

# ZnS 薄膜における励起子発光特性の 成長膜厚依存性

坂下 孝史<sup>1</sup>・佐々木 千治<sup>1</sup>・中村 成志<sup>1</sup>・山田 陽一<sup>2</sup>・田口 常正<sup>2</sup>・横川 俊哉<sup>3</sup>

<sup>1</sup>大学院電気電子工学専攻

<sup>2</sup>電気電子工学科

<sup>3</sup>松下電器産業株式会社中央研究所

減圧有機金属化学気相成長法により、GaAs(100)面基板上へ ZnS ヘテロエピタキシャル薄膜の成長を行った。GaAs との格子不整合が 4.3% と非常に大きいにもかかわらず、ZnS エピタキシャル薄膜の膜厚を 2  $\mu\text{m}$  から 8  $\mu\text{m}$  と厚く成長することで、X線 Rocking curve および自由励起子発光線の半値全幅は漸次的に減少し、最小でそれぞれ 144 arcsec および 1.7 meV とこれまでに報告のない非常に高品質な ZnS 薄膜の成長に成功した。さらに、自由励起子発光線は軽い正孔による自由励起子発光線と重い正孔による自由励起子発光線に分裂していることが観測された。この分裂は、GaAs 基板との熱膨張係数の違いからくる引っ張り歪みに起因したものであるとして説明された。

*Keywords* : Light-hole exciton, Heavy-hole exciton, low-pressure MOCVD, Bimetallic strip model

## 1. まえがき

近年、青色半導体レーザー(LD)の実用化を目指した研究が世界的規模で進められており、この新しい発光デバイスにはII-VI族 ZnSe 系材料<sup>1), 2)</sup>及びIII-V族 GaN 系材料<sup>3)</sup>が主に研究されている。ZnSe 系では現在室温連続発振で寿命 100 時間が報告されている<sup>4)</sup>。ところが最近 GaN 系の進展が著しく、実用化の目安である 10000 時間を達成する勢いで研究が行われている<sup>5)</sup>。このような GaN 系の新しい材料系との競合を考慮すると、II-VI族化合物半導体を使った発光デバイスの実用化のためには飛躍的にデバイス性能を向上させる全く新しい構造や材料系への挑戦が不可欠となってくる。

我々の研究材料である ZnS は、直接遷移型のバンド構造を有し、室温での禁止帯幅が ZnSe よりも大きく、その値が 3.73 eV と紫外域に位置することから、可視から紫外域にかけての発光素子として有望である。さらに大きな特徴として、励起子結合エネルギーが約 37 meV とワイドギャップ半導体の中でも特に大きな値を有することから、励起子効果を利用した

発光デバイス<sup>6)</sup>の実現が期待できる材料でもある。

これまで、ZnS、ZnSe 等のエピタキシャル成長に関しては、高品質なバルク単結晶基板が得られにくいという原因から、基板に GaAs を用いたヘテロエピタキシャル成長が行われてきた。実際、II-VI族 ZnSe 系 LD においても GaAs 基板を使用しており、基板との格子定数、熱膨張係数などの不整による歪みを受け、素子の結晶性や光学的特性、素子構造などに大きな影響を及ぼす。また ZnSe 系 LD 素子では、その動作寿命を短くしている直接的な原因が動作中における結晶中の転位等の発生及び伝搬・増殖であることが明らかになっており<sup>7), 8)</sup>、素子の寿命に関わる結晶性の向上は大変重要なものとなってくる。

そこで、将来 ZnS を用いた可視から紫外域の発光デバイスを実現させるためにも、結晶性の向上や歪みによる光学的特性の研究は大変重要であり、今回減圧有機金属化学気相成長法 (low-pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposition: 以下 MOCVD)により GaAs 基板上に成長させた ZnS 薄膜における励起子発光特性の成長膜厚依存性について考察した。その中で特に膜厚に対する結晶性の向上や、

膜中に加わる残留歪みを Bimetallic strip model で解析した点を中心に検討を行う。

## 2. 実験

### (1) 結晶成長

ZnS 薄膜の成長には、基板として GaAs(100)面を用い、その基板上に減圧 MOCVD 法により ZnS をヘテロエピタキシャル成長させた。II 族原料ガスとして、ヘリウム (He) ガス中に 1.1% の濃度に希釈されたジメチル亜鉛 (DMZn)、また、VI 族原料ガスとして、水素 ( $H_2$ ) ガス中に 10.4% に希釈された硫化水素 ( $H_2S$ ) を用いた。成長前に、水素雰囲気中 550 °C で 10 分間サーマルクリーニングを行った。

成長条件は、成長温度 500 °C、成長圧力 0.56 Torr、VI/II = 17.2 とした。成長速度は 1.0  $\mu\text{m}/\text{h}$  である。励起子発光特性の膜厚依存性のため、膜厚 2  $\mu\text{m}$ 、4  $\mu\text{m}$ 、6  $\mu\text{m}$ 、8  $\mu\text{m}$  の 4 つの試料を作製した。

### (2) 試料の評価

フォトルミネッセンス測定は、励起光源として、帯間励起を行うために Xe-Cl エキシマレーザー (励起波長 308 nm, パルス幅 2.5 ns, 繰り返し周波数 100 Hz) を用い、CCD(charge coupled device) を検出器とした分光器により測定を行った。測定は液体 He 温度 (4.2 K) 中で行った。結晶性は、2 結晶 X 線回折を用い ZnS の rocking curve の半値幅よりその評価を行った。

## 3. 結果と考察

図 1 に、減圧 MOCVD 法により GaAs 基板上に成長させた ZnS 薄膜(膜厚 2、4、6、8  $\mu\text{m}$ ) の 2 結晶 X 線回折 Rocking curve の半値全幅(F. W. H. M)膜厚依存性を示す。挿入図は、膜厚 8  $\mu\text{m}$  の 2 結晶 X 線回折 Rocking curve である。この図から、GaAs 基板上の ZnS 薄膜を 2  $\mu\text{m}$  から 8  $\mu\text{m}$  と厚く積むことで半値全幅が小さくなり結晶性が向上していることが分かり、膜厚 8  $\mu\text{m}$  において 144.3 arcsec を記録した。この値は、GaAs 基板との格子不整合率が 4.3% と非常に大きく貫通転位等の欠陥が発生しているにもかかわらず、この系でこれまでに報告された<sup>9),10)</sup>中では最も小さく、本研究で得られた ZnS 薄膜がいかに高品質な薄膜であるかが分かる。このような膜厚増大による結晶性の向上は、基板との格子不整合を緩和する際に導入されたミスフィット転位などがヘテロ界面に多く形成され、それらが膜厚を増す程に合体・消失を繰り返す、その密度が減少していくことで説明できる<sup>11)</sup>。

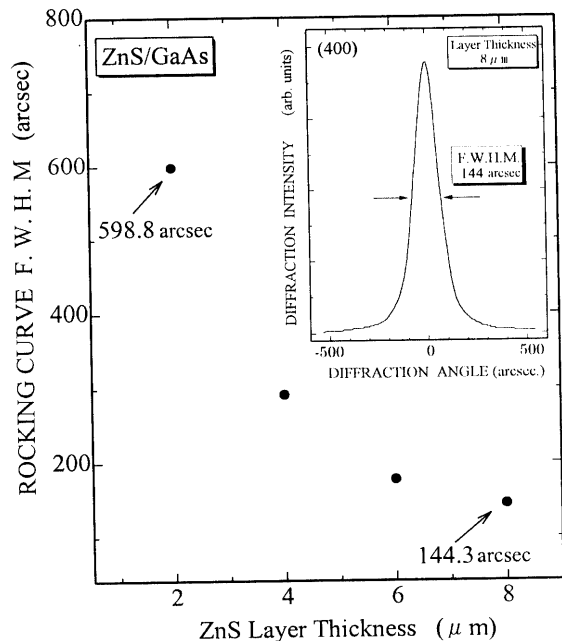


図 1. ZnS 薄膜(膜厚 8  $\mu\text{m}$ ) の 2 結晶 X 線回折 rocking curve と Rocking curve の半値全幅(F. W. H. M.) の膜厚依存性

さらに、膜厚 6、8  $\mu\text{m}$  付近においては結晶性向上の飽和が観測されており、現時点の成長条件で得られる最も高品質なエピタキシャル薄膜が成長できているのではないかと予想される。

図 2 に示したのは、4.2 K 時のフォトルミネッセンス(以下:PL)スペクトルの成長膜厚依存性である。励起パワー密度は約 0.016  $\text{KW}/\text{cm}^2$  とし、高密度励起しないように注意した。それぞれの PL スペクトルにおいて、約 326.2 nm に位置する鋭い発光線 (Ex) は、これまでの我々の研究結果<sup>12)</sup>から自由励起子発光線であることが分かっており、その低エネルギー側には、励起子分子の輻射再結合過程による発光線 (XX)、中性アクセプターに束縛された励起子発光線 ( $A^0$ , X) 及び自由励起子発光線の LO フォノンレプリカが観測されている。励起子分子による発光線は、各膜厚における励起パワー密度依存性の測定から、少なくとも膜厚 4、6、8  $\mu\text{m}$  の試料においては確認されている。また、この図には示していないが、これらの試料は ZnS 特有の SA 発光と呼ばれる深い準位からの青色発光が非常に弱く抑えられている。以上のスペクトルの結果からも分かるように、不純物による発光線は ( $A^0$ , X) 以外観測されておらず、しかも各膜厚においてその発光強度は自由励起子発光線よりも非常に弱く、残留不純物の混入がかなり抑制された高品質な薄膜であることが分かる。

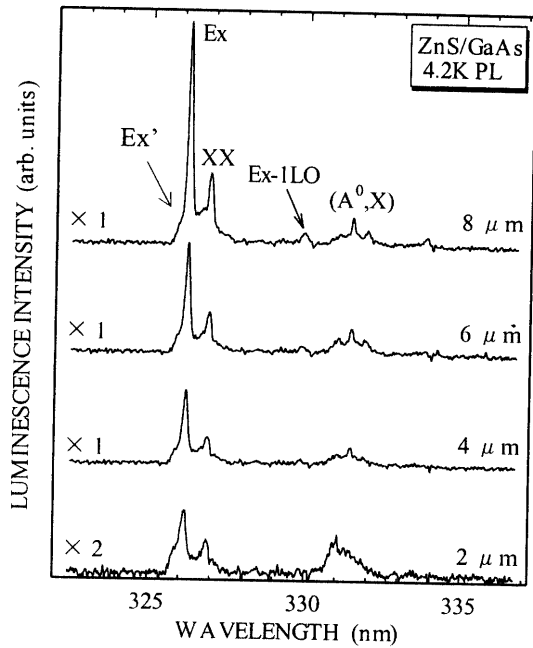


図2. ZnS 薄膜の 4.2 K における励起子系フォトルミネッセンススペクトルの膜厚依存性

また、膜厚を増していくに従い自由励起子及び励起子分子の輻射再結合過程による発光は強くなっており、膜厚増大に伴う結晶性の向上を受けて、膜中の非輻射再結合過程への遷移が減少していることが伺える。これは図1の2結晶X線回折 Rocking curve 膜厚依存性の結果を反映するものである。さらに、各膜厚のスペクトルから明らかなように、自由励起子発光線 (Ex) の高エネルギー側の裾にもう一つの発光線 (Ex') が存在していることが確認できる。これは、GaAs 基板上に ZnSe を成長した系などで観測<sup>13)</sup>されているような薄膜中に存在する残留歪みによって生じた発光線であると考えられる。

一般に、閃亜鉛構造の結晶が (100) 面上にヘテロエピタキシャル成長する場合、結晶構造は正方晶 (tetragonal) 変形を示し、結晶の対称性が  $T_d$  から  $D_{2d}$  へ変化する。そのため価電子帯の縮退が解けるとともにバンドギャップが変化する。図3に、2次元の歪みが加わったときの ZnS におけるバンド構造の変化を、Model solid theory<sup>14)</sup> を使い実際に計算で求めた結果を示す。横軸は、成長面方向の歪みの大きさを表し、マイナスが引っ張り歪み、プラスが圧縮歪みを表す。この図より、引っ張り歪みが加われば ZnS のバンドギャップは小さくなり、価電子帯の頂は軽い正孔バンドとなる。逆に、圧縮歪みが加わればバンドギャップは大きくなり、価電子帯の頂は重い正孔バンドとなり、歪みの種類によりそのバンド構造が顕著に変化することが理解できる。よって、この軽い正孔と重い正孔の2種類の正孔と電子とが自由

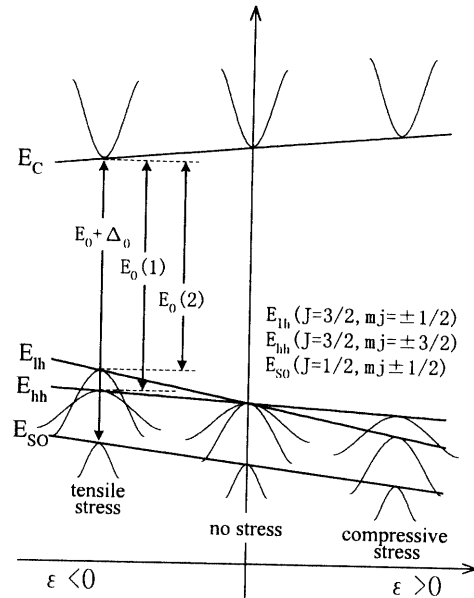


図3. 2次元の応力が加わった閃亜鉛構造半導体 (ZnS) のバンド端変化図

励起子を形成することを考えれば、引っ張り歪みのとき軽い正孔による自由励起子発光線が低エネルギー側に位置し、逆に圧縮歪みの時に重い正孔による自由励起子発光線が低エネルギー側に位置することがわかる。さて、GaAs 基板上に ZnS 薄膜を成長させた場合の2次元の残留歪みの原因は臨界膜厚を境にして変化する。すなわち、基板とエピタキシャル薄膜の格子不整に起因する格子不整歪みと熱膨張係数の違いに起因する熱歪みに大別される。ZnS/GaAs の系を考えれば、格子不整歪みも熱膨張係数の違いに起因する熱歪みも、成長面方向に対して同じ引っ張り歪みを受け、単に歪みから識別することは難しいが、GaAs 基板との格子不整率は 4.3% と大きく、その臨界膜厚はたかだか数十 nm であるため、本研究で作製した膜厚  $2\mu\text{m}$  から  $8\mu\text{m}$  の ZnS 薄膜は熱歪みを受け、格子不整歪みの方はほぼ緩和しているものと考えられる。従って、本研究で観測された自由励起子発光線は、熱膨張係数の違いからくる熱歪みによって価電子帯上端の縮退が解け、軽い正孔による自由励起子発光線と重い正孔による自由励起子発光線に分裂し観測されているとして説明できる。

図2に示した成長膜厚  $8\mu\text{m}$  における PL スペクトルの自由励起子発光線付近を拡大したものを図4の挿入図に示す。図中の破線は軽い正孔による自由励起子発光線と重い正孔による自由励起子発光線を Boltzmann 分布関数を用いてフィッティングした結果を示す。このようなフィッティングを各膜厚に対して行い、2つの発光線の半値全幅 (F. W. H. M.) の膜厚

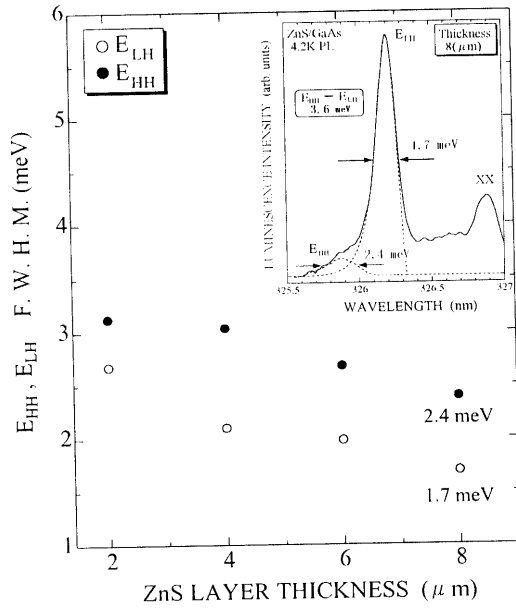


図 4. 成長膜厚 8 μm における軽い正孔と重い正孔による自由励起子発光線拡大図とその半値全幅 (F. W. H. M.) の成長膜厚依存性

依存性を示したものが図 4 のグラフである。成長膜厚増大に伴い 2 つの発光線の半値幅は明瞭に減少していることが分かり、成長膜厚 8 μm において、軽い正孔による自由励起子発光線の半値幅は 1.7 meV、重い正孔による自由励起子発光線の半値幅は、2.4 meV と導出された。これらの値は、我々の最近の報告<sup>15)</sup>を含めて、これまでに報告<sup>16), 17), 18)</sup>されている ZnS の半値幅の半分以下であることが分かり、現在のところ世界で最も優れた品質を誇ると言える。さらに 8 μm の試料においては、He-Cd レーザ(発振波長 325nm)励起で室温においても自由励起子発光線が観測され、このことは、将来励起子効果を利用した発光デバイス作製において重要な要素となる。

次に、自由励起子発光線の分裂の原因にもなっている薄膜中に存在する熱的残留歪みの解析を PL スペクトルの結果と理論計算との対比により行った。本研究で作製した ZnS 薄膜は、臨界膜厚よりも非常に厚いため、格子不整歪みは無視できるほど小さく成長温度においては無歪み状態であると考えられる。しかし、成長温度(500℃)から室温または測定温度(PL:4.2 K)まで温度を減少させると、基板との熱膨張係数の違い(ZnS=6.7×10<sup>-6</sup>, GaAs=5.8×10<sup>-6</sup> 1/K)から収縮に違いが生じ、図 5 に示すような反りを発生する。その結果、ZnS 薄膜には 2 軸性引張り応力(P<sub>ZnS</sub>)が加わり、ZnS 薄膜の格子定数やバンド構造を変化(図 3 を参照)させる。このような熱膨張係数の違いに起因する反りから 2 軸性歪みの大きさを求め

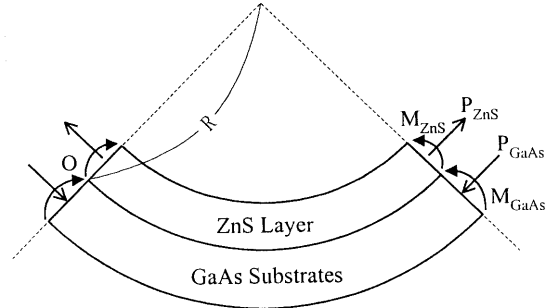


図 5. 熱膨張係数の不整による ZnS、GaAs に加わる応力モデル(Bimetallic strip model)

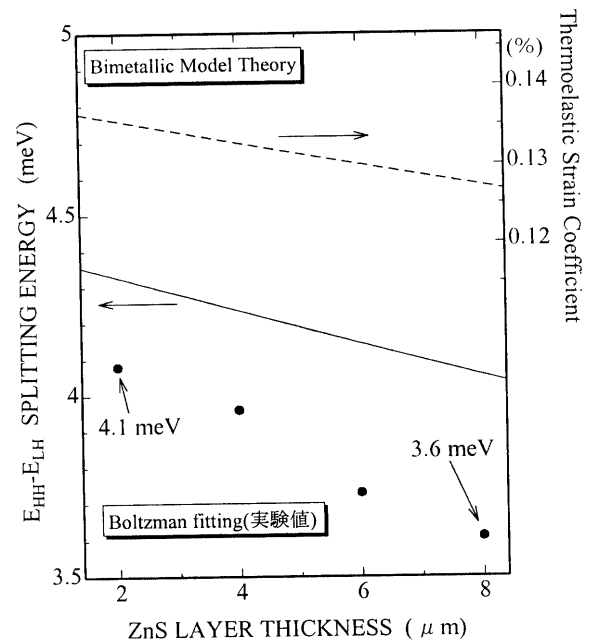


図 6. 軽い正孔と重い正孔による自由励起子発光線の分裂エネルギーの膜厚依存性

るのが Bimetallic strip model<sup>19)</sup>である。このモデルを使い、膜厚に対して成長方向の歪みの大きさを実際計算した結果が、図 6 中に示す破線のグラフである。縦軸は歪みの大きさを百分率で表している。このグラフから、膜厚を厚くしていくに従い ZnS 膜中の熱的残留歪みは膜厚に対して単調に減少していることが分かる。これは、ZnS の膜厚を厚くすることで温度変化による反りが小さくなり、膜中の歪みの大きさが小さくなることで理解される。さらに、このグラフから理論的な軽い正孔と重い正孔による分裂エネルギー(E<sub>HH</sub>-E<sub>LH</sub>)を導出すると実線のように変化し、各膜厚における PL スペクトルの fitting から導出した分裂エネルギーの傾向とほぼ同じ様な変化

を示した。このことから、本研究で作製した ZnS 薄膜には熱膨張係数の違いからくる熱的残留歪みが加わっていることが理論的にも証明され、PL スペクトルで観測された自由励起子発光線の分裂はこの歪みによって生じていることが確認された。

#### 4. まとめ

減圧 MOVCD 法を用い、 $2\mu\text{m}$  から  $8\mu\text{m}$  までの成長膜厚の異なる薄膜を成長し、その薄膜の特性を 2 結晶 X 線回折測定と PL スペクトルで解析した。2 つの測定結果から、膜厚を増加していくに従い ZnS 薄膜の結晶性は向上していくことが分かり、X 線の Rocking curve 及び PL スペクトルの自由励起子発光線の半値全幅は、これまでに ZnS に関して報告された中では最も狭い値を記録した。このような膜厚増大による結晶性の向上は、基板との格子不整合を緩和する際に導入されたミスフィット転位などの結晶欠陥がヘテロ界面に形成され、それらが膜厚を増す度に合体・消失を繰り返しその密度が減少していくことで説明できた。さらに、PL スペクトルにおける自由励起子発光線は軽い正孔と重い正孔による自由励起子発光線に分裂していることが分かり、その原因として、基板との熱膨張係数の違いからくる熱的残留歪みが膜中に加わっていることが理論計算との比較により確認された。

GaAs 基板との格子不整合は 4.5% と非常に大きいため、ヘテロ界面付近には高密度の結晶欠陥が存在することが予想されるが、今後それらの結晶欠陥を低減させるような成長、例えば、成長基板として格子不整合の小さい GaP を使用したり、Bulk ZnS を用いてホモエピタキシャル成長を行うことにより、さらなる結晶性の向上が期待できる。

#### 謝辞

本研究の一部は、地域産官学共同研究事業の援助をうけて行われたものである。

#### 参考文献

- 1) M. A. Haase, J. Qie, J. M. Depuydt, and H. Cheng: *Appl. Phys. Lett.* vol. 59, no. 9, pp. 1272-1274, 1992.
- 2) H. Okuyama, S. Itoh, E. Katoh, M. Ozawa, N. Nakayama, K. Nakano, M. Ikeda, A. Ishibashi, and M. Mori: *Electron Lett.*, vol. 30, no. 16, pp. 1488-1489, 1994.
- 3) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 35, no. 2B, pp. L217-220, 1996.
- 4) R. N. Ganjshayr, A. V. Nurlmiko, *日経サイエンス*, p. 34, 9 月号, 1996.
- 5) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozai, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho: *The second International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS'97)*, S-1, Tokushima, Japan, Oct. 27-31 1997.
- 6) 川上養一, *応用物理*, vol. 65, p. 13, 1996.
- 7) L. H. Kuo and L. Salamanca-Riba: *J. Electronic Materials*, vol. 23, no. 3, pp. 275-281, 1994.
- 8) L. H. Kou and L. Salamanca-Riba: *J. Vac. Sci. Technol.* vol. B13, no. 4, pp. 1694-1704, 1995.
- 9) T. Yodo et al.: *J. Appl. Phys.* vol. 68, pp. 5674, 1990.
- 10) O. Briot et al.: *Semicond. Sci. Technol.* vol. 9, pp. 207, 1994.
- 11) 福田幸夫, 小濱剛孝, 大町督郎: *応用物理*, vol. 58, pp. 1321-1326, 1989.
- 12) S. Nakamura, T. Sakashita, K. Yoshimura, Y. Yamada and T. Taguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 36, pp. L491-L493, 1997.
- 13) T. Yao and Y. Okada: *J. Appl. Phys.* vol. 81, pp. 518-523, 1987.
- 14) Chris G. Van de Walle: *Phys. Rev. B.*, vol. 39, pp. 1871-1883, 1989.
- 15) 坂下孝史, 中村成志, 山田陽一, 田口常正: 1997 年秋期第 45 回応用物理学関係連合講演会予稿集第 1 分冊, p. 285.
- 16) A. Abounadi, M. D. Blasio, D. Bouchara, J. Calas, M. Averous, O. Briot, N. Briot, T. Cloitre, R. L. Aulombard, and B. Gil: *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 16, pp. 11677-11683, 1994.
- 17) M. Fernandez, P. Prete, N. Lovergine, A. M. Mancini, R. Cingolani, L. Vasaneli, and M. R. Perrone: *Phys. Rev. B*, vol. 55, no. 12, pp. 7660-7666, 1997.
- 18) T. K. Tran, W. Park, W. Tong, M. M. Kyi, B. K. Wagner, and C. J. Summers: *J. Appl. Phys.* vol. 81, no. 6, pp. 2803-2809, 1997.
- 19) S. D. Brotherton, T. G. Read, D. R. Lamb, and A. F. W. Willoughby: *Solid-State Electron.*, vol. 16, pp. 1367-1375, 1973.

(1998. 4. 17 受理)

GROWTH-THICKNESS DEPENDENCE OF EXCITONIC LUMINESCENCE  
FROM ZnS EPIYTAXIAL LAYERS

Takashi SAKASHITA, Chiharu SASAKI, Seiji NAKAMURA,  
Yoichi YAMADA, Tsunemasa TAGUCHI, and Toshiya YOKOGAWA

High-Quality ZnS epitaxial layers have been grown on (100)-oriented GaAs substrates by low-pressure MOCVD. High-resolution X-ray diffraction and temperature-dependent photoluminescence measurements were performed in order to characterize crystalline quality. The FWHM of (004) ZnS rocking curve was as small as 144 arcsec for the sample with a layer thickness of about  $8\mu\text{m}$ . Furthermore, the photoluminescence spectrum was dominated by the radiative recombination of free excitons as a result of the reduction of residual impurity contamination. Both light-hole and heavy-hole free-exciton luminescence were observed owing to the strain due to the thermal expansion mismatch between ZnS and GaAs. The effects of strain on the structural and optical properties of ZnS epitaxial layers are discussed as a function of layer thickness.