

ZnTe-CdS Heterojunction の電気的光学的特性

佐治学, 井戸敏之, 大島俊蔵, 宇野茂道

電気工学教室

(1967年9月11日受理)

Electrical and Optical Properties of ZnTe-CdS Heterojunctions

Manabu SAJI, Toshiyuki IDO, Shunzō ŌSHIMA,
and Shigemichi UNO

Department of Electrical Engineering

(Received September 11, 1967)

ZnTe-CdS heterojunctions were fabricated by vapour transport method in an open flow system.

ZnTe films have been grown epitaxially on the (0001) plane of In-doped CdS single crystal substrates.

A small angle backscatter X-ray data proved single crystallinity. Crystal growth rates in the system were of the order of $10\mu\text{m/hr}$. under the conditions used.

Some properties of ZnTe-CdS heterojunction were examined from the electrical and optical characteristics. The band gap energy of ZnTe was 2.28 eV at 305°k and 2.41 eV at 77°k. In a V-I characteristics, if we assumed the junction theory to be

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

We obtained $\eta=2.1$ at 305°k in the forward bias and in the backward bias the current was saturated between 0 and 5V and was increased with the soft breakdown above several volts.

1. 緒 言

広い band gap をもった半導体への興味, その物性, 応用両面について, 古くからもたれ, II-VI, III-V, IV-IV 族化合物など巾広く種々の物質を対称にして目ざましく発展している。特に ZnS, CdS で代表される II-VI 化合物半導体は光電変換用素子への応用のため多くの研究がなされてきたが, これら II-VI 化合物はよい n 型と p 型の両方の伝導型を示す結晶を作製することが困難である。このため II-VI 化合物で p-n junction を作る試みは成功しなかった。しかし Anderson¹⁾ が Ge-GaAs の heterojunction の作製に成功したことに刺激され, Aven²⁾ らによって ZnTe 単結晶の (111) 面上に CdS 薄膜単結晶を epitaxial growth することが試みられてきた。

我々は Franz-Keldysh 効果による ZnTe 結晶の band

構造の解明を目的とし, 本論文ではその第一着手として, ZnTe の band gap (約 2.2eV) が CdS の band gap (約 2.4eV) よりも小さいことに注目して CdS 単結晶の (0001) 面上に ZnTe 単結晶を epitaxial growth させて heterojunction を試作し, この ZnTe 膜の光学的, 電気的特性の測定を行ったのでその結果を報告する。

2. 試料の作製

1) 多結晶 ZnTe の製作

ZnTe-CdS heterojunction の作製のためには原料としての ZnTe を必要とする。この原料の ZnTe は Zn と Te とを高温において直接化学反応させる方法を用いた。Zn は棒状材料 (純度 99.999%) を小さな細片にし, トリクレンで油脂成分などの有機物質による汚れをのぞいた後, 塩酸で軽く (1~2 秒位) etching する。

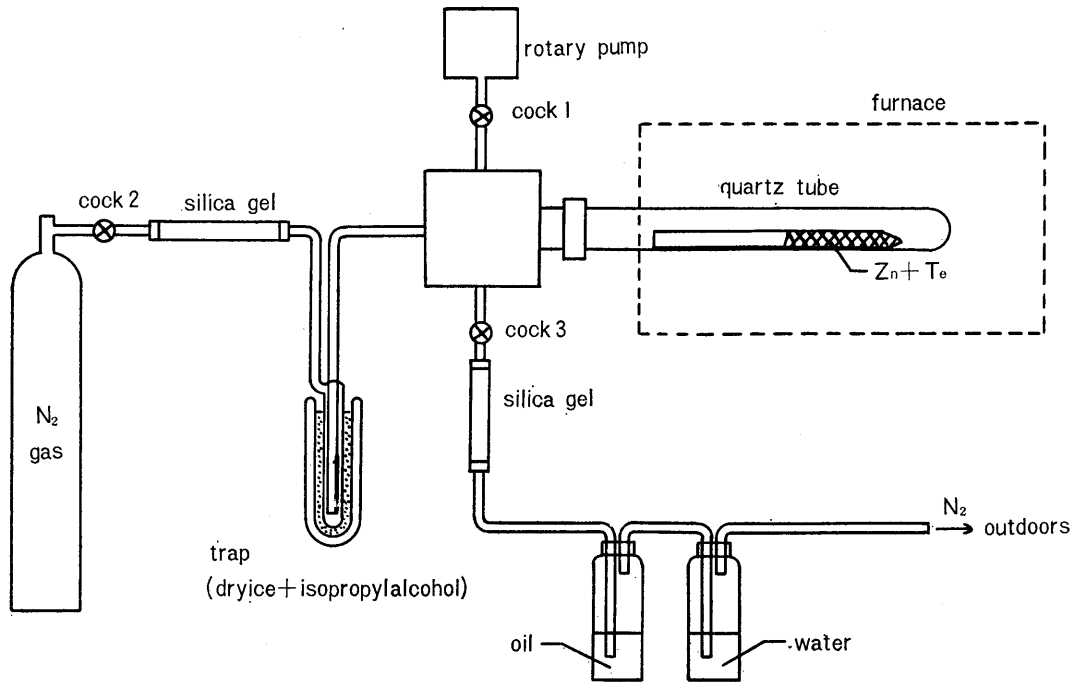


Fig.1. Experimental arrangement for preparing ZnTe polycrystals.

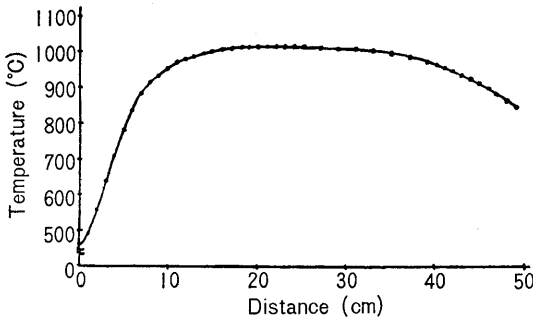


Fig.2. Temperature distribution of electric furnace.

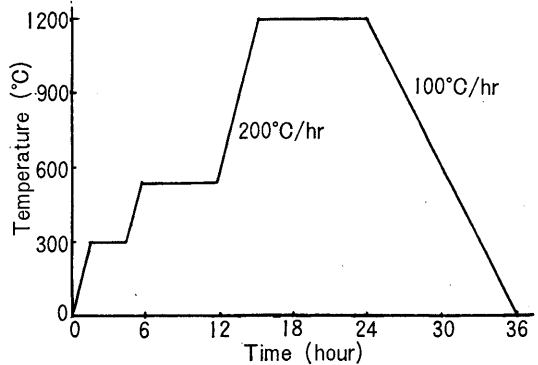


Fig.3. Temperature control programming of the furnace.

Te (純度 99.999%) は適当な処理方法がないので、極力汚染をさけて小片にくだいたものを用いる。上記の処理をした Zn と Te を化学当量ずつ秤量し、混合して 10mmφ の一端を封じた石英管の中につめる。Fig. 1 に blockdiagram で示されているように set された炉の中へ Zn, Te を混合して入れた石英管を入れる。実験に使用した炉の温度分布は Fig. 2 の如くである。Fig. 1 において trap は N₂gas の中に含まれる水分を取り除く働きをする。排気部の油の入ったビンは外部から系へ空気が入るのを阻止するためにあり、水は排気中に含まれる水溶性物質の除去を目的としている。炉の運転は Fig. 3 に示すような時間曲線にもとづいて行なう。まずコック 2, コック 3 を閉じ、コック 1 を開いて揮発性不純物の除去のために真空 pump で系を真空に引きながら、炉を 300°C 位に加熱する。その後コック 1 を閉じ、

コック 2 を開いて N₂gas を入れる。系内の N₂gas の圧力が 1 気圧になった頃、コック 3 を開いて 500cc/min の流速で N₂gas を流し出す。300°C から 500°C まで昇温し、560°C 一定に 3 時間保持する。さらに 200°C/h の速度で 1200°C まで昇温し、Zn+Te→ZnTe の反応を完了させ、かなり大きな grain の単結晶にまで成長させ、その後 100°C/h で降温する。このようにして透明な赤色をした多結晶 ZnTe が得られた。特に長時間高温に保ち、降温を注意深く行なうことによって 5×5×5mm 程度の ZnTe の単結晶を成長させることにも成功した。

2) CdS 基板の準備

ZnTe を epitaxial growth する基板 CdS は比抵抗 0.1~10Ω・cm の単結晶を光像法によって c 軸に直角に 2mm 位の厚さに切り出す。酸化アルミニウム (粒径

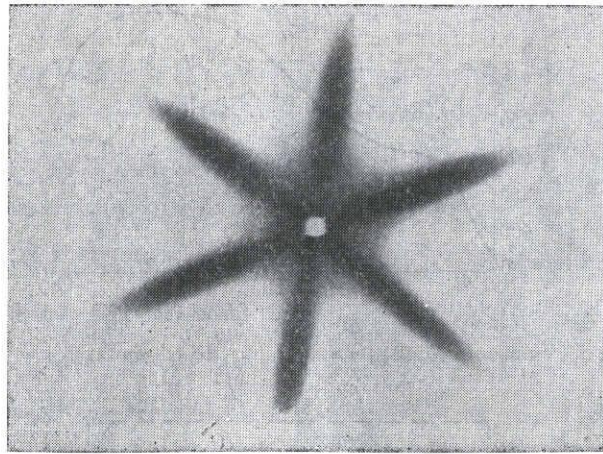


Fig.4. C-axis photo-reflection pattern of CdS single crystal.

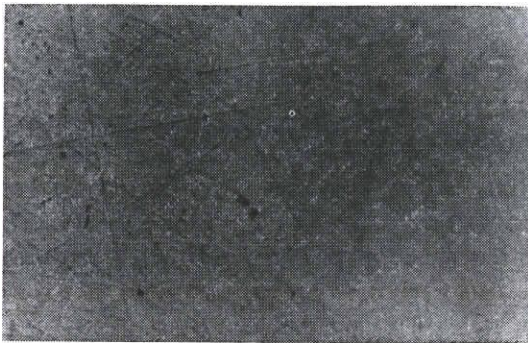


Fig.5. CdS (0001) surface of the mechanical polishing.

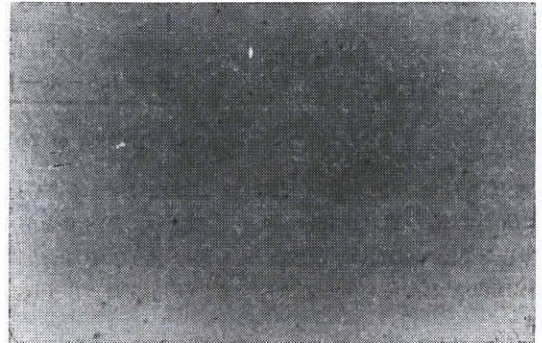


Fig.6. CdS surface of the chemical polishing.

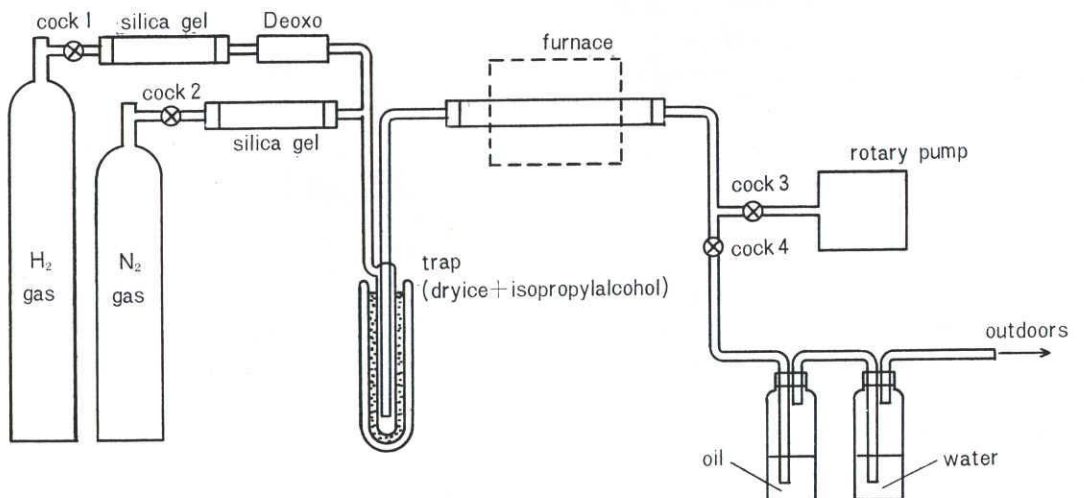


Fig.7. Experimental arrangement for growing ZnTe-CdS heterojunctions.

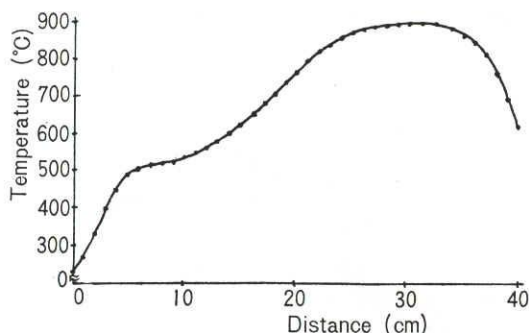


Fig.8. Temperature distribution of furnace for epitaxial growth.

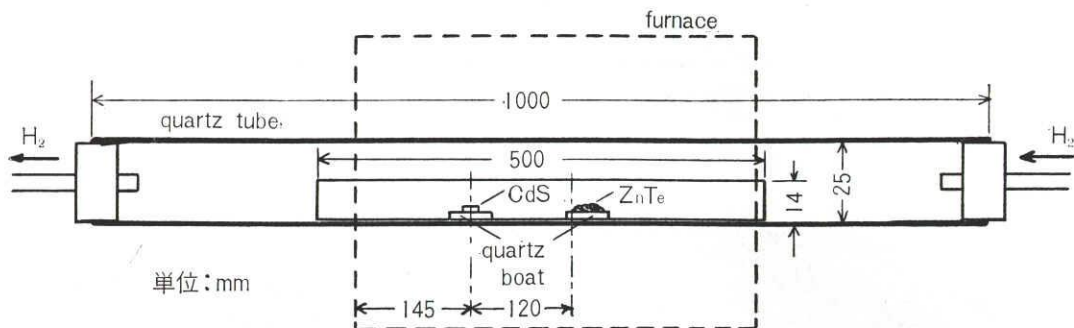


Fig.9. Position of ZnTe and CdS in the furnace.

1 μ , 0.5 μ) を用いて表面を鏡面にまで注意深く機械的に研磨する。リン酸 100cc. 当り, 重クロム酸 8 g を溶解した鏡面 polishing 液により, 温度 210°C で 1 分間 polishing し, その後十分水洗する。(Fig. 5 および Fig. 6)

3) ZnTe の epitaxial growth

epitaxial 装置の blockdiagram を Fig. 7 に示す。実験に使用した電気炉の温度分布は Fig. 8 の如くである。CdS 基板, 原料 ZnTe を各々石英 boat にのせ, 内径 14mm ϕ 長さ 500mm の透明石英管の中に set する。この石英管を内径 25mm ϕ , 長さ 1000mm の炉芯管 (材質は透明石英) の中に Fig. 9 に示す位置に入れる。炉の運転は次のようにする。

①炉全体を 200~300°C に保ち, コック 1, コック 2, コック 4 を閉め, コック 3 を開いて系を真空 pump で排気して gas 出しを行なう。

②trap に寒剤として dry-ice と iso-propyl-alcohol を混ぜ合わせて入れる。コック 1 を開き H₂gas を系内に流入させる。系内に H₂gas が入ったことを確認してからコック 3 を閉める。系内の H₂gas の圧力が 1 気圧に達したら, コック 4 を開いて H₂gas の流量は 300~400cc./min 程度にする。

H₂gas を流しながら炉の温度を上げ, CdS 基板の温度は 610°C, 原料 ZnTe の温度は 930°C になるように制御する。

③CdS の温度が 610°C, ZnTe の温度が 930°C に達した

ら H₂gas の流量を 900cc./min に増す。この状態を 1 時間 30 分続ける。

④降下速度 150°C/h 程度で下げ, H₂ の流量も 300~400 cc./min に減じる。炉の温度が 400°C 以下になったら H₂ を N₂ に切り換え系内の H₂gas を追い出しながら室温まで徐冷する。以上の過程を終えると CdS の上に ZnTe が epitaxial growth している。as grown の膜面は ZnTe 特有の pattern を示し (Fig. 10), すなわちこの生成膜は透明な赤色の body color をもっており, hot probe 法によって p 型の伝導型を示し, Fig. 11 に示す如く X 線回折によっても CdS 基板の結晶構造をうけついで fcc の (111) 面の ZnTe が成長していることが確かめられた。

Epitaxial growth した ZnTe 膜を 3° の角度研磨して厚みを測定し 20 μ を得た。これより ZnTe の成長速度は

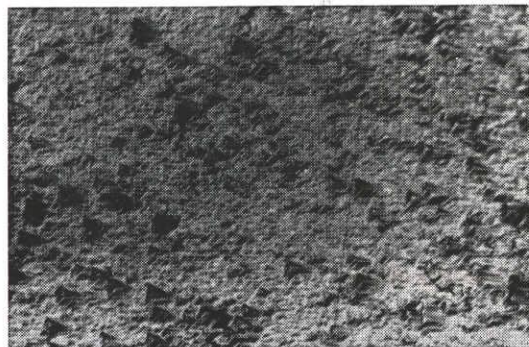


Fig.10. Photomicrographs of ZnTe epitaxial growth on CdS.

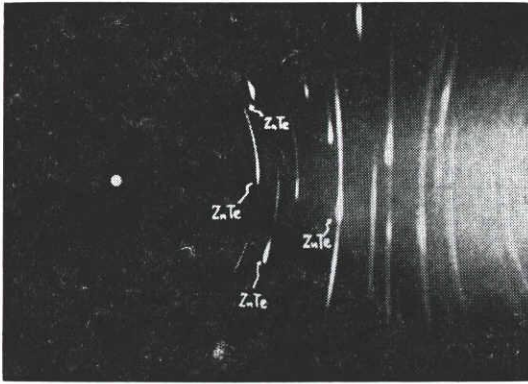


Fig.11. X-ray diffraction pattern of ZnTe deposits on CdS.

2200Å/min であることを得た。

3. 実験結果と検討

CdSの上にZnTeをepitaxial growthして製作したZnTe-CdS heterojunctionについて電氣的, 光學的測定をしたので, それを次に述べる。

1) 電氣的特性

ZnTe-CdS heterojunction diode は, n-CdS 側はepitaxial growthの時に高温によって表面が荒れているので, まず軽く研磨した後Inを真空蒸着してInハンダでlead線をつける。³⁾ p-ZnTe側はas grownのままの面にAuを蒸着し²⁾, Inハンダでlead付けをしcontactの特性改善のため熱処理とafter etchingをし, transistor headerにmountして作製する。

このdiodeの代表的なV-I特性をFig.12に示す。

p-ZnTeを正にbiasした時順方向電流が流れ, 負にbiasした時逆方向飽和電流が流れ, かなりよい整流性を示した。

HeterojunctionのV-I特性に対しての理論的実験的考察が, 多くの人達によって試みられているが, 十分な解析はなされていない。HomojunctionのV-I特性と同じく

$$I = I_0 \left\{ \exp\left(\frac{eV}{\eta kT}\right) - 1 \right\} \quad (1)$$

なる式に従うものとすれば, その値は305°Kで $\eta=2.14$ となる。Junctionの構造がP-N構造ならば $\eta=1$, P-I-N構造ならば $\eta=2$ なることが実験的理論的に導かれていることより, $\eta=2$ となるのはP-I-N構造になっているものと一見思われるが, multijunction又はheterojunctionによる表面準位等かなり複雑な問題を含んでいるが, $\eta=2.14$ なる値は化合物半導体のheterojunctionとしては一応満足すべき結果である。

逆方向は数Vまで飽和しており, さらに電圧を増すとsoftなbreakdownを示すことがFig.12からわかる。

2) 光學的特性

ZnTe-CdS heterojunctionのZnTe膜の基礎吸収端

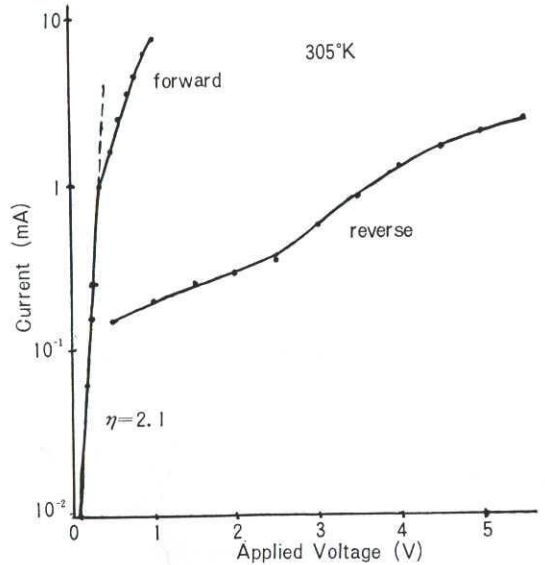


Fig.12. Current-voltage characteristic of a ZnTe-CdS diode.

近傍における吸収係数および赤外線領域での不純物準位および自由担体の吸収を測定した。

基礎吸収端近傍の吸収係数の波長依存性は, すでによく知られているように直接遷移に対しては,

$$\alpha_d \propto (h\nu - E_{dg})^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

間接遷移に対しては,

$$\alpha_i \propto (h\nu - E_{ig} \pm \frac{h\omega}{2\pi})^2 \quad (3)$$

となる。 α_d , α_i は直接および間接遷移の吸収係数, h はPlankの定数, ν は光の振動数, E_{dg} , E_{ig} は直接, 間接遷移のband gap, ω はphononの振動周波数である。

測定装置はFig.13に示す如く光源としては500W Xe lampを用い, ナルミ製の回折格子型分光器の波長をmotorで変え, 透過光をRCA1P21光電子増倍管で受け, 東亜電波製の直流増巾器を通し記録計に記録させる。試料は両面を鏡面仕上げたCdS単結晶と, 鏡面仕上げたCdSとas grownのZnTe面を持つheterojunctionの比較によって行なった。その結果はFig.14に示す如く直接遷移の吸収端は $E_{dg}=2.28\text{eV}$ (305°k), 2.41eV (77°k)であり, 間接遷移の吸収端は $E_{ig}=2.06\text{eV}$ (305°k), 2.20eV (77°k)となり, 波数vector空間で伝導帯の底は価電子帯の頂点と一致していないことを示している。

赤外線の吸収曲線より 0.42eV , 0.11eV に不純物準位による吸収のpeakを観測し, 自由担体による吸収は 0.1eV 以下から始まることが測定された。 0.42eV の準位は暗電流の温度特性の測定より 0.41eV 又は 0.43eV ⁴⁾と求められているものと同一の準位と考えられ, Zn vacancyに起因するものであろう。 0.11eV の準位はBube⁵⁾や

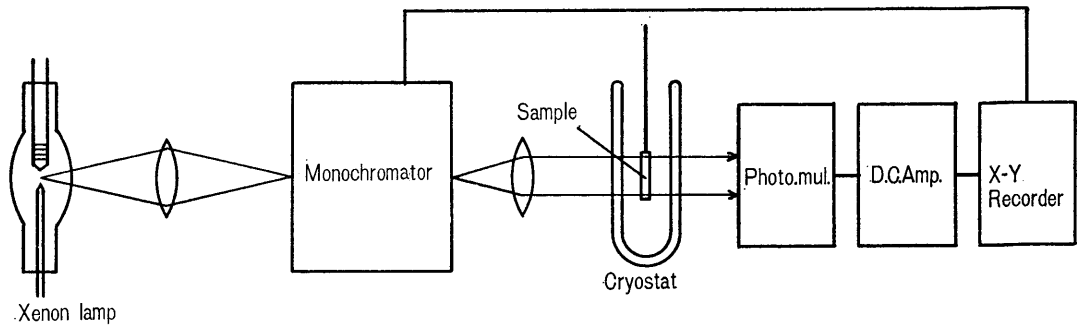


Fig.13. Block diagram of the apparatus for absorption measurements.

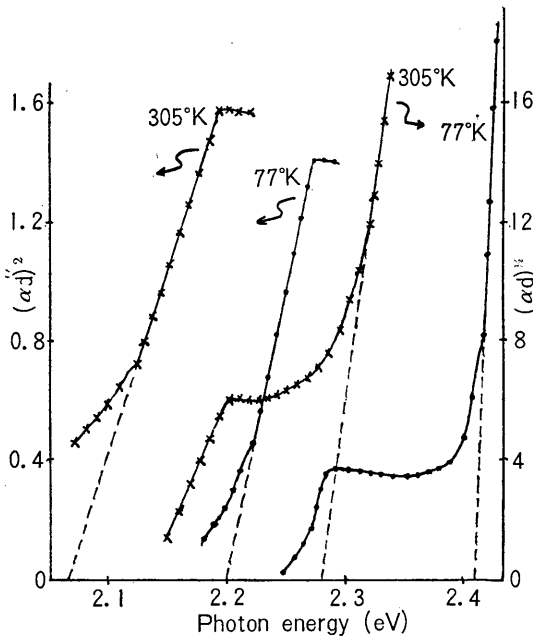


Fig.14. Fundamental absorption of ZnTe epitaxial films.

Aven⁶⁾ によって Cu level 又は Ag level によることが報告されていることより、結晶成長過程に透明石英管から混入した Cu level によるとして一応説明される。

4. 結 言

以上の結果、製作条件がきびしく、原料 ZnTe の蒸発温度、基板 CdS の温度、Carrier gas H₂ の流量などの最適値を求めめるためにかなりの困難をとまなりが、これらの条件を充分厳密に control することによって CdS 単結晶の (0001) 面上に ZnTe 膜を epitaxial growth させることが明白になった。

電気的特性より、この ZnTe-CdS heterojunction はかなりよい結果を示しているが、今後にお改善すべき

多くの余地を残しており、特に逆方向 bias 時に数 volt から soft な breakdown を起すことは不純物濃度、junction の不均一さなど作製技術の改善を要す。光学的特性より ZnTe 膜の band gap として 2.28eV (305°k), 2.41eV (77°k) (直接遷移) と 2.06eV (305°k), 2.20eV (77°k) (間接遷移) とがえられた。また 0.42eV と 0.11eV に不純物準位に基づく吸収が赤外の吸収の測定からえられ、これらの準位についての検討を今後続ける予定である。

本論文には未解決のまま残された多くの問題点があるが、これまでの多くの heterojunction は全て band gap の狭い基板の上に広い band gap の層を成長させていたが我々は広い band gap を持った基板結晶の上に狭い band gap の層を epitaxial growth させた heterojunction を作ることによって Franz-Keldysh 効果による光変調などの新しい応用分野の可能性を開発したことによって今後、この分野の研究を進展させる一助となれば幸いである。

終りにあたり、X線回折に関して御協力下さいました大阪大学工学部の笠井助教、赤外分光に関して御協力下さいました名古屋工業大学工業化学科の小栗氏に対して心よりの感謝を申し上げます。又実験の一部を手助け下さった宇野研究室の卒研学生湯木、横江、長谷川君に感謝します。

- 1) R.L.Anderson : IBM J. Res. Dev. 4, 280(1960).
- 2) M.Aven et.al. : J. Electrochem. Soc. 110, No.5. 401 (1963).
- 3) R.W.Smith : Phys. Rev. 97, 1525(1955).
- 4) 宮尾 萩野 : 静大電研報告 2, No.1, 21(1967).
- 5) R.H.Bube : Phys. Rev. 105, 1711(1957).
- 6) M.Aven and B.Segall : Phys. Rev. 130, 81(1963).