

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：15101  
研究種目：基盤研究(C)（一般）  
研究期間：2021～2023  
課題番号：21K04906  
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ンジニアリングと物性制御

研究課題名（英文）Band-edge engineering and property control in wide band-gap 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） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：新規ワイドバンドギャップ半導体，とくに硫化物半導体であるZnSをベースとするZnMgSTe半導体について，価電子帯のエネルギー位置を制御するという観点から物性制御を試みた．とくに，電気伝導性を制御し従来困難とされてきたp型化を図るとともに，ワイドバンドギャップの維持との両立を試み，その可能性のある条件を示した．また，ZnMgSTeの光学的特性の評価から，緑色発光材料としての可能性を示した．

#### 研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は，新規ワイドバンドギャップ半導体に関する基礎的な研究であり，その将来的な応用に向けて従来困難であった物性の実現を目指すにあたり，新たな観点を提案しその可能性を実験的に示したものである．また，同時に当該半導体の新たな緑色発光材料としての可能性も示すことができた．これらのことは，現在の半導体の研究分野の進展に寄与し，また将来的に半導体の応用分野のさらなる発展に寄与するものと考えられる．

研究成果の概要（英文）：Novel Wide band-gap semiconductors, specifically ZnMgSTe semiconductors which are based on a sulfide semiconductor ZnS have been investigated, aiming at property control by changing the valence-band edge energy. In particular, the control of the conduction properties has been studied to achieve p-type conduction, which has been recognized to be difficult. In addition, the condition where p-type conduction is compatible with a wide band gap has been studied. Moreover, characterizations of optical properties of ZnMgSTe have shown the feasibility as green emission material.

研究分野：半導体工学

キーワード：硫化物半導体 ワイドバンドギャップ 電気伝導性 光学的特性

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、 $p \cdot n$  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 では依然  $p$  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・受光デバイス材料としての潜在能力を有する他、硫化物を含むカルコゲナイド半導体は太陽電池材料、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。そのため、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関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。

研究代表者らは、従来から ZnS を中心的な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 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、他の閃亜鉛鉱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、研究代表者ら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の考えに至った。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、研究代表者らはこれまでに  $ZnS_{1-x}Te_x$  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[ ]。また、上記仮説を支持する実験結果として、 $p$ -ZnS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>:N 結晶の抵抗率

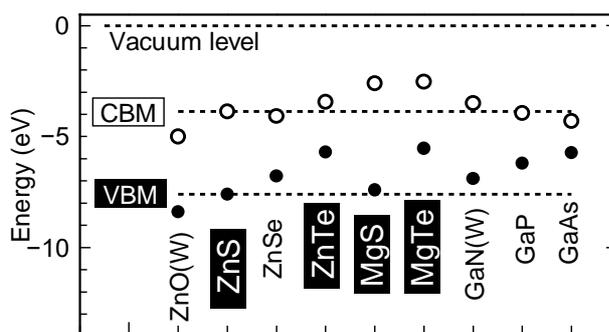


図 1 各種半導体の伝導帯下端 (CBM), 価電子帯上端 (VBM) エネルギー。

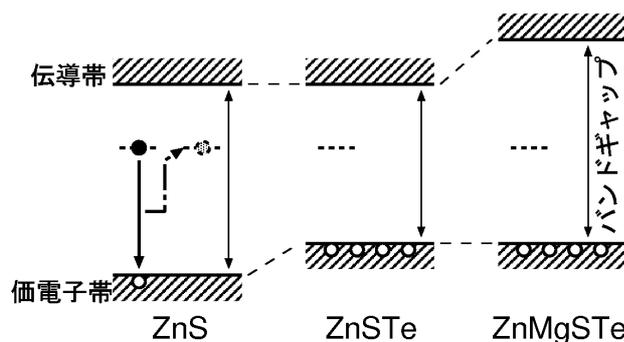


図 2 価電子帯上端エネルギーの上昇による補償抑制の概念図。

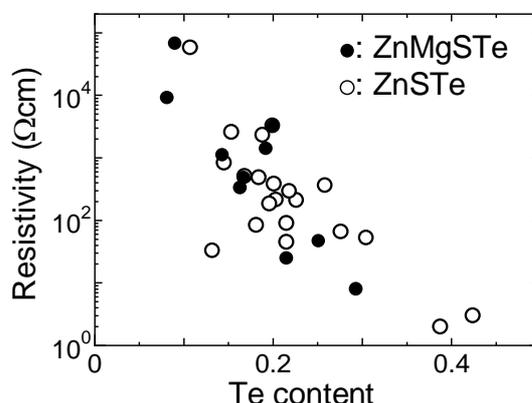


図 3 ZnSTe および ZnMgSTe における Te 組成と抵抗率( $p$ 型)の関係。

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。さらに、 $p$ - $Zn_{1-y}Mg_yS_{1-x}Te_x$  結晶においても、Mg 組成にかかわらず抵抗率が同様の Te 組成依存性を示すという初期の結果を得た (図 3) [ ]。しかし Mg 組成の範囲や、バンド端エネルギー位置の評価は十分でなく、さらに検証が必要である。なお、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伝導帯端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

本研究では上記の背景のもと、ワイドバンドギャップ硫化物半導体、とくに、ZnS に近い組成の ZnMgSTe 半導体において、バンド端エネルギーと電気伝導性との関係を明らかにし、さらに、ワイドバンドギャップと実用的な  $p$  型特性の両立を目指した。

## 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、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、透過率スペクトル測定、フォトルミネッセンス (PL) スペクトル測定、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。

高品質 ZnMgSTe 4 元混晶の作製条件の検討

N 添加  $p$  型 ZnMgSTe:N の作製条件の検討と電気的特性等の組成依存性の評価

$p$  型 ZnMgSTe:N における正孔濃度およびバンドギャップの最適化

ZnMgSTe 4 元混晶の光学的特性の評価

## 4. 研究成果

図 4 に ZnMgSTe のバンドギャップ (室温) の計算値を示す。実線は等バンドギャップ線である。また、破線は基板となりうる各結晶と格子定数が等しい組成を示している。本研究において、 $p$  型化には概ね 20% 程度以上の Te 組成が必要であることを見出しており、それを考慮すると Mg 組成 52%、Te 組成 18%、バンドギャップ 3.4eV あたりが  $p$  型とワイドバンドギャップを両立できる条件であると考えられる。

ところで、図 4 より例えば GaAs 基板に格子整合する組成では、バンドギャップは約 2.4 eV から約 4.3 eV の範囲で変化させられる。したがって、緑色領域以下の短波長の光に対応できる可能性を有する。InP 基板であればさらに長波長への対応可能性がある。緑色領域は、AlGaInN 系を含む既存の材料では比較的効率が落ちることが問題になっており、もし ZnMgSTe を発光材料として高効率発光が得られれば、代替材料となる可能性がある。本研究において ZnMgSTe の光学特性評価を進める中で ZnMgSTe が比較的強い緑色領域のフォトルミネッセンスを示すことを見出した。図 5 はその一例であり、ZnMgSTe および ZnSTe 薄膜結晶の PL 強度と発光ピークエネルギーの関係を示す。個々の試料の PL 強度にばらつきはあるが、同程度のエネルギーにおいて ZnMgSTe の強度が ZnSTe の強度を上回る傾向があ

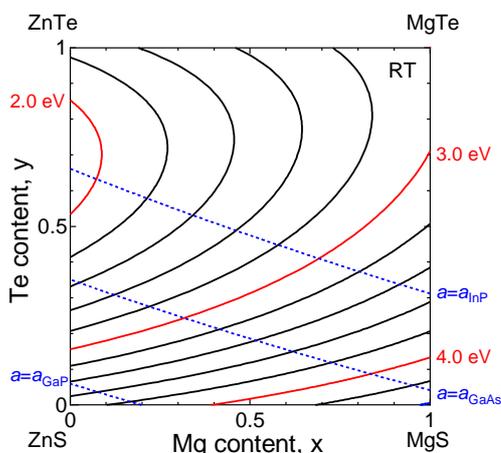


図 4 ZnMgSTe のバンドギャップ。

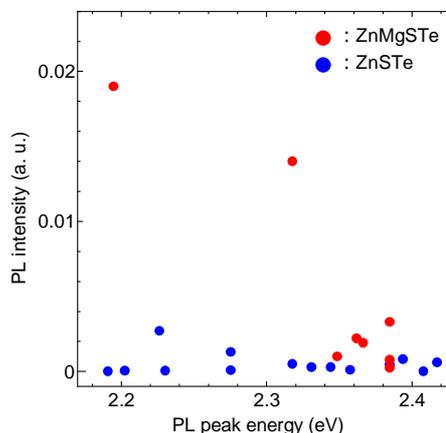


図 5 ZnMgSTe と ZnSTe の PL 強度と発光ピークエネルギーの関係。

り、1桁程度強い試料も複数見られた。そこで、その要因について検討するため ZnMgSTe の基本的な光学的特性を評価した。

図 6 に  $\text{Zn}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{S}_{0.82}\text{Te}_{0.18}$  薄膜/GaAs 基板試料の PL, PLE スペクトルを示す。測定温度は 14 K である。PL ピークエネルギーは 2.32 eV, 半値幅は 0.20 eV で、低エネルギー側にすそを引いた非対称な形状である。また、PLE スペクトルにおいて、励起帯の立ち上がりは PL ピークの高エネルギー側の立ち上がり付近まで延びており、励起・発光に関わるエネルギー準位は共通していることが示唆される。

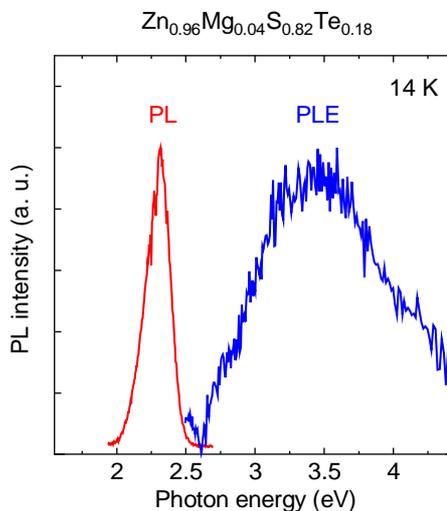


図 6  $\text{Zn}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{S}_{0.82}\text{Te}_{0.18}$  薄膜の PL, PLE スペクトル。

図 7 に同じ  $\text{Zn}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{S}_{0.82}\text{Te}_{0.18}$  薄膜/GaAs 基板試料の反射率 ( $R$ ) および透過率 ( $T$ ) スペクトルを示す。測定温度はいずれも室温である。一般に、反射率スペクトルでは、薄膜試料の透明領域において、薄膜表面と薄膜/基板界面での多重反射による干渉が見られる。そして薄膜のバンドギャップ以上で吸収が十分強くなる光子エネルギー領域では干渉が消失する。これらの透明領域と吸収領域の境界付近がバンドギャップに相当するエネルギーとなるが、図 7 では 2 つの領域の遷移が緩やかで境界を定めにくい。透過率スペクトルにおいても、反射率と同様に多重反射による干渉が重畳している。図 7 にはさらに、透過率から算出した吸収係数 ( $\alpha$ ) スペクトルも示す。 $\alpha$  のスペクトルは、干渉の影響を受けて形状が読み取りにくいものの、3 eV 付近から 2.5 eV 付近まで、 $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  以下の比較的弱い吸収が長くすそを引いている。

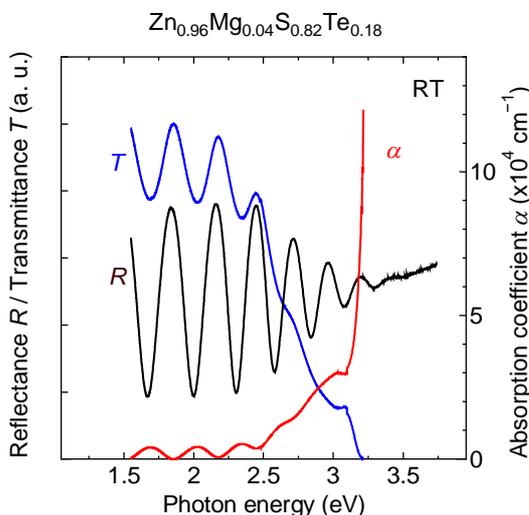


図 7  $\text{Zn}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{S}_{0.82}\text{Te}_{0.18}$  薄膜/GaAs 基板試料の反射 ( $R$ )、透過 ( $T$ )、吸収係数 ( $\alpha$ ) スペクトル。

そして、その範囲は、反射率スペクトルにおいて干渉の振幅がゆるやかに増大していく領域と一致している。一方で、約 3.1 eV 以上では、より強い吸収が急峻に立ち上がっている。さらに、図 6 に示した PL/PLE スペクトルと比較する。測定温度の違いから、低温における室温に対するバンドギャップの増大 ( $\sim 0.1 \text{ eV}$ ) により、PL/PLE スペクトルがその程度高エネルギー側にシフトしていることを考慮すると、PLE スペクトルの立ち上がり、吸収スペクトル  $\alpha$  の立ち上がりはほぼ一致していると言える。また、 $\alpha$  の上記の強い吸収帯の急峻な立ち上がりは、価電子帯 - 伝導帯間の帯間吸収によるものと考えられる。

- 以上述べた、ZnMgSTe の光学特性についての図 6 および図 7 に関する考察をまとめる。
- ・帯間吸収、すなわち通常のバンドギャップよりも低エネルギー側にすそを引く比較的弱い吸収帯が存在する。
  - ・その吸収帯は PLE スペクトルにおける励起帯に一致し、発光に関与している。
  - ・PLE 励起帯の立ち上がりの低エネルギー側に PL ピークが立ち上がり、吸収と発光に同じ準位が関与していると示唆される。

ところで、以上の特徴は ZnSTe においても同じように観測される。ZnS に Te を少量添加した ZnSTe においては、Te が等電子トラップとして機能し、比較的強い発光が見られることが古くから知られている。そして、Te 組成がある程度多くなった混晶領域の組成でも、Te 等電子トラップ由来と考えられる、バンドギャップからは離れた発光が観測される。従って、今回 ZnMgSTe において観測された発光を含む光学特性は、ZnSTe の場合と同様、Te 等電子トラップの影響を強く受けたものと考えられる。

最後に、図 5 で示した、ZnSTe に対して Mg を添加し ZnMgSTe とすることで見られた発光強度の増強について考察する。上述のように、発光機構自体は ZnSTe と同様と考えられるが、

Mg の添加により陽イオン側の組成にミクロな揺らぎが生じ、それが発光強度の増大につながった可能性が考えられる。すなわち、ZnSe, ZnS 系などの II-VI 族半導体では、励起子のボーア半径が小さく、混晶化すると、統計的な組成揺らぎによって生じるバンドギャップの小さい領域に励起子が局在し、非発光再結合中心への捕獲が抑えられることから、発光効率の増大につながることが知られている。ZnMgS においても、ZnS に対して発光強度が増大することが観測されている。これらと類似の現象が、ZnSTe と ZnMgSTe の間でも起きていることが考えられる。

<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).
- K. Ichino et al., J. Electron. Mater. **47**, 4321, (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 塩見将真, 有馬慧, 河合美穂, 大野広翔, 岩橋一馬, 赤岩和明, 阿部友紀, 市野邦男	4. 巻 73
2. 論文標題 ワイドバンドギャップ半導体ZnMgSTeの光学特性	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 材料	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 有馬慧, 河合美穂, 岩橋一馬, 塩見将真, 大野広翔, 赤岩和明, 阿部友紀, 市野邦男
2. 発表標題 分子線エビタキシー法によるN添加ZnS系混晶の作製とp型伝導制御
3. 学会等名 日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会令和5年度第3回研究会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 塩見将真, 稲山優斗, 杉谷航介, 有馬慧, SITI NUR SARAH BINTI AHMAD FAUZI, 河合美穂, 赤岩和明, 阿部友紀, 市野邦男
2. 発表標題 分子線エビタキシー法により作製したZnSTeの光学特性の評価
3. 学会等名 応用物理学会中国四国支部若手半導体研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 杉谷航介, 稲山優斗, 湯本匠, 赤岩和明, 阿部友紀, 市野邦男
2. 発表標題 分子線エビタキシー法によるGaAs基板上へのZnMgSTeの作製
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 2021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	阿部 友紀  (Abe Tomoki)  (20294340)	鳥取大学・工学研究科・准教授   (15101)	

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
---------	---------