

分子線エピタキシーによる ZnSe : Al 薄膜の成長

肥後 悟・那須昌吾*・坂元 渉・沼田 正
(受理 昭和59年5月31日)

Al-DOPED ZnSe THIN FILMS GROWN BY MOLECULAR BEAM EPITAXY

Satoru HIGO, Shogo NASU, Wataru SAKAMOTO and Tadashi NUMATA

ZnSe thin films with Al doping, were grown on Ge(111) substrates by the molecular beam epitaxial method.

At room temperature, the photoluminescence spectra of ZnSe thin film contained two main peaks.

One is blue complex photoluminescences composed of a strong broad PL emission (~ 460 nm) in the range of near-band-gap and of two strong broad ones (~ 420 nm and ~ 440 nm) in a range shorter than its near-band-gap. The other one is a green PL emission (~ 532 nm).

It was proved that at lower Al-cell temperatures the intensity of blue PL emission (~ 440 nm) increased suddenly owing to an increase in Al atoms which substituted for Zn atom sites and acted as donors.

At higher Al-cell temperatures, excess incorporation of Al resulted in a decrease in blue PL emission and a remarkable increase in the green PL emission.

1. 諸 論

II-VI族半導体のひとつである ZnSe は室温で、2.67eV のエネルギー・バンドギャップをもつために、青色の発光素子材料のひとつとして注目されている。しかし ZnSe の組成元素である Zn, Se は、ともに平衡蒸気圧が高いために、従来の熱平衡状態での結晶成長法である融液法、溶液法、気相法では stoichiometry の制御が困難であり、良質の結晶が得にくい¹⁾。また ZnSe は、共有結合に加えて強いイオン性結合をもつために、自己補償効果が生じ、p 形、n 形両伝導性の実現が困難である²⁾などの問題がある。さらに結晶中に不純物や格子欠陥が存在するために、種々の不純物のエネルギー準位、複合欠陥を形成し、発光特性は青色領域の発光のみでなく、緑色から赤色領域まで含む発光となるなどの問題がある。

これらの諸問題の解決の一助として開発された結晶

成長法に分子線エピタキシー (MBE) 法³⁾がある。

MBE 法は熱平衡状態から著しく離れた超高真空中での結晶成長法であり、成長は飛来する分子線の運動量で支配されるために、分子線を制御することにより、組成比や stoichiometry の制御が可能となる⁴⁾。また比較的低温での成長であるため、格子欠陥の低減も可能で低抵抗の結晶の実現が期待できるなどの利点がある。

本論文では自作の簡易形 MBE 装置について簡単にふれたのち、この装置を用いて、n 形 Ge(111) 基板に Al 添加 ZnSe 薄膜を形成し、その結晶学的評価、薄膜の組成、ホトルミネセンス (PL) 特性および電気抵抗率について報告し、今後の問題点を明らかにする。

*元鹿児島大学大学院生

2. 実験方法

2. 1 簡易形分子線エピタキシー (MBE) 装置

ZnSe:Al 薄膜の作製に用いた装置は超高真空排気系(日電アネルバ製 VI-43N)に分子線ビーム発生器具を付加した簡易形の MBE 装置である。

この装置の概略を図1に示す。蒸着室はステンレ

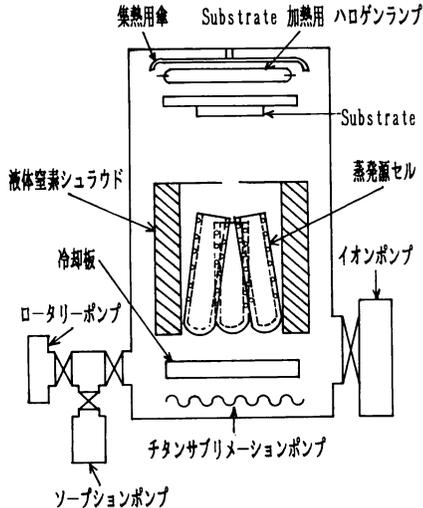


図1 本研究に用いた MBE 装置の概略図

ス鋼製のベルジャとフィールドスルカラーで構成される。蒸着室はフォライントラップを設けたロータリーポンプと液体窒素冷却のソーションポンプを用いて、大気圧から $\sim 10^{-5}$ Torr. まで荒引き後、チタンサブレーションポンプとイオンポンプで 10^{-9} Torr. 以下に排気される。

分子線ビーム用の蒸発源は自作のもので、タンタル線を石英管に巻いた抵抗加熱形のクヌードセンサー(セルの大きさは内径 10 mm, 長さ 100 mm, オリフィスの直径 2 mm ϕ , 壁厚 1 mm)と液体窒素シュラウドで構成される。

各蒸発源セルの蒸発温度は交流変圧器に直結した整流器の電流を手動で制御し、付加したアルメル・クロメル熱電対を用いて定めた。

エピタキシャル薄膜成長用基板は、基板回転ホルダーに取り付け、真空を破ることなく一度に4枚の薄膜試料が作製可能になるようにした。基板加熱は蒸着室内の周囲からの不純物の混入を防ぐために、抵抗加熱ではなくタングステン・ハロゲンランプによる加熱を用い、ステンレス鋼製の傘で集熱して任意の基板

温度が得られるようにした。

2. 2 ZnSe:Al 薄膜試料の作製

実験装置は前述のステンレス鋼製の簡易形 MBE 装置を用いており、ZnSe の組成元素である Zn, Se, 添加 Al を別々の蒸発源セルより蒸発させて n 形 Ge (111) 基板上に ZnSe:Al 薄膜の作製を行なった。

Ge (111) 基板の表面処理は、機械研磨後、1HF:1H₂O₂:4H₂O 溶液で、1 分間の化学研磨を行ない、基板ホルダーに取り付け、蒸着室内に入れ、更に蒸着直前に真空度 10^{-8} Torr. 台で、温度 500 $^{\circ}$ C にて 30 分間のサーマル・エッチングを行なった。

薄膜成長は、基板温度 $T_{sub}=380\sim 450$ $^{\circ}$ C, Zn セル温度 $T_{Zn}=400$ $^{\circ}$ C, Se セル温度 $T_{Se}=250\sim 300$ $^{\circ}$ C, Al セル温度 $T_{Al}=400\sim 600$ $^{\circ}$ C で行なった。

薄膜成長時の真空度は 2×10^{-8} Torr. で、成長速度は約 $1\mu\text{m}/\text{h}$ であった。

3. 実験結果および考察

3. 1 ZnSe:Al 薄膜の X 線回折による評価

図2に Ge (111) 基板上の薄膜の X 線回折の結果を示す。図に示すように Ge (111) 基板上の薄膜は

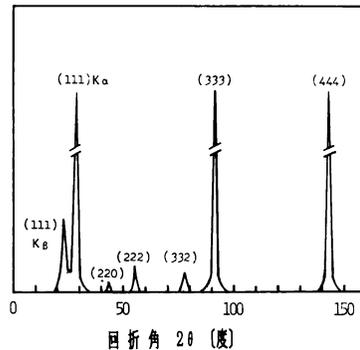


図2 ZnSe:Al (Ge (111) 基板) 薄膜の X 線回折像

結晶面方位 (220), (332) を含むが、強く $\{111\}$ 面方位に配向している。図には示さなかったが電子線回折パターンには、スポットとともに弱い Debye-Scherrer リングが観測された。これらより薄膜は完全な単結晶ではないが $\{111\}$ 面方位に強く配向した立方晶系の結晶が成長したと考えられる。

図 3 に薄膜の格子定数の膜厚依存性を示す。図よ

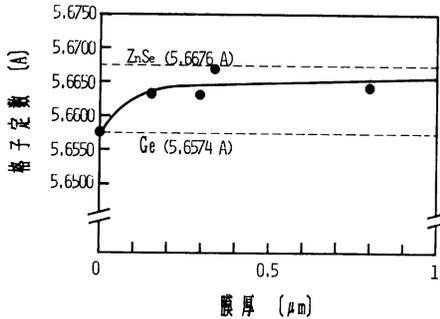


図 3 ZnSe : Al (Ge (111) 基板) 薄膜の格子定数の膜厚依存性

り薄膜の格子定数は Ge の格子定数 ($a=5.6574\text{Å}$) とバルク ZnSe の格子定数 ($a=5.6676\text{Å}$) との中間にあり、膜厚の増大にとともに、バルク ZnSe の格子定数に近づく。このことは膜厚が薄いときは、薄膜と基板 Ge の界面での格子不整や格子欠陥の影響を受け、膜厚が増大すると、それらが補償されるものと考えられる。Ge とバルク ZnSe との格子定数のミスフィットは 0.18 % と小さいことを考慮すれば、得られた薄膜は良質のエピタキシャル膜であると考えられる。

3. 2 ZnSe : Al 薄膜の組成

Ge (111) 基板上的薄膜の X 線マイクロアナライザー (島津製 ARL EMX-SM) での定量分析の結果を表 1 に示す。図 4 には薄膜成分の Se セル温度依存性を示す。

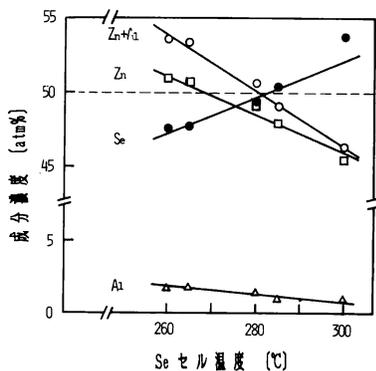


図 4 ZnSe : Al (Ge (111) 基板) 薄膜成分の Se セル温度依存性

($T_{\text{sub}}=400\text{°C}$, $T_{\text{zn}}=400\text{°C}$, $T_{\text{Al}}=435\text{°C}$)

表 1 ZnSe : Al 薄膜の定量分析 (Ge(111) 基板)

元素 (atm %)	Zn	Se	Al
試料 (Se 温度 $^{\circ}\text{C}$)			
S 15 (260)	50.98	47.46	1.56
S 16 (264)	50.92	47.48	1.60
S 19 (280)	49.21	49.39	1.40
S 23 (285)	48.05	50.33	1.00
S 22 (300)	45.39	53.69	0.92

($T_{\text{sub}}=400\text{°C}$, $T_{\text{zn}}=400\text{°C}$, $T_{\text{Al}}=435\text{°C}$)

図より Se セル温度の変化に対して薄膜成分の Se 濃度, Zn 濃度の変化はともに大きく, Al 濃度の変化は小さい。

Zn と Se の濃度比から, Zn と Se の原子数比は Se セル温度 277 $^{\circ}\text{C}$ で 1 : 1 となり, このときの Al 濃度は 1.4 atm % である。また Al 原子が Zn 原子位置に置換することを考慮すると, (Zn+Al) と Se の原子数比は Se セル温度 283 $^{\circ}\text{C}$ で 1 : 1 となり, このときの Al 濃度は 1.2 atm % である。

Se セル温度を制御することにより, 原子数比の制御が可能であることがわかった。

3. 3 ZnSe : Al 薄膜のホトルミネセンス

Ge (111) 基板上的 ZnSe : Al 薄膜の室温におけるホトルミネセンス (PL) 発光の波長特性を測定した。

励起光には Xe ランプの波長 350 nm を 390 nm のフィルターを透して用い, PL の波長分析には蛍光分光分析器 (日立製 H-850) を用いた。

図 5 に薄膜の PL 発光の波長スペクトルを示す。図より紫色～青色 (400~500 nm) 領域に波長 420 nm, 440 nm, 460 nm にそれぞれ強いピークをもつ重なった発光が, 532 nm にピークをもつ強い Cu-green の発光とともに観測された。

室温で 460 nm 近傍の発光は Al ドナーの一価電子の遷移によるものであり, 低温でのバルク ZnSe の, いわゆる edge emission と呼ばれるドナー・アクセプタ遷移による発光に相当するものである^{4,5)}。

440 nm 近傍の発光は, 低温での MBE ZnSe の励起子による発光に対応するものであるが, 室温でのみの観測であるので詳細は不明である。

420 nm 近傍の発光は, つぎのように推論される。

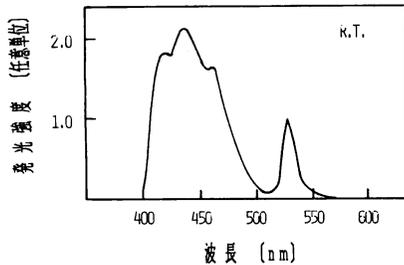


図5 ZnSe:Al (Ge (111) 基板) 薄膜のホトルミネセンス・スペクトル

すなわち ZnSe 薄膜作製中に不純物 S (Se と同族元素) が Se 位置に置換し, ZnSe 結晶中に ZnS として局在するだろう。ZnS の結合エネルギーは ZnSe のそれより約 1eV 高いので, この局在の励起にもとづく発光ではないかと考えられる。

図6に薄膜の440 nmと532 nmのPL発光強度のAlセル温度依存性を示す。図よりAlセル温度が

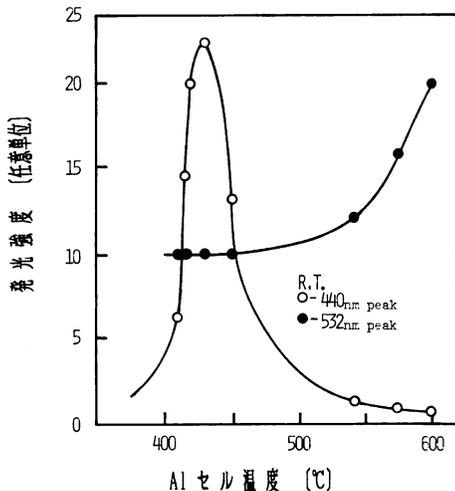


図6 ZnSe:Al (Ge (111) 基板) 薄膜のホトルミネセンス発光強度のAlセル温度依存性

低いときは, 440 nm の発光強度は Al セル温度の増大にともない急激に増大し, Al セル温度 $T_{Al}=435^{\circ}\text{C}$ (Al 濃度 1.4 atm %) で最大になる。これは Zn 原子位置に置換した Al ドナーの効果によるものである⁶⁾。

Al セル温度が高くなると発光強度は急激に減少する。これは過剰な Al 原子による格子欠陥の増大が原因と考えられる⁶⁾。

532 nm の Cu-green の発光強度は Al セル温度が低いときは, 温度変化に無関係に一定で, Al セル温度が高温になると急激に増大する。これも過剰な Al 原子による格子欠陥の増大が原因と考えられる。

この薄膜を青色発光素子として使用するには, 青色領域の発光とともに Cu-green による緑色発光を含むので, 緑色発光の原因となる不純物 Cu を低減する必要がある。そのためには, Zn, Se, Al の高純度化, Ge (111) 基板の表面の鏡面仕上げの向上により良質の単結晶薄膜の作製を行わなければならない。

3. 4 ZnSe 薄膜の抵抗率

薄膜の抵抗率は In のオーミック・コンタクトにより行なった。その結果, 抵抗率は $2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。薄膜が高抵抗を示したのは, 結晶学的評価の項で前述したように完全な単結晶でないことに起因していると考えられる。

4. 結 論

自作の簡易形分子線エピタキシー装置で Ge (111) 基板を用い, Al 添加の ZnSe 薄膜を作製し, その結晶性の評価, 組成の制御, ホトルミネセンス特性, 抵抗率などについて実験および考察を行なった。その結果と今後の問題点を挙げる。

(1) Ge (111) 基板上の薄膜は, 完全な単結晶ではないが Ge 基板の $\{111\}$ 面方位に強く配向したエピタキシャル膜が得られた。

(2) 薄膜の格子定数の膜厚依存性から薄膜とバルク ZnSe との格子定数のずれをバルク ZnSe と Ge 基板とのミスフィットの 4 分の 1 以下にするには, 膜厚は $0.8 \mu\text{m}$ 以上にする必要がある。このことは PL 発光強度に関係し, 八百らが指摘している GaAs 基板上の ZnSe 膜の PL 発光強度の膜厚依存性⁶⁾と一致する。

(3) Zn と Se の原子数比は Zn セル温度を一定にして, Se セル温度を制御することにより制御できる事がわかった。

Ge (111) 基板上の ZnSe 薄膜の場合, Zn セル温度 400°C 一定で, Se セル温度 277°C で原子数比 1 : 1 を実現できた。

(4) 室温においても青色発光が観測され, Al セル温度 435°C (Al 濃度 1.4 atm %) で PL 発光強度

は最大になった。

また同時に Cu-green の緑色発光も観測された。

(5) 薄膜の抵抗率は $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、まだかなり高い。

今後の問題として

(1) 薄膜のより完全な単結晶の作製，青色領域の強い発光の実現および抵抗率の低減のためには，基板の表面の鏡面仕上げの向上と Zn, Se, Al の含有する不純物の除去が必要である。

(2) 低温での PL 発光特性の測定による，Zn Se 薄膜のエネルギー・バンドギャップより短波長域での発光の詳細な分析。

などが残されてる。

おわりに本研究の遂行にあたり，測定機器の使用に際し，お世話になった教養部の楠元助教授，上笹貫技官，工学部の小原助手および大園技官に感謝の意を表します。

文献

- 1) M. Aven and H. H. Woodbury : Appl. Phys. Lett., **1**, (1962) 53
- 2) Y. S. Oark and B. K. Shin : Topics in Appl. Phys. (J. Pankov ed.), **17**, Springer, Berlin (1977).
- 3) W. Stütius : Appl. Phys. Lett., **33**, (1978) 656.
- 4) Y. Shirakawa and H. Kukimoto: J. Appl. Phys., **51** (1980) 2014
- 5) T. Niita, T. Minato and K. Yoneda : Jpn. J. Appl. Phys., **21**, (1982) L 387.
- 6) T. Yao, Y. Makita and S. Maekawa : Jpn. J. Appl. Phys., **20**, (1981) L741.