

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2022

課題番号：17K06354

研究課題名(和文) ZnMgTe混晶半導体エピタキシャル膜の電気伝導性制御に向けた電子・原子構造解析

研究課題名(英文) Study on electronic and atomic structure of ZnMgTe epilayers for electrical conductivity control

研究代表者

齊藤 勝彦 (Katsuhiko, Saito)

佐賀大学・シンクロトロン光応用研究センター・助教

研究者番号：40380795

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：緑から青色の広い可視光領域をカバーできる新規発光層・クラッド層材料として、そして「グリーンギャップ問題」を解決し得る有望材料として期待されるZnTeおよびZnMgTe混晶半導体に着目し、p型の単極性を示す本材材料の電気伝導性制御を困難としてきた阻害要因を明らかにすることを目的とした。有機金属気相成長法と成長後アニール処理を組み合わせた手法を用いることで、ドーパントの活性化率が向上すること、そしてキャリア密度と格子定数の相関性が明確になるケースの存在を見出すとともに、ZnMgTeの電子状態に関する知見を得た。またアニール処理温度が複合体アクセプタの増減に影響することなど多くの重要な洞察を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ワイドギャップ半導体にみられる単極性は、デバイス応用を進める上で問題となる共通の課題である。本研究により得られた種々の基礎的知見および洞察は、純緑色発光に適したユニークな材料であるZnTeからなるLEDの高効率化と「グリーンギャップ」の克服、さらには純緑色レーザーへの道を切り開く点など、低炭素・省エネルギー社会における次世代光デバイス応用に寄与し得るものである。

研究成果の概要(英文)：This study focused on ZnTe and ZnMgTe semiconductors, which are expected as novel emitting and cladding layer materials capable of covering a wide visible light range from green to blue, and as promising materials to address the "green gap" problem. We aimed to understand the factors that hindered the control of electrical conductivity in these materials, which have p-type unipolarity. By employing a combination of metal organic vapor phase epitaxy method and post-growth annealing, the activation rate of dopants was improved, and a negative correlation between carrier density and lattice constant was identified. Valuable knowledge was also acquired regarding the electronic states of ZnMgTe. Furthermore, significant insights were gained, including the impact of annealing temperature on the variation of complex acceptors.

研究分野：電気電子材料工学関連

キーワード：エピタキシャル成長 半導体 薄膜 ドーピング グリーンギャップ

1. 研究開始当初の背景

低炭素・省エネルギー社会における光源として身近なものとなった発光ダイオード (LED) は、既に光の三原色である赤・緑・青が実現されている。一方で、緑色領域には「グリーンギャップ」と呼ばれる発光効率の谷が存在し、そのパワー効率は赤色や青色の数百分の一に留まっている。既存の緑色 LED は、リン化ガリウム (GaP) あるいは窒化インジウムガリウム (InGaP) を用いたものである。GaP は間接遷移型半導体であるため更なる高効率化は困難であり、InGaP では緑色発光を得るための In 含有量増加に伴う結晶性の劣化など発光効率の低下につながる問題がある。加えて、Ga や In の原料不足による価格の高騰といった懸念もあり、代替材料研究への期待が高まっている。

テルル化亜鉛 (ZnTe) は、室温でのバンドギャップが 2.26 eV (光の波長では 550nm (純緑色) に相当) の直接遷移型半導体であり、緑色 LED の高効率化を担う有力候補材料である。ZnTe に Mg を付加したテルル化マグネシウム亜鉛 (ZnMgTe) は、Mg 組成の増大とともにバンドギャップと格子定数がともに増大する直接遷移型混晶半導体で、ZnTe 系発光デバイスのキャリアおよび光閉じ込め層や純緑色光に対する透明基板の材料として、さらには緑～青色領域をカバーする発光層材料として期待される。デバイス応用を進める上で、不純物ドーピングによる電気伝導性制御、特に p 型の単極性を示すことが知られる本材料の n 型化が必要不可欠となる。

ZnTe および ZnMgTe の n 型化に関しては、未だ未解明な部分が多い。すなわち、ZnTe ではアルミ (Al) が有効な n 型ドーパントであることが有機金属気相成長 (MOVPE) 法、分子線エピタキシャル成長法、レーザードーピング法などにより示され、また燐 (P) ドープ p 型 ZnTe バルク結晶に Al を熱拡散し形成した pn 接合を有するホモ接合構造の ZnTe LED における室温純緑色発光の実証等がなされてきたものの、n 型エピタキシャル膜成長における十分な再現性および制御性の実現には至っておらず、ZnMgTe に関しては n 型ドーピングの研究報告例がない状況にある。

2. 研究の目的

本研究では、p 型の単極性を示す本材料の電気伝導性制御を困難としてきた阻害要因を、電子構造および原子レベルでの局所構造と電氣的・光学的特性等との関係から明らかにすることを当初の目的とした。得られる知見をもとに、不純物ドーピングによる本材料の幅広い組成範囲に渡る p 型伝導性制御および n 型化を、MOVPE 法を用い成長したエピタキシャル膜において実現していくことに繋げる。

3. 研究の方法

薄膜成長は、MOVPE 法を用い主に(100)GaAs 基板上行った。Te, Zn および Mg 原料にはジエチルテルル、ジメチル亜鉛およびビス(メチルシクロペンタジエニル)マグネシウムを、ドーパントの Al および P 原料にはトリエチルアルミニウム (TEAl) およびトリスジメチルアミノ燐 (TDMAP) を用いた。キャリアガスには高純度水素を用いた。成長した薄膜に対し、窒素雰囲気中でアニール処理を行った。この処理は、MOVPE 成長した P ドープ ZnMgTe 薄膜の電氣的・光学的特性の大幅な改善に効果的であることが見出されており、本研究では多くの成長薄膜に適用しその効果を評価した。

得られた薄膜は、X 線回折測定、ホール効果測定、低温フォトルミネッセンス (PL) 測定、光電子分光測定等により結晶性、電氣的特性、光学的特性、電子構造等の評価を行った。なお一部の評価においては、ブリッジマン法で成長した単結晶を測定試料とした。

4. 研究成果

(1) P を高濃度ドーピングした ZnTe 薄膜における成長後アニール処理の効果を調べた。P のドーパント原料である TDMAP の供給量を広い範囲で変化させ ZnTe 薄膜を成長し、成長後アニール処理 (窒素雰囲気中で 420 °C, 2 時間) 前後におけるキャリア密度および薄膜成長方向の格子定数等を評価した。

図 1(a) にキャリア密度と TDMAP 共有量の関係を示す。TDMAP 供給量 32 $\mu\text{mol}/\text{min}$ を除き、アニール処理によりキャリア密度は約 1 桁上昇することが分かる。アニール処理後のキャリア密度は、TDMAP 供給量におおよそ比例して 8 $\mu\text{mol}/\text{min}$ での最大値 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ まで増大し、その後減少する。TDMAP 供給量 32 $\mu\text{mol}/\text{min}$ の薄膜においては、アニール処理前後でキャリア密度は変化を示していない。

図 1(b) に面直方向の格子定数と TDMAP 共有量の関係を示す。アニール処理前の格子定数は、TDMAP 供給量が増えると減少し、TDMAP 供給量 2 ~ 16 $\mu\text{mol}/\text{min}$ でおおよそ一定を保ち、

その後大きく減少する振る舞いを示した一方、アニール処理後の格子定数は、 $0 \sim 8 \mu\text{mol}/\text{min}$ の領域で TDMAP 供給量の増大に対し明瞭な単調減少を示し、さらに TDMAP 供給量を増やした領域では、格子定数は増大傾向に転じた。

以上より、アニール処理後の TDMAP 供給量 $0 \sim 8 \mu\text{mol}/\text{min}$ の領域においてキャリア密度と面直格子定数が負の相関を示すことを明らかにした。

(2) 図2に、680 eVで励起したPドーブZnTe（最下段）および異なるMg組成を有するPドーブZnMgTeからの光電子スペクトルを示す。測定は佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターに設置されている佐賀大学ビームラインBL13で実施した。PドーブZnTeでは、結合エネルギーの低い方から価電子帯上端(VBM), Zn 3*d*, Te 4*d*, Zn 3*p*が、PドーブZnMgTeではこれらに加えMg 2*p*の各光電子ピークが明瞭に観測されている。図中の*A*は、各試料の相対的なMg組成の指標として励起光エネルギーを350 eVとした高分解能測定より求めたTe 4*d*に対するMg 2*p*の積分強度比である。同じ高分解能測定によりVBMと各内殻準位間のエネルギー差を評価した結果、Zn 3*d*およびTe 4*d*とVBMの差がMg組成の増大に伴い減少する一方、Mg 2*p*とVBMの差は相対的に変化が少ない傾向が見出された。

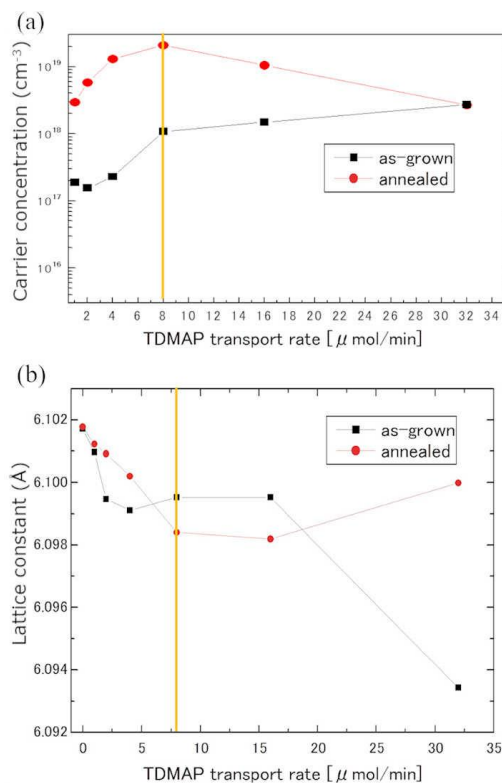


図1 PドーブZnTe薄膜の(a)キャリア密度と(b)面直格子定数のTDMAP供給量依存性

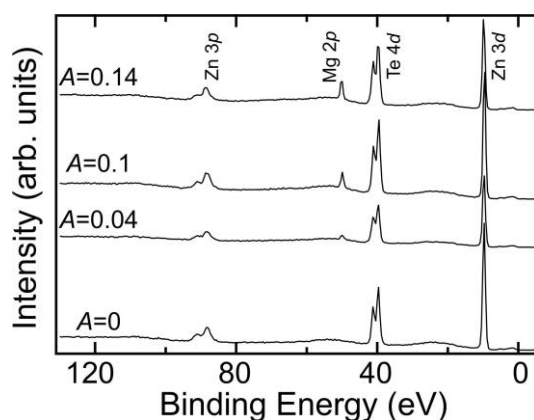


図2 PドーブZnMgTeの光電子スペクトル (*A*: Te 4*d*に対するMg 2*p*の積分強度比)

(3) Alドーピング、およびAlとPを同時ドーピングしたZnTe薄膜における成長後アニール処理の効果を調べた。Al、P同時ドーブZnTe薄膜成長は、TEAlおよびTDMAP供給量を試料ごとに変化させて行い、成長後アニール処理は窒素雰囲気中で420 °C、2時間とした。AlドーブZnTe薄膜試料は同一条件下で成長し、成長後アニール処理温度を変化させた。

図3に、TEAl供給量を一定としTDMAP供給量を変化させ成長したAl、P同時ドーブZnTe薄膜の低温(10 K)PLスペクトルを示す。比較として示したアンドープ薄膜は、自由励起子発光(X_i , X_h , $X_{1,2s}$)が明瞭に観測されており、高い結晶性を有していることがわかる。アニール処理前の試料では、ドーパント原料の総供給量の増大に伴い自由励起子発光強度は減衰する一方、Alが関与する束縛励起子発光(I_d , I_c)、ドナーアクセプタ対発光(DAP, DAP2)や、Pが関与する束縛励起子発光(I_a)、バンド・不純物準位間遷移による発光(FB)、ドナーアクセプタ対発光(DAP1)等が観測された。アニール処理後は、TDMAP供給量によらずDAPが大幅に増大した。この発光帯は、成長後アニール処理の有無によらずTEAlの供給がない場合は観測されない。TDMAP供給量のより多い試料(c)では、PドーブZnTe薄膜で成長後アニール処理後の変化として現れる I_a の長波長側へのシフトとブロード化が確認されるものの、合わせて生じるDAP1の減衰または消失には至っていない。また、TDMAP供給量のより少ない試料(b)では、

Ia や FB が消失または減衰するなど、P のみをドーピングした場合とは大きく異なる変化が確認された。

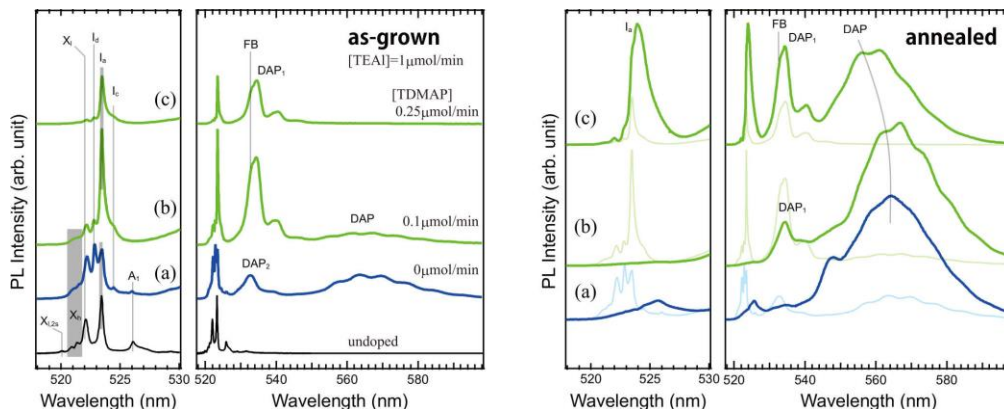


図 3 Al, P 同時ドーパ ZnTe 薄膜の低温フォトルミネッセンススペクトル

図 4 に、TEAl 供給量を $0.5 \mu\text{mol}/\text{min}$ として成長した Al ドープ ZnTe 薄膜における低温 PL スペクトルの成長後アニール処理温度依存性 ($420\sim 600^\circ\text{C}$) を示す。バンド端領域を拡大した左側の図より、成長後アニール処理の有無によらず自由励起子 (FE) 発光, そして Al が関与する発光帯 Id と Ic が, 右側の図より同じく Al が関与する DAP2 と DAP が観測されている。DAP はアニール処理温度 450°C 以下では顕著だが, 他の Id, Ic および DAP2 は 450°C で大幅に減衰している。一方 480°C 以上では, 450°C 以下で顕著であった DAP 強度が大幅に減少し, Id, Ic および DAP2 が再び出現している。このように, 成長後アニール処理により低温 PL 特性が大幅に変化すること, そしてある温度領域 (図 4 では 450°C 付近) を境にその変化傾向が大きく変わることを見出した。

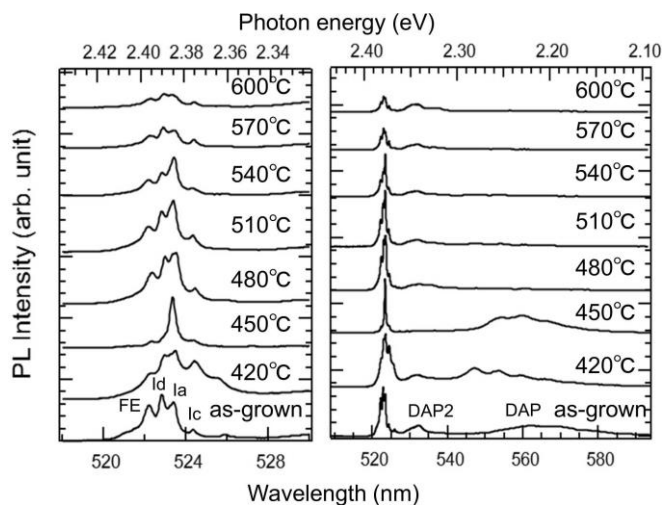


図 4 異なる温度で成長後アニール処理を行った Al ドープ ZnTe 薄膜の低温フォトルミネッセンススペクトル

これまでに報告された低抵抗 n 型 Al ドープ ZnTe 薄膜の低温 PL スペクトルは, DAP あるいは DAP2 が支配的であり, DAP は Zn 空孔と Zn 格子サイトに置換した Al の複合体アクセプタと Al ドナー間, DAP2 は Al ドナーと浅い準位のアクセプタ (Na, Li など) 間の遷移による発光とされている。成長後アニール処理による DAP 強度の増大は, Zn 空孔が関与する複合体アクセプタの増大だけでなく Al ドーパントの活性化率の向上を示していると考えられる。一方, 図 4 における 480°C 以上での DAP 強度の減少と Id, Ic および DAP2 の再出現は, Al ドーパントの活性化率の低下よりむしろ Zn 空孔が関与する複合体アクセプタの減少を示唆しているものと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 平田 翔大, 齊藤 勝彦, 田中 徹, 郭 其新
2. 発表標題 MOVPE成長Al ドープ ZnTe薄膜特性に及ぼすポストアニーリング処理温度の影響 (2)
3. 学会等名 2022年度応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 澤田航哉, 齊藤勝彦, 田中徹, 郭其新
2. 発表標題 MOVPE成長Al ドープZnTe薄膜特性に及ぼすポストアニーリング処理温度の影響
3. 学会等名 2021年度応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 澤田航哉, 齊藤勝彦, 田中 徹, 郭 其新
2. 発表標題 GGG基板上ZnTe薄膜のMOVPE成長と評価
3. 学会等名 2021年度電気・情報関係学会九州支部連合大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 澤田航哉, 齊藤勝彦, 田中徹, 郭其新
2. 発表標題 MOVPE成長Al ドープZnTe薄膜特性に及ぼす基板温度とポストアニールの効果
3. 学会等名 2020年度応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浜田樹, 斉藤勝彦, 田中徹, 郭其新
2. 発表標題 Al, P共添加ZnTe薄膜のMOVPE成長と評価
3. 学会等名 2019年度(第72回)電気・情報関係学会九州支部連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Saito, T. Hamada, Y. Hara, T. Tanaka, Q. Guo
2. 発表標題 P and Al co-doped ZnTe Epilayers Grown by MOVPE
3. 学会等名 The 19th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浜田 樹, 平木 美穂, 原 悠馬, 斉藤 勝彦, 田中 徹, 郭 其新
2. 発表標題 減圧MOVPE法による(100)GaAs基板上へのZnMgSeTe薄膜成長
3. 学会等名 平成30年度応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Saito, Y. Matsuo, A. Tomota, T. Hamada, Y. Oishi, T. Tanaka, Q. Guo
2. 発表標題 MOVPE growth of ZnMgSeTe alloys on (100) GaAs substrates
3. 学会等名 19th International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy(国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------