

ZnTe-CdS Heterojunction の電氣的光学的特性

世古澄人・佐治 学

電気工学教室
(1966年9月11日受理)

Electrical and Optical Properties of ZnTe-CdS Heterojunctions

Sumito SEKO and Manabu SAJI

Department of Electrical Engineering
(Received September 11, 1969)

Layers of ZnTe were epitaxially grown on CdS substrates by the vapor transport method in an open flow system.

Some properties of ZnTe-CdS heterojunctions were examined by electrical and optical measurements.

The current transport mechanism was explained by the Anderson model on the basis of the diffusion theory from the following facts. (1) The saturation current was found in the $V-I$ characteristics with a reverse bias for p-n junction. (2) In the photovoltaic effect, the open circuit voltage—the short circuit current characteristics for the different level of illumination were in good agreement with the theoretical forward bias $V-I$ curves of the space-charge-region recombination type.

The measurements of $C-V$ characteristics and photovoltaic effect indicated that the built-in voltage was 1.0 volt at room temperature.

In the fundamental absorption of ZnTe epitaxial layers, the band gap (E_g) of ZnTe layer depended on the temperature of the CdS substrates during the epitaxial growth. This dependence may be the effect of Zn vacancies which increased during the epitaxial growth.

1. 緒 言

近年になって wide gap semiconductor への興味が高まり、その物性、応用の両面から II-VI 族、III-V 族の 2 元素化合物半導体の研究が盛んに進められている。特に ZnS, CdS で代表される II-VI 化合物は光電変換素子への応用という観点から多くの研究がなされてきた。heterojunction は Krömer¹⁾ 等が、wide gap emitter をもつ transistor を作成すれば、高い注入効率をもつ高速スイッチング素子となるという理論を発表したことに刺激され、Anderson²⁾ 等は Ge-GaAs heterojunction の作成に成功した。又、その後結晶学的な興味や optoelectronics という観点から、ZnTe, CdS の band gap が可視光領域にあることから、Aven³⁾ 等によって ZnTe 単結晶の (111) 面上に CdS の薄膜単結晶を epitaxial growth させることが試みられた。そこで我々は電氣的光学的興味から、ZnTe の band gap (約 2.2 eV) が、CdS の band gap (2.41 eV) より小さいことに注目し、CdS (0001) 面上に薄膜単結晶である ZnTe (111) 面を epitaxial growth させて heterojunction を作製し、前回⁴⁾ に続いてこの

junction の電氣的光学的特性の測定を行ったのでその結果を報告する。

2. 試料の作成

1) 多結晶 ZnTe の作成

Heterojunction 作成のための原料 ZnTe については、Zn と Te を 1200°C で直接化学反応させる方法を用いた。Zn は細片状材料 (99.999%) をトリクレンとアルコールで有機物質による汚れをとり、塩酸で軽くエッチし、純水で洗滌したものを、又 Te (99.999%) は小さな塊を石英管にいれ、 1×10^{-5} (mmHg) の真空にひき thermal etch を施す。上のようにして得た Zn と Te を化学当量ずつ秤量し、混合して 10 (mmφ) の石英管に真空封じし作成する。以上のようにして作られる ZnTe は透明な赤色を呈し、単結晶の集合体であって、最大のもは $5 \times 5 \times 5$ (mm)³ 程度のものが得られた。この様にして高温で直接反応させた ZnTe は熱力学的問題から Te rich となり、多量の Zn vacancy を含む⁵⁾ ので、これを補償するために ZnTe と Zn を石英管に真空封じし、900°C で数

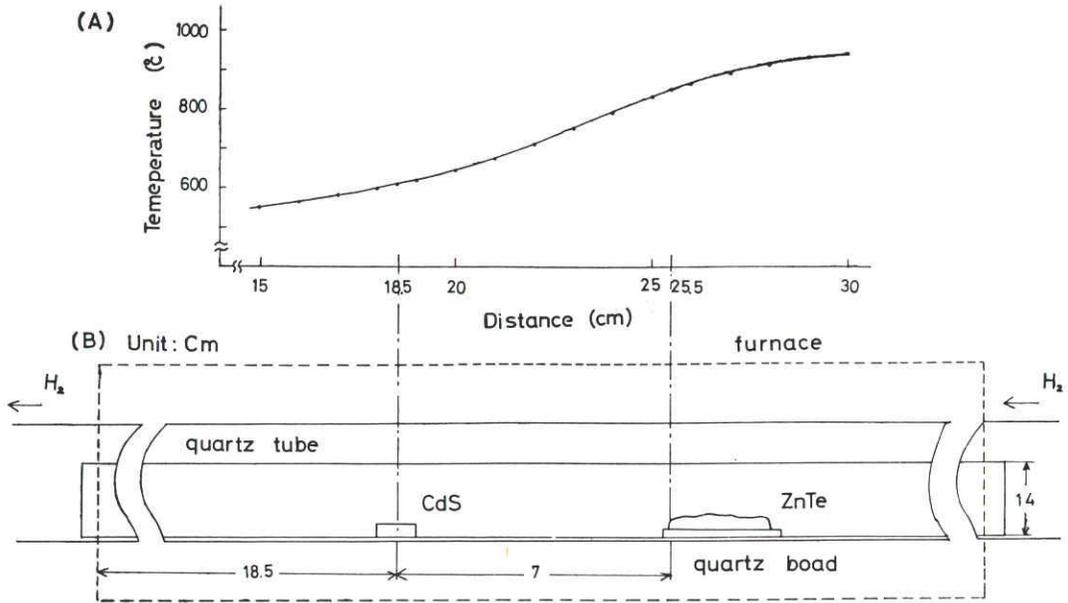


Fig. 1 (A) Temperature distribution of the furnace for epitaxial growth.
(B) Position of ZnTe and CdS in the furnace.

10時間, 更に600°Cで240時間補償する。

2) CdS 基板の準備

ZnTe を epitaxial growth させる CdS は比抵抗 0.1~10 (Ω cm) の単結晶を C 軸に垂直な面 (0001) を厚さ 1.5 (mm) のものに切り出し, アルミナ (Al_2O_3) [粒径 1.0 及び 0.3 μ] を用いて機械的に研磨し, リン酸 100 cc に重クロム酸 8 g を溶解した鏡面 polishing 液により, 温度 210°C で約数分 chemical polishing し, 純水で十分洗滌する。特に清浄なる CdS 面がいい ZnTe 膜を作るさいの重要な要素となるので, 十分注意する必要がある。

3) ZnTe の epitaxial growth

実験に使用した furnace の温度分布と, CdS, ZnTe の位置を示したのが Fig. 1 である。この装置で CdS の上に ZnTe を epitaxial growth させ作成した as grown の単結晶薄膜は Fig. 2 のように ZnTe の (111) 面特有の pattern を示す。Fig. 2 の (A) は三角錐型, (B) は波型に成長しており, 前者は異常成長, 後者は正常なる成長であることは判明している。この成長膜の出来不出来は多分に CdS の表面の清浄さに依存することは経験的に明らかである。この様な ZnTe 膜は透明な赤色の body color を呈し, hot probe 法により P 型の伝導性を示し, Fig. 3 の (A), (B) に示す如く, X 線回折及び電子線回折により, CdS の (0001) 面上に薄膜単結晶である ZnTe の (111) 面が成長していることが確認された。この ZnTe 膜を 3° の角度研磨することにより, 厚さを測定し, その値が 10 (μ) であることから ZnTe の成長速度は 1100 $\text{\AA}/\text{min}$ であることを得た。

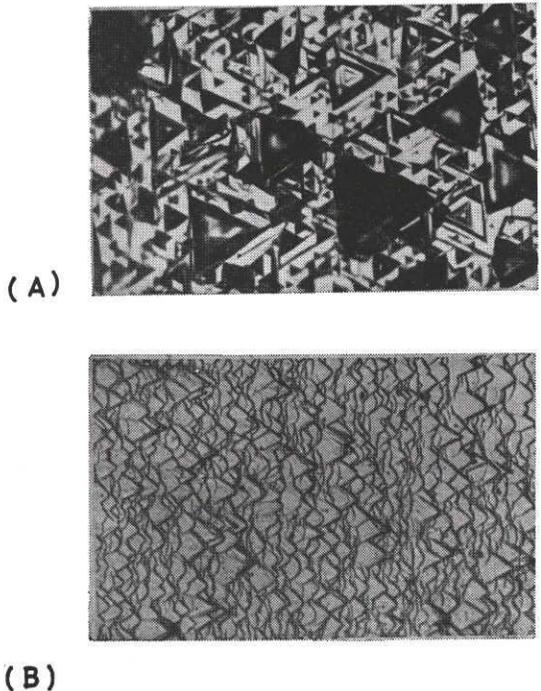


Fig. 2 Photomicrographs of ZnTe epitaxial growth layer on CdS.

- (A) Delta pyramid type.
(B) Wave-like type.

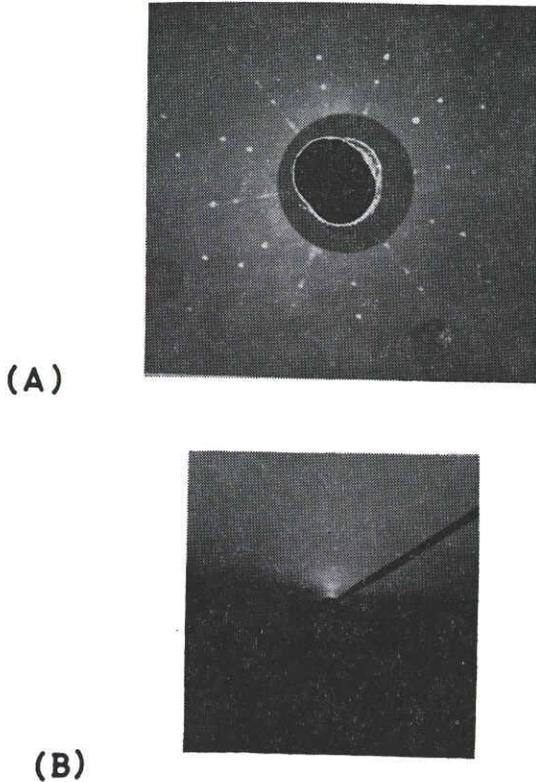


Fig. 3 (A) X-ray diffraction pattern of ZnTe layer on CdS.
(B) Electron beam diffraction pattern of ZnTe layer on CdS.

3. 実験結果と検討

ZnTe-CdS heterojunction について、電気的光学的測定を行なったのでそれらについて報告する。

1) 電流輸送現象

この ZnTe-CdS heterojunction は、n-CdS 側が epitaxial growth の際高温のため表面が thermal etch を受け、荒れているので、アルミナで軽く研磨した後 In を真空中で熱圧着しリード付けする。又 p-ZnTe 側は as grown の面に Au を真空蒸着し、銀ペーストと In でリード付けして作成する。この junction の V-I 測定の際には p-ZnTe を正に bias した時順方向となり、負に bias した時に逆方向電流が流れる。この diode の代表的な V-I の順方向特性を Fig. 4 に示す。Heterojunction の V-I 特性に対しての理論的考察が多くの人達によって試みられているが、十分な解析はまだなされていない***。

*** この原因としては接合面での格子間距離の misfit による interface state を介する recombination-generation current や defect による leakage current が優勢となり、更に junction の製作条件によるばらつきがみられることによる。

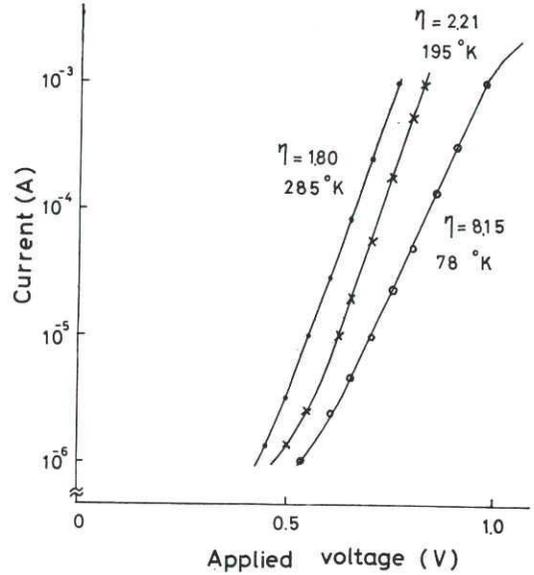


Fig. 4 V-I characteristics of ZnTe-CdS heterojunctions.
 $\eta=1.80$ at 285°K , $\eta=2.21$ at 195°K and $\eta=8.15$ at 78°K .

そこで ZnTe-CdS heterojunction が homojunction の V-I 特性と同じく

$$I = I_s \left\{ \exp \left(\frac{eV}{\eta KT} \right) - 1 \right\} \dots \dots \dots (1)$$

なる式に従うものとすれば、その値は 285°K で $\eta=1.80$ 、 195°K で $\eta=2.21$ 、 78°K で $\eta=8.15$ となり、異なる温度に関し電圧に対する電流勾配が変わらないことから、Anderson Model⁸⁾ がこの junction には適用できないように考えられる。しかしながら Fig. 5 からわかるよ

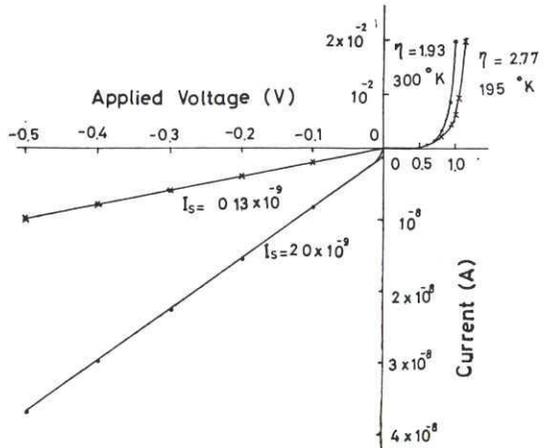
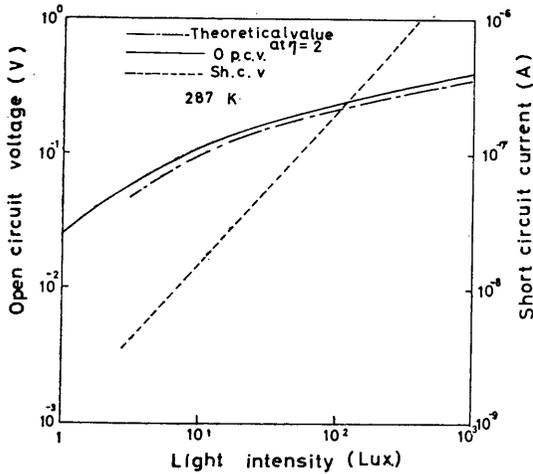


Fig. 5 V-I characteristics of this diode. The saturation current was observed between 300°K and 195°K

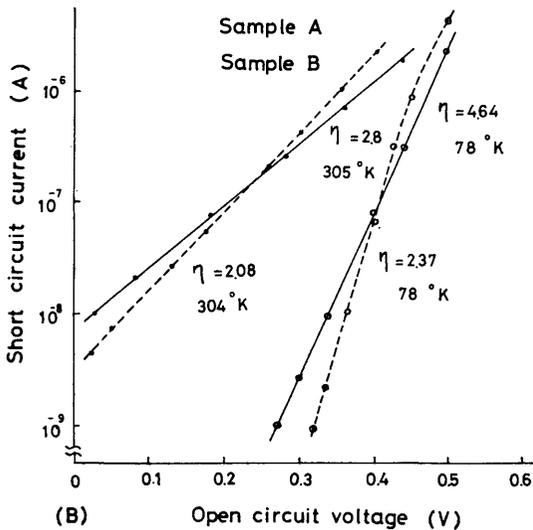
うに ZnTe-CdS diode の逆 bias 時の V-I 特性から、saturation current がみられ、その値は 300°K で $I_s =$

2.0×10^{-9} (A), 195°K で $I_s = 0.13 \times 10^{-9}$ (A) である。このことに注目し junction の CdS 側から白色光を照射した時の photo voltaic effect により, open circuit voltage と short circuit current を測定したのが Fig. 6 (A), (B) である。(A) は 300°K における light intensity に対する open circuit voltage と short circuit current をプロットしたものである。すなわち, この diode が



(A)

(A) Light intensity dependence of the short circuit current and the open circuit voltage.



(B)

(B) The log of the short circuit current is plotted against the open circuit voltage to change illumination level.

Fig. 6 Photovoltaic effect of ZnTe-CdS hetero-junctions.

(1)式を満足するとすれば open circuit current をプロ

ットしたものである。すなわちこの diode が(1)式を満足するとすれば, open circuit voltage V_{oc} と short circuit current I_L とすると, その関係は次式で与えられる。

$$V_{oc} = \frac{\eta K T}{e} \ln \left(\frac{I_L}{I_s} + 1 \right) \dots \dots \dots (2)$$

照度をパラメーターとして, その時の short circuit current の値, $\eta = 2^{***}$, $I_s = 2.0 \times 10^{-9}$ (A) の値を(2)式に代入し, その結果をプロットすると一点破線のものとなる。そこで $\eta = 2.35$ と置くと open circuit voltage の曲線に一致する。すなわちこのことから常温における saturation current I_s の値が妥当であることを示す⁹⁾。

(B)はこの代表的な photovoltaic effect の $V-I$ 特性である。Sample A においては 305°K で $\eta = 2.80$, 78°K で $\eta = 4.64$, Sample B では 304°K で $\eta = 2.08$, 78°K で $\eta = 2.37$ となり, 温度が 78°K になると室温の時に較べ電圧に対する電流勾配が Sample A では約 2.7 倍, Sample B では 3.4 倍立ち上がる。すなわちこの diode においては junction を流れる電流は拡散電流によって大部分支配されていることを示す。

$V-I$ 測定と photovoltaic effect の η とが常温においてはよい一致を示すが, 低温においてはかなり異なる値となる。これは $V-I$ 測定及び photovoltaic effect の open circuit voltage と short circuit current の測定の場合も常温においては η がほぼ 2 となるのは, ZnTe (2.62\AA) と CdS (2.54\AA) の格子間距離の misfit や junction 面上の defect を通しての generation-recombination current が極力おさえられること, 更に低温領域では, $V-I$ 測定の場合 junction を流れる漏洩電流が拡散電流より優勢となるためである。又 photovoltaic effect の $V-I$ の時にも少しではあるが過剰電流の効果がきいてくることを考えれば η が 2 より少し大きくなることを説明できる。以上のことから ZnTe-CdS hetero-junction の電流輸送は $V-I$ 測定と photovoltaic effect の open circuit voltage と short circuit current の測定より, 拡散理論を基礎とした Anderson Model で説明できる¹⁰⁾。

2) 容量-電圧特性

Fig. 7 に容量-電圧特性を示す。測定の結果容量と印加電圧の関係は $C \propto V^{-1/2}$ となり, この diode は step junction をなしていることが判明し, 拡散電位が $V_D = 1.0\text{V}$ を得た。この値は Fig. 6 の $V-I$ 測定 of the built in voltage が約 1.0V となること, 更に光起電力効果が 1.0V になることともよい一致を示す。又, Fig. 7 の直線の勾配より ZnTe 膜中の正孔濃度は $p = 2.0 \times 10^{16}/\text{cc}$ と求められた。(CdS の電子濃度は, Hall 効果の測定から, ホール定数 $R_H = 2470\text{cm}/\text{coul}$, 比抵抗 $\rho = 7.04\Omega\text{cm}$ より, $n =$

*** 広い band gap をもつ化合物半導体では recombination-generation current を考慮することにより, $\eta = 2$ なることは理論的実験的に求められている。

長に関連をもつ、更に原料 ZnTe の蒸発温度、CdS 基板の温度制御に十分注意が必要であり、ZnTe 膜成長時の CdS 基板の最適温度は 610°C であることを得た。

2. この junction の電流輸送現象は $V-I$ の逆方向特性より、saturation current が 287°K で $I_s = 2.0 \times 10^{-9}$ (A), 195°K で $I_s = 0.13 \times 10^{-9}$ (A) が得られ、photo-voltaic effect による open circuit voltage と short circuit current による $V-I$ 特性により拡散理論に基づき Anderson model で説明できる。

3. 容量—電圧特性により、この junction は step junction であり拡散電位は 1.0 (V) である。これは $V-I$ curve の built in voltage が約 1.0 (V) となること、光起電力効果より open circuit voltage が 1.0 (V) になることともよい一致を示した。

4. ZnTe 薄膜の光吸収特性より、ZnTe 膜の吸収端は epitaxial growth 時の基板温度に依存し高温で成長させるほど band gap は低エネルギー側に shift する。このことは ZnTe 中の Zn vacancy の増加によるものである。

終わりに本研究の便宜を与えて下さいました本研究室の宇野茂道教授に対し深く感謝します。X線回折に関し

て御協力下さいました本学機械工学科の林助教授、電子線回折に関して御協力下さいました名大教養部の深野助教授に対し深く感謝します。又、実験の一部を手助け下さった卒研究生土本君に感謝します。

文 献

- 1) Krömer et. al. : Proc. Inst. Radio Engrs. vol. **45** 1535 (1957)
- 2) R. L. Anderson et. al. : IBM J. Res. Dev. vol. **4** 280 (1960).
- 3) M. Aven et. al. : J. Electrochem. Soc. vol. **110** 401 (1963)
- 4) 井戸, 大島, 佐治: 名工大学報 vol. **19** 223 (1967)
- 5) G. Mandel : Phys. Rev. vol. **134** A1073 (1964).
- 6) T. Ido, S. Ooshima and M. Saji : Japan J. A. P. vol. **7** 1141 (1968).
- 7) Milnes et. al. ; Proc. IEE vol. **113** 1468 No. 9 (1966).
- 8) R. L. Anderson : Solid State Electronics vol. **5** 341 (1962).
- 9) 世古, 鈴木, 佐治: 昭和44年春 応物, 物理学会 30p GB 2
- 10) 世古, 土本, 佐治: 昭和44年秋 物理学会発表予定 18p A10