

融液成長した ZnSe バルク単結晶の光学的特性と窒素プラズマ処理効果

大元誠一郎・山本 光一・山田 陽一
岡田 広*・田口 常正

Optical Properties and Effects of Nitrogen-Plasma Irradiation of Melt Grown ZnSe Single Crystal

Seiichiro OHMOTO, Kouichi YAMAMOTO, Youichi YAMADA
Hiroshi OKADA*, Tsunemasa TAGUCHI

Abstract

N-type zinc selenide (ZnSe) single crystals with a few number of twins and a resistivity less than 1Ωcm have been grown by the vertical gradient freeze method using the pyrolytic boron nitride crucible encapsulated in the molybdenum one. Photoluminescence(PL) spectra at 4.2K show an intense free-exciton line, Cu-green and Cu-red or SA emission. The effects of the irradiation of radical species generated from microwave-excited nitrogen plasma have been extensively studied. Capabilities of the nitrogen doping and the effect of ZnSe surface etching are discussed for the first time.

1. はじめに

セレン化亜鉛 (ZnSe) は室温で約 2.7eV のバンドギャップを有する。これは可視光の青色に相当するため、ZnSe は青色発光ダイオード用材料として最も注目されている。ダイオードを形成するためには p-n 接合を作る必要があり、ホモエピタキシャル成長が最も望ましい作製方法ではあるが、その際の基板には結晶学的に高品質の単結晶を用いる必要がある。

一般に、砒化ガリウム (GaAs) などの化合物半導体の単結晶は、原料であるこれらの化合物を融点以上の温度で溶解し、融液を徐々に冷却する融液成長法で育成することができる。この方法は、量産性に優れることを特徴とする。しかし、ZnSe の場合には、高品質の単結晶を育成することはきわめて困難であることが知られており¹⁻³⁾。現在に至るまで、結晶中に導入される双晶をはじめとする高密度マクロ構造欠陥を制御する方法が見出されていない。この原因は、溶融 ZnSe から

の結晶成長の工程において、融点である 1520°C でウルツ鉱型で結晶化した後、1420°C 付近で閃亜鉛鉱型に相転移を起こすためであると考えられている²⁾。また、融液成長法では成長温度が高いこと、および融点での蒸気圧が 2.2気圧もあることによって、不純物の混入や構成元素の解離を抑制する必要性などの問題がある⁴⁾。

融液成長法により得られる結晶は一般に高抵抗を示すことが知られている。しかし MBE, MOCVD を用いた ZnSe ホモエピタキシャル技術においては、エピタキシャル層を 4μm 以上にすると三次元成長が起こるといった問題があり、デバイス構造を複雑にできないことから、低抵抗の ZnSe 基板が切望されている。ZnSe のホモエピタキシャル成長に関する研究はまだ少ないが、GaAs 基板を用いたヘテロエピタキシャル成長と比べると、無歪みで高品質の ZnSe 薄膜が得られると報告されている^{5,6)}。しかし、高品質ホモエピタキシャル ZnSe を得るためには、加工時に導入される基板表面ダメージ層を除去する必要がある。特に、表面処理方法としては、化学薬品によるウェットエッチ⁷⁾と、真空中でのプラズマ放電により活性化されたガスを利用するドライエッチ⁸⁾などがある。しかし、確実にエピ成長するこ

* (株)神戸製鋼所電子技術研究所

とは困難であり、まだいずれも十分に技術確立されたとは言いがたい状況である。

さらに、融液成長、薄膜成長のいずれにおいても、P型 ZnSe の形成が難しいことが良く知られているが、これについては自己補償効果によると説明されている^{9,10)}。しかし、最近 MBE 法と RF 放電による N プラズマからの原子および分子ラジカルドーピング法を用いて、 10^{18}cm^{-3} 以上の N アクセプタ濃度を有する P 型 ZnSe 膜が得られ^{11,12)}、ZnSe をベースにした緑色から青色 LD の実用化研究が精力的に行われている。一方 CVD 法において、成長中に窒素プラズマを照射することによって、膜中に N を取り込むことが可能であるが、キャリア濃度は MBE 法より少なく、 10^{17}cm^{-3} 位のキャリア濃度しか得られていない。しかし、これらのアクセプタドーピングにおいて N 原子、N 分子ラジカルのいずれが有効なのか不明である¹³⁾。

本報告では、蒸気圧制御下での結晶育成を可能とするモリブデン封管法を用いて、as-grown 状態で低抵抗 n 型の ZnSe 単結晶を作製し、その光学的特性と表面処理技術の確立を目的とした窒素プラズマ処理の効果について述べる。さらに、ZnSe バルク結晶への窒素プラズマ照射により表面層を P 型化できるか否かについて検討をおこなった。

2. 実験方法

2.1 結晶成長

ZnSe 単結晶の育成は、モリブデン封管式垂直温度勾配 (VGF) 法を用いておこなった。成長系の概略図を図 1 に示す。7 ゾーンからなる VGF 炉を成長炉として用い、炉芯管内部の雰囲気は窒素とした。成長系については、信越化学製の熱分解窒化硼素 (PBN) るつぼを融液支持するつぼに用い、これをモリブデンるつぼ内に挿入し、電子ビーム溶接によって封管した後、カーボン製のホットゾーンで囲んでいる。原料には、光学用結晶材料として用いられている CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により得られた ZnSe の多結晶塊を用いた。種結晶についても原料と同じ CVD-ZnSe 多結晶を用いた。一般に、単結晶成長においては、方位の決められた単結晶を用いて成長方位の制御を行う。ZnSe においては、単結晶を種結晶としても、前述した相転移により種結晶の方位が変化する。今回、多結晶を種結晶として用いたのは、方位制御が目的ではなく、成長開始時、融液に過冷却が起これ、融点より低い温度で急激に固化するのを抑制するためである。ただし、多結晶を用いた場合でも、高温で固相成長し

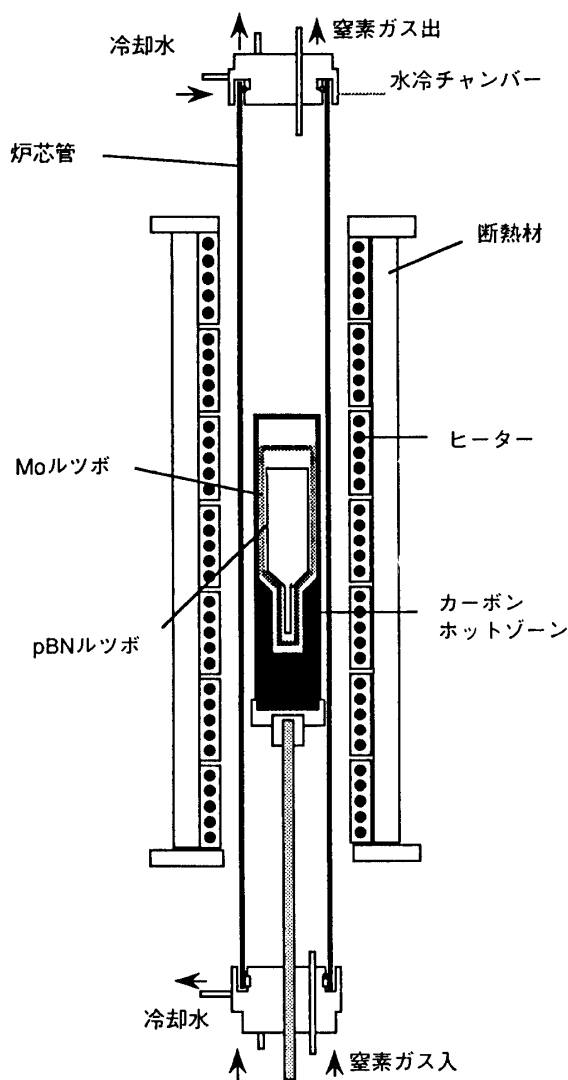


Fig.1. Cross-section of the vertical gradient freeze furnace

てグレインの拡大が起これるため、シーディング界面では単一のグレインでの種付けが可能となっていると考えられる。原料および種結晶は6Nの NaOH (80°C) および20%塩酸でエッチングした。さらに、融液形成時のモリブデン封管容器内には、その温度での ZnSe 融液からの亜鉛の解離平衡蒸気圧と等しい亜鉛の蒸気で満たすため、あらかじめチャージ時に高純度金属亜鉛を添加しておく(図2)。成長条件は、固液界面での温度勾配を約3°C/h、成長速度を約3mm/hとした。冷却過程では、結晶化した後、20°C/hで相転移点(1420°C)を通過させ、その後100°C/hで冷却した。これにより、結晶サイズ1/2インチ、直胴部約25mmの ZnSe 単結晶が得られる。

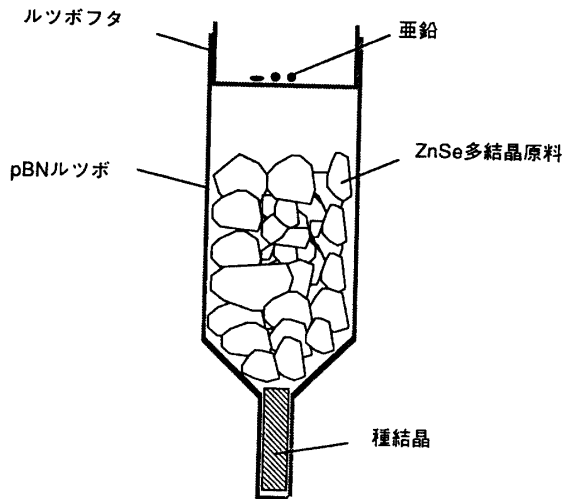


Fig.2. Cross section of the p-BN crucible which charged the ZnSe source material and seed

2. 2 窒素プラズマ処理

図3に窒素プラズマ処理装置の概略図を示す。高純度窒素ガスを導入することができる石英管(内径8mm)

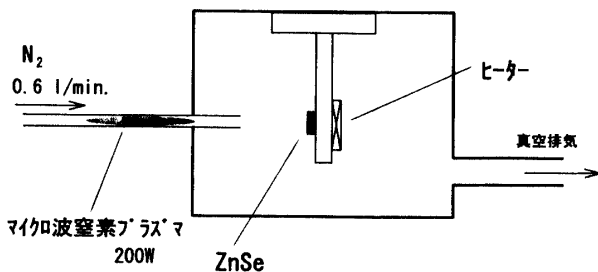


Fig.3. Scheme of the nitrogen plasma irradiation apparatus

を、マイクロ波導波管内を貫く構造にし、その直線上には、ヒーターにより温度制御可能な銅または高純度カーボンからなる試料ホルダーを設けている。チャンパー内到達真空度は 10^{-7} Torr以下である。周波数2.45 GHz (TM₀₁₀モード)のマイクロ波により、電力200Wの窒素プラズマを発生させ、ZnSe結晶に照射した。試料温度は室温および330°Cとし、プラズマ照射時間は20分とした。これにより、ZnSe表面のエッチングまたはNプラズマから原子および分子ラジカルのドーピングが起こると推測される。本報告では、すべてZnSeの劈開面にプラズマが照射されるように試料を配置した。

窒素流量は0.6l/min.とし、窒素圧力は3 Torrとした。プラズマと試料との間の距離は約200mmである。

2. 3 フォトルミネッセンス測定

光学的特性の評価法として、フォトルミネッセンス法を用いた。光源には、He-Cdレーザー(発振波長: 325nm, 出力: 5mW)を用いた。分光器はJOBIN YVON製の1m単一グレーティング分光器(THR1000)を用いた。最小分解能は0.08nmである。レーザー照射面は全てZnSe劈開面とした。劈開面は容易に鏡面を呈することが可能で、機械加工歪み層をもたないため、表面エッチング等を必要としない。特にas-grown結晶内部の性質を評価するのに適している。測定試料温度は77Kおよび4.2Kとした。

3. 実験結果

3. 1 ZnSe単結晶の融液成長

Mo封管式VGF法により得られたZnSe結晶を切断研磨した後、煮沸した6NのNaOH水溶液で15分間エッチングした表面を図4に示す。結晶は数本の双晶欠陥を含んでいることが分かる。これまでの報告では、

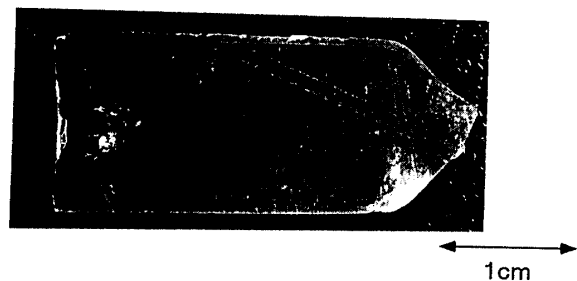


Fig.4. Etched pattern image of the ZnSe wafer grown by Mo capusulated VGF method

融液成長したZnSe単結晶には多くの双晶があり、マイクロツインと呼ばれるものしか得られていない。現時点では双晶の生じるメカニズムも明らかになっておらず、このような双晶の少ない結晶が得られた理由について明言できないが、他の研究グループと比較し、成長時の温度勾配が極端に小さいことが考えられる。また、この結晶についてはX線による構造評価、および電気的特性の評価もおこなった^{14,15)}。転位密度は $10^5 \sim 10^6 \text{cm}^{-2}$ であり、しばしば小傾角粒界の存在が認められた。四結晶モノクロメータにより単色化されたX線

を用いて、(400)回折でのロックンカーブを測定し、半値幅65~100arcsecを得た。ホール測定の結果、as-grown 結晶の比抵抗は $0.1\sim 1\Omega\cdot\text{cm}$ のn型導電性を示し、キャリア密度は $10^{16}\sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$ である。また、ICTS測定により0.29~1.09eVまでに6つの電子トラップの存在が確認され、その濃度はいずれも 10^{15}cm^{-3} 以下である。

図5 (a)と(b)はas-grown 結晶の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。442.8nm付近に見られるシャープな発光(E_x)は自由励起子の発光である。これまでに融液成長したZnSeバルク単結晶において、このような鋭い自由励起子発光が観測さ

含まれている。540nm付近と610nm付近の発光は、前者についてはCu-green, 後者についてはCu-redまたは亜鉛空格子とドナー不純物との複合欠陥によるSA発光であると考えられる。

3. 2 プラズマ処理効果

図6 (a)と(b)に上記as-grown 結晶の温度を330°Cとして、窒素プラズマを20分間照射した場合の4.2KにおけるPLスペクトルを示す。一般に窒素がアクセプタとなった場合、窒素アクセプタに束縛された励起子の発光(I_1^{N} 線)が444.1nm付近に見られると言われているが、この試料では確認できない。as-grown 状態で

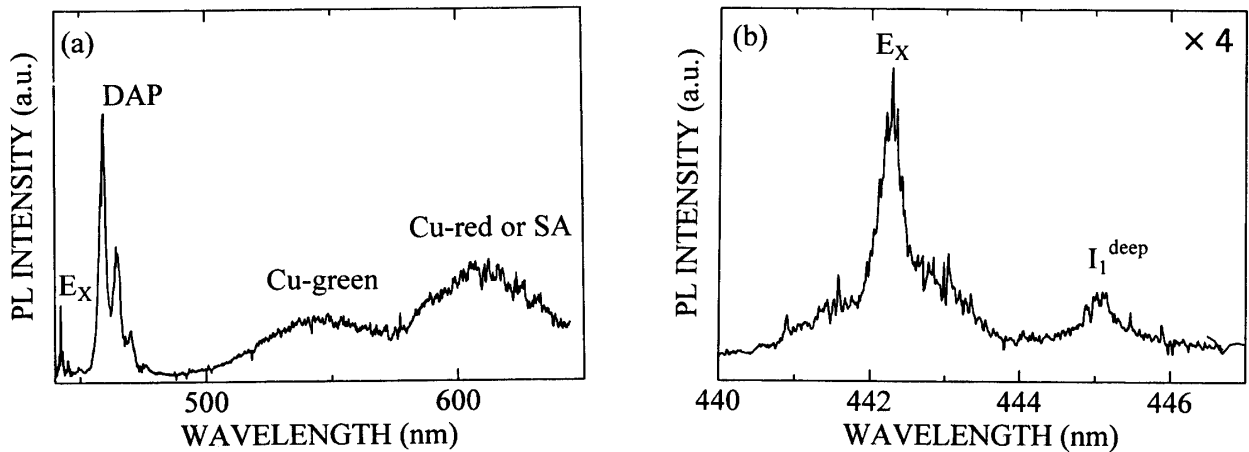


Fig.5. Photoluminescence spectra measured at 4.2K of the as-grown ZnSe crystal: (a) whole spectrum and (b) excitonic spectrum

れたという報告例はない。445.1nm付近の発光は I_1^{deep} 線と呼ばれる発光であり、これは亜鉛空格子欠陥(V_{Zn})または、亜鉛サイトの銅不純物(Cu_{Zn})に束縛された励起子の発光と考えられているが¹⁶⁾、従来の報告と比べ強度は弱い。これは、モリブデン封管内での蒸気圧制御された環境で育成したことにより、比較的解離しやすい亜鉛の蒸散を抑制でき、亜鉛空格子欠陥の少ない結晶が得られていることを示している。ICP分析によりas-grown 結晶中には 10^{16}cm^{-3} の銅不純物が検出されているが、 I_1^{deep} 線の発光強度は極めて弱い。また、460nmより長波長側にLOフォノンのレプリカをともなったDAP発光と呼ばれるドナーとアクセプタ対による発光が見られる。ドナーおよびアクセプタは、それぞれ主として原料中に不純物として含まれているAlおよびNaと考えられ、いずれも原料中に約0.1wt.ppm

のPLスペクトル(図5 (a))と比較すると、530nmおよび630nm付近の深いレベルの発光と I_1^{deep} 線が大きく増加している。一方、DAP発光は消失しているが、これは、深いレベルの増加にともない、発光過程においてキャリアが深いレベルの発光にほとんど寄与し、ドナー・アクセプタ間での遷移が生じにくい状況にあるためと考えられる。この場合のプラズマ処理では、銅製の基板ホルダーを使用していたため、銅不純物の汚染と熱拡散が起こった可能性がある。一般に銅は300°C以下でも熱拡散することが知られている。このことを考慮すると、この深い準位の発光については、それぞれ、Cu-green, Cu-redと呼ばれるCu不純物に関する発光がas-grown 状態より増大されたものと考えられる。 I_1^{deep} 線の成因については前述したように V_{Zn} または Cu_{Zn} があるが、この場合は結晶を加熱したことに

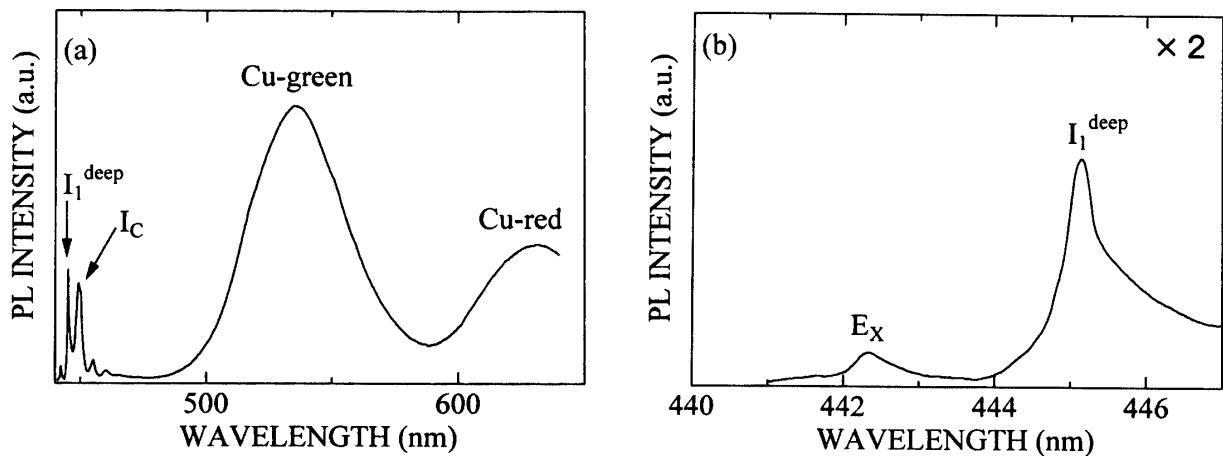


Fig.6. Photoluminescence spectra at 4.2K of the ZnSe exposed by the nitrogen plasma for 20min. at 330°C, sample holder:copper (a) whole spectrum and (b) excitonic spectrum

よる亜鉛空孔の発生よりはむしろ、置換型 Cu が I_1^{deep} 線の起源になっていると考えられる。これを確認するために、Cu 製のホルダーを高純度カーボン製にし、極力 Cu の拡散を抑えて ZnSe 基板の加熱のみおこなった。図 7 (a) と (b) の PL スペクトルから、as-grown 状態と比較すると僅かながら Cu-green の領域での増加が見られるが、図 6 (a) と比較すると深い準位の発光強度は弱く、図 7 (b) の I_1^{deep} 線についても図 6 (b) と比較して発光強度が弱い。すなわち、高純度カーボン製のホルダーを用いることにより Cu 不純物汚染を抑制できていることが分かる。しかし、DAP 発光については as-grown 状態と比べてブロードになっていることから、加熱に

より不純物の取り込み、あるいは原子再配列によるドナーまたはアクセプタの形成が生じ、as-grown 状態では見られなかった DAP 発光が現れていることが分かる。さらに、図 6 (a) ではこれまでに報告例のない発光 (I_c) が 449.5nm に LO フォノンのレプリカをともなって現れているが、図 5 (a) および図 7 (a) では僅かに見られる程度である。この発光は DAP よりも高エネルギー側であることから、束縛励起子による発光であると思われる。しかしながら、窒素温度での PL 測定においても同じ波長位置に発光を呈しており、バンドギャップの温度変化とは異なる不規則な温度依存性を示す。この振る舞いはセレン空格子が関与した I_1 発光と似てい

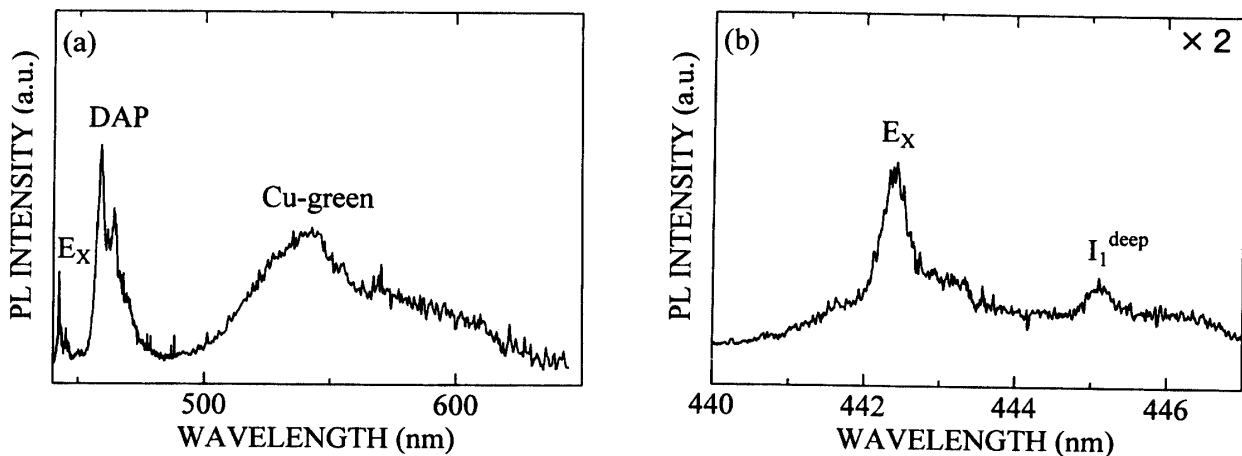


Fig.7. Photoluminescence spectra at 4.2K of the ZnSe annealed at 330°C for 20min., sample holder: copper (a) whole spectrum and (b) excitonic spectrum

る¹⁷⁾、おそらく Cu 不純物が関与しているものと考えられる。

次に、カーボン製のホルダー（すなわち銅の汚染が抑制された環境下）を用い、基板温度を330°Cで、窒素プラズマ照射を20分間おこない、その効果を検討した（図8 (a)と (b)）。カーボン製ホルダーで加熱のみ行った場合（図7）と比較して、深い準位の発光強度が小さくなっていることから、窒素プラズマ処理の効果として、不純物汚染の影響を抑制する効果があると考えられるが、未処理（図5）との比較においても発光強度は小さく、特に亜鉛空格子に関する SA 発光帯あるいは Cu-red の発光強度が大きく減少しており、結晶性の向上が認められる。Cu-green 発光の強度の減少はド

ナーである格子間位置の Cu の減少によるものと推定される。一方、Cu-red または SA 発光強度の減少については、 V_{Zn} が Zn で埋められたとは考えにくく、Zn サイトの Cu が消失したものと考えられる。以上のメカニズムは現時点では不明であるが、N原子あるいはN分子ラジカルの照射効果により、表面の銅不純物原子の再配列が起こっていると言える。さらに、図8 (b)において444nm 付近に I_1^N 線と思われる発光が僅かに認められることから、窒素がアクセプタとして取り込まれたと考えられるが、同時にドナー束縛励起子発光である I_2 線も現れている。一方、基板温度を室温としてプラズマ照射した場合は、スペクトルにほとんど変化は見られない（図9 (a)と (b)）。このことより、窒素の Se 位

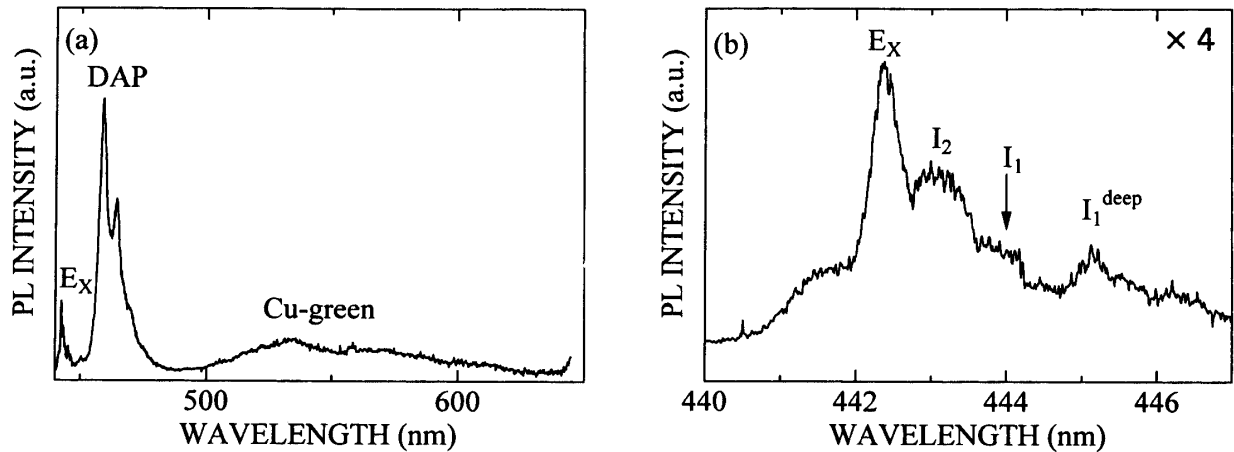


Fig.8. Photoluminescence spectra at 4.2K of the ZnSe exposed by the nitrogen plasma for 20min. at 330°C, sample holder:high purity carbon (a) whole spectrum and (b) excitonic spectrum

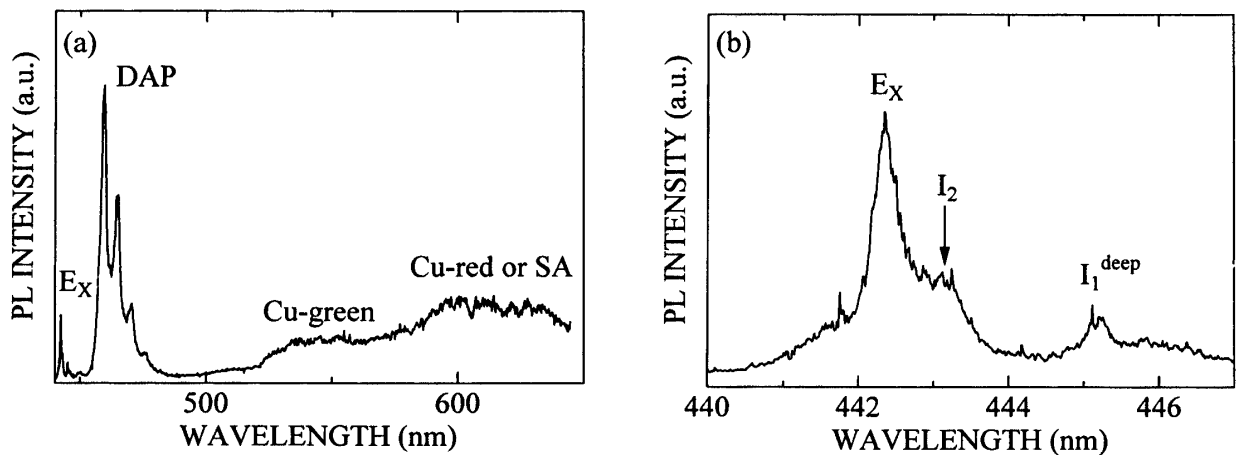


Fig.9. Photoluminescence spectra at 4.2K of the ZnSe exposed by the nitrogen plasma for 20min. at room-temperature, sample holder:high purity carbon (a) whole spectrum and (b) excitonic spectrum

置への取り込みあるいは、照射効果による表面原子の再配列を起こすためには、ZnSe 結晶にある程度温度を与える必要性のあることが分かる。

プラズマ処理による表面エッチングの効果については、自由励起子発光の強度に着目すると、さほど未処理の場合と変化はないと考えられる。本研究では、すべて(110)劈開面を基板表面としているため表面に歪み層はないと考えられるので、プラズマエッチングにより自由励起子発光強度が増加することはない。したがって、少なくともプラズマエッチングによる表面損傷はないと結論される。

4. まとめ

一般に、融液成長法では高品質の ZnSe 単結晶を育成することは困難であるとされているが、融液成長法のひとつである蒸気圧制御可能なモリブデン封管式 VGF 法により、双晶を数本しか含まない ZnSe 単結晶を得ることに成功した。光学的測定により、結晶中には原料不純物である Na および Al と、結晶育成中に混入したと思われる Cu に関する発光が認められた。バンド端付近の発光においては、自由励起子発光が従来の融液成長した ZnSe 単結晶に比べて強く、亜鉛空格に束縛された励起子の発光が弱い。すなわち蒸気圧制御により、亜鉛空格子欠陥の形成が抑制され、結晶性の良いものが得られている。この結晶を用いて、窒素プラズマを照射することの効果について検討した結果、窒素アクセプタの添加が起こっている可能性があることが確認された。さらに銅不純物に関して、基板表面での原子再配列が起こることがわかった。しかし、自由励起子発光の強度が減少するほどの構造的なダメージはなく、基板の表面エッチングとしても有効であると言える。

文 献

- 1) B.J. Fitzpatrick, T.F. McGee III and P.M. Har-nack, J.Cryst. Growth 78(1986)242
- 2) M.Shone, B.Greenberg and M.Kaczinski, *ibid.*, 86(1988)132
- 3) I.Kikuma and M.Furukoshi, *ibid.*, 41(1977)103
- 4) A.Omino, J. Cryst. Growth 117(1992)80
- 5) T.Yodo, T.Koyama and K.Yamashita, J.Cryst. Growth 86(1988)273
- 6) K.Menda, I.Takayasu, T.Minato and M.Kawashima, J.Cryst. Growth 86(1988)342
- 7) A.Kamata, H.Yoshida and T.Uemoto, J.Cryst. Growth 117(1992)96
- 8) K.Ohkawa, A.Ueno and T.Mitsuyu, J.Cryst. Growth 117(1992)375
- 9) F.A.Krer, J.Chem. Phys. Solids 26(1965)1707
- 10) F.F.Morehead and G.Mandel, Phys. Rev., 137(1965)A924
- 11) K.Ohkawa T.Mitsuyu and T.Mitsuyu, J.Cryst. Growth 86(1988)329
- 12) R.M.Park, M.B.Troffer, C.M.Rouleau, J.M.Depuydt and M.A.Haase, Appl. Phys. Lett., 57(1990)2127
- 13) F. Newmark, R. Park and J. Depuydt, Physics Today (1994)26
- 14) 大元誠一郎, 岡田 広, 川中岳穂: 1995年度春期応用物理学会講演予稿集 29-TA-5
- 15) 大元誠一郎, 山本光一, 山田陽一, 甲斐綾子, 田口常正: 1995年度日本物理学会・応用物理学会中国四国支部例会講演予稿集(1995)108
- 16) S.Huang, Y.Nozone and K.Igaki, J.J.Appl. Phys., 22(1983)L420
- 17) T.Taguchi and T.Yao, J.Appl. Phys., 56(1984)3002

(平成7年10月11日受理)

- 1) B.J. Fitzpatrick, T.F. McGee III and P.M. Har-