

時間分解光電子分光による ZnO/ZnTe(111)および ZnTe/ZnO(0001) ヘテロ接合における光起電力ダイナミクスの研究

高橋和敏, 陳政委, 郭其新, 今村真幸, 山本勇, 東純平, 鎌田雅夫
佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター

化合物半導体のヘテロ接合による p-n 接合は可視-紫外域での光電変換デバイスの基本構造である。ZnO は 3.4 eV のバンドギャップを持ち、低環境負荷、高い化学的安定性など長所を持つ直接遷移型ワイドバンドギャップ半導体材料であるが、n 型ドーピングは酸素空孔や格子間サイトの Zn 原子などに起因して容易に得られるのに対して、現在までに良質な p 型ドーピングは得られていない。このため種々の p 型半導体材料とのヘテロ接合について精力的な研究が進められている。今回、我々は p-ZnTe とのヘテロ接合界面における光起電力の緩和ダイナミクスについて、ゲート検出法による時間分解内殻光電子分光実験により調べた。

n-ZnO/p-ZnTe および p-ZnTe 基板に 3.1 eV のレーザー光を照射した時に観測される正方向の起電力は、n-p 接合および表面での下方向へのバンドベンディング領域での表面方向への電子輸送により説明される。n-ZnO/p-ZnTe においては、ヘテロ界面での内部電界により電子と正孔が ZnO 層と ZnTe 基板内へと分離されるために、p-ZnTe 清浄表面に比べ長い寿命を示すことが分かった。一方、p-ZnTe/n-ZnO においては負方向への初期シフトと正方向へのパイルアップ成分が共存しており、ZnO 基板への電子輸送と ZnTe 膜表面での電子蓄積の緩和過程を考慮する必要があることが示唆された。



時間分解光電子分光によるZnO/ZnTe(111)およびZnTe/ZnO(0001)ヘテロ接合における光起電力ダイナミクスの研究



高橋和敏, 陳政委, 郭其新, 今村真幸, 山本勇, 東純平
佐賀大学 シンクロトン光応用研究センター

背景

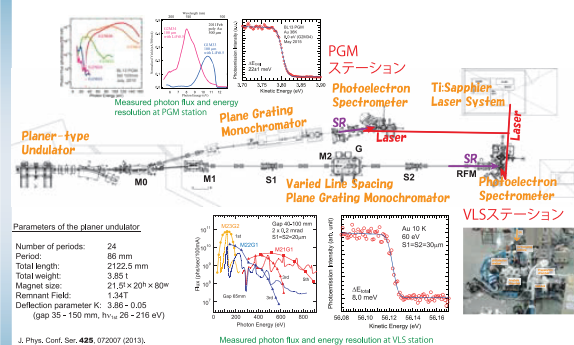
化合物半導体のヘテロpn-接合
可視-紫外域での光電変換デバイスの基本構造

ZnO: 直接遷移型 $E_g=3.44$ eV
化学的安定性、無毒性、低環境負荷、非偏在資源などの長所
n型ドーピングは容易に得られる
酸素空孔や格子間サイトのZn原子などに起因
良質なp型ドーピングは未だ困難

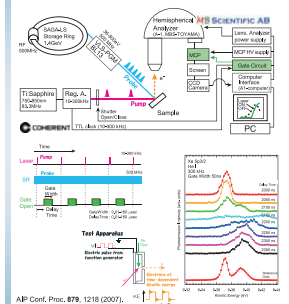
ZnTe: 直接遷移型 $E_g=2.26$ eV
純緑色域での有力な光半導体材料
p型ドーピングは容易に得られる
Zn空孔がアクセプタとして作用
多量のアクセプタ不純物(Cu, Ag, P, Sb, N)についても研究が進んでいる

◇ 今回
n-ZnO/p-ZnTe(111)およびp-ZnTe/n-ZnO(0001)ヘテロ接合界面における光起電力の緩和ダイナミクスについて、
ゲート検出法による時間分解内殻光電子分光実験により調べた。

佐賀大学ビームライン(SAGA-LS, BL13)



ゲート検出法によるマイクロ秒時間分解光電子分光システム



実験

試料作製

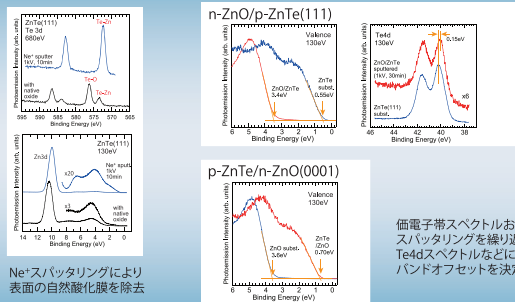
n-ZnO/p-ZnTe(111)
ZnTe(111)基板 (N-doped, 2-5 $\Omega\cdot\text{cm}$)
degassing $\rightarrow$ Br-methanol etching
ZnO film PLD成長 (30, 50 nm)
 $T_{\text{subst}} = 500^\circ\text{C}$, $I_{\text{laser}} = 225\text{mJ}$, 2Hz
 $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-3}$ (sample 'B'), 1×10^{-2} Pa (sample 'C')

p-ZnTe/n-ZnO(0001)
ZnO(0001)基板 (Li-doped, 3-10 $\Omega\cdot\text{cm}$)
degassing $\rightarrow$ Br-methanol etching
ZnTe film PLD成長 (50 nm)
 $T_{\text{subst}} = 350^\circ\text{C}$, $I_{\text{laser}} = 225\text{mJ}$, 2Hz
 $P_{\text{H}_2} = 1 \times 10^{-3}$ Pa

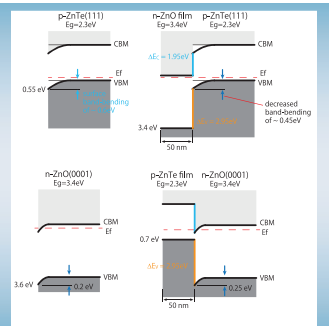
表面清浄化

Ne⁺ ion sputtering (1kV, 10min.)
@ sputtering rate $\sim 1.7\text{-}2.0$ nm/min.

バンドオフセットの同定

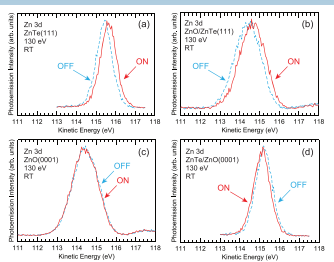


価電子帯スペクトルおよび
スパッタリングを繰り返しての
Te4dスペクトルなどにより、
バンドオフセットを決定



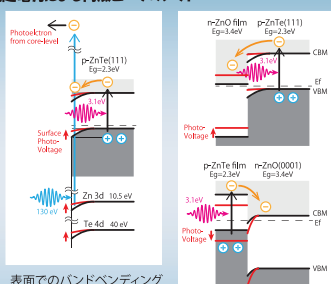
Zn3d内殻スペクトル：光起電力測定

- pump: 310 eV (8.9 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, 20 kHz)
- probe: 130 eV



ZnTe(111), ZnO/ZnTe: 高運動エネルギー側へのシフト
ZnTe/ZnO: 低運動エネルギー側へのシフト
ZnO(0001): シフトなし
= 表面でのバンドベンディングおよびpn-接合に起因する起電力

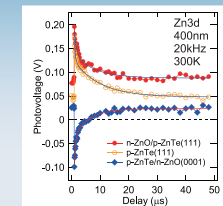
光起電力による内殻ピークのシフト



表面でのバンドベンディング
領域での光キャリア助起
 $\rightarrow$ 電子は表面領域へ移動
 $\rightarrow$ 正方向の起電力

ZnTe基板またはZnTe膜
での光キャリア助起
 $\rightarrow$ 電子はZnOへ移動
 $\rightarrow$ 正方向または負方向の起電力

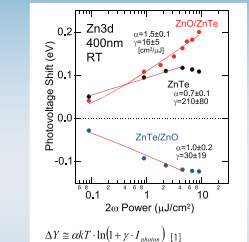
起電力緩和のダイナミクス



ZnO/ZnTe(111)では、ZnTe(111)よりも長寿命
ZnO/ZnTe界面での電子-正孔対の分離
 $\rightarrow$ 再結合が抑制され長寿命の起電力

ZnTe/ZnOは、負方向へのシフトと
正方向の長寿命成分
p/n接合に由来する負方向シフト
+
ZnTe表面の正方向SPV: Δ
ZnO界面のバンドベンディング由来: $\square$

励起強度依存性

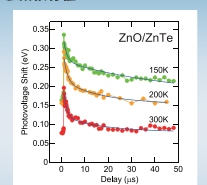


$\Delta V \propto \alpha k T \cdot \ln[1 + \gamma \cdot I_{\text{photo}}]$ [1]
試料 α γ [cm²/μJ²] 励起条件
SiO₂/Si(100) 2 20 2.33eV, <100 nJ/mm² [1]
ZnO(10-10) 0.61 3.44eV, ~25 μJ/cm² [2]
ZnO(0001) 2.1 1.5x10⁻⁴ 3.1eV, 100 nJ/cm² [3]

これらの報告例と類似の描像で説明できる

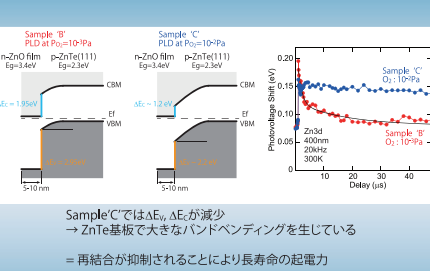
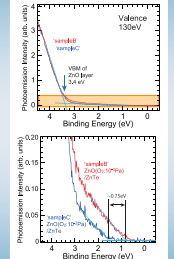
[1] D. Brückner et al., Chem. Phys., **299**, 247 (2004).
[2] B.F. Spencer et al., Phys. Rev. **198**, 195031 (2013).
[3] R. Yakawa et al., Appl. Phys. Lett., **105**, 151602 (2014).

温度依存性



温度低下とともにシフト量、寿命が増大
= キャリア再結合は、おもに熱イオン化
での正孔助起により律速

バンドオフセットへの依存性



Sample 'C'ではΔE_{VB}, ΔE_{CB}が減少
 $\rightarrow$ ZnTe基板で大きなバンドベンディングを生じている
= 再結合が抑制されることにより長寿命の起電力

まとめ

ゲート検出法によるマイクロ秒時間分解内殻光電子分光実験により
n-ZnO/p-ZnTe(111)およびp-ZnTe/n-ZnO(0001)ヘテロ接合界面
における光起電力の緩和ダイナミクスを調べた。

n-ZnO/p-ZnTe

正方向の起電力
ZnTe(111)に比べ、長寿命かつ大きなバイラップ成分
= ZnO層への電子注入と空間分離による再結合抑制
PLD成長時のO₂分圧制御
 $\rightarrow$ バンドアライメントと起電力ダイナミクスの制御

p-ZnTe/n-ZnO

負方向への初期シフト + 正方向のバイラップ成分
= p/n接合に由来する負方向シフト
+
ZnO界面のバンドベンディング由来の正方向シフト