



Title	II-IV族化合物半導体の構造欠陥に束縛された励起子の描像
Author(s)	田口, 常正
Citation	大阪大学低温センターだより. 1986, 55, p. 1-5
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/9744
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

II-VI族化合物半導体の構造欠陥に束縛された励起子の描像

工学部 田口 常正 (吹田 4572)

1. はじめに

10年程前の昔とちがって、現在、II-VI族半導体の結晶成長技術は格段に進んでいる。例えば、分子線エピタキシー(MBE)、有機金属化学堆積法(MOCVD)、原子層エピタキシー(ALE)と呼ばれる格調高い方法が駆使され、高純度単結晶薄膜の育成が精力的に行われている。従って、古き良き時代のII-VI族結晶成長研究者(スライダックと真空管式の温度制御器を使って結晶育成はひたすら神わざと考えていた私を含めて)は、今の若い大学院生が学会等で、青色発光ダイオード、レーザーの実用化を目ざして、ヘテロMBE、ホモMOCVD etc. ... と発表している姿を見るとすごい進歩だなあと感心せざるを得ない。

また、半導体結晶と表面、界面の構造を評価する技術も、超高真空技術と極低温技術等の進歩により原子レベルで正確な議論が出来るようになってきている。さらに数100 keVや超高圧(>1 MeV)電子顕微鏡も容易に使いこなすことが出来、半導体薄膜の評価や格子像の観察などの研究も活発に行われている。このような手法を用いるとII-VI族結晶の格子欠陥を直接観察出来るが、低温におけるフォト・ルミネッセンス(PL)スペクトル法は間接的ではあるが、非破壊的で高分解能で行なうことが出来るため、非常に便利な手段であり、筆者も長年お世話になっている。

最近、筆者はZnSeヘテロエピタキシャル膜の低温におけるPLスペクトルの低エネルギー側($E_g/2$ 程度)で半値巾(約1 meV)の鋭い、LOフォノンのレプリカを伴った発光線を見出した。この発光線はヘテロMBE膜とMOCVD膜で特有に出現し、転位や積層欠陥等の構造欠陥に束縛された電子と正孔が関与した発光ではないかと考えられ、半導体の光物性スペクトルの"新しい種類"の発光線と推察され、光物性研究者の大きな関心を集めている。¹⁾

本研究ノートでは、この発光線が構造欠陥の中でも、特に転位に束縛された励起子が関与しているのではないかとこの実験結果をもとにその起源についてふれてみたい。

2. 拡張された欠陥と励起子

II-VI族ヘテロ接合半導体は、一般に、Si、GaAs等の基板上に成長を行なう。その際、格子定数と熱膨張係数のちがいにより基板と成長層の界面に格子歪が入り、成長膜中に種々の構造的欠陥(拡張された欠陥とも言う)が誘起される。

今、格子定数 a_1 を持つ結晶基板上に、格子定数 a_2 の膜を膜厚 d だけ成長さす場合を考える。 d が小さいときは、 $a_2 < a_1$ ならば界面での原子間の結合エネルギーが得をするため、成長された結晶膜は一般に横方向に伸びて格子定数は a_1 程度になる。しかし、 d が大きくなると、伸びによる弾性エネルギーの損失のため、格子間の不整をどこか一カ所に集中さすようになる。従って、余分な原子面が成長

膜中に発生することになる。これは、弾性的に変形した箇所が界面内で線状に出来ることを示しており、転位線である。転位線の発生割合は、 $|a_1 - a_2| / a_1$ であり、転位線の間隔 (l) は約 $a_1^2 / |a_2 - a_1|$ となる。多数の転位線が発生することにより、原子面がくずれて積層欠陥 (内因性、外因性) が出来る。例えば、GaAs 上に成長させた ZnSe では $l \cong 2060 \text{ \AA}$ 、また C 基板上では約 6 \AA となる。即ち、 a_1 と a_2 が大きく異なる場合は、かなり薄い膜厚の所で格子緩和が起っていることを示している。

事実、MBE、MOCVD法で成長させた ZnSe、ZnS、CdTe膜及び界面には、TEMにより積層欠陥に起因した Frank ループ (大きさ約 400 \AA 巾) 等が観察されている。²⁾ また、励起子がこのようなマクロな欠陥に束縛されているのではないかという考えは、アルカリハライドの F 中心の類推から、変形された CdS、ZnTeの中で観測されている。

3. 実験結果と検討

エピタキシャル ZnSe 膜は、C 基板上に金属 Zn 蒸気圧と H_2Se ガスを Ar キアリアガス輸送し、化学堆積法 (CVD) により、約 700°C で得られた。PL測定は He - Cd レーザ ($\sim 1.8 \text{ mW}$) の 325 nm を用いた。

図 1 は、CVD ZnSe とこれを昇華法により再結晶させた試料の 4.2 K における励起子系スペクトルを示している。両者共、常温にて $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗値を示す。 I_{ex} は自由励起子、 I_1^{Y} は Na に束縛された励起子、 I_1^{d} は Zn 空孔又は Cu に束縛された励起子に関係した発光である。両者に共通な特徴は、 I_2 シリーズと表現された領域でドナー束縛励起子発光線が出現していないことから、ドナー種の混入が極めて少ない結晶であることがわかる。これは、高温 (1000°C 以上) 成長のバルク結晶や GaAs 基板等を用いた MBE、MOCVD 試料とまったく異なっており、外因性不純物の少ない良質の結晶であると言える。

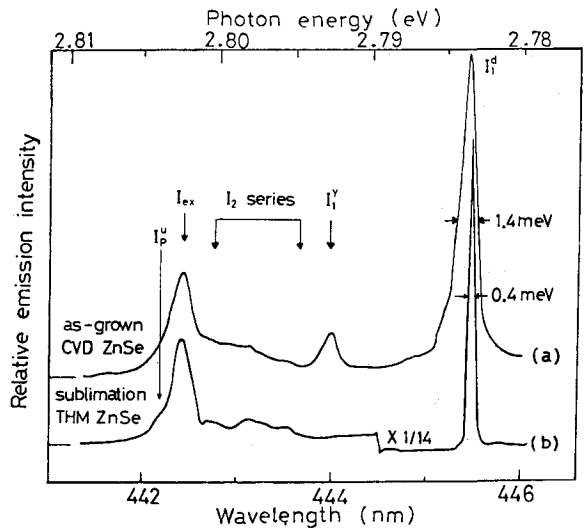


図 1. 4.2 K の励起子系発光スペクトル

また、再結晶化と共に、励起子-ポラリトンの上分枝線が観測され、 I_1^{d} の半値巾も $1/3 \sim 1/4$ 倍に減少しており、結晶の歪も取り除かれていることがわかる。

Dean³⁾ は、ヘテロ、ホモ成長 MOCVD ZnSe 膜の長波長側発光 ($\sim E_g/2$) で、非常に半値巾の狭い ($< 1 \text{ meV}$) 発光線が現われることを見出し、これら Y (2.60 eV) 線と Z (2.44 eV) 線と名づけた。特に、深い準位と関係すると思われる Y 線は LO フォノンのレプリカを伴うが、電子-LO フォノン結合 (Huang-Rhys) 定数 S が約 0.2 と異常に小さく、従来の発光遷移過程では説明出来ない新しい発光線であると考えた。さらに、Dean ら¹⁾ のグループは、光励起された電子と正孔が転位、積層欠陥等の拡張された構造欠陥に捕獲され (捕獲サイトが N ヶ所)、電子と正孔が直接再結合するというモデ

ルを提唱した。ここでSは $1/N$ に比例している。

筆者らは、CVD ZnSe 試料をもとに、種々の成長条件下で結晶を作り、転位密度(N_D)とY、Z線の関係を調べてみた。

図2はCVDZnSe (a)、 $Sb_{0.4}Se_{0.6}$ 溶液からのZnSe (b)と昇華法によるZnSe (c)の4.2 KのPLスペクトルである。(c)で示されたように深い準位からの発光は消滅しそれにつれてY、Zも消えてしまう。表1は化学エッチングにより発光スペクトルを検出した種々の結晶の(111)面の N_D とY、Zと I_1^d 線の間をまとめたものである。この表から明らかのように、 $N_D = 10^4 \text{ cm}^{-2}$ のZnSe はかなり純度が高いと考えられ、事実2 MeVのTEMによっても転位ループ、ジョングや双晶等はほとんど観測されない。従って転位密度が多い程Y線が強く現われていることが定性的に理解される。この関係は、また、次のような最近のカソードルミネッセンスの結果からも明らかにされている。⁴⁾ 即ち、電子顕微鏡で直接転位線を観測し、そこから出てくる発光を検出すると、強いY発光が得られる。Y発光は転位線以外の場所ではまったく生じない。

さて、吸収端発光線と同程度の発光の半値巾を持ち、しかも2~3ヶ所のLOフォノンの放出を伴うこのY線はといったどのような性質を示すのであろうか。⁵⁾

表1. エッチピット転位密度(N_D)とY、Z、 I_1^d 線との関係

Condition	Line			$N_D \text{ (cm}^{-2}\text{)}$
	Y	Z	I_1^d	
As-grown ($T_g = 700^\circ\text{C}$)	S	S	M	$10^6 - 10^7$
Molten Zn (600°C)	S	M	W	$10^5 - 10^6$
Molten Zn (820°C)	W	D	D	$10^4 - 10^5$
Sb:Se THM (820°C)	M	D	S	10^5
Vacuum (620°C)	W	D	S	
Sublimation THM (920°C)	VW or D	D	S	$< 10^4$

S: strong; M: medium; W, VW: weak or very weak; D: disappear.

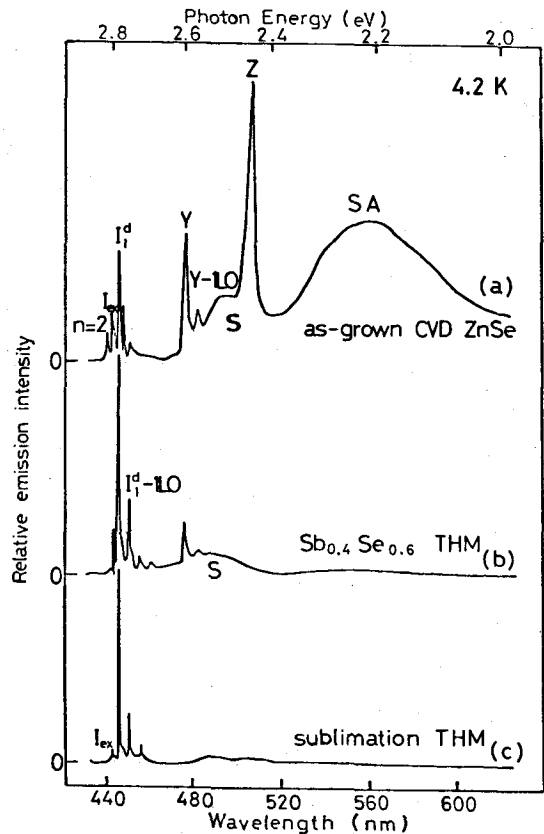


図2. 4.2 Kの各種試料のPLスペクトル

図3はY、Z線とI_{ex}線の発光強度の温度依存性を示している。I_{ex}線は温度が上昇してくると強度は次第に減少し約19meVの活性化エネルギーを持つ。これは、自由励起子が電子と正孔に熱解離するに必要なエネルギーであり、励起子の基底状態($n=1$)のエネルギー($\sim 21\text{meV}$)にほぼ等しい。Y、Z両線は励起子が解離する温度領域でほぼ同様に消光してゆくのが見られるが、Y線は約50Kを越えたあたりからさらに急激に温度消光し、その活性化エネルギーは約200meVとなる。この値は E_g からY発光線位置を差し引いた220meVにほぼ一致している。これらの熱解離過程からY線について次のようなモデルをたてることが出来る。Y線は中性アクセプター(転位、積層欠陥の荷電状態、またこれらの欠陥に吸収された不純物も含む)に束縛された自由励起子(ZnSeの有効ボーア半径 35\AA)が電子と正孔に解離: $(Y^0, X) \rightarrow e + h + Y^0$, $E_B = 19\text{meV}$ 、さらに温度が上昇するとアクセプターがイオン化し: $Y^0 \rightarrow Y^- + h$, $E_B = 200\text{meV}$ となる。

次にY線の零フォノン線の形状を詳しく調べてみると、図4に示されたように2本に分裂している(K_1 : 2.6116eV, K_2 : 2.6062 at 26K)ことがわかる。その分裂間隔(ΔE)は約5 meVである。温度が上昇すると高エネルギー側成分 K_1 が遷有されていくことがわかり、1 LO フォノンも同様に分裂している。 K_1 と K_2 スペクトルをガウス型発光帯として分解し、 K_2/K_1 の積分面積比を温度の関数としてプロットしたものが挿入図であり、これから5.5 meVの活性化エネルギーが求まり ΔE に等しい。従って、(Y^0, X)の励起状態は少なくとも2本に分裂しており、発光強度の温度依存性は2準位間のボルツマン分布を反映したものである。この分裂がどのような原因によるか現在明らかではないが、励起子が欠陥(Y^0)に束縛されたモデルが正しいとすると、自由電子と自由正孔のそれぞれの角運動量子数 $j = 1/2$ と j

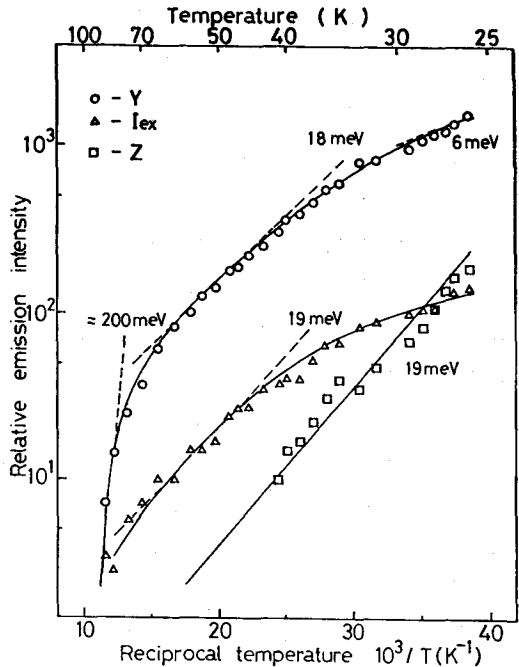


図3. Y, Z, I_{ex}線強度の温度依存性

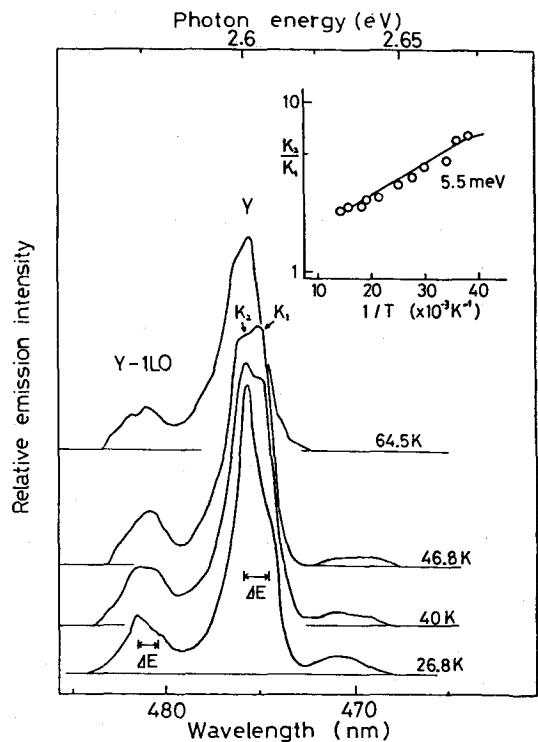


図4. Y線形状の温度依存性と2重分裂構造

$= 3/2$ の $J-J$ 結合により、 $J=2$ と 1 の状態が出来ることから説明がつくかもしれない。 $J=2$ と 1 準位間のエネルギー分裂の理論値は約 2 meV であり、実験値の $4E$ より約 2 倍大きい。従って、さらに大きな結晶場やヤン・テラー歪の影響が働いている可能性が強いと推定される。

4. おわりに

励起子が転位等の拡張された欠陥に束縛された状態からの発光が II-VI 族半導体の中で観測された例を紹介したが、2重分裂構造や異常に小さい電子-フォノン結合定数の原因については詳しくわかっていない。今後、ゼーマン効果やODMRの実験が是非とも必要である。上述したこの種の発光線は積層欠陥を持つイオン結晶等 (BiI_3 , GaSe) でも盛んに研究され始めており、2次元励起子や超格子界面のワニエ励起子の研究に役立つものと思われる。

参考文献

- 1) P.J. Dean, G.M. Williams and G. Blackmore; *J. Phys. D : Appl. Phys.* **17**(1984) 2291.
- 2) J.G. Werthen, W. Stutius and F.A. Ponce ; *J. Vac. Sci. Technol.* **B1**(3) (1983) 656.
- 3) P.J. Dean ; *Phys. Status Solidi (a)* **81** (1984) 625.
- 4) S. Myhajlenko, J.L. Batstone, H.J. Hutchinson and J.W. Steeds ; *J. Phys. C ; Sol. St. Phys.* **17** (1984) 6477.
- 5) T. Taguchi, T. Kusao and A. Hiraki ; *J. Cryst Growth* **72** (1985) 46.