ノート(1)

有機金属気相法によるヘテロ・エピタキシャル ZnTe 薄膜の育成と表・界面の特性

江川 満・川上 養一
田口 常正・平木 昭夫

大阪大学工学部電気工学科 〒565 大阪府吹田市山田丘 2-1
(1988 年 2 月 1 日 受理)

Growth, and Surface and Interface Characteristics of Hetero-Epitaxial ZnTe Films by Metalorganic Chemical-Vapour-Deposition

Mitsuru EKAWA, Yoichi KAWAKAMI,
Tsunemasa TAGUCHI and Akio HIRAKI

Department of Electrical Engineering, Faculty
of Engineering, Osaka University
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565

(Received February 1, 1988)

Epitaxial layers of ZnTe were grown on (100) GaAs substrates by metalorganic chemical-vapour-deposition using dimethylzinc (DMZn) and dimethyltelluride (DMTe) as alkyl sources. The DMTe source was precracked because its high pyrolysis temperature is as high as 500°C.

The grown layers have been characterized by using scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Auger electron spectroscopy and 4.2 K PL techniques. It is shown that the photoluminescence spectra of ZnTe epilayers depend upon (DMTe)/(DMZn) concentration ratio and upon the substrate temperature.

II-VI 族化合物半導体である ZnTe は、室温で、バンドギャップが 2.26 eV の直接遷移型半導体であるため、緑色発光素子として有望である。特に、ZnTe は p 型伝導を示す唯一の II-VI 族化合物であるため、他の n 型半導体とのヘテロ接合による p-n 接合素子の作製が行われている。従って、デバイスへの応用上、電気伝導の制御は重要であるが、バルク結晶では n 型伝導を得ることは非常に困難である。しかしながら、現在、低温成長 (約 300°C) が可能な有機金属気相法 (metalorganic chemical-vapour-deposition, 略して MOCVD) と分子線エピタキシ法 (molecular-beam-epitaxy, 略して MBE) を用いることにより、ドナー不純物の添加で、電気伝導度を制御することができるのではないかという期待がかけられている。

一方、赤外線センサへの応用のために、CdTe-HgTe, ZnTe-HgTe 歪超格子に関する研究、および格子不整合が小さくてその基板材料として有望な CdZnTe に関する研究が、最近活発になされている。以上のような観点から、我々は MOCVD 法により、低温において、GaAs 基板上に ZnTe 薄膜の育成を試み、成長過程の基礎特性や表・界面の特性を調べた。

成長に使用した MOCVD 装置を Fig. 1 に示す。原料ガスとして、Zn のソースにはジメチル亜鉛 (DMZn) を、Te のソースにはジメチルテルル (DMTe) を用いた。DMTe は常温で液体であるので、0°C の恒温槽中で純化 H₂ ガスによりバブリングを行い、ガスを得た。有機 Te ガスの熱分解温度は高く、Mullin らの報告によると、DMTe, DETe は、それぞれ約 500, 400°C で熱分解すると言われている¹⁾。そこで、我々は DMTe の導入口に Ta 線のヒータを設けて、反応前に DMTe のクラッキングを行った。

成長条件を Table 1 に示す。基板には GaAs (100) 面

Fig. 1 Schematic diagram of the MOCVD system.

Table 1 Growth conditions.

Substrate	GaAs(100) ZnTe(110)
Substrate temp.	300-400°C
Cracking temp.	350-450°C
Flow rate of DMZ	$0.9-4.5 \times 10^{-5}$ mol/min
Flow rate of DMTe	1.68×10^{-5} mol/min
Pressure	0.4-0.7, 5 Torr
Distance between DMZ tube and susceptor	7 mm

を用い、前処理を行った後、直ちにチャンバ内にセットし、 H_2 気流中で、550°C、1 分間のサーマルクリーニングを行った。また、成長圧力は、減圧 (0.4~0.7 Torr) 下と 5 Torr 下の 2 通りにした。

SEM による ZnTe 薄膜の表面モルフォロジーを **Fig. 2** に示す。基板温度はいずれも 350°C であるが、クラッキング温度は (a) 390°C、(b) 450°C である。(a) では、クラッキング温度が低いために膜厚が薄く、表面は平坦に見える。一方、(b) では、表面がグレイン状に

(a)

(b)

Fig. 2 SEM microphotograph of ZnTe film grown on a (100)GaAs substrate at 350°C. Cracking temperature; (a) C.T. 390°C, S.T. 350°C, $t \approx 1000 \text{ \AA}$ and (b) C.T. 450°C, S.T. 350°C, $t \approx 2500 \text{ \AA}$

Fig. 3 X-ray diffraction spectrum of ZnTe epilayer grown on a (100)GaAs substrate.

見えるが、これは膜厚の違いのため、結晶粒界などの成長過程を示しているか、あるいは DMTe が Ta 線と反応し、 $TaTe_2$ のような化合物が表面に付着している可能性がある。

基板温度 300°C、クラッキング温度 350°C、VI/II 比 2 で (100)GaAs 基板上に育成した ZnTe 薄膜の X 線回折像を **Fig. 3** に示す。GaAs(400) と ZnTe(400) によるピークが観察され、MOCVD 法により、ZnTe がエピタキシャル成長している。この回折像から得られる ZnTe の格子定数は $6.09 \text{ \AA}$ となり、従来報告されている値 $6.10 \text{ \AA}$ とほぼ一致する。本条件下で育成した ZnTe

Fig. 4 Growth rate of ZnTe epilayers grown on (100)GaAs substrates as a function of cracking temperature.

Fig. 5 Auger sputter profiling of ZnTe epilayer grown on a GaAs substrate.

膜は、CdTe と比較すると、成長速度は2けた小さい。これは、Te のソースに DMTe を用いたために、390°C のクラッキング温度では、Te ガスの分解が十分に行われていないためであると考えられる。もし分解温度が100°C低い DETe を用いると、成長速度はかなり大きくなるものと予想される。これについては現在、実験を開始している。

Fig. 4 は成長速度のクラッキング温度依存性を示したものである。クラッキング温度の上昇と共に成長速度も増加し、活性化エネルギーは 6.45 kcal/mol である。クラッキング温度が、DMTe の飽和熱分解温度に達するまで成長速度は増加するものと推測される。

次にオージェ電子分光法 (AES) により、ZnTe/GaAs 界面と表面の評価を行った。Fig. 5 は GaAs 基板上に育成した ZnTe 薄膜 (膜厚 5000Å) を、 5×10^{-5} Torr, 加速電圧 2 keV の Ar⁺ ガスでスパッタした時の深さ方向分布を示している。膜中における Zn と Te の組成の均一性が良くないこと、表面付近で酸素の信号が検出されることから、表面には、Te の酸化膜が存在することがわかる。また、界面では、相互拡散が起こり、Zn が

基板中へ拡散していることがわかる。

ZnTe と GaAs の格子不整合は8%と大きく、ZnTe/GaAs ヘテロ膜においてフォトルミネッセンス (PL) が観察されたという報告は、MOCVD 法では我々の知るかぎり皆無である。成長圧力 5 Torr で (100) GaAs 基板上に育成した ZnTe 薄膜の 4.2 K における PL を Fig. 6 に示す。ここで、基板温度は 350°C、クラッキング温度は 400°C、そして VI/II 比は2で、膜厚は 5000Å であった。バルクの ZnTe は、2.375 eV に中性アクセプタである Zn の空孔 V_{Zn} に束縛された励起子による発光線を示すが²⁾、このエピタキシャル膜の場合、2.364 eV に中性アクセプタに束縛された励起子による強い発光線 (A^0, X) とその LO-フォノンレプリカが現れる。しかしながら、その局在中心の起源は複合欠陥であろうと推定されている²⁾。また、約 650 nm を中心に酸素束縛励起子 (OBE) 発光帯が観測されるが、その発光強度は、2.364 eV のものと比較するとかなり弱い。OBE による発光は、酸素が Te 位置と置換して等電子トラップとして働くためである。酸素の混入の原因は、元々、原料ガスに酸素が含まれている、あるいは ZnTe 薄膜

Fig. 6 4.2 K photoluminescence spectrum of ZnTe epilayer grown on a GaAs substrate at 350°C.

が、成長後、大気中にさらされて酸化されやすいためであるか、いずれかが考えられる。しかしながら、VI/II比を1にして、PLを観察したところ、2.364 eVの発光が弱くなり、2.375 eVにもわずかながら発光が観察された。従って、ZnTe薄膜のPLは、VI/II比や基板温度に強く依存するものと考えられる。成長条件とPLおよび歪についての詳細な研究は、我々の他の論文を参考にされたい³⁾。

本研究は、一部、文部省科学研究費 一般研究 (c)

No. 62550013 によつての援助を受けたものである。

文 献

- 1) J. B. Mullin, S. J. C. Irvine and D. J. Ashen : J. Crystal Growth **55**, 92 (1981).
- 2) 浜田 健: 大阪大学大学院修士論文 (1981).
- 3) M. Ekawa, Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki: 第4回 MOCVD 国際学会発表 (1988) to be published J. Cryst. Growth (1988).