

# ZnSe-MIS構造の研究

尾崎秀人\*, 古越光雄\*\*

(昭和57年9月8日受理)

## The Properties of ZnSe-MIS Structure.

HIDETO OZAKI and MITSUO FURUKOSHI

**Abstract** — An insulating layer of  $Al_2O_3$  is deposited on ZnSe substrate by electron beam evaporation, and MIS structure of Au- $Al_2O_3$ -ZnSe are fabricated. The properties of the MIS structure are investigated by photoluminescence, electroluminescence and current-voltage characteristics. Under low forward-bias, the MIS device shows blue (2.67eV) and orange (2.0eV) electroluminescence at room temperature.

### 1. はじめに

II-VI族化合物半導体ZnSeは、室温で2.715eV<sup>1)</sup>の禁制帯幅の直接遷移型バンド構造を持ち、青色発光ダイオードの材料として有望である。しかし、ZnSeは自己補償効果などのため低抵抗率のP形が得難いから、注入形発光として望ましいPN接合の形成は困難である。

PN接合によらないで少数キャリアを注入し再結合発光させる効果的方法に、半導体と金属との間に薄い絶縁層を形成させ、MIS(Metal-Insulator-Semiconductor)構造にすることがある。ZnSeを用いたショットキーダイオードやMIS構造<sup>2)~10)</sup>によって発光が報告されているが、実用素子としては発光強度や発光効率が低い。更にMIS構造における絶縁層の種類やその厚さと、電気的・光学的特性について基礎的データが不足していると考えられるので、われわれはZnSe単結晶を基板とし、この上に絶縁層として $Al_2O_3$ を蒸着してMIS構造を作製し、発光特性などを検討した。

### 2. MIS構造

#### 2.1 MIS構造による少数キャリアの注入

N形半導体のショットキーダイオードに順方向バイア

スすると、半導体から金属に流れる多数キャリアの電子電流と、金属から半導体に少数キャリアの正孔電流が流れる。これら電流のうち半導体に注入される正孔は多数キャリアの電子と再結合するとき、禁制帯幅程度のエネルギーが放出されるため発光が観測される。ショットキーダイオードにおける少数キャリア注入率は順方向バイアスを十分大きくし、拡散電流よりドリフト電流が支配的にならないと大きくならないことが知られている。<sup>11)</sup>ZnSeの場合は禁制帯幅が大きく、金属に仕事関数の大きなAu(4.5eV)などを用いても、金属のフェルミ準位 $E_f$ とZnSeの界面における価電子帯上端 $E_v(0)$ とのエネルギー差(正孔に対する障壁)が大きいため、多数キャリアの電子電流 $I_n$ に比べ注入正孔電流 $I_p$ は、通常きわめて小さい。

これに対して、Fig.1のように金属と半導体の間に薄い絶縁層をもつMIS構造では、順方向バイアスを印加すると電圧は高抵抗の絶縁層と半導体界面近傍に分圧される。そのため半導体の $E_v(0)$ が金属の $E_f$ より上昇して半導体に正孔を注入できるようになる。一般に薄い絶縁層の存在は、ショットキーダイオードに比べ少数キャリア注入率を増加させることが知られており<sup>12)</sup>、MIS構造が発光ダイオードや太陽電池などのデバイスへの応用に役立つことが報告されている。<sup>13)14)15)</sup>

\* 茨城大学大学院工学研究科電子工学専攻(日立市中成沢町)

\*\* 茨城大学工学部電子工学科(日立市中成沢町)

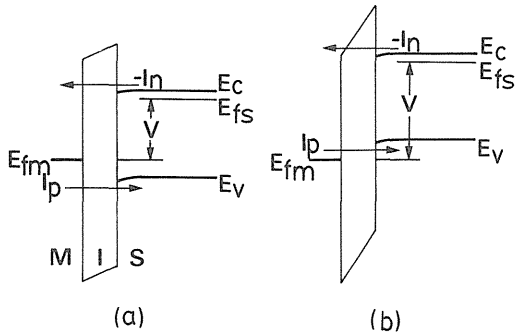


Fig. 1 Energy band models in an MIS structure under bias conditions.

## 2.2 絶縁層の形成方法

MIS構造の絶縁層としては半導体表面を高抵抗にしたものや絶縁物を蒸着する方法がある。ZnSeの場合、表面を酸化したものやZnS<sup>6)</sup>、SiO<sub>2</sub><sup>9)</sup>などを蒸着したものが報告されている。

われわれは、一様で良質な絶縁膜が形成できると思われるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をZnSeに蒸着し、MIS特性を検討することにした。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は化学的に安定で、また絶縁性が優れているが、融点が高いため通常の抵抗加熱による蒸着は困難である。高融点材料の薄膜は、電子ビーム蒸着やプラズマパatteringなどによって得られるが、プラズマパatteringではイオン衝撃により基板表面がダメージを受けやすいことが考えられるため、電子ビーム蒸着法を採用した。

## 3. 実験

### 3.1 ZnSe結晶の熔融Zn中での熱処理

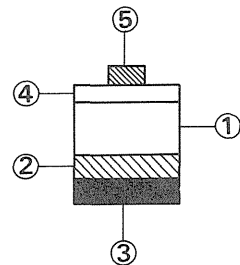
ZnSe基板は、当研究室で高圧熔融法により育成したアンドープZnSe単結晶を用いた。しかしas-grown ZnSe結晶は10<sup>12</sup> ohm·cm程度の高抵抗率であるから、低抵抗率化(0.3 ohm·cm程度)を目的として熔融Zn中で次のような熱処理を行った。

- (1) ZnSe結晶の(111)面を光像法により見出し、この面に平行に切断し、チップを作製した。これを超音波で洗浄した後、40% NaOH水溶液で3分間エッチングした。
- (2) ZnSeチップは純度6-ナインZnと共に、石英管に入れて真空に封じた後、1000℃で20時間の熱処理を行った。

### 3.2 ZnSe-MIS構造の作製

Fig.2に示すZnSe-MIS構造は次のように作製した。

- (1) 熔融Zn中で熱処理したZnSe(2×2×1mm)をラッピングとポリッシングし、洗浄後に0.2%のBr-メタノールで30分間エッチングした。更に、40% NaOH水溶液で20秒間エッチングし、純水で洗浄したものを基板に用いた。
- (2) ZnSeへのオーミック接触は、Niシートの上にInシートと基板を重ねたものを、N<sub>2</sub>気流中で300℃・5分間の熱処理させてつけた。
- (3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜は純度4-ナインAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を10<sup>-8</sup>Torrの真空中で電子ビーム蒸着によって形成した。電子ビームの加速電圧は4kVで、電流60mAで加熱し、膜厚は蒸着時間で制御した。
- (4) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜上にAuを直径1mm、膜厚300Å程度真空蒸着し、Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnSeのMIS構造を作製した。更に特性を安定させるため、N<sub>2</sub>気流中で300℃・5分間熱処理を行った。



① ZnSe ② In ③ Ni ④ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ⑤ Au

Fig. 2 ZnSe-MIS structure device.

## 4. 実験結果と検討

### 4.1 ZnSe基板のフォトルミネッセンス(PL)

Fig.3に熔融Zn中で熱処理したZnSe結晶の、室温におけるフォトルミネッセンススペクトルを示す。発光<sup>5)</sup>は600nm近傍にCu-G(green), SA(self-activated), Cu-R(red)よりなるブロードな発光帯と465nmに微弱なEX(励起子)が観測された。SAとEXの発光強度比、 $I_{EX}/I_{SA}$ は0.03程度となる。

Fig.4にFig.3と同一の試料の101KにおけるPLスペクトルを示す。各ピーク波長はFig.3と比較し、その

温度依存性から625 nmはSA, 560 nmはCu-G, 465 nmはFB (free to bound), そして445 nmはEXであると考えられる。

溶融 Zn 中で熱処理する前の as-grown ZnSe 結晶は、高抵抗率であり、PLは非常に弱かった。Zn 中での処理により低抵抗率になり、強いPLを示すようになったが、発光スペクトルからCu不純物やZn空孔が関与するとみられる深い準位からの発光が認められる。このことはZn中での処理により不純物が十分に抽出されなかったことや、基板の表面を処理したときに表面近傍に欠陥が生成されたことが推測される。今後は as-grown ZnSe 結晶の高品質化と共にZn中での処理方法の改善や実験中の試料への汚染を防止する必要がある。

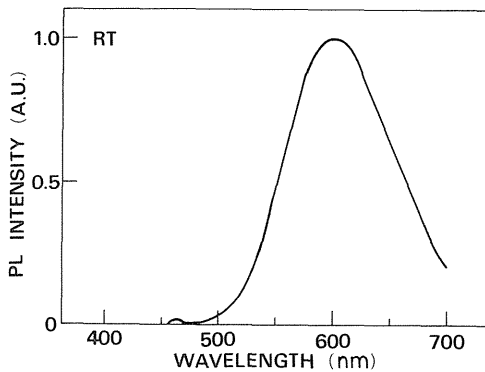


Fig. 3 Photoluminescence spectra of a Zn-extracted ZnSe at room temperature.

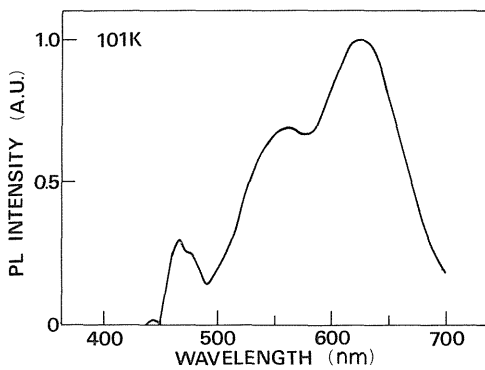


Fig. 4 Photoluminescence spectra of a Zn-extracted ZnSe at 101 K.

#### 4.2 MIS構造のI-V特性

$Al_2O_3$ の膜厚をパラメータとしたときの順方向I-V特性をFig.5に示す。電流は電子電流と正孔電流の和であるが、これらを区別して測定することはできない。しかしN形半導体のMIS構造における電流は、一般に電子電流が支配的である。Fig.5の電流は電圧に対し指数関数的に増加している。MIS構造のトンネル理論によると電流は次式で示されている。<sup>16)</sup>

$$I_n = S \cdot I_0 \cdot \exp(qV/nKT) \quad (1)$$

ここに

$$I_0 = A \cdot \exp(-\chi^{1/2} \delta) \cdot \exp(-qV_{B0}/KT)$$

$$A = 4 \pi m_{te} \cdot q (KT)^2 / h^3$$

$\chi$ は半導体の伝導帯から金属へトンネルするときの絶縁層の平均障壁高さ(eV),  $n$ は電子電流に対する理想因子,  $\delta$ は絶縁層の厚さ(A),  $V_{B0}$ は金属-半導体の障壁高さ,  $S$ は電極面積である。

高電圧領域での指数関数特性からのずれは、H.C.Card E.H.Rhoderickの実験結果と同様に、<sup>12)</sup>絶縁層の障壁が変化して $\chi^{1/2} \delta$ が減少するため、又高電圧側では電圧増加分の大部分が絶縁層に加わり $n$ が大きくなるためと考えられる。一方、 $Al_2O_3$ 膜が厚くなると $I_0$ ,  $n$ が大きくなる傾向がある。Fig.6に $I_0$ ,  $n$ と $Al_2O_3$ 膜厚 $\delta$ の関係を示す。一般に $\delta$ が増加すると $\chi^{1/2} \delta$ は増加し、

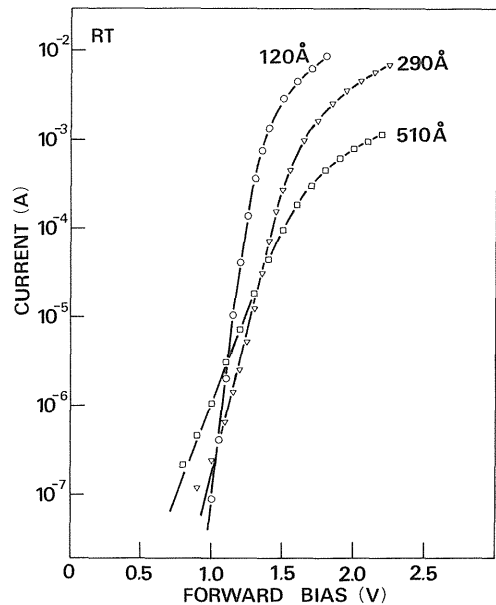


Fig. 5  $Al_2O_3$  thickness dependence of the forward current-voltage characteristics of MIS structure at room temperature.

$V_{B0}$ は減少することが知られており、これから両者のい  
ずれかによって  $I_0$  の  $\delta$  に対する依存性が決まる。Fig. 6  
では  $\delta$  と共に  $I_0$  が増加しているの、 $\propto V^2 \delta$  より  $V_{B0}$   
が減少したことが顕著になったものと推定できる。また  
 $n$  と  $\delta$  の関係は、CardとRhoderickの報告から  $\delta$  が  
大きい場合の(2)式で説明ができる。

$$n = 1 + \frac{\delta}{E_i} \left( \frac{E_s}{W} + q D_{ss} \right) \quad (2)$$

ここで、 $W$ は空乏層幅、 $E_i$ と $E_s$ は絶縁層と半導体の  
誘電率、 $D_{ss}$ は界面準位密度である。

MIS構造の電流は、絶縁層とその界面に大きく依存  
し、単純なものではなく、ある電圧と温度の範囲で支配  
的な電流機構があることが知られている。Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-  
ZnSe 構造の電流機構を調べるため、Fig. 7のように100  
Kから室温までの  $1/T$  と電流の対数を印加電圧をパラ  
メータとしてプロットした。この特性から電流は  $I_1$  と  $I_2$   
の折れ線で近似され、 $I_1$  は高電界で支配的で温度依存  
性が小さいことからトンネル放出によるもので、 $I_2$  はや  
や温度依存性が大きいので局在準位を介してのトンネル  
やプール・フレンケル放出などが複合されたものと考え  
られる。

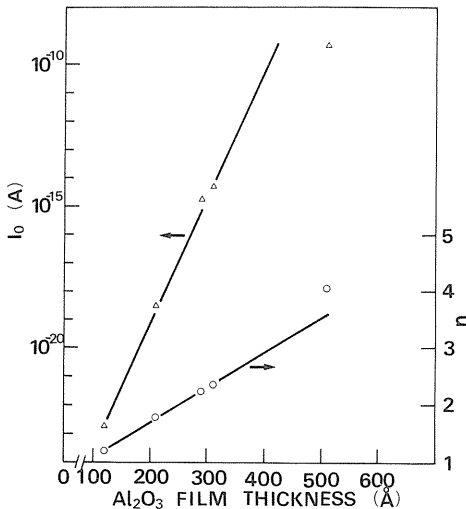


Fig. 6 The saturation current  $I_0$  and the ideality factor  $n$  as a function of  $Al_2O_3$  film thickness in MIS structure.

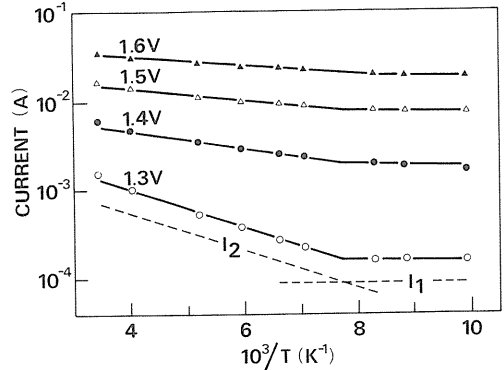


Fig. 7 Temperature dependence of the forward current.

### 4.3 MIS構造のエレクトロルミネッセンス(EL)

ELは順方向電流1mA以上で観測されるが、 $Al_2O_3$   
膜を厚くするとトンネル電流が減少するため十分な電流  
を流せなくなり発光しない。そのため、発光させるには  
 $Al_2O_3$ を500Å以下に形成する必要がある。 $Al_2O_3$ 膜  
厚の異なる試料の順方向バイアスによるELスペクトル  
をFig. 8とFig. 9に示す。Fig. 8は $Al_2O_3$ が100Å以  
下のときの特性である。室温で610nm近傍にピークを  
もつSAなどによるブロードなオレンジ色発光と465  
nmにEXによる青色発光がみられ、オレンジ色発光は  
電極を含む比較的広い領域から、また青色発光は半透明  
のAu電極部から観測された。 $I_{EX}/I_{SA}$ は0.04でPL  
と同様に青色発光は微弱である。このことは結晶表面近  
傍にZn欠陥や残留不純物が多いことと、 $Al_2O_3$ の膜厚  
が薄すぎて絶縁層での電圧降下が小さく、Fig. 1-(a)  
のようにZnSeの $E_v(0)$ を金属の $E_{fm}$ より上昇させるこ  
とができないため、正孔の注入効率が小さいことが原因  
と考えられる。

Fig. 9は $Al_2O_3$ 膜厚220Åの試料で得られたもので、  
室温での各ピーク波長はFig. 8と対応し、EX半幅幅は  
130Åで $I_{EX}/I_{SA}$ は1.3となり、又Fig. 8より青色  
発光が強くなっている。この場合もオレンジ色発光は電  
極の一部を含む比較的広い領域から、また青色発光は半  
透明のAu電極を通して観測された。青色発光が強くな  
ったのは、 $Al_2O_3$ 膜を厚くすることでFig. 1-(b)の状  
態に近づき正孔の注入効率が大きくなったためと考えら  
れる。

われわれが作製した試料で青色発光が得られたものは、  
 $Al_2O_3$ の膜厚が200Å前後であって、青色発光やオレ

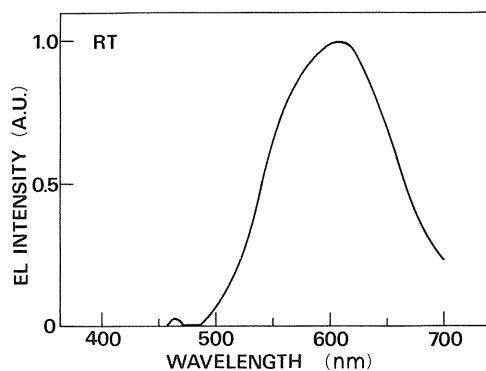


Fig. 8 The forward electroluminescence spectra of MIS structure with thin insulator ( $<100\text{\AA}$ ) at room temperature.

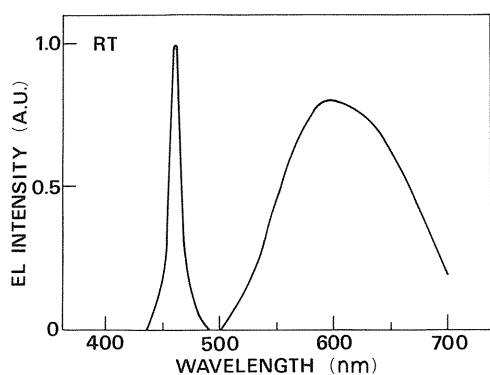


Fig. 9 The forward electroluminescence spectra of MIS structure with relatively thick insulator ( $220\text{\AA}$ ) at room temperature.

ンジ色発光強度は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の膜厚に敏感であり、その最適膜厚を得ることは重要なことである。青色発光強度を向上させるため、次のことを改善する必要がある。

#### (1) 正孔注入効率の改善

正孔の注入効率は絶縁層の品質をよくすることと最適膜厚を得ることにより改善されると考える。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の絶縁性に着目すると電子ビームよりスパッタリング法が優れていることも考えられる。また  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の絶縁体と比較することも必要である。

#### (2) 青色発光再結合

ZnSe 結晶の固有欠陥を少なくすると共に、残留不純物を抽出することにより、非発光再結合やオレンジ色発光再結合を減らし注入された正孔を有効にバンド

端発光させることにより、青色発光の効率を大きくできると考える。

## 5. むすび

高圧溶融法により育成された ZnSe 単結晶を熔融 Zn 中で熱処理し、 $0.3\text{ ohm}\cdot\text{cm}$  程度の低抵抗率のものを基板とし、絶縁層に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた ZnSe の MIS 構造を作製し青色発光ダイオードとしての実験検討を行い、次のような知見を得た。

- (1) 順方向バイアスにおいて、電圧 1.5 V, 電流 1 mA 以上で MIS 構造より、室温で青色及びオレンジ色発光を観測した。各発光強度は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の膜厚に大きく依存し、 $200\text{\AA}$  前後に最適膜厚があることがわかった。
- (2) フォトルミネッセンス及びエレクトロルミネッセンスのスペクトルは、SA 発光などの長波長域での発光が支配的であった。このことは ZnSe 結晶表面近傍の欠陥や不純物の存在のためと考えられ、熔融 Zn 中による不純物の抽出が不十分であったと推測できる。また、エレクトロルミネッセンスは正孔の注入効率が小さいことも考えられ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の膜厚やピンホール等の欠陥に問題があると推定できる。
- (3) 青色発光強度を向上させるため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の蒸着方法や膜厚及び ZnSe 基板の品質改善に関して、今後検討の余地がある。

最後に、本研究に協力された卒研究生、伊藤雅之君（現、シャープ）と鈴木紳介君（現、富士通）に感謝するとともに、ZnSe 単結晶を供与された本学・当研究室の菊間勲講師と関根正美技官に謝意を表わします。

## References

- 1) J.C. Bouley, P. Blanconnir, A. Herman, Ph. Ged and J.P. Noblance: J. Appl. Phys., 46 (1975) 3543.
- 2) A.W. Livingstone, K. Turvey and J.W. Allen: Solid State Electron., 16 (1973) 351.
- 3) Hideo Watanabe, Takao Chikamura and Masanobu Wada: Jpn. J. Appl. Phys., 13 (1974) 357.
- 4) M.E. Ozsan and J. Woods: Solid State Electron., 18 (1975) 519.
- 5) Masafumi Yamaguchi and Akio Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys., 16 (1977) 77.
- 6) C. Lawther and J. Woods: Phys. Stat. Sol. (a), 44 (1977) 693.

- 7) H.J. Lozykowski, J. Sekulski and B. Kostanska-Sekulska: *J. Luminescence*, 20 (1979) 83.
- 8) L. Tarricone: *Revue Phys. Appl.*, 15 (1980) 1617.
- 9) X.W. Fan and J. Woods: *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-28 (1981) 428.
- 10) J. Woods: *DISPLAYS*, APRIL (1981) 251.
- 11) S.M. SZE: *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York (1969).
- 12) H.C. Card and E.H. Rhoderick: *Solid State Electron.*, 16 (1973) 365.
- 13) A.G. Fischer and H.I. Moss: *J. Appl. Phys.*, 34 (1963) 2112.
- 14) H.C. Card and B.L. Smith: *J. Appl. Phys.*, 42 (1971) 5863.
- 15) R.J. Stirn and Y.C.M. Yeh: *Appl. Phys. Lett.*, 27 (1975) 95.
- 16) H.C. Card and E.H. Rhoderick: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 4 (1971) 1589.