

ZnTe_xSe_{1-x} 混晶薄膜の光学特性と 緑色発光ダイオードへの応用

千田 和彦¹・岸野 雅樹²・重松 弘¹・藤本 正克²・山田 陽一³・田口 常正³

¹大学院電気電子工学専攻

²大学院物質工学専攻

³電気電子工学科

分子線エピタキシー法により組成比 x の異なる ZnTe_xSe_{1-x} 混晶薄膜を作製し、その光学特性の組成比依存性をフォトルミネッセンス分光法により評価した。組成比 $x = 0.09$ の試料において、Te 原子の等電子トラップに起因した発光が確認された。しかしながら、その組成比 x を増加させるに伴い、等電子トラップによる影響が弱くなる傾向が見られた。また、この ZnTeSe 混晶を活性層に用いた ZnTeSe/ZnSe ダブルヘテロ構造の発光ダイオードを作製し、低温において電流注入による動作で青緑色（中心波長 480 nm）発光が観測された。

Key Words : MBE, ZnTeSe, isoelectronic trap, DH LED

1. はじめに

現在、半導体レーザダイオード(LD)や発光ダイオード(LED)は信号灯や移動体通信機、光ディスクシステム、フルカラーディスプレイなど我々の身の回りの様々なものに用いられている。このように多種多様の用途を持つ LD や LED に対して、ZnSe を中心とする II-VI 族化合物半導体や GaN を中心とする III-V 族化合物半導体において精力的に研究が行われている。その結果、MBE(Molecular Beam Epitaxy)法や MOCVD(Metal-organic Chemical Vapor Deposition)法に代表される近年のエピタキシャル成長技術の進展により低温度・非平衡な条件での薄膜成長が可能になり、良質な結晶が得られるようになった。特に MBE 法は、 n , p 型両伝導制御の実現や組成の切り替えが容易にでき急峻なヘテロ界面を作製できるという利点を持っている。そのため、現在 ZnSe 系半導体レーザダイオードや発光ダイオードを作る際に用いられている唯一の方法である。これまで ZnSe 系発光デバイスに関する報告¹⁾²⁾³⁾は数々行われてきた。しかしながら、現在のところ ZnSe 系発光デバイスは、その輝度や寿命の点で GaN 系発光デバイス⁴⁾⁵⁾より劣

っており、実用化段階にまで達していない。

一方、II-VI 族化合物半導体である ZnSe 系化合物半導体の ZnTe_xSe_{1-x} はその組成比 x を変化させることにより室温でのバンドギャップを 2.70 eV (ZnSe) から 2.26 eV (ZnTe) まで変えることができ、青～橙色の発光デバイスとして期待できる。また、ZnTe_xSe_{1-x} は $x < 0.1$ では等電子トラップの影響により室温での高効率な発光が得られることが知られているが、 $x > 0.1$ においてもこの現象を用いることができれば、室温まで高効率な発光が期待できるものと思われる。

本報告では、ZnTe_xSe_{1-x} 混晶薄膜について Te の組成の異なる試料の光学特性をフォトルミネッセンス分光法より評価した。また、ZnTeSe 混晶を活性層に用いたダブルヘテロ構造(DH)LED を作製し電流注入による動作により評価を行った。

2. 実験

(1) 試料の作製

ZnTe_xSe_{1-x} 混晶薄膜および ZnTeSe DH LED は、MBE 法により作製した。成長基板として GaAs(100)を用い、原料として、Zn, Se, Te (純度: 6N-grade) 用いた。

また、ドーピングには n 型ドープ源として $ZnCl_2$ (6N)、p 型ドープ源として RF プラズマにより活性化した窒素 (6N) を用いた。基板は脱脂、酸化膜の除去の目的で、化学処理及びサーマルクリーニングを $600^\circ C$ で約 5 分行った。

$ZnTe_xSe_{1-x}$ 混晶は基板温度 $325^\circ C$ で、バッファ層として undoped-ZnSe を約 $1\ \mu m$ 成長後、Zn の分子線強度を一定とし Se と Te の分子線強度比を変化させて作製した。

(2) 試料の評価

作製した $ZnTe_xSe_{1-x}$ 混晶薄膜の光学的評価は、フォトルミネッセンス (PL) 分光法により行った。励起光源には、He-Cd レーザ (発振波長 $325\ nm$) を用いた。試料からの発光は、焦点距離 $50\ cm$ の CCD (charge coupled device) 検出器付き分光器により測定を行った。温度依存性の測定には、温度可変のクライオスタッドを用い、 $18.5\ K$ から $290\ K$ の範囲で行った。混晶組成比 x については、X線回折法による回折ピークから求めた。

また、 $ZnTeSe/ZnSe$ DH LED は、クライオスタッドにより $18.5\ K$ に保ち、直流電流を注入し、端子電圧は電圧計より、発光は混晶薄膜の場合と同様の CCD 検出器付き分光器により測定を行った。

3. 結果と考察

(1) $ZnTe_xSe_{1-x}$ 混晶薄膜

等電子トラップの概念は 1965 年 Thomas⁶⁾らにより提案され、GaP:N の発光機構がそれにより説明され、現在 GaAsP:N LED (赤外～黄色) として応用されている。また、 $ZnTeSe$ においても Te が少量添加された場合において、等電子トラップとして働くことが知られており、それを利用した LED に関しても研究が行われている⁷⁾。等電子トラップとは、半導体を構成している元素 (ここでは Zn と Se) と同じ電子配置をもつ元素 (Te) を微量に添加し格子点を置換させると、母体元素 (Se) との電子親和力の相違のために、電子または正孔が引き付けられ束縛状態となるものをいう。この等電子トラップによる発光機構は、図 1 に示す様な格子の変位とエネルギーの関係を示す配位座標モデル⁸⁾を用いて説明できる。まず、励起状態にある励起子が a を経て Te_1 の状態にトラップされる。この準位と基底状態との間の遷移によりバンドギャップよりも低いエネルギーでの発光が起こる。次に、このような状態にある励起子が、温度が上昇するとともにエネルギーを持ち、 ΔE_1 を越えて先ほどよりも低いエネルギー状態へ落ち込み、そこ

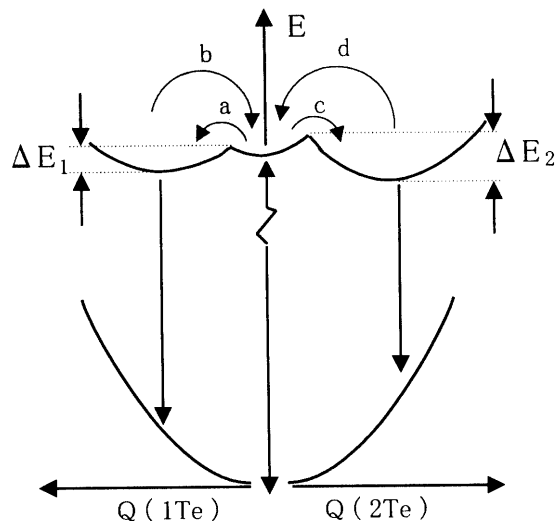


図 1 配位座標モデル

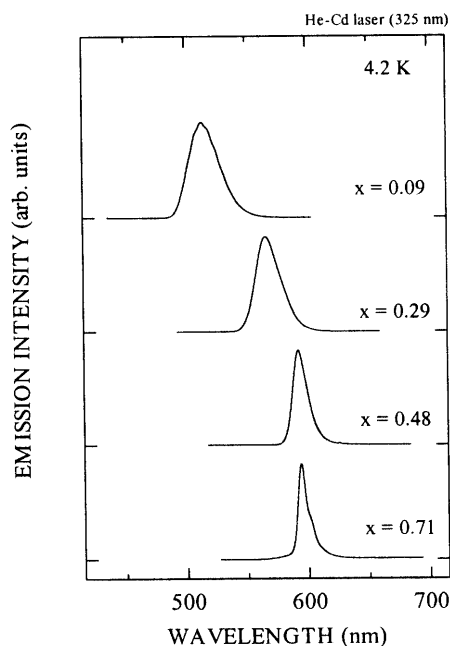


図 2 $ZnTe_xSe_{1-x}$ 混晶薄膜の $4.2\ K$ における PL スペクトル

での遷移が起こる。さらに温度が上昇すると、 ΔE_2 をも越えて高いエネルギー状態へ移動し、そこでの遷移が起こるようになる。このような機構により、温度上昇に伴う励起子の非発光中心への移動が抑制され、高温でも高い発光効率を実現される。また、同時に温度上昇に伴うバンドギャップの低エネルギー側へのシフト (レッドシフト) に反して、発光の高エネルギー側へのシフト (ブルーシフト) という現象が生じる。

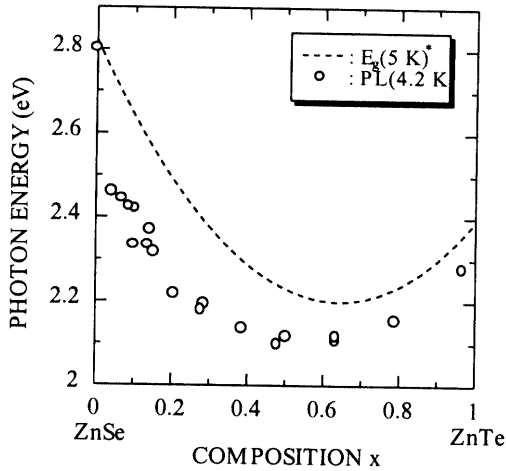


図3 発光ピークエネルギーの組成比 x 依存性

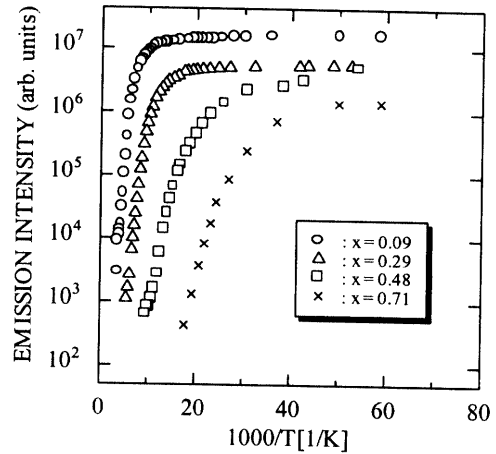


図5 発光強度の温度依存性

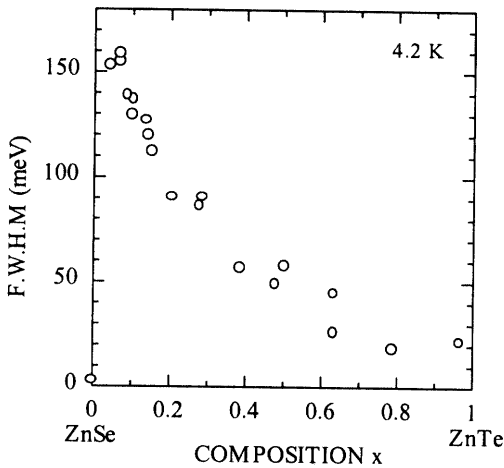


図4 発光半値幅の組成比 x 依存性

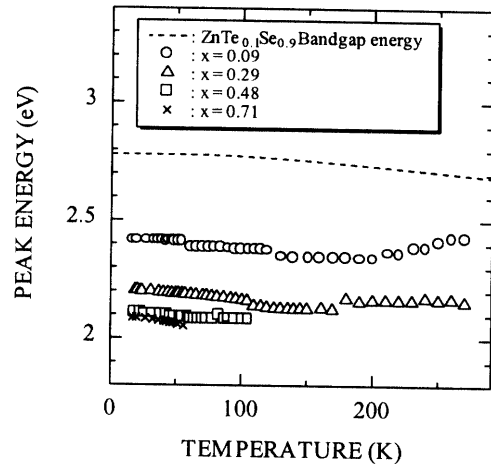


図6 発光ピークエネルギーの温度依存性

初めに、図2に ZnTe_xSe_{1-x} 混晶薄膜の組成比 $x = 0.09, 0.29, 0.48, 0.71$ の 4.2 K における PL スペクトルを示す。図より組成比 x を増加させることにより、その発光ピークは低エネルギー側にシフトした。発光ピークの低エネルギー側へのシフトは組成比 x に対するバンドギャップの変化によるものであると考えられる。また、組成比 x を変えることにより 500 nm ~ 600 nm の領域をカバーするスペクトルが得られた。これは実際の色では緑から橙色に相当する。

次に、図3に ZnTe_xSe_{1-x} 混晶の組成 x に対する PL スペクトルより得られた発光のピークエネルギーを示す。図中点線で示すのは次式⁹⁾より与えられた ZnTe_xSe_{1-x} 混晶の 5 K におけるバンドギャップエネルギーの理論値である。

$$E_g(x) = xE_{ZnTe} + (1-x)E_{ZnSe} - bx(1-x) \quad (1)$$

ここで、 E_{ZnTe} 、 E_{ZnSe} 、 b はそれぞれ ZnTe および ZnSe のバンドギャップエネルギー、ZnTe_xSe_{1-x} 混晶におけるボーイングパラメータであり、 $E_{ZnTe} = 2.39$ eV、 $E_{ZnSe} = 2.82$ eV、 $b = 1.507$ eV である。

図より本研究で作製した ZnTe_xSe_{1-x} 混晶薄膜の PL による発光ピークエネルギーは、その理論値と類似の傾向を示していることがわかる。しかしながら、組成比 $x = 0.1$ 付近では、このバンドギャップエネルギーの理論値と PL より得られたピークエネルギーの差は約 240 meV と大きくなっている。この差は、組成比 x を増加させるに従い小さくなり、 $x = 0.95$ 付近では約 60 meV までになる。

同様に組成比 x と PL スペクトルより得られた発光半値幅の関係を図4に示す。図より組成比が $x = 0.1$ 付近では発光半値幅は約 160 meV であるが、組成比 x が増加するに従い減少し、 $x = 0.95$ 付近では約 20 meV になっていることがわかる。これらの結果は、ZnTe_xSe_{1-x} 混晶の組成比 x が増加するに従い Te の等

電子トラップによる影響が弱まり、三元混晶としての性質が増加しているため、自己束縛による発光から局在励起子系の発光になっているためであると思われる。

さらに、 $ZnTe_xSe_{1-x}$ 混晶薄膜の組成比 $x = 0.09, 0.29, 0.48, 0.71$ について発光特性の違いを温度特性より調べた。図5にそれぞれの組成比 x に対する発光強度の温度依存性を示す。図より組成比 x が増加するに従い、温度上昇に伴う発光強度の低下が早く、より低い温度で発光がなくなっていることがわかる。これは、組成比 x の増加に伴い非発光中心へのキャリアの移動が増加しているためであると思われる。

次にそれぞれの組成比 x に対する発光ピークエネルギーの温度依存性を図6に示す。図中点線で示すのは、次式¹⁰⁾より与えられる組成比 $x = 0.1$ におけるバンドギャップの温度依存性の理論値である。

$$E_g(T) = E_g(0) - S \langle \hbar\omega \rangle [\coth(\langle \hbar\omega \rangle / 2kT) - 1] \quad (2)$$

ここで、 $E_g(0)$, S , $\langle \hbar\omega \rangle$ はそれぞれ 0 K におけるバンドギャップエネルギー、カップリング定数、フォノンエネルギーであり、 $E_g(0) = 2.822$ eV, $S = 3.539$, $\langle \hbar\omega \rangle = 30.5$ meV である。

図より 170 K まではどの組成比においても温度上昇に伴うバンドギャップのレッドシフトにより、発光ピークエネルギーもレッドシフトしている。しかし、170 K よりも高温の領域では、組成比 $x = 0.09, 0.29$ の試料においてブルーシフトする傾向が見られた。これは前述したように、等電子トラップの特徴を示すものである。このことから、組成 $x = 0.29$ までは等電子トラップの影響が強く出ているといえる。

(2) ZnTeSe/ZnSe 発光ダイオード

上述の $ZnTe_xSe_{1-x}$ 混晶薄膜において等電子トラップの影響が顕著に現れていた組成比 $x = 0.1$ 付近の条件を用いて、ZnTeSe/ZnSe ダブルヘテロ構造の発光ダイオードを作製した。図7に ZnTeSe/ZnSe ダブルヘテロ構造発光ダイオードの内部構造を、表1にその成長条件を示す。内部構造としては、n型 GaAs 基板上に n型 ZnSe を約 $2.4 \mu\text{m}$ 成長させた後、 $ZnTe_{0.1}Se_{0.9}$ 混晶を約 $0.1 \mu\text{m}$ 、p型 ZnSe を約 $1.2 \mu\text{m}$ 成長させ、In と Au を n, p それぞれの電極として用いた。n型およびp型のキャリア濃度はそれぞれ $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $4.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である。この構造を用いることにより、室温 (300 K) において純緑色の発光が得られるものと思われる。

ダブルヘテロ構造の目的は、注入されたキャリアを効率よく活性層内に閉じ込めることにある。その

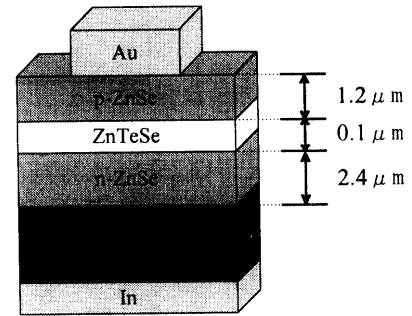


図7 DH LEDの構造図

表1 DH LEDの成長条件

	n-ZnSe	p-ZnSe
基板温度	325 °C	
Se/Zn 比	2.0	
成長時間	2 h	1 h
ドーピング条件	200 °C	30 W 0.03 sccm
キャリア濃度	$1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$4.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

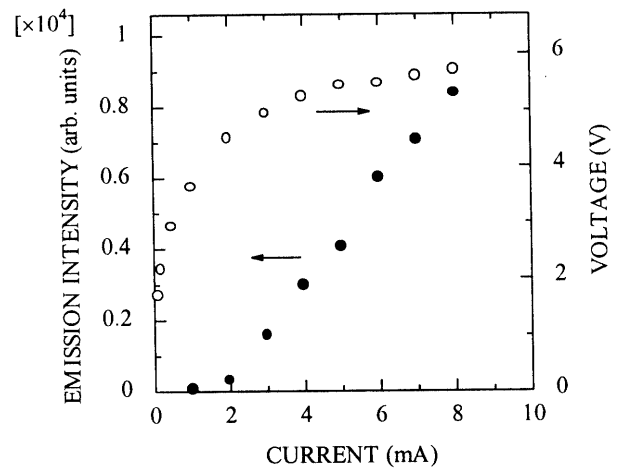


図8 DH LEDの発光強度-電流特性と電流-電圧特性

ためには活性層のバンドギャップはクラッド層のバンドギャップよりも小さくしなければならない。本研究では、クラッド層として ZnSe ($E_g = 2.70$ eV)、活性層として $ZnTe_{0.1}Se_{0.9}$ ($E_g = 2.51$ eV) を用いた。この双方のバンドギャップの差異は伝導帯と価電子帯に分配され、それぞれのバンドオフセットとなる。本研究で用いた構造では、それぞれ $\Delta E_c = 48$ meV, $\Delta E_v = 115$ meV となり、キャリアが少ない正孔に対し

て、より多くの閉じ込めが期待できることがわかる。

図8に作製したDH LEDの発光強度-電流特性および電流-電圧特性を示す。図中、発光強度-電流特性より、電流の増加に伴い発光強度も増加する傾向が見られ、 $I = 8$ mAまでは発光強度の飽和は見られなかった。また、電流-電圧特性より電圧の増加に伴う電流値の急激な増加からこのダイオードの立ち上がりの電圧は約5 Vであることがわかる。この値は、他のZnSe系LEDの報告に比べてすこし高くなっている。これはp型層のキャリア濃度が低いために、電極(Au)とのオーミックコンタクトが十分に取れていないためであると思われる。

次に、図9に18.5 KにおけるZnTeSe/ZnSe DH LEDの電流注入による発光スペクトルを示す。図より、480 nm付近の青緑色領域にピークを持つスペクトルが得られた。この発光は、ZnTe_{0.1}Se_{0.9}のバンドギャップエネルギーよりもかなり低エネルギー側で発光しており、また発光半値幅も非常に広いことから、等電子トラップに起因したものであると思われる。しかしながら、この発光は室温(300 K)まで確認できなかった。これについて、本研究で用いた活性層の厚さ0.1 μmはかなり広く、注入されたキャリアがクラッド層に漏れ、発光効率が低下していることも考えられることから、今後、このような構造面での検討が必要であると思われる。

4. まとめ

本研究において、ZnTe_xSe_{1-x} 混晶薄膜についてTeの組成の異なる試料の光学特性をフォトルミネッセンス分光法より評価した。その結果、ZnTe_xSe_{1-x} 混晶の組成比 x を変化させることにより、緑から橙色のスペクトルを得ることができた。また、組成比 x を増加させることにより、理論式から導出したバンドギャップエネルギーとピークエネルギーの差が減少し、発光半値幅も減少する傾向が見られた。これは、組成比 x が増加するに従い、等電子トラップによる影響が減少し、三元混晶としての性質が強くなったためであると思われる。さらに、組成比 $x = 0.09, 0.29, 0.48, 0.71$ の試料について温度依存性より比較した結果、組成比 x の増加に伴い $x = 0.48$ では等電子トラップの特徴である高温領域での発光のブルーシフトが見られなくなり、発光が消える温度も低くなる傾向がみられた。これより、組成比が $x = 0.29$ までは等電子トラップによる影響が強く、高効率な発光が得られているものと思われる。

また、ZnTeSe混晶を活性層に用いたZnTeSe/ZnSeダブルヘテロ構造発光ダイオードを作製し、電流注

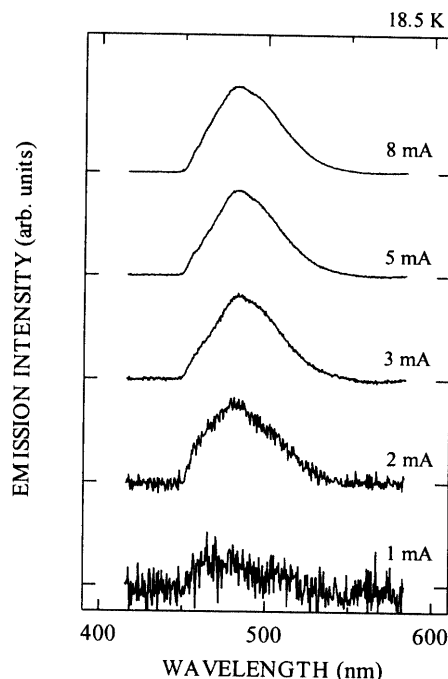


図9 18.5 KにおけるELスペクトルの電流依存性

入による動作で青緑色(中心波長480 nm)発光が観測された。しかしながら、この発光は室温(300 K)まで確認できなかったことから、活性層の厚さなど構造面でのさらなる検討が必要であると思われる。

参考文献

- 1) M. A. Haase, J. Qiu, J. M. depuydt and H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 59, 1272 (1991).
- 2) S. Taniguchi, T. Hino, S. Itoh, K. Nakano, N. Nakayama, A. Ishibashi, and M. Ikeda, *Electron. Lett.* 32, 552 (1996).
- 3) 奥山浩之, *応用物理* 65, 687 (1996).
- 4) 中村修二, *応用物理* 65, 676 (1996).
- 5) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozai, H. Uemoto, M. Sano and K. Chocho, *Appl. Phys. Lett.* 73, 832 (1998).
- 6) D. G. Thomas, J. J. Hopfield and C. J. Frosch, *Phys. Rev. Lett.* 15, 857 (1965).
- 7) D. B. Eason, Z. Yu, W. C. Hughes, W. H. Roland, J. W. Cook, Jr., J. F. Schetzina, G. Cantwell and W. C. Harsch, *Appl. Phys. Lett.* 66, 115 (1995).
- 8) D. Lee, A. Mysyrowicz, A. V. Nurmiko and B. J. Fitzpatrick, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1475 (1987).
- 9) M. J. S. P. Brasil, R. E. Nahory, F. S. Turco-Sandroff, H. L. Gilchrist and R. J. Martin, *Appl. Phys. Lett.* 58, 2509 (1991).

10) K. P. O'Donnell and X. Chen, Appl. Phys. Lett.
58, 2924 (1991).

(1998. 11. 14 受理)

OPTICAL PROPERTIES OF $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ TERNARY ALLOY FILMS AND APPLICATION TO GREEN LIGHT-EMITTING DIODES

Kazuhiko SENDA, Masaki KISHINO, Hiroshi SHIGEMATSU,
Masakatsu FUJIMOTO, Yoichi YAMADA and Tsunemasa TAGUCHI

Optical properties of $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ ternary alloy films grown by molecular beam epitaxy have been studied by means of photoluminescence spectroscopy. Excitonic luminescence associated with isoelectronic trap of tellurium atoms was observed as for the film with the alloy composition of $x = 0.09$. However, the effects of isoelectronic trap on luminescence properties were decreased with increasing alloy composition. Furthermore, $\text{ZnTeSe}/\text{ZnSe}$ double-heterostructured light-emitting diodes were fabricated, and blue-green electroluminescence around 480 nm was observed under constant current injection at 18.5 K.