

# 高品質 ZnS エピタキシャル薄膜における 励起子発光の温度依存性

中村 成志<sup>1</sup>・山元 隆穂<sup>1</sup>・山田 陽一<sup>2</sup>・田口 常正<sup>2</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

減圧有機金属化学気相成長 (MOCVD) 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。作製された ZnS エピタキシャル薄膜の 4.2K におけるフォトルミネッセンススペクトルは ZnS 特有の SA 発光と呼ばれる深い準位からの発光が抑えられ、自由励起子の輻射再結合が支配的であった。この自由励起子発光は室温(300K)においても観測された。自由励起子発光における線幅の温度依存性は、励起子-LO フォノン散乱および励起子-音響フォノン散乱を考慮することにより解析された。

*Key Words: free exciton, bound exciton, low-pressure MOCVD, ZnS, photoluminescence*

## 1. はじめに

近年、II-VI族 (ZnSe, ZnS など)、III-V族窒化物 (GaN, InN など) およびそれらの混晶からなる化合物半導体を用いた短波長発光素子の実用化研究が急速に進展している。短波長域半導体レーザダイオード (LD) や発光ダイオード (LED) の実現は、光ディスクの高密度化や、レーザプリンターなど光情報処理装置の高密度化・高速化を可能とし、光計測、光化学、医学・医療、バイオ技術など、オプトエレクトロニクス産業の拡大に大きな寄与をなし得るものとして期待されている。特に、III-V族窒化物半導体を用いた高輝度青色および緑色の LED が実用化し、現在ではこの材料系による紫外域の LD の実用化に向けて国内外で非常に活発に研究が行われている。これに対して、II-VI族化合物半導体である硫化亜鉛 (ZnS) は直接遷移型バンド構造を有し、室温で約 3.73eV と広い禁止帯幅を持つため、可視から紫外域の発光材料 (特に紫外 [UV] LED, LD) として期待されている。この ZnS を用いた青から紫外域での発光デバイスの作製には n 型および p 型伝導制御の確立が不可欠である。

ZnS の n 型伝導制御に関しては、これまでの研究<sup>1), 2)</sup>によりほぼ確立されている。しかし p 型伝導

制御に関しては、結晶中の不純物や欠陥などによるキャリアの補償のために達成されていないのが現状である。したがって、p 型伝導制御の確立には、ドーピングを行う前段階の問題として、残留不純物の混入が抑えられた高品質な薄膜の成長が必要である。紫外域の発光が支配的である ZnS の成長、および両伝導型制御が実現すれば、より短波長の LED, LD への道が開かれることになる。

本報告では、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、高品質 ZnS エピタキシャル薄膜における光学的特性、特に発光スペクトルの温度依存性を中心に検討を行った。

## 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 1.06% 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<sub>2</sub>) ガス中に 10.8% 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  $550^\circ C$  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  $400^\circ C$ 、成長圧力 0.4 Torr、 $VI/II=18$  とした。成長速度は  $0.75 \mu m/h$  である。

結晶性は、X線回折 (XRD) と走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて評価した。

## (2) 光学測定

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 308nm, パルス幅 2.5ns, 繰り返し周波数 100Hz) 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。また、温度依存性の測定は、温度可変のクライオスタットを用い、 $4.2\sim 300K$  の範囲で行った。

## 3. 結果と考察

図 1 に、MOCVD法により GaAs 基板上に成長させた ZnS 薄膜の  $4.2K$  におけるフォトルミネッセンススペクトルを示す。この図から、深い準位の発光がほとんど見られず、紫外域の発光が支配的であることがわかる。図 2 に、この紫外域の発光の拡大図を示す。約 326nm に Ex と示した自由励起子発光が観測され、低エネルギー側に中性ドナー束縛励起子発光 [(D<sup>0</sup>, X)], 自由励起子発光の 1LO, 中性アクセプター束縛励起子発光 [(A<sup>0</sup>, X)] の順に見ることができる。自由励起子発光 (Ex) の発光強度が最も強いことより、高品質な ZnS エピタキシャル薄膜が成長されていることがわかる。このように自由励起子発光が支配的で、かつ深い準位の発光が非常に抑えられた高品質な ZnS 薄膜の成長に成功したのは本研究が初めてである。

このような高品質 ZnS 薄膜において、発光スペクトルの温度依存性を測定した。以下に、これについての考察を行う。

図 3 に示したのは高品質 ZnS 薄膜における発光スペクトルの温度依存性である。 $4.2K$  では図中の上段のようなスペクトル形状をしているが、温度が上がると発光スペクトルに変化が見られる。 $4.2K$  から温度を上昇させていくと、束縛励起子発光が徐々に温度消光し、約  $60K$  において (D<sup>0</sup>, X) がほぼ消失しているのがわかる。さらに温度を上げ、約  $150K$  においては (A<sup>0</sup>, X) も見られず、束縛励起子発光は完全に温度消光し、自由励起子発光のみが観測される。また、 $300K$  (RT) においても自由励起子発光が観測された。ZnS 薄膜において室温で自由励起子発光が観測されたという報告例はなく、本研究にお

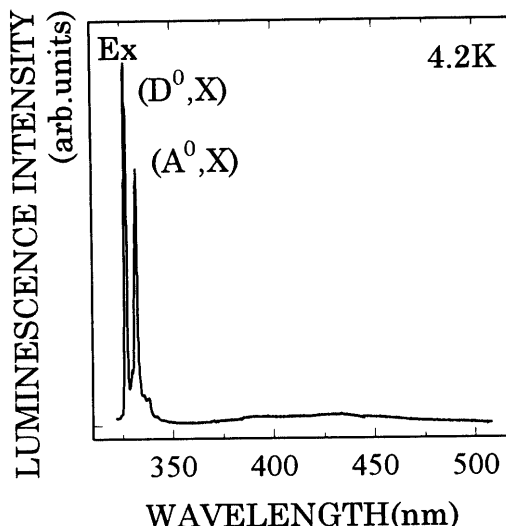


図 1. 高品質 ZnS 薄膜の PL スペクトル

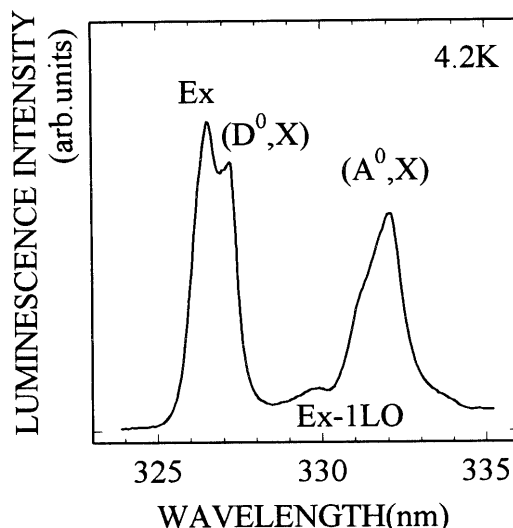


図 2. 励起子系発光スペクトル

いて作製した ZnS 薄膜が非常に高品質であることがわかる。

次に、温度依存性の測定結果から、それぞれの発光線に対して考察を行った。

### a) 自由励起子発光 (Ex)

自由励起子の発光強度の温度依存性について図 4 に示した。高温部において発光強度が急激に減衰していることがわかる。この発光強度の急激な減衰が見られる温度よりも低温部において、発光強度のわずかな増大がいくつか見られる。これは中性ドナー束縛励起子および中性アクセプター束縛励起子の熱解離による自由励起子の濃度の増大が寄与したものである。また、この発光強度の急激な減衰から、活

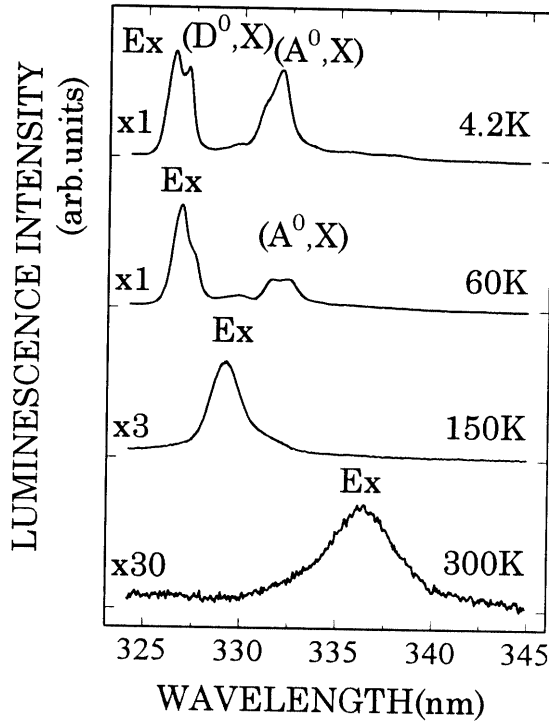


図3. 高品質 ZnS 薄膜における発光スペクトルの温度依存性

性化エネルギー（自由励起子が電子と正孔に解離するのに必要なエネルギー）は約 36.9meV であると求まった。これまでの我々の研究により、自由励起子の結合エネルギーは約 36.3meV であり<sup>3)</sup>、求めた活性化エネルギーはこの値に非常に近い。

また、自由励起子発光の発光半値全幅の温度依存性を図5に示し、これについて考察する。図中の黒丸(●)は実験値である。この自由励起子の発光半値全幅(Γ)の広がり、縦型光学(LO)フォノンによる散乱の効果に加えて、音響フォノンによる散乱と、結晶中の不純物による散乱の効果を検討した次式によって解析することができる。<sup>4)</sup>

$$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma_a T + \Gamma_i \exp\left[-\frac{\langle E_b \rangle}{k_B T}\right] + \frac{\Gamma_{LO}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B T}\right) - 1} \quad (1)$$

式(1)において、右辺第1項 $\Gamma_0$ は構造的不完全性に起因した半値全幅の広がりを表す定数である。第2項は、音響フォノンによる散乱の効果を表す項であり、 $\Gamma_a$ は励起子と音響フォノンとの相互作用を表す係数である。第3項は、イオン化不純物による散乱の効果を表す項であり、 $\Gamma_i$ は不純物の濃度に対する比例係数、 $\langle E_b \rangle$ は不均一に存在する全ての不純物に対する平均的なイオン化準位である。第4項は、LOフォノンによる散乱の効果を表す項であり、 $\Gamma_{LO}$ は励起子-LOフォノン結合定数、 $\hbar\omega_{LO}$ はLO

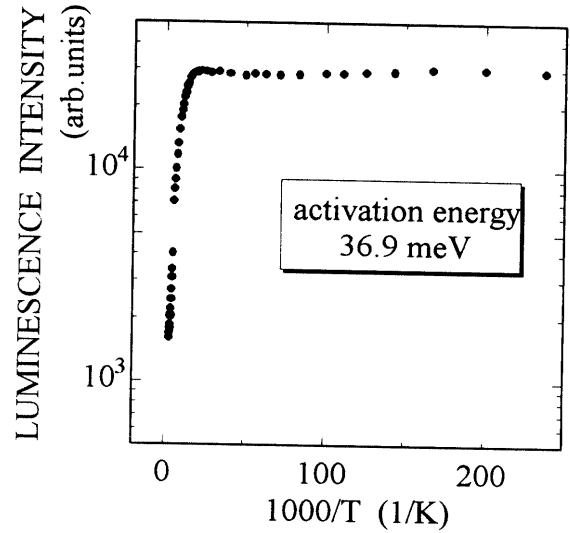


図4. 自由励起子の発光強度の温度依存性

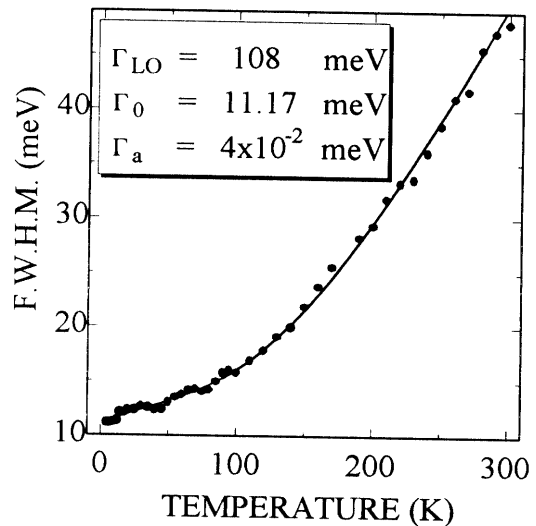


図5. 自由励起子発光の発光半値全幅の温度依存性

フォノンのエネルギーを表し、ZnSにおいては $\hbar\omega_{LO} = 42\text{meV}$ である。この式から低温領域においては音響フォノンによる散乱が支配的で、温度が高くなるに従ってイオン化不純物による散乱の影響が大きくなり、さらに温度が上昇するとLOフォノンによる散乱が支配的となることわかる。式(1)によりフィッティングを行った結果を図5に実線として示した。この実線は、式(1)の第3項であるイオン化不純物による散乱の効果については考えていない。それにも関わらず、このようによくフィットしていることから、不純物の混入が抑えられた薄膜であるといえる。また解析結果からそれぞれの項の定数は

$\Gamma_0 = 11.17\text{meV}$ ,  $\Gamma_a = 4 \times 10^{-2}\text{meV}$ ,  $\Gamma_{LO} = 108\text{meV}$  となる。

ここで、励起子-LOフォノン結合定数  $\Gamma_{LO}$  が  $108\text{meV}$  であることに注目した。同じII-VI族化合物半導体であるZnSeにおいて、バルクのZnSeにおける  $\Gamma_{LO}$  の値は  $60\text{meV}$  であるという報告<sup>5)</sup>があり、ZnSにおける  $\Gamma_{LO}$  の約1/2である。すなわち、ZnSはZnSeに比べてLOフォノンによる散乱の影響が約2倍大きいことがわかる。参考までに、ZnSeは(Zn,Cd)Seの多重量子井戸(MQW)構造をとることによって、 $\Gamma_{LO}$  は  $25\text{meV}$ <sup>5)</sup> と約1/2となり、ZnSも同様に(Zn,Cd)S MQWでは  $\Gamma_{LO}$  は約1/2の  $68\text{meV}$ <sup>6)</sup> となる。

次に、室温(300K)において、自由励起子発光が観測されたことについて考察する。励起子光物性の研究が進んでいるII-VI族化合物半導体材料系では、励起子が室温においても安定に発光する条件として、励起子を形成する電子-正孔対の結合エネルギーがLOフォノンのエネルギーより大きいことが必要であると説明されている。しかし、ZnSにおいてこの励起子結合エネルギーは  $36.3\text{meV}$ 、LOフォノンのエネルギーは約  $42\text{meV}$  であり、上述した考え方では室温励起子発光は説明できず、矛盾が生じる。したがって、このZnSの室温励起子発光については、新たな考え方によって説明できる可能性があり、より詳細な実験的研究が必要である。

b) 中性ドナー束縛励起子発光 [(D<sup>0</sup>, X)]

中性ドナー束縛励起子発光 [(D<sup>0</sup>, X)] における発光強度の温度依存性を図6に示す。減衰の傾きから活性化エネルギー(中性ドナー束縛励起子が中性ドナーと自由励起子に解離するために必要なエネルギー)を求めたところ、 $9.3\text{meV}$ であった。これは、自由励起子発光線(Ex)と(D<sup>0</sup>, X)とのピーク位置から求めたエネルギー間隔約  $9\text{meV}$  に非常に近い値である。

c) 中性アクセプター束縛励起子発光 [(A<sup>0</sup>, X)]

この中性アクセプター束縛励起子発光は、有効質量近似では取り扱えない程、深い準位の発光である。この発光起源に関しては、我々のこれまでの研究から、Znの空孔が関与したものであると同定している。<sup>7), 8)</sup> この中性アクセプター束縛励起子発光線に対する温度依存性を図7に示す。この図から明らかのように  $4.2\text{K}$  においても2本の発光線から成っていることがわかる。もし、この2本の発光線が異なる発光中心によるものであれば、より浅い準位の発光中心による高エネルギー側の発光線の方から温度消光していくはずである。しかし、温度上昇に伴い、黒丸(●)で示した低エネルギー側の発光線は急激に消光し始め、白丸(○)で示した高エネルギー側の発光線の方へ遷有されていることがわかる。すな

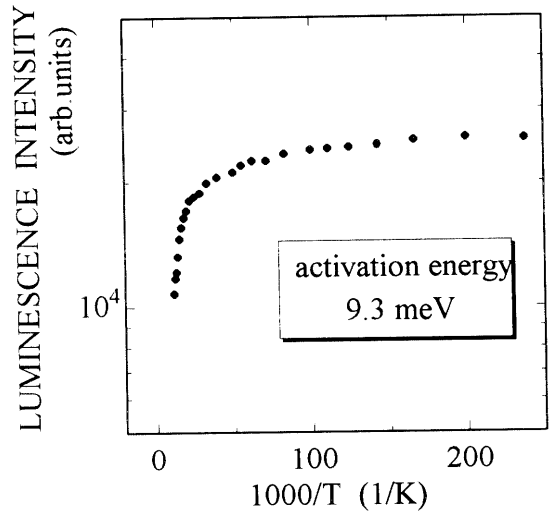


図6. 中性ドナー束縛励起子発光における発光強度の温度依存性

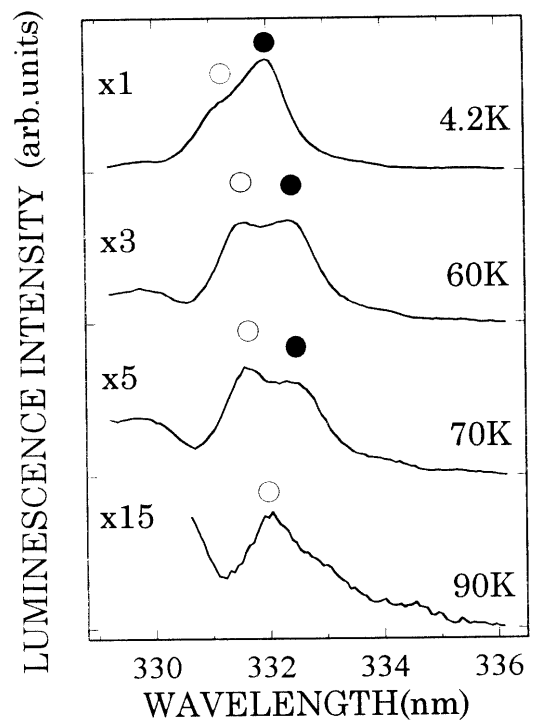


図7. 中性アクセプター束縛励起子発光の温度依存性

わち、これら2本の発光線は異なる発光中心によるものではなく、同一の発光中心に起因しているものと考えられる。このことの説明として、例えば、中性アクセプター束縛励起子発光 [(A<sup>0</sup>, X)] を構成する2つの正孔と1つの電子によるJ-J結合効果<sup>9) - 11)</sup> が考えられる。また、これら2本の発光線において、発光強度の温度依存性を図8に示す。

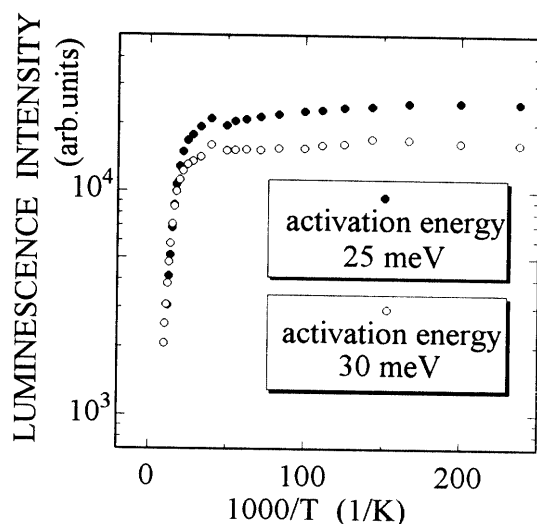


図8. 中性アクセプター束縛励起子発光における発光強度の温度依存性

この図に示した発光強度の減衰の傾きから、黒丸(●)で示した低エネルギー側の発光線および白丸(○)で示した高エネルギー側の発光線の活性化エネルギーを求めたところ、それぞれ25, 30meVであった。

この中性アクセプター束縛励起子発光に関しては、2本の発光成分など、不明な点が多く、より詳細な実験的研究が必要である。

#### 4. まとめ

本研究により作製した高品質 ZnS エピタキシャル薄膜において、励起子系発光スペクトルの温度依存性を考察した。ZnS エピタキシャル薄膜では初めて、室温(300K)において自由励起子発光を観測した。これは、ZnS 薄膜が非常に高品質であることの証明であるとともに、紫外波長領域における発光デバイス作製において重要な要素である。

また、自由励起子発光の発光強度の温度依存性から、その活性化エネルギー36.9meVを得た。この値は、励起子結合エネルギー36.3meVと同等である。また発光半値全幅の温度依存性から、励起子-LOフォノン結合定数 $\Gamma_{LO}$ を108meVと見積もった。これは、ZnSeにおける $\Gamma_{LO}=60\text{meV}$ の約2倍であり、ZnSはZnSeに比べ、フォノンによる散乱が約2倍大きいことを示す。

束縛励起子発光についても、その温度依存性の測定を行った。特に、中性アクセプター束縛励起子発光については、観測された2本の発光線がJ-J結合効果により説明できる可能性を示唆した。

#### 参考文献

- 1) Z. Kawazu, Y. Kawakami, T. Taguchi, and A. Hiraki: *Materials Science Forum Vols. 38-41*, 555 (1989).
- 2) S. Yamaga, A. Yoshikawa, and H. Kasai: *J. Cryst. Growth*, **106**, 683 (1990).
- 3) Y. Yamada *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **69**, 88 (1996).
- 4) J. Lee, E. S. Koteles, and M. O. Vassell: *Phys. Rev. B* **33**, 5512 (1986).
- 5) N. T. Pelekanos, J. Ding, M. Hagerott, and A. V. Nurmikko: *Phys. Rev. B* **45**, 6037 (1992).
- 6) Y. Endoh and T. Taguchi: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **161**, 211 (1990).
- 7) 山元隆穂 他: 1996年春季応用物理学会 講演番号 27a-ZD-2
- 8) 中村成志 他: 1996年春季応用物理学会 講演番号 27a-ZD-3
- 9) A. M. White *et al.*: *Solid. Stat. Phys.* **6**, 1971 (1973)
- 10) K. Cho: *Topics in Current Physics vol. 14 Excitons*, p. 73, p89.
- 11) X. J. Jiang, T. Hisamune, Y. Nozue, and T. Goto: *J. Phys. Soc. Jap.* **52**, 4008 (1983)

(1996. 10. 15 受理)

## TEMPERATURE DEPENDENCE OF EXCITONIC LUMINESCENCE FROM HIGH-QUALITY ZnS EPITAXIAL FILMS

Seiji NAKAMURA, Takaho YAMAMOTO, Yoichi YAMADA,  
and Tsunemasa TAGUCHI

High-Quality ZnS epitaxial layers were grown by a low-pressure metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) method using all gaseous sources. The photoluminescence spectrum of high-quality ZnS epitaxial layers at 4.2K was dominated by the radiative recombination of free excitons. The

photoluminescence of the free exciton was observed even at room temperature (300K) .The temperature dependence of the free-exciton linewidth was analyzed by considering exciton-LO phonon and exciton-acoustic phonon scattering.