



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	MOMBEによるZnSeのプリ・クラッキング・フリー成長
Author(s)	沼居, 貴陽; 末宗, 幾夫
Citation	電子科学研究, 2, 71-73
Issue Date	1995-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24312
Type	departmental bulletin paper
File Information	2_P71-73.pdf



MOMBE による ZnSe の プリ・クラッキング・フリー成長

光材料研究分野 沼居 貴陽, 末宗 幾夫

従来の MOMBE 法による ZnSe の成長では、成長室に導入する前の原料ガスを 800°C 以上の高温で熱分解（プリ・クラッキング）していた。高温で熱分解を行うため、生成された分子種が高いエネルギーを持ち、その結果、成長層中に深い準位が形成され、ドーピング特性等に悪影響を及ぼしていた。今回、150°C 以下の低温で熱分解する新たな原料ガスを用いることで、プリ・クラッキングなしで ZnSe を成長することに成功した。

1. はじめに

光ディスクの大容量化やカラーディスプレイの実現をめざして、緑青色半導体レーザの研究が活発化している。最近では、ZnCdSe/ZnSSe/ZnMgSSe レーザの室温連続発振も報告されている^[1]。このような素子を作製するためには、成長層の組成制御がとても重要である。これまで、素子作製には固体ソース分子線エピタキシー (MBE) が多く用いられてきた。しかし、S など蒸気圧の高い材料を用いる場合、固体ソース用セルの温度をきわめて高精度に安定化する必要があり、組成の安定な制御を実現することが困難であった。一方、有機金属ソース MBE (MOMBE)^[2,3] では、原料ガスの流量・圧力等を制御することで、比較的簡単に成長層の組成を制御できると期待される。しかしながら、従来の MOMBE では、原料ガスの分解温度が高いために、800°C 以上の高温で原料ガスを熱分解してから成長室に導入していた。これは、プリ・クラッキングと呼ばれ、原料ガスの分解には有効だが、分解によって生成した分子種が高いエネルギーを持つため成長層に取り込まれ、深い準位を形成していた。このような深い準位があると、ドーパントが活性化せず、電気伝導特性に悪影響を及ぼす^[4]。

本研究では、上記の問題を解決するために、低温で熱分解する有機金属材料を探索した。その結果、DiPZn (ジ・イソプロピル亜鉛) と DtBSe (ジ・ターシャリー・

ブチル・セレン) を用いることで、MOMBE においてプリ・クラッキングなし (プリ・クラッキング・フリー) で ZnSe を成長することに成功したので、報告する。

2. 実験

2.1 実験系

実験は、ターボモレキュラー・ポンプで真空排気されている MOMBE 装置を用いて行った。低温で熱分解する新しい有機金属材料として、DiPZn (ジ・イソプロピル亜鉛) と DtBSe (ジ・ターシャリー・ブチル・セレン) を使用し、これらの材料ボンベは恒温槽 (2°C) に配置した。材料ガスの流量はニードルバルブを用いて制御し、プリ・クラッキングなしで成長室に導入した。熱分解反応は、成長室に接続してある四重極質量分析器を用いて調べた。成長は、GaAs (001) 上に行った。GaAs 基板は有機洗浄したのち成長室に導入し、成長前に電子サイクロトロン共鳴励起による水素プラズマを用いて、基板温度 450°C でクリーニングした^[5]。

2.2 実験結果と考察

2.2.1 有機金属ガスの熱分解反応

あらかじめ、GaAs (001) 上に ZnSe 膜を形成しておき、この ZnSe 膜上に DiPZn と DtBSe をそれぞれ照射して、これらの材料ガスの熱分解反応を調べた。図 1 に Zn 用原料ガスとして DiPZn の熱分解反応を示す。この図は、四重極質量分析によって測定したスベ

クトルのピーク強度を基板温度の関数としてプロットしたものである。モノ・イソプロピル亜鉛($Zn-C_3H_7$)に着目してみると、 $100^\circ C$ でスペクトルの強度が減少し始めている。このことから、DiPZnの熱分解温度は $100^\circ C$ であると考えられる。従来、使用されていたジ・エチル亜鉛の熱分解温度 $200^\circ C$ に比べて、十分低温で熱分解することが明らかとなった。

図2にSe用原料ガスとしてDtBSeの熱分解反応を示す。モノ・ターシャリ・ブチル・セレン($Se-C_4H_9$)のピーク強度が $150^\circ C$ 以上で減少していることから、熱分解温度は $150^\circ C$ であると考えられる。従来使用されているSe系の材料であるジ・エチル・セレンの熱分解温度 $400\sim 500^\circ C$ ^[6]と比べると著しく低温で熱分解することがわかる。

2.2.2 ZnSeのプリ・クラッキング・フリー成長

上記の実験で、従来の材料と比べて著しく低温で熱分解することが明らかとなったDiPZnとDtBSeを用いて、ZnSeの成長をGaAs(001)上に行った。材料ガスの流量はニードルバルブを用いて制御し、プリ・クラッキングなしで成長室内に導入した。図3に成長レートの基板温度依存性を示す。DiPZnの圧力は 1.0×10^{-4} Torrとし、DtBSeの圧力は 8.0×10^{-4} Torr

と 1.2×10^{-3} Torrの2種類とした。どちらの場合もプリ・クラッキング・フリーでZnSeの成長が実現できていることがわかる。成長レートが最大となるのは、基板温度が $350^\circ C$ の時であった。基板温度が上昇するに従って材料ガスの分解は進むが、同時に基板に吸着した原子が温度上昇に伴って脱離しやすくなったり、ま

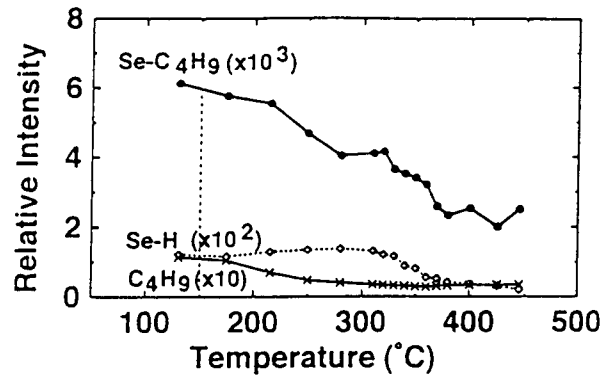
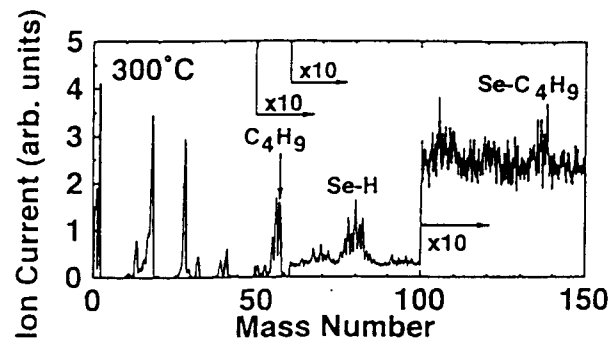


図2 Se用原料ガスDtBSeの熱分解反応

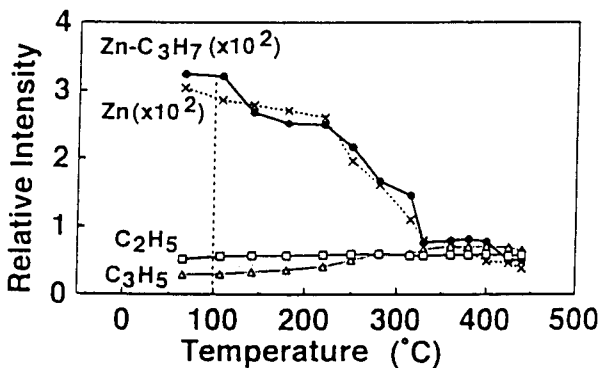
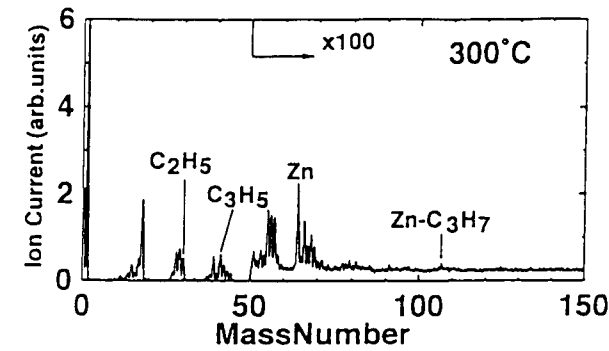


図1 Zn用原料ガスDiPZnの熱分解反応

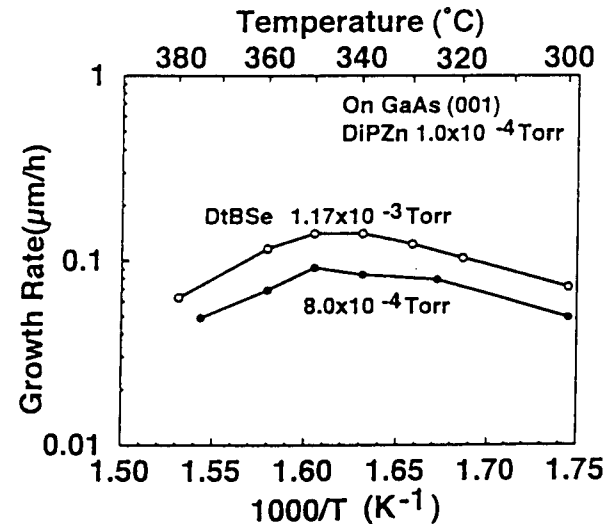


図3 ZnSe成長レートの基板温度依存性

PL Spectrum of ZnSe

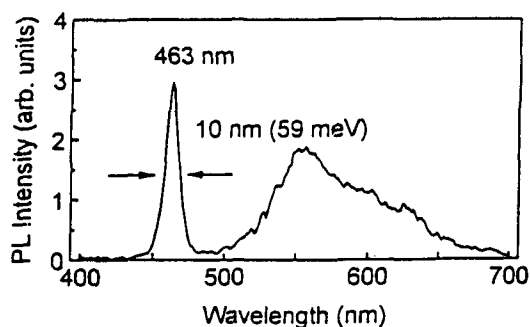


図4 フォトルミネッセンス・スペクトル

た分解して生成したアルキル基などが基板表面を覆い原子の基板への吸着を阻害することが考えられる。このため、成長温度に最適値が存在するものと思われる。図4に室温で測定したフォトルミネッセンス・スペク

トルの1例を示す。また、成長条件の最適化は行っていないが、それでもバンド端の発光(波長463 nm)が支配的であることがわかる。

3. まとめ

低温で熱分解する有機金属材料として、DiPZn(ジ・イソプロピル亜鉛)とDtBSe(ジ・ターシャリー・ブチル・セレン)を見だし、MOMBEにおいて深い準位を形成しないと期待されるZnSeのプリ・クラッキング・フリー成長に成功した。現在、ZnSeのP型ドーピング制御が急務とされており、各研究機関で意欲的に研究が進められている。今後、成長メカニズムとドーピングとの関連を明らかにする事をめざし、緑青色発光素子の実現に向けて研究を継続していく予定である。

【註および参考文献】

- [1] N. Nakayama, S. Itoh, T. Ohata, K. Nakano, H. Okuyama, M. Ozawa, A. Ishibashi, M. Ikeda, and Y. Mori, *Electron. Lett.* vol.29, 1488 (1993).
- [2] H. Oniyama, S. Yamagata, and A. Yoshikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.28, L2137 (1989).
- [3] Y. H. Wu, Y. Kawakami, Sz. Fujita, and Sg. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.30, L555 (1991).
- [4] Y. Kawakami, T. Toyoda, Sz. Fujita, and Sg. Fujita, *J. Cryst. Growth*, vol.136, 371 (1994).
- [5] I. Suemune, Y. Kunitsugu, Y. Kan, and M. Yamanishi, *Appl. Phys. Lett.*, vol.55, 760 (1989).
- [6] T. Yasuda, K. Hara, I. Mitsuhashi, and H. Kukimoto, *Oyobuturi* vol.55, 1024 (1986).