

シンクロトロン放射光電子分光法による

ZnTe/GaAs ヘテロ界面のバンドアライメント評価

齊藤勝彦、高橋和敏、秋山肇、田中徹、西尾光弘、郭其新

佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター

II-VI 族化合物半導体であるテルル化亜鉛 (ZnTe) は、純緑色発光ダイオード (LED)、太陽電池やテラヘルツ素子など様々な応用が期待されるオプトエレクトロニクス材料である。ZnTe は、燐ドープ ZnTe バルク結晶への Al 熱拡散によりホモ pn 接合 LED が再現性よく実現されているものの、p 型の単極性を示す本材料は一般に n 型化が困難であり、n 型化が報告されている ZnTe 薄膜単結晶成長においては再現性に問題があるようである。一方、n 型の ZnO や GaAs などを基板として用いた ZnTe ヘテロエピタキシャル膜成長およびヘテロ pn 接合形成が注目されている。ヘテロ界面におけるバンドオフセットは、デバイス動作に影響を及ぼす重要なパラメータの一つである。本研究では、ZnTe/GaAs ヘテロ界面のバンドアライメント評価を目的として、有機金属気相成長法を用い GaAs(111)B 基板上に成長した ZnTe 膜を試料としたシンクロトロン放射光電子分光測定を行った。実験は、BL13 佐賀大学ビームラインで行った。ZnTe/GaAs(111)B ヘテロ接合はタイプ I 型のバンド配置をとり、価電子帯のバンドオフセットは 0.19eV であることがわかった。

シンクロトン放射光電子分光法による ZnTe/GaAsヘテロ界面のバンドアライメント評価

齊藤勝彦、高橋和敏、秋山肇、田中徹、西尾光弘、郭其新

佐賀大学シンクロトン光応用研究センター



概要

II-VI族化合物半導体であるテルル化亜鉛 (ZnTe) は、純緑色発光ダイオード (LED)、太陽電池やテラヘルツ素子など様々な応用が期待されるオプトエレクトロニクス材料である。ZnTeは、焼ドープZnTeバルク結晶へのAI熱拡散によりホムン接合LEDが再現性よく実現されているものの、p型の単結晶性を示す本材料は一般にn型化が困難であり、n型化が報告されているZnTe薄膜単結晶成長においては再現性に問題があるようである。一方、n型のZnOやGaAsなどを基板として用いたZnTeヘテロエピタキシャル膜成長およびヘテロpn接合形成が注目されている。ヘテロ界面におけるバンドオフセットは、デバイス動作に影響を及ぼす重要なパラメータの一つである。本研究では、ZnTe/GaAsヘテロ界面のバンドアライメント評価を目的として、有機金属気相成長法を用いたGaAs(111)B基板上に成長したZnTe膜を試料としたシンクロトン放射光電子分光測定を行った。実験は、BL13佐賀大学ビームラインで行った。ZnTe/GaAs(111)Bヘテロ接合はタイプI型のバンド配置をとり、価電子帯のバンドオフセットは0.19eVであることがわかった。



目的

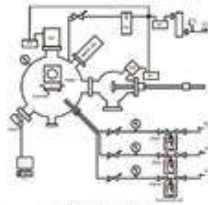
It is well known that band offset is one of the most important electronic parameters of the semiconductor heterojunctions. However, the accurate interfacial band configurations of ZnTe/GaAs are still unclear although Wang et al. have tried to determine the valence band offset (VBO) ZnTe/GaAs(211)B heterojunctions by conventional X-ray photoelectron spectroscopy without taking into account of the difference between the valence band maximum of ZnTe and GaAs spectra[1]. Crystallographic orientation effect on the valence band offset between two semiconductor systems has been an important topic for decades. Unfortunately, no theoretical and experimental data on the crystallographic orientation dependence of the valence band offset for ZnTe/GaAs heterostructure have been reported up to now. Following recent improvements in epitaxial growth of ZnTe on (111) GaAs substrate, which is more attractive than (211) crystallographic orientation for device applications[2], an accurate determination of the conduction and valence band offsets between ZnTe and GaAs is highly required. In this article, we report on the electronic structures of ZnTe/GaAs heterojunctions by high-resolution synchrotron radiation photoemission spectroscopy.

[1] X. Wang et al., Appl. Surf. Sci., 267, 1388 (2013).
[2] D. X. Guo et al., J. Cryst. Growth 341, 1 (2012).

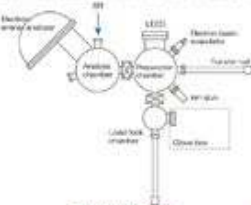
実験手法

ZnTe films were grown on (111)B GaAs substrates by metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE). Dimethylzinc and diethyltelluride were used as source materials and H₂ as carrier gas. Photoemission spectroscopy measurements were carried out at the beamline BL13 in Saga Light Source[3]. A photoelectron spectrometer (MB Scientific, A-1) was used for measurements. All core-level and valence band photoemission spectra of the samples were measured by using a photon energy of 350 eV. The Fermi level and the energy resolution were estimated by measurement for the Fermi level of the gold reference. The overall energy resolution was estimated to be 0.17 eV. Ne⁺ ion sputtering was repeated until the cleanness of the sample was verified by checking the contaminations such as O and C on the surface by wide energy range photon spectroscopy using a photon energy of 680 eV.

[3] K. Terauchi et al., J. Synchrotron Spectroscopy, Radiat. Phys., 244-247, 1053 (2005).



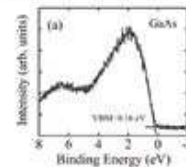
MOVPE system



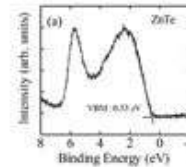
BL13 VLS Station

実験結果

100 nm thick ZnTe film and GaAs substrate were used as bulklike samples of the two constituent materials.

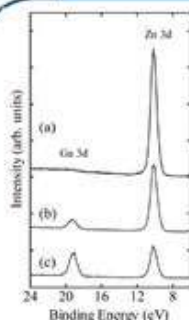


Valence band (a) and Ga 3d (b) photoemission spectra of GaAs substrate.



Valence band (a) and Zn 3d (b) photoemission spectra of 100nm thick ZnTe film.

実験結果



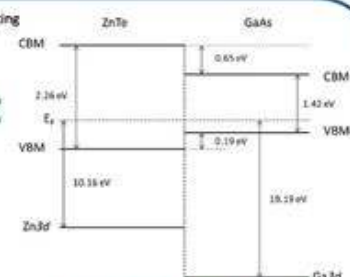
The interface of ZnTe/GaAs was fabricated by etching 100 nm thick ZnTe film grown on GaAs by repeating Ne⁺ ion sputtering until both Zn 3d and Ga 3d photoelectron peaks were observed in the spectrum.



Zn 3d and Ga 3d photoemission spectra observed from (a) ZnTe layer, (b) near ZnTe/GaAs interface, and (c) ZnTe/GaAs interface obtained by changing ion sputtering time.

Zn 3d and Ga 3d binding energies of photoemission spectra for each sample and VBM values of 100nm thick ZnTe film and GaAs substrate.

Sample	State	Binding energy (eV)
ZnTe	Zn 3d	10.13
	VBM	15.31
GaAs	Ga 3d	19.99
	VBM	16.18
ZnTe/GaAs	Zn 3d	10.16
	Ga 3d	19.79



Schematic band alignment diagram of ZnTe/GaAs heterojunction. CBM refers to conduction band minimum.

The valence band offset (VBO) of ZnTe/GaAs heterojunction is determined from the following equation:

$$\Delta E_V = \Delta E_{CL} + (E_{VBM}^{ZnTe} - E_{VBM}^{GaAs}) - (E_{CL}^{ZnTe} - E_{CL}^{GaAs})$$

where ΔE_{CL} is the difference in binding energy between Zn 3d and Ga 3d core levels of the ZnTe/GaAs interface, and $(E_{VBM}^{ZnTe} - E_{VBM}^{GaAs})$ and $(E_{CL}^{ZnTe} - E_{CL}^{GaAs})$ are the valence band maxima (VBM) energy with reference to the core levels peaks in the 100 nm thick ZnTe films and GaAs substrates, respectively.

The conduction band offset (CBO) can be determined by

$$\Delta E_C = (E_{CL}^{ZnTe} - E_{CL}^{GaAs}) - (\Delta E_V)$$

where E_{CL}^{ZnTe} and E_{CL}^{GaAs} are the band gap energies of ZnTe and GaAs, respectively. The band gap energy for ZnTe is 2.26 eV and for GaAs is 1.42 eV at room temperature.

まとめ

ZnTe films have been grown on GaAs substrate by metalorganic vapor phase epitaxy. High-resolution synchrotron radiation photoemission spectroscopy measurements are used to determine the valence band offset of ZnTe/GaAs heterojunctions. Based on the binding energies of Zn 3d and Ga 3d core levels and valence band maximum values, the valence band offset has been determined to be 0.19 eV for ZnTe/GaAs heterojunction. The heterojunction shows type I band configuration with a conduction band offset of 0.65 eV. The accurate determination of the band alignment of ZnTe/GaAs heterojunction facilitates the design of optical and electronic devices based on ZnTe/GaAs structure.