分子線エピタキシー法による ZnS/ZnO ヘテロ接合の作製と界面反応*

小池 一步^{*1,*2}・高田 元陽^{*1}・濱 憲治^{*1}・濱 拓馬^{*1}・越智 秀^{*1}尾形 健一^{*2}・佐々 誠彦^{*1,*2}・井上 正崇^{*1,*2}・矢野 満明^{*1,*2}

Alloying at ZnS/ZnO Heterointerface Grown by Molecular Beam Epitaxy*

Kazuto KOIKE^{*1,*2}, Gen-you TAKADA^{*1}, Kenji HAMA^{*1}, Takuma HAMA^{*1}, Hi-izu OCHI^{*1},
Ken-ichi OGATA^{*2}, Shigehiko SASA^{*1,*2}, Masataka INOUE^{*1,*2} and Mitsuaki YANO^{*1,*2}^{*1}New Materials Research Center, Osaka Institute of Technology, 5-16-1 Ohmiya, Asahi-ku, 535-8585 Osaka^{*2}Bio Venture Center, Osaka Institute of Technology, 5-16-1 Ohmiya, Asahi-ku, 535-8585 Osaka

(Received October 15, 2004, Accepted February 12, 2005)

Molecular beam epitaxial growth of a wurtzite ZnS/ZnO heterostructure on *a*-plane sapphire substrate is reported. X-ray diffraction and cathodoluminescence measurements revealed the formation of a ZnOS alloy layer at the heterointerface. Bandgap bowing parameter for the ZnO-ZnS binary system was roughly estimated to be ~ 4.1 eV using an intense visible emission from the interface layer. Such a large bowing is due to the difference in electronegativity between S and O atoms. It is also found that the visible emission peak was pronounced by an *ex-situ* thermal annealing due to the progress of alloying.

1. はじめに

硫化亜鉛 (ZnS) は室温で 3.78 eV のバンドギャップを有する直接遷移形の II-VI 属化合物半導体である。Cu や Mn 等をドーピングすると可視発光が得られるので EL 発光材料として用いられる他、非線形光学効果を利用して深紫外の第二高調波を発生させることも検討されている¹⁾。最近では、バンドギャップが 3.37 eV の酸化亜鉛 (ZnO) との三元混晶に大きなバンドギャップボーイングが報告され^{2,3)}、これを用いて紫外から可視の幅広い発光を制御する試みが注目されている。同様な観点から、GaAs や GaP の三元混晶で可視発光を得る研究も行われているが、ウルツ鉱構造の GaN と閃亜鉛鉱型の GaAs あるいは GaP との混晶であるため、非混和性が極めて大きいと指摘されている^{4,5)}。ZnOS 三元混晶は、ZnS が ZnO と同じ結晶構造のウルツ鉱型を取り得るのでこの問題が軽減され、S 組成が 0.5 近傍でも相分離は報告されていない²⁾。さらに、両者の励起子束縛エネルギーが極めて大きい (ZnS : 37 meV, ZnO : 60 meV) ことから、高温における高い発光効率も期待できる。

すでに我々は、*a* 面サファイア基板上に、面内回転ドメインを含まないウルツ鉱構造の ZnO (0001) 膜をエピタキシャル成長することに成功している⁶⁻⁸⁾。その技術を基に、本稿では、ZnO テンプレート層上にウルツ鉱構造の ZnS をエピタキシャル成長したこと、ZnO と ZnS の界面反応によって形成された ZnOS 混晶から強い可視発光を得たこと、について報告する。

2. 実験と結果

ラジカル支援分子線エピタキシー装置を用いて *a* 面サファ

イア基板上に ZnS/ZnO ヘテロ接合を作製した。ZnO の成長は、まず 250°C で厚さ 10 nm のテンプレート層を形成し、750°C・10 分間の熱処理を経て、500°C で厚さ 250 nm の ZnO 膜を堆積した。このように低温成長膜に熱処理を施してテンプレート層を形成する二段階成長方法は、*c* 軸に強く配向した単結晶の ZnO 膜を得る有力な手段である^{6,7)}。ZnO 層の成長後、再び 250°C に冷却して厚さ 100 nm の ZnS を積層した。

ZnO 層の成長にはクヌーセンセル (K セル) に充填した純度 99.9999% (7N) の金属亜鉛粒と rf ラジカルガンを通した純度 6N の酸素を、ZnS 層の成長には K セルに充填した純度 4N の硫化亜鉛インゴットを原料として用いた。ZnO 層の成長中は Zn 分子線強度を 2×10^{-4} Pa、酸素供給量を 7×10^{-4} Pa m³/s、ラジカルガンへの高周波出力を 350 W に保った。一方、ZnS 層の成長中は酸素の供給を完全に停止し、ZnS 分子線強度を 2×10^{-5} Pa に保った。成長中の膜表面は反射高速電子線回折 (RHEED) でその場観察した。また、作製した試料の結晶構造は Cu-K α_1 特性 X 線を用いた θ - 2θ スキャンと {10 $\bar{1}$ 1} 配置における正極点測定により、光学的特性はカソードルミネッセンス (CL) 測定により評価した。

RHEED 観察によると、テンプレート層の成長を開始した直後に、サファイア基板との格子不整がほぼ緩和された ZnO のバルクスポットが現れた。このスポットパターンは、熱処理とその後の高温成長によってストリークパターンに変化した。Fig. 1 に、この上へ ZnS 層を成長した時の RHEED パターンの変化を示す。膜厚が 2 nm に達した時点で、対称性は同一であるがロッド間隔の狭い回折パターンが出現した。緩和開始の当初は ZnO 層と整合した格子からの反射も重複していたが、徐々にロッド間隔の狭いパターンのみとなり、最終的には ZnS の格子定数とはほぼ一致するロッド間隔に変化した。ここで、ZnS は閃亜鉛鉱型、ウルツ鉱型、いずれの結晶構造も取り得ることが知られている¹⁾。ただし、閃亜鉛鉱型の (111) 面とウルツ鉱型の (0001) 面で格子

* 平成16年10月28日 第45回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 大阪工業大学新材料研究センター (〒535-8585 大阪市旭区大宮 5-16-1)^{*2} 大阪工業大学バイオベンチャーセンター (〒535-8585 大阪市旭区大宮 5-16-1)

Fig. 1 RHEED patterns during the ZnS growth with a thick ZnO buffer layer.

Fig. 2 θ - 2θ x-ray diffraction spectrum (a), and $\{10\bar{1}1\}$ pole-figure (b) from a 100-nm-thick ZnS layer with a thick ZnO buffer layer.

間隔がほぼ一致しているため^{3,10,11)}、ロッド間隔の変化のみでは、いずれの構造か区別できない。なお、Fig. 1のRHEEDパターンのストリークはZnS層の膜厚とともにブロードになっているが、同様な変化はZnS層の成長を途中で停止した時も観察された。このことから、成長中のZnS層が下地のZnO層と反応し、時間経過とともに影響が表面まで達した可能性がある。界面反応の詳細については、後ほど議論する。

Fig. 2の(a)と(b)に、当該試料の θ - 2θ スキンのX線回折スペクトルとX線回折正極点図を示す。測定されたスペクトルからサファイア基板の回折ピークを除くと、ZnOとZnSの(0002)回折ピークが支配的である。しかし、ZnSの回折強度はZnOよりも遥かに小さく、成長膜厚の比(ZnO/ZnS=260 nm/100 nm)から予想される結果とかけ離れている。この原因として、界面反応によってZnS層の実質的な膜厚が薄くなった、若しくは、ZnS層の結晶性が低下したことが考えられる。(a)のスペクトルには、微弱ではあるが31度付近にブロードな回折ピークが見られる。このピーク位置はウルツ鉱型ZnSの(10 $\bar{1}$ 1)回折角度と一致しており、界面反応で結晶性が低下したZnS層に、ミスオリエンテーションが含まれていることを示している。

(b)の正極点図からサファイア基板の二回対称点を除くと、結晶構造を反映した六回対称の極点のみが残る。また、成長後の膜をウェットエッチングした際、六角形のエッチピットが多数現れたが三角形のエッチピットは見られなかった。すでにMayer等は c 面サファイア基板上にウルツ鉱型

Fig. 3 Room-temperature CL spectra from a 100-nm-thick ZnS layers with a thick ZnO buffer layer (a), without a thick ZnO buffer layer (b). Spectrum (c) was obtained from a 250-nm-thick ZnO layer without a ZnS capping layer.

のZnOS混晶薄膜が^{2,10)}、Yoo等は c 面サファイア基板上や(111)面シリコン基板上にウルツ鉱型のZnS薄膜が^{3,11)}、エピタキシャル成長することを報告している。このことは、ZnSが下地層と同一の結晶構造を保って成長し易いことを示しており、ウルツ鉱型のZnOを下地層とした我々の試料でもその構造を保ってZnS膜が形成されている可能性が高い。以上のことから、ZnO層の上に成膜したZnS層もウルツ鉱型の結晶構造であると判断した。

なお、極点図に現れた極点は動径方向に伸びた1セット(6個)で、ZnOとZnSの区別が付き難い。ZnSバルクの極点がZnOバルクの極点に近接している(約0.5度だけ動径外側に位置する)ためでもあるが、測定結果は両者の極点位置を超えて動径方向の内外に伸びている。このことから、ZnS層とZnO層の a 軸はそれぞれ圧縮と引っ張りの応力を受けて変形し、格子不整を緩和していると考えられる。

Fig. 3の(a)に、室温のCLスペクトルを示す。測定中の加速電圧は、電子ビームの進入深さが100 nmと見積もられる4 KVに保った。約2.5 eVの可視域と約3.3 eV及び約3.7 eVの紫外域に発光ピークが現れたが、後者の二つはそれぞれZnOとZnSの励起子に基づく発光と考えられる^{7,12)}。室温で励起子の発光ピークが観測された理由は、両者の励起子束縛エネルギーが室温の熱エネルギーよりも十分に大きい為である。ただし、3.7 eVの紫外発光が弱いことから、ZnS層には多くの欠陥が含まれていると思われる。ここで、電子線の加速電圧を4 KVから6 KVに増加させると、可視発光のみ強度が増大した。電子線の進入深さは加速電圧とともに増加するので、可視発光は界面反応によって形成されたZnOS混晶に基づくと推定される。

ただし、そのエネルギーはZnSやZnOの深い準位に基づく発光エネルギーと近接しているため^{6,9)}、ZnOS混晶に基づくと即断できない。そこで、ZnOテンプレート層上に直接100 nmのZnS層を成長した試料(厚いZnO下地層無し)と、ZnO層のみを250 nm成長した試料(ZnSキャップ層無し)を作製して比較した。Fig. 3の(b)と(c)に両試料からのCLスペクトルを示す。前者ではZnSからの、後者では

Fig. 4 Room-temperature CL spectra from as-grown and annealed ZnS layers with a thick ZnO buffer layer (a) and without a thick ZnO buffer layer (b).

ZnO からの自由励起子に基づく発光が支配的であった（前者に微弱な可視発光が現れているが、ZnO テンプレート層と反応した極薄い ZnOS 混晶からの発光と考えられる）。以上のことから、(a)の可視発光は、界面反応で形成された ZnOS 混晶に基づいていると判断した。

一般に三元混晶のバンドギャップエネルギーは式(1)で与えられる²⁾。ここで b はボーイングパラメーターである。

$$E(x) = xE_{\text{ZnS}} + (1-x)E_{\text{ZnO}} - bx(1-x) \quad (1)$$

成長中の熱拡散によって ZnOS 混晶が生成されたことを考慮すると、S 組成は深さ方向で連続的に変化していると予想される。ZnOS 混晶については S 組成が 0.45 付近で極小のバンドギャップ (2.6 ± 0.1 eV) となることが報告されている¹⁰⁾。このことから、我々の試料で観測された約 2.5 eV の可視発光も、バンドギャップの最小点における励起子発光である可能性が高い。そこで、 E_{ZnO} と E_{ZnS} にバンドギャップエネルギーから励起子束縛エネルギーを差し引いた値を代入し、極小値が 2.5 eV となる b を求めると、4.1 eV が得られた。この巨大なバンドギャップボーイングは、S と O の電気陰性度に大きな差があるため (O : 3.5, S : 2.4) と考えられる。

さらに界面反応を促進させる目的で、酸素雰囲気中で 650 °C 及び 750 °C の熱処理を 1 時間施した。Fig. 4 の (a) と (b) に、厚い ZnO 下地層の有無による CL スペクトル（加速電圧は 4 kV）の違いを示す。厚い ZnO 下地層が無い ZnS 層においては、熱処理によるスペクトルの変化は微小であった。一方、厚い ZnO 下地層の上に成長させた ZnS 層では、熱処理温度の増加に伴って ZnO からの紫外域の発光が弱まり、ZnOS 混晶に基づく可視域の発光が顕著、かつ、ブロードになった。このことから、成長後の熱処理によって界面反応が促進されることが判った。なお、可視域発光の原因として、熱処理による S の拡散で形成された ZnO 中の欠陥も考えられる。しかし、X 線回折を測定したところ、ZnO (0002) 回折ピークの半値幅は熱処理前後でほとんど変化しなかった。高密度の欠陥が形成された場合には半値幅が広くなると予想されることから、観測された可視発光は界面反応

によって形成された ZnOS 混晶に基づいていると判断した。

3. ま と め

A 面サファイア基板の上に ZnS/ZnO ヘテロ構造を MBE 成長した。 θ - 2θ スキャンによる X 線回折測定と CL 測定の結果から、ヘテロ界面で ZnOS が形成されていることが判った。RHEED 観察及び正極点測定の結果から、ZnS 層が下地層と同じウルツ鉱型の結晶構造を保って成長していることが判った。室温で約 2.5 eV の位置に現れた可視発光が界面反応によって形成された ZnOS に基づくことを明らかにし、そのボーイングパラメーターを約 4.1 eV と見積もった。本研究の一部は、科学研究費補助金（若手研究 B：課題番号 15760248）の支援を受けたものである。

〔文 献〕

- 1) T. Saitoh, T. Yokogawa and T. Narusawa: Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991) 667.
- 2) B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, T. Krämer, C. Wang, U. Haboeck and A. Hoffmann: phys. stat. sol., (c) **1** (2004) 694.
- 3) Y. Z. Yoo, Z. W. Jin, T. Chikyow, T. Fukumura, M. Kawasaki and H. Koinuma: Appl. Phys. Lett., **81** (2002) 3798.
- 4) I. Suemune, K. Uesugi and W. Walukiewicz: Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 3021.
- 5) G. Y. Rudko, I. A. Buyanova, W. M. Chen, H. P. Xin and C. W. Tu: Appl. Phys. Lett., **81** (2002) 3984.
- 6) M. Yano, K. Ogata, F. Yan, K. Koike, S. Sasa and M. Inoue: MRS Symp. Proc., **744** (2003) 75.
- 7) 小池一歩, 小室友範, 延 鳳平, 尾形健一, 佐々誠彦, 井上正崇, 矢野満明: 材料, **52-12** (2003) 1414.
- 8) K. Ogata, K. Koike, T. Tanite, T. Komuro, F. Yan, S. Sasa, M. Inoue and M. Yano: J. Crystal Growth, **251** (2003) 623.
- 9) X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu and H. C. Ong: Appl. Phys. Lett., **78** (2001) 2285.
- 10) B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, Th. Krämer and C. Wang: Appl. Phys. Lett., **85** (2004) 4929.
- 11) Y. Z. Yoo, T. Chikyow, M. Kawasaki, T. Onuma, S. Chichibu and H. Koinuma: Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) 7029.
- 12) H. Kanie, M. Nagano and M. Aoki: Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991) 1360.