

MOVPE 法による高濃度 Sb 添加 ZnSe の作製とその評価

井戸 敏之*, 後藤 英雄*

MOVPE Growth and Characterization of ZnSe with Highly-doped Sb

Toshiyuki IDO* and Hideo GOTO*

(Received June 15, 2004)

Sb-doped ZnSe epitaxial layers were grown on (100) GaAs substrates by MOVPE using DMZn, DMSe, and TESb in atmospheric pressure. In order to investigate the behaviour of Sb, photoluminescence, four-crystal X-ray diffractometer, secondary ion mass spectrometry, and X-ray photoelectron spectroscopy were used. With the increase of TESb, deep emission peaked at 550nm becomes predominant. The origin seems to be a Zn vacancy and a deep level related to Sb. XPS shows that the bond of Sb-Se increases with increasing TESb. It is made clear that an Sb atom not only occupies on the anti-site but also makes compounds such as Sb_2Se_3 and/or the deep acceptor when the Sb-doping becomes high. That is why the effective acceptor concentration remains less than $10^{17}/\text{cm}^3$.

Keywords: ZnSe, Sb, MOVPE, deep level, p-type, doping, XPS

1. 緒言

ZnSe は、青色発光ダイオードや青色半導体レーザの有望な材料の一つとして、長い間研究が続けられてきた^{1,3)}。しかしながら実用化するためには、2つの大きな問題がある。一つはp型で低抵抗にすることであり、もう一つはp型 ZnSe への良好なオーム電極の簡便な作製法である。近年 Molecular Beam Epitaxy (MBE) 法や Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE) 法が開発されて、残留不純物が $10^{14}\sim 10^{15}/\text{cm}^3$ と大幅に減少し⁴⁾、N⁵⁾、Li⁶⁾などをドーピングすることにより、p型 ZnSe の作製が可能となった。しかしながら、現在のところ MBE 法で N を添加した場合⁷⁾ 最も高い正孔濃度が得られるが、 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ までである。著者らは大量生産に適し、製造コストが安い MOVPE 法を用いた。MOVPE 法では、アクセプタとして N を添加すると、N-H 結合が生じ、アクセプタが不活性化される問題があった⁸⁾。著者らは不活性化されにくいアクセプタとしてトリエチルアンチモン (TESb) を原料として用いることを試み、既に論文として報告している⁹⁾。また Sb はアクセプタ不純物として有効であり、アクセプタ準位は約 70meV であり¹⁰⁾、110meV¹¹⁾の N に比べても浅く有望と考えられる。

これまで報告されている Sb 添加の実験では^{12,13)}、最も高い正孔濃度は $7 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ であり¹³⁾、まだ十分高い値が得られていない。本研究では MOVPE 法を用いて GaAs 単結晶基板上に Sb を高濃度に添加した ZnSe のエピタキシャル成長を試み、フォトルミネセンス(PL)、4 結晶 X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)、二次イオン質量分析(SIMS)、X 線光電子分光(XPS)などを用いて成長層の評価を行った。そしてなぜ Sb の高濃度添加にも係わらず、正孔濃度が小さい値にとどまるかを明らかにする。

2. 実験方法

Sb ドープ ZnSe のエピタキシャル成長は、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。基板として GaAs(100)エピタキシャルウエハを用い、 $3\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ 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、Sb には $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ を用いた。キャリアガ

*電気システム工学科 (Department of Electrical Engineering)

スとして純水素を用いた。有機金属原料の供給量は、Zn では $15\sim 30\mu\text{mol/min}$ 、Se では $15\sim 49\mu\text{mol/min}$ 、Sb では $0.01\sim 1.0\mu\text{mol/min}$ と変化させた。GaAs 基板は 630°C 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 $480\sim 550^\circ\text{C}$ と変化させた。成長膜は金属顕微鏡および SEM によって観察した。XRD は 2θ 測定を行った。また Sb の添加量を調べるために、SIMS による Sb 原子の成長層内の分布についても測定した。PL 測定は $13\sim 300\text{K}$ の温度範囲で行い、励起光源として He-Cd レーザの 325nm の光を用いた。レーザ光の照射面の直径は $1.5\text{mm}\phi$ で、励起強度は 0.5W/cm^2 であった。XPS 測定では Mg の特性 X 線の $K\alpha$ 線を用いた。

3. 実験結果および考察

ZnSe 成長層は、X 線回折の実験結果より GaAs 基板上にエピタキシャル成長しており、成長層の膜厚は $4\sim 6\mu\text{m}$ であった。図 1 に SEM 観察による成長層表面モルフォロジーの Sb 供給量依存性を示す。成長温度は 550°C で、原料ガスの VI/II (VI 族元素と II 族元素の比) は 1.5 である。SEM 観察では Sb 流量が $0.40\mu\text{mol/min}$ までは成長層表面は比較的なめらかで、大きな

表面の変化が見られない。しかしながら $0.60\mu\text{mol/min}$ では表面に析出物が現れ、Sb 流量が増大するに従い急速に析出物が巨大化する。図 2 には、 $\text{TESb}=0.01\mu\text{mol/min}$ 一定で VI/II を変化させた場合の ZnSe(400)面からの X 線ロッキングカーブの FWHM(Full Width at Half Maximum)を示す。この図より、最も結晶性のよい成長層は VI/II=2.45 の時であり、 $\text{FWHM}=280\text{arc sec}$ である。図 3 に異なる VI/II で作製した試料の 30K における PL スペクトルを示す。VI/II=2.45 の時深い準位からの発光が最も少なく、またバンド端発光が強く現れている。このことは図 2 の結果と一致して、VI/II=2.45 で最も結晶性がよいことを表している。

図 4 は VI/II=2.88 と一定にして、TESb の流量を変化させた場合の 30K における PL スペクトルを示している。 444.3nm の発光ピークは中性アクセプタに束縛された励起子によるものであり、 I_1 と表し、 550nm および 620nm にピークを持つブロードな発光は、それぞれ DEEP1 および DEEP2 と表す。 $\text{TESb}=0.01\mu\text{mol/min}$ の時、DEEP1 および DEEP2 の発光はきわめて弱く、このことは成長層の結晶性が良好なことを示唆している。 $\text{TESb}=0.016\mu\text{mol/min}$ では、バンド端発光が非常に弱くなり、逆に DEEP1 の発光が強い。図 5

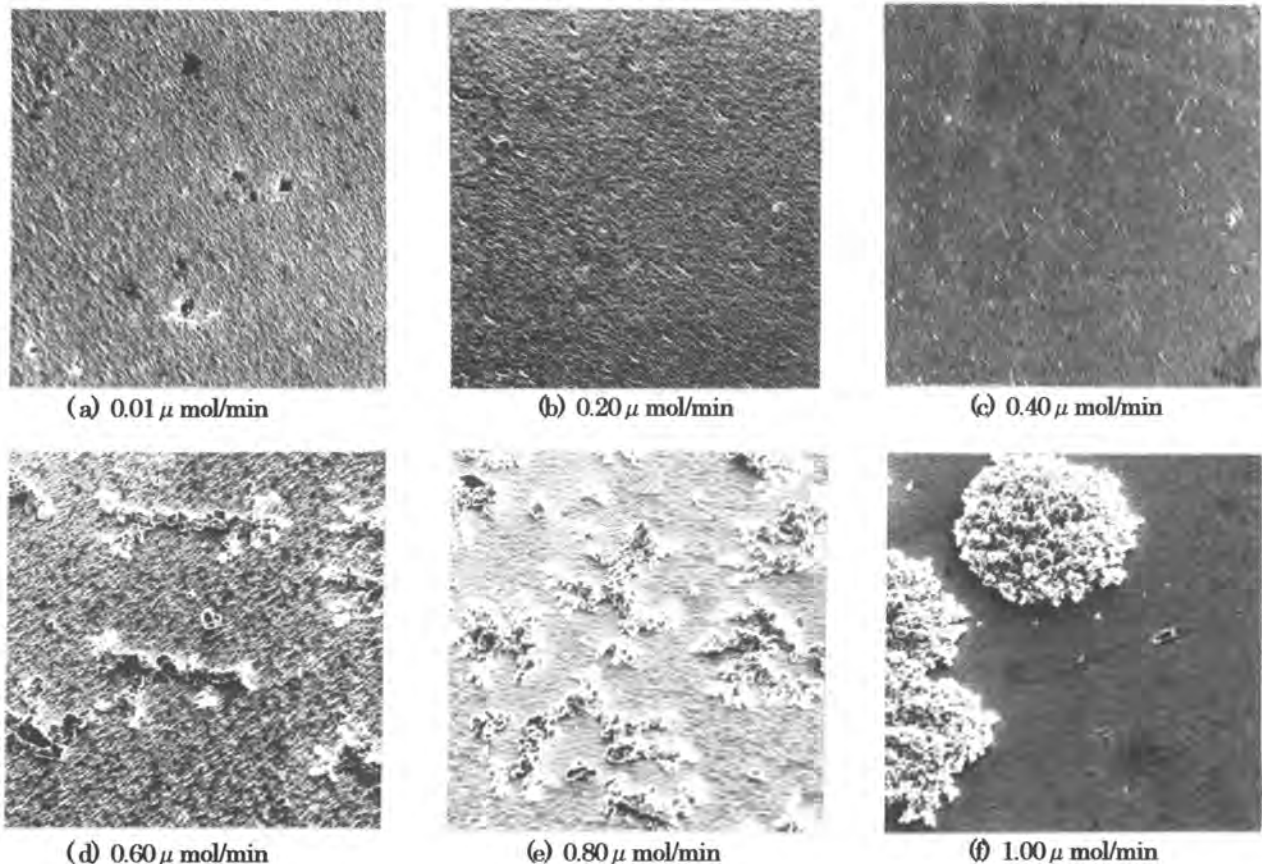


図 1 SEM 観察による成長層表面のモルフォロジーの TESb 供給量依存性

20 μm

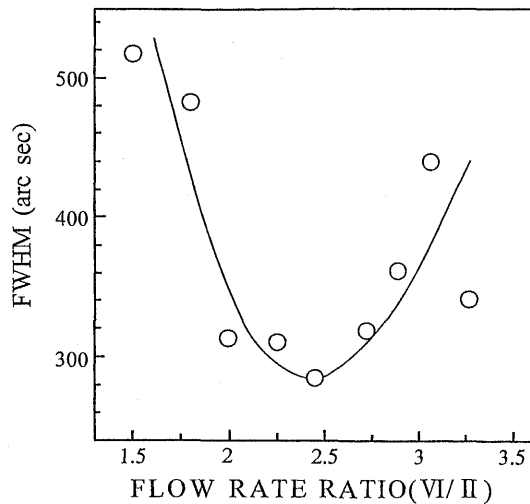


図2 TESb=0.01 μ mol/min一定で成長させたZnSeエピタキシャル層の(400)面からのX線ロッキングカーブのFWHMのVI/II依存性

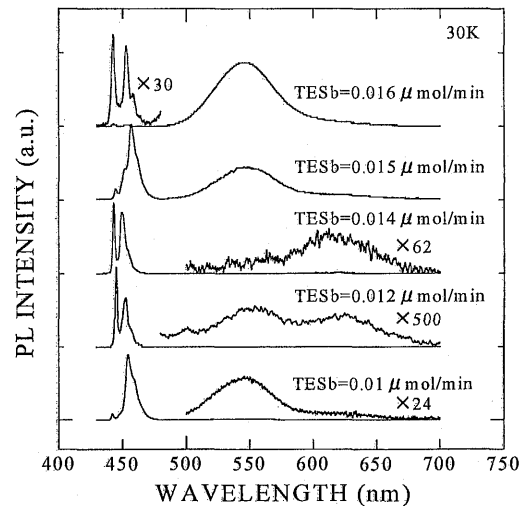


図4 VI/II=2.88で作製したZnSe成長層の30KにおけるPLスペクトルのTESb供給量依存性

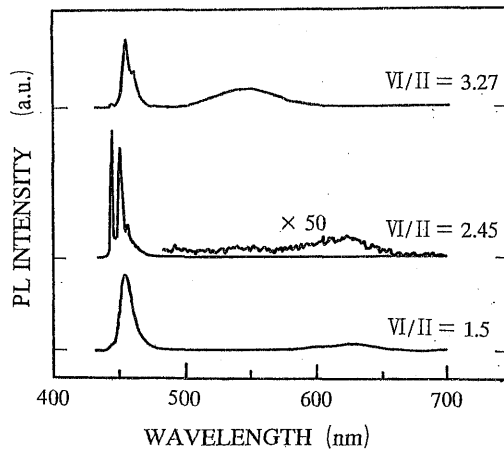


図3 VI/II=1.5, 2.45, 3.27で作製したZnSe成長層の30KにおけるPLスペクトル

は TESb=0.01 μ mol/min における I_1 , DEEP1 および DEEP2 の各発光強度の VI/II 依存性を示す。VI/II が大きくなるとともに、DEEP1 の発光強度は急速に増大する。すなわち Se 過剰での成長であり、この DEEP1 の発光の起源は Zn 空孔または格子間 Se 原子に起因すると考えられる。一方図 6 に示す VI/II=2.88, TESb=0.015 μ mol/min で成長させた成長層の PL スペクトルの温度依存性によれば、DEEP1 の発光は低温で優勢であり、DEEP2 は逆に高温で優勢となる。これはよく知られた Zn 空孔に関係した Self Activated(SA)発光¹⁴⁾の特徴を示している。しかしながら SA 発光では 550nm にピークを持つ発光は 100K 以下の低温で顕著である。図 6 に示すように DEEP1 は温度上昇とともに強度が減

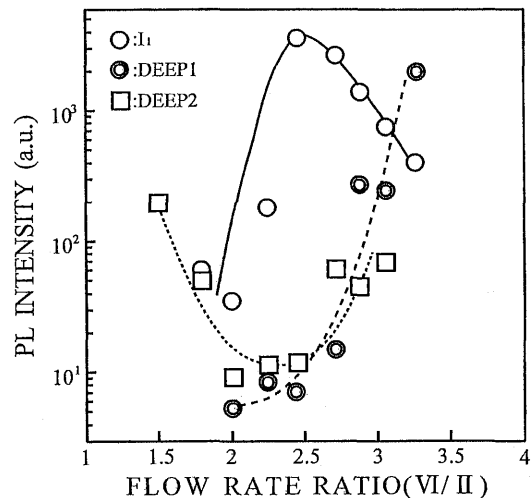


図5 TESb=0.01 μ mol/min一定で成長させたZnSeエピタキシャル層のPLスペクトルのVI/II依存性。
444.3nmの発光ピーク I_1 は中性アクセプタに束縛された励起子によるもの、DEEP1およびDEEP2はそれぞれ550nmおよび620nmにピークを持つブロードな発光。

少するが、室温付近まで観測されている。さらに、 I_1 , DEEP1 および DEEP2 の各発光強度の TESb の供給量依存性を図 7 に示す。 I_1 発光は結晶性がよいほど強く、結晶性の低下とともに急速に弱くなり、図 7 の結果とよく一致する。DEEP1 は Sb 添加量の増大に伴い発光が強くなるが、DEEP2 の発光には、はっきりとした Sb 供給量依存性を示さない。したがって、DEEP1 の発光の起源は Zn 空孔の関与した深い準位ならびに Sb の関与した深い準位の両者によるものと考えられる。

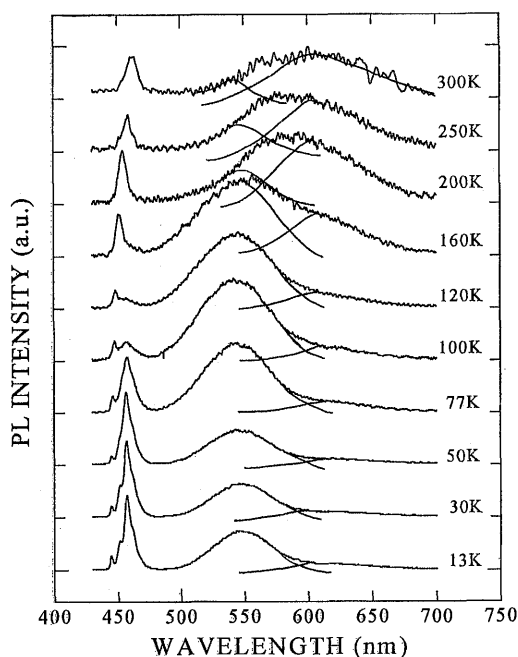


図6 VI/II=2.88, TESb=0.015 $\mu\text{mol/min}$ で成長させた成長層の PL スペクトルの温度依存性

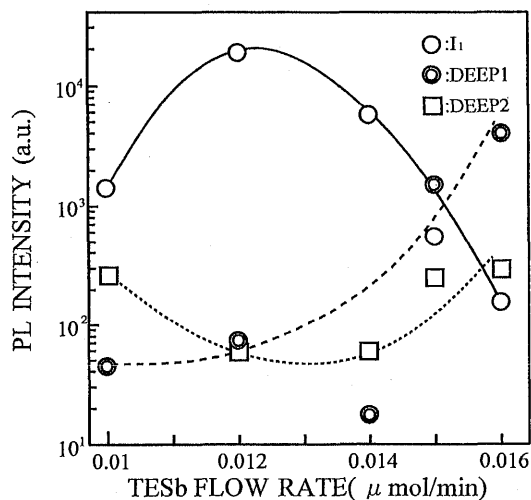


図7 VI/II=2.88 で成長させた成長層の PL スペクトルの I₁, DEEP1 および DEEP2 の各発光強度の TESb の供給量依存性

図8に TESb=0.01 $\mu\text{mol/min}$ 一定で VI/II を変化した場合の成長層中の Sb 原子の量を SIMS 測定した結果を示す。これより TESb=0.01 $\mu\text{mol/min}$ でも Sb は $10^{18}/\text{cm}^3$ 以上も添加される。また VI/II が小さいほど、すなわち Se 空孔が出来やすいほど Sb の添加効率が高くなる。しかしながら、室温におけるホール効果測定より得られた正孔濃度は、VI/II によって変化するが、最大で $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ であり、SIMS 測定から得られた Sb 濃度と比べると2桁も小さい。したがって以下の実験

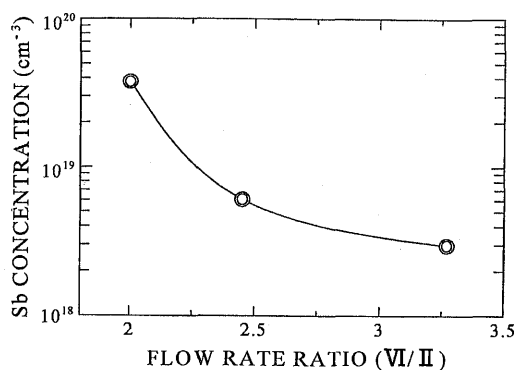


図8 SIMS 測定により得られた TESb=0.01 $\mu\text{mol/min}$ 一定で成長させた成長層中の Sb 原子濃度の VI/II 依存性

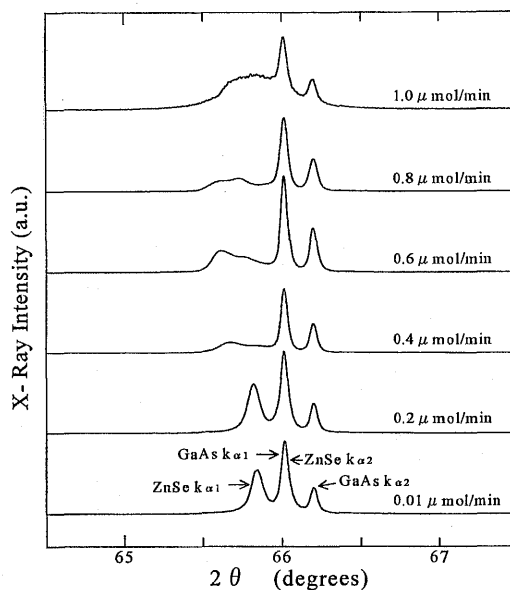


図9 VI/II=1.5 で成長させた成長層の(400)面からの X 線ロッキングカーブの TESb 供給量依存性

では Sb がアクセプタとして働く Se の格子位置に入りやすい VI/II=1.5 の場合について検討した。図9に VI/II=1.5 で成長させた成長層の(400)面からの X 線ロッキングカーブの TESb 供給量依存性を示す。TESb の供給量が 0.2 $\mu\text{mol/min}$ 以下では ZnSe の回折ピークがはっきりと認められるのに対し、供給量が 0.4 $\mu\text{mol/min}$ 以上では ZnSe の回折ピークがはっきりとは認められない。これは Sb の供給量が多くなると、ZnSe の結晶性が低下し回折ピークがブロードになるためと考えられる。一方図10には図9と同じ試料を用いて、 $2\theta = 30^\circ$ 付近での X 線回折図形を示す。この図より SbZn や (SbZn)₆H の Zn と Sb の化合物や Sb₂Se₃ の Se と Sb の化合物が認められる。一方図9と同じ試料を用いて得られた XPS 測定結果を図11に示す。TESb=0.2 $\mu\text{mol/min}$ では Se 3p 電子の結合エネルギーは 165eV で

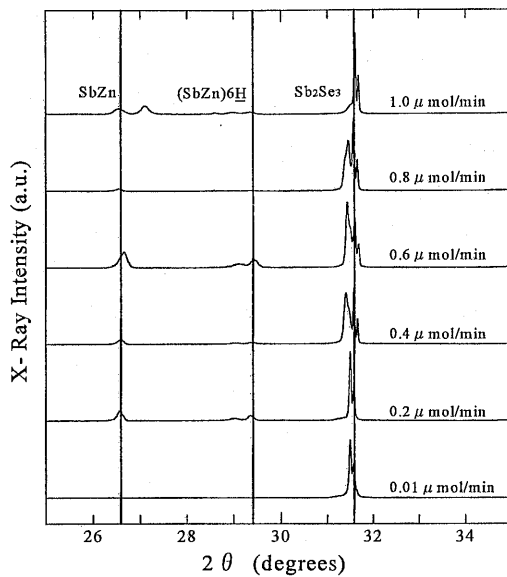


図10 VI/II=1.5で成長させた成長層のSb化合物のX線回折強度のTESb供給量依存性

あり、TESbの供給量が増大するにつれて、結合エネルギーは小さくなる。Sb₂Se₃のSe3p電子の結合エネルギーは159eVであり、Sbの増加に伴いこの値に近づく。すなわち、SbがSeと置換すると、Sbはアクセプタとして働くがZnの格子位置に入ると、ドナーとなり、しかも価電子数が大きく異なるため、深い準位を作る可能性がある。図10および図11の結果よりSbを高濃度に添加すると、アンチサイトのZnの格子位置にも入ると考えられる。

深い準位に関しては、A.R. Reinbergら¹⁵⁾はZnSe中のPやAsは深いアクセプタ準位を作ることを報告している。またK.W. Kwakら¹⁶⁾は格子間原子が深い準位を作ることを報告している。D.J. Chadi¹⁷⁾は格子緩和が深い準位に対していわゆるDX中心を作る可能性を述べている。これら深い準位の形成やSbZn, (SbZn)₆H, Sb₂Se₃などの化合物の生成がSbを高濃度に添加しても正孔濃度の増加に繋がらないと考えられる。

4. 結言

Sbを高濃度に添加したZnSeエピタキシャル層をGaAs(100)基板上にMOVPE法を用いて作製した。正孔濃度はSbを高濃度に添加しても10¹⁶cm⁻³台に留まり、Sbが活性化されていない。このSbの振る舞いを調べるために、SEM, XRD, SIMS, PL, XPSを用いて測定した。SEM観察では、表面に析出物が見られた。XRDでは、SbZn, (SbZn)₆H, Sb₂Se₃の化合物が見られ、XPSの結果とよい一致を示し、SbがZnの位置を占めるアンチサイトに入ることが明らかとなった。PL

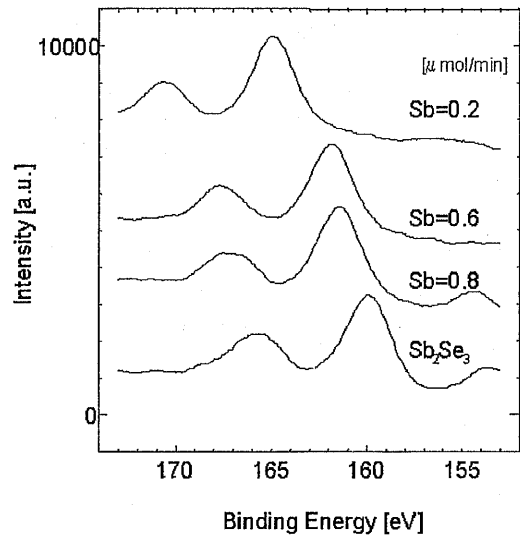


図11 VI/II=1.5で成長させた成長層のSe3p電子の結合エネルギーのTESb供給量依存性

からは、Sbのドーピング量が増大するとZn空孔やSbに係した深い準位が現れる。これらSbの化合物やSbがZnサイトを占めることや深いアクセプタ準位が形成されることにより正孔濃度が増加しないと考えられる。

試料の作製ならびに測定にご協力いただいた大学院電気工学専攻武村昌昭君（現東海ゴム工業(株)勤務）ならびに同前期課程2年稲垣貴樹君に謝意を表します。また、SIMS測定をしていただいた(株)デンソー祖父江進氏に謝意を表します。本研究の一部は文部科学省の学術フロンティア推進事業により支援された。

参考文献

- 1) A. Ohki, N. Shibata, K. Ando and A. Katsui : J. Crystal Growth 93(1988)692.
- 2) A. Taike, M. Migita and H. Yamamoto : Appl. Phys. Lett. 56(1990)1989.
- 3) Sz. Fujita, T. Asano, K. Maehara and Sg. Fujita : Jpn. J. Appl. Phys.32(1993)L1153.
- 4) Z. Zhu and T.Yao : "Properties of Wide Bandgap II-VI Semiconductors" ed. R. Bharagava (INSPEC (IEE), UK) p.175.
- 5) T. Yasuda, I. Mitsuishi and H. Kukimoto : Appl. Phys. Lett.52(1988)57.
- 6) M.A. Hasse, H. Cheng, J.M. DePuykt and J.E. Potts : J. Appl. Phys. 67(1989)448.
- 7) J. Qiu, J.M. DePuydt, H. Cheng and M.A. Hasse : Appl. Phys. Lett.59(1991)2992.

- 8) A. Kamata, H. Mitsuishi and H. Fujita : Appl. Phys. Lett. 63(1993)3353.
- 9) M. Takemura, H. Goto and T. Ido : Jpn. J. Appl. Phys.36 (1997)L540.
- 10) T. Ido and H. Goto : Nonlinear Optics : 18(1997)239.
- 11) A. Ohki, N. Shibata and S. Zembutsu : Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)L909.
- 12) H. Kaisch, H. Hamadeh, R. Ruland, A.L. Gurskii, I. Marko, G.P. Yablonskii and M. Heuken : Extended Abstract of 8th European Workshop on MOVPE (Prague, 1999)99.
- 13) M. Prokesch, K. Irmischer, U. Rinas, H. Makino and T. Yao : J. Crystal Growth 242(2002)155.
- 14) G. Madel : Phys. Rev. 134A(1964)1073.
- 15) A.R. Reinberg, W.C. Holton, M. de Wit and R.K. Watts : Phys. Rev. B3(1971)410.
- 16) K.W. Kwak, D. Vanderbilt and R.D. King-Smith : Phys. Rev. B50(1994)2711.
- 17) Chadi : Annu. Rev. Mater. Sci. 24(1994)45.