ZnTe ショットキー・ダイオードの障壁 特性と ZnTe のオーム性接触

正 員 佐 治 学 (名工大)
非会員 松 本 邦 夫 (名工大)
正 員 藤 本 博 (大同工大)

1. ま え が き

ZnTe は直接遷移形のパンド構造を持ち、そのエネルギーギャップは 2.26 eV であり、通常 p 形伝導を示す。これらの特長のため、視感度に関わり良く一致した分光感度を有する光電変換素子材料や CdTe とのヘテロ接合太陽電池の窓効果材料として有望であり、ほかに音響電子素子や光変調器への応用も考えられる。ZnTe をそれらの目的に応用するために解決すべき問題点は、優れた特性の単結晶を作ることと結晶処理技術の確立とである。特に電気物性研究や素子の評価を行なうに際して、良好なオーム性接触を再現性良く得ることは極めて重要である。この論文では、ZnTe-金属接触に関して、ZnTe の表面状態による影響、電極金属の仕事関数と障壁の高さとの関係を実験的に明確にし、良好なオーム性接触を再現性良く得る手法を確立することを目的としている。

ZnTe へのオーム性接触に関しての研究では⁽¹⁾、De Nobel 氏らが Te⁽²⁾を用いて行なったのが最初で、その後、Au⁽³⁾⁽⁴⁾、Cu-Sn や Ag-Sn⁽⁵⁾、Au-Indalloy⁽⁶⁾、Au-Li⁽⁷⁾、Ag⁽⁸⁾などで行なわれているが、系統だった研究はまだ行なわれていない。特に、Aven 氏ら⁽⁷⁾によって行なわれた Li を熱拡散させて p⁺ 層を形成し、Au を無電界めっきしてオーム性接触を得る方法はかなり広い温度範囲で良い結果を得ているが、工程が複雑で再現性にも問題がある。半導体-金属のショ

ットキー障壁に関しては、Baker 氏ら⁽⁹⁾によって化学処理した ZnTe 面に金属をスパッタさせて作ったダイオードの障壁の高さに関する研究の報告がある。

本研究では、ZnTe-金属接触を作製し、その電圧-電流特性、静電容量-電圧特性、光電子放出の分光分布特性について実験を行ない、ZnTe-金属界面でのポテンシャル分布を障壁の高さと空乏層の広がりとして整理解析して、ZnTe 表面状態の評価を行なった。ZnTe の表面状態としては、化学研摩した (110) 清浄面、空气中でへき開した面 (ZnTe のへき開面は (110) 面である)、真空中で (10⁻⁶ Torr) へき開した面、超高真空中 (10⁻⁹ Torr) でへき開した面の 4 種類を用い、種々の金属を電極としたダイオードを作製した。

実験結果として、ZnTe 面を空気にさらした後に作ったダイオードでは、界面に絶縁層が形成され⁽¹⁰⁾、その表面準位によってフェルミ準位が固定されて、仕事関数の異なる電極を用いても障壁の高さの差はあまり生じない。一方、真空中または超高真空中でへき開した面を用いたダイオードでは、その障壁の高さは電極金属の仕事関数の増加によって減少し、その関係は $\phi = \chi + E_g - \phi_m$ と表わされ、電極金極として銅を用いると、室温以上の温度では良いオーム性接触が得られることを実験的に見いだした。

2. 実験に用いた試料および実験方法

〈2・1〉 単結晶の作製とその評価 ZnTe 単結晶はブリッジマン法で作製した。原料の Zn および Te 金属は各々 5 ナインの純度のもので、Zn については H₂O₂+HCl (約 10:1) の混液でエッチングした後、軽く真空中で熱エッチングを行ない、Te についてはメチル-ブROM 溶液でエッチングし、真空中で熱エッ

Properties of Schottky Barriers and Ohmic Contacts on ZnTe Single Crystal. By Manabu Saji, Member, Kunio Matsumoto, Non-member (Nagoya Institute of Technology) & Hiroshi Fujimoto, Member (Daidou Institute of Technology).

佐治 学: 正員, 名古屋工業大学電気工学科
松本邦夫: 非会員, 名古屋工業大学 (現在, 日立製作所)
藤本 博: 正員, 大同工業大学電気工学科

チングを行なった。このような前処理を行なった Zn と Te を 1:1 の化学当量比 (約 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{g}$) に秤量し (10 mg 以下の量で Te 過剰にしている), 内径 10 mm, 長さ 200 mm の二重石英管アンプルに入れ, $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 以下の真空中にして封入した。この Zn および Te を封入したアンプルを縦形ブリッジマン炉中につし, 約 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ の昇温速度で, 最高温度 $1,330^\circ\text{C}$ まで昇温する。ただし, 600°C 以上では Zn と Te は激しく反応して爆発の危険があるので, $550 \sim 650^\circ\text{C}$ の温度領域では約 $20^\circ\text{C}/\text{h}$ の昇温速度にして, $\text{Zn} + \text{Te} \Rightarrow \text{ZnTe}$ の反応をゆっくりと進めるようにした。

ZnTe の融点は $1,295^\circ\text{C}^{(11)}$ であるので, 炉温を $1,330^\circ\text{C}$ に 5~10 時間保持して ZnTe 融液を均一化させる。その後, $5^\circ\text{C}/\text{mm}$ の温度こう配を持った炉内を $1 \text{ mm}/\text{h}$ の速度でアンプルを降下させた。作製した ZnTe 単結晶は赤橙色を示し, 光吸収の測定より 2.26 eV のバンドギャップを持つことを知った。ホール効果および伝導率の測定より, 300 K で, p 形で正孔濃度 p は $p = 1 \sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 伝導率 σ は $\sigma = 0.2 \sim 0.5 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, ホール移動度 μ_p は $\mu_p = 60 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, アクセプタの活性化エネルギー $E_a = 0.15 \text{ eV}$ であった。このアクセプタ準位は Zn の空格子点 $V_{\text{Zn}^{2-}}$ によるものと考えられている。

第 1 図に正孔濃度 p とホール移動度 μ_p の温度特性のグラフを示す。この図中には, as-grown ZnTe と Zn 融液中で熱処理をした ZnTe の二つの結晶のデータを示しているが, 以下の実験では主に as-grown ZnTe を用いて行なった。

〈2.2〉 ショットキー障壁ダイオードの作製
ショットキー障壁ダイオードの作製は, 次の 4 種類の ZnTe 面を用いて行なった。ただし, 結晶面はいずれも ZnTe のへき開面にあたる (110) 面である。

(i) ZnTe 単結晶をメチル-ブROM溶液で化学研磨した面

(ii) 空気中でへき開した ZnTe 面

(iii) 10^{-6} Torr 台の真空中でへき開した面

(iv) 10^{-9} Torr 台の超高真空中でへき開した面

試料作製の手順としては, ZnTe の (110) 面を光像法で決定し, 厚さ 2 mm のウェハ状に切り出し, 機械研磨化学エッチングを行ない, 一つの面にオーム性接触を得るために Aven 氏らの方法で Li の熱拡散 (H_2 気流中で 300°C で 5 分間) を行ない⁽⁷⁾, その面に Ni をめっきしたうえ In を用いて銅板にろう付けをした。

(i) 項の化学研磨面の試料では, オーム性接触を付けた反対側の ZnTe 面をもう一度鏡面研磨し, メチル-ブROM溶液で 1~2 分間エッチングし, メチルアル

(a)

(b)

第 1 図 ZnTe 単結晶の (a) 正孔濃度の温度依存性と (b) Hall 移動度の温度依存性

Fig. 1. Temperature dependence of (a) the positive hole density and (b) the Hall mobility of ZnTe single crystals.

コールで洗い, 水洗乾燥させた後, 10^{-6} Torr 台の真空中でショットキー障壁を作る金属電極を蒸着した。

(ii)~(iv) 項のへき開面を用いた試料については, オーム性接触を付けた反対側の ZnTe 面に対して, もう一度光像法によって (110) 面を決定し, ダイヤモンドカッターで約 0.5 mm の切り込みを入れ, へき開面の案内みぞの役をさせる。以上の手順を経た ZnTe をへき開装置に装着する。試料作製に用いたへき開装置

の概略図を第2図に示す。へき開装置は真空そう内の所定の位置にセットする。(ii)項の空气中へき開では、へき開操作を行ってから 10^{-6} Torr 台の真空まで排気して電極金属を蒸着した。

(iii), (iv) 項の真空中へき開面については、まず真空系内を所定の真空度まで排気し、蒸着金属のガス出しなどを行ない蒸着の準備を整える。へき開操作は、電磁石に通電して、固定ピンをはずすと、ハンマーがガイド柱に沿って落下し、へき開用刃を打って試料をへき開する。刃はばねで上に持ち上げられ、へき開面は前方のマスク近くまでワイヤで引き寄せられ、直ちに蒸着を行なう。蒸着された金属膜の面積は 0.1mm^2 で厚さは $1,000\sim 1,500\text{\AA}$ である。

用いたダイオードの記号は、最初に電極に用いた金属名 (Al, Sn, In, Zn, Au, Cu など) を、次に表面処理法を書いた。表面処理法としては、化学研磨、空气中へき開、真空中へき開 (10^{-6} Torr)、超高真空へき開 (10^{-9} Torr) の4種類に対して各々 Pol, Air, Vac, U. Vac. の記号を用いた。例えば、空气中へき開して Al を電極金属として用いたものには「Al-Air」と書いた。ダイオードは1枚の ZnTe ウエハ上に5~16個が同一条件で作られ、一つの電極金属で一つの表面処理に対して1~7枚のウエハを用いた。

〈2.3〉 ショットキー障壁ダイオードの電気的特性

ショットキー障壁ダイオードの電気的特性として、電圧-電流特性 ($V-I$ 特性)、 $V-I$ 特性の温度依存性および静電容量-電圧特性 ($C-V$ 特性) の測定を行なった。ショットキー障壁の蒸着金属と外部回路との接続には小形マイクロマニプレータを用い、細い銅線をばね状にし、先端に Ni の針を付けたものを用いた。これはばねによって針と蒸着膜とが常にほぼ一定の圧力で接触を保つようにするためである。 $V-I$ 特性は $0.01\sim 0.05\text{Hz}$ の正弦波電圧を用い、電圧、電流はエレクトロメータを通して、 $X-Y$ レコーダで記録した。データは次のような関係式で整理した。

$$I = I_s [\exp \{e(V - IR) / nkT\} - 1] \dots\dots (1)$$

ここで、 I_s は逆方向飽和電流値、 e は電気素量、 n は接合の理想値からのずれを示す定数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 R はダイオードの直列抵抗である。 $C-V$ 特性は横河ヒューレット・パッカード社製の万能ブリッジ 4260 A を用い 1kHz で測定した (直流バイアスは乾電池から印加した)。測定系の漂遊容量は全体で 2.5pF 以下になるようにした。 $C-V$ 特性より得たデータは次の関係式で整理した。

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(\phi_B - \zeta - V)}{S^2 p e \epsilon} \dots\dots (2)$$

第2図 真空へき開装置
Fig. 2. Apparatus of cleavage.

ここで、 ϕ_B : 障壁の高さ、 ζ : フェルミ準位の深さ、 S : 接合の断面積、 p : 正孔濃度、 ϵ : 誘電率。

〈2.4〉 光電子放出の測定 ショットキー障壁からの光電子放出の測定系は、日本分光製の分光器 SS-50 によって、Xe ランプの光を分光し、試料面上に焦点を結ぶようにした (Xe ランプは輝線スペクトルを含むので光量の補正を行なっている)。

金属から半導体中への光電子放出は次のようにして求めることができる。

半導体と金属との境界面に垂直な方向成分を v_z 、境界での障壁の高さを ϕ とすると、光子 ($h\nu$) によって励起される電子のうち、光電子放出に有効に働く電子は v_z 方向に運動量成分を持ち、障壁の高さ ϕ を飛び越えるに十分なエネルギーを持つものとなり、その有効電子数 N_A は次のように書ける。

$$N_A = \int_{\frac{1}{2}m^*v_z^2 = \phi + \mu - h\nu}^{\infty} n(v) dv \quad v_y = v_x = 0 \dots\dots (3)$$

$n(v)$ はフェルミ-ディラック分布に従う自由電子ガスでの単位体積あたりの電子数、 m^* は電子の有効質量、 $h\nu$ は光子のエネルギー、 μ は系の化学ポテンシャルである。積分変数を

$$X = \left(\frac{m^*}{2} v_z^2 - \mu - \phi + h\nu \right) / kT$$

と無次元化し、 $\phi + \mu - h\nu$ は kT に比べて十分大き

いとして、積分すると

$$N_A \propto (h\nu - \phi)^2 / (\phi + \mu - h\nu)^{1/2}$$

がよい近似で成立し、 $h\nu$ の上述の範囲内では $(\phi_B + \mu - h\nu)$ は定数と考えるとよいので、光電子放出の応答 I は次式で表わされる。

$$I^{1/2} \propto N^{1/2} \propto (h\nu - \phi) \dots\dots\dots (4)$$

3. 実験結果

〈3.1〉 ショットキー障壁ダイオードの $V-I$ 特性

ショットキー障壁ダイオードの代表的な順方向 $V-I$ 特性として、各種表面処理法で処理した ZnTe (110) 面上に、In を電極金属として作ったダイオードの特性を第3図に示す。第4図には Al-U. Vac の順方向 $V-I$ 特性の温度依存性を示す。(1)式に従って整理した V と $\log I$ との関係のグラフのこう配より、接合の特性を示す定数 n の値を求めた。また、順方向 $V-I$ 特性の $V=0$ への外そう点より飽和電流 I_s を、逆方向 $V-I$ 特性の飽和による変曲点の $V=0$ への外そう点より逆方向飽和電流 I_r を求め、それらの平均値を I_s として第1表に示した。

飽和電流密度の温度依存性を第5図に示す。この直線の傾きより導出した ϕ_B の値をも第1表に示している。結果として、化学研摩面、空気中へき開面、真空中へき開面、超高真空へき開面という順序で、 n 値は減少して理想的ダイオード特性に近づいていく。飽和電流密度は上記の表面処理の順に増加する傾向がある。 n 値は温度に対しては変化せずほぼ一定値であって、拡散電流が支配的であることを示している。

逆方向 $V-I$ 特性の代表的なデータとして、Sn-電極ダイオードの特性を第6図に示す。逆バイアスが小さいときは、 $\log I$ と $\log V$ の関係は直線的であり、直線の傾きは $0.6 \sim 0.8$ となる。この領域では generation-recombination 電流が支配的であり、高電界領域ではショットキー放射による電流が支配的となる。Sn-Vac. の試料では、定量的に試料間のばらつきが小さいが、Sn-Pol. や Sn-Air の試料では、定性的には同じ特性を示すが、定量的には試料間のばらつきが大きい。一例として、Sn-Air の 12 個の試料の電圧-電流特性の最大と最小のものを第6図内に示す。

逆方向 $V-I$ 特性について用いた電極金属や表面処理法によって定量的な差はあるが、定性的には Sn 電極ダイオードと同じ傾向の特性を示す。

〈3.2〉 ショットキー障壁ダイオードの $C-V$ 特性

第7図に代表的な $C-V$ 特性として Al 電極ダイオードの特性を示す。障壁の高さは空気中にさらした表面を用いたダイオードの方が、真空へき開面を用い

第3図 ZnTe ショットキー・ダイオードの順方向電流-電圧特性

Fig. 3. Forward current-voltage characteristics of ZnTe Schottky diodes.

第4図 ZnTe ショットキー・ダイオードの順方向電流-電圧特性の温度依存性

Fig. 4. Temperature dependence of forward current-voltage characteristics of ZnTe Schottky diodes.

第 1 表 n 値, 飽和電流値, 障壁の高さ, 正孔濃度, 界面層の厚さについての実験結果と計算結果
 Table 1. Experimental and calculated results of the n -value, the saturation current, the barrier height, the carrier density and the thickness of the interface.

試 料	電流-電圧特性			静電容量-電圧特性		光電子放出	計 算 値			
	n	$I_s(\text{A}/\text{cm}^2)$	$\phi_B(\text{eV})$	$\phi_B(\text{eV})$	$p(\text{cm}^{-3})$	$\phi(\text{eV})$	n	$V_b(\text{eV})$	$\phi_{\text{cal}}(\text{eV})$	$t(\text{\AA})$
Al-Pol.	1.60	7.4×10^{-8}	(0.5)	0.44	3.7×10^{15}	1.01				
Al-Air	1.52	5.0×10^{-7}		0.61	6.3×10^{15}	1.05				
Al-Vac.	1.04	3.6×10^{-8}		1.10	4.7×10^{16}	1.08	1.02	0.93	1.11	2
Al-U.Vac.	1.11	1.2×10^{-8}	1.0	1.13	2.7×10^{16}	1.07	1.08	0.92	1.13	0
Sn-Pol.	1.83	4.2×10^{-9}	(0.66)							
Sn-Air	1.48	1.5×10^{-8}	(0.95)	0.95	2.8×10^{16}	0.75	1.27	0.60	1.05	52
Sn-Vac.	1.39	5.0×10^{-7}		1.15	3.9×10^{15}	1.12	1.25	0.86	1.16	8
Sn-U.Vac.	1.08	1.3×10^{-7}	1.06			1.12				
In-Pol.	2.02	1.6×10^{-9}	(0.64)	0.42	2.3×10^{15}				0.97	326
In-Air	1.81	4.8×10^{-8}		0.57	2.3×10^{15}					
In-Vac.	1.52	8.0×10^{-6}		1.02	2.5×10^{16}	0.95	1.40	0.80	1.05	8
In-U.Vac.	1.62	8.0×10^{-6}	1.18	0.95	3.4×10^{16}	0.95	1.55	0.77	0.96	3
Zn-U.Vac.	1.52	2.0×10^{-7}	0.51	0.83	2.4×10^{16}	0.83	1.47	0.66	0.84	3
Au-U.Vac.	1.26	3.4×10^{-4}	0.45	0.47	3.6×10^{16}	0.45	1.18	0.30	0.49	1
Cu-U.Vac.	オーム性接触								0.15

第 5 図 ZnTe ショットキー・ダイオードの飽和電流の温度依存性

Fig. 5. Temperature dependence of the saturation current of ZnTe Schottky diodes.

たダイオードよりかなりその値が低い。これは化学研摩または空气中へき開した後、電極金属が蒸着されるまでに 10 分～数十分間大気にさらされているため、100 Å 程度の絶縁層が金属と半導体との界面に形成されるためである⁽¹⁰⁾。正孔濃度はホール効果より求めた値 $1 \sim 3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ (as grown ZnTe について) とオーダでは一致しているが、界面に絶縁層が存在すると考えられるダイオードでは一けた以上も小さく算出

第 6 図 ZnTe ショットキー・ダイオードの逆方向電流-電圧特性

Fig. 6. Reverse current-voltage characteristics of ZnTe diodes.

されている。種々のダイオードの測定結果より求めた障壁の高さ ϕ_B , 正孔濃度 p を第 1 表に示す。

〈3.3〉 光電子放出の分光特性 ショットキー障壁から半導体への光電子放出の分光分布特性からも障壁の高さ ϕ を求めることができる。

第 8 図に代表的な例として, Al-U. Vac, Al-Pol および Sn-U. Vac のダイオードについてのグラフを示

す。この特性でも空気中にさらした表面を用いたダイオードの障壁の高さは、超高真空中へき開の表面を用いたダイオードの障壁の高さより低い値となっている。

各種電極金属について、ZnTe 表面の処理法を変えて作製したダイオードの光電子放出の測定より求めた障壁の高さを ϕ (eV) として第1表に示す。

(3.4) Cu 電極を用いた ZnTe ダイオード 化学研摩面や空气中へき開面に Cu を蒸着したダイオードでは整流性を示さないか、整流性を示しても理論値からはずれた貧弱な整流性であり、試料間のばらつきも大きい。また低電界領域では雑音が多く安定な特性を示さないものが多かった。これは特性を支配しているものは半導体と金属との界面に生じた界面層であり、この界面層はダイオード作製条件の微妙な差によって変化していることを示していると考えた。真空へき開 ZnTe 面に Cu を蒸着した試料では、整流性を示さず、ZnTe バルクの抵抗によって支配されるオーム性電流のみが観測された。静電容量の測定は低抵抗のためできなかった。光電子放出の測定では、ZnTe バルクのバンドギャップ近傍で光伝導効果は測定されたが、この測定の波長領域では電極からの光電子放出についてのデータは得られなかった。

これら Cu 電極のダイオードを真空中または H_2 ふんい気中で 300°C で 30 分程度熱処理を行なうと一層特性は改善される。特に化学研摩面や空气中へき開面を用いた試料では、雑音が減少し、ほぼオーム性接触を示すなど著しく特性が良くなる。また試料間のばらつきも減少する。

4. 実験結果の解析と検討

上記の一連の実験結果より、ZnTe 表面の処理法によってショットキー障壁ダイオードの電気的特性は明確な差異が生じることが認められた。この原因を金属-半導体の界面に生じた絶縁層の存在として以下解析する。

金属-半導体界面に絶縁層が存在すると、その影響によって実効的に障壁の高さが低下することは Goodman 氏⁽¹⁰⁾によって報告されている。いま、絶縁層の厚さを t とすると、ダイオードのエネルギー準位の様子を第9図 (a), (b) に示す。図より

$$\Delta\phi = \xi + eV_b + \Delta_0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 $\Delta\phi$ は絶縁層をも含めた場合の障壁の高さ、 ξ は価電子帯から測ったフェルミ単位、 V_b はバイアス電圧が零のときの半導体界面での拡散電位、 Δ_0 はバイアス電圧が零のときの絶縁層の両端のポテンシャル差である。この系にバイアス電圧 V を印加すると第9

第7図 ZnTe ショットキー・ダイオードの静電容量-電圧特性

Fig. 7. Capacitance-voltage characteristics of ZnTe Schottky diodes.

第8図 ZnTe ショットキー・ダイオードの光電子放出の分光特性

Fig. 8. Photoemission spectra of ZnTe Schottky diodes.

図(b)のようなポテンシャル分布になる。このとき半導体の空間電荷層にかかる電圧 V_{sc} は、

$$V_{sc} = V_b - V + (\Delta_0 - \Delta)/e \\ = (\Delta\phi - \xi - \Delta)/e - V \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 Δ はバイアス電圧 V が印加されたときの絶縁層の両端のポテンシャル差である。

半導体内のイオン化したアクセプタ濃度を p としてポアソンの式を解くと、空間電荷層内の電荷は単位面積あたり Q_{sc} であるとする

$$Q_{sc} = [2\varepsilon p(\Delta\phi - \xi - \Delta - eV)]^{1/2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

となる。絶縁層にガウスの法則を適用すると

$$\Delta/e = (Q_{ss} + Q_{sc})t/\varepsilon_i \quad \dots\dots\dots (8)$$

Q_{ss} : 半導体表面単位の電荷, ϵ_i : 絶縁層の誘電率。もし接触が密であるならば, 半導体表面のフェルミ準位は金属のフェルミ準位と同じになり, バイアスを印加したとき, 半導体表面におけるフェルミ準位の変化は Δ の変化に等しい。一方, 接触が密でなければ Δ や Δ の変化がある程度大きくなり, バイアスの変化に対する Q_{ss} の変化が無視できなくなる。いま, 接触が密である場合 ($dQ_{ss}/dV=0$) を考えると

$$Q_{sc} = -e p \epsilon t / \epsilon_i + \left[e^2 p^2 \epsilon^2 t^2 / \epsilon_i^2 + 2 \epsilon p \left\{ \Delta \phi - \zeta - e V - Q_{ss} \frac{e t}{\epsilon_i} \right\} \right]^{1/2} \quad (9)$$

金属表面の電荷密度 Q_{ms} は $Q_{ss} + Q_{sc}$ であり, このダイオードの微分静電容量は, 接合面積を S とすると

$$C/S = dQ_{ms}/dV = d(Q_{sc} + Q_{ss})/dV \\ dQ_{ss}/dV = 0 \text{ のとき, } C/S = dQ_{sc}/dV \text{ となる。} \\ (S/C)^2 = (t/\epsilon_i)^2 + 2 \{ \Delta \phi - \zeta - e V - Q_{ss}(e t/\epsilon_i) \} / e^2 p \epsilon \quad (10)$$

ここで, $(S/C)^2$ の変化は V に対して直線的であり, $(S/C)^2$ が零となる電圧を V_0 とすると

$$e V_0 = \frac{1}{2} e^2 p \epsilon (t/\epsilon_i)^2 + \Delta \phi - \zeta - Q_{ss}(e t/\epsilon_i) \quad (11)$$

これが $C-V$ 特性から求められる拡散電圧の値であり, 障壁の高さ ϕ_B は $e V_0$ とフェルミ準位の値を加えたものであり,

$$\phi_B = e V_0 + \zeta \quad (12)$$

一方, 光電子放出から求められる障壁の高さ ϕ は, $\phi = \Delta \phi - \Delta$ に相当する。 $V=0$ で $t \rightarrow 0$ においては,

$$Q_{sc} = \{ 2 e \epsilon p V_0 \}^{1/2} = (2 e \epsilon p V_0)^{1/2} \quad (13)$$

とおける。よって, ϕ は

$$\phi = \Delta \phi - \{ Q_{ss} + (2 e \epsilon p V_0)^{1/2} \} e t / \epsilon_i \quad (14)$$

となる。(11), (12)式と(14)式とによって絶縁層の厚さ t と $t=0$ における理想的接触の場合の障壁の高さ $\phi_{cal} \equiv \Delta \phi$ を求めることができる。 t については

$$t = \epsilon_i (\phi_B - \phi) / e (2 e \epsilon p V_0)^{1/2} \quad (15)$$

ただし, $(\phi_B - \phi) / e V_0 \ll 1$ とした。一方, 表面単位によって生じる拡散電位 V_D と表面電荷 Q_{ss} との間には, Q_{sc} と空間電荷によって生じる V_0 との間の関

第 9 図 ZnTe ショットキー・ダイオードのエネルギー帯構造

Fig. 9. Energy band diagram of ZnTe Schottky diodes.

係と同様な関係が成立するものとして,

$$Q_{ss} = \sqrt{2 e \epsilon p V_D} \quad (16)$$

と表わされるので, ϕ_{cal} は(14)式に(16)式, (15)式を代入して,

$$\phi_{cal} = \phi + (V_D^{1/2} + V_0^{1/2}) (2 e \epsilon p)^{1/2} (e t) / \epsilon_i \\ = \phi + (V_D^{1/2} + V_0^{1/2}) (\phi_B - \phi) \quad (17)$$

となる。ここで, $C-V$ 特性から求めた V_0 , 光電子放出から求めた ϕ , ホール効果より求めた $\zeta (=0.15 \text{ eV})$ を用い, V_D の値については真空へき開面に対しての Swank 氏⁽¹²⁾による値 $V_D = 0.18 \text{ V}$ を利用して計算することにする (空气中へき開面や化学研摩面に対しては, $V_D = 0.18 \text{ V}$ とはならないが一応の目安として, この値を利用した)。

以上より, 真空および超高真空中でへき開した面を用いて作製したダイオードの光電子放出から求めた ϕ は, 計算によって求めた ϕ_{cal} に非常に近い値であった。空气中へき開の試料では ϕ , $\phi_B < \phi_{cal}$ と理論値より小さい。 t を与える式において $\epsilon_i \equiv \epsilon$ (ZnTe の誘電率) において, 各種金属を用いたダイオードの表面処理法による絶縁層の厚さの差を見積ってみると, 超高真空中でへき開した表面に対しては $t \approx 0 \text{ \AA}$, 真空へき開した表面に対しては $t \leq 10 \text{ \AA}$, 空气中でへき開した表面に対しては $t = \text{数十} \sim \text{数百 } \text{\AA}$ と求められた。これは ZnTe 面を空気にさらすと急速に絶縁層を形成することを示している。これら ϕ_{cal} , t の値も第 1 表にまとめて示す。

第 10 図は金属の仕事関数 ϕ_m に対する障壁の高さ ϕ との関係を示す。傾き「-1」の直線は, 障壁の高さの理論式 $\phi = \chi + E_g - \phi_m$ を表す直線で, ZnTe

×: I - V 特性の温度依存性から, ▲: C - V 特性から, ■: 光電子放出の分光特性から, ○: 理想的接触とした計算値からの障壁の高さ

第 10 図 ZnTe ショットキー・ダイオードの障壁の高さと金属の仕事関数

Fig. 10. The relation of Schottky-barrier height and metal work function.

に対して電子親和力 $\chi = 3.53 \text{ eV}^{(12)}$ バンドギャップ $E_g = 2.26 \text{ eV}$ より, $\phi_{\max} = 5.79 \text{ eV}$ となる。ここで, 金属の仕事関数は Michaelson 氏のデータの最大値を用いた⁽¹³⁾。

ここで, 金属-ZnTe の理想的接触が得られることが明らかとなったので, 仕事関数の値の大きい Cu や Ni についてはオーム性接触が得られると考えられ, 実際に真空中でへき開した ZnTe 面に Cu を電極として蒸着した試料では, V - I 特性は整流性を示さずオーム性電流のみが観測された。Cu の仕事関数から考えると, 第 10 図の○印の点に相当する障壁が理論的には求まる。その値は 0.15 eV であって, Cu-ZnTe ダイオードが障壁を形成しているとしても, 室温以上の温度では実効的に障壁として働かず, オーム性接触となることが示され, 実験結果と良く一致している。

従来から, Cu, Au, Niなどを電極金属として用いると ZnTe に対してオーム性接触が得られることが報告されているが, 実際には再現性, 信頼性に問題があったのは, ZnTe 表面を大気にさらす (水分を含む状態では一層問題が生じる) と第 1 表で示されたように界面に厚い絶縁層が形成されて, 接触状態がこの界面層によって支配されてしまうことが明らかになった。

以上のことから, ZnTe のオーム性接触に対して低温領域に関してはなお改良すべき点があるが, 室温以上の温度領域では Aven 氏らの方法による p^+ 層を作ることによってオーム性接触を得るのではなく, ZnTe-金属 (Cu や Ni) の接触で良いオーム性接触が得られることが明確になった。

5. むすび

化学研摩や空气中へき開面のダイオードでは, 金属と ZnTe との界面に絶縁層が形成される。これは ZnTe 面を数分間大気にさらすことによって $100 \text{ \AA}$ 程度の絶縁層ができるほど ZnTe 面は活性である。

一方, 真空中へき開面を用いて作製したダイオードでは, 界面層は $10 \text{ \AA}$ 以下であり, 超高真空へき開面を用いたダイオードでは, 界面層はほとんど生じず密な接触をなしており, 電極金属として仕事関数の値の大きい Cu を用いるとオーム性接触が得られる。

以上のことを裏付ける実験結果として次の事がらが挙げられる。

(1) 空气中へき開面を用いたダイオードの C - V 特性から得られる障壁の高さは光電子放出の分光特性から得られた障壁の高さよりも小さい。

(2) 化学研摩や空气中へき開面を用いたダイオードの電気的特性の試料間のばらつきは大きく, 真空へき開面を用いたダイオードの電気的特性よりも劣る。

(3) 真空へき開または超高真空へき開面を用いたダイオードでは, C - V 特性から得た障壁の高さと光電子放出の分光特性から得た障壁の高さとはほぼ等しい。そして障壁の高さと電極金属の仕事関数との間には, $\phi_b = \chi + E_g - \phi_m$ の関係式が成立する。

終りに, 本研究の一部に協力を得た卒研究生 富森茂君 (現在 NHK) に感謝します。また, この研究は文部省科学研究費によって行なわれたことを付記し謝意を表します。

(昭和 53 年 3 月 6 日受付, 同 53 年 6 月 15 日再受付)

文 献

- (1) A. G. Milnes & D. L. Feucht: Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions, p. 304 (1972) Academic Press
- (2) F. A. Kroger & K. DeNobel: U.S. Patent 2865 (1958)
- (3) M. Aven & B. Segall: *Phys. Rev.* **130**, 81 (1963)
- (4) M. G. Miksic, et al.: *Phys. Lett.* **11**, 202 (1964)
- (5) N. Watanabe, S. Usui & Y. Kanai: *Japan J. Appl. Phys.* **3**, 427 (1964)
- (6) E. L. Crowder & W. N. Hammer: *Phys. Rev.* **150**, 541 (1966)
- (7) M. Aven & W. Garwachi: *J. Electrochem. Soc.* **114**, 1063 (1967)
- (8) K. Takahashi, W. D. Baker & A. G. Milnes: *Int. J. Electron.* **27**, 4383 (1969)
- (9) W. D. Baker & A. G. Milnes: *J. Appl. Phys.* **43**, 5152 (1972)
- (10) A. M. Goodman: *ibid.* **34**, 329 (1963)
- (11) J. Carides & A. G. Fisher: *Solid State Commun.* **2**, 217 (1964)
- (12) R. K. Swank: *Phys. Rev.* **153**, 844 (1967)
- (13) H. B. Michaelson: *J. Appl. Phys.* **21**, 536 (1950)