

MBE法による $Cd_xZn_{1-x}Se$ 混晶薄膜 の作成と光学的評価

藤本正克¹, 重松 弘², 千田和彦², 石田浩一², 吉川満俊³,
久保八弥⁴, 山田陽一⁵, 田口常正⁵

¹山口県工業技術センター, ²大学院電気電子工学専攻, ³長州産業(株),
⁴山口エヌエフ電子(株), ⁵電気電子工学科

$Cd_xZn_{1-x}Se$ 混晶薄膜の組成揺らぎによる励起子線幅の不均一広がりとの関係
を明らかにするために, $Cd_xZn_{1-x}Se$ 混晶薄膜の光学的評価を行った. 成長は MBE 装置を用い, 分子線強
度比を 1.0 から 3.0 に変化させて行った. $x=0.2$ における励起子の発光線幅は $Se/Cd,Zn=1.0$ と 1.5 のとき
は $30.1meV$ と $14.0meV$ であるのに対し, $Se/Cd,Zn=2.0$ と 3.0 のときは $6.1meV$ と $7.8meV$ であった. この
値は理論値に非常に近い値であった. このことから, Se 供給量を増加させることにより 2 次元成長が可
能になり, 結晶性が向上し, 組成揺らぎを押さえることができると考えられる.

key words : beam flux ratio, exciton linewidth, ternary alloy, uneven composition, 2D-epitaxial growth

1. 緒言

現在, 光ディスク用光源に用いられている半導体
レーザーは $AlGaAs$ や $AlGaInP$ を材料としており, 発
光波長は $630\sim 780nm$ 帯が中心である. しかしなが
ら, 次世代の高密度ディスク用光源としては, さら
なる短波長化が必要であり, そのためには緑色から
青色さらに紫外域の半導体レーザーの開発が望まれ
る.

レーザーの短波長化を実現する材料としては, 窒
化系 III-V 族, II-VI 族化合物半導体が有望であ
り, 多くの研究機関で開発が進んでいる. 特に II-VI
族化合物半導体である $ZnSe$ 系化合物半導体は直接
遷移型バンド構造を有し, バンドギャップエネルギ
ーが室温で $2.7eV$, すなわち発光波長は $460nm$ であ
ることから, 以前より青色発光素子が実現可能な材
料として有望視されてきた. しかしながら, II-VI
族半導体は残留不純物や点欠陥による補償効果が生
じやすく, 不純物添加による伝導性制御が困難であ
った. ところが, 1990 年代に分子線エピタキシー
(Molecular Beam Epitaxy: MBE と略す)法における伝
導制御技術の発展にともない, $ZnCl_2$ を用いた塩素ド

ーピングによる低抵抗 n 型 $ZnSe$ が実現し¹⁾, さら
にはラジカル窒素を用いることで低抵抗 p 型 $ZnSe$ も実
現した^{2),3)}.

一方, 近年のエピタキシャル成長技術の進展によ
り, MBE 法や MOCVD (有機金属化学気相) 法に
より原子スケールでの成長制御が可能になった. 特
に MBE 法は結晶成長において成長速度が他の方法
に比べて遅く, 組成の切り替えが容易で急峻なヘテ
ロ界面を作成することができる. また, 膜厚の制御
も極めて正確に行うことができ, 良質な結晶による
量子井戸構造の作成が可能である. そのため, 現在
では MBE 法を用いて作成した量子井戸構造の光物
性に関する研究^{4),5)}が盛んに進められている.

これらの伝導型制御および成長技術の発展にとも
ない $ZnSe$ 系化合物半導体により 1991 年に 3M 社が
 $77K$ での電流注入によるレーザー発振に成功し⁶⁾, さ
らに 1993 年にソニーが SCH 構造による半導体レ
ザーを開発し室温連続発振に成功した⁷⁾.

しかしながら, $ZnSe$ 系化合物半導体の発光デバイ
スの発光層に用いられている $CdZnSe$ 混晶の励起子
発光は, 結晶中の組成揺らぎのため不均一な広がり
を持つ. 特に $CdZnSe$ 混晶の励起子のボーア半径は III

Ⅴ族化合物半導体に比較して小さいことから局在しやすく、励起子線幅の不均一広がりも顕著になる。したがって、この不均一広がりを最小に押さえることは、良質の発光層を作成する上で重要であると考えられる。

そこで本研究では、CdZnSe 混晶薄膜の不均一広がりの低減化のために、混晶の励起子線幅の分子線強度依存性を調べ、不均一広がりを押さえた混晶を作成する成長条件の検討を行った。また、不均一広がりを押さえた混晶を用いた量子井戸構造を作成し光学的評価を行った。

2. 実験方法

最初に現在Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体の中で発光層として主に用いられている Cd_xZn_{1-x}Se 混晶を MBE 法により、GaAs 基板上に作成し、その光学的特性を PL(Photo-Luminescence)法等により調べた。次に光学的評価で得られた結果をもとに井戸層に CdZnSe、障壁層 ZnSe を用いた CdZnSe/ZnSe 量子井戸構造を作成し光学的特性を調べた。

成長装置は日本真空技術(株)製の MBE 装置(MB95-5003)を用いた。基板は GaAs(100)を用い、原料は Cd, Zn, Se (純度: 6N-grade, 形状: shot)を用いた。基板の前処理として、トリクロエチレン、アセトンによる脱脂洗浄と硫酸混合液によりエッチングを行った。さらに表面の酸化膜除去を目的として成長チャンバ内でサーマルクリーニングを約 600°C で約 2min 行った。この酸化膜除去による表面状態は RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction)パターンにより確認した。基板温度 325°C で、バッファ層に Undoped-ZnSe を約 1 μm 成長後、混晶および量子井戸構造の成長を行った。原料の分子線強度は分子線モニタを用いて成長前後で測定した。

Cd_xZn_{1-x}Se 混晶はⅥ族原料(Se)とⅡ族原料(Cd,Zn)の分子線強度比(Ⅵ/Ⅱ比と略す)を 1.0~3.0 で変化させて作成した。CdZnSe/ZnSe 量子井戸構造は障壁層として ZnSe、井戸層として CdZnSe を 10 周期作成した。

光学的評価は PL 法において行い、その励起光源には He-Cd レーザー(波長:325nm, 出力:1mW)を用いた。また、分光器には 500mm の 3 つのグレーティングからなる CCD 分光器を用い、試料温度は 4.2K から室温で測定した。また、膜厚は干渉膜厚計を用い、エリプソメータにより求めた 632.8nm での屈折率(n=2.617)から求めた。混晶の組成比は X 線回折法による回折ピークより求めた。さらに成長中の表面状

態は RHEED パターンにより確認し、成長後においてはデジタルインスツルメンツ社製の AFM(Nanoscope III)により評価を行った。

3. 実験結果

(1) Cd_xZn_{1-x}Se 混晶

実験で作成したⅥ/Ⅱ比を 1.0~3.0 に変化させたときの CdZnSe 混晶の PL スペクトルを図 1 に示す。図中の混晶の組成比 x は格子定数 a が組成に依存して連続的に変化することより、X 線回折により得られた回折ピークから以下のベガード則を用いて算出した。

$$a_{Cd_xZn_{1-x}Se} = xa_{CdSe} + (1-x)a_{ZnSe} \quad (1)$$

ここで a_{CdSe} , a_{ZnSe} は CdSe および ZnSe の格子定数である。

Ⅵ/Ⅱ比を 1.0 から 1.5 にすることにより励起子線幅が 30meV から 14meV と約 1/2 になり、さらに 2.0 にすることで 6meV と約 1/4 になることがわかる。しかしながら、2.0 と 3.0 では励起子線幅においては変化が観測されなかった。但し、3.0 においては深い準位に発光が観測された。これは不純物による発光と考えられるが、原因については定かでない。また、Ⅵ/Ⅱ比が 2.0 において発光ピーク位置が長波長側にシフトしているのは X 線回折の情報に薄膜全ての

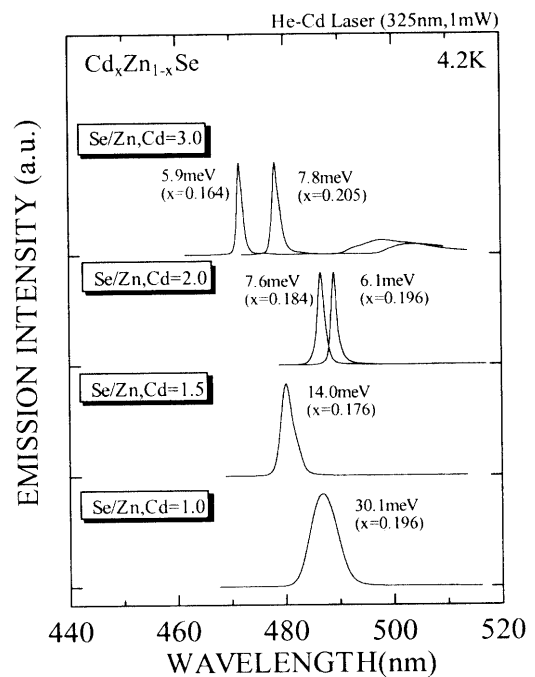


Fig.1 PL spectra of Cd_xZn_{1-x}Se films at 4.2K

情報を含んでいるのに比べ、PL スペクトルの情報は薄膜の表面の情報であるために差が生じたものと考えられる。

図2に組成比と PL スペクトルから得られた励起子線幅の関係および不均一広がり理論計算値を示す。図中の混晶の不均一広がり理論計算値は以下の式⁸⁾により求めた。

$$\Delta(x) = 2\sqrt{2 \ln 2} \left\{ \frac{dE_{ex}(x)}{dx} \right\} \sqrt{x(1-x)V_0(x)/V_{ex}(x)} \quad (2)$$

ここで $E_{ex}(x)$, $V_0(x)$, $V_{ex}(x)$, はそれぞれ組成比 x に依存した励起子線の遷移エネルギー、結晶単位胞の体積および混晶中の励起子の体積である。Zimmermann⁹⁾によると励起子の体積 $V_{ex}(x)$ は以下の式で求めることができる。

$$V_{ex}(x) = 8\pi r_B^3(x) \quad (3)$$

ここで $r_B(x)$ は励起子のボーア半径である。ZnSe および CdSe の励起子のボーア半径はそれぞれ 3.30nm, 4.34nm とし $r_B(x)$ は線形近似により求めた¹⁰⁾。

図より VI/II 比が 1.0 および 1.5 において励起子線幅が理論値に比べてかなり大きいことがわかる。しかしながら、VI/II 比が 2.0 および 3.0 においては理論値に近く組成の揺らぎを押さえることができていることがわかる。さらに図3に VI/II 比が 1.5 と 2.0

においての AFM による表面状態を示す。図より VI/II 比が 1.5 において 15nm 程度の凹凸が観測された。しかしながら 2.0 においては凹凸が少なく 7nm 程度と平坦性が 1/2 になっていることがわかった。これは成長中における RHEED パターンからも確認でき、VI/II 比が 1.0 および 1.5 の場合はスポッティなパターンを示し、2.0 および 3.0 の場合はストリークパターンを示すことと一致した。

以上のことから、VI/II 比が 1.0 および 1.5 においての励起子線幅の不均一広がり原因として、成長中の分子線強度の変動によるものに加えて、Se 供給量の不足による Zn の 3次元成長により、組成揺らぎが多くなり励起子発光線幅の不均一広がりが顕著になると考えられる。しかしながら、VI/II 比が 2.0 および 3.0 においては Se の供給過剰により 2次元成長が可能になり、結晶性および平坦性が向上すると考えられる。そのため組成揺らぎが少なくなり、励起子発光線幅の不均一広がりが押さえられると考えられる。

さらに VI/II 比が 2.0 と 3.0 においての薄膜の結晶

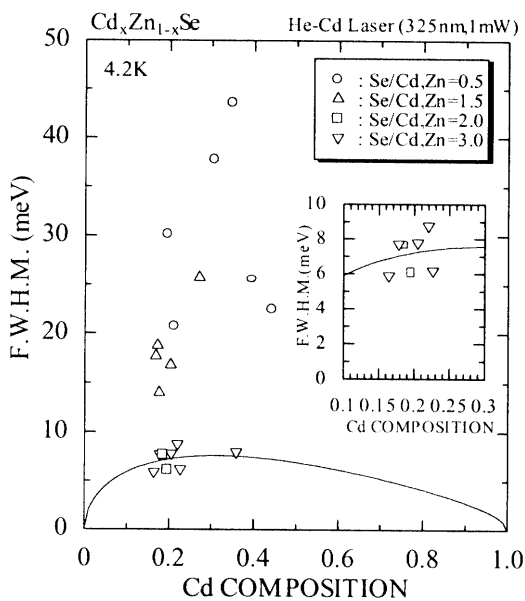
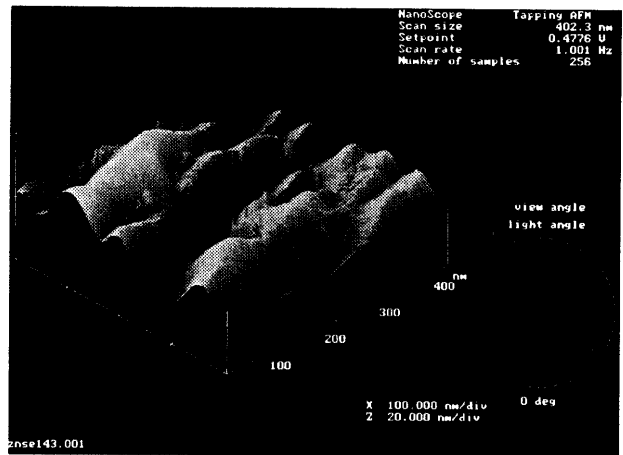
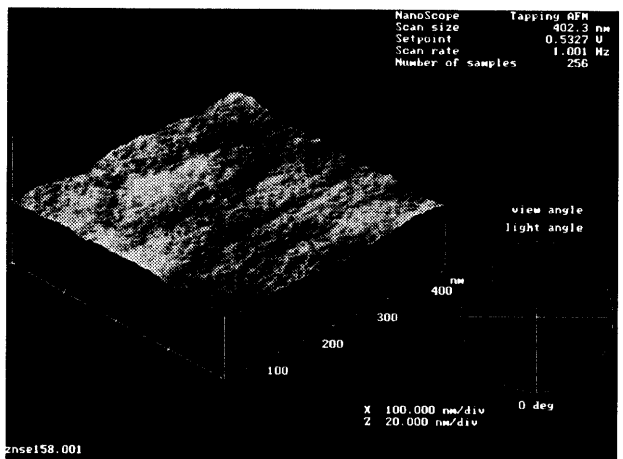


Fig.2 FWHM of Cd_xZn_{1-x}Se films at 4.2K



a) Se/Cd,Zn=1.5



b) Se/Cd,Zn=2.0

Fig.3 AFM image of CdZnSe films

性を検討するために PL スペクトルの温度依存性を測定した. 図4に励起子発光強度と励起子線幅の温度依存性を示す. 励起子線幅の温度依存性は以下の式¹¹⁾により近似した.

$$\Delta = \Gamma_0 + \Gamma_a T + \Gamma_{LO} \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (3)$$

ここで Γ_0 , Γ_a , Γ_{LO} , $\hbar\omega_{LO}$ はそれぞれ構造的不完全性に起因した半値幅の広がりを表す定数, 励起子と音響フォノンとの相互作用を表す結合定数, 励起子とLOフォノンの結合定数およびLOフォノンエネルギーである. 但し, 不純物に関する項は無視した. また, $\hbar\omega_{LO}$ はZnSeのLOフォノンエネルギーである30.42meVを用いた.

励起子発光強度の傾きから求められる活性化エネルギーはそれぞれ14.3meV, 14.7meVとなり, 差は見られなかった. しかしながら, 励起子線幅の Γ_{LO} はそれぞれ191meV, 357meVとなり, VI/II比が3.0においては高温になるにしたがってLOフォノンの影響が大きくなるのがわかる.

以上のことから励起子線幅の不均一広がりを最小限に抑さえ, かつ結晶性の良好なCdZnSe混晶薄膜を

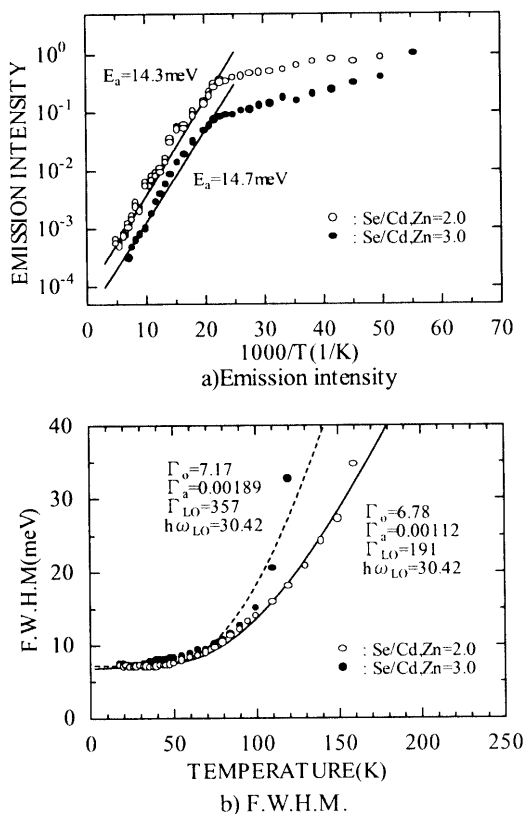


Fig.4 Temperature dependence of emission intensity and FWHM from CdZnSe films

作成可能なVI/II比は2.0であることがいえる.

(2) Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSe 量子井戸構造

混晶薄膜において励起子線幅のVI/II比依存性を検討することにより, VI/II比が2.0で不均一広がりを抑えさせた混晶薄膜が得られた. そこでCd_{0.20}Zn_{0.80}Se/ZnSe多重量子井戸構造(MQW)を作成し光学的評価を行った.

作成したMQWは井戸層にZnSe, 障壁層にCd_{0.20}Zn_{0.80}Seを用いた. 成長はCdZnSe混晶薄膜と同様にエッチングおよびサーマルクリーニングを行った後, Undoped-ZnSeをバッファ層として約1μm成長後, 障壁層幅を一定にし井戸層幅を変えてMQWを作成した. 障壁層幅および井戸層幅は, X線回折による量子井戸エピタキシャル膜からの反射の0次回折ピークおよびこれを中心とした多重量子井戸構造の障壁層および井戸層による1次の回折ピークから求めた.

図5に作成したMQWのPLスペクトルを示す. 井戸層幅は8.0nm, 障壁層幅3.9および5.9nmである. 発光半値幅はそれぞれ9.4および11.3meVであり, CdZnSe混晶薄膜に比べて大きくなっている. これは閉じ込め効果により励起子のボーア半径が小さくなることから混晶組成比の不均一によるブロードニングの拡大が原因であると考えられる. また, 発光ピーク位置はCdZnSe混晶薄膜より短波長側にシフトしているが, これは井戸層が小さくなることによる量子井戸中の量子準位の変化によるものと考えられる. このことから発光が量子井戸中の電子と正孔の再結合による発光であることがわかる. さらに井戸層幅が3.9nmにおいて軽い正孔と重い正孔による発光が観測され, 量子井戸による閉じ込め効果が顕著になっていることがわかる.

さらに量子井戸による閉じ込め効果について温度

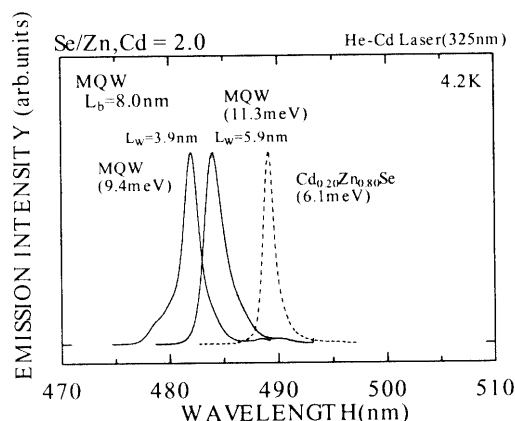


Fig.5 PL spectra of CdZnSe/ZnSe MQW at 4.2K

依存性により検討を行った. 図6に PL スペクトルを示す. 温度が高くなるにつれ発光ピーク位置は長波長側にシフトしている. これはエネルギーギャップが温度により低エネルギー側にシフトすることに起因している. また, 室温付近の 280K においても発光が観測されことから, 結晶性が良好であることがわかる.

また, 図7に発光強度および発光半値幅の温度依存性を示す. 活性化エネルギーは 60.9meV と CdZnSe 混晶薄膜より約 4 倍となっており, さらに Γ_{LO} も約 1/4 になることから量子井戸による電子および正孔の閉じ込め効果が顕著であることがわかる.

4. 結 言

発光デバイスの性能向上のために, 発光層に多く用いられている CdZnSe 混晶薄膜において励起子発光線幅の不均一広がり VI/II 比依存性の検討を行った. その結果, VI/II 比が 2.0 および 3.0 において Se 供給量を多くすることでエピタキシャル薄膜の 2 次元成長が可能になる. そのため結晶性が向上し組成揺らぎを押さえられ, 励起子発光線幅を小さくすることが可能であることがわかった. さらに VI/II 比が 2.0 と 3.0 を温度依存性により比べた結果, VI/II 比が 2.0 の場合の方が結晶性に優れていることがわかった.

また, VI/II 比が 2.0 の成長条件で MQW を作成し評価した結果, 量子井戸による閉じ込め効果が顕著に現れ, 室温での発光が観測された. しかしながら, 低温からの発光強度の減少が 4 桁以上と大きいことからさらなる界面制御が必要であると考えられる.

参考文献

- 1) K.Ohkawa, Tmitsuyu and O.Yamazaki : J.Appl.Phys., 62 , 3216(1987)
- 2) K.Ohkawa, T.Kawawasa and T.Mitsuyu : J.Crystal Growth, 111, 797(1991)
- 3) R.M.Park, .B.Troffer, C.M.Rouleau, J.M.Depuydt and M.A.Hasse : Appl.Phys.Lett., 57, 2127(1990)
- 4) N.Samarth, H.Luo, J.K.Furdyna, R.G.Alonso, Y.R.Lee, A.K.Ramdas, S.B.Qadri and N.Otsuka : Appl.Phys.Lett., 56, 1163(1990)
- 5) H.J.Lozykowski and V.K.Shastrri : J.Appl.Phys., 69, 3235(1991)
- 6) M.Aven, in Semiconducting Compounds, edited by D.G.Thomas (Benjamin, New York, 1967) 1232.

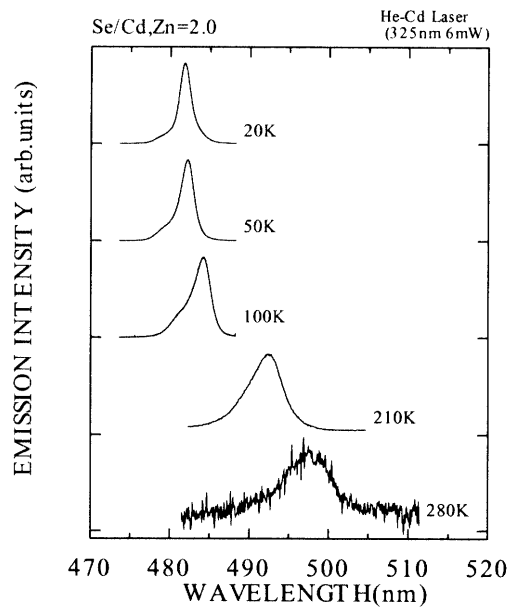


Fig.6 Temperature dependence of PL spectra from CdZnSe/ZnSe MQW

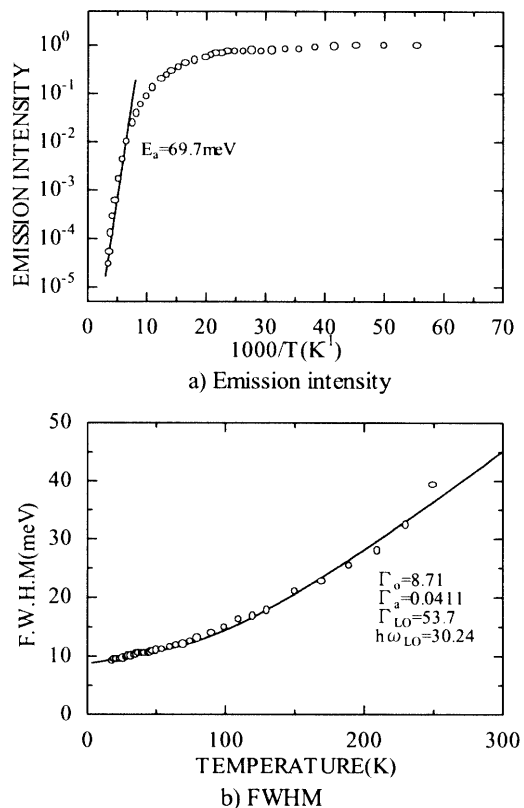


Fig.7 Temperature dependence of emission intensity and F.W.H.M. from CdZnSe/ZnSe MQW

- 7) N.Nakayama, S.Itoh, T.Ohata, K.Nakano, H.Okuyama, M.Ozawa, A.Ishibashi, M.Ikeda and Y.Mori : Electron.Lett. 29, 1488(1993)
- 8) I.M.Lifshitz : Ad.Phys. 13, 483(1965)
- 9) R.Zimmermann : J.Cryst.Growth. 101, 346(1990)

10) Y.Kawakami, M.Funato, Sz.Fujita and Sg.Fujita : Phys.
Rev.B50, 14655(1994)

(1997.10.15 受理)

11) J.Lee, E.S.Koteles and M.O.Vassell : Phys.Rev. B33,
5512(1986)

OPTICAL CHARACTERIZATION OF $Cd_xZn_{1-x}Se$ TERNARY ALLOY LAYERS GROWN BY MBE

M.FUJIMOTO, H.SHIGEMATSU, K.SENDA, K.ISHIDA, M.YOSHIKAWA,
H.KUBO, Y.YAMADA and T.TAGUCHI

In order to reveal the relation between the beam flux ratio (Se/Cd,Zn) and the broadening of exciton linewidth in $Cd_xZn_{1-x}Se$ ternary alloy layers by uneven composition, the luminescence properties of $Cd_xZn_{1-x}Se$ ternary alloy layers have been investigated. The epitaxial growth was carried out using MBE system. The beam flux ratio was changed from 1.0 to 3.0. For $x=0.20$ the exciton linewidth with beam flux ratio of 1.0 and 1.5 was 30.1meV and 14.0meV, respectively. However the exciton linewidth with beam flux ratio of 2.0 and 3.0 was 6.1meV and 7.8meV, respectively. This value nearly agreed with the theoretical one. It is considered that increase of Se molecular beam causes the 2D-epitaxial growth, the improvement of crystal quality and the suppress of uneven composition.