

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：15101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04959

研究課題名(和文) ワイドバンドギャップ硫化物半導体におけるバンド端エネルギー制御と電気伝導性制御

研究課題名(英文) Control of band-edge energies and conductivity in wide bandgap sulfide semiconductors

研究代表者

市野 邦男 (Ichino, Kunio)

鳥取大学・工学研究科・教授

研究者番号：90263483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ワイドバンドギャップ硫化物半導体のZnSをベースとするZnMgSTe 4元混晶を作製し、各バンド端エネルギーを制御することで、p型化とバンドギャップ制御の両立を目指した。結晶成長条件の検討により広い組成範囲の結晶が得られ、バンドギャップの制御を確認した。また、Nアクセプタを添加したp型ZnMgSTeの抵抗率が、ZnSTeと同様、主にTe組成に依存することがわかった。これらの結果は提案モデルの妥当性を示すと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、ワイドバンドギャップ硫化物半導体の物性制御に関わる基礎的な研究であり、学術的にはバンド端エネルギー位置と電気伝導性の相関の可能性を実験的に示すことができた。なお、潜在的な応用分野は発光・受光素子の他、光触媒反応を含む半導体を用いた酸化・還元など化学反応など幅広く、また硫化物に限定されない種々の半導体に適用できる可能性もある。このように、将来的に種々の半導体の応用分野を広げる可能性を示したと考えられる。

研究成果の概要(英文)：ZnS-based ZnMgSTe quaternary alloy crystals have been made aiming at both p-type conduction and bandgap control, by controlling band edge energies. ZnMgSTe crystals with a wide range of composition have been grown and controlling bandgap was confirmed. In addition, resistivity of p-type ZnMgSTe crystals is found to depend mainly on Te content, and to be similar to that of ZnSTe. These results suggest validity of the proposed model.

研究分野：半導体工学

キーワード：電気伝導性制御 ワイドバンドギャップ バンド端エネルギー 硫化物半導体

1. 研究開始当初の背景

ワイドバンドギャップ半導体においては、p・n型のうち一方しか得られにくい単極性電気伝導を示すものが少なくないことが知られている。このうち、ZnSe, GaN などでは難しいとされた p 型伝導も可能となり、発光ダイオードや半導体レーザーの開発につながった。よりバンドギャップの大きい ZnS では未だに p 型化が困難である。ZnS は古くから種々の実用蛍光体として用いられてきた優れた発光特性を持つため、半導体発光デバイスとしても優れた特性を発揮する領域が存在すると思われるが、p 型結晶の欠如がこの研究開発を妨げてきた。

他方、硫化物を含むカルコゲナイド半導体は、太陽電池材料としても用いられており、その場合他の半導体とヘテロ構造として用いられることが多く、バンドギャップのみならず、伝導帯・価電子帯端それぞれの制御が重要であると考えられる。さらに、ワイドバンドギャップ硫化物半導体は、発光・受光デバイスの他に、水分解や二酸化炭素還元を可能とする光触媒材料としても注目されている。そして、そこでは、化学反応の酸化・還元電位に対して、伝導帯・価電子帯端の位置を制御することが重要であり、また p・n 両型結晶が得られれば、還元・酸化反応それぞれに適した触媒の設計が可能と考えられる。

このように、ワイドバンドギャップ硫化物半導体において、電気伝導性とバンド端位置の關係に注目してそれぞれの制御を可能とし、またそれらの間の関連性など基礎的知見を蓄積することは、従来の半導体では成し得なかった新たな応用を切り拓く可能性がある。

研究代表者は、従来から ZnS を中心的研究対象のひとつとしてきた ZnS は、GaN (3.4eV) よりも大きいバンドギャップ(3.7eV)を持ち、また、閃亜鉛鋅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(真空準位からの差が大きい、ZnS: 7.0eV, GaN: 6.8eV)という特徴を持つ。そこで、他の閃亜鉛鋅構造半導体とのヘテロ接合や光触媒等、単なる pn 接合発光デバイスに留まらない応用の可能性を有する。

しかし、研究代表者は研究を進めていく中で、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 左および中に示す。ZnS においては、深いドナー準位の電子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とされている(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、研究代表者はこれまでに $ZnS_{1-x}Te_x$ 混晶への N アクセプタ添加実験を行い、実際に p 型伝導および pn 接合の LED 動作を報告してきた[1, 2]。また、上記仮説を支持する実験結果として、p-ZnS_{1-x}Te_x:N 結晶の抵抗率が主に Te 組成に依存し、Te 組成が大きくなるとともに抵抗率が下がることを見出した。ただし、Te 添加による価電子帯端のシフトはバンドギャップの縮小を伴うので、p 型の抵抗率の低下の主因が価電子帯端のシフトとバンドギャップの縮小のいずれであるかは断定できていない。

そこで、価電子帯端とは独立に伝導帯端エネルギーを制御し、それと

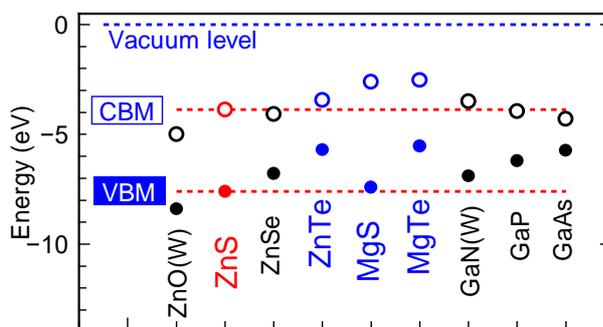


図 1 各種半導体の伝導帯下端 (CBM), 価電子帯上端 (VBM) エネルギー。

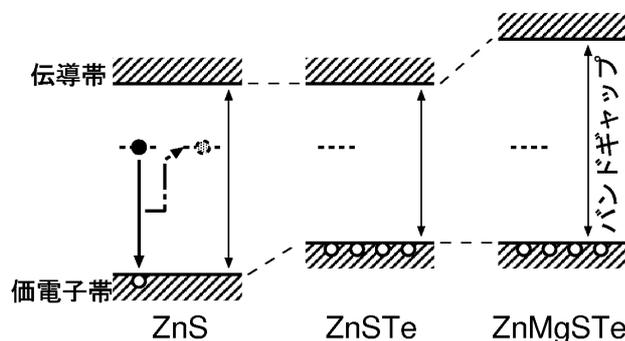


図 2 価電子帯上端エネルギーの上昇による補償抑制の概念図

電気伝導性との相関を調べればよいと考えられる。ZnS においては、陰イオンの S を Te で置換することにより価電子帯端が、陽イオンの Zn を Mg で置換することにより伝導帯端が、それぞれ高エネルギー側にシフトすると考えられる (common cation/anion rule)。このことから、電気伝導性に対する価電子帯端とバンドギャップのそれぞれの影響を独立に評価することが可能となる。結果として、仮説通り価電子帯端の制御で p 型化が可能となり、伝導帯端はそれに影響なく変化させることができれば、ZnS と同等以上のバンドギャップの結晶でも p 型化が可能となる (図 2 右)。

2. 研究の目的

- (1) 本研究では、1. で述べたモデルを実験的に検証するため、以下の点を目的とした。
 p 型 ZnSTe:N, ZnMgSTe:N における正孔濃度の価電子帯上端エネルギー依存性の解明と p 型化促進モデルの検討
 p 型 ZnMgSTe における正孔濃度およびバンドギャップの最適化

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) 基板および GaAs (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)、反射率スペクトル測定、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) 研究目的の達成に向けて、以下の点に取り組んだ。
 これまでほとんど作製の報告がない ZnMgSTe 4 元混晶について、より広い組成範囲で、より高品質な結晶を得るための作製条件を検討した。
 作製した ZnMgSTe 4 元混晶のバンドギャップ等を評価し、組成等との関連を検討した。
 ZnMgSTe:N (窒素アクセプタ添加 ZnMgSTe 4 元混晶) を作製し、電気的特性と組成等との関連を検討した。

4. 研究成果

ZnMgSTe 4 元混晶の作製条件の検討により、比較的広い組成範囲で比較的高品質な結晶の作製が可能になったので、それらを実験的に種々の検討を行った。

図 3 に、ZnMgSTe の反射率スペクトル、フォトルミネッセンス (PL) スペクトル、PL 励起 (PLE) スペクトルの例を示す。反射率スペクトルは室温で、PL・PLE スペクトルは 10 K で測定した。まず反射率スペクトルについて、試料は基板 (この場合 GaP 単結晶) 上にエピタキシャル成長した薄膜のため、薄膜のバンドギャップ以下の光子エネルギーに対しては、薄膜表面と薄膜/基板界面のそれぞれの反射光が干渉し、振動形状のスペクトルとなる。バンドギャップ以上の光子エネルギーに対しては干渉による振動形状が消失するので、その境界付近がバンドギャップと考えられる。しかしながら、この系においては、振動の振幅の変化が緩やかで、始まり、すなわちバンドギャップを特定しにくいのが特徴である。次に、PL スペクトルについては、比較的シャープかつ、しばしば強い発光が観測されるが、反射スペクトルから推定されるバンドギャップからはかなり離れており、バンド端の発光ではないと考えられる。ZnS 中で S を置換した Te は、電気陰性度の大きな違いから等電子トラップとなり、効率的な発光中心として働くことが知られている。したがって、ZnMgSTe における発光も、Te の等電子トラップとしての性質に大きく影響されていると思われる。そして、PL ピークでモニターした PLE スペクトルは、バンドギャップ以上のエネルギーから PL ピークエネルギー近くまでかなり広い幅の励起帯を示している。これも Te 等電子トラップに起因するエネルギー準位を反映していると考えられる。これらのことから、ZnMgSTe では、PL や PLE スペクトルに基づきバンドギャップを推定するのは困難

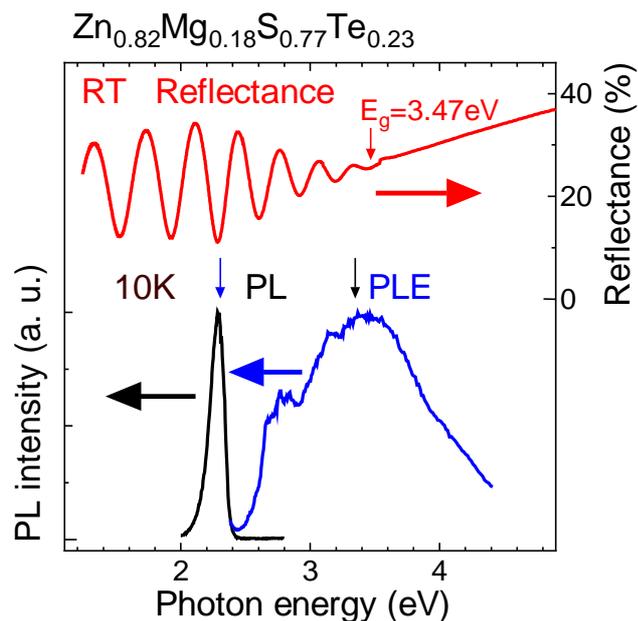


図 3 ZnMgSTe 薄膜結晶/GaP 基板の反射率 (Reflectance) スペクトル、フォトルミネッセンス (PL) スペクトル、PL 励起 (PLE) スペクトル。

であり、ここで示した透過スペクトルなど、価電子帯、伝導帯の状態密度を直接反映する手法をもとに推定すべきと考えられる。しかしその場合も、バンドギャップエネルギー以下に連なる Te 等電子トラップ準位由来の吸収の影響を受けるため、上記のように干渉による振動の発生が緩やかになり、バンドギャップ推定の精度が下がりがちである。

図4は、このようにして透過スペクトルから推定したバンドギャップを各組成に対して示したものである。図中、各丸印の位置が試料の Mg・Te 組成を示し、それぞれの付近に示した数値が測定したバンドギャップの実験値を示す。実線は実験値全体を考慮して描いたバンドギャップの等高線である。数値にややばらつきが大きいのは、一つには先述の Te 等電子トラップ準位に関連する吸収帯の影響で精度が下がっているためと思われる。しかしながら、Te 組成の増加でバンドギャップが減少する傾向の他、Mg 組成の増加によりバンドギャップが増加する傾向が確認でき、組成により確かにバンドギャップの制御ができていたことが確認できた。

図5に、それぞれ N アクセプタを添加した、p 型 ZnSTe:N および ZnMgSTe:N の抵抗率の Te 組成依存性を示す。図中の実線および破線はそれぞれ ZnMgSTe:N と ZnSTe:N のデータを最少 2 乗フィットしたものである。傾きが若干異なることが有意なものかどうかは引き続き検証が必要である。なお、ZnMgSTe の Mg 組成は一定ではなく、ランダムに異なっている。したがって、バンドギャップはそれぞれ異なっているにもかかわらず、ZnSTe:N と ZnMgSTe:N は、Te 組成に対してよく似た依存性を示していると言える。すなわち、p 型の抵抗率が主に Te 組成に依存することを示している。このことは、主に Te 組成によって決定される価電子帯端エネルギーによって、伝導帯端位置に関わらず p 型伝導性が決定されるというモデルを支持するものと考えられる。

< 引用文献 >

K. Ichino et al., Appl. Phys. Express **6**, 112102, (2013).

K. Ichino et al., Phys. Status Solidi C **11**, 1282, (2014).

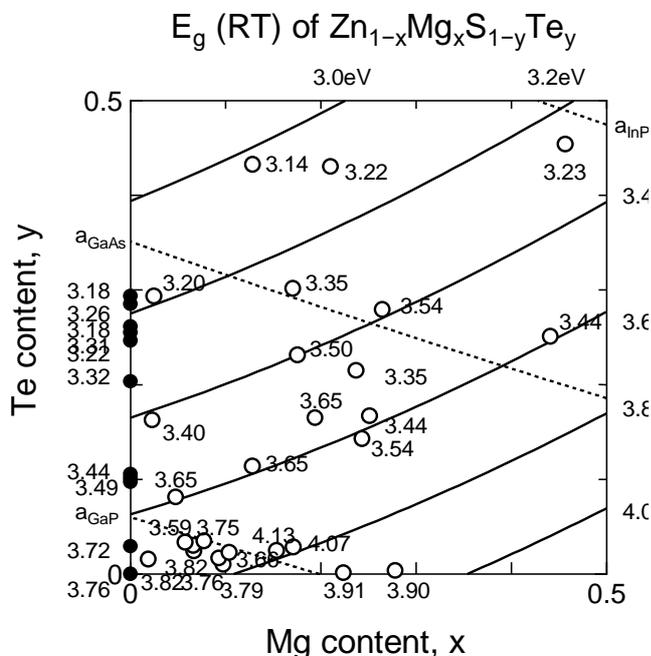


図4 ZnMgSTe (Mg 組成 $0 < x < 0.5$, Te 組成 $0 < y < 0.5$) のバンドギャップ。丸印の近くの数値がその組成でのバンドギャップの実験値を示す。実線は実験値に合わせて描いたバンドギャップの等高線。破線はそれぞれ GaP, GaAs, InP 基板と格子整合する組成を示す。

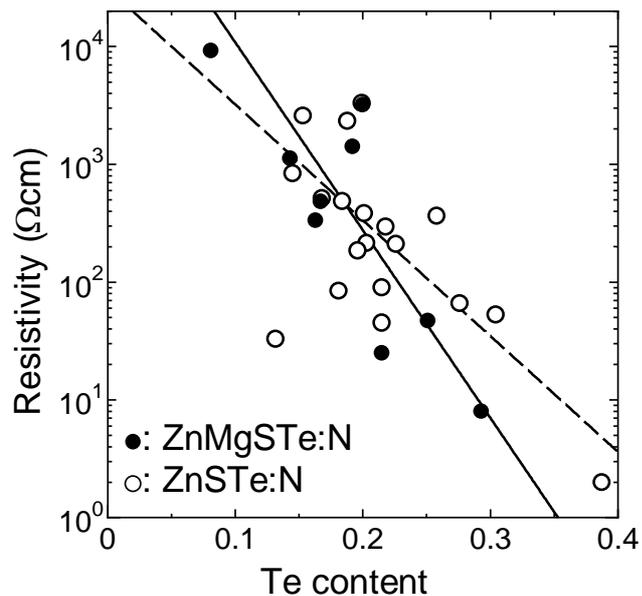


図5 p 型 ZnSTe:N および ZnMgSTe:N の抵抗率の Te 組成依存性。ZnMgSTe の個々の Mg 組成は異なる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 湯本匠, 中島達也, 赤岩和明, 阿部友紀, 市野邦男 |
| 2. 発表標題 ワイドバンドギャップ半導体ZnMgSTeのp型伝導制御に関する研究 |
| 3. 学会等名 応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 中島達也, 湯本匠, 佐橋響真, 富田裕介, 赤岩和明, 阿部友紀, 市野邦男 |
| 2. 発表標題 分子線エピタキシー法によるZnMgSTeの作製と評価 |
| 3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 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 |
|-------|---|-----------------------------------|----|
| 研究分担者 | 赤岩 和明 (Akaiwa Kazuaki) (90778010) | 鳥取大学・工学研究科・助教 (15101) | |
| 研究分担者 | 阿部 友紀 (Abe Tomoki) (20294340) | 鳥取大学・工学研究科・准教授 (15101) | |

6. 研究組織（つづき）

| | 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 |
|-------|----------------------------------|-----------------------|----|
| 研究協力者 | 中島 達也 (Nakashima Tatsuya) | | |
| 研究協力者 | 湯本 匠 (Yumoto Takumi) | | |
| 研究協力者 | 杉谷 航介 (Sugitani Kousuke) | | |
| 研究協力者 | 稲山 優斗 (Inayama Yuto) | | |

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 |
|---------|---------|
| | |