



Title	ワイドギャップ半導体ZnSe中の不純物 : 赤外吸収と フォトルミネッセンス
Author(s)	中田, 博保; 山田, 耕一; 大山, 忠司
Citation	大阪大学低温センターだより. 1999, 106, p. 8-13
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/11949">https://hdl.handle.net/11094/11949</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# ワイドギャップ半導体ZnSe中の不純物： 赤外吸収とフォトルミネッセンス

理学研究科 中 田 博 保  
山 田 耕 市  
大 山 忠 司 (内線5756)

E-mail: nakata@phys.wani.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

II-VI族半導体であるZnSeは青色発光素子の材料として期待されてきた物質である。イオン性が強く、半導体とイオン結晶の両方の性質を持ち、電子-格子相互作用が重要である。このように基礎、応用の両面から見て興味深い化合物であるが、その基礎物性については、不明な点が多い。例えば、価電子帯を特徴づける定数であるLuttingerパラメーター\*はまちまちな値が報告されている<sup>1,2)</sup>。我々は良質の試料に対して赤外吸収とフォトルミネッセンスの方法を用いることにより、不純物準位の決定を行い、これまでに報告されている値より一桁高い精度を得た<sup>3-6)</sup>。特にアクセプターについては今回初めて赤外吸収を観測し、離散準位と連続準位の干渉によるFano共鳴も検出した<sup>7)</sup>。

## 2. 実験方法

実験に用いた3種類の試料は、すべて製法が異なっており、MOCVDによりGaAs基板上に成長された厚さ20  $\mu\text{m}$ の薄膜、MBEによって基板上に成長された厚さ14  $\mu\text{m}$ の薄膜、それに固相成長法により作られたバルクのZnSeである。

赤外吸収の測定には、2種類のFT-IR分光装置を使った。ドナーの遠赤外吸収測定にはBOMEM社のDA3型を用い、アクセプターの赤外測定にはAnalect社のJIR-AQS20を使った。遠赤外域ではヘリウムフロー型のクライオスタット(Janis)を使用し、窓材のポリエチレンは熱変形してくさび形にすることにより干渉を防いだ。イオン化している不純物を光励起で中性化することによって吸収強度を増加させるため、GaNの発光ダイオードで試料を光励起した。

フォトルミネッセンスの測定では励起用レーザーとしてHe-Cdレーザー(波長325nm, 金門製作所IK3552R-G型)を用い、発光を分光器(SPEX1269)で分光しフォトンカウンティング法で検出した。

## 3. ドナーの遠赤外吸収

ZnSe中のドナーの遠赤外吸収については、斎藤等の遠赤外レーザーを用いた磁気光吸収の実験の報告が最初である<sup>8)</sup>。その後Clドナーについて、我々のグループでレーザーとFT-IRの両方の手段で測定

---

\*この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

を行った<sup>3,9)</sup>。

図1はMBE成長のZnSe中のドナーの遠赤外吸収でCl以外にAlとInの1sから2pへの遷移が観測されている。温度を上げると吸収強度が弱くなると同時にフォノンとの相互作用により線幅が広がり、この吸収線が不純物によるものであることを示している。表1のようにClとInは過去のPL測定の結果と良く一致しているが、Alについては、差異が見られる。ピーク強度は残留不純物濃度に依存し、半値幅はこの温度域では主に転位による格子の歪みによって決定されている。過去のサイクロトロン共鳴の吸収線幅の測定結果を参考にして、Clの濃度は $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度、AlとInは $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度と見積もることができる。一方転位は $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 程度存在していると考えられる<sup>9)</sup>。

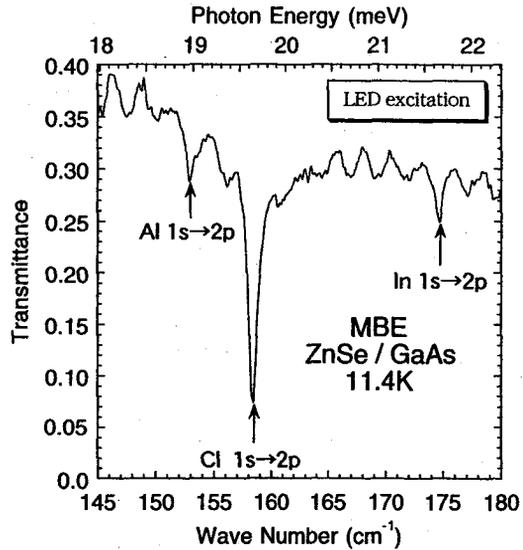


図1 ZnSe中のドナーの遠赤外吸収。3種類のドナーの1sから2pへの遷移が観測されている。

表1 遷移エネルギーの比較

(単位はmeV)

	本研究		磁気光吸収 Nakata et al. <sup>3)</sup>	PL Merz et al. <sup>4)</sup>
	FT-IR	PL		
Al 1s-2p	18.960			19.44
Cl 1s-2s 1s-2p		19.32	19.6	19.33
	19.642	19.63		19.66
In 1s-2p	21.658			21.69

#### 4. アクセプターの赤外吸収

ZnSe中のアクセプターの赤外吸収はこれまでに報告例がない。我々は固相法で成長された試料についてLiアクセプターの赤外吸収を初めて観測した。この試料のフォトルミネッセンスを測定すると、アクセプター束縛励起子の信号が非常に強く、p型の可能性が高いことを示している。ZnSeは通常n型で、p型のドーピングが困難なことが知られており、意図的にドーピングしていない試料でp型というのは非常に稀である。

図2に固相法の試料のLiアクセプターによる吸収を示す。ドナーの場合と同様に温度上昇により吸収ピークの強度が減少し、線幅が増加する。72.9meVに観測された鋭いピークが $1S_{3/2}$ から $2P_{3/2}$ の遷移に対応している。ここで $3/2$ は全角運動量を表す<sup>9)</sup>。観測されたピークはすべて $1S_{3/2}$ 状態からの遷移であるが、終状態は異なっている。図2に終状態の名前を記したように、110meV以下のピークについては同定がほぼできており、その結果をTews等の実験と理論と比較した<sup>9)</sup>。フォトルミネッセンスの実験との一致はかなり良く、精度が一桁以上良くなっているのが分る。アクセプターの準位は価電子帯のLuttingerパラメーター等がわかれば計算できるが、ZnSeについては正確な値が決まっていない。正孔のサイクロトロン共鳴の実験はあるが<sup>10)</sup>、パラメーターを決めるには十分でない。

110meV以上のエネルギー域に幅の広いピークがいくつも観測されている。Liアクセプターのイオン化エネルギーは114meV程度なので、これらのエネルギーの光を吸収すると、正孔は価電子帯に励起される。その後LOフォノンを放出することによりアクセプターの励起状態に遷移する過程が考えられる。確かに、LOフォノンのエネルギーである32meVだけずらすと110meV以上のエネルギー領域の構造と一致する。言い換えるとアクセプターの励起状態+LOフォノンの状態が価電子帯の中に存在している。これはまさしく、連続状態と離散状態が同じエネルギーの時に現れるFano共鳴である。Fano共鳴では吸収ピークの形が微分形になることが知られているが、図2のデータもそのようになっている。同定した結果を図に示した。

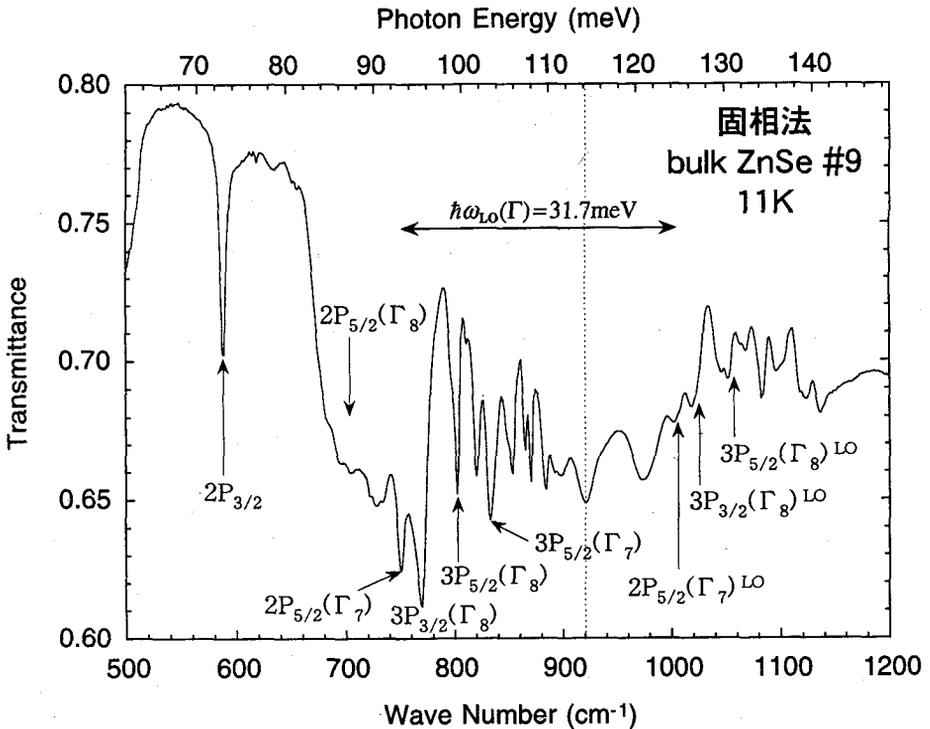


図2 ZnSe中のLiアクセプターの赤外吸収。114meV以上のエネルギーに観測されているピークはLOフォノンを放出してアクセプターの励起状態に遷移する過程に対応している。中間状態が価電子帯とFano共鳴を起こしている。図に記したピークの記号は遷移の終状態を示している。

## 5. 束縛励起子の2電子遷移

ZnSeのフォトルミネッセンスはこれまで良く調べられているが、薄膜試料について束縛励起子の2電子遷移を詳しく解析した報告がない<sup>4)</sup>。中性ドナーに束縛された励起子は外殻に電子2個と正孔1個が存在する。電子と正孔が再結合する時残りの電子を励起状態に上げるのが2電子遷移である。残りの電子を励起しないピークのエネルギーと比較することにより、ドナーの基底状態と励起状態のエネルギー差を求めることが可能である。このような方法で、これまでバルクのZnSeについては不純物準位が決定されてきた。我々はこの方法を薄膜試料に適用した。ヘテロエピタキシャルの場合基板と薄膜の間の格子不整合と熱膨張係数の違いにより、面内歪みが存在する。このような時、不純物準位や束縛励起子の準位がどのような影響を受けるかという問題がある。ドナー準位については遠赤外吸収の結果から、あまり変化がないことがわかっているが、束縛励起子の1電子遷移に対しては大きな効果が報告されている。

図3にMBEで成長されたZnSe薄膜のフォトルミネッセンススペクトルを示す。このスペクトルはエッジ発光と呼ばれるバンドギャップ付近のエネルギー領域のもので、励起子とドナー束縛励起子によるものである。残留応力のため価電子帯は重い正孔と軽い正孔の準位に分離する。そのため励起子と束縛励起子の準位も二つに分裂する。 $X_{hh}$ と書いたのが軽い正孔からなる自由励起子発光、 $I_{20}$ と $I_{20}'$ はドナー束縛励起子の基底状態からの発光で、価電子帯の分離を反映して、二つに分かれている。その他の $I_{2a}$ 、 $I_{2a}'$ 、 $I_{2b}$ はドナー束縛励起子の励起状態からの発光である。

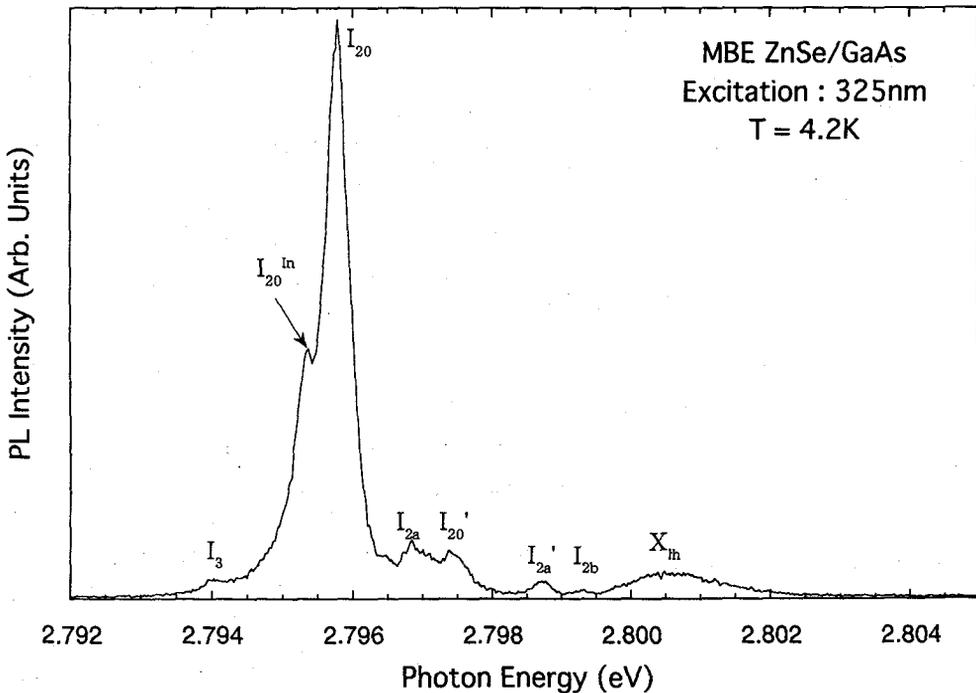


図3 ZnSe中の励起子と束縛励起子のフォトルミネッセンス。面内応力による準位の分離が観測されている。

2電子遷移は束縛励起子の通常の発光よりドナー電子の遷移エネルギーだけ低エネルギー側に観測されるが、図4はその一例を表している。s,pはそれぞれドナーの励起状態が $2s, 2p_0$ であることを表している。添え字の0は束縛励起子の基底状態を、a,bは励起状態を示す。右肩の1,2,'は価電子帯の分離による分裂を表す。

これらの発光ピーク位置よりClドナーの $1s-2s$ と $1s-2p$ 遷移のエネルギーを求めたものを表1に上げておく。このようにドナー準位についてバルクの値とほぼ同じ値が得られた。ドナーの準位は応力の影響をあまり受けないが、束縛励起子の状態が応力に対して非常に敏感であることが示された。

## 6. 結論

ZnSe中の不純物準位について、赤外吸収とフォトルミネッセンスの方法により精密に測定を行った。Cl, In, Alの3種類のドナーとLiアクセプターの準位を決定し、Liアクセプターについては、励起状態に関連したFano共鳴を観測した。ドナーの準位は応力によりほとんど影響されないことが、確認された。

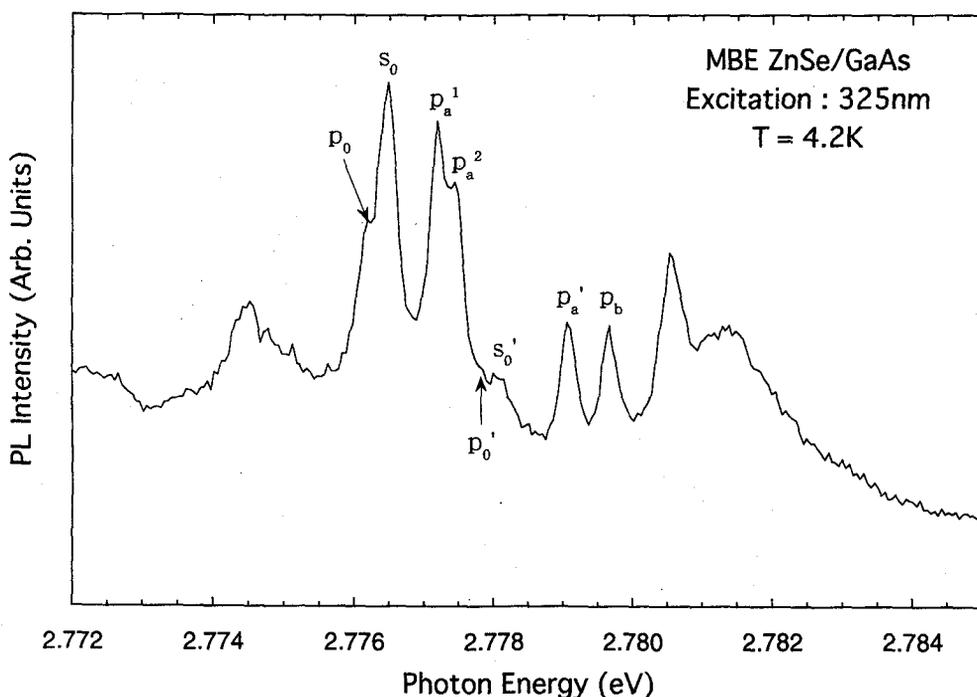


図4 ZnSe中の束縛励起子の2電子遷移。結晶場と応力のため束縛励起子の準位は多数の準位に分裂している。

## 謝辞

高品質のバルクの試料を提供していただいた住友電工の藤原氏に感謝します。また、浜松ホトニクスの細田氏と大阪工大の原田氏にはFT-IRの技術的な面でお世話になり感謝します。

## 参考文献

1. H. Venghaus, Phys. Rev. B19, 3071 (1979).
2. H. W. Hölscher, A. Nöthe, and Ch. Uihlein, Phys. Rev. B31, 2379(1985).
3. H. Nakata, R. Komeda, T. Ohyama, and E. Otsuka, Mod. Phys. Lett. B8, 653 (1994).
4. J. L. Merz, H. Kukimoto, K. Nassau, and J. W. Shiever, Phys. Rev. B4, 2453 (1971).
5. P. Blanconnier, J. F. Hogrel, A. M. Jeans-Louis and B. Sermage, J. Appl. Phys. 52, 6895 (1981).
6. H. Tews, H. Venghaus, and P. J. Dean, Phys. Rev. B19, 5178 (1979).
7. U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866 (1961).
8. K. Saito, S. Yamada, A. Ohki, and K. Ando, J. Appl. Phys. 30, L74 (1991).
9. Y. Harada, H. Nakata, T. Ohyama, and K. Ohkawa, Record of the 16th Electronic Materials Symposium, Minoo, 37 (1997).
10. T. Ohyama, K. Sakakibara, E. Otsuka, M. Issiki, and K. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L136 (1987).

## 用語説明

### Luttinger パラメーター

半導体の価電子帯はその頂上が縮退していることが多いが、そのエネルギー分散を特徴づけるパラメータである。正孔の有効質量と関係がある。