

GaSe - SnO₂ヘテロ接合の電氣的、光学的特性

龍山智栄・市村昭二

Electrical and Optical properties of GaSe-SnO₂ Heterojunctions

Chiei TATSUYAMA and Shôji ICHIMURA

Capacitance-voltage (C-V) characteristics, current-voltage (I-V) characteristics, electroluminescence (E.L) and photovoltaic effect (I_{ph}) of GaSe-SnO₂ heterojunction diodes are measured. SnO₂ layer is deposited on the *c*-plane of GaSe by spray method. C-V characteristics of these diodes reveal that the high resistivity layer whose width is about 2.6 μm is formed. The origin of the high resistivity layer is probably due to the diffusion of Sn into GaSe.

Forward I-V characteristics show the current transport mechanism at low voltage is space-charge-limited-current. The trap density and the energy level of the trap from the valence band estimated by Lampert theory are about $5 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ and 0.4~0.6 eV, respectively. E.L spectra at 275 K show only one emission band due to free exciton recombination. On the otherhand, E.L spectra at 4.2 K show many fine structures, and they are assigned to be due to bound excitons and its L.O. phonon replicas.

1. 序

III-VI族半導体 GaSeはマイカ状の層状構造をしている。そのため電氣的、光学的特性の異方性、特にエネルギー面の2次元性、に興味を持たれ、多くの研究者によって実験的、理論的に研究されて来た⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。しかし、この結晶のエネルギー面は、その結晶構造の特異性にもかかわらずやはり3次的であることが最近明らかにされた⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。

一方 GaSe の低温における発光スペクトルは多数の微細構造を示すが、その発光機構については未だ議論が多い。

我々は GaSe の発光機構を調べるため GaSe-SnO₂ヘテロ接合を用いている。GaSe の禁制帯幅は室温で2.03eVであるが、沃素を用いて閉管法で成長さ

せた場合以外は常に*p*型である⁽⁹⁾。又、SnO₂は3.5eVと広い禁制帯幅を持つ*n*型半導体である。従って GaSe-SnO₂ 接合をつくれば*p-n*ヘテロ接合となり SnO₂ から GaSe への電子の注入が容易になると考えられる。SnO₂ はスプレー法で GaSe の *c* 面上に形成される。GaSe の裏面はInでオーミック電極をつける。この構造は GaSe の同じ *c* 面上に2つの電極をつける従来の構造と比較してかなり低電圧で発光するので、GaSe の発光機構を調べる上で有利である。

以下、GaSe-SnO₂ヘテロ接合の作成と、その容量-電圧(C-V)特性、電流-電圧(I-V)特性、電界発光、光起電力効果の実験結果を報告し、電流輸送機構、発光機構について考察する。

2. 試料の作成方法

実験に用いたGaSe単結晶はすべてブリッジマン法で成長させたものである。その室温における移動度、キャリア濃度はそれぞれ、20~30cm²/volt.secおよび10¹⁴~10¹⁵cm⁻³である。図-1にGaSe-SnO₂

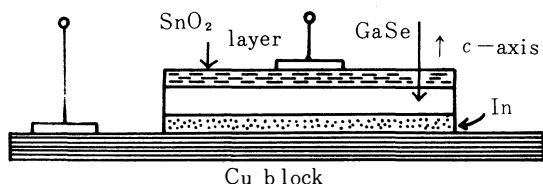


図-1. GaSe-SnO₂ヘテロ接合ダイオードの構造

ヘテロ接合ダイオードの構造を示す。その作成方法は以下の通りである。まずGaSe単結晶をc軸方向の厚さ0.1~0.5mmにへき開する。この平板上のGaSeを空气中で約500℃に加熱しへき開されたc面上にSnCl₄、SbCl₃、HCl、エチルアルコールの混合液を霧状に30秒間程吹きつける。このようにして数千AのSnO₂がGaSe上に形成される。その後SnO₂膜に歪が入らないように除冷する。GaSeの裏面にまわり込んだSnO₂や側面についたSnO₂を除去するために、裏面をうすくへき開して取り去り、更におよそ5×7mmの大きさに切断する。最後に銅板上のIn-Hgアマルガムの上にこの試料をSnO₂側を上にしてのせ窒素雰囲気中で~250℃に熱する。これによりHgは蒸発し、Inが裏面電極として残る。電極用リード線はシルバーペーストで取り出した。このようにして形成されるIn電極のオーミック性はGaSeの同じc面上に2つのIn電極をつけることにより調べた。約200K以上ではほぼ完全にオーミックであった。

3. 実験結果と考察

3-1 C-V特性

図-2に2個の試料の285KにおけるC-V特性を示す。測定には周波数1MHzのキャパシタンスブリッジ(Boonton Electronics)を用いた。ダイオードを逆方向(以下図-1の銅板側を+にした時を順方向、-にした時を逆方向という)にバイアスすると、容量は電圧と共にゆっくり減少する。一方、順方向にバイアスすると容量はある電圧で最大値に

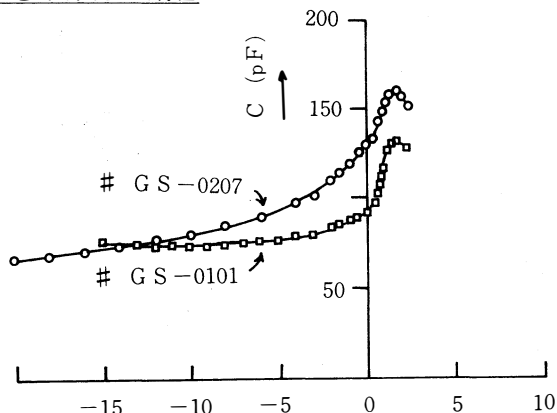


図-2. 285Kにおける2個の試料のC-V特性

達し、それから減少する。この容量が最大になる電圧はI-V特性において電流が急増し始める電圧に対応している。(図-3、4の矢印参照)この領域では試料のQが急激に低下し、ブリッジの測定範囲を越えるので、容量が果たして本当に減少するかどうか明らかでない。

逆方向C-V特性は単純な1/C²-V、あるいは1/C³-V特性に従わない。我々はGaSeとSnO₂界面のGaSe側に高抵抗層が存在しているものと考えている。この高抵抗層はSnO₂を作成する時にSnがGaSe内にドーパされたのではないと思われる。一般にGaSeにSnをドーパすると、アクセプタが補償されて半絶縁性GaSeが得られる⁽¹⁾。この高抵抗層の厚さをV=0の時のCの値とc軸方向の静電誘電率ε_r=7.6⁽¹²⁾より見積ると試料#GS-0101に対しては2.7μm、#GS-0207に対しては2.6μmとなる。この値にはしかし、p-GaSeと高抵抗GaSe間の遷移領域も含まれている。従って逆バイアスを印加していくと、電圧の一部はこの遷移領域に印加されるので、そのため容量がわずかに減少するものと思われる。

順方向では次のI-V特性で述べるように空間電荷制限電流(SCLC)が流れている。このSCLCによって順方向の容量が増加するものと思われるが、容量の周波数依存性を測定していないので詳細は不明である。

3-2 I-V特性

図-3、4に、GaSe-SnO₂ヘテロ接合の代表

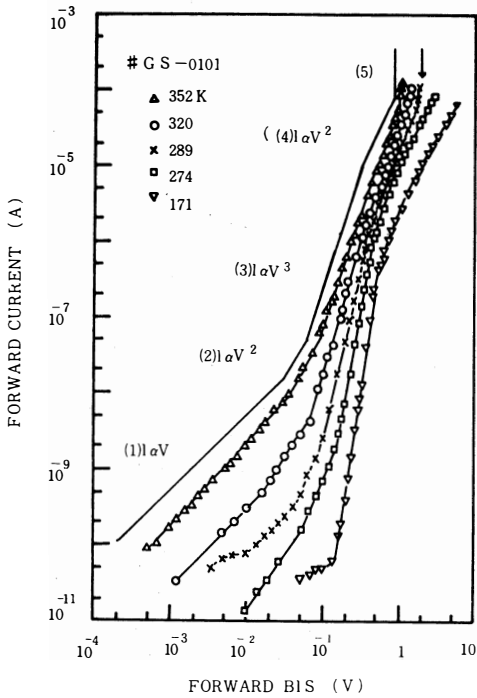


図-3. 試料#GS-0101の順方向I-V特性
289Kでは矢印で示した電圧で電流の急増が起る。

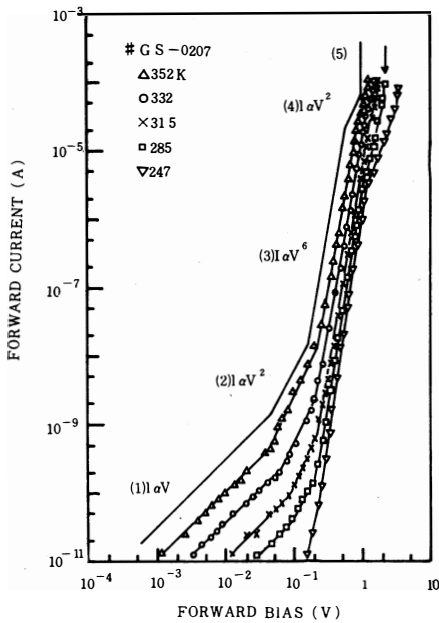


図-4. 試料#GS-0207の順方向I-V特性
矢印は285Kで電流の急増が起る電圧を示す。

的な順方向I-V特性を示す。試料は図-2に用いたものと同じである。図から明らかのようにI-V特性は低電圧側から5つの領域から成っている。即ち(1)オーミック領域、(2) $I \propto V^2$ 領域、(3) $I \propto V^n$, $n > 3$ 領域、(4) $I \propto V^2$ 領域、(5)電流が急増する領域である。(1)~(4)までの特性は、順方向I-V特性はSCLCによって説明出来ることを示している。単一トラップレベルを持った絶縁体中のSCLCに対するLampertの理論を適用することによって、高抵抗層の重要な物理的情報を得ることが出来る。領域(3)から(4)へ移る閾値電圧 V_{TFL} はLampert⁽⁵⁾によって

$$V_{TFL} = \frac{1}{2} \frac{e N_t d^2}{\epsilon} \quad (1)$$

で与えられる。ここに e は電子電荷、 N_t はトラップ密度、 d は高抵抗層の厚さ、 ϵ は静電誘電率である。 d としてC-V特性より求めた値を用い、 ϵ としてGaSeのc軸方向の値 $\epsilon_{||} = 7.6$ を用いる。 V_{TFL} は試料#GS-0101に対しては0.4V、#GS-0207に対しては0.8Vであるから(1)式より N_t を求めると#GS-0101に対しては $5.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 、#GS-0207に対しては $1.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ となる。

又、領域(2)における電流密度は

$$J_s = \frac{9}{8} \mu \epsilon_{||} \frac{V^2}{d^3} \frac{N_v}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (2)$$

で与えられる。ここに μ は高抵抗層でのキャリアの移動度、 N_v は価電子帯の有効状態密度、 E_t は価電子帯からはかったトラップレベルの深さ、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。従って、電流は電圧が一定であれば、ほとんど $\exp(-E_t/kT)$ の項に依存する。図-5は#GS-0101に対しては0.08V、#GS-0207に対しては0.15Vにおける電流を温度の逆数に対してプロットしたものであるが、図に明らかのようにほとんど直線となっている。この直線の傾斜から E_t を求めると#GS-0101に対しては0.57eV、#GS-0207に対しては0.38eVと求まる。

最近p型GaSeのホールトラップがManfredotti⁽⁶⁾らによって報告された。彼等は室温におけるSCLC

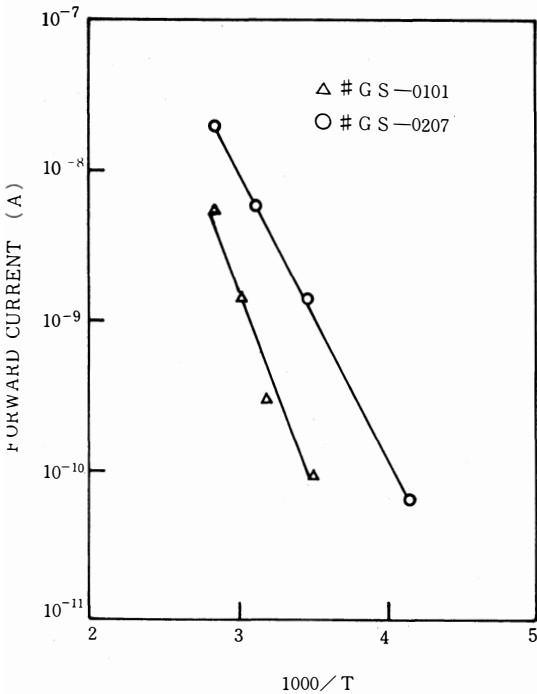


図-5. 順方向電流の温度依存性

電流値は#GS-0101に対しては0.08V, #GS-0207に対しては0.15Vにおける値である。

Cの測定から3つのトラップレベルを見出している。これらのレベルのエネルギーは価電子帯より0.543 eV, 0.465 eV, 0.421 eV, であり、その密度はそれぞれ $5.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $8.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $1.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ である。我々の今求めた値とこれらと比較してみると、レベルのエネルギー値は近い値にあるが、密度は我々の値の方が彼等の値よりかなり大きい。我々は15個の試料について測定しているが、 E_t および N_t は試料毎に異なった値が得られ、彼等の得たトラップと同じものであるかどうかは明らかでない。

順方向電圧1~1.5 V以上の領域(5)では電流が急増する。この電圧は温度、試料によって異なるが285 K附近ではほぼ1.5 V前後である。(図中矢印)。電流の急増と共にしばしば負性抵抗現象も現われる。Tredgoldら⁽¹⁷⁾はGaSeのc軸に平行に電流を流した時、スイッチング特性が観測されたことを報告し、その原因はディスロケーションや積層欠陥によって禁制帯中に連続の局在状態が導入されるためであると示

ている。これはアモルファスにおけるモビリティギャップ的な考えである。一方、CingolaniとRizzo⁽¹⁸⁾はGaSeのc軸方向でやはり負性抵抗を観測している。彼等によればその原因は機械的な欠陥が不均一に試料中に存在することによって伝導度が不均一になりそのため高電界ドメインが形成されることにある。我々は領域(5)の電流の急増はこれらと似た現象と考えているが、電圧が高くなると、試料作成中に入りこんだ機械的欠陥によって、電流フィラメントが形成されるものと考えられる。事実、後に述べるように電界発光は更に高電圧において不均一なスポット状に観測される。

3-3 光電特性とバンド構造

図-6は275 Kにおける電界発光(E. L)と光起電流(I_{ph})スペクトルである。E. Lの測定には周波数1 KHz、パルス巾40 μ . secのパルス電圧を用い

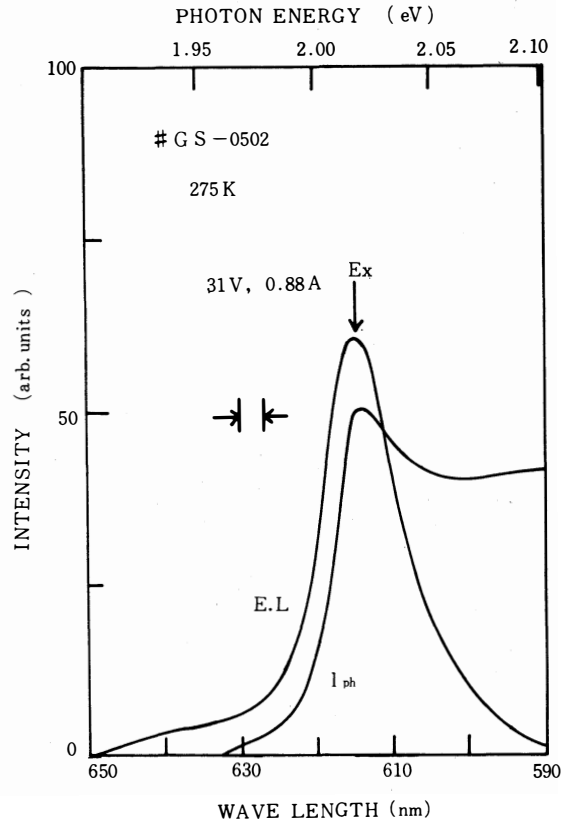


図-6. 275 Kにおける電界発光と光起電流スペクトル

矢印は自由励起子吸収の位置を示す。

た。又、分光器はNikonのG 250モノクロメーターを用い、フォトマルは浜松テレビのR-376を用いている。E. LスペクトルはこのR-376の出力をロックインアンプ(PARのHR-8)で増巾し記録計に書かせた。光電流スペクトルは光源としてタングステンランプを用い試料に直列に電流計(東亜電波PM-18C)を入れその出力をやはり記録計に書かせた。この実験方法は次の3-4節においても同様である。

E. Lは順方向電圧の時にのみ観測される。その発光の様子はSnO₂側から見ると不均一なスポット状であるが、光はSnO₂とGaSeの界面からも放射されてくる。図はSnO₂側から出てくる光のものである。室温に近い温度での発光を観測したのはこれが始めてと思われるがその発光強度は極めて弱い。

E. LもI_{ph}も共に615nm(2.015eV)近傍に最大値を示している(図の矢印参照)。このエネルギーは自由励起子吸収のエネルギー値⁽³⁾に一致している。従ってこのピークはE. Lの場合には励起子準位を介しての再結合に、I_{ph}の場合には吸収で生成された励起子が解離して自由キャリアになる過程によるものと考えられる。

更に高エネルギー側ではI_{ph}はSnO₂の吸収端に対応する350 nm付近まではほぼフラットな応答を示す。又、その極性は常にGaSe側がSnO₂側に対して正になるように発生する。

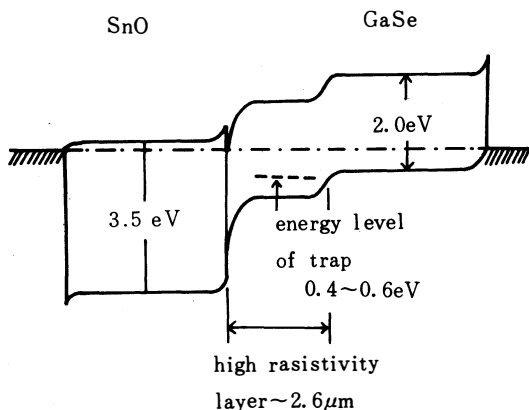


図-7. GaSe-SnO ヘテロ接合の室温におけるエネルギーバンド図

さて以上のデータから室温におけるGaSe-SnO₂ヘテロ接合のエネルギーバンド構造を描くと図-7のようになる。これが順方向にバイアスされるとGa

Seのバルク側からホールが高抵抗層に注入されSCLCが流れる。更に高電圧になると高抵抗層内にホールの蓄積が起り、SnO₂側より注入されてくる電子との再結合確率が増大し、E. Lが観測されるようになる。このような高注入レベルでは電流は恐らくフィラメント状に流れているものと思われる。

3-4 低温におけるE. L. スペクトル

図-8に77Kの、図-9に4.2 KにおけるE. LとI_{ph}のスペクトルを示す。試料はいずれの温度でも液体窒素、液体ヘリウムにじゃぶづけされている。測定方法は3-3節と同様である。77Kで見られる

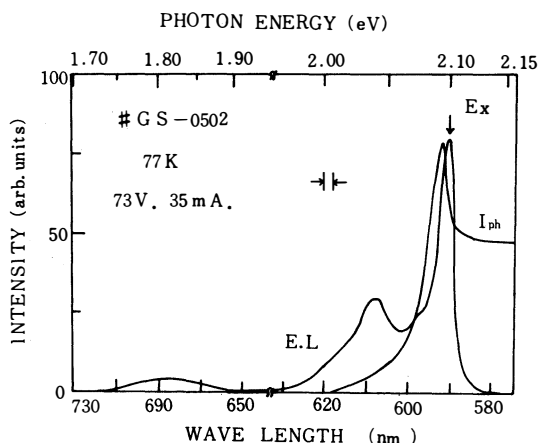


図-8. 77Kにおける電界発光と光起電流スペクトル
矢印(Ex)は自由励起子吸収の位置を示す。

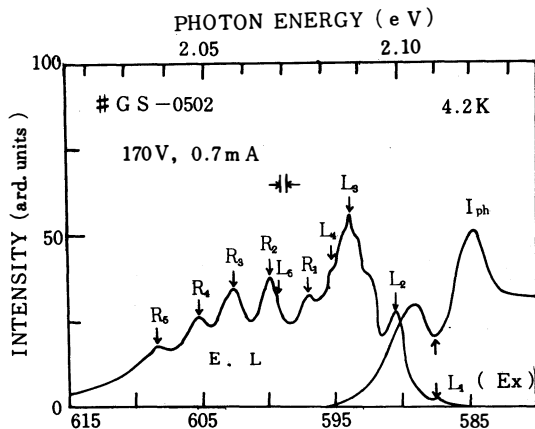


図-9. 4.2Kにおける電界発光と光起電流スペクトル
非常に数多くの発光線が観測される。

591nm附近のピークは275 Kの場合と同様自由励起子によるものである。I_{ph}には他に変わった所はない。しかし、E_Lにはこれ以外低エネルギー側いくつかの発光帯がみられる。608nm (2.04eV)、688nm (1.80eV)にブロードなピークを持つ発光帯はそれぞれ0.08eV, 0.32eVだけバシドギャップエネルギー(2.12eV)より小さいがこれはアクセプタレベルへの電子の遷移によるものと思われる。我々は以前電流磁気効果の測定よりこれに近い値を持つアクセプタレベル (0.075eVと0.29eV)⁽³⁾を見出している。

図-9の4.2 KにおけるE_Lスペクトルは非常に多くの発光線から構成されている。L₁としした発光は自由励起子によるものである。I_{ph}はこの点で極小値を示すが試料によってはこの点で極大値を示す場合もある。さて、275 K、77 Kではピークを示していた自由励起子による発光線が4.2 Kでは極めて小さくなるがこれはGaSeの自己吸収による効果と更に、この温度では自由励起子が不純物に束縛されて束縛励起子となるためと考えられる。Lの低エネルギー側の多数の発光線の強度の大小関係は試料によって異なるが、エネルギー位置には再現性がある。このような発光スペクトルはMercierら⁽¹⁹⁾、仁科ら⁽²⁰⁾によってフォトルミネッセンスでも観測されているがMercierらは間接遷移型のドナーアクセプターペア(D-Apair)発光、又、仁科らは間接遷移型の束縛励起子発光であるとしている。

表-1 4.2 Kにおける電界発光スペクトルのピーク位置

	λ(nm)	E(ev)		λ(nm)	E(ev)	Li-Ri
L ₁	589.6	2.110	R ₁	597.6	2.077	33mev
L ₂	590.6	2.099	R ₂	600.0	2.066	33
L ₃	594.0	2.087	R ₃	602.8	2.057	31
L ₄	595.5	2.081	R ₄	605.3	2.048	33
L ₅	599.5	2.068	R ₅	608.5	2.037	31

表-1は図-9のE_LスペクトルにLi、Riと矢印で示した発光線の位置の波長とエネルギーを示したものである。更に最右列にはLiとRi発光線のエネルギー差を載せてある。この値は31~33meVであり、

これはYoshidaら⁽²¹⁾がラマン散乱の実験より求めたGaSeのΓ点におけるL₁ Oフォノンエネルギー31 meVとほぼ等しい値である。従って、発光スペクトルの電流依存性、温度依存性等を更に測定しなければ詳細は不明であるが、L₂~L₅はアクセプタに束縛された直接遷移型束縛励起子発光、又R_iはLiのL₁ Oフォノンレプリカであると考えられる。

5. 結 言

SnO₂をスプレー法でGaSeのc面上につけることによって、GaSe—SnO₂ヘテロ接合を作製しそのC-V特性、I-V特性、光起電力効果、電界発光について報告した。200 K以上でのこの接合の電流輸送機構は高抵抗層GaSe中のSCLCによって支配されていると考えられ、Lampertの理論を適用することによりGaSeのトラップレベル、トラップ濃度を求めた。又低温における電界発光スペクトルは多数の発光線を持ち、これらは自由励起子、束縛励起子およびそのL₁ Oフォノンレプリカであると考えられることを示した。

参考文献

- (1) R. Fyvaz and E. Mooser : Phys. Rev. **163** (1967) 743.
- (2) K. Nakao, H. Kamimura and Y. Nishino : Nuovo Cimento **LXIII B** (1969) 45.
- (3) C. Tatsuyama, C. Hamaguchi, H. Tomita, J. Nakai : Japan. J. appl. Phys. **10** (1971) 1698.
- (4) Y. Sasaki, C. Hamaguchi, A. Maritani and J. Nakai : J. Phys. Soc. Japan **36** (1974) 179
- (5) M. Hayek, O. Brafman and R.M.A. Lieth : Phys. Rev. **B8** (1973) 2772
- (6) M. Schlüter : IL Nuovo Cimento **13 B** (1973) 313
- (7) G. Ottaviani, C. Canali, F. Nova, Ph. Schmid, E. Mooser, R. Minder and I. Zschokke : Solid State Commun. **14** (1974) 933
- (8) E. Mooser and M. Schlüter : IL Nuovo Cimento **18 B** (1973) 164
- (9) V.L. Cardetta, A.M. Mancini, C. Manfredotti and A. Rizzo : J. Cryst. Growth **17** (1972) 155.

- (10) Y. Nishina , N. Kuroda and T. Fukuroi : *Proc. Intern. Con. Physics Semiconductors , Moscow , 1968*, ed. S.M. Rivkin (Nauka , Leningrad , 1968) p 1024.
- (11) Ph. Schmid , J.P. Voitkovsky and A. Mercier : *Phys. Status solidi (a)***21** (1974) 443.
- (12) P.C. Leung , G. Andermann and W.G. Spitzer : *J. Phys. Chem. Solids* **27** (1966) 849.
- (13) B. Binggel: and H. Kiess : *J. appl. Phys.* **38** (1967) (1967) 4984.
- (14) S. Kamuro , C. Hamaguchi , M. Fukushima and J. Nakai : *Solid -state Electronics* **14** (1973) 1183.
- (15) M.A. Lampert : *Phys. Rev.* **103** (1951) 1648.
- (16) C. Manfredotti , R. Murri and A. Rizzo : *Phys. Rev.* **B 10** (1974) 3387.
- (17) R.H. Tredgold , R.H. Williams and A. Clurk : *Phys. Status Solidi (a)* **3** (1 9 7 0) 4 0 7 .
- (18) A. Cingolani and A. Rizzo : *IL Nuovo Cimento* **L X III B** (1 9 6 9) 6 6 1 .
- (19) J.P. Voitkovski and A. Mercier : *IL Nuovo Cimento* **2 2 B** (1974) 273.
- (20) 黒田、仁科：日本物理学会第30回（1975年春）年会予稿 3 P-Q-1.
- (21) H. Yoshida, S. Nakashima. and A. Mitsuishi : *Phys. Status solidi (b)* **59** (1973) 655.
 - 日本物理学会、応用物理学会北陸支部連合大会(1974-11)にて一部発表。
 - 日本物理学会年会(1975-4)にて一部発表。