イオンビーム法による GaAs, 石英, ガラス 基板上への ZnSe 薄膜の成長

田村 進**・横田勝弘**・片山佐一**

(昭和59年6月13日 受理)

Growth of ZnSe Films on GaAs, Quartz and Glass Substrates
by an Ion Beam Deposition Technique

Susumu TAMURA, Katsuhiko YOKOTA
and Saichi KATAYAMA

(Faculty of Engineering, Kansai University,
Suita, Osaka 564)

(Received June 13, 1984)

Ga doped ZnSe films were prepared on fused quartz, 7059 glass and Cr doped (100) GaAs by means of an ion beam deposition technique. ZnSe films grown on fused quartz and 7059 glass were a polycrystal with a preferential <111> orientation. Single crystalline ZnSe grew epitaxially on (100) GaAs. The resistivities of the ZnSe films varied with the amount of Ga doped during the film growth. The ZnSe films grown on fused quartz and 7059 glass had the resistivities ranging between 2×10^6 and $2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. Also, the resistivities of the ZnSe films grown on (100) GaAs were $4 \times 10^2 \sim 2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$.

1. はじめに

II-IV族化合物半導体の ZnSe は直接遷移型の半導体で, Mn を添加してエレクトロルミネッセンス (EL) 素子の材料として利用されている¹⁻³⁾. EL 素子の発光におけるしきい値電圧, 発光効率などは ZnSe の結晶性に強く依っている. 従来の結晶成長法で作られた ZnSe は強い自己補償効果のために, 非常に高い抵抗率のものであった. 最近清純な環境の下で, 高純度の Zn と Se あるいはそれらの高純度の化合物を基板上に輸送して, その基板上に ZnSe を成長させる分子線エビタキシ (MBE) 法^{4,5)}, 有機金属気相成長 (MOVPE) 法^{6,7)}, H_2 気流中の CVD 法⁸⁾ が盛んに研究されている. 八百ら⁹⁾ は MBE 法で ZnSe と格子整合の良い GaAs 基板上に室温で, 約 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率をもつ ZnSe の成長に成功し

た. このことは II-VI 族化合物半導体の高い抵抗率は結晶格子の不整などによる自己補償効果のみによっているのではなく, 残留不純物もそれに大きく関与していることを示唆している.

ZnSe 中の残留不純物を減少させ高純度な結晶を成長させる方法として, 先に述べた MBE 法, MOVPE 法, CVD 法等があるが, A. M. Goodman¹⁰⁾ が行った真空蒸着法もその 1 つの方法である. A. M. Goodman は真空中で ZnSe を蒸発させて, $400 \sim 670^\circ\text{C}$ に加熱した石英ガラス基板上に薄膜として成長させた. この ZnSe 薄膜は多結晶で, その結晶粒界での高いポテンシャルバリアのために, 抵抗率が高いものであった. 真空蒸着法で作った ZnSe 薄膜の結晶粒を大きくするためには, Se と Zn が基板上で動き易くしなければならない. そのためには基板温度を高くするか, 蒸着時に Zn と Se が持つ運動エネルギーを大きくする必要がある. 基板温度を高くすることは基板からの Zn と Se の再蒸発のために制限を

* 昭和58年4月6日 第30回応用物理学関係連合講習会で講演

** 関西大学工学部電子工学科 (大阪府吹田市山手町)

Fig. 1 The schematic diagram of the ion beam deposition apparatus employed in this experiment.

受ける。Zn と Se の運動エネルギーを大きくする1つの方法として、それらをイオン化して蒸発源と基板の間に印加した電界で電氣的に加速する方法がある。¹¹⁾ 適度に加速された Zn と Se のイオンが基板に到達した時その運動エネルギーの一部は基板表面のスパッタリングに費やされ、常に基板表面を清純に保ち、その残りのエネルギーでそれ自身が清純表面を容易に動き廻る。Zn と Se をイオン化して真空蒸着する場合、ZnSe 薄膜の実効的な成長速度は ZnSe の堆積速度とその表面がイオンでスパッタリングされる速度の差で決まる。

本論文では、真空中で蒸発させた Zn と Se をイオン化して、蒸発源と基板の間に印加した電界で適度に加速し、石英ガラス、ダウコーニング7059ガラスと Cr 添加された(100)GaAs 基板上に蒸着して、低抵抗率の ZnSe 薄膜の成長を試みた。またそれら ZnSe 薄膜の抵抗率を制御するために Ga をイオン化して成長中の ZnSe 薄膜に添加した。

2. 実験方法

2.1 イオン化室をもつ薄膜成長装置

本研究に使用した ZnSe 薄膜成長装置は、Fig. 1 に示

すように、蒸発元素をイオン化するためのイオン化室とイオンを加速するために基板に電圧を印加する機構をもつ、ある種の真空蒸着装置である。

Zn, Se と不純物の Ga を独立した3個のヒータを巻いた石英ルツボにそれぞれ入れた。それら元素の蒸発量はルツボの温度を変化させて調整した。ルツボの温度はルツボに取り付けたアルメルクロメル熱電対で温度を測定し、ヒータに供給する電力を調整して $\pm 2^\circ\text{C}$ の精度で制御した。3個のルツボは、熱的な相互作用を軽減するために、鏡面に研磨したステンレス板で熱遮蔽した。イオン化室は7メッシュのステンレス製の網で作った直径20 mm長さ30 mmの円筒形のアノードと、その周りから10 mm離れた所に0.5 mm ϕ のタングステン線を1回りさせたフィラメントから作られている。

フィラメントからの熱電子は正電圧を印加したアノードに向かって走行する。その熱電子の一部は網状のアノードに捕獲されるが、その大部分は網状のアノードを通過して、ルツボから蒸発した元素の一部と衝突する。イオン化された元素はアノードと零電位のイオン化室上部電極の間の電位差で引き出され、イオン化していない元素と一緒に負の電圧が印加されたターゲットに到達し、堆積する。したがってターゲットに到達したイオン化した元素はアノード電圧とターゲット電圧の和の電圧に対応した運動エネルギーを持つことになった。

ZnSe 薄膜の成長速度を正確に制御するために、フィラメントとルツボのヒータの電源には2%/hrの安定度の定電流電源を、またアノードと加速用電源には1%/hrの電圧変動率の定電圧電源を用いた。ターゲットの温度はその表面に取り付けたアルメルクロメル熱電対で温度を測り、ターゲットのヒータに供給する電力を調整して、100~550 $^\circ\text{C}$ の温度範囲で $\pm 5^\circ\text{C}$ の精度で制御した。なお、ZnSe 薄膜の成長中、ベルジャー内の真空度は900 l/secの拡散ポンプと320 l/minの油回転ポンプで構成された排気装置を用いて、 10^{-3}Pa 以下に保った。

2.2 ZnSe 薄膜の成長

ZnSe 薄膜の成長用基板には、厚さ0.5 mmの石英ガラスとダウコーニング7059ガラス、および厚さ0.4 mmのCr添加の半絶縁性(100)GaAs ウェハを用いた。石英ガラスと7059ガラス基板はアセトン、トリクロルエチレン、アセトン、メチルアルコールでそれぞれ15分間づつ超音波洗浄したのち、250Wの赤外線ランプで乾燥した。半絶縁性(100)GaAs 基板は $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=5:1:1$ で化学エッチングし、イオン交換水で洗浄したのち、赤外線ランプで乾燥した。99.9999%以上の純度の Zn, Se と Ga をそれぞれのルツボに充填し、それらの蒸発速度はルツボの温度を変えて調整した。すな

わち, Se のルツボ温度は170~290℃, Zn のルツボ温度は340~440℃, Ga のルツボ温度は800~1100℃であった。

アノード電圧を150V一定に保ち, フィラメント電流を14~18Aの間で調整して, アノード電流を150mA一定に保った。熱電子と衝突してイオン化した元素はアノードと上部シールド電極間の電位差とターゲットに印加された電圧で引き出され, 加速されて, 中性の元素と一緒にターゲットに到達する。なおターゲットの温度は100~550℃であった。

2.3 測定方法

石英ガラス, 7059ガラスと半絶縁性(100)GaAs基板上に成長した ZnSe 薄膜の結晶性, 電気的特性等は光学的顕微鏡観察, 透過電子線回折, X線回折, 抵抗率の測定で評価した。ZnSe 薄膜中に添加した Ga の量はプラズマ分光分析法で測定した。

ZnSe 薄膜のX線回折スペクトルは Cu のターゲットからの $\text{CuK}\alpha_1$ 線($\lambda=1.5405\text{\AA}$)を用いて, 2θ が20~90度の範囲で ± 0.1 度の精度で測定した。X線管のターゲット電圧とターゲット電流はそれぞれ30kVと30mAであった。

ZnSe 薄膜の透過電子線回折用の試料は, 石英ガラス, 7059ガラス基板上に成長した ZnSe 薄膜をガラス基板から剝離する前に, ブロム-メチル溶液中で1000~1500Åの厚さにエッチングしてから, 10%フッ化水素酸中でガラス基板だけを溶して作った。透過電子線回折像は110μAの強度をもつ180keVの電子線を試料に照射して, 試料から30cm離れた位置に置いた写真乾板で観察した。

ZnSe 薄膜の Ga の添加量をプラズマ分光分析法で測定するために, ZnSe 薄膜の表面を希塩酸中で洗浄したのち, ZnSe 薄膜を濃硝酸と濃塩酸(1:1)の混液中に溶かした。この混液を純水で100倍に希釈してアルゴンプラズマ中で燃焼させ, Ga の2943.64Åの発光強度を測定した。混液中の Ga 濃度はプラズマ分光分析器を Ga の標準溶液で校正して求めた。この測定における誤差は数回繰り返して測定した結果 $\pm 5\%$ であった。

石英ガラス, 7059ガラス, 半絶縁性 GaAs 基板上に成長した ZnSe 薄膜の抵抗率は試料表面に3mm間隔でInGa合金を蒸着し, 300℃で3分間アロイングしてオーミック電極を形成し, 室温で電圧-電流特性を測り, その勾配から求めた。

ZnSe 薄膜の膜厚は ZnSe 薄膜を一部基板から剝離し ZnSe 薄膜表面と基板表面の段差を表面粗さ計で $\pm 500\text{\AA}$ の精度で測定した。

Fig. 2 The relation between the ZnSe growth rate and the Se evaporation rate on a Zn evaporation rate of 6.0 mg/min.

3. 実験結果と検討

3.1 ZnSe 薄膜の成長

Fig. 2 はアノード電圧150V, アノード電流150mA, ターゲット電圧300V, 基板温度300℃, Zn のルツボ温度430℃の条件の下で, Se のルツボ温度だけを250~290℃の範囲で変化させ, 石英ガラス基板上に成長させた ZnSe 薄膜の成長速度を示したものである。この時の Zn の蒸気圧は11.2 Pa で, Se の蒸気圧は2.6~12 Paであった。Zn と Se の充填量と成長後ルツボに残った Zn と Se の量を測定し, それらの差を成長時間で割ったものを, ZnSe 薄膜成長中に蒸発源から蒸発した Zn と Se の蒸発速度とした。Zn の蒸発速度は18 mg/min 一定で, Se の蒸発速度は11~54 mg/min の範囲で変化した。Zn と Se の蒸発比はそれらのモル比 (Zn/Se) で表わした。Se の蒸発速度が増加すると, ZnSe 薄膜の成長速度は増加し, 蒸発比 (Zn/Se) が0.5以下になると, ZnSe 薄膜の成長速度は一定値の0.43 μm/min となった。また Se のルツボ温度を一定にして, Zn のルツボ温度を変化させても同じような結果が得られた。すなわち, これらのことは, 入射した Zn は表面にある Se 原子にのみ付着し, 余分の Zn は再蒸発する。また, 逆に Se も表面にある Zn 原子にのみ付着し余分の Se は再蒸発していることを示している。

イオン化率は成長中にターゲットに流入した全電荷量

Fig. 3 X-ray diffraction spectra on ZnSe films grown on fused quartz, 7059 glass and Cr doped semi-insulating (100) GaAs substrates.

から求められるイオン数を基板上に成長した ZnSe 薄膜中の全原子数で割った値と定義する。このイオン化率は、Fig. 2 に示したように、蒸発比 (Zn/Se) を 0.5 として石英ガラス基板上に ZnSe を成長させた場合、最も小さく、0.12% であった。蒸発比 (Zn/Se) を 0.5 より大きくすると、ZnSe 薄膜成長中、Se よりも多くの Zn が基板に照射され、ZnSe の化学量論的組成に比べて過剰になった Zn が基板から再蒸発する。また蒸発比 (Zn/Se) が 0.5 より小さくなくても、過剰となった Se が基板から再蒸発する。これら再蒸発した Zn と Se も基板に到達した時には、その一部がイオン化されているので、蒸発比が 0.5 からずれると、イオン化率が大きくなる。

Zn と Se をイオン化しない場合の ZnSe 薄膜の成長速度は Zn と Se をイオン化した場合の ZnSe 薄膜の成長速度と実験誤差の範囲内で一致していた。

3.2 不純物添加のない ZnSe 薄膜の X 線回折

Fig. 3 は、代表的な例としてイオンエネルギー 450 eV、イオン化率 0.4% の条件で 300°C の石英ガラス、7059 ガラスと半絶縁性 (100) GaAs 各基板上に成長させた 1.2 μm の ZnSe 薄膜からの X 線回折スペクトルを示したものである。

半絶縁性 (100) GaAs 基板上に成長させた ZnSe 薄膜の X 線回折スペクトルには、ZnSe の (400) からの強い回折線が GaAs の (400) からの回折線の低角度側のショルダーに観測された。X 線回折における消滅則によって、閃亜鉛鉱結晶の奇数指数面からの回折は観測できない。閃亜鉛鉱結晶の (100) 面の X 線回折スペクトルには (100) 面の高指数面である (200) 面と (400) などの偶数指数面からの回折線だけが観測される。ZnSe 薄膜の (200) 面からの回折線はこの実験に用いた X 線回折装置の分解能の限界で、GaAs 基板の (200) 面からの非常に強い回折線から分離できなかった。測定範囲において ZnSe の (100) 面からの回折線の外は観測されなかったから、(100) ZnSe 薄膜が (100) GaAs 基板上にエピタキシャル成長していると考えられる。

石英ガラスと 7059 ガラス基板上に成長した ZnSe 薄膜の X 線回折スペクトルは (111) 面からの非常に強い回折線と (220), (311), (422) 面からの非常に弱い回折線から成っていた。石英ガラスと 7059 ガラス基板上に成長させた ZnSe 薄膜は、 $\langle 111 \rangle$ 軸方向に優勢配向した多結晶であることがわかる。ZnSe の (111) 面は最密構造面で、その原子間隔は ZnSe の他の格子面の原子間隔に比べ短か

Fig. 4 The substrate temperature dependence of the X-ray diffraction intensities on ZnSe films grown on the fused quartz substrates.

く、原子相互間の結合力は他の面の結合力よりも強い。ガラスのような非晶質基板上に ZnSe 薄膜を成長させる場合、基板上に到達した Zn と Se 原子が結合するまでの間、十分な速さで横方向の移動をすることができれば、ガラス基板上には最も原子間結合力の大きな最密構造をもつ ZnSe の (111) 面が優勢に成長すると考えられる。

Fig. 4 はイオンエネルギー 450 eV、イオン化率 0.4% で石英基板上に成長させた ZnSe 薄膜の (111) 面からの X 線回折強度の基板温度依存性を (220) と (311) 面からの X 線回折強度で割った X 線回折強度比で示したものである。基板温度が高くなると共に、X 線回折強度比は大きくなり、基板温度 300°C で成長させた ZnSe 薄膜は (111) 軸方向に最も強く配向した。さらに基板温度を高くすると、X 線回折強度比は小さくなり、成長した ZnSe は優勢方位をほとんどもたない多結晶になる傾向があった。7059 ガラス基板上に成長させた ZnSe 薄膜の優勢配向性の基板温度依存性は石英ガラス基板上に成長させた ZnSe 薄膜の基板温度依存性とほとんど同じ傾向を示した。

Zn と Se の基板上での横方向の運動は、イオン化された Zn と Se が加速されたことで得た運動エネルギーと、基板から得た熱エネルギーの増加と共に活発になる。Zn と Se が基板上を自由に運動するようになると、

Fig. 5 The beam energy dependences of the X-ray diffraction intensities on ZnSe films grown on the fused quartz substrates.

Zn と Se はそれぞれ最も安定な ZnSe の格子位置を占め易くなり、ZnSe の (111) 面が優勢に成長する。イオンエネルギーを一定にして、基板温度だけを上昇させると、Zn と Se は基板からより多くの熱エネルギーを得て、基板上を自由に運動するようになり、(111) 面をもつ ZnSe が優勢に成長する。さらに基板温度が上昇すると、基板に到達した Zn と Se が基板から再蒸発する割合が高くなると共に、すでに成長している ZnSe 薄膜の熱分解が起る。この熱分解によって、ZnSe 薄膜表面に多くの格子欠陥が形成される。基板に到達した Zn と Se はこの格子欠陥によって捕えられ、Zn と Se の基板上での横方向の運動が妨げられる。Zn と Se が基板上を自由に運動できないと、Zn と Se は最も安定な ZnSe の格子位置を占められなくなって、安定な (111) 面をもつ結晶の成長が抑制され、薄膜表面にいろいろな結晶面が現われるものと考えられる。

Fig. 5 は 300°C の石英ガラス基板上に成長させた ZnSe 薄膜の優勢配向性のイオンエネルギー依存性を示したものである。Zn と Se をイオン化せずに成長させた ZnSe 薄膜の優勢配向性は、イオンエネルギー 0 eV として Fig. 5 に示した。イオンエネルギー 100 eV で成長させた ZnSe 薄膜の優勢配向性は Zn と Se をイオン化せずに成長させた ZnSe 薄膜とほとんど変わらなかった。イオンエネルギーを増加すると、X 線回折強度化は大きく

(a)

$$I(111)/I(220)=4.35 \times 10^2$$

(b)

$$I(111)/I(220)=1.0 \times 10^2$$

(c)

$$I(111)/I(220)=2.1$$

Fig. 6 HEED photographs of the ZnSe films grown on fused quartz substrates. The values of $I(111)/I(220)$ were (a) 4.35×10^2 , (b) 1.0×10^2 and (c) 2.1.

なり、450 eV のイオンエネルギーで、 $\langle 111 \rangle$ 軸方向に最も強く配向した ZnSe 薄膜が成長した。さらにイオンエネルギーを増加すると、X線回折強度比は小さくなり、ZnSe 薄膜の優勢配向性は弱くなった。7059 ガラスに成長させた ZnSe 薄膜の優勢配向性のイオンエネルギー依存性は石英ガラスに成長させた ZnSe とほとんど同じ

傾向を示した。

イオンエネルギーが 450 eV 以下の範囲では、イオンエネルギーが高くなると、 $\langle 111 \rangle$ 軸方向に優勢配向した ZnSe 薄膜が成長した。このことはすでに述べたように、Zn と Se のもつエネルギーが大きい程、Zn と Se は基板上を自由に動き廻り、最も安定な配位を取るためで

Fig. 7 Photographs on the surfaces and the cleaved planes of the ZnSe films grown on the semi-insulating (100) GaAs substrates. The photographs (a) and (b) were the photographs on the surface and the cleaved plane, respectively for the ZnSe film with the Ga concentration of $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. The photographs (c) and (d) were those for the ZnSe films doped with the Ga concentration of $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

ある。さらにイオンエネルギーが高くなると、Zn と Se のイオンが成長膜をスパッタリングするようになり、薄膜表面に多くの格子欠陥が生じる。基板に到達した Zn と Se はこの格子欠陥によって捕えられ、Zn と Se の実効的な移動が妨げられて、安定な(111)面をもつ結晶の成長が抑制され、いろいろな結晶面をもつ結晶が成長すると考えられる。

3.3 ZnSe 薄膜の透過電子線回折像

Fig. 6 は石英基板上に成長させた ZnSe 薄膜の透過電子線回折像を示したものである。

(111)面と(220)面からのX線回折強度比が435と大きいZnSe薄膜の透過電子線回折像は、**Fig. 6(a)**に示したように、(111)面を示すスポット状の回折像であった。このスポット間隔は単結晶 ZnSe(111)面上での格子間隔とよく一致した。試料の位置を変えて透過電子線回折像を観測しても、同じような(000)を中心に回転した(111)面のスポット状の回折像が観測された。すなわち、このZnSe 薄膜はかなり大きい(111)面をもつ結晶粒からできていることがわかった。

(111)面と(220)面からのX線回折強度比が100の

ZnSe 薄膜の透過電子線回折像は、**Fig. 6(b)**に示したように、いくつかの結晶粒から回折されたスポットが重なった電子線回折像であった。このリングの直径から求められる原子配列は ZnSe の(111)面の配列に対応した。すなわち、この ZnSe 薄膜は(111)面をもつ多くの小さな結晶粒から構成されていることがわかる。

X線回折の実験結果では、ほとんど<111>軸方向に配向していなかった ZnSe 薄膜の電子線回折像は、**Fig. 6(c)**に示すように、多くのリング状の回折からなっていた。この電子線回折の結果から、この ZnSe 薄膜が多結晶であることが判る。

3.4 Ga 添加した ZnSe 薄膜の X 線回折と表面形状

ZnSe 薄膜成長中に Ga を一緒に蒸発、イオン化して、Ga を添加した ZnSe 薄膜を作った。Ga 原子のイオン化は Zn や Se と同じイオン化室で一緒に行ったので、Ga イオン電流を変化させて Ga の添加量を制御することはできなかった。Ga の添加量の制御は Ga のルツボ温度を変化させて行い、Ga の添加量は ZnSe 薄膜中に含まれる Ga の量をプラズマ分光分析で測定して求めた。

半絶縁性(100)GaAs 基板上 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ より少量の

Fig. 8 The Ga concentration dependence of the $I(111)/I(220)$ value on the ZnSe films grown on fused quartz substrates.

Ga を添加してで成長させた ZnSe 薄膜は、Ga を添加しない ZnSe 薄膜と同じように、エピタキシャル成長した。しかし、蒸発比 (Zn/Se) が 1 の場合 $7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、蒸発比 (Zn/Se) が 2 の場合 $7 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、蒸発比 (Zn/Se) が 3 の場合 $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以上の Ga を添加して成長させた ZnSe 薄膜は多結晶であった。Fig. 7 に半絶縁性 (100)GaAs 基板上に Ga を添加して成長させた ZnSe 薄膜の成長表面と断面の写真を示す。 $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ より少量の Ga を添加して成長させた ZnSe 薄膜の表面は、Fig. 7(a) に示すように、小さな Ga の附着物が僅かにあるが、ほぼ滑らかであった。その断面写真は、Fig. 7(b) に示すように、ZnSe 薄膜が GaAs 基板上に滑らかにエピタキシャル成長していることを示している。 $7 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ より多量の Ga を添加した ZnSe 薄膜では、Fig. 7(c), (d) に示したように、ZnSe 薄膜の表面には多くの凹凸が生じ、大きな附着物が存在した。その ZnSe 薄膜はきれいにへき開せず、エピタキシャル成長していないことを示した。

Fig. 8 は石英ガラス基板上に基板温度 300°C 、イオンエネルギー 450eV の条件で、Zn と Se の蒸発比と Ga の添加量を変化させて成長させた ZnSe 薄膜の X 線回折強度比を示したものである。Ga の添加量が $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ より少ないうちは、ルツボから蒸発した Zn と Se の蒸発比に関係なく、ZnSe 薄膜は $\langle 111 \rangle$ 軸方向に強く優勢配向した。蒸発比 (Zn/Se) が 1 と 3 の場合、Ga

Fig. 9 The dependence of $I(111)/I(220)$ value on the ratio between Zn and Se evaporated from crucibles during growing the ZnSe films on the fused quartz and the 7059 glass substrates. The ZnSe films were doped with the Ga concentration of $6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$.

添加密度が $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、また蒸発比 (Zn/Se) が 2 の場合、Ga 添加密度が $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ より高くなると、ZnSe 薄膜の $\langle 111 \rangle$ 軸方向への優勢配向性が急に弱くなった。

Fig. 9 は石英ガラスと7059ガラス基板上に成長させた Ga を $6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ だけ添加した ZnSe 薄膜の $\langle 111 \rangle$ 軸方向への配向性と蒸発比 (Zn/Se) の関係を示したものである。蒸発比 (Zn/Se) が 2 より小さくてもまた大きくても、ZnSe 薄膜の $\langle 111 \rangle$ 軸方向への配向性は急に弱くなった。

Fig. 10 は石英基板上に $6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ だけ Ga を添加して成長させた ZnSe 薄膜の表面と断面の写真である。

Fig. 10(a), (b) は蒸発比 (Zn/Se) を 2, **Fig. 10(c), (d)** は蒸発比 (Zn/Se) を 0.8 として成長させた ZnSe 薄膜である。蒸発比 (Zn/Se) を 2 として成長させた ZnSe 薄膜は、附着物がほとんど無い滑らかな表面をもつ柱状の結晶であった。蒸発比 (Zn/Se) を 0.8 として成長させた ZnSe 薄膜は附着物が多く存在する多結晶であった。蒸発比 (Zn/Se) が 2 より小さくてもまた大きくても、成長させた ZnSe 薄膜の表面と断面は蒸発比 (Zn/Se) を 0.8 として成長させた ZnSe 薄膜と同じような表面と断面であった。

Fig. 10 Photographs on the surfaces and the cleaved plans of the ZnSe films doped with the Ga concentration of $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ on the fused quartz substrates. The photographs (a) and (b) were the photographs on the surface and the cleaved plane, respectively for the ZnSe film prepared on the condition that the ratio between Zn and Se was 2. The photographs (c) and (d) were those for the ZnSe film prepared on the condition that the ratio between Zn and Se was 0.8.

このような結晶性の蒸発比依存性は次のように考えることができる。Fig. 2 に示したように、蒸発比 (Zn/Se) が 0.5 より大きくなると、ZnSe 薄膜の成長は Se の蒸発量で律速され、過剰になった Zn は成長表面から真空中に再蒸発する。この再蒸発した Zn も基板に到達した時には、その一部がイオン化されている。蒸発比 (Zn/Se) が大きくなると、見掛け上のイオン化率も大きくなる。イオン化されて基板に到達した Zn が再蒸発しても、イオン化された Zn がもっていたエネルギーの一部は、基板に到達した中性の原子に与えられる。したがって、基板上的 Zn, Se と Ga はこのエネルギーを得て、基板上を自由に運動し、最も安定な ZnSe の格子位置を占め易くなると考えられる。

3.5 Ga 添加した ZnSe 薄膜の抵抗率

300℃の半絶縁性(100)GaAs 基板上に 450 eV のイオンエネルギーで成長させた ZnSe 薄膜の抵抗率は、Fig. 11 に示すような蒸発比 (Zn/Se) と Ga の添加量依存性を示した。

ZnSe 薄膜の抵抗率は Ga の添加密度の増加と共に減

少し、蒸発比 (Zn/Se) が 1 の場合、Ga の添加密度が $7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で、蒸発比 (Zn/Se) が 2 の場合、Ga が $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ で、また蒸発比 (Zn/Se) が 3 の場合、Ga が $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で、最小値を示した。Ga の添加密度をさらに増加すると、すべての蒸発比 (Zn/Se) において抵抗率は急に増大した。

石英ガラス基板に成長させた ZnSe 薄膜の抵抗率の蒸発比 (Zn/Se) と Ga 添加量依存性を Fig. 12 に示す。これら ZnSe 薄膜の成長条件はイオンエネルギーが 450 eV で、基板温度が 300℃であった。石英ガラス基板に成長させた ZnSe 薄膜の抵抗率は (100)GaAs 基板上に成長させた ZnSe より 5 ~ 6 桁高かった。石英ガラス基板上に成長させた ZnSe 薄膜の抵抗率は蒸発比 (Zn/Se) にはほとんど関係なく、Ga 添加密度の増加と共に低くなった。ZnSe 薄膜の抵抗率は、蒸発比 (Zn/Se) が 1 の場合、Ga の添加密度が $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で、蒸発比 (Zn/Se) が 2 の場合、Ga の添加密度が $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ で、蒸発比 (Zn/Se) が 3 の場合、Ga の添加密度が $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で最小値を示した。Ga の添加密度をさらに増加すると、す

Fig. 11 The Ga concentration dependence of the electrical resistivity obtained the ZnSe films grown on semi-insulating (100) GaAs substrates.

Fig. 12 The Ga concentration dependence of the electrical resistivity obtained the ZnSe films grown on fused quartz substrates.

すべての蒸発比 (Zn/Se) において、抵抗率は急に増大した。この ZnSe 薄膜の抵抗率が最も小さくなる Ga の添加密度は、Fig. 8 に示した ZnSe 薄膜の結晶性が悪くな

Fig. 13 The relation between the electrical resistivity and the $I(111)/I(220)$ value on the ZnSe films grown on the fused quartz and the 7059 glass substrates.

り始める Ga の添加密度と一致した。

石英ガラスと 7059 ガラス基板 上に $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ だけ Ga を添加して成長させた ZnSe 薄膜の $\langle 111 \rangle$ 軸方向への優勢配向性と抵抗率の関係を Fig. 13 に示す。ZnSe 薄膜が $\langle 111 \rangle$ 軸方向に強く配向すると共に、ZnSe 薄膜の抵抗率は低くなった。

多結晶薄膜の抵抗率の測定において、電流が結晶粒界を横切って流れる場合、電流の大きさは結晶粒内の抵抗と結晶粒界のポテンシャルバリアの高さに依存する。多結晶 ZnSe の結晶粒界のポテンシャルバリアは非常に高いために、多結晶 ZnSe 薄膜の抵抗率は非常に高くなるとされている¹⁰⁾。本実験において、石英基板上に成長させた ZnSe 薄膜は、 $\langle 111 \rangle$ 軸方向に強く配向した ZnSe 薄膜でも、Fig. 10(b) に示したように、柱状の多結晶薄膜であった。ZnSe 薄膜の抵抗率は丁度上述のように柱状結晶を横切る方向に電流を流して測定した。ZnSe 薄膜の優勢配向性と結晶粒の関係は、Fig. 6 から判るように、優勢配向が強くなると共に結晶粒の大きさは大きくなった。結晶粒が大きくなると、結晶粒の数が減少するので、結晶粒界のポテンシャルバリアの数が減少する。したがって、Fig. 13 に示したように、ZnSe 薄膜の抵抗率は $\langle 111 \rangle$ 軸方向へ優勢配向すると共に小さくなった。

J. J. Yang ら¹²⁾ は多結晶薄膜において結晶粒内の抵抗率が低くなると、結晶粒界のポテンシャルバリアの高

さが低くなることを示した。石英基板上に成長させた多結晶の ZnSe 薄膜の抵抗率は、Fig. 12 に示したように、Ga の添加量を増すと共に小さくなった。Ga の添加量を増すと、結晶粒の抵抗率が低くなり、かつ結晶粒界のポテンシャルバリアの高さが低くなるので、この ZnSe 薄膜の抵抗率がさらに小さくなると考えられる。

Zn と Se をイオン化せずに中性の Ga ビームを付加して石英基板上に成長させた ZnSe 薄膜の抵抗率は $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であった。この ZnSe 薄膜は Fig. 5 に示したように、 $\langle 111 \rangle$ 軸方向への配向性が弱く、また Fig. 6 に示したように、粒径の小さい結晶からできていた。このような ZnSe 薄膜の抵抗率は結晶粒内の抵抗率よりも結晶粒界のポテンシャルバリアの高さに支配されるために、ZnSe 薄膜の抵抗率は Ga の添加によって大きく変化しなかったと考えられる。

4. 結 論

本研究の結果は次のように要約することができる。

1. Zn, Se と不純物の Ga を部分的にイオン化して、低い温度に保たれた各種基板に照射すると、石英ガラスと 7059 ガラス基板には柱状の $\langle 111 \rangle$ 軸方向に優勢配向した多結晶 ZnSe 薄膜、GaAs 基板にはエピタキシャルの単結晶の ZnSe 薄膜が成長した。

2. 石英ガラス、7059 ガラス基板に成長させた ZnSe 薄膜の $\langle 111 \rangle$ 軸方向への優勢配向性は、基板温度、イオンエネルギー、Ga の添加密度とイオン化率に強く依存した。優勢配向性の強い ZnSe 薄膜は比較的大きな結晶粒からできていた。

3. GaAs 基板に成長させた ZnSe 薄膜の抵抗率は Ga の添加密度と共に減少した。ZnSe 薄膜の抵抗率が最も低くなる Ga の添加量以上の Ga を ZnSe 薄膜に添加すると、ZnSe 薄膜の結晶性は悪くなり、抵抗率は急に大きくなった。

4. 石英ガラス、7059 ガラス基板上に成長させた ZnSe 薄膜の抵抗率は、GaAs 基板上に成長させた単結

晶 ZnSe 薄膜の抵抗率より 5 ~ 6 桁大きかった。 $\langle 111 \rangle$ 軸方向に強く配向した ZnSe 薄膜が成長する条件の下では、Ga の添加量が増加すると共に、ZnSe 薄膜の抵抗率は小さくなった。ZnSe 薄膜の抵抗率が最も低くなる Ga の添加量以上の Ga を ZnSe 薄膜に添加すると、 $\langle 111 \rangle$ 軸方向への配向性が弱くなって、結晶粒径が小さくなって、ZnSe 薄膜の抵抗率は急に大きくなった。

謝 辞

電子線回折の測定に便宜をはかっていただいた大阪工業試験所の佐藤守氏、プラズマ分光分析器の使用を許可していただいた本学化学工学科芝田隼次助教授、また本装置の製作に当たっていただいた本学機械工学科の脇村義弘、奥出鎮雄の各氏に感謝の意を表したい。

文 献

- 1) Jagdeep Shah and A. E. DiGiovanni: Appl. Phys. Lett. **33** (1978) 995.
- 2) Hideomi Ohnishi and Yoshihiro Hamakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **17** (1978) 1225.
- 3) 王 全坤, 三島友義, 高橋 清: 応用物理 **51** (1982) 372
- 4) Fumitaka Kitagawa, Tomoyoshi Mishima and Kiyoshi Takahashi: J. Electrochem. Soc. **127** (1980) 937.
- 5) Takafumi Yao, Tetsuo Minato and Shigeru Maekawa: J. Appl. Phys. **53** (1982) 4236.
- 6) H. M. Manasevit and W. I. Simpson: J. Electrochem. Soc. **118** (1971) 644.
- 7) W. Stutius: Appl. Phys. Lett. **33** (1978) 656.
- 8) M. D. Scott, J. O. Williams and R. C. Goodfellow: J. Cryst. Growth **51** (1981) 267.
- 9) Takafumi Yao, Yunosuke Makita and Shigeru Maekawa: Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 97.
- 10) Alvin M. Goodman: J. Electrochem. Soc. **116** (1969) 364.
- 11) Toshinori Takagi, Isao Yamada and Akio Sasaki: Thin Solid Films **39** (1976) 207.
- 12) J. J. J. Yang, P. D. Dapkus, R. D. Dupuis and R. D. Yingling: J. Appl. Phys. **51** (1980) 3794.