研究速報

GaAs 基板に成長させた ZnSe 薄膜の結晶性に及ぼす Zn と Se 分子線のイオン化の効果

関西大学 工学部 田村 進, 松原 正人, 中島 俊夫,
横田 勝弘, 片山 佐一

Susumu Tamura, Masato Matubara, Tosio nakazima, Katsuhiro Yokota and Saichi Katayama : Effect of Ionization of Zn and Se Beams on the Crystal Structure of ZnSe Films Grown on Crystalline GaAs Substrates

ZnSe films were grown on GaAs substrates using partially ionized Zn and Se beams, without heat treatment before growth. The ionization of Zn and Se beams was effective to remove the surface contamination. The quality of ZnSe films strongly depended on substrate bias. High-quality ZnSe films with smooth surfaces epitaxially grew on the substrate biased to -40V. (Received January 28, 1991)

I はじめに

ZnSe は直接遷移形のバンド構造を持ち、室温でのバンドギャップが約 2.7 eV と大きいので、青色発光素子の材料として注目されている。ZnSe の薄膜は分子線エビタキシャル法 (MBE 法)¹⁻³⁾ や有機金属化学堆積法 (MOCVD 法)⁴⁻⁶⁾ を用いて GaAs 基板上に成長されている。

半導体の薄膜を低い温度の基板上に成長させることはオートドーピングの抑制や薄膜と基板の熱膨張率の差による応力の低減のために重要である。分子線エビタキシャル成長において成長温度が低くなると、薄膜構成原子が基板上を自由に移動できなくなり、さらに過剰になった薄膜構成原子の再蒸発に必要なエネルギーが不足するために、良好な薄膜の成長が困難になる。

高品質の薄膜を低い温度の基板上に成長させるためには、基板の熱エネルギー以外の方法で、薄膜の成長に必要なエネルギーを基板表面に供給する必要がある。このようなエネルギーの供給方法の一つとして基板に供給する分子線の一部をイオン化し、電気的に加速して適当なエネルギーで、電気的に中性な分子線と一緒に照射することが考えられる。

我々はすでに GaAs 薄膜の成長に於ける分子線のイオン化の効果について報告している⁷⁻⁹⁾。本報告は ZnSe 薄膜の成長に於ける分子線のイオン化の効果を検討したものである。

II ZnSe 薄膜の成長

Fig. 1 は本成長に用いた ZnSe 薄膜成長装置の概略図を示したものである。本成長装置は Zn と Se のイオン源と基板ホルダーからなっている。基板から再蒸発した Zn や Se の蒸気を吸着させるために、液体窒素のシュラウドが基板ホルダーの回りに設置されている。

Fig.1 The schematic diagram of a apparatus used to grow ZnSe films.

基板ホルダーおよび各イオン源の前にはそれぞれシャッターが設置されている。これらのものはステンレス製の成長室内に設置され、550 (1/s) のターボポンプで 4×10^{-8} torr まで排気される。

Fig. 2 は本成長に用いたイオン源の概略図を示したものである。このイオン源はタンタル線ヒーターを取り付けたルツボとその上に設置したイオン化室からなり、

Fig.2 The schematic diagram of a ion source used to grow ZnSe films.

イオン化室は螺旋状に巻いたタングステンフィラメントとアノードからなっている。各イオン源のルツボに充填されたZnとSeはルツボに取り付けたヒーターで加熱されて蒸発し、イオン化室の中でアノードに向かって加速された電子と衝突し、その一部がイオン化される。

イオン化されたZnとSeはイオン化室内に形成されるプラズマの電位と大地電位の差のエネルギーを持ってイオン源から成長室の中へ飛び出す。大地電位の各イオン源からでたZnとSeのイオンは基板ホルダーに印加された負電位によってさらに加速され、電氣的に中性のZnとSeの分子ビームと一緒に基板上に照射された。

ZnSe薄膜の成長基板には(100)GaAs基板を用いた。GaAs基板は硫酸:過酸化水素:水=4:1:1の溶液でエッチングされたのち、モリブデン製の基板ホルダーに取り付けられて成長装置内に導入された。ZnSe薄膜成長前の高温での基板の前処理は行わず、GaAs基板上に直接ZnSe薄膜を成長させた。

成長させたZnSe薄膜の特性は高速電子線反射回折(RHEED)、X線回折、ホトルミネッセンスを測定して評価した。RHEEDの測定では100eVの電子線をZnSe薄膜表面に数度の角度でGaAs基板の<100>軸方向から照射して測定した。X線回折の測定にはCuK α 線を用い、ZnSe(400)面からの回折線を測定した。20KのZnSe薄膜にヘリウムカドミレーザからの325nmの紫外光を照射し、ZnSe薄膜からの発光をダブルモノクロメータで分光して、ホトルミネッセンスのスペクトルを観測した。

III. 実験結果

Fig. 3はZnのイオン源のルツボ温度を一定にして、Znのイオン電流を $4.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 一定に保ち、Seイオン源のルツボ温度を変えて、300℃のGaAs基板上に成長させたZnSe薄膜の成長速度とSeのイオン電流の関係を示したものである。ZnSe薄膜の成長速度はSeイオンの電流に比例して増加し、約2.2 $\mu\text{m}/\text{h}$ で飽和した。

300℃のGaAs基板上にMBE法で成長させたZnSe薄膜でも同じ様なZnSe薄膜の成長速度のSeビーム依存性が観測される¹⁾。したがって、本成長に於けるZnSe薄膜の成長機構は本質的にはMBE法によるZnSe薄膜の成長機構と同じものであると考えられる。

ZnSe薄膜の成長速度がSeイオン電流に比例する領域では、ZnSe薄膜の成長速度はSeの供給量で律速され、過剰になったZnは成長表面から再蒸発する。成長速度が飽和した領域では、ZnSe薄膜の成長速度はZnの供給量で律速され、過剰になったSeは成長表

Fig. 3 Growth rates of ZnSe films as a function of Se ion current under Zn ion current of $4.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

面から再蒸発する。比例領域のSeと飽和領域のZnの付着確率を1とすると、比例領域からSeビームのイオン化率、飽和領域からZnビームのイオン化率を見積ることができ、SeビームとZnビームのイオン化率は共に約2%であった。

Fig. 4は基板ホルダーの電位を変えて加速電圧を変化させ、300℃のGaAs基板上に成長させた約2

Fig. 4 RHEED patterns on the surface of $2 \mu\text{m}$ ZnSe films as a function of the substrate bias voltages.

μm の ZnSe 薄膜の RHEED 像を示したものである。基板ホルダーを大地電位にして成長させた ZnSe 薄膜の成長表面の RHEED 像はリング状の回折像で、多結晶の ZnSe 薄膜が成長したことがわかる。基板ホルダーを -10V または -20V にバイアスし、イオンを加速して照射すると、成長表面の RHEED 像はスポット状の回折像に変化し、表面の荒れた単結晶薄膜が成長することがわかる。基板ホルダーを -30V 以上にバイアスし、イオンをさらに加速して成長した ZnSe 薄膜の RHEED 像はストリーク状の回折像で、表面の平坦な単結晶 ZnSe 薄膜が成長したことがわかる。

Fig. 5 は加速電圧 -30 、 -40 、 -50V で 300°C の GaAs 基板上に成長させた比較的平坦な表面を持つ約 $2\mu\text{m}$ の ZnSe 薄膜の X 線回折スペクトルを示したものである。これらの X 線回折スペクトルは ZnSe (400) 面と GaAs (400) 面からの回折線が重なったもので、低角度側より ZnSe (400) 面の $\text{CuK}\alpha_1$ 線の回折線、ZnSe (400) 面の $\text{CuK}\alpha_2$ 線の回折線と GaAs (400) 面の $\text{CuK}\alpha_1$ 線の回折線の重なった回折線、GaAs (400) 面の $\text{CuK}\alpha_2$ 線の回折線の 3 のピークからなっている²⁾。

これらの ZnSe 薄膜の RHEED 像はすべてストリーク状の回折像であったが、X 線回折スペクトルは加速電圧に強く依存した。ZnSe (400) 面からの X 線回折強度は加速電圧 -40V で成長させた ZnSe 薄膜で最も強く、GaAs (400) 面からかなり明確に分離した。すなわち、加速電圧 -40V で成長させた ZnSe 薄膜の結晶性が最もよく、照射するイオンのエネル

Fig. 5 X-ray diffraction spectra of ZnSe films grown on GaAs substrates biased to -30 、 -40 、 -50V 。

Fig. 6 Photoluminescence spectra measured on ZnSe films grown on GaAs substrates biased to -30 、 -40 、 -50V 。

ギーが大きすぎると薄膜の結晶性は悪くなる。

Fig. 6 は加速電圧 -30 、 -40 、 -50V で成長させた ZnSe 薄膜のホトルミネッセンスのスペクトルを示したものである。これらのホトルミネッセンスのスペクトルはバンド端付近の発光と深い準位からの発光からなっていた。

加速電圧 -30V で成長させた ZnSe 薄膜のホトルミネッセンスは強い深い準位からの発光と非常に弱いバンド端からの発光からなっていた。加速電圧 -40V で成長させると、深い準位からの発光は弱くなり、バンド端からの発光が強くなった。加速電圧を -50V にすると、 -40V で成長させた ZnSe 薄膜の発光よりバンド端の発光は弱くなり、深い準位からの発光は強くなった。

Fig. 7 RHEED pattern of the ZnSe film continuously grown on GaAs biased to 0V after growing $0.2\mu\text{m}$ ZnSe layer at acceleration voltage of -40V 。

加速電圧 -40V で $0.2\mu\text{m}$ の ZnSe 薄膜を成長させたのち、基板ホルダーを 0V にバイアスして成長させた $2\mu\text{m}$ の ZnSe 薄膜の RHEED 像は、Fig. 7 に示したように、最後まで -40V の加速電圧で成長させた ZnSe 薄膜と同じ様なストリーク状の回折像で

あった。ZnSe薄膜成長の初期に適当なエネルギーのイオンを照射すると、ZnSe薄膜の結晶性が著しく改善されることがわかる。

IV 考察

加速電圧 -40V で約 $0.2\mu\text{m}$ のZnSe層をGaAs基板上に成長させた後、加速電圧を 0V に下げて成長させたZnSe薄膜のRHEED像は、Fig. 7に示したように、最後まで加速電圧 -40V で成長させたZnSe薄膜のRHEED像とほとんど同じであることから、ZnSe薄膜成長におけるZnとSe分子線のイオン化の効果の主なものはGaAs基板の清浄化であると考えられる。硫酸系の溶液でエッチングしたGaAs基板上には多くの汚染が存在するので、一般に、表面の汚染物質を除去するため、GaAs基板は薄膜成長の前に真空中で 650°C 以上の温度で熱処理される。本研究では、このような高温でのGaAs基板表面の清浄化を行っていない。従って、加速電圧 0V では、ZnSe薄膜は汚染物質が存在するGaAs基板上で成長し、ZnSeの結晶核は汚染物質のために基板と同じ結晶方位を持つことができず、Fig. 4(a)に示したように、多結晶薄膜が成長したものと推定される。

基板ホルダーの負のバイアス電位が大きくなると、基板表面に衝突するイオンのエネルギーは高くなり、基板表面の汚染物質が除去されるので、加速電圧が -10V 以上では、単結晶ZnSe(100)薄膜がGaAs(100)基板上にエピタキシャル成長するものと考えられる。しかし、加速電圧 -10V 、 -20V では、GaAs基板表面の清浄化が不十分で、ZnやSe原子のGaAs基板上での移動はGaAs基板上に多数存在する汚染物質のために抑制され、Fig. 4(b)に示したように、表面の荒れた単結晶GaAs薄膜が成長したものと考えられる。

加速電圧を -30 、 -40 、 $-50(\text{V})$ で成長させると、基板表面の汚染物質はかなり除去されるので、Fig. 4(d)、(e)、(f)に示したように、比較的平坦な表面を持つ単結晶ZnSe薄膜が成長したものと考えられる。しかし、加速電圧 -30 と $-50(\text{V})$ のZnSe薄膜のホトルミネッセンスのスペクトルには、Fig. 6に示したように、深い準位からの強い発光が観測され、これらのZnSe薄膜のX線回折強度は、Fig. 5に示したように、 $-40(\text{V})$ のZnSe薄膜のそれより弱かった。

加速電圧 $-30(\text{V})$ では、基板表面の汚染が完全に除去されないために、薄膜と基板の界面には汚染物質が存在し、界面の汚染物質からZnSe薄膜中に数多くの格子欠陥が導入されたと考えられる。加速電圧 -50V

では、大きなエネルギーを持ったイオンが基板に衝突し、基板表面を清浄化すると同時に、基板表面に損傷を与え、これらのGaAs基板表面の損傷から格子欠陥がZnSe薄膜中に数多く発生したものと考えられる。すなわち、加速電圧 -30V では基板表面の汚染物質から、加速電圧 -50V では基板表面の損傷から欠陥が発生し、これら欠陥のために、深い準位からの強い発光が観測され、ZnSeの結晶軸が部分的にRHEEDの測定では検出できない程度ずれて、ZnSe(400)面からのX線回折強度が弱くなったと考えられる。言い換えると、基板ホルダーを -40V にバイアスすると、適当に加速されたZnやSeのイオンの衝突によって、GaAs基板表面にほとんど損傷を与えることなく表面汚染が除去され、高品質の単結晶ZnSe薄膜が成長したと考えられる。

V 結論

ZnとSeビームの一部をイオン化し適当に加速して、電気的に中性なZnとSeと一緒にGaAs基板上に照射してZnSe薄膜を成長させると、薄膜の結晶性は強く加速電圧に依存し、加速電圧を -30V 以上にすると、平坦な表面をもつ単結晶ZnSe薄膜が成長した。これは適当に加速されたイオンの衝突によって基板表面の汚れが除去された効果であると考えられる。

照射するイオンのエネルギーが大きすぎると、GaAs基板表面に損傷を与え、ZnSe薄膜に欠陥が発生した。加速電圧を -40V にして成長させると、基板表面に損傷を与えないでGaAs基板を清浄化できるため、結晶性の良いZnSe薄膜が成長した。

文献

- 1) T.Yao, Y.Miyoshi, Y.Makita and S.Maekawa: Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 369.
- 2) F.Kitagawa, T.Mishima and K.Takahashi: J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 937.
- 3) T.Niina, T.Minato and K.Yoneda: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L387.
- 4) W.Stutius: Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 656.
- 5) S.Fujita, Y.Matsuda and A.Sasaki: Jpn J. Appl. Phys. 23 (1984) L360.
- 6) A.Yoshikawa, K.Tanaka, S.YamaGa and H.Kasai: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) L424.
- 7) K.Yokota, S.Tamura and S.Katayama: J. Crystal Growth 75 (1986) 513.
- 8) S.Tamura, K.Yokota and S.Katayama: Ncul. Instr. Meth. B37 (1989) 862.