

トラップ準位の測定による気相エピタキシャル ZnS/GaAs 層の評価

金 藤 仁*・張 随 安**・飯 田 誠 之*

Characterization of Vapor Phase Epitaxial ZnS Layers Grown on GaAs Substrates by Trap Level Measurements

Hitoshi KINTO, Suian ZHANG and Seishi IIDA

Personal-computer-aided trap level measurements by the transient thermoluminescence method were done for undoped, nitrogen-doped and phosphorus-doped ZnS epitaxial layers grown on GaAs substrates at about 700°C. Usually, two trap levels having ionization energies of 0.38 ± 0.01 eV and 0.47 ± 0.01 eV exist in these layers. The value of electron capture cross section is $(4.9 \pm 1.8) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ for 0.38 eV trap, while it is $(7.0 \pm 2.3) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ for 0.47 eV trap. The shallower level is found for thin samples having layer thicknesses less than $7 \mu\text{m}$, supporting a previous conclusion that the trap is related to Ga impurities originating from the substrate. The deeper level is seen for thick samples. Compared to undoped samples, the concentration of this deep trap is found to decrease for nitrogen doped samples prepared by adding ammonia in hydrogen flow during growth. This result seems to be consistent with the previous suggestion that the deep level is related to Cu contamination in the epitaxial layer.

Key words: epitaxial zinc sulfide/impurity doping/electron trap/capture cross section

1. はじめに

ZnSは室温で大きなバンドギャップ(3.7 eV)をもち、青色発光ダイオードの材料として、さらに可視全域にわたる発光素子材料として注目されている。われわれはこれまでZnSをGaAsやGaPの基板に水素をキャリアガスとした閉管気相輸送法でエピタキシャル成長させ、その結晶性や電気的特性、フォトルミネッセンス特性、トラップ準位、およびGaAsとGaPの基板の違いによるこれらの特性の比較等について調べ報告した^{1)~4)}。われわれのZnS膜は室温で $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下と低い抵抗率を示し、またフォトルミネッセンス特性は、青色のSA発光⁵⁾を示すサンプルと、青色のB-Cu⁶⁾、緑色のG-Cu⁶⁾を示すサンプルがあると報告した。

ZnSは現在までnの伝導型を示すものしか報告されておらず、直接遷移型であるZnSを効率のよい発光材料とするためにはpの伝導型を示すものを作ることが必要である。そのためにわれわれはアクセプタとなるV族元素(N, P)のドーピングを試み、現在その特性

を様々な方面から研究している⁶⁾。今回はそのうちトラップ準位について、以前用いた過渡熱発光法による測定系にパソコンをくみ合わせ改良を加え、定量性の改善を図って測定した。深いトラップ準位の情報を得ることにより、成長層の評価を行い成長条件に反映させて、より良質のエピタキシャル層を得る可能性がある。今回、未ドーピングのサンプルとV族元素(N, P)をドーピングしたサンプルでのトラップ準位およびトラップ濃度を比較したので以下に報告する。また、トラップ準位と膜厚との対応も調べ、EPMA分析の結果とあわせて検討した。

2. サンプル

今回トラップ準位を測定したサンプルは、GaAs基板上に成長させたZnS膜である。これまでの未ドーピングのサンプル¹⁾に加え、p型のZnSを得るための試みとしてN, Pをドーピングしたサンプルのトラップ準位も測定した。Pのドーピングは、結晶成長後のサンプルとPとを一緒に石英アンブルに真空封入し、500°CのPの飽和蒸気圧下で2時間熱拡散して行った。またNのドーピングは、結晶成長時においてキャリアガスである水素に数%のNH₃ガスを混入して行った。今回の測定に用いたサンプルは後の4節の測定結果と共に

原稿受付：昭和62年4月7日

*長岡技術科学大学電気系

**同、現在東京大学工学部電子工学科

Table 1 に示してある。

3. 測定方法

トラップ準位は以前岸本²⁾や八木³⁾が行ってきた過渡熱発光 (TTL) 法⁷⁾で測定した。TTL 法では、サンプルを十分に励起し、発光が定常値に達したときの発光強度を I_0 、励起停止時を $t=0$ としたときに時刻 $t=t_s$ での発光強度を I_s とすると、この発光強度の比 I_s/I_0 が最大となる温度 T_m は t_s と次の関係がある⁷⁾。

$$\ln(s \cdot t_s) = \frac{\varepsilon}{kT_m} \quad (1)$$

ここで、 ε は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 s は一次反応型では frequency factor である。この式において 2 点以上の t_s で T_m を測定することにより ε を求めることができる。 s は、伝導帯または価電子帯の有効状態密度を N_B 、キャリアの熱速度を v とすると、捕獲断面積 σ_t と次の関係にある⁸⁾。

$$s = N_B \cdot v \cdot \sigma_t \quad (2)$$

この式からトラップの σ_t が求まる。また TTL 曲線では、強度比 (I_s/I_0) が最大値 $(I_s/I_0)_{\text{MAX}}$ をとる温度 T_m とトラップの有効濃度 N_T との間には次式の関係にある⁷⁾。

$$\left(\frac{I_s}{I_0} \right)_{\text{MAX}} \propto \frac{N_T}{GT_m} \quad (3)$$

ここで G は励起の割合であり、温度 T_m での発光強度比 $(I_s/I_0)_{\text{MAX}}$ は N_T に比例する。

ところで以前の測定方法^{2,3)}には次の様な問題点があった。以前は励起光を 1 Hz でチョップしていたが、われわれの作製した GaAs 基板上の ZnS エピ膜は励起停止後 1 sec を過ぎててもまだ発光がみられるものもあるため、このチョップ周波数では速すぎる。しかし周波数を下げると岸本²⁾や八木³⁾の指摘したチョップの切れの影響がさらに大きくなり、励起停止時刻 $t=0$ の決定に幅が出てくるという問題があった。また、以前は励起停止後の時刻 $t=t_{s1}, t_{s2}, \dots, t_{sn}$ での発光強度 $I_{s1}, I_{s2}, \dots, I_{sn}$ を、それぞれの時刻につき 1 回ずつの温度昇降をして測定する必要があるが、非常に時間がかかった。さらに、その測定時刻はチョップからの信号をオシロスコプの遅延回路および時間分解モードのフォトンカウンター (浜松ホトニクス, HTV-767, HTV-767 TR) のセット時間を利用して選んでいた。

そこでこれらの点について今回改良を加えた。その測定系を Fig. 1 に示した。光学系についてはチョップを除いて以前と同じであり、改良を加えたのは主に電

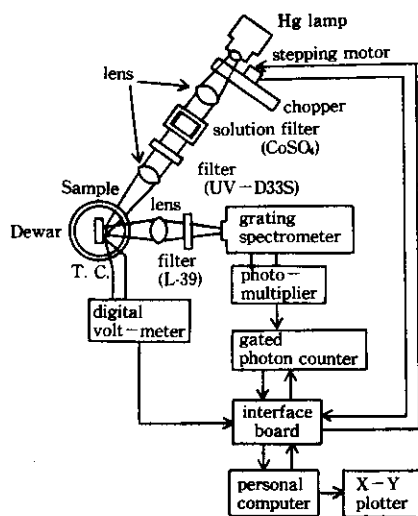


Fig. 1 Improved transient thermoluminescence (TTL) measurement system controlled by a personal computer.

気系である。ステッピングモータ (Shinano Electric, 4 H 5618 S-4) でチョップを駆動することで励起停止後の発光強度が検出限界以下になってから次の励起をすることが可能となり、さらにチョップの ON 時間は約 15 msec, チョップの切れの時間も 0.5 msec 以下にできた。これで今までの AC モータでのチョップのタイミングと切れの問題は解決した。また、フォトンカウンターから出力されるデータをパーソナルコンピュータ (NEC, PC-9801 F) にとりこむことで、励起停止後の複数の時刻 $t=t_{s1}, t_{s2}, \dots, t_{sn}$ での発光強度 $I_{s1}, I_{s2}, \dots, I_{sn}$ を 1 個のサンプルにつき 1 回の温度昇降で測定可能にした。さらにパソコンにサンプ

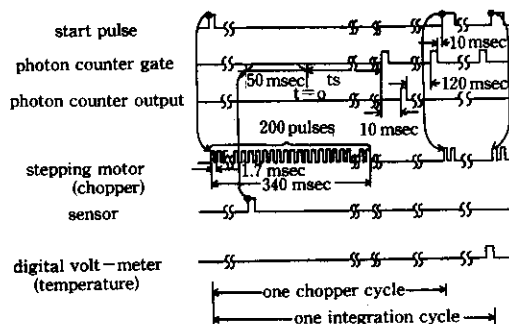


Fig. 2 Time chart of TTL measurement system.

ルの温度を測定する熱電対をつないだデジタル電圧計(岩崎通信機, VOAC 707 A)からの出力をとりこむことですべてのデータをパソコンに入力し, 解析もすぐに行えるようにした。

パソコンの各装置に対する制御の流れは以下の通りである。タイミングチャートを Fig. 2 に示す。まずパソコンがチョッパ回路に 1 個のパルスを送ると, チョッパ回路はステッピングモータを約 3 rps で 1 回転させ, 励起光をチョップする。パソコンはチョッパの切れの位置より角度で 55° (3 rps で 50 msec) 手前の位置にあるセンサーの信号を受け取ると, その 50 msec 後から設定した測定時刻 t_s だけ遅れたトリガを内部クロックの割り込みで作り, フォトンカウンターのゲートを開く。測定に用いたフォトンカウンターは 1 回のサンプリングから次のサンプリングまでの間に最低 120 msec の時間間隔を取らなければならない。そこで, 120 msec 以下の時間間隔でサンプリングを行う必要上, チョッパをくりかえし回転させてそれぞれの周期でサンプリングを行う方法をとった。今回は I_0 と, t_s が 5 msec, 10 msec, 20 msec, 40 msec, 80 msec での I_s とを, それぞれ 1 回ずつチョッパを回して励起したものをサンプリングした。次のサンプリングのための励起を行うまえにパソコンは 120 msec 毎にフォトンカウンターにトリガを送りサンプリングして, そのカウントが検出限界の 1 カウント以下になったことを確認する。各サンプリング時刻の測定が終わると, パソコンはサンプルの温度を測定する熱電対の熱起電力をデジタル電圧計でデジタル信号に変換し, ソフトウェア上のテーブル⁹⁾を参照することで温度に変換して, フォトンカウンターからのデータとともにファイルに書き込む。実際の測定ではこれらの操作を 10 回繰り返し, フォトンカウンターからのデータを積分した。温度はおおよそ 100 K から 400 K の間を変化させた。10 回の積分での温度差は平均 2.5 deg. であった。

これらの改良を行うことにより, まず第一に測定時間が大幅に短縮 (1 サンプルにつき 1.5 から 2 時間) された。さらに TTL 曲線が測定中にモニターでき, 測定後間もなくトラップレベルおよび捕獲断面積が計算できるようになった。以前の測定はフォトンカウンターがカウント数に 10 進で 3 桁の D-A 変換を行い, そのアナログ出力をサーボコード(グラフィック, SR-652)で記録し, 読み取っていた。今回はフォトンカウンターからデジタル出力されている 10 進 7 桁のデータをすべて取り込むため, 以前の D-A 変換時の誤差や記録紙読み取り時の誤差がなくなり測定精度の面で

も向上した。時間に関する精度の面では次の通りである。まずチョッパは以前のものより約 3 倍の速さで回転しており, チョッパの切れの時間は約 $1/3$ の 0.5 msec 以下になったと考えられる。またチョッパの切れの時刻とフォトンカウンターのサンプリング時刻とのタイミングのずれがパソコンのソフトの処理等で生じるが, オシロスコープにより 0.1 msec 以上のオーダーでは検出されなかった。

次の温度の精度を考える。今回の測定では, 発光強度のカウント数の上げるために 10 回の積分を行った。しかし, サンプルの温度は連続的に上昇させたので, 積分の各回での温度は一定ではない。実際には温度差が平均約 2.5 deg., 最大で約 3.5 deg. であった。TTL 曲線は各積分中の平均の温度でプロットしてあり, 積分時の温度差から最大 ± 1.8 deg. の誤差が見積られる。この誤差は低温になるほど影響が大きくなることから, 液体窒素温度で約 2% である。後の結果で示す通り, われわれの ZnS では TTL 曲線のピークは低温側で 200 K 付近にあることから, ピーク温度の誤差は 1% 以下と考えられる。

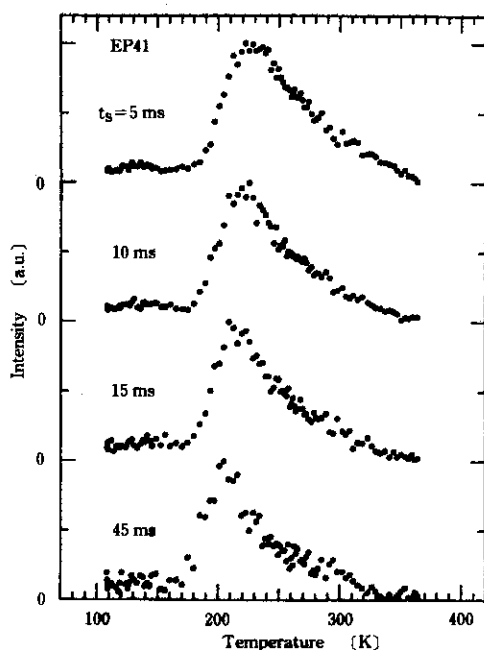
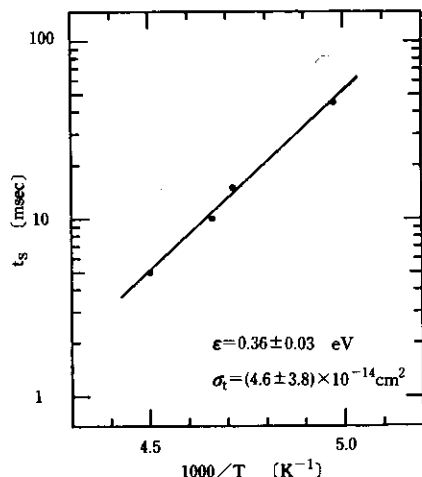


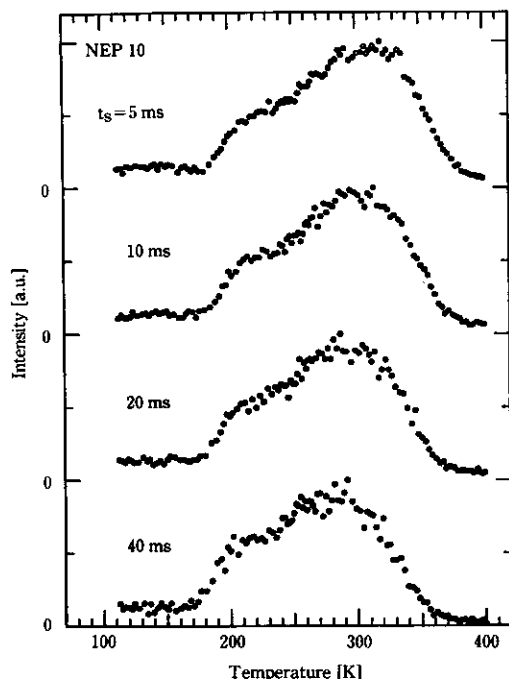
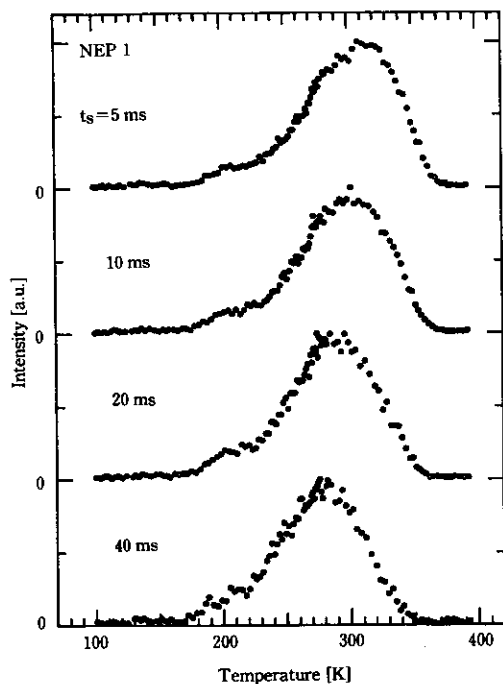
Fig. 3 TTL curves of a sample with thin layer ($\sim 2\mu\text{m}$)

Fig. 4 A $\ln t_s$ vs. $1/T$ plot for the TTL curves in Fig. 3.

4. 測定結果

4.1 TTL測定

まず始めに、改良した測定系で得られる結果を、以前の測定系で得た結果と比較する意味で、岸本ら²⁾の

Fig. 6 TTL curves for a sample $7.1\mu\text{m}$ thick.Fig. 5 TTL curves for a sample $12\mu\text{m}$ thick.

測定したサンプル (EP 41) を再度測定した。このサンプルの膜厚はほぼ $2\mu\text{m}$ であり、結晶成長時の基板温度は 700°C である。Fig. 3 にその TTL 曲線を示す。Fig. 3 では 200 K 付近に強いピークが見られる。このピークについて式(1)により t_s と T_m をプロットしたものが Fig. 4 である。Fig. 4 の点から引ける直線の傾きによりその引き方の誤差を含めて活性化エネルギー ϵ を求めると $0.36 \pm 0.03\text{ eV}$ となる。また、frequency factor s から式(2)により捕獲断面積 α_t を求めると $(4.6 \pm 3.8) \times 10^{-14}\text{ cm}^2$ となる。ここで、式(2)の N_B 、 v は n 型の ZnS の場合キャリアが電子なので、それぞれ次の式で表される。

$$N_B = 2 \left(\frac{2 \pi m_e^* k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (10) \quad (4)$$

$$v = \left(\frac{k T}{2 m_e^* \pi} \right)^{1/2} \quad (11) \quad (5)$$

m_e^* は電子の有効質量を表し、ZnS では $m_e^* = 0.39 m_e$ ¹²⁾ を用いて $3.64 \times 10^{-31}\text{ kg}$ である。以前岸本ら²⁾ 同じサンプル (EP 41) の ϵ 、 α_t の値としてそれぞれ 0.41 eV 、 $4.2 \times 10^{-14}\text{ cm}^2$ を報告した。翌年、八木ら³⁾ はこの値がチョップパの切れの問題を考慮にいれると、 ϵ は 0.37 eV になり α_t は小さくなると報告した。これらの

Table 1 Summary of deep traps observed in various samples. Growth conditions, dopants and doping methods are also given.

sample	NEP1	NEP1-P	NEP18	NEP12	NEP10	NEP8	EP41
$T_{\text{sub}} [^{\circ}\text{C}]$	680	680	670	660	670	650	700
Thickness [μm]	12	12	11	7.2	7.1	5.5	2.0
doping	undope	P (diff.)	N(NH_3)	N(NH_3)	N(NH_3)	undope	undope
Trap level [eV]	0.47 ± 0.02	0.50 ± 0.02	0.47 ± 0.03	0.47 ± 0.03	0.37 ± 0.02	0.45 ± 0.02	0.41 ± 0.03
$\sigma_i [\text{cm}^2]$	$(4.4 \pm 2.8) \times 10^{-16}$	$(11 \pm 7) \times 10^{-16}$	$(12 \pm 10) \times 10^{-16}$	$(5.2 \pm 3.6) \times 10^{-16}$	$(2.3 \pm 1.9) \times 10^{-16}$	$(3.2 \pm 1.2) \times 10^{-16}$	$(7.0 \pm 5.0) \times 10^{-16}$
						$(8.5 \pm 6.5) \times 10^{-16}$	$(4.6 \pm 3.8) \times 10^{-16}$

以前報告された ϵ , σ_i の値を今回得た値と比較すると, ϵ , σ_i 共に同一であると判断できる。

次に, 膜厚が $12 \mu\text{m}$ で, 成長時の基板温度が 680°C のサンプルの TTL 曲線を測定した, Fig. 5 がそれである。300 K 付近に見られるピークから ϵ は $0.47 \pm 0.02 \text{ eV}$ と求まる。これは杉本ら²⁾や八木ら³⁾の報告した 300 K 付近のピークから求めた ϵ の値と一致する。

また, 膜厚が $7.1 \mu\text{m}$, 基板温度 670°C サンプルでは, TTL 曲線に Fig. 6 で示したように 200 K 付近と 300 K 付近に 2 個のトラップがあると思われる。低温側のピーク位置の決定に幅があるが, それぞれ ϵ は $0.41 \pm 0.03 \text{ eV}$ と $0.45 \pm 0.02 \text{ eV}$ である。これら ϵ の値は上の 2 つの値と多少異なるが, 誤差を考慮すると同じと見なせる。

Table 1 に今回トラップ準位を測定したサンプルの成長条件およびドーパントの種類と方法, そして, トラップレベル ϵ と捕獲断面積 σ_i を求めた結果をまとめて示す。200 K 付近のピークと 300 K 付近のピークから求まる ϵ はその誤差を考慮にいれるとすべて同一であると見なせる。また, σ_i もそれぞれオーダー的に一致していると思なせる。また, N, P いずれのドーピングでもトラップ準位の変化は見いだされない。

測定したすべての TTL 曲線から, 各測定時刻でのピーク温度を 200 K 付近, 300 K 付近別に式(1)によりプロットして, 今回の測定での平均のトラップレベル (順に ϵ_1 , ϵ_2) と捕獲断面積 (順に σ_{11} , σ_{12}) を求めると次のようになる。

$$200 \text{ K} : \epsilon_1 = 0.38 \pm 0.01 \text{ eV},$$

$$\sigma_{11} = (4.9 \pm 1.8) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$$

$$300 \text{ K} : \epsilon_2 = 0.47 \pm 0.01 \text{ eV},$$

$$\sigma_{12} = (7.0 \pm 2.3) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

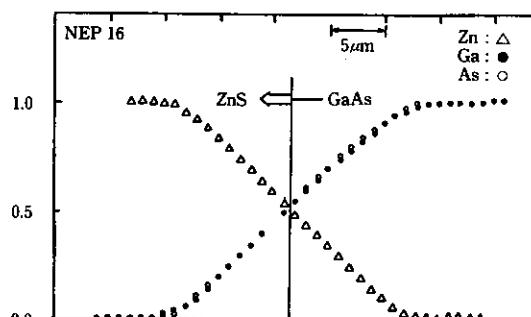


Fig. 7 Zn, Ga and S profiles along the growth direction observed by EPMA of the cleaved surface. The width of X-ray emitting region was estimated to be about $2.5 \mu\text{m}$ at accelerating voltage of 20 keV.

4.2 EPMA 分析

Fig. 7 は EPMA (Electron Probe Micro Analyzer, JEOL, JXA-733) により GaAs 基板上的 ZnS 膜をへき開面方向から Zn, Ga および As について定量分析を行った結果である。分析したサンプル (NEP 16) は今回トラップ準位を測定したサンプルではない。しかし成長時の基板温度は 690°C , 膜厚は $20 \mu\text{m}$ であり, 成長条件としては今回測定したサンプルとほぼ同じであると見なせる。Fig. 7 より, Ga および As の量が界面から ZnS 層側へ行くにしたがい減少していることがわかる。また, GaAs 基板中の Ga, As の量を 1 とすると, 界面付近では 0.5 であり, ZnS 層の厚さが $12 \mu\text{m}$ を超えるとはほぼ 0 である。このことから, 膜厚の厚いサンプルほど表面付近の Ga, As の量は少ないと考えられる。これらの Ga および As は結晶成長中に GaAs 基板から auto-doping したものと考えられる。この分析からわれわれの作製したサンプルの膜厚に対する Zn, Ga および As の分布がわかる。

5. 検 討

今回測定した Table 1 のサンプルは結晶成長時の基板温度が 650℃ から 700℃ でほぼ等しいが、TTL 曲線は 200 K 付近にピークを示すものと 300 K 付近にピークを示すものがあり、トラップ準位は異なる。Table 1 を見ると膜厚が 11 μm 、12 μm の比較的厚いサンプルでは 300 K 付近のピークが主である。逆に 5.5 μm 、2 μm と薄いサンプルでは 200 K 付近のピークが主である。また、これらの中間的な膜厚の 7.1 μm 、7.2 μm のサンプルでは、200 K、300 K 付近の両方のピークが得られた。

岸本ら³⁾はフォトルミネッセンスが Ga に関係する SA 発光を示すサンプルで TTL 曲線の 200 K 付近にピークを示すことから、この 0.38 eV のトラップが Ga に関係すると考えられることを報告した。われわれは膜厚の薄いサンプルでこの Ga に関係すると報告されたトラップを得た。さらに、約 7 μm の中間的な膜厚のサンプル、膜厚の厚いサンプルの順にこのトラップを表す TTL 曲線のピークが他のピークに比べて減少する結果を得た。また、Fig. 7 の EPMA 分析の結果は、このトラップが Ga によると考えたことを支持している。

一方、岸本ら³⁾はフォトルミネッセンスが Cu に関係する G-Cu、B-Cu 発光を示すサンプルで、TTL 曲線の 300 K 付近にピークを示す 0.47 eV のトラップが得られることを報告した。われわれは上の Ga に関係するトラップとは逆に、膜厚の厚いサンプルでこの 0.47 eV のトラップを得た。八木¹³⁾は SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometer, 日立製作所, IMA-S) 分析により、Cu が ZnS 膜の表面付近で強く、膜の内部に行くにしたがって減少し、徐々に一定値に達すると報告した。八木¹³⁾の分析したサンプルは未ドーブであり、N、P をドーブしたサンプルではまだ分析を行っていないが、Cu は未ドーブのサンプルでは表面付近に多く混入している。このことから、もし 0.47 eV のトラップが Cu に関係しているとする、どのサンプルでも 0.47 eV のトラップが観測されなければならない。しかし、捕獲断面積を比べると 0.47 eV のトラップよりも 0.38 eV のトラップの方が 2 桁大きくキャリアはこれに捕獲されやすいので、0.38 eV のトラップがあると 0.47 eV のトラップがあっても観測されにくいと考えると矛盾はない。

次に N、P のドーブによるトラップ濃度への影響を検討する。Table 2 に示すように、例えば膜厚の厚い

Table 2 Relative change in concentration of the 0.47 eV trap with doping.

Sample	NEP1	NEP1-P	NEP18
T_{sub} [°C]	680	680	670
Thickness [μm]	12	12	11
dopant	undope	P	N
N_T (undope=100)	100	76	34

3 個のサンプル (NEP 1, NEP 1-P, NEP 18) はそれぞれ未ドーブ、P 熱拡散および NH_3 ガス混入である。しかし、0.47 eV のトラップレベルおよびその捕獲断面積はそれぞれ誤差を考えると同一であると見なされる。Table 2 は(3)式により各サンプルでのトラップの有効濃度を、励起停止後 4 msec での TTL 曲線のピーク強度から、未ドーブのサンプルを 100 として求めたものである。これによると、 NH_3 の混入により 0.47 eV のトラップの濃度が約 1/3 に減少したと考えられる。それに対して、P を熱拡散したサンプルではトラップ濃度の変化は約 2 割であり、これが有意差であるかどうか今後検討していきたい。

これらのサンプルの 365 nm 光励起によるフォトルミネッセンスは、ピーク波長および半値幅から未ドーブのサンプルでは G-Cu、B-Cu の発光が、 NH_3 ガス混入のサンプルでは SA 発光が観測された。このフォトルミネッセンス特性の結果は、0.47 eV のトラップが Cu に関係するとしても定性的には一致する。しかし、トラップの濃度が 1/3 に減少しただけで、Cu に関係する発光が消えることには多少疑問が残る。また、TTL 曲線で 300 K 付近にピークを示す 0.47 eV のトラップをもつサンプルでは、すべて G-Cu、B-Cu 発光を示すという岸本ら³⁾の報告と一致しない。これらの原因として次のようなことが考えられる。フォトルミネッセンス測定の場合、励起光としては超高圧水銀ランプの 365 nm 光のみを分光して用いている。それに対して TTL 測定では、同じ水銀ランプの紫外の広い範囲を用いているため、バンドギャップ (室温で 3.7 eV) 以上のエネルギーをもつ光でも励起することになる。そのため、365 nm 光の励起では主として膜内部の情報が得られるのに対して、バンドギャップ以上のエネルギーをもつ光では膜の表面付近で吸収されるので、その表面付近の情報を多く含むと考えられる。つまり、フォトルミネッセンス特性と TTL 測定により得られるトラップとを直接対応付けることに疑問が残ると思われる。

る。

今回行った濃度の比較は、トラップレベルが 0.47 eV を示す 3 個のサンプルについてのみであったが、今後は 0.38 eV のトラップを示すサンプルも加え、さらに検討していきたいと考えている。

6. ま と め

(100) n 型 GaAs 基板上に水素をキャリアガスとして気相成長した ZnS エピタキシャル膜のトラップ準位を過渡熱発光法により測定した。また成長中に NH_3 ガスを混入したサンプル、および成長後 P を熱拡散したサンプルのトラップ準位を測定し未ドーブのサンプルと比較した。

膜厚の薄いサンプル ($5.5\ \mu\text{m}$, $2\ \mu\text{m}$) では、レベルの深さが $0.38 \pm 0.01\ \text{eV}$ 、捕獲断面積が $(4.9 \pm 1.8) \times 10^{-14}\ \text{cm}^2$ のトラップが主である。これに対して、膜厚の厚いサンプル ($11\ \mu\text{m}$, $12\ \mu\text{m}$) では、深さが $0.47 \pm 0.01\ \text{eV}$ 、捕獲断面積が $(7.0 \pm 2.3) \times 10^{-16}\ \text{cm}^2$ のトラップが主である。また、膜厚が $7.1\ \mu\text{m}$ と $7.2\ \mu\text{m}$ のサンプルではこれら 2 つのトラップがともに観測された。深さが $0.38 \pm 0.01\ \text{eV}$ のトラップは、基板からの auto-doping による Ga の混入が大きいと考えられる膜厚の薄いサンプルで観測された。また、 $0.47 \pm 0.01\ \text{eV}$ のトラップは、以前の報告で、フォトルミネッセンス特性および SIMS 分析から Cu に関係すると考えたが、今回の結果でもこれまでのところ矛盾していない。このトラップは結晶成長中のキャリアガスに NH_3 ガスを混入したサンプルにおいて、濃度が未ドーブのサンプルに比べ 1/3 に減少した。しかし、P を熱拡散したサンプルでは N ほどの明らかな濃度の差は認

められなかった。以前、岸本ら³⁾はトラップレベルが結晶成長時の基板温度に対応すると報告した。今回の結果からトラップレベルは ZnS 層の膜厚とも対応することがわかった。

今後、成長条件とトラップ準位との対応をフォトルミネッセンスの違いなどからより明らかにし、トラップを制御して、良質の ZnS 膜を得られるようにしたいと考えている。

謝 辞

本報告作成にあたって、図面の作成に助力してくれた本研究室の阿部恭一君に感謝します。

参考文献

- 1) 杉本哲郎, 鈴木聰, 飯田誠之: 長岡技大研究報告第 5 号 15 (1983).
- 2) 岸本誠一, 飯田誠之: 長岡技大研究報告第 6 号 15 (1984).
- 3) 八木行広, 岸本誠一, 飯田誠之: 長岡技大研究報告第 7 号 13 (1985).
- 4) S. Iida, T. Sugimoto, S. Suzuki, S. Kishimoto and Y. Yagi: *J. Crystal Growth* **72**, 51 (1985).
- 5) S. Shionoya, T. Koda, K. Era and H. Fujiwara: *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 1157 (1964).
- 6) 張随安: 長岡技術科学大学修士論文 (1987).
- 7) E. Nakazawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, L755 (1984).
- 8) J. I. Pankove: *Optical Processes in Semiconductors*, p. 370, Dover pub. (1971).
- 9) 理科年表, p. 461, 東京天文台編 丸善 昭和 62 年
- 10) 御子柴宜夫: 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) M. Cardona: *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 1543 (1963).
- 13) 八木行広: 長岡技術科学大学修士論文 p. 14 (1986).