

SBPV 法による n 型 ZnSe のホールの拡散長の測定

仮屋園 広宣*, 井戸 敏之**, 田野井 務***

Diffusion Length of Holes in n-ZnSe Measured by Schottky Barrier Photovoltage Method

Hironobu KARIYAZONO*, Toshiyuki Ido** and Tsutomu TANOI***

(Received May 30, 1994)

The diffusion length (L) of holes in undoped n-type ZnSe has been measured by using the Schottky barrier photovoltage method. The samples measured were single crystals and epitaxial layers which were prepared on GaAs substrates by metal-organic chemical vapor deposition using dimethylzinc (DMZ) and dimethylselenium (DMSe) as source materials. The value of L was $1\ \mu\text{m}$ for single crystals and $0.70\sim 1.3\ \mu\text{m}$ for epitaxial layers which varied with the ratio of DMZ and DMSe. Furthermore L for the epitaxial layer changes from 0.3 to $2.0\ \mu\text{m}$ with decreasing the temperature from 300 to $100\ \text{K}$.

1. 緒言

II-VI族化合物半導体である ZnSe は室温で 2.7eV のバンドギャップを持ち、直接遷移型のバンド構造を有しているために高効率青色発光素子として最も注目される材料の1つである。しかしながら、光学的特性に関する報告例は多いが、電気的特性に関する報告例は少なく、明らかにされていないパラメータも多い。その中で特に、少数キャリアの拡散長や寿命はデバイスの特性を決める上で重要なパラメータであり、発光素子においては、発光効率に大きな影響を与える。ところが、ZnSe のホールの寿命は数 100ps から数 ns のオーダーであるため、フォトルミネッセンスの時間減衰法などの通常の測定方法では、特別な測定装置が必要である。

そこで、本研究ではこのような特別な測定装置を必要としない SBPV (Schottky barrier photovoltage) 法により、バルクの n 型 ZnSe のサンプルと、MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) 法によ

り成長させたエピタキシャル層の n 型 ZnSe のサンプルについて少数キャリアであるホールの拡散長を測定した。また、得られた拡散長から少数キャリアの寿命を見積もった。

2. 実験方法

SBPV 法はショットキー障壁に半透明金属電極側よりバンドギャップ付近の光を照射し、このときに生ずる光起電力が一定となるように、照射する光の強度を変化させ各波長における光の強度を測定する。このように照射した光の強度 (I)、ZnSe の光の吸収係数 (α)、ZnSe の光の反射係数 (R) には次のような関係式が成立する¹⁾。

$$I(1-R) = \text{constant}(1/\alpha + L) \quad (1)$$

また、この関係式が成立するには次のような条件が成り立つ必要がある。

$$W < 1/\alpha < d \quad L < d \quad n \gg p \quad (2)$$

ここで、 W は空乏層の幅、 d はサンプルの厚み、 n , p

*新日本無線株式会社 (New Japan Radio Co., Ltd.)

**電気工学科 (Department of Electrical Engineering)

***電気工学専攻大学院生 (Graduate Student, Electrical Engineering)

はそれぞれ電子および正孔の密度である。

測定にはバルクのサンプルと MOCVD 法により成長させたエピタキシャル層のサンプルを用いた。バルクのサンプルは Eagle-Picher 製の超高純度バルクを 1000°C の溶融亜鉛中で低抵抗化させた。そして、HCl でケミカルエッチングした後に、一方の面に Au を厚さ 500 Å, 1mmφ で真空蒸着しショットキー障壁を形成して電極とした。また、もう一方の面には In を合金してオーム性電極を形成した。一方、エピタキシャル層のサンプルはジメチルセレン (DMSe), ジメチル亜鉛 (DMZ) を原料とし、また原料のキャリアガスとして水素を用いて、550°C の成長温度で n 型 GaAs 単結晶 (100) 面基板上にエピタキシャル成長させた。そして、成長直後に ZnSe 面にバルクのサンプルと同様に 2mmφ でショットキー障壁を形成して電極とした。また、もう一方の電極には、GaAs 基板に成長前にあらかじめ In を合金してオーム性電極を形成した。なお、これらのサンプルには不純物のドーピングを行っていない。

バルクのサンプルは室温で測定したのみであるが、エピタキシャル層のサンプルは原料の流量比 (DMSe/DMZ) 依存性と 100~300K の範囲での温度依存性を測定した。

なお、それぞれのサンプルでの拡散長の測定において、条件式 (2) を満たしていることを確認するために、前述したショットキー障壁を用いて、電圧-容量 (C-V) 特性を測定し (測定周波数 1MHz), キャリア密度と空乏層の幅を求めた。また、ZnSe の光の吸収係数は Pawlikowski による報告値²⁾を用いた。

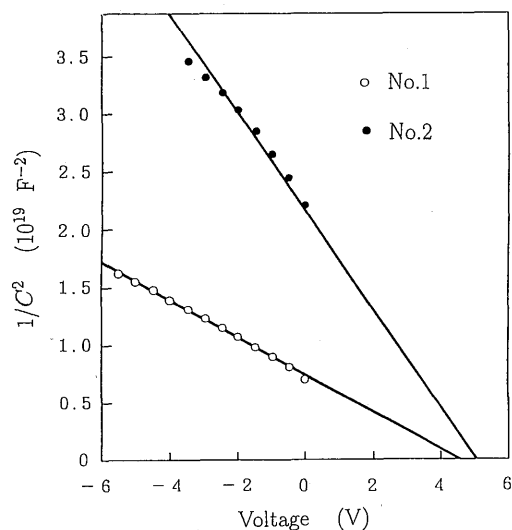


図1 バルクのサンプルにおける C-V 特性

3. 結果と考察

バルクのサンプル (no.1, no.2) における C-V 特性を図 1 に示す。この図よりキャリア密度は no.1, 2 のサンプルでそれぞれ $3.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $2.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 空乏層の幅は 1.1 μm, 0.48 μm, 拡散電位は 4.5V, 5.0V が求められた。これらが示す拡散電位は通常の値よりも高い値となった。この理由として、ZnSe と Au との界面における絶縁膜の存在が考えられる。そこで、Cowley のモデル³⁾に基づき絶縁膜の厚みを見積もった。そこで、求める絶縁膜の厚みを d' (Å), 光電流スペクトラムを Fowler プロットして得られる閾値を eV_{ph} ($=1.5\text{eV}$)⁴⁾, ボルツマン定数を k , 測定によって得られた拡散電位とキャリア密度をそれぞれ V_D , $N_D - N_A$ とすると, d' は次の関係式から求められる。

$$d' = \frac{370}{\sqrt{n}} \left(\sqrt{V_D} - \sqrt{V_{ph} - \frac{kT}{e}} \right) \quad (3)$$

$$n = \frac{N_D - N_A}{10^{16}} \quad (4)$$

これより、絶縁膜の厚みは no.1, 2 のサンプルでそれぞれ 327 Å, 260 Å となった。このように絶縁膜の厚みは非常に薄い拡散電位に大きく影響を与えることが分かる。また、C-V 特性から得られるキャリア密度は拡散電位の値には影響を受けないと報告されている³⁾。

さて、前述の測定方法に従い、ショットキー障壁に波長が 461~468nm の光を照射し、SBPV が no.1, 2 のサンプルでそれぞれ 20mV, 70mV 一定となるような光の強度を測定した。このときの光の強度と吸収係数の逆数

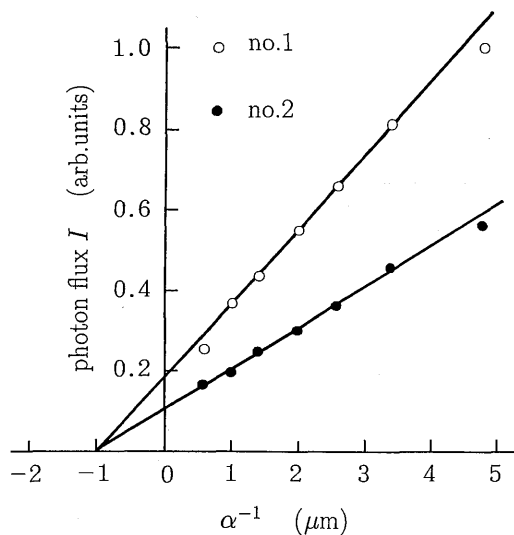


図2 エピタキシャル層のサンプルにおける照射した光の強度と吸収係数の逆数との関係

との関係を図2に示す。(1)式より横軸と直線が交わる点が少数キャリアの拡散長を示し、2つのサンプルともに1 μm を得た。なお、これらの値は全て条件式(2)を満たしている。

次に、これらの値を用いて少数キャリアの寿命を見積もった。少数キャリアの寿命(τ)は、拡散定数を D 、キャリアの移動度を μ とすると、アインシュタインの関係式 $D=kT\mu/e$ と $L=\sqrt{D\tau}$ との関係式より次のように求められる。

$$\tau = \frac{L^2}{\mu} \frac{e}{kT} \quad (5)$$

ここで、ホールの移動度を $\mu=86\text{cm}^2/(\text{Vs})^{(5)}$ とすると、ホールの寿命は共に4.5nsと得た。

さらに、再結合率を $R(=1.2 \times 10^{-17}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1})^{(6)}$ 、光の発光を伴うときの寿命と伴わないときの寿命をそれぞれ τ_r 、 τ_{nr} とすると

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (6)$$

$$\tau_r = p/R \quad (7)$$

が成り立ち、内部量子効率 η は

$$\eta = \frac{\frac{1}{\tau_r}}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} \quad (8)$$

で与えられる。これより no.1 のサンプルで2.7%，no.2 のサンプルで14%を得た。ここで、仮にキャリア密度が

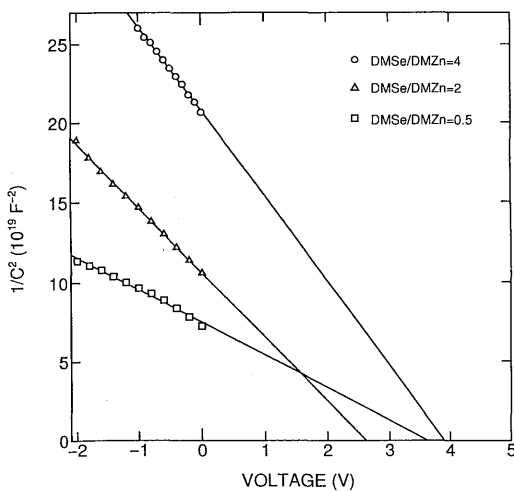


図3 エピタキシャル層のサンプルにおけるC-V特性 (原料流量比依存性)

表1 エピタキシャル層のサンプルにおける拡散長の測定条件(原料流量比依存性)

Sample	流量 ($\mu\text{mol}/\text{min}$) DMSe DMZn	SBPV (mV)	λ (nm)	α^{-1} (μm)	d (μm)
3	40 10	1.8	457~463	0.21~1.2	5
4	40 20	10	457~463	0.21~1.2	4
5	20 40	43	460~463	0.52~1.2	4

10^{17}cm^{-3} とすると内部量子効率率は16%， 10^{18}cm^{-3} とすると65%となる。

次に、エピタキシャル層のサンプルにおいて、原料の流量比(DMSe/DMZn)を4, 2, 0.5(サンプル番号はそれぞれno.3, 4, 5)と変化させた場合のC-V特性を図3に、また、ショットキー障壁に照射した光の波長(λ)、この波長において用いた吸収係数の逆数(α^{-1})、サンプルの成長膜の厚み(d)などの成長条件を表1に示す。この図より、キャリア密度は、no.3, 4, 5のサンプルでそれぞれ $3.3 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$, $4.4 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$, $8.5 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ と変化し、DMSeの流量を減少させるとキャリア密度は増加する傾向が得られた。また、拡散電位はそれぞれ3.9V, 2.6V, 3.6Vと得られた。これらの拡散電位はやや高い値となったが、バルクのサンプルと同様に絶縁膜の存在と、さらに、ヘテロ障壁による影響が考えられる。なお、このようなヘテロ障壁による影響を受けないダブルショットキー構造を用いてC-V特性の測定を行ったところ、拡散電位は2V前後と小さい値が得られた。

次に、これらのサンプルに照射した光の強度と光の吸収係数の逆数との関係を図4に、また、拡散長や寿命、

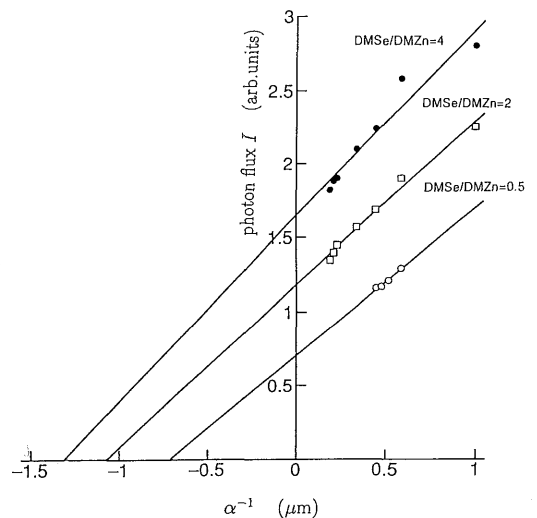


図4 エピタキシャル層のサンプルにおける照射した光の強度と吸収係数の逆数との関係(原料流量比依存性)

表2 エピタキシャル層のサンプルにおける拡散長の測定結果(原料流量比依存性)

Sample	$L(\mu\text{m})$	$N_D \cdot N_A(\text{cm}^{-3})$	$V_D(\text{V})$	$W(\mu\text{m})$	$\tau(\text{ns})$
3	1.3	3.3×10^{15}	3.9	1.0	8.2
4	1.1	4.4×10^{15}	2.6	0.72	5.8
5	0.70	8.5×10^{15}	3.6	0.61	2.4

キャリア密度などの測定結果を表2に示す。これより, DMSe/DMZを0.5, 2, 4と大きくすると拡散長は0.70 μm , 1.1 μm , 1.3 μm と長くなる傾向が得られた。これは, DMSeの流量が相対的にDMZの流量より大きくなると, 成長膜の格子欠陥が減少して結晶性が良くなり, 注入されたホールは格子欠陥や不純物などに散乱される確率が小さくなり移動度が大きくなる。また, 電子とホールの再結合中心の濃度も減少する。よって, ホールの平均自由行程が長くなり拡散長が長くなったと考えられる。

なお, 原料の流量比に対する成長膜の結晶性に関しては, 2結晶法によるX線回折ロッギングカーブによって確かめられた。これを図5に示す。これより, DMSe/DMZが4付近でZnSeからの回折ピークの半値幅が最も小さくなっていることから, 結晶性はこのときに最も良好であることが分かり, 拡散長は成長膜の結晶性に大きく影響を受けていることが分かる。

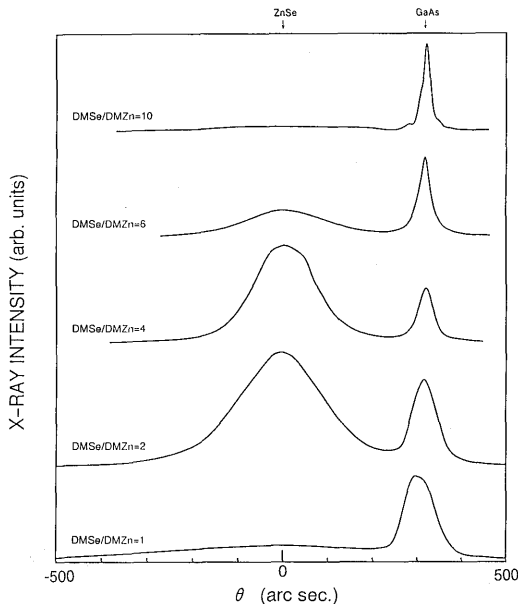


図5 エピタキシャル層のサンプルにおけるX線回折ロッギングカーブの流量比依存性

さらに, 先に述べた方法と同様にホールの寿命の見積もりを行った。これによりDMSe/DMZを0.5, 2, 4と

大きくすると寿命は2.4ns, 5.8ns, 8.2nsと長くなった。

次に, DMSe/DMZ=1のサンプル(成長膜の厚み4 μm)において, 測定温度を100Kから300Kまで変化させたときのC-V特性の温度依存性を図6に示す。こ

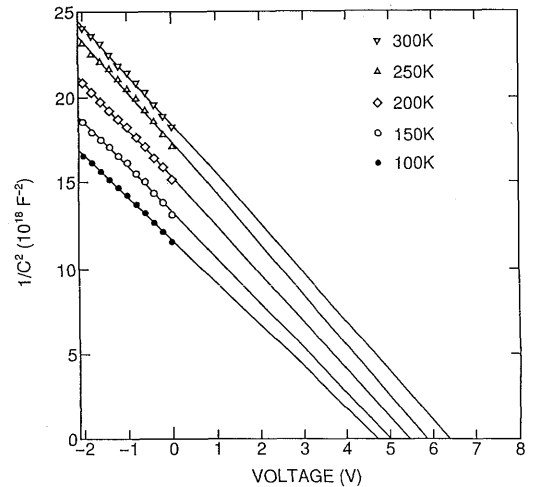


図6 エピタキシャル層のサンプルにおけるC-V特性(温度依存性)

表3 エピタキシャル層のサンプルにおける拡散長の測定条件と測定結果(温度依存性)

測定温度(K)	SBPV(mV)	$\lambda(\text{nm})$	$\alpha^{-1}(\mu\text{m})$	$L(\mu\text{m})$	$V_D(\text{V})$
100	80	445~450	1.6~3.8	2.0	4.7
150	50	449~454	1.4~3.8	1.2	5.0
200	50	452~457	1.1~3.8	0.9	5.4
250	17	456~459	0.45~1.6	0.7	5.8
300	510	462~466	1.0~2.5	0.3	6.4

れより温度を変化させても直線の傾きはほぼ一定で, キャリア密度は約 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 空乏層の幅は0.12 μm であった。また, 拡散電位は測定温度を上げると小さくなると予想されるが, 得られた値は大きくなっている。しかし, 他のサンプルでは全く逆の傾向が観察され, 再現性は得られていない。これは, 拡散電位は表面準位の影響を大きく受けるためと考えられる。

また, このように温度を変化させたときの照射した光の強度と吸収係数の逆数との関係を図7に示す。なお, 計算に用いたPawlikowskiによる吸収係数の曲線は室温の値であるため, エネルギーギャップの温度依存性を考慮して吸収係数の曲線をシフトさせた値を用いた。これより測定温度を100K, 150K, 200K, 250K, 300Kと変化させると拡散長は2.0 μm , 1.2 μm , 0.9 μm , 0.7 μm , 0.3 μm と短くなる結果が得られた。これは, キャリアの移動度の視点から見ると, II-VI族化合物半導

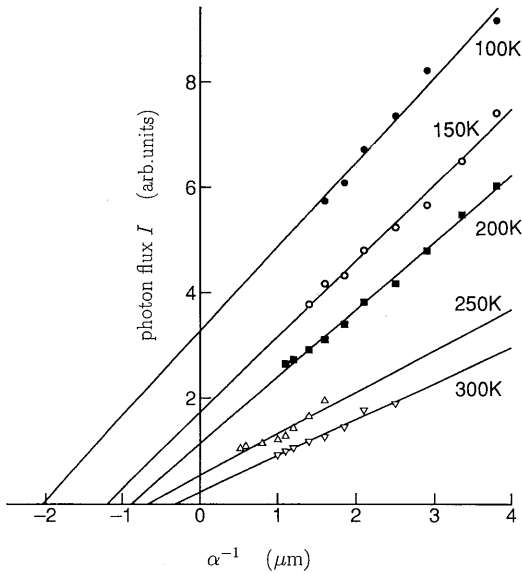


図7 エピタキシャル層のサンプルにおける照射した光の強度と吸収係数の逆数との関係（温度依存性）

体では、キャリアの移動度は一般に高温では主として光学型格子振動により、また低温ではイオン化不純物により散乱される。移動度が最大を示す温度は、イオン化不純物の量によって変化するが、一般に液体窒素温度付近である。したがって、測定温度が低いほど拡散長が大きくなる実験結果は、定性的に一致した。なお、100K以下の測定も試みたが、SBPVの値は100Kから急激に減少し測定は不可能であった。

4. まとめ

本研究ではSBPV法を用いてn型ZnSeのホールの

拡散長の測定を行った。測定にはバルクのサンプルとMOCVD法によって成長させたエピタキシャル層のサンプルを用いた。これによりバルクのサンプルでホールの拡散長は $1\mu\text{m}$ と得た。さらに、得られた拡散長と報告されている移動度とからホールの寿命は4.5nsと見積もられた。一方、エピタキシャル層のサンプルでは原料であるDMSeとDMZの流量比(DMSe/DMZ)を0.5から4に変化させると、ホールの拡散長は $0.70\mu\text{m}$ から $1.3\mu\text{m}$ へ変化し、見積もられた寿命は8.2nsから2.4nsに変化した。このような変化は、成長膜の結晶性に大きく影響を受けていることが明らかになった。また、測定温度を300Kから100Kまで変化させると、拡散長は $0.3\mu\text{m}$ から $2.0\mu\text{m}$ へと長くなった。

謝 辞

本研究のX線回折による結晶性の測定には豊橋技術科学大学 吉田 明 教授、また、同大学院生諸氏によるご協力を頂いた。ここに、深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) J.Dresner,D.J.Szostak and B.Goldstein : Appl. Phys. Lett. **38** (1981)998.
- 2) J.M.Pawlikowski : Thin Solid Films **125**(1985) 213.
- 3) A.M.Cowley : J.Appl. Phys. **37**(1966)3024.
- 4) A.W.Livingstone, K. Turvey,and J.W.Allen : Solid-State Electron **16**(1973)51.
- 5) K.Ohkawa,T.Karasawa and T.Mitsuyu : Jpn.J. Appl.Phys.**30**(1991)L152.
- 6) 梅田能宏,大倉大介：中部大学卒業論文(1992)p.31.