

MOVPE 成長させた N ドープ ZnSe 膜中の Deep Level

田野井 務*, 井戸 敏之**, 後藤 英雄**, 武村 昌昭***

Deep Levels in Nitrogen doped ZnSe layers grown by MOVPE

Tsutomu TANOI*, Toshiyuki IDO**, Hideo GOTO** and Masaaki TAKEMURA***

(Received May 24, 1995)

Deep Levels in Nitrogen doped ZnSe layers were characterized by Deep Level Transient Spectroscopy Method. The samples were single crystal layers which were grown on GaAs(100) substrates by metalorganic vapor phase epitaxy using dimethylzinc (DMZn) and dimethylselenium (DMSe) as source materials. We found six different hole traps in N doped ZnSe layers and these were related to selenium vacancy.

Keywords : ZnSe, DLTS, Nitrogen doping, MOVPE

1. はじめに

現在, 半導体発光素子分野では青色域光源の早期実現が望まれている。II-VI族化合物である ZnSe は, 室温において 2.7eV のバンドギャップエネルギーを有す直接遷移型半導体であるために, 光高度な青色発光ダイオードや青, 青緑色レーザーダイオードの材料として有望視されている。しかしながら, イオン結合性が強いという材料固有の性質から自己補償効果が生じ易く, 不純物の添加による伝導度の制御が困難で, 特に p 型伝導は得られて間もない。本研究では, 窒素ドープ ZnSe 薄膜を有機金属化学気相法 (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE 法) により作製し, フォトルミネッセンス (Photoluminescence: PL) 測定により浅い準位の評価を行い, 窒素による浅いアクセプタ準位の形成を確かめた。さらに, 発光効率や少数キャリアの寿命を低下させる深い準位を DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) 法により検出し, これら深い準位の起源

を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 ZnSe 結晶作製の条件

窒素ドープ p 型 ZnSe エピタキシャル膜は, 横型反応炉形状の常圧 MOVPE 法により GaAs 単結晶基板 (100) 面上にヘテロエピタキシャル成長させた。ZnSe 結晶の原料には, ジメチルセレン (DMSe) とジメチル亜鉛 (DMZn) の有機金属化合物を用い, またアクセプタドーパントとして NH_3 を分解して得られる窒素を使用した。原料のキャリアガスには高純度の水素を用い, マスフローコントローラによりガス流量の制御を行った。結晶成長に使用した GaAs 基板は, 評価する目的に応じ伝導型の異なる基板を使い分けた。光学的な評価には, CrO ドープ半絶縁性 GaAs 基板を用い, また電氣的な評価には, Zn ドープ p 型 GaAs 基板 ($1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) を使用した。このように基板を使い分けたのは, ZnSe へのオーム性電極の形成が現在のところ困難であるため ZnSe の電氣的特性評価には, ショットキー電極を用いるために対向電極として伝導性の基板を使用しなければならないからである。なお, 使用した p 型 GaAs 基板

*アイシン精機 (株) (AISIN SEIKI Co., Ltd.)

**電気工学科 (Department of Electrical Engineering)

***電気工学専攻大学院生 (Graduate Student, Electrical Engineering)

は、結晶成長を行う前にあらかじめ水素雰囲気中で裏面を In と合金化し、オーム性電極とした。

GaAs 基板の洗浄は、硫酸系のケミカルエッチング液により 60 °C 30sec の条件で行い、純水で洗浄した後、アルコールで置換し、N₂ガスで乾燥させ、直ちに反応炉内にセットした。ケミカルエッチング後に生じた GaAs 表面の酸化膜を除去するため、水素雰囲気中で 630 °C 15min 加熱した後、ZnSe の結晶成長を開始した。

評価に用いた試料は、NH₃流量、原料VI/II流量比および成長温度による依存性を調べる目的で、それぞれを変化させ作製した。成長温度は、500~650 °C、成長時間は 2~3 時間、膜厚は 2~8 μm である。電気的な評価に用いる試料は結晶成長後、直ちに ZnSe 表面に Au を 2mmφ で真空蒸着し、ショットキー障壁を形成させた。

2.2 DLTS 法による深い準位の測定

半導体中に生じた深い準位の測定には、簡便でしかも再現性よく検出する手法である DLTS 法を用いた。その原理は、半導体ショットキー電極に印加するバイアス電圧を変え、深い準位にキャリアを分布させ、その後のキャリア熱解離過程に伴う容量変化を測定することにより深い準位の活性化エネルギー、捕獲断面積、トラップの濃度を求めるのである。バイアス電圧の変化により空乏層内に入ったキャリアは深い準位に捕獲され、多数キャリアであれば容量は減少し負のピークが現れ、少数キャリアであれば正のピークが現れる。ただし、ショットキー電極では、多数キャリアの情報しか読みとることができない。これらの捕獲されたキャリアは熱的に放出されるため、容量は指数関数的に時定数 τ で元の値に戻って行く。 τ は、深い準位のキャリア熱放出率 e と逆数の関係にあり、電子に対して理論的に次式で与えられる。

$$e_n = N_c \Sigma_n V_{th} g \exp(-\Delta E/kT) \quad (1)$$

ここで、 N_c は、伝導体の有効状態密度、 α_n は電子の捕獲断面積、 V_{th} は電子の熱放出速度、 g は縮退度、 ΔE はトラップ準位の深さ、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

パルス電圧印加後、時刻 t_1 、 t_2 における容量の差 $C(t_1) - C(t_2)$ を試料温度を変化させながら測定することで DLTS スペクトルが得られる。各ピークは、それぞれ異なった準位に対応し、ピーク温度におけるその準位の熱放出率 e は、時刻 t_1 、 t_2 と次の関係にある。

$$\tau (=e^{-1}) = \frac{t_1 - t_2}{\ln(t_1/t_2)} \quad (2)$$

準位の深さ及び捕獲断面積は、 t_1 、 t_2 を変えてピーク温

度を求め、一つのピークに対して τ とピーク温度 T の組をいくつか求め、アレニウスプロットを描くことにより求めることができる。

さらに、深い準位の濃度 N_T は、次式によって求められる。

$$N_T = 2 \left(\frac{\Delta C(0)}{C_0} \right) N_{10} \quad (3)$$

ここで、 C_0 は逆バイアス V_R での接合容量、 N_{10} はキャリア濃度である。 $\Delta C(0)$ は、 $t=0$ における容量変化分で次式により求まる。

$$\Delta C(0) = \frac{|C(t_1) - C(t_2)|_{\text{peak value}}}{\exp(-t_1/\tau) - \exp(-t_2/\tau)} \quad (4)$$

3. 実験結果および考察

3.1 フォトルミネッセンスによる浅い準位の評価

MOVPE 法による ZnSe 結晶成長中に NH₃ を添加することで、窒素による浅いアクセプタ準位が形成されることをフォトルミネッセンス測定から確認した。励起光源には、9mW の He-Cd レーザ 325nm (OMNI-CHROME 製) を用い、また分光器には日本分光製の CT-25N を使用した。

図 1 は、比較対象のために不純物を添加しないで結晶成長を行った典型的なノンドープ ZnSe の 14K におけるフォトルミネッセンススペクトルである。使用した試料は、DMSe:DMZn=40:20 μmol/min, 550 °C, 2 時間の成長条件で作製した。バンド端 (442nm) 近傍の励起子発光領域には、442.5nm (2.802eV) に自由励起子の再結合による発光 (Ex) 線が、また 443.2nm (2.797eV) には、中性ドナーに束縛された励起子の再結合による発光 (I_2) 線が見られた。これら励起子発光線の強度や半値幅の解析結果から、結晶の品質および純度を評価できる。

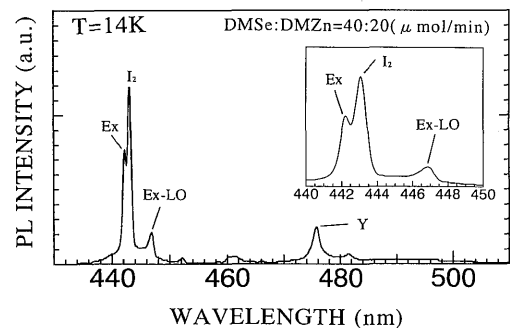


図 1 MOVPE 成長ノンドープ ZnSe 膜の 14K における PL スペクトル

例えば自由励起子発光線の強い場合には、結晶中に自由励起子をトラップするセンターが少ないことを示している。

励起子発光線群よりも長波長域の 476nm (2.6eV) 付近には、Y 発光線が確認された。Y 発光線は、カソードルミネッセンスの結果からループ状転位の近傍で発光強度が強くなるという報告がされており¹⁾、自由励起子がループ状転位により散乱された発光と考えられている。この発光はエピタキシャル膜の純度に極めて敏感で、二次イオン質量分析法 (SIMS) の分析限界以下の微量なドナーあるいはアクセプタ不純物の混入により消失するという報告²⁾もされ、これらのことから本研究装置において純度の高いノンドープ ZnSe 膜の作製が可能で、また I₂ 発光線のピーク位置から 26meV のセレン空孔による浅いドナー準位の形成が明らかになった。

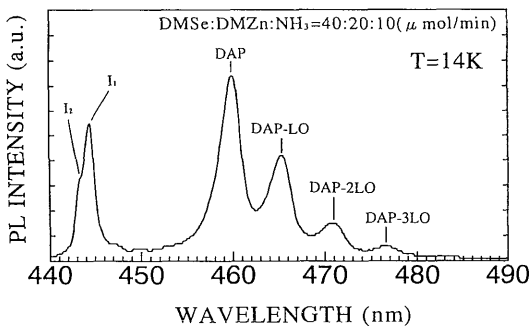


図2 MOVPE成長窒素ドープ ZnSe 膜の 14K における PL スペクトル

図2は、上記の試料と同条件で、NH₃=10μmol/min の割合で不純物を添加しながら成長させた試料の 14K におけるフォトルミネッセンス結果である。結晶成長中に NH₃ を添加することで、ノンドープ ZnSe 膜のフォトルミネッセンススペクトルとかなり異なる結果が得られた。バンド端近傍の励起子領域では I₂ 発光線に加え、それまで見られなかった波長 444.2nm (2.791eV) の発光が支配的になった。この発光線は、MBE 法や低圧 MOVPE 法による窒素ドープ ZnSe 膜で報告されている中性アクセプタに束縛された励起子発光 (I₁) 線 (444.1nm) にほぼ一致したため、I₁ 線であると判断した。また、励起子発光領域よりも長波長域には、いくつかのフォノンレプリカを伴ったドナー・アクセプタ対 (DAP) 発光が見られるようになった。この発光は、膜中の中性ドナーのもつ電子が、浅い中性アクセプタへ遷移するときに放出されたエネルギーによる発光で図2のように零フォノン線をピークに多数のフォノンレプリカ (DAP-LO, DAP-2LO, ...) を伴った発光線群と

して現れる。これらの結果から、MOVPE 法による ZnSe の成長において NH₃ を添加することによりアクセプタ準位の形成が可能であることが明らかになった。そこで次に I₁ 発光線の起源となる不純物のイオン化エネルギーを求めることにした。不純物による束縛励起子発光のピークエネルギーと、その不純物のイオン化エネルギーとの間には、Haynes による半経験的な関係式³⁾が存在する。ここで、不純物のイオン化エネルギーを Ea, 自由励起子の発光エネルギーを Ex, I₁ 線のエネルギーを E_{i1} とすると

$$E_a = (E_x - E_{i1}) \times 10 \quad (5)$$

の関係が成り立つ。発光スペクトルのピーク位置から求めた Ex および E_{i1} の値 2.802eV, 2.791eV をそれぞれ代入すると Ea は 110meV が得られた。また、この値は有効質量近似によるアクセプタの活性化エネルギーの値 120meV にほぼ一致し、他の研究機関から報告された窒素によるアクセプタ準位 100~200meV にも一致することから I₁ 発光線の起源は、NH₃ が分解して膜に取り込まれた窒素であり、窒素は浅いアクセプタ準位を形成することが明らかになった。

3.2 DLTS 法による深い準位の評価

次に、窒素ドープ ZnSe 中に生じた深い準位を DLTS 法により測定し評価を行った。本研究では深い準位の起源を探る目的で、アクセプタ源の NH₃ 流量依存性、ZnSe 原料の VI/II 流量比依存性さらに成長温度依存性の 3 つの面からそれぞれ評価を行った。

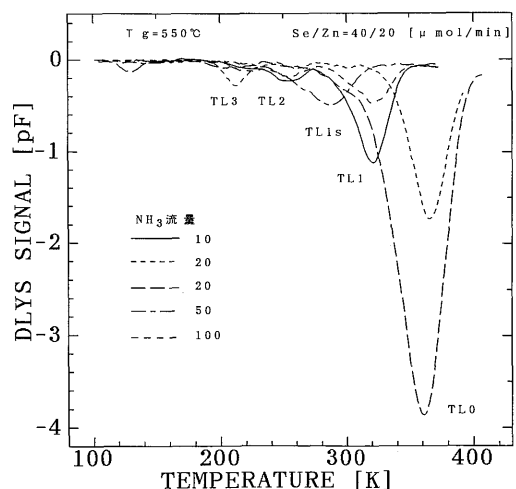


図3 窒素ドープ ZnSe DLTS スペクトルの NH₃ 流量依存性

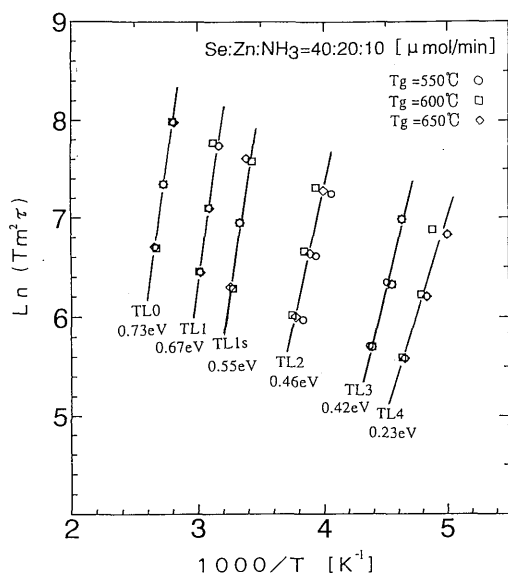


図4 窒素ドーパ ZnSe のアレニウスプロット

表1 窒素ドーパ p 型 ZnSe 中のトラップ準位のイオン化エネルギーと捕獲断面積

トラップレベル	熱活性化エネルギー E_{TL} (eV)	捕獲断面積 Σ_{TL} (cm ²)
TL0	0.73 ± 0.02	$1.3 \times 10^{-17} \sim 3.6 \times 10^{-18}$
TL1	0.67 ± 0.02	$4.4 \times 10^{-18} \sim 2.5 \times 10^{-18}$
TL1s	0.55 ± 0.04	$1.2 \times 10^{-19} \sim 5.2 \times 10^{-19}$
TL2	0.47 ± 0.03	$3.2 \times 10^{-18} \sim 9.0 \times 10^{-19}$
TL3	0.42 ± 0.04	$8.7 \times 10^{-19} \sim 2.4 \times 10^{-19}$
TL4	0.24 ± 0.04	$6.6 \times 10^{-22} \sim 6.2 \times 10^{-24}$

表2 VI/II流量比一定における支配的なトラップ準位の NH₃流量依存性

NH ₃ 流量 [μmol/min]	熱活性化エネルギー E_r [eV]	キャリア密度 Na-Nd [cm ⁻³]	トラップ濃度 N_T [cm ⁻³]	捕獲断面積 Σ_r [cm ²]
10	0.67	5.1×10^{15}	1.0×10^{18}	7.3×10^{-18}
20	0.75	1.1×10^{15}	3.2×10^{14}	5.0×10^{-18}
20	0.72	9.1×10^{14}	3.2×10^{14}	3.0×10^{-18}
50	0.56	1.8×10^{15}	2.2×10^{14}	2.8×10^{-18}
100	0.65	1.7×10^{15}	2.0×10^{14}	3.4×10^{-18}

図3は, DMSe : DMZn=40 : 20 μmol/min, 成長温度 550 °C 一定の条件で NH₃の流量を 10, 20, 50, 100 μmol/min と変化させ作製した窒素ドーパ ZnSe の DLTS スペクトルである。一つ一つのスペクトルのピークが, それぞれ深い準位に対応するためアレニウスプロットからトラップ準位のイオン化エネルギーおよび捕

獲断面積を求めた。その結果, 図4に示すように全ての試料において6つの共通した深い準位が存在することが明らかになった。本研究では, これらのトラップ準位をイオン化エネルギーの大きいものから TL0, TL1, TL1s, TL2, TL3, TL4 と名付けた。それぞれのトラップ準位のイオン化エネルギーと捕獲断面積を表1に示す。これらのトラップ準位は, 負の DLTS スペクトルピークとなることから, 多数キャリアのホールトラップによる準位であると判断した。

図3の DLTS 測定の結果から, (3)式を用いてトラップ準位の濃度を求めることができる。表2は, 原料流量比一定条件で NH₃流量を変化させた時のキャリア密度と支配的なトラップ準位の密度を示したものである。この結果, アクセプタ源である NH₃流量が増加するに従い, トラップ濃度が減少する傾向が見られた。一方, キャリア密度は, NH₃流量に依存しない結果を得た。これは, 電気伝導に寄与する窒素アクセプタの密度が

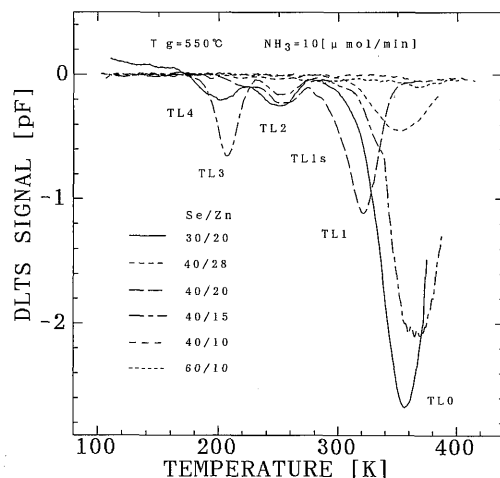


図5 窒素ドーパ ZnSe DLTS スペクトルの VI/II 流量比依存性

表3 NH₃流量一定における支配的なトラップ準位の VI/II 流量比依存性

VI/II 比	熱活性化エネルギー E_r [eV]	キャリア密度 Na-Nd [cm ⁻³]	トラップ濃度 N_T [cm ⁻³]	捕獲断面積 Σ_r [cm ²]
30/20	0.67	3.0×10^{15}	1.1×10^{18}	7.7×10^{-18}
40/28	0.68	1.5×10^{15}	2.0×10^{14}	1.3×10^{-18}
40/20	0.67	5.1×10^{15}	1.0×10^{18}	7.3×10^{-18}
40/15	0.88	3.5×10^{16}	6.6×10^{15}	2.6×10^{-16}
40/10	0.59	1.1×10^{16}	2.1×10^{14}	2.0×10^{-19}
60/10	0.68	2.4×10^{15}	7.4×10^{13}	6.2×10^{-18}

NH₃流量に依存しないことを意味している。

図5は、NH₃=10 μ mol/min、成長温度550 $^{\circ}$ Cで成長させたDLTSスペクトルの原料VI/II流量比依存性を示したものである。VI/II流量比が増大するにつれ、すべてのトラップ準位からのDLTS信号が減少する傾向が見られた。特に支配的な準位であるTL0およびTL1の変化は大きい。表3は、VI/II流量比を変化させた時のキャリア密度と最も支配的なトラップ密度を示したものである。全体としてVI/II流量比の増大に伴い、キャリア密度は増加し、反対にトラップ密度は減少する傾向が得られた。VI/II流量比の増減は、結晶成長時の反応炉内におけるVI族およびII族原料の分圧に関わる。VI/II流量比が増大するとVI族源のSe分圧がII族源のZn分圧よりも高くなるため、Se空孔の発生は抑制され、反対にZn空孔が増加する。Se空孔はドナー、Zn空孔はアクセプタとして振る舞うことが知られているためにホールを基準としたキャリア密度Na-Ndは増加する

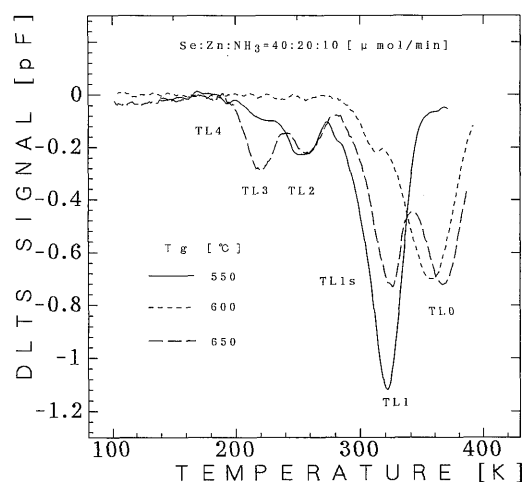


図6 窒素ドーパZnSeDLTSスペクトルの成長温度依存性

表4 原料流量一定における支配的なトラップ準位の成長温度依存性

成長温度 [$^{\circ}$ C]	熱活性化エネルギー E_t [eV]	キャリア密度 Na-Nd [cm^{-3}]	トラップ濃度 N_t [cm^{-3}]	捕獲断面積 $\Sigma\sigma$ [cm^2]
550	0.65	1.7×10^{15}	2.0×10^{14}	3.4×10^{-18}
600	0.72	1.5×10^{15}	3.7×10^{14}	3.5×10^{-18}
650	0.73	3.4×10^{16}	3.2×10^{15}	2.1×10^{-18}
	0.66		3.6×10^{15}	5.2×10^{-18}

と考えられる。反対にVI/II流量比が減少するとNa-Ndは減少する。この考察は、本実験で得られたVI/II流量比によるキャリア密度の変化に一致した。さらに窒素ドーパZnSe中に生じる深い準位は、VI/II流量比の増加に伴いDLTS信号が減少する傾向から、上記の考察により深いホールトラップ準位は、Se空孔に関連した複合欠陥が起源であるという結論に至った。

最後にDLTSスペクトルの成長温度依存性を図6に示す。DMSe:DMZn = 40:20 μ mol/min, NH₃=10 μ mol/min一定条件で成長温度を500 $^{\circ}$ C, 600 $^{\circ}$ C, 650 $^{\circ}$ Cと変化させ作製した。650 $^{\circ}$ C成長時には、支配的な深い準位であるTL0 (0.73eV)とTL1 (0.67eV)の双方が現れるスペクトルを得た。図6の結果より、成長温度の増加に伴いTL1からさらに深い準位のTL0へと移行するようにも見えるが、データ数が少なく明らかでない。表4は、キャリア密度と支配的なトラップ密度の成長温度依存性を示したものである。成長温度の増加により支配的なトラップ準位の密度が増加する傾向を得たが、キャリア密度には明らかな依存性は得られなかった。成長温度の上昇によるトラップ密度の増加は、同じ温度においてSe蒸気圧はZn蒸気圧に比べて高いために、Se空孔が生じやすいことが原因であると考えられる。よってここにおいてもトラップ準位の起源は、Se空孔に関連した欠陥であるという結論を得た。

4. まとめ

本研究では、MOVPE成長させた窒素ドーパZnSe中の深い準位をDLTS法により評価を行った。アクセプタ源にNH₃を用いることで窒素による110meVの浅いアクセプタ準位が形成されることをフォトルミネッセンス測定により確かめた。また、窒素ドーパZnSe中に6つの深いホールトラップ準位が存在することをDLTS法により検出した。また、これらのトラップ準位は、Se空孔に関連した複合欠陥が起源であるという結論に至った。

本研究は、日本通信電材株式会社より援助を受けて行われました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) S. Myhajleko, J. L. Bagtstone, H. J. Hutchison, and J. W. Steeds : J. Phys. C 17 (1984) 6477.
- 2) N. Shibata, A. Ohki, S. Zembutsu, and A. Katsui : Jpn. Appl. Phys. 27 (1988) L441.
- 3) J. R. Haynes : Phys. Rev. Lett. 4 (1960) 361.