

マイクロ波 N プラズマの励起種を用いた ZnSe:N の成長とフォトルミネッセンス

山本 光一**・田口 常正*

Photoluminescence and Growth of ZnSe:N using Radical Species from Microwave Excited N Plasma

Kouichi YAMAMOTO and Tsunemasa TAGUCHI

Abstract

We have developed a new epitaxial growth method of ZnSe:N semiconductor films using radical species generated from microwave-excited nitrogen plasma. Excited species in the N plasma have been identified to be N atoms and N₂ molecular radicals using high-resolution optical emission spectroscopies. The growth was carried out onto ZnSe (100) substrates at a temperature of 350°C under N pressure of 4 Torr. The obtained ZnSe homoepitaxial film shows that the predominant emission at 4.2K is due to the recombination of excitons bound to neutral acceptors (I₁^d line), whereas a donor-acceptor pair emission encompassing N acceptor seems to be extremely weak. Doping process of N acceptors during growth is discussed.

1. はじめに

ZnSe は室温で禁止帯幅が2.7eV の直接遷移を示すワイドギャップII-VI族化合物半導体である。比較的容易に単結晶育成が行えるが, as-grown の状態では高抵抗を示し, Zn 溶液中での熱処理により低抵抗 n 型結晶に変わる。したがって, 古くから青色発光素子材料として, 発光ダイオード (LED) とレーザーダイオード (LD) への応用が期待され^{1),2)}, 多くの研究が成されてきたが, バルク結晶で 10^{16}cm^{-3} 以上の正孔濃度を有する p 型伝導が得られていないので, これまでにバルク単結晶を用いた発光デバイスは実現していない。

一方, ZnSe のエピタキシャル薄膜^{3),4)}は MBE (molecular beam epitaxy) 法と MOCVD (metal organic chemical vapour deposition) 法により GaAs 基板上に成長させている。1991年, 3M 社⁵⁾が ZnSe をベースにした超格子においてレーザー発振を報告して以来, ZnSe

薄膜・量子井戸の研究が盛んに行われるようになった。特に, MBE 法と RF 放電による N プラズマから原子・分子ラジカルドーピング法を用いて, p 型 ZnSe 膜が得られ^{6),7)}, ZnSe をベースにした緑色から青色 LD の実用化研究が活発に行われている。しかしながら, 現在, このドーピング法は MBE 法に対してのみ有効であるが, MOCVD においては 10^{18}cm^{-3} 以上の N アクセプタ濃度は得られていない。しかも, アクセプタドーピングにおいて N 原子が有効なのか, または, N 分子ラジカルが有効なのか不明である⁸⁾。

本研究では, ZnSe 結晶がプラズマ中で昇華することを利用して, N の励起種を輸送源とした新しいエピタキシャル成長法を提案して結晶薄膜の成長を行った。更に, その光物性の評価を4.2K の高分解フォトルミネッセンス (PL) 法により行った。また, N ガスのマイクロ波プラズマ中で生じる放電スペクトルを観測することにより, ZnSe の成長において反応に関与する励起種がどのようなものであるかを明らかにし, ZnSe 薄膜成長時における N アクセプタの取り込みに関する機構を考察する。

** 大学院電気電子工学専攻

* 電気電子工学科

2. 実験方法

2.1 マイクロ波放電プラズマの発生

周波数2.45GHz(TM₀₁₀モード)のマイクロ波により、石英管中(内径8mm,長さ1m)に流したN₂ガスを圧力2~4Torr,流量150ml/min以上の条件下で放電させた。スリースタブチューナー,可変短絡器を調整することにより安定なプラズマを長さ約10cmの範囲で得ることができた。入力パワーは数10Wから数100Wであり,放電発光スペクトルは光ファイバーを用いて焦点距離50cmの分光器に導き,光電子増倍管とロックインアンプで増倍して測定した。

2.2 ZnSe 薄膜の成長

図1に成長装置の概略を示す。導波管に差し込んだ石英管の中心部にZnSe単結晶を置き,約20cm離れた箇所に(100)ZnSe基板を置く。これらのZnSe結晶は煮沸した25%のNaOH溶液に約2分間浸して,化学エッチングを施した。ZnSe薄膜の成長時に,基板は電気炉で約200~400℃に加熱される。成長管にN₂ガスを流し,マイクロ波放電が起こるとZnSe単結晶はマイクロ波電力を吸収して加熱され(約600℃),かつスパッタリングにより昇華して基板側(低温部分)に輸送される。ZnSe(100)表面で反応してエピタキシャル成長するものと推測される。

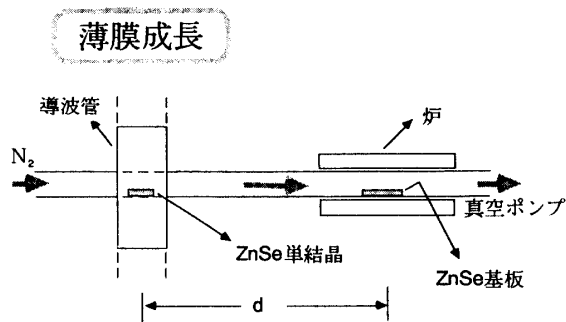


Fig.1 Growth apparatus of ZnSe epitaxial films using radical sources from microwave-excited N plasma.

2.3 4.2K フォトルミネッセンス (PL) の測定

得られた試料は液体ヘリウム用ガラスデューワーの試料ホルダーに取り付けて測定した。励起光源にはHe-Cdレーザ(発振波長:325nm,出力:5mW)を使用し,

Jobin-Yvonの1m単一グレーティング分光器(逆分散8Å/mm)とPARロックインアンプを用いた。検出器には冷却した高感度光電子増倍管(GaAsフォトカソード)を使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 プラズマ放電と発光分光

図2はN₂ガス圧力4Torr,マイクロ波入力電力400Wの時のプラズマ放電スペクトルである。短波長側から,2nd positive(300~500nm),1st positive(500~900nm)発光帯が観測される⁹⁾。391nm付近の発光帯は1st negative発光シリーズと呼ばれ,N₂⁺イオンが関与している¹⁰⁾。1st positive発光帯シリーズを詳細に見てみると,550,580,660,750nmに中心を持つ幅広いレプリカを伴う発光帯が見られるが,これらはすべてN₂分子ラジカルからの発光であると考えられる。更に,745,821,869nmに鋭い発光線が見られるが,これらは,高真空条件下(<10⁻⁵Torr)で生じるプラズマにおいて顕著に観測されるYシリーズと関係しており,N原子からの発光¹¹⁾である。しかしながら,これまで低真空状態(数Torrのタウンゼント放電状態)で生じるN₂ガスの放電では,N原子に基づく発光スペクトルは同定されていない。N原子は,N₂⁺分子イオンが電子との衝突により,2個の原子に分離して生成されていると考えられている¹²⁾。

これらの3本の鋭い発光線を詳細に調べたものが図3である。(a)は745nm帯,(b)は821nm帯,(c)は869nm帯の高分解発光スペクトルである。(a)はN原子の3s⁴p-3p⁴s⁰遷移に対応して,全角運動量量子数の遷移が全部(J=1/2→3/2,3/2→3/2,5/2→3/2)許容である。(b)は3s⁴p-3p⁴p⁰の遷移に対応し,7本に分裂しておりすべて許容である。(c)は3s²p-3p²p⁰の遷移に対応し,4本すべてが許容である。さらに,3s⁴p-3p⁴d⁰の遷移では,8本が観測されるが,もっとも長波長の1本(J=5/2→3/2)の遷移は,その発光強度が非常に弱いので観測されない⁹⁾。

最近,Vaudoら¹³⁾は,MBEにおいてp型ZnSeの成長にはN原子が重要な役割を果たしていると報告しており,10¹⁸cm⁻³程度の正孔濃度を得るためには出来るだけ原子状発光スペクトル強度が強いほうが望ましいとしている。この場合,MBEの成長室の圧力が1×10⁻⁵Torr以下でないと,これらの原子状Nスペクトルを出現させることは不可能であると結論している。しかしながら,すでに図2と3に示した様に,数Torrのプラズマ放電中でも原子状Nの鋭いスペクトルが十分観測さ

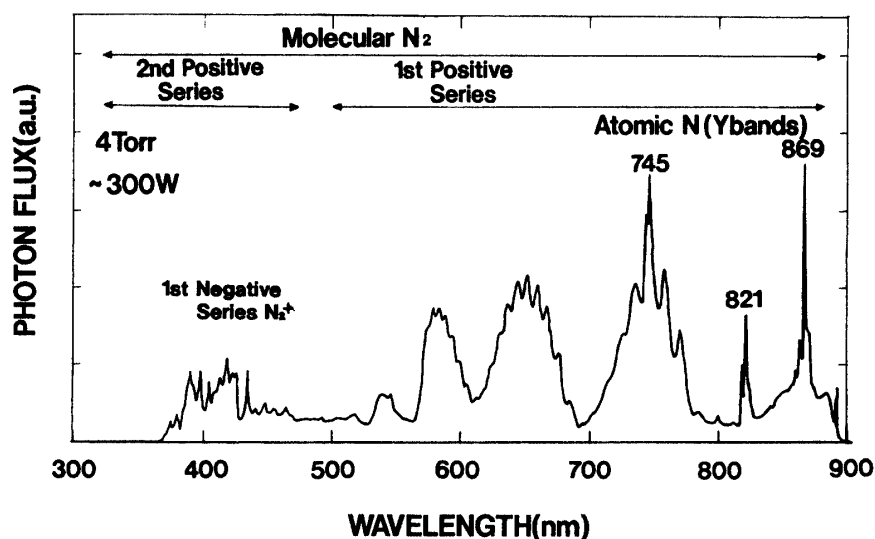


Fig.2 Emission spectrum of N plasma at 4Torr
(a microwave power of 300W).

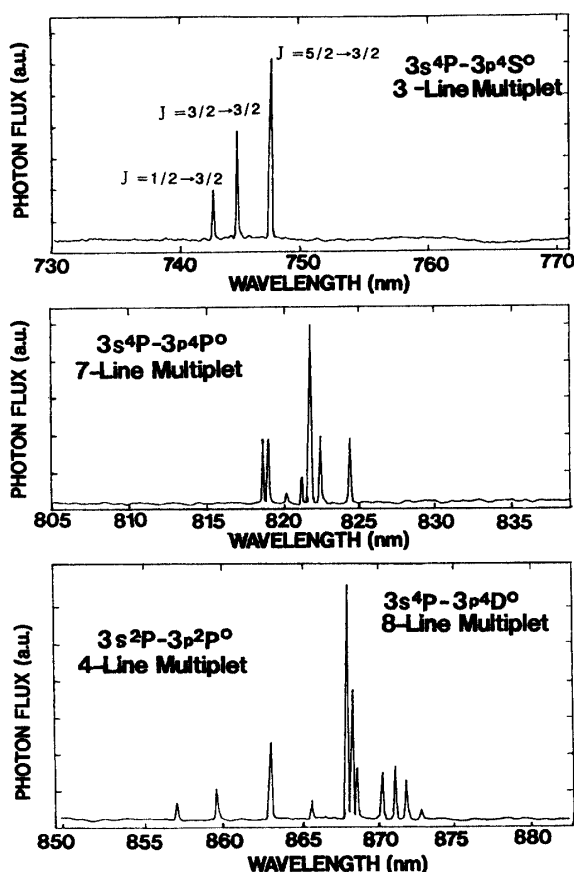


Fig.3 Emission spectra of excited species around
ZnSe substrate coming from N plasma.

れることから, Vaudo らの結論は否定される。したがって, 原子状 N の寿命はかなり長いものと考えられる。

3.2 ZnSe 薄膜の成長と N ドーピング

図 1 の成長炉にて (100) ZnSe 基板に約 30 分間 ZnSe 薄膜の成長を行った。本研究では, 成長速度の制御は放電条件によって変わるので, 成長圧力はすべて 4 Torr に固定した。350~400°C の成長速度では, 成長速度はおよそ 1 μm/h とかなり早いので, 成長モフォロジーは良好でなく, 表面は荒れて多結晶薄膜が成長している。N₂ ガスのプラズマ放電中に置かれた ZnSe の放電スペクトルを調べると, Zn 原子による発光線 (468, 472, 481, 636 nm, 4 本) 以外はほとんど図 2 の N₂ ガスのみの放電スペクトルと変わらないことから, Se 原子からのスペクトルや複合体 (ZnN, SeN) の発光遷移は見い出されていないと考えられる。したがって, 放電中で生成された Zn 原子, Se₂ 分子 (および, それらのイオン), N の励起種が基板に到達しているものと考えられる。そこで, 基板状での ZnSe の成長は, 蒸気圧の高い Se₂ 分子がまず基板表面に吸着され, そこへ Zn 原子が来て, ZnSe が成長し, その表面に N の励起種が飛来して吸着され, ZnSe : N の薄膜ができるのではないかと推測される。後述するが, N が ZnSe 中に置換型不純物として取り込まれることがないので, 理論的に予想された N の励起種が表面で Zn-N の結合を作る確率が非常に低いのではないかと考えられる⁸⁾。

そこで, 放電中で生じる N の励起種が基板に達する場合, どのような励起種が観測されるのかを調べるために, 基板近くでの発光スペクトルを観測した。図 4 が原料 (ZnSe 単結晶) と基板距離 23 cm で, 4 Torr の放電条件の N ガス放電スペクトルの 1 例である。図 2 と比

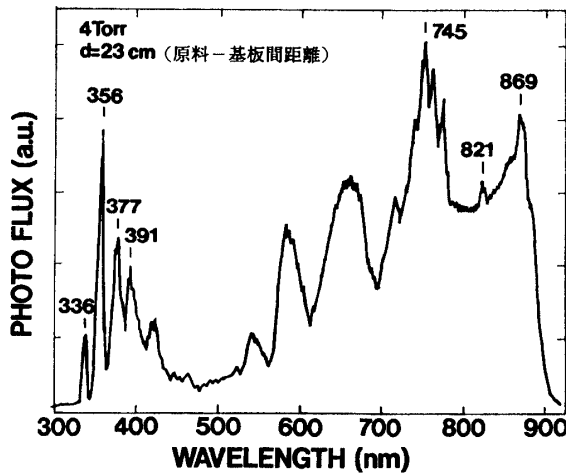


Fig.4 High-resolution nitrogen atomic spectra from plasma at 4 Torr.

べると紫外線の発光が強まり、 N_2^+ イオンなどの発光強度がかなり増加していることが分かる。したがって、これらの励起種が基板に到達していることは間違いない。一方、原子状Nの発光が弱くなっている。したがって、イオンによる影響のために、ZnSeへの原子状N、または、N分子ラジカルの吸着が著しく抑圧されたために、取り込まれ効率が悪くなったものと考えられる。今後、この N_2^+ などのイオン種を制御することが、取

り込み効率を上げるための解決策と考えられる。

3.3 4.2K フォトルミネッセンス

図5は350°Cで(100) ZnSe基板に成長したZnSe:N薄膜(膜厚、約1 μ m)の4.2Kにおけるフォトルミネッセンス(PL)スペクトルである。442nm付近に弱い発光が見られ、自由励起子の発光である。 I_1^d 線とは、Zn空孔またはCuなどの深いアクセプターに束縛された励起子からの発光であり、高抵抗ZnSeにおいて常に観測される。 I_1^d の発光強度は、LOフォノン(エネルギー31 meV)の放出を伴い(0, 1, 2...), それらの強度は次のようなポアソン分布に従う。

$$I_n = e^{-S} S^n / n!$$

ここで、Sは零フォノン線と1LOフォノン線との強度比であり、電子-LOフォノン結合定数を表わしている。図5より0.57である。図の実線は上式によって計算したフォノンレプリカの強度を示す。

DAPと記された発光帯は、ドナーとアクセプター対の発光であり、NがSeの格子位置と置換したときアクセプターになり発光に寄与するものである。しかしながら、図に示すように、 I_1^d 線の発光強度に比べると弱く、本手法により成長したZnSeへのNはSe位置に置き換わる割合が非常に少ないものと考えられる。しかしながら、500nmより長波長には発光が観測されないので、比較的良質な膜が得られていると考えられる。

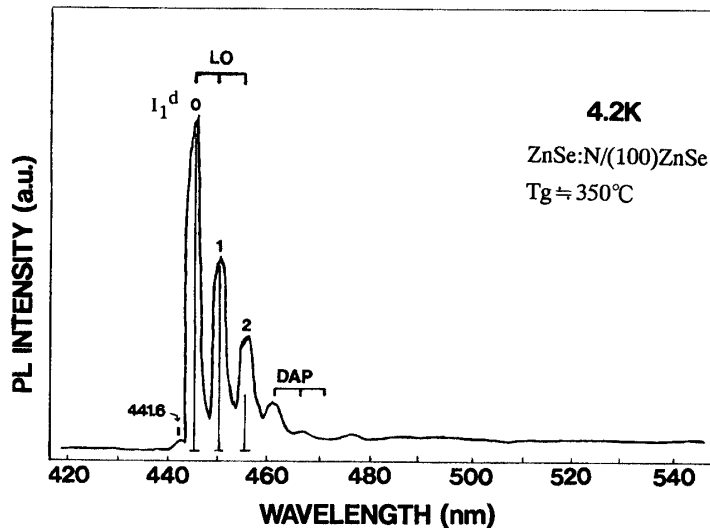


Fig.5 Photoluminescence spectrum at 4.2K of a ZnSe thin film grown on (100) ZnSe substrate at 350°C.

4. まとめと今後の課題

マイクロ波放電によって生成されたN励起種を輸送源に用いて、ZnSe結晶薄膜の成長を行い、得られた膜の性質を4.2KのPLにより調べた。得られた結果をまとめると次のようになる。

(1) N₂ガスの放電を利用した新しい気相エビタキシャル成長法を提案し、一例としてこれをZnSeへのNアクセプタのドーピングに適用した。

(2) 成長圧力4Torrにおいても、Nラジカル、原子からの発光が強く観測されるが、成長基板上では、N₂⁺分子イオンがこれらの励起種より多量に発生していることが分かった。

(3) この影響により、ZnSe表面におけるNラジカル、原子の吸着が抑圧されZnSeへのNアクセプタ不純物の取り込み効率が悪くなったものと推測される。

(4) 本成長法により得られたZnSe薄膜は中性アクセプタに束縛された励起子の発光が支配的であり、Nアクセプタが関与したドナー・アクセプタ対の発光は非常に弱かった。しかしながら、深い準位からの発光はほとんど観測されなく、比較的高品位の結晶膜が得られていることが分かった。

(5) Nアクセプタが効率よく取り込まれなかった原因として、イオンの存在が考えられる。今後これらのイオン種の減少とZn空孔濃度の減少を行うことが解決策として考えられる。また、Nアクセプタのドーピング法が常にDAP発光を呈することから、Nアクセプタの活性化にドナー不純物の共用添加(コドーピング)が必要とされると考えられる。

文 献

- 1) M. Aven and J.S. Prener, "Physics and Chemistry of II-VI Compounds" (North-Holland, Amsterdam 1967).
- 2) B. Ray, "II-VI Compounds" (Pergamon Press, London 1969)
- 3) T. Yao, Y. Makita and S. Maekawa, Appl. Phys. Lett., **35** (1979) 97.
- 4) W. Stutius, Appl. Phys. Lett., **33** (1978) 656, **38** (1981) 352.
- 5) M. Hasse et al., Appl. Phys. Lett **59** (1991) 1272.
- 6) K. Ohkawa et al., J. Crystal Growth **86** (1988) 329.
- 7) R.M. Park et al., Appl. Phys. Lett., **57** (1990) 2127.
- 8) F. Newmark, R. Park and J. Depudt, Physics Today (1994) 26.
- 9) A.N. Wright and C.A. Winkler, Active Nitrogen (Academic Press, New York 1968).
- 10) 西島喜代人, 常安場, 電学誌 A 111巻 平成3年 221.
- 11) W.G. Richerds and P.R. Scott, Structure and spectra of atoms (Wiley, New York 1976) p.48.
- 12) J.A. Baggern, R.J. Visser and E.J.H. Collart, J. Appl. Phys. **76** (1994) 738.
- 13) R.P. Vaudo, J.W. Cook Jr and J.F. Schetzina, J. Crystal Growth **138** (1994) 785.
- 14) 田口常正, 応用物理 **54** (1985) 28.

(平成6年10月15日受理)