- 12) M. Saji and K. Okada : J. J. A. P. to be published.
- 13) J. Carides and A. G. Fischer : Solid State Comm. vol. **2** (1964) 217.
- 14) R. E. Nahory and H. Y. Fan : Phys. Rev. vol. **156** (1967) 825.
- 15) M. Aven : J. A. P. vol. **38** (1967) 4421.
- 16) G. Mandel : Phys. Rev. vol. **134** (1964) A1073.