

Mn ドープ ZnSe の MOVPE 成長

四井 義久*, 島田 誠*, 後藤 英雄**, 井戸 敏之**

MOVPE Growth of Mn-doped ZnSe

Yoshihisa SHII *, Makoto SHIMADA *, Hideo GOTO ** and Toshiyuki IDO **

(Received June 14, 2001)

Mn-doped ZnSe films were epitaxially grown on GaAs (100) single crystals by MOVPE method. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$, and $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ were used for source materials of Zn, Se, and Mn, respectively. The substrate temperature was 550 °C. From SIMS the amount of Mn was constant in the ZnSe layer and was changed over 3 orders of magnitude by changing the Mn flow rate. Room temperature PL spectrum showed typical orange emission with the peak at 580 nm. However, it was found that the peaks of PL spectrum at 30K were 550 nm for low levels of Mn-doping and 630 nm for high levels of Mn-doping.

Keywords : Mn-doping, ZnSe, MOVPE, PL, SIMS

1. 緒 言

ZnSe に Mn を添加すると、オレンジ色に発光することはよく知られている。一方、Mn 原子は磁気スピンを持っており、磁気抵抗効果や磁気光学効果などの新しい機能デバイスへの応用も期待されている¹⁾。Mn などの磁性原子を添加した希薄磁性半導体は、III-V 族化合物半導体^{2,3)}やII-VI 族化合物半導体^{4,5)}において、多くの研究が行われている。II-VI 族化合物半導体では 2 価の Mn を添加した場合、Mn 原子はII族原子の位置に置換されるので、Mn 原子はドナーにもアクセプタにもならない。したがって、ドナーまたはアクセプタ不純物を添加することにより、Mn 添加量とは独立に、母材半導体の伝導型やキャリア密度を制御することが可能となる。Mn ドープ ZnSe は、通常 Molecular Beam Epitaxy(MBE)法により作製されている^{4~6)}。しかしながら、工業化などの観点からは、一般に Metal-

Organic Vapor Phase Epitaxy(MOVPE)法が優れているが、著者らの知る限り、現在まで MOVPE 法により Mn 添加 ZnSe を作製した報告が見当たらない。

そこで本研究では、MOVPE 法により Mn ドープ ZnSe の作製を試み、成長条件ならびに成長層の評価を行った。

2. 実験方法

Mn ドープ ZnSe 膜は、大気圧で MOVPE 法を用いて作製した。横型の反応管を用い、基板は赤外線ランプにより基板上部より加熱した。基板は GaAs(100)エピタキシャルウエハーを用い、 $3\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ により少しエッチングし、純水で洗浄した後、直ちに反応管に入れた。有機金属原料は、(株)トリケミカル研究所製のいずれも純度 99.9999%以上の原料を用い、Zn には $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ を、Se には $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ を、Mn には $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ を用いた。キャリアガスとしては純水素を用いた。有機金属原料の供給量は、Zn では 15 ~ 30 $\mu\text{mol/min}$ 、Se では 15 $\mu\text{mol/min}$ 、Mn では 0.1 ~ 0.9 $\mu\text{mol/min}$ と変化させた。GaAs 基板は 630 °C

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

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

で15分間加熱した後直ちに成長温度まで降温し、その後2時間30分成長を行った。成長温度は480℃～550℃と変化させた。成長膜は金属顕微鏡ならびに蛍光顕微鏡で観察した。またMnが添加されているか調べるために、Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)によるMn原子の成長層内の分布についても測定した。フォトルミネッセンス(PL)測定は13K～300Kの温度範囲で行い、励起光としてHe-Cdレーザを用いた。スポットの大きさは1.5mmφで、励起強度は0.5 W/cm²であった。

3. 実験結果と検討

ZnSe 成長層はX線回折測定よりGaAs(100)単結晶基板上にエピタキシャル成長していることが確かめられた。成長層の厚さは1～4μmであり、膜厚は成長温度ばかりでなく、VI/II比(VI族原料の供給量とII族原料の供給量の比)やMn原料の流量にも依存している。図1に室温におけるZnSe成長膜の劈開断面の蛍光顕微鏡写真を示す。作製条件は成長温度550℃、VI/II比が1でMn流量が0.48μmol/minである。成長層の面内の厚みはほぼ一様で、きれいなオレンジ色に一樣に発光している。成長膜厚は3.6μmである。一方Mn流量が0.1μmol/minの時には、膜厚は1.8μmであり、Mn流量が増加すると、膜厚は2倍になっている。しかしながら、さらにMn添加量が増加すると成長膜厚は減少する。成長層表面の金属顕微鏡写真を図2(a)および(b)に示す。図2(a)は、Mn流量が0.1μmol/minの時の試料の表面であり、非常に平坦になっている。図2(b)は図1の試料の表面であるが、少し凹凸が見られ、Mn添加量が増大すると成長層表面が荒れてくることがわかった。図3は、VI/II比が2の時の成長層表面の金属顕微鏡写真である。(a)はMn流量が0.1μmol/minの時であり、表面はほぼ平坦となっている。(b)はMn流量が0.33μmol/minの時であるが、図2(b)よりも表面に凹凸が見られる。

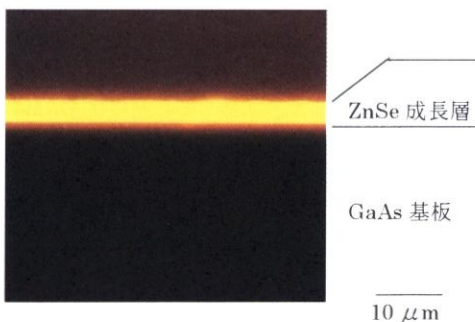


図1 室温におけるZnSe成長膜の劈開断面の蛍光顕微鏡写真。作製条件は、成長温度550℃、VI/II比=1。Mn流量は0.48μmol/min。

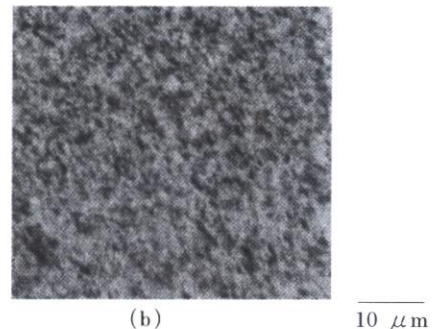
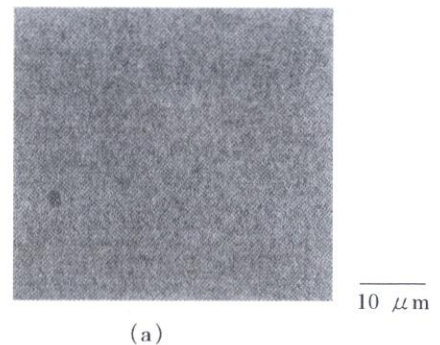


図2 成長層表面の顕微鏡写真。作製条件は、成長温度550℃、VI/II比=1。Mn流量は、(a)0.1μmol/min (b)0.48μmol/min。

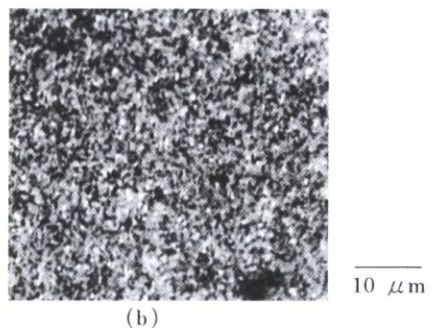
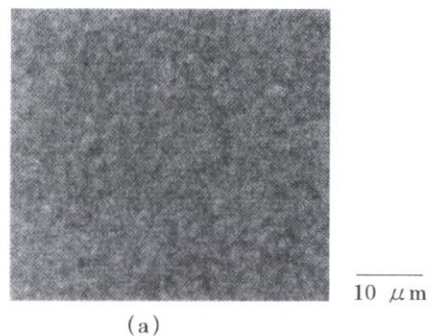


図3 成長層表面の顕微鏡写真。作製条件は成長温度550℃、VI/II比=2。Mn流量は(a)0.1μmol/min (b)0.33μmol/min。

したがって VI/II 比が 2 の場合と 1 の場合を比べると、1 の条件で成長させた方が表面モルフォロジーは優れている。

次に成長温度依存性では実験した成長温度範囲では、550 °C の時成長膜厚はもっとも厚くなった。図 4 に、VI/II 比が 2 で Mn 流量が $0.9 \mu\text{mol/min}$ の条件で成長させた成長膜の SIMS 測定の結果を示す。表面より $0.75 \mu\text{m}$ 付近で As の信号が急激に増大し、一方 Zn および Se の信号が急激に減少するので、この点が ZnSe と GaAs 基板の界面と考えられる。Mn ドープ ZnSe の標準試料が得られなかったので、Mn の強度は任意目盛であるが、表面より深さ方向への Mn、Se、Zn の各元素の強度比はほぼ一定であり、成長層内にはほぼ一様に Mn がドープされていることが明らかとなった。また Mn 流量のみ $0.1 \mu\text{mol/min}$ とし、他の成長条件は全く同じで作製した場合の成長層の SIMS 測定では、Mn の Zn に対する強度比は、Mn 流量が $0.9 \mu\text{mol/min}$ の条件で作製した場合と比べて 3 桁以上小さく、Mn 原料の流量を変えることにより Mn 添加量を 3 桁以上変化させることが可能であることがわかった。

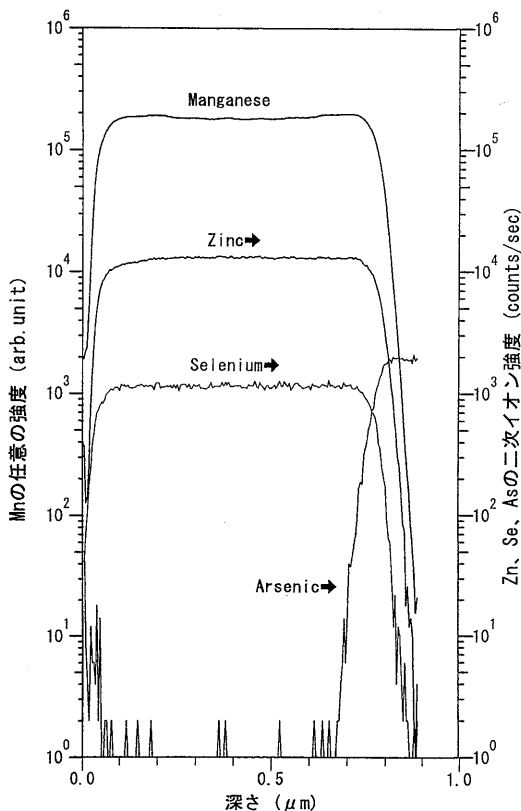


図 4 SIMS による成長層中の Mn の深さ方向分析。作製条件は、成長温度 550 °C、VI/II 比 = 2、Mn 流量 $0.9 \mu\text{mol/min}$ 。

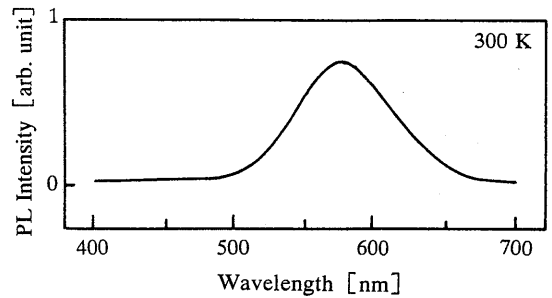


図 5 室温における PL スペクトル。作製条件は、成長温度 550 °C、VI/II 比 = 2、Mn 流量 $0.3 \mu\text{mol/min}$ 。

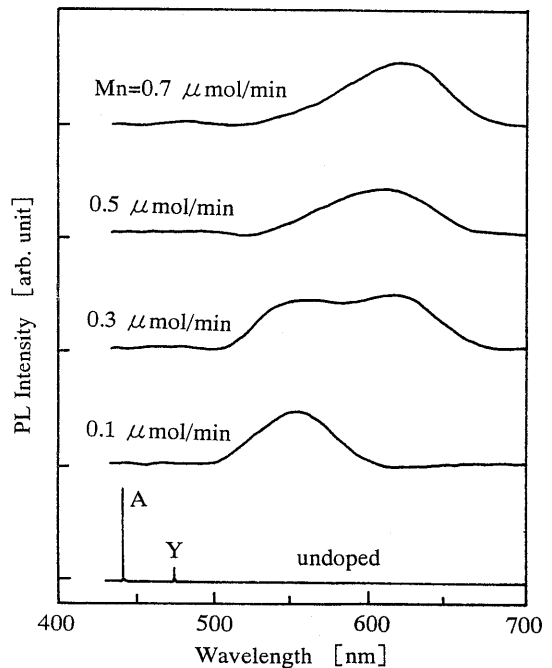


図 6 種々の Mn ドープ量の ZnSe 成長膜に対する 30 K における PL スペクトルおよびアンドープ ZnSe 成長膜の 14 K における PL スペクトル。作製条件は、Mn ドープおよびアンドープの ZnSe とともに成長温度 550 °C、VI/II 比 = 2。

図 5 には、室温における PL 測定の結果を示す。実験した Mn 添加量の範囲では、成長層の室温における PL スペクトルはすべて同じで、580nm にピークを持つ発光を示した⁷⁾。しかしながら、低温で測定した PL は、図 6 に示すようにドープ量により発光スペクトルが異なり、Mn ドープ量が少ないときには、550nm にピークを持つ発光を示すのに対し、Mn ドープ量が多

くなると、630nm にピークを持つ発光が顕著になる。中間の Mn ドープ量では、550nm と 630nm の 2ヶ所にピークを持つ発光が見られた。一方図 6 に示すアンドープの成長層では、Mn を添加しない点を除いて、他の成長条件は図 6 に示す Mn ドープ ZnSe と全く同一であるが、バンド端近傍の励起子発光 A といわれる Y 発光⁹⁾のみであり、SA や Cu による深い準位の発光は見られない。したがって、Mn ドープした試料の発光は、Mn 原子に関与した発光と考えられる。また Mn の関与した発光は、低温では Mn 添加量により、発光メカニズムの異なる 2 つの発光があることが見いだされた。

4. 結 言

MOVPE 法を用いて GaAs 基板上に、Mn をドープした ZnSe エピタキシャル膜を成長させた。原料として、Zn には $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ を 15 ~ 30 $\mu\text{mol/min}$ で、Se には $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ を 15 $\mu\text{mol/min}$ で、Mn には $(\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Mn}(\text{CO})_2$ を 0.1 ~ 0.9 $\mu\text{mol/min}$ で供給した。成長層の評価は、金属顕微鏡、蛍光顕微鏡、SIMS、PL を用いて行った。SIMS 測定から、Mn が成長層中に均一にドープされていること、さらに Mn 供給量を変化させることにより、Mn 添加量を 3 桁以上変化させることができることが明らかになった。また PL 測定から室温では、580nm にピークを持つよく知られた発光が見られるが、30 K では Mn 添加量が少ない場合には 550nm にピークを持つ発光が現れ、Mn 添加量が多くなると 630nm にピークを持つ発光が現れることが見

いだされた。

本研究は文部科学省「ハイテクリサーチセンタープロジェクト」の援助によって行われた。

参 考 文 献

- 1) 大野英男、松倉文礼、大野裕三：応用物理 70(2001) 265.
- 2) H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnár, A. Segmüller, L.L. Chang, L. Esaki, Phys. Rev. Lett. 56(1989)777.
- 3) T. Hayashi, M. Tanaka, T. Nishinaga, H. Shimada, H. Tsuchiya, Y. Otsuka, J. Crystal Growth 175/176(1997)1063.
- 4) R.L. Gunshor, N. Otsuka, M. Yamanishi, L.A. Kolodziejski, T.C. Bonsett, R.B. Bylsma, S. Datta, W.M. Becker, J.K. Furdyna, J. Crystal Growth 72 (1985)294.
- 5) B. Kuhn, W. Ossau, A. Waag, R.N. Bicknell-Tassius, G. Landwehr, J. Crystal Growth 117 (1992)871.
- 6) C.S. Kim, M. Kim, S. Lee, J. Kossut, J.K. Furdyna, M. Dobrowolska, J. Crystal Growth 214/215(2000)395.
- 7) A.I. Lipchak, S.G. Mikhailov, V.I. Solomonov, I.V. Kiselev, V.I. Sokolov, Optics and Spectroscopy 83 (1997)927.
- 8) S. Myhajlenko, J.L. Batstone, H.J. Hutchinson, J.W. Steeds, J. Phys. C 17(1984)6477.