ZnSe の MOMBE の成長における GaAs 基板硫黄処理効果

川上 養一*・呉 義宏*・宮崎 泰典*
豊田 孝*・藤田 静雄*・藤田 茂夫

(受付1990年7月4日, 掲載決定1990年8月17日)

Effects of Sulfur-Passivation Pretreatment of GaAs Substrates on MOMBE Growth of ZnSe

Yoichi KAWAKAMI, Yi-hong Wu, Yasunori MIYAZAKI,
Takashi TOYODA, Shizuo FUJITA and Shigeo FUJITA

(Department of Electrical Engineering, Kyoto University, Kyoto 606)

(Received July 4, 1990, Accepted August 17, 1990)

II-VI wide-gap semiconductors, such as ZnSe, CdS and ZnS are very promising materials for the potential application to optoelectronic devices which cover from blue to ultra violet spectral region. To this end, it is important to develop the fabrication technique. Although epilayers of good quality have been grown on GaAs substrates by molecular beam epitaxy (MBE), metalorganic molecular beam epitaxy (MOMBE) and organometallic vapour phase epitaxy (OMVPE), it is still difficult to obtain epilayers of device quality. Recently, we have found that the surface pretreatment technique plays an important role in fabricating high-quality epilayers through in-situ RHEED monitoring in the MOMBE system. In this paper, we report that layer-by-layer or two-dimensional growth of ZnSe is successfully achieved from an initial stage of growth, if the GaAs is pretreated by $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ solution. Furthermore, we also report that not only the ZnSe/GaAs interface properties but also the optical qualities of ZnSe and ZnS epilayers are greatly improved by this pretreatment.

1. はじめに

ZnSe, CdS, ZnS 等の II-VI 族化合物は可視短波長から紫外をカバーする新しい光領域のデバイス応用へ向けてのフロンティアとなりうる有力な材料であり, 現在各研究機関で材料の高品質化, 伝導度制御に関する研究が精力的に行われている. とりわけ p 型伝導の実現は大きな課題であり, 最近, いくつかのグループにより低抵抗 p 型の ZnSe¹⁾, ZnS²⁾ エピ膜が育成できたと報告がなされているものの, 未だ再現性, 安定性が不十分である. また II-VI 族半導体超格子により新しい光機能性が実現

しうることが期待されており, 構造制御された超格子の作製が待ち望まれている.

このような II-VI 族半導体の物性制御を達成するためには, 結晶成長のプロセスから厳密な制御を行うことが最も基礎的な要件である. この観点からすれば, 成長中のその場観察 (in-situ monitoring) が可能な真空プロセス, 例えば分子線エピタキシ (MBE) や有機金属分子線エピタキシ (MOMBE) に大きな期待が寄せられている. われわれは MOMBE 法を用い, 反射電子線回折 (RHEED) による観察を通じて成長過程の解明, 制御, 最適化に関する研究を行っている.

さて, ZnSe や ZnS では, 高品質なバルク単結晶を得るのが困難なために, エピタキシャル成長の基板として

* 京都大学工学部電気工学教室 (〒606 京都市左京区吉田本町)

Fig. 1 Schematic illustration of the MOMBE system.

III-V 族化合物が主として用いられてきた。ZnSe の成長では、格子不整合度が0.27%と小さいGaAsを用いるのが一般的である。ところがその表面処理法として通常用いられてきた熱クリーニング (600~700°C) において、基板表面からAsが脱離し、ストイキオメトリのずれたGaリッチの荒れた表面が形成されてしまう。このような表面上に直接ZnSeを成長させた場合、多数の界面欠陥が生じ、それがその後のスムーズな二次元成長を妨げた上部成長層の特性に悪影響をもたらす。したがって、成長層の物性制御にとって、成長の最も初期段階である基板表面状態を制御することがきわめて重要な意義を持つ。

最近、成長室を2つ持つMBE装置を用い、GaAs基板上に一旦GaAsエピ膜を成長させ、平坦化条件をおさえた後に、別の成長室でZnSeを成長させることで良質の界面が得られることが明らかにされた³⁾。それに対しわれわれは、硫化アンモニウム ((NH₄)₂S_x) によりGaAs表面を硫黄処理⁴⁾することにより成長の初期段階から平坦性に優れかつ高品質なII-VI族化合物薄膜がGaAs基板上に成長することを見いだした⁵⁾。

本稿では、真空中での結晶成長におけるその場観察の特長を活かし、MOMBE成長中のRHEED観察によりZnSeの成長過程を調べ、二次元的なlayer-by-layer成長の実現にとって硫黄処理がきわめて有効なこと、それに

よりZnSeエピ膜および基板との界面特性の向上がみられたことを報告する。

2. 成長方法

成長装置の構成をFig. 1に示す。ZnおよびSeの原料ガスとして、DMZ ((CH₃)₂Zn) およびDMSe ((CH₃)₂Se) を用いた。各原料ガスは、タンタル製のクラッキングセルによりそれぞれ950および850°Cで熱分解して供給している。成長中のRHEED像は、CCDカメラ (SONY, XC-77) によりビデオに録画することができるので、成長終了後、逆格子ロッドの回折強度や半値幅を測定することによりエピ膜の成長状態を詳細に検討することが可能である。

GaAs基板の硫黄処理は、以下の方法により行なった。酸 (H₂SO₄:H₂O₂:H₂O 5:1:1) エッチングの後、基板を直ちに硫化アンモニウム溶液中において1~数分間処理する。成長室に導入した後表面に吸着した余分なS原子を脱離させる目的で290~420°Cの温度において熱処理を行い、所定の温度において成長を行なう。この硫黄処理効果を、通常の基板処理による成長の結果と比較検討した。通常方法とは、酸エッチングの後、脱イオン水中で清浄な酸化膜を形成し、成長室内で真空中600~750°Cに加熱して酸化膜を除去する方法である。

Fig. 2 RHEED pattern of the $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -treated GaAs (100) surface at [011] azimuth. (a) room temperature; (b) 200°C; (c) 420°C.

Fig. 3 RHEED pattern, along the [011] azimuth, of the initial stages of growth of ZnSe on a $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -treated GaAs surface. (a) prior to growth; (b) 20 s after the initiation of growth; (c) 60 s after initiation of growth.

Fig. 4 RHEED pattern, along the [011] azimuth, of the initial stages of growth of ZnSe on a GaAs substrate pretreated by the conventional manner, i.e., thermal etching. (a) prior to growth; (b) 20 s after the initiation of growth; (c) 60 s after the initiation of growth.

3. RHEED その場観察による評価

Fig. 2 に、硫黄処理 GaAs(100) の表面の RHEED 像 ([011] 方向から観測) を示す。 (a) にみられるように真空中に導入された試料では、熱処理を施さないでも室温においても 1×1 のストリーク状のパターンが観測される。基板温度を上昇させるにともない逆格子ロッドはブロードとなり、200°C では明確には安定できないが数次の倍構造が観測され (Fig. 2(b))、複雑な表面再構造が

Fig. 5 RHEED specular beam intensity oscillations after starting regrowth on 300 Å-thick ZnSe layer.

形成されている可能性がある。420°C では、 2×1 ライクなパターン⁶⁾ (Fig. 2(c)) となるが、厳密には倍構造を示すパターンは基板に垂直方向に対して約 8° 傾いており、基板表面に $(\bar{1}1\bar{5})$ 面が現われるようなステップ構造が生じているものと考えられる。この後直ちに基板温度を 290°C とし、Zn, Se ガスセルのシャッターを開けて成長を開始したときの RHEED 像の変化を Fig. 3 に示す。成長開始直後は $\times 2$ 構造は消失するが、20 秒後に再び 2×1 構造 (ZnSe(100) 表面の Se 安定化面) が観測されるようになる。この間の RHEED パターンは、常にストリーク状であった。この時の ZnSe の成長速度は約 1 Å/sec であるので、成長初期においても成長速度が一定とすれば、20 Å の膜厚で表面構造の遷移が生じることになる。この機構は、成長初期において GaAs 表面に化学吸着している S 原子と Zn が反応して数原子層の ZnS 層あるいは ZnSSe 混合層が成長するためであると考えられる。実際、ZnS/GaAs(100) エピ膜においては表面再構造が形成されないとの報告がなされている⁷⁾。

これに対して、通常のサーマルクリーニングを行なった GaAs 表面上への ZnSe 成長の初期段階は、Fig. 4 に見られるように三次元成長となる。成長開始直後は、スポッティなパターンが観測されるが、成長が進むにつれて各スポットは徐々にのびてゆきストリーク状に近づいてゆく。

Fig. 5 に ZnSe 成長中の RHEED スペキュラービーム強度の時間変化を示す。硫黄処理 GaAs 上への成長では膜厚 300 Å においてすでに RHEED 振動が観測され、layer-by-layer 成長が生じていることがわかる。なお、その後の研究により、約 120 Å 以上の膜厚で RHEED 振動が観測されることが明らかになっている。これに対して、サーマルクリーニング処理 GaAs 上に成長させた

Fig. 6 Photoluminescence spectra of 0.12 μm -thick pseudomorphic ZnSe epilayers growth on (a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -treated and (b) thermally etched GaAs substrates.

ZnSe では、約600 Å 以上成長させないと RHEED 振動は観測できない。

以上の結果から、硫黄処理が、ZnSe/GaAs の layer-by-layer 成長実現にきわめて有効であることが明らかになった。

4. フォトルミネッセンスによる評価

Fig. 6(a), (b) にそれぞれ硫黄処理 GaAs, サーマルクリーニング処理 GaAs 上に成長させた ZnSe の 4.2 K におけるフォトルミネッセンススペクトルを示す。ZnSe/GaAs の格子不整合度は、0.27% であるが、膜厚 1200 Å では基板にコヒーレントに成長し、ミスフィット転移は発生しない膜厚領域である。

硫黄処理 GaAs 上 ZnSe では、自由励起子発光 (E_x)、中世ドナーに束縛された励起子発光 (I_2)、深い中世アクセプターに束縛される励起子発光 (I_d) と LO フォノンレプリカが観測される (Fig. 6(a)) が、この中で I_d 発光の強度が最も強くその半値幅は、0.7 meV である。この値は、高品質バルグ単結晶において観測される値に匹敵するものである⁹⁾。なお、Cu-green 発光、SA 発光等の深い単位からの発光強度は弱い。これに対して、サーマルクリーニング処理の GaAs 上 ZnSe では、各励起子発光の半値幅は(a)と比較してブロードであり、その強度も約1/300である。また、Cu-green 発光の強度も比較的強い。

さて、GaAs 基板上的 ZnS 成長も試みた。S 原料とし

Fig. 7 Photoluminescence spectra of 0.25 μm -thick ZnS epilayers. (a) on a $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -treated GaAs (solid line); (b) on a thermally etched GaAs (dashed line).

ては、 H_2S を用いた。但し格子不整合度が4.5%と大きいので、RHEED パターンは ZnSe ほど良好なストリークは示さない。Fig. 7 に、ZnS/GaAs (膜厚2500 Å) の 4.2 K におけるフォトルミネッセンスを示す。硫黄処理 GaAs 上 ZnS においては、このように大きな格子不整合にもかかわらず、束縛励起子発光と (e, A^0) 発光 (自由電子とアクセプターに束縛された正孔との間の発光) と同定されている発光⁹⁾が観測される。他方、サーマルクリーニング処理 GaAs 上 ZnS では、このようなバンド端発光は全く観測できない。

このように、硫黄処理により ZnSe/GaAs および ZnS/GaAs の光化学特性が大幅に改善されることが明らかとなった。

5. C-V 特性による評価

ZnSe/GaAs ヘテロ界面の電気特性を調べるために容量—電圧 (C-V) 特性による評価を行った。試料としては Au/ZnSe/p-GaAs 構造のダイオードを用いた。ここで GaAs 層は、 p^+ -基板上にキャリア濃度 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の p 型層をエピタキシャル成長させたものである。ZnSe の膜厚は1200 Å であり、基板にコヒーレントに成長していることが X 線回折測定により確認された。

Fig. 8 Capacitance-voltage (C-V) characteristics of Au/ZnSe/p-GaAs diodes. The solid and dashed curves represent the C-V characteristics of the diodes with as-grown and annealed ZnSe layers, respectively. The ideal characteristics of MIS diodes are also shown by closed circles in these figures, but their flatband voltages have been adjusted to facilitate comparison with the experimental results.

Au 電極の直径は、約0.8 mm である。バイアス電圧の掃印は、0.1又は0.4 V/sec で行なった。

Fig. 8 に各基板処理により作製したダイオードの C-V 特性を示す。ZnSe 層の抵抗率が高いので、硫黄処理 GaAs 上に形成した素子において、逆方向バイアス印加時に正孔の強い蓄積モードが観測される。Fig. 8(a) に示すように as-grown の状態の C-V 特性は、若干のヒステリシスが観測されるものの理想的な特性を過程したときの理論曲線に近いものである。Termann 法により計算される界面状態密度は、フラットバンド状態でのフェルミ準位の位置 ($E-E_v=0.18$ eV) で $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 、ミッドギャップ付近では測定限界以下である。一方、この試料 H_2 気流中 450°C で10分間処理すると、点線で示すようにヒステリシスは弱くなるものの C-V 特性のスロープが理想曲線より緩くなり、界面状態密度は増加 ($E-E_v=0.18$ eV の位置で $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1} \rightarrow 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ に増加) する。これは、ヘテロ界

面においてなんらかの相互拡散が生じたためと考えられ、この現象が硫黄処理を行なった界面に固有のものか否かについては今後の研究課題である。

これに対して、サーマルクリーニング処理 GaAs 上に形成した素子においては、Fig. 8(b) に示すように as-grown の状態では、逆バイアス時の容量の変化は理想曲線と比べて非常に小さく、ヘテロ界面に十分に正孔が蓄積されていないことがわかる。この試料を H_2 気流中で上記と同じ条件処理すると正孔に強い蓄積モードが観測されるようになるものの $E-E_v=0.18$ eV の位置での界面状態密度は $1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ であり硫黄処理 GaAs 上の素子の値よりも大きい。

2 チャンパ MBE システムを用いて GaAs エピ層上に ZnSe を成長した場合でも、熱処理なしでは Fig. 8(a) に示したような C-V 特性を得るのは困難である¹⁰⁾。したがって、硫黄処理により as-grown で良好な ZnSe/GaAs 界面電気特性が形成できるといえよう。

6. ま と め

本研究により、ZnSe エピタキシャル薄膜の二次元的な layer-by-layer 成長実現に硫化アンモニウムによる GaAs 基板の硫黄処理がきわめて有効であることが明らかにされた。本手法により作製した ZnSe-ZnS 歪超格子の励起子発光の半値値は ZnSe の井戸幅 $30 \text{ \AA}$ において 13 meV であり、従来報告されている中で最も狭いグループ¹¹⁾に属する。また、本手法により状態密度の低い良好な ZnSe/GaAs 界面が形成できるので、FET や HBT あるいは太陽電池といったヘテロ接合デバイスへの応用も期待できるものと考えられる。

謝辞

有機金属原料に関し便宜を図っていただいた住友化学工業(株)伊勢村雅士氏に感謝する。本研究の一部は、文部省科学研究費重点領域研究「機能性材料」の補助を受けて行なった。また、日本板硝子材料工学助成会および放送文庫基金の援助を受けた。

〔文 献〕

- 1) T. Yasuda, I. Mitsuishi and H. Kukimoto: Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 57.
A. Ohki, N. Shibata, K. Ando and A. Katsui: J. Cryst. Growth 93 (1988) 692.
H. Cheng, J. M. Depuydt, J. E. Potts and M. A. Hasse: J. Cryst. Growth 95 (1989) 512.
K. Akimoto, T. Miyajima and Y. Mori: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L528.
M. Migita, A. Taïke, M. Shiiki and H. Yamamoto: Proc. 4th Intern. Conf. on II-VI Compounds (to be

published in J. Cryst. Growth)

- 2) S. Iida, T. Yatabe and H. Kinto: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L535.
- 3) R. L. Gunshor, L. A. Kolodziejski, M. R. Melloch, M. Vaziri, C. Choi and N. Otsuka: Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 200.
- 4) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -pretreatment has been developed to decrease the surface state density of GaAs, See for example, H. Oigawa, J. F. Fan, Y. Nannichi, K. Ando, K. Suzuki and A. Koma: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L340.
- 5) Y. H. Wu, T. Toyoda, Y. Kawakami, Sz. Fujita and Sg. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L144.
- 6) H. Oigawa, J. F. Fan, Y. Nannichi, K. Ando, K. Suzuki and A. Koma: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L340. H. Hirayama, Y. Matsumoto, H. Oigawa and Y. Nannichi: Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 2565.
- 7) H. J. Cornelissen, D. A. Cammack and R. J. Dalby: J. Vac. Sci. Technol. B6 (1988) 769.
- 8) S. M. Haung, Y. Nozue and K. Igaki: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L420.
- 9) Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki: J. Cryst. Growth 89 (1988) 331.
- 10) Q. D. Qian, J. Qui, M. Kobayashi, R. L. Gunshor, M. R. Melloch and J. A. Cooper, Jr.: J. Vac. Sci. Technol. B7 (1989) 793.
J. Qiu, Q. D. Qian, R. L. Gunshor, M. Kobayashi, D. R. Menke, D. Li and N. Otsuka: Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 1272.
- 11) Y. Kawakami and T. Taguchi: J. Vac. Sci. Technol. B7 (1989) 789.