

# 過渡熱発光法による ZnS/GaAs 気相エピタキシャル層 のトラップ準位の測定

岸 本 誠 一\*・飯 田 誠 之\*

Transient Thermoluminescence Studies of Trap Levels of ZnS Layers  
Grown on GaAs Substrates by Vapor-Phase Epitaxy

Seiichi KISHIMOTO and Seishi IIDA

The trap levels of epitaxial ZnS crystals grown (100) n-GaAs substrates have been studied by transient thermoluminescence method, where the temperature dependence of the photoluminescence decay is analyzed. The samples prepared at a high substrate temperature ( $\sim 700^{\circ}\text{C}$ ), showing the self-activated emission, have a trap level with an ionization energy of 0.41 eV and an electron capture cross-section of  $4.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ . The origin of this trap is considered to be Ga impurities, contamination from GaAs Substrate. On the other hand, the samples prepared at a low substrate temperature ( $\sim 600^{\circ}\text{C}$ ), exhibiting green- and blue- Cu related emissions, have a trap level with an ionization energy of 0.5eV and a capture cross-section of  $1.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ , and two other traps of 0.28 and 0.64eV. However, in this case correspondence to specific impurities is as yet unclear.

**Key words:** zinc sulfide/vapor-phase epitaxy/electron trap/capture-cross section

## 1. はじめに

室温で大きなバンドギャップ (3.7 eV) をもつ ZnS は、可視全域にわたる発光素子材料として注目されており、特に青色発光ダイオードの実現が期待されている。我々も ZnS の発光素子化を目指し、今までに (100) n 型 GaAs 基板に水素をキャリアガスとした開管輸送法で ZnS を気相成長させ、そのエピタキシャル層の結晶性、フォトルミネッセンス特性、および電気的特性について報告している<sup>1)</sup>。フォトルミネッセンス特性では、青色の SA (self-activated) 発光<sup>2)</sup> が観測されるサンプルと、青色の B-Cu、緑色の G-Cu が観測されるサンプルの 2 種類のグループがあることを報告した。また電気的特性では抵抗率が数  $\Omega \text{ cm}$  以下であり、結晶作成時の基板温度が高い程、抵抗率が小さくなる傾向にあることを報告した。

しかし、エピタキシャル層の評価としてはフォトルミネッセンス特性や電気的特性だけでは十分ではなく、特に深いレベルに関する情報がまだ皆無である。良質の結

晶を再現性良く得る成長条件を確立するために、またさらに発光素子化を行なう上でもエピタキシャル層の深いレベルについても十分明らかにする必要がある。そこで今回はエピタキシャル層の評価をより進めることを目的として、発光に間接的に関与するトラップレベルを過渡熱発光法を用いて測定を行った。まだ中間的な結果であるが以下に報告する。

## 2. 測 定

今回用いた過渡熱発光法は、トラップレベルの深さを知るのに発光強度の減衰特性の温度変化を用いる方法で、ごく最近中沢により発表されたものである<sup>3)</sup>。従来半導体のトラップレベルを測定する方法としては、DLTS (deep level transient spectroscopy)<sup>4)</sup> や熱刺激発光 (あるいは熱刺激電流) 法<sup>5)</sup> などがある。DLTS 法は、接合部の電圧変化や光照射などによりキャリアを生成し、その熱解離過程を測定する。この方法では、エネルギーレベル、捕獲断面積、濃度を定量的に求められるが、接合の形成が必要な上に高感度のキャパシタンス測定器や信号処理系としてボックスカー積分器などの測定器が必要である。一方古くからよく用いられる熱刺激発光 (熱刺

原稿受付 昭和59年4月28日

\*長岡技術科学大学電気系

昭和59年3月第31回応用物理学関係連合講演会にて一部発表

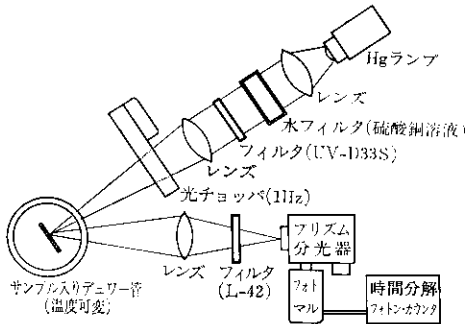


図1 過渡熱発光法の測定系

激電流) 法は、サンプルに光照射しトラップレベル中の電子が熱励起されることによる発光(熱刺激発光)あるいは電流(熱刺激電流)を測定するのでバルクのまま評価できるが、トラップの深さを知るにはサンプルの温度掃引を一定速度で行なわねばならず、昇温速度の制御できる装置が必要である。しかしここで用いた過渡熱発光法では、バルクのままで発光が出れば以下に示すように減衰時の発光を時間分解してとらえる装置さえあれば、昇温時の温度制御は必要がない。DLTS に比べ定量性は劣るが、昇温制御も必要ないので手持ちの発光の時間分解測定装置を活用してトラップレベルの測定を試みた。

パルス励起後の発光の減衰特性は、発光の減衰がトラップからの解放の速度で決まるとすれば次式で表わされる<sup>4)</sup>。

$$\frac{I}{I_0} = \left( \frac{n_0}{G} \right) a \cdot e^{-at} \quad \left( a = s \cdot e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \right) \quad (1)$$

: 一次反応型

$$\frac{I}{I_0} = \left( \frac{n_0^2}{NG} \right) \times \frac{a}{\left[ 1 + \left( \frac{an_0}{N} \right) t \right]^2} \quad (2)$$

: 二次反応型

(1) 式は一次反応型を表わし、(2) 式は二次反応型を表わす。ここで、 $I_0$  は励起中の発光強度、 $I$  は励起停止後の残光強度、 $n_0$  は減衰開始時にトラップにある電子数、 $N$  はトラップ濃度、 $G$  は励起強度、 $s$  は frequency factor、 $\epsilon$  は活性化エネルギーである。励起停止後の時間を  $t_s$  とすると、 $t_s$  と  $I/I_0$  の温度依存特性のピーク温度  $T_m$  には、上式より次式の関係がある。

$$\ln t_s = \frac{\epsilon}{k} \cdot T_m^{-1} - C \quad (3)$$

:  $C = \ln s$  (一次反応型)

:  $C = \ln \left( \frac{n_0 s}{N} \right)$  (二次反応型)

たがし、 $n_0, s$  の温度依存特性は無視している。この式

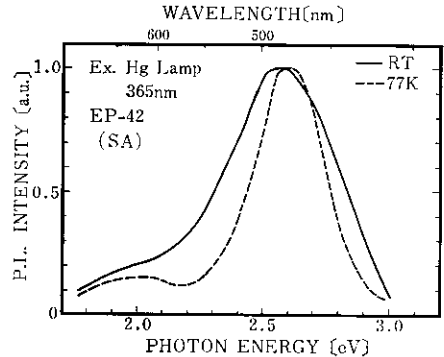


図2 SA 発光を示すサンプルのフォトルミネッセンス特性

から2つ以上の  $t_s$  について  $T_m$  を測定することにより、 $\epsilon$  を求めることが出来、これは反応の型には依らない。

実験測定系を図1に示す。励起には超高圧水銀灯の365 nm 光を色ガラスフィルタ (UV-D33S) で分光し、1 Hz のチョップ周波数でサンプルに照射した。サンプルからの発光は、小型のプリズムモノクロメータをフォトルミネッセンススペクトルのピーク波長に合わせて時間分解法モードのフォトンカウンタ (HTV-767, HTV-767TR) で測定した。サンプルは、液体窒素の入った魔法ビンと保温処理を施したパイプでつないだ透明デュワー管内のサンプルホルダに取り付けた。室温以下の測定は、魔法ビン内の電熱ヒータに流す電流で窒素蒸気の流量を変え、デュワー管内の温度を制御した。室温以上の測定は、透明デュワー管の中に入れた電熱ヒータに電流を流し、サンプルを加熱して行なった。サンプルの温度は、CA 熱電対をサンプルに直接接触させて測定した。

### 3. 測定結果

図2に、SA 発光が観測されるサンプルのフォトルミネッセンススペクトルを示す。室温で480 nm に現われる強いピークと620 nm に現われるピークの2つがある。これらは、共に基板からの auto-doping と考えられる Ga に関係した発光であると考えられている。

図3に、このサンプルの過渡熱発光法の温度依存特性を示す。測定はフォトルミネッセンスのピーク波長である480 nm 付近に合わせて行なった。縦軸は発光強度  $I/I_0$  を表わし、横軸はサンプル温度を表わす。図3において、励起光が切れてからの時間  $t_s$  が大きくなるにつれて、発光強度のピークは低温度側へシフトしている。200 K 付近に現われる強いピークの他にも幾つかのピークが重なっているように見えるが、矢印で示すような位置にもピークを考えてみた。ここで、低温度側ののはっき

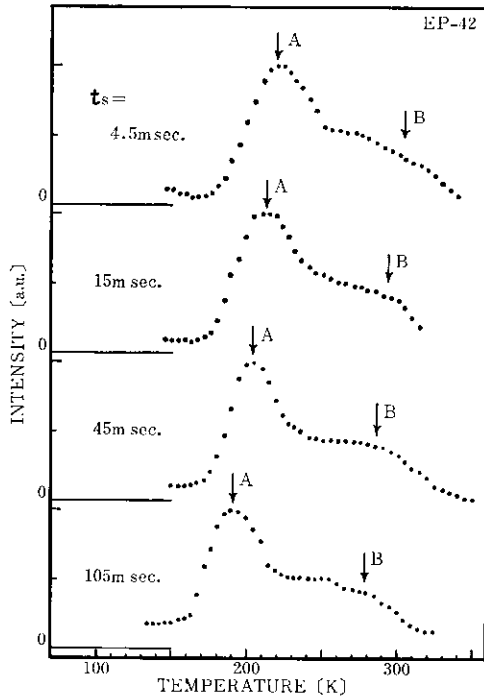


図3 SA 発光を示すサンプルの減衰特性の温度依存特性

りとしたピークをA, 高温側側のもをBとする。このAとBについて、(3)式のピーク温度  $T_m$  と励起停止後の時間  $t_s$  で表わしたものが、図4である。ピークAとBに対応する直線の傾きから求めた活性化エネルギー  $\epsilon$  の値は、それぞれ 0.41 eV, および 0.85 eV であった。また、frequency factor  $s$  は、一次反応型として(2)式より  $T_m^{-1}=0$  のときの  $t_s^{-1}$  に等しい。0.41 eV および 0.85 eV のトラップの frequency factor  $s$  は、一次反応型とするとそれぞれ  $5.0 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ ,  $9.3 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$  である。

活性化エネルギー  $\epsilon$  について、図3の強いピークAから求めた 0.41 eV の値は確かなものと思われるが、ピークBの 0.85 eV の値については、そのピーク温度のとり方によって約 10 deg. のちがいがでるため、0.05 eV より高い精度では決められない。また図4の  $t_s$  は励起光が完全に切れてからの時間を用いたが、実験で用いたチョップの切れは数 m sec. あるので、 $t_s$  が小さいとき“切れの時間”の影響が大きい。最大の誤差を見積もるために、図4の  $t_s$  に“切れの時間”を加えると、直線の傾きが小さくなる。傾きの大きいピークBに対応する直線にはこの影響がほとんどないが、ピークAに対応する直線では傾きがさらに小さくなるため、それから求める活性化エネルギーの値は、0.41 eV から 0.05 eV 小さい値となる。従って、どちらのピークについても 0.05 eV 程度

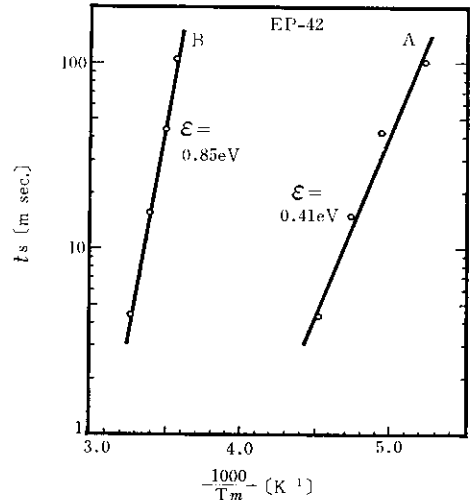


図4 SA 発光を示すサンプルの減衰特性のピークの温度依存特性

の不確かさがあるといえる。なお図2のフォトルミネッセンススペクトルのもう一つのピークである 620 nm で検出した場合も、この活性化エネルギーの値の変わらないことを確認している。

次に、B-Cu, G-Cu が観測されるサンプルのフォトルミネッセンススペクトルを図5に示す。SIMS 分析の結果から、このサンプルでは SA 発光を示すサンプルに比べ Cu/Ga の値が大きいことを杉本ら<sup>9)</sup>が報告している。

このサンプルの過渡熱発光法の温度依存特性を図6に示す。図3の SA 発光を示すサンプルの特性とは、大きく様子が異なっている。SA 発光のサンプルのピークが 200 K 付近に出ているのに比べて、このサンプルのピークは 300 K 付近に出ている。曲線の形も、SA 発光のものとは全く異なるものである。ここでも、低温度側の曲

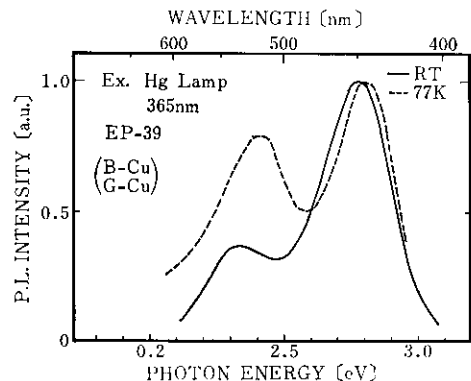


図5 B-Cu, G-Cu 発光を示すサンプルのフォトルミネッセンス特性

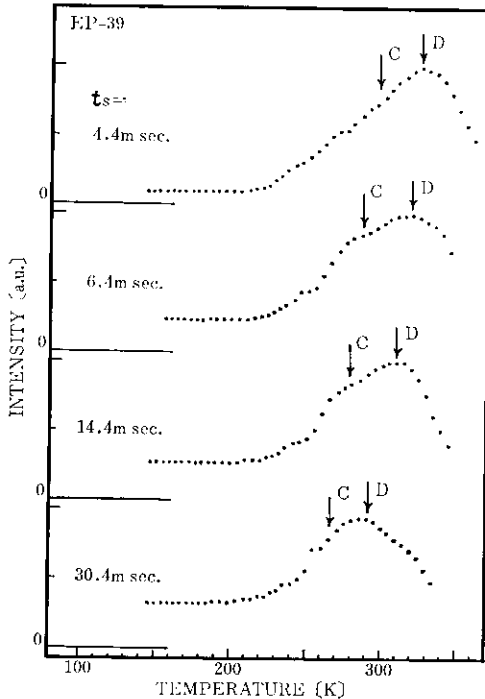


図6 B-Cu, G-Cu 発光を示すサンプルの減衰特性の温度依存特性

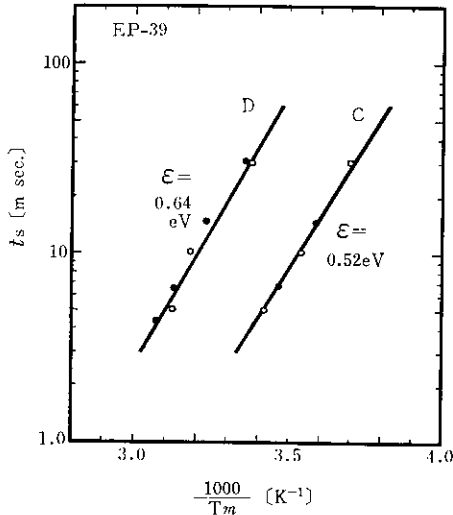


図7 B-Cu, G-Cu を示すサンプルの減衰特性のピークの温度依存特性

線の肩に考えたピークをC、高温側側の主ピークをDとする。図6の温度依存特性は、サンプルからの発光をG-Cuのピーク波長に合わせて検出しているが、B-Cuで検出してもこの温度依存特性はほとんど変化しない。図7は、これらのピークCおよびDについての $T_m$ と $t_s$ プロットを表わす。図には、同じサンプルのB-Cuで検出したデータとG-Cuで検出したデータを重ねて表わす。主ピークDのシフトを表わす直線の傾きから求めた活性化エネルギー $\epsilon$ は0.64 eVであり、ピークCについて求めた $\epsilon$ は0.52 eVである。また、frequency factor  $s$ の値は、それぞれ $3.5 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ および $2.1 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ である。

以上の測定結果をまとめて表1に示す。左の2つは、SA発光が観測されるサンプルで、右の2つはCuに関係する発光が観測されるサンプルである。

SA発光を示すサンプルのトラップレベルは、0.41 eVと0.85 eVで一致しており、その発光が現われる温度もこれらのサンプルではほぼ一致している。一方、B-Cu, G-Cuを示すサンプルの0.50 eVと0.52 eVのトラップが同じかどうかについては、 $s$ の値と共に後で検討するが、その他にも0.28 eVおよび0.64 eVというレベルがある。

#### 4. 検 討

SA発光を示す2つのサンプルからトラップの深さとして0.41 eVおよび0.85 eVが得られた。これらのサンプルの結晶作成時の基板温度 $T_{\text{sub}}$ は700°C程度でほぼ等しく、それぞれのトラップレベルのfrequency factor  $s$ のオーダーも一致しているので、2つのトラップが存在しているように思われる。特に図3のピークから得た0.41 eVのトラップの存在は確かと考えられる。H. A. Klasens 他<sup>9)</sup>は、ZnS: Cu, Xについて種々のX(Cl<sup>-</sup>, Al<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>など)で熱発光の温度 $T_m$ とトラップの深さ $\epsilon$ を求めた。そして、ZnS: Cu, Gaの $T_m$ は308 Kでそのときのトラップレベルが0.42 eVであることを報告しており、これは我々が求めた0.41 eVと非常に近い値である。先に記したように、SA発光を示すZnS層からは多量のGaが検出されていることを考えると、この0.41 eVのトラップはGaが関係したもので、H. A. Klasens 他<sup>9)</sup>の報告したものと同一であると考えられる。

また、S. Iida<sup>7)</sup>は、ZnSと同じII-VI族化合物でSA発光を示すInドープのZnTeにおいて0.155 eVおよび0.178 eVの2つのトラップレベルを報告しており、Inと同族のGaがドープされたZnSにも2つのトラップレベルがあると考えてもおかしくはない。しかし、以下の捕獲断面積の検討から深いトラップの存在は疑わしい。

ここで、0.41 eVと0.85 eVのトラップレベルのfrequency factor  $s$ から、トラップの捕獲断面積を求めてみる。 $s$ は、捕獲断面積 $\sigma$ と次式のように関係してい

表1 各種サンプルのトラップレベル

sample	EP-41		EP-42		EP-37		EP-39	
T <sub>powder</sub> [°C]	1000		1000		1000		900	
T <sub>sub</sub> [°C]	720		685		620		580	
Thickness [μm]	≧2.0		2.0		2.0		≧1.0	
P. L.	S A		S A		B-Cu, G-Cu		B-Cu, G-Cu	
Trap level [eV]	0.41	0.85	0.41	0.85	0.50	0.28	0.52	0.64
s [sec <sup>-1</sup> ]	5.0×10 <sup>11</sup>	9.3×10 <sup>15</sup>	2.0×10 <sup>11</sup>	6.4×10 <sup>16</sup>	1.8×10 <sup>11</sup>	2.1×10 <sup>12</sup>	3.8×10 <sup>11</sup>	2.1×10 <sup>8</sup>

る<sup>9)</sup>。

$$s = N \cdot v \cdot \sigma_t \quad (4)$$

ここで、 $N$  は伝導帯または価電子帯の有効状態密度、 $v$  はキャリアの熱速度である。 $n$  型である ZnS ではキャリアとしては電子を考えればよく、 $N^{(10)}$  と  $v^{(11)}$  はそれぞれ次式から求められる。

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (5)$$

$$v = \left( \frac{kT}{2m_e^* \pi} \right)^{1/2} \quad (6)$$

ここで、 $m_e^*$  は電子の有効質量を表わし、ZnS では  $3.64 \times 10^{-31}$  kg である。上記の 3 つの式より、0.41 eV と 0.85 eV のトラップの捕獲断面積  $\sigma_t$  は、それぞれの発光の現われる温度  $T$  の 200 K および 310 K と、frequency factor  $s$  の  $5.0 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$  および  $9.3 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$  を用いると、 $4.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  および  $3.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$  となる。0.41 eV のトラップの  $4.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  は妥当な値と言え

るが、0.85 eV のトラップの  $3.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$  は  $\sigma_t$  として大き過ぎると思われる。0.85 eV のトラップは、図 3 の温度依存曲線の山の肩の部分に考えたピークより求めており、その存在も含めて不確かさが多い。実験時の温度掃引を 0.41 eV のトラップからの強い発光が現われる温度より高いところから行なうなどの方法で、今後検討してみたいと考えている。

次に、Cu に関係した発光が観測される 2 つのサンプルについては、サンプルによって 0.50 eV と 0.52 eV のトラップレベルが得られている。S A 発光の場合と同様にして  $\sigma_t$  を計算すると  $0.7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  と  $1.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  でありオーダー的に一致しており、0.50 eV と 0.52 eV のトラップは同一のものであると考えられる。ここでは、温度依存特性の主ピークから求めた 0.50 eV のトラップと呼ぶ。H. A Klasens 他<sup>9)</sup> は、ZnS : Cu, In で 0.50 eV のトラップレベルを報告している。我々のサンプルでも SIMS 分析において Cu の他に In が検出されている<sup>12)</sup>が、Cu に比べて微量であることもあり、トラップに関係しているかについてははっきりしない。今後、検討の余地がある。0.28 eV と 0.64 eV のトラップの  $\sigma_t$  は、それぞれ  $9.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  および  $6.4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  であった。これらのトラップレベルは 2 つのサンプルで共通には観測されていないが、図 6 からわかるように曲線は幅の広い山を作っているため、これらのトラップが存在してもその発光が弱いため、見かけ上現われていない可能性もある。先に述べたように、これらのトラップについても、温度掃引を他のトラップからの強い発光が現われる温度より高いところから行なうなどの方法で検討してみたいと考えている。

杉本らが以前報告した図 8<sup>12)</sup> は結晶作成時の基板温度と抵抗率、キャリア濃度の関係を表わしており、基板温度を高くすると抵抗率は減少し、キャリア濃度は増加している。基板温度が高いサンプルのフォトルミネッセンスは、図 2 のような S A が観測され、基板温度が低い場

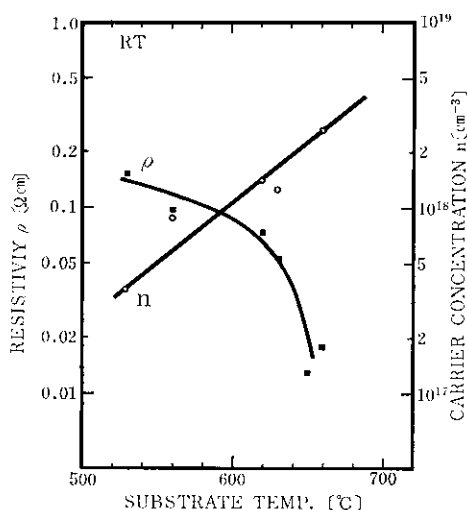


図8 結晶作成時の基板温度と抵抗率、キャリア濃度との関係

合には図5のようなB-Cu, G-Cuが観測されるという対応がある。このことは、基板温度が高くなると基板からの auto-doping による Ga の量が多くなるという分析データ<sup>13)</sup>の傾向や、先に述べた基板温度の高いS A発光を示すサンプルの0.41 eVのトラップレベルがGaに関係していると考えられることとも一致している。

以上のことは、フォトルミネッセン特性や電気抵抗率だけではなくトラップレベルも、結晶作成時における基板を構成する元素のエピタキシャル層へのドーピング、および他の不純物の影響を受けていることを示している。

## 5. 結 論

(100) *n* 型 GaAs 基板に気相エピタキシャル成長した ZnS 層のトラップレベルを過渡熱発光法により測定した。

フォトルミネッセンスでS A発光を示すサンプルのトラップレベルは0.41 eVがあり、このトラップは他の報告との対応などから基板からの auto-doping による Ga に関係していると考えられる。その捕獲断面積は  $4.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  であった。Cu に関係した発光を示すサンプルでは、0.50 eV のトラップレベルが得られ、その捕獲断面積は約  $1.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  であった。また、この他にも0.28 eV と 0.64 eV のトラップレベルがあることがわかった。

これらのトラップレベルは、結晶作成時の基板温度と対応があり、700℃ 程度の高い温度のサンプルでは0.41 eV, 600℃ 程度のサンプルでは0.28 eV, 0.50 eV, および0.64 eV のトラップが現われている。

今後、S A 発光の0.41 eV のトラップ以外についても、どのような不純物または欠陥が関係しているのかを明らかにする必要がある。

## 参 考 文 献

- 1) 杉本哲郎ほか：長岡技大研究報告第5号(1983) 23.
- 2) T. Koda and S. Sionoya : Phys. Rev. **136** (1964) A541.
- 3) M. H. Aven and R. M. Potter : J. Electrochem. Soc. **105** (1958) 134.
- 4) 中沢毅一郎：第44回応用物理学会学術講演会予稿集, 1983 秋 p. 471.
- 5) 国府田隆夫ほか：光物性測定技術, p. 123, 東京大学出版会, 1983.
- 6) J. I. Pankove : Optical Process in Semiconductors, p. 370, Dover Pub. 1971.
- 7) S. Iida : J. Phys. Soc. Japan **32** (1972) 142.
- 8) H. A. Klasens : J. Electrochem. Soc. **100** (1953) 72.
- 9) J. I. Pankove : Optical Process in Semiconductors, p. 372, Dover Pub. 1971.
- 10) 御子紫宜夫：半導体の物理, p. 95, 培風館, 1982.
- 11) S. M. Sze : Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed., p. 251, Wiley Interscience Pub., 1981.
- 12) 杉本哲郎：長岡技大修士論文(1984) 79.
- 13) 杉本哲郎：長岡技大修士論文(1984) 14.