

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：15101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390053

研究課題名(和文) ZnMgSTe混晶半導体の価電子帯エネルギーの制御によるp型伝導制御に関する研究

研究課題名(英文) p-type conductivity control in ZnMgSTe alloy semiconductors by adjusting the valence-band-edge energy

研究代表者

市野 邦男 (Ichino, Kunio)

鳥取大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90263483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ワイドバンドギャップ半導体のZnSをベースとし、Teを加えた混晶にNアクセプタを添加しp型ZnSTe:Nを得るという従来の成果をベースに、Mgを加えたZnMgSTe:N 4元混晶において、ワイドバンドギャップとp型の両立を図るという着想について、基本的な妥当性を確認した。具体的にはまずベースとなるZnSTe結晶の結晶性をさらに改善した。次に、それをベースにMgを加え、従来ほとんど報告のないZnMgSTe 4元混晶の高品質結晶を作製し、バンドギャップ増大を検証した。さらに、Nアクセプタを添加し、p型化を示す結果を得た。

研究成果の概要(英文)：We had previously achieved p-type conduction in wide-bandgap ZnS-based alloy, ZnSTe:N. On the basis of this achievement, we aimed at both wide bandgap and p-type conduction in Mg-added ZnMgSTe:N quaternary alloys, and have confirmed the validity of the idea. Specifically, we first improved the crystal quality of ZnSTe alloys. Although the growth of ZnMgSTe quaternary alloys had rarely been reported, we grew high quality ZnMgSTe quaternary alloys by adding Mg to the ZnSTe growth process. By characterizing the ZnMgSTe alloys, the bandgap was found to increase by increasing Mg content. Furthermore, by doping with N acceptors, the ZnMgSTe showed p-type conduction.

研究分野：総合理工

キーワード：ZnMgSTe ZnS p-type valence band wide bandgap

1. 研究開始当初の背景

(1) 半導体発光デバイスとして、GaN 系デバイスは青-紫色領域で特に高効率で、広く応用されているが、その領域から外れると効率は低下する。しかし、緑色域は可視光の主要部分であり、また紫外域も例えば水銀ランプの代替として、それぞれ高効率化の期待は大きい。GaN 系デバイスにおいても高効率化は進められているが、青-紫色領域と同等の効率に達するのは容易ではない。他方、受光デバイスに関しては、GaN 系デバイスは多数の結晶欠陥による大きな暗電流などの問題がある。

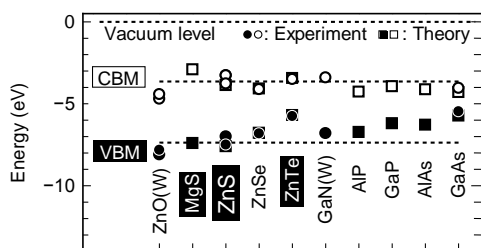


図1 各種半導体の伝導帯下端(CBM), 価電子帯上端(VBM)エネルギー。

(2) 他方、ZnS は、GaN (3.4eV)よりも大きいバンドギャップ(3.7eV)を持ち、従前からブラウン管用の蛍光体として用いられてきたことから紫外・可視発光材料としての適性を持つと考えられる。また、閃亜鉛鉱構造をもつことから、同構造の高品質基板上に高品質結晶のエピタキシャル成長が可能である。さらに、図1に示すようにZnSは価電子帯上端のエネルギー(VBM)が低いという特徴を持つ。そこで、他の閃亜鉛鉱構造半導体とのヘテロ接合や光触媒等など、単なるpn接合発光デバイスに留まらない応用の可能性がある。しかし現実には、これまで実用的なp型伝導が得られていないため、半導体としての応用は事実上なかった。

(3) 上記状況の下で、研究代表者らは一貫してZnS系半導体の研究を継続してきた。その中で、上記価電子帯上端のエネルギーが低い(=正孔のエネルギーが大きい)ことが補償によるp型化阻害の大きな原因であり、これを高エネルギー側にシフトさせればp型化が容易になるのではないかと考えに至った。この概念図を図2に示す。ZnSにおいては、深いドナー準位と価電子帯の正孔の再結合エネルギーが大きく、それにより新たなドナー欠陥が発生し、その連鎖により補償が進む(自己補償効果)。ここで、ZnSにTeを少量加えてZnSTeとすると価電子帯上端は上方にシフトし、仮にドナー準位が不変であれば再結合エネルギーが小さくなり、連鎖が起

こらなくなると考えられる。このような、Te添加によるp型化促進は、類似の半導体であるZnSeやZnOでは実験的に報告されているが、ZnSでの報告はなく、また上記のような価電子帯エネルギー位置によるメカニズムは議論されていない。このような着想に基づき、ZnS_{1-x}Te_x混晶へのNアクセプタ添加の予備的実験を行った結果、実際にp型伝導が得られ、またpn接合のLED動作を確認した[①]。しかし、Te添加による価電子帯シフトは、バンドギャップを縮小させ、ZnSの特長を弱めてしまう。そこで、本研究ではMgを添加したZnMgSTe混晶の利用を提案する。図2に示すように、Mg添加により価電子帯端のエネルギーはほぼ変化せず、したがってTe添加による補償の抑制効果はそのままに、バンドギャップを増大可能と期待される。

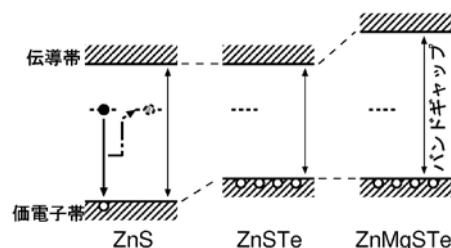


図2 価電子帯上端エネルギーの上昇による補償抑制の概念図

2. 研究の目的

(1) 本研究では1.(3)で述べたモデル・提案を実験的に明らかにするため、以下の点を目的とした。

- ① p型ZnSTe:Nにおける正孔濃度、価電子帯上端エネルギーのTe組成依存性の解明とp型化促進の理論的モデルの検討
- ② p型ZnMgSTeの作製と正孔濃度およびバンドギャップの最適化
- ③ 発光ダイオード(LED)の設計、試作

3. 研究の方法

(1) 試料の作製には、独自専用設計の分子線エピタキシー(MBE)装置を用い、GaP(001)基板上に結晶成長を行った。作製した試料は、X線回折(XRD)、透過電子顕微鏡(TEM)観察、光反射スペクトル測定、フォトルミネッセンス(PL)測定、電流電圧(I-V)測定、容量電圧(C-V)測定等で評価した。

(2) 2.(1)で述べた目的の達成に向けて、以下の点に取り組んだ。

- ① まず基本となるZnSTe 3元混晶の結晶性向上を図った。また、p型ZnSTe:N混晶に関する系統的な実験データを収集した。
- ② 無添加ZnMgSTe 4元混晶の作製条件を検討し、系統的な実験データを収集した。
- ③ ZnMgSTe:N 4元混晶を作製し、p型化を検証した。

4. 研究成果

(1) 本研究以前の段階で、ZnSTe:N 結晶における p 型化が達成されていたが、結晶性が悪く、p 型としての電気的特性は十分ではなかった。そこで、まず基本となる ZnSTe 3 元混晶の結晶性向上を図った。図 3 に GaP 基板上に直接成長した ZnS_{0.94}Te_{0.06} 薄膜結晶の XRD 逆格子マップを示す。この組成では、格子定数は基板に一致しており、本来格子整合により高品質結晶が得られるはずである。しかし、図に示すように、ZnS_{0.94}Te_{0.06} の回折ピークは大きく広がっており、結晶性の悪さを示している。また、図 4 にこの試料の断面 TEM 像を示すが、界面から多くの積層欠陥等が発生しており、結晶性の悪さと関連していると考えられる。これは、III-V 族結晶の GaP 基板上に化学的性質の異なる II-VI 族結晶の 3 元混晶 ZnSTe を直接成長したため、成長初期における混晶組成の変動や、核形成時の何らかの問題により、基板/エピタキシャル層界面からの欠陥発生を招いた可能性が考えられる。そこで、GaP 基板上に、まず組成変動の問題のない ZnS 層をバッファ層として成長し、その後格子整合する ZnSTe 層を成長することを試みた。図 5 に ZnS_{0.94}Te_{0.06}/ZnS/GaP 基板構造の XRD 逆格子マップを示す。

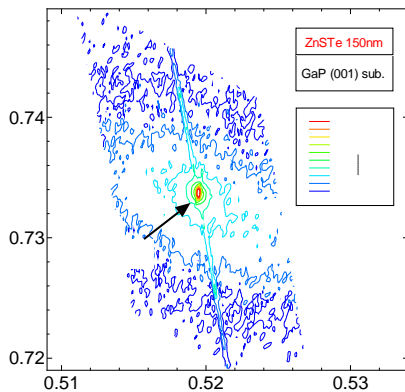


図 3 ZnS_{0.94}Te_{0.06}/GaP 基板の XRD 逆格子マップ。

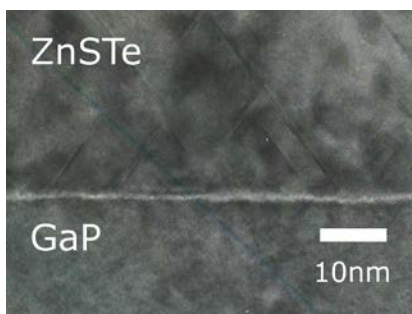


図 4 ZnS_{0.94}Te_{0.06}/GaP 基板の断面 TEM 像。

なお、この場合 ZnS バッファ層は GaP に対して格子不整合があるため、その厚さは十分薄く (<30nm) して臨界膜厚以下とする必要がある。そのため、図において ZnS の回折ピークは GaP 基板のピークから離れて上の方にあり、かつ薄さを反映して縦に伸びている。しかし、横方向座標は GaP のピークと一致しており、欠陥の発生なしにコヒーレント成長していることがわかる。そして ZnS_{0.94}Te_{0.06} 薄膜結晶の回折ピークは広がりが抑えられ、格子整合効果による高品質化が実現できたと考えられる。また、p 型 ZnSTe:N 混晶に関して、電気的特性を中心に系統的な実験データを収集した。N アクセプタを添加した p 型結晶の抵抗率については、Te 組成と比較的強い相関があり、通常 Te 組成 15%以上で p 型が得られやすかった。結晶性の向上でこの境界組成が変わるかどうかについては引き続き検討が必要である。

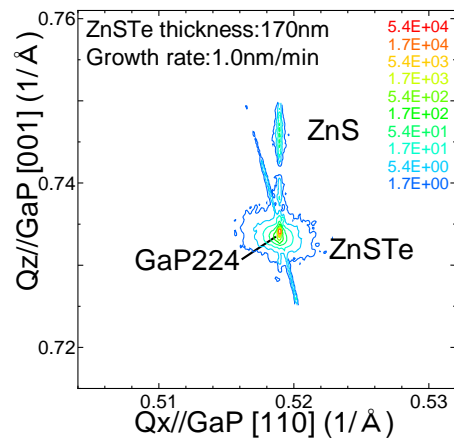


図 5 ZnS_{0.94}Te_{0.06}/ZnS/GaP 基板の XRD 逆格子マップ。

(2) 次に、ZnMgSTe 4 元混晶の作製条件を検討した。ZnMgSTe の成長の報告はこれまでにほとんどないため、まずは ZnSTe 3 元混晶の成長条件を基本として種々の依存性を調べた。図 6 に、そのようにして作製した ZnMgSTe 4 元混晶の XRD 逆格子マップの一例を示す。図 5 の ZnSTe の場合と同様、ZnS バッファ層、ZnMgSTe 層ともに、GaP 基板に対してコヒーレント成長しており、完全な格子整合ではなく、ピーク位置が若干ずれているが、ZnSTe と同様の高い結晶性が得られた。つぎに、ZnMgSTe において、想定通りバンドギャップが制御できているかどうか調査した。そのために、光反射スペクトル、PL/PLE スペクトル等を測定した。図 7 に PLE スペクトルにおける励起帯端エネルギーの Mg 組成依存性を示す。Te 添加結晶においては、Te 等電子トラップ準位に関連する特徴的な発光が見られ、また PLE スペクトルにおいては、対応する励起帯が見られる。そ

して、励起帯はバンドギャップと相関があると考えられるので、そのエネルギー変化からバンドギャップの変化が推定できる。図7においては、Te組成は約3%で一定の一連の試料において、Mg組成とともにエネルギーが増加しており、想定通りバンドギャップが増大していることが分かった。

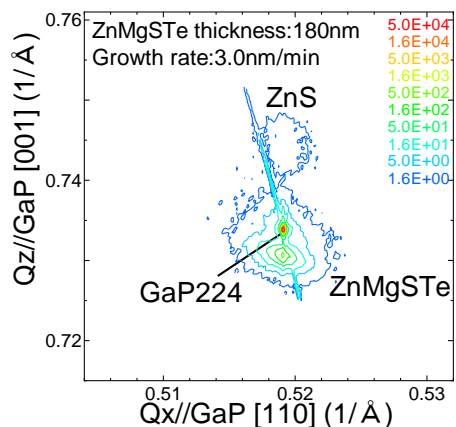


図6 ZnMgSTe/ZnS/GaPのXRD逆格子マップ。

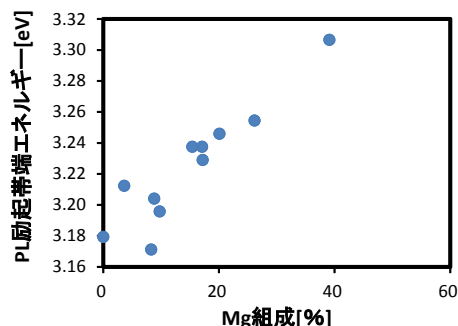


図7 ZnMgSTeのPL励起帯端エネルギー (Te組成3%)。

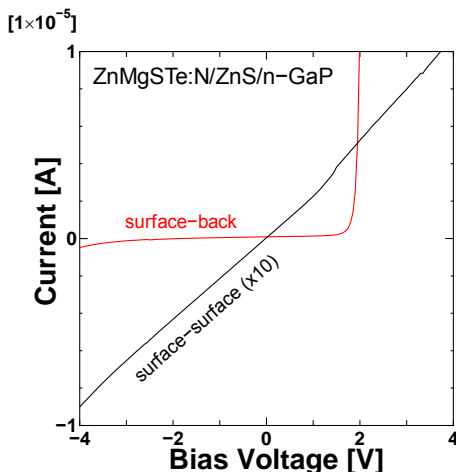


図8 ZnMgSTe:N結晶のI-V特性。

(3) さらに、ZnMgSTe 4元混晶に対してNアクセプタを添加し、p型化について検討した。図8は、作製した試料のI-V特性の一例である。試料構造は、n型GaP基板上に、ZnSバッファ層、Zn_{0.95}Mg_{0.05}S_{0.92}Te_{0.08}:N層を順次積層したものである。ZnMgSTe:N層表面に形成したAu電極と、n-GaP基板裏面に形成したIn電極の間のI-V特性 (surface-back) では、整流性が見られ、pn接合の形成が示唆される。同時に表面の2個のAu電極間では (surface-surface)、オーム性であり、エネルギー障壁が存在しないことがわかる。さらに、電圧が低い領域では、surface-backよりもsurface-surfaceの方が電流が大きい領域が見られ、電流がZnMgSTe:N層内を流れていることが示唆される。以上を合わせて考えると、ZnMgSTe:N層はp型となっていると考えられる。なお、このようなI-V特性は、p型ZnSTe:Nでも見られている[①]。このことから、ZnSTeと同様Te添加によりp型化を容易にしたままMg添加によりバンドギャップを増大する、という当初目的の可能性が示されたと考えられる。ZnMgSTe:Nのp型化については、まだ系統的なデータを得て詳しいメカニズムを論じるには至っておらず、またpn接合LEDの作製・性能評価も今後の課題として残っているが、基本的概念の妥当性が示されたと考えられることから、今後引き続き研究を継続することで、所期の目的の達成も可能と考えられる。

<引用文献>

① Kunio Ichino, Takahiro Kojima, Shunsuke Obata, Takuma Kuroyanagi, Shoichi Nakazawa, and Shota Kashiya, Appl. Phys. Express, Vol. 6, 2013, 112102.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

① Kunio Ichino, Shota Kashiya, Nao Nanba, Hiroyasu Hasegawa, and Tomoki Abe, "ZnSTe coherently grown onto GaP substrates by molecular beam epitaxy using ZnS buffer layers", Phys. Status Solidi B, 査読有, Vol. 253, 2016, pp. 1476-1479. DOI: 10.1002/pssb.201600009

[学会発表] (計6件)

① 佐橋 響真、難波 直、門田 匡弘、長谷川 浩康、中島 賢宏、赤岩 和明、阿部 友紀、市野 邦男、分子線エピタキシー法によるGaP基板上へのZnMgSTeの作製と評価、2017年第64回応用物理学会春季学術講演会、2017年3月17日、パシフィコ横浜 (神奈川県・横浜市)
② 長谷川 浩康、中島 達也、大田 勝也、赤岩 和明、阿部 友紀、市野 邦男、分子線エピタキシー法によるN添加p-ZnSTeの作製と

評価、2016 年第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 9 月 13 日、朱鷺メッセ（新潟県・新潟市）

③ 門田 匡弘、樫山 翔太、佐橋 響真、阿部 友紀、市野 邦男、分子線エピタキシャル成長 ZnMgS/GaP の構造的評価、2016 年第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 3 月 21 日、東京工業大学大岡山キャンパス（東京都・目黒区）

④ 難波 直、樫山 翔太、長谷川 浩康、佐橋 響真、阿部 友紀、市野 邦男、分子線エピタキシャル成長 ZnSTe/GaP の構造的評価、2016 年第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 3 月 21 日、東京工業大学大岡山キャンパス（東京都・目黒区）

⑤ Kunio Ichino, Shota Kashiya, Nao Nanba, Hiroyasu Hasegawa, and Tomoki Abe, "ZnTe coherently grown onto GaP substrates by molecular beam epitaxy using ZnS buffer layers", The 17th International Conference on II-VI Compound and Related Materials, 14, Sep. 2015, Paris (France).

⑥ 樫山 翔太、難波 直、長谷川 浩康、阿部 友紀、市野 邦男、分子線エピタキシー法による GaP 基板上の ZnSTe 成長層の構造的評価、2015 年第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 12 日、東海大学湘南キャンパス（神奈川県・平塚市）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

市野 邦男 (ICHINO, Kunio)
鳥取大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：90263483

(2) 研究分担者

阿部 友紀 (ABE, Tomoki)
鳥取大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：20294340

大観 光徳 (OHMI, Kotoku)
鳥取大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：90243378

(3) 研究協力者

樫山 翔太 (KASHIYAMA, Shota)
難波 直 (NANBA, Nao)
長谷川 浩康 (HASEGAWA, Hiroyasu)
門田 匡弘 (KADOTA, Masahiro)
佐橋 響真 (SAHASHI, Kyoma)