

化合物半導体 ZnSe の Cu 不純物準位

竹野下 寛 瀧川 健

長崎大学教育学部工業技術教室

(平成10年10月30日受領)

Cu Impurity Level in Compound Semiconductor of ZnSe

Hiroshi TAKENOSHITA and Ken TAKIGAWA

Department of Technology, Faculty of Education,
Nagasaki University, Nagasaki 852-8521

(Received Oct. 30, 1998)

Abstract:

加速電子を物質に照射したときに得られる発光現象—カソードルミネセンス (CL) 法—を使って, II-VI 属化合物半導体 ZnSe の結晶評価を行った。ZnSe は禁制帯幅 (E_g) は 2.67 eV で, ワイドギャップ半導体材料の一つで, 青色から赤色までの可視光領域の発光をすることで知られている。特に青色発光ダイオード用半導体材料として注目されている。

Piper-Polish 法により単結晶を成長させた不純物ドーパ量の異なる 3 種の ZnSe 単結晶を選び, 室温で CL スペクトル測定を行い不純物準位を算出した。

用意した 3 種の試料からの発光スペクトル図形は略同一となっているが, ピーク発光波長とその強度は異なっている。

Cu 不純物量が増大すると, 青色: 462.5 nm (2.68 eV) は減衰し, 緑色: 547.5 nm (2.26 eV) と赤色: 615.0 nm (2.02 eV) の発光強度が増大する。さらにドーパ量が増大すると, 全体に発光強度は衰退し, 緑色発光も減衰し, 赤色: 615.0 nm (2.02 eV), 667.5 nm (1.86 eV) が中心となってくるのが分かった。青色発光波長: 462.5 nm (2.68 eV) は ZnSe のバンド間遷移, 緑色発光: 547.5 nm (2.26 eV) は Cu ドナー (0.4 eV; Cu-Green) と充満帯間の遷移, 赤色発光: 615.0 nm (2.02 eV) は, Cu アクセプタ (0.65 eV; Cu-Red) —伝導帯間の遷移である。

1. はじめに

加速電子を物質に照射したときに得られる発光現象—カソードルミネセンス (CL) —を使って, II-VI 属化合物半導体 ZnSe の結晶評価の一つ不純物準位測定を行った。

CL 法を使って発光スペクトルの形状やピークのシフト, 強度の変化などを観測するこ

とにより試料結晶固有な禁制帯遷移，不純物レベル，格子欠陥レベルを介した発光などを計測する事が出来る。また，試料内の様々な発光中心となる不純物や欠陥の種類，電子状態の違いを評価することが出来て，発光を示す物質であればCL法を使って評価することが可能である。更に，測定のための照射電子線は細く収束した電子線を使用することから，微小領域に照射してその発光スペクトルを調べることで微細領域の物性評価，ワイドギャップ材料への応用，デバイスの非破壊観察，電気的な測定など他の計測結果と併せた複合評価などが可能といった特徴が挙げられる。

試料にはII-VI族化合物半導体 ZnSe を選んだ，ZnSe は禁制帯幅 (E_g) は2.67eV のワイドギャップ半導体材料の一つで，青色から赤色までの可視光領域の発光をすることで知られている。特に青色発光ダイオード用半導体として注目されている。

CL測定用試料は製作したII-VI族化合物半導体 ZnSe から不純物ドーパ量の異なる3種を選び，CLスペクトルから不純物準位測定を行った。

用意した3種の試料からの発光スペクトル図は略同一の形状を示し，ピーク発光波長とその強度は異なっている。測定の結果，ZnSe のバンド間遷移の青色：462.5nm (2.68 eV)，ドーパしたCu不純物による，緑色：547.5nm (2.26eV) と赤色：615.0nm (2.02eV) の発光が観察された。

Cuドーパ量が増大すると，青色：462.5nm (2.68eV;バンド間遷移) は減衰して観察されなくなり，緑色：547.5nm (2.26eV ; Cu-Green) と赤色：615.0nm (2.02eV ; Cu-Red)，667.5nm (1.86eV) の発光強度が増大する。さらにドーパ量が増大すると，発光強度が全体に衰退し，緑色発光も減衰して赤色：615.0nm (2.02eV) と667.5nm (1.86eV) 発光とによる幅広い発光スペクトルとなることが分かった。

2. 実 験

2-1 試 料

II-VI族化合物半導体 ZnSe は表1に示すように禁制帯幅 (E_g) は2.67eV¹⁾で，青色から

表1 ZnSe, ZnO の諸特性，主な不純物とその準位

半導体	結晶構造	遷移の種類	E_g (eV)	ドナー準位 (eV)	アクセプタ準位 (eV)
ZnSe	閃亜鉛鉱型	直接遷移	2.67	Cu (0.4) B, Al, Ga, In, F, Cl(0.03)	Cu (0.65), Au (0.55) Ag (0.43)
ZnO	ウルツ鉱型	直接遷移	3.35	Cu (0.2)	Cu (0.49)

表2 各試料の結晶育成条件と不純物ドーパ量

試料	チャージ不純物		成長温度 (°C)	検出物質				
	activator (mg)	co-activator (mg)		Cu	Ag	Ca	Al	In
106	CuCl ₂ 600	NaCl 1000	1300					
311	CuCl ₂ 100	NaCl 100	1300	+++	+	-	-	-
822	0	0	1350	+	+	+	tr	-

* チャージ不純物の量は結晶製作時における ZnSe 30.0g に対しての添加量

** 検出物質は発光分析によるもので含有量は+++>++>+>tr>-である

赤色までの可視光領域の発光をすることで知られている。純度 6N の Zn と Se の元素金属を化学等量比に混合して加熱合成する。ZnSe は融点 1515°C 、蒸気圧が高い物質であるため、ハイアルミナ質の単結晶育成用のタンマン管を用いた。加熱合成した ZnSe 粉末と不純物用の材料とを混合してタンマン管にチャージし軽くフタ（ハイアルミナ質）をしてアルゴンガス雰囲気中で、Piper-Polish 法²⁾により単結晶を成長させた。結晶成長条件は表 2 に示している。不純物量は結晶成長時にチャージした量で表示している。ドーピングする不純物には Cu を選び、 CuCl_2 の化合物の形で単結晶成長時にチャージした。試料番号 311, 822 については発光分析を行い結晶内にとりこまれた不純物の様子を示した。^{3,4)}Piper-Polish 法では結晶成長用電気炉が移動するため帯域精製の効果が現れる。そのため単結晶成長初期の先端部分では不純物ドーピング量が少なく、終端部に向かって不純物量が増加することになる。発光分析は成長単結晶塊の中央部分で行っている。発光分析の結果からチャージ量に比例した不純物がドーピングされていることが分かる。しかし、CL 測定用試料は単結晶塊の任意場所から選び、as-grown の状態で測定に供した。また、すべての as-grown 試料は電気伝導度が小さく ($>10^{-5}\Omega\text{-cm}$)^{3,4,5)} 必要とする測定用電流を流すことが出来ず、ホール効果の測定は出来ていない。それ故、各試料の有効な不純物量は算出出来ていない。測定用試料にはチャージした不純物量の異なる 3 種の ZnSe 試料 (試料番号 106, 311, 822) を準備した。これらの単結晶塊から、結晶塊の任意位置から小片を約 10 個選択し、as-grown 結晶のまま測定を行った。

また、比較のための ZnSe 試料の熱処理用アンプルのクラックから熱処理中に空気中の酸素で酸化され、同じ VI 属原子である Se 原子位置を酸素原子が置換して ZnO (多結晶) となった試料についても CL 測定を行った。

2-2 測定方法

測定に使用した装置の構成を図 1 に示す。⁴⁻⁷⁾ 主装置である走査型電子顕微鏡 (SEM, ①) の機能を使い、まず表面観察から測定場所を選んだ。次に電子線の走査を止め、電子線断続装置③、④) を使って

発信器④の周波数 f で断続しながら試料の一定の位置に照射する。このため、断続電子線を照射された試料は f の周波数で発光することになるので、交流信号として信号増幅が可能になる。CL 光は観察用光学顕微鏡を使って集光したのち光ファイバーを経てモノクロメータ⑤へ導き分光する。モノクロメータは回折格子型で分光範囲 $400\sim 1200\text{nm}$ 、分解能 0.25nm である。分光出力は S-20 光電面を持つホ

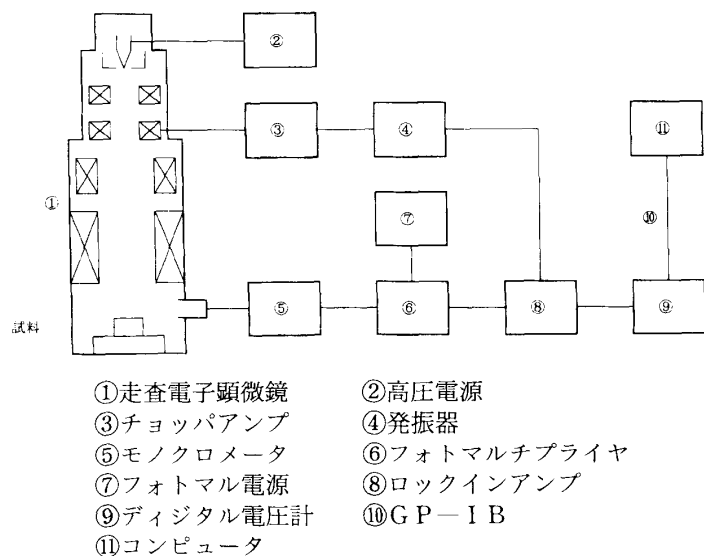


図 1 CL装置の構成

トマルチプライヤ⑥で検出し、検出信号は電子線の断続周波数 f に同期したロックインアンプ⑧で増幅する。この出力をデジタル電圧計⑨で表示させ、同時にデジタル電圧計⑨の GPIB⑩出力をインターフェースボードを介してパソコン⑪に取り込み、CLスペクトルグラフを得ている。

測定用試料は通常のSEM用試料ホルダに導電性ペーストで貼りつけた。すべての測定は室温で行っている。

2-3 CL測定

CL発光スペクトルは予備実験から、450~650nmの範囲で発光が計測されたので、実験は400~800nmの波長範囲、2.5nmステップで行っている。

測定する光波長と共に、モノクロメータ⑤とホトマルチプライヤ⑥の光感度が変化するために補正する必要がある。補正值は光波長400~850nmの範囲で用意しているが、500nmでは補正係数は約1、600nm以上の長波長範囲になると分光系の感度低下から補正值が急増し、700nmでは補正係数は約100となっている。なお、分光測定の本波長範囲は400nm以上の長波長であるため、ZnO ($E_g=3.35\text{eV}$) のバンド間遷移の発光は測定出来ない。

取り込んだ分光データは表計算ソフトを使って、モノクロメータ⑤とホトマルチプライヤ⑥の光感度の光波長変化を補正しノルマライズしてグラフを描いた。

3. 実験結果

CL測定結果のグラフを試料番号毎に図2~4に示した。各図のスペクトルは各試料から代表的な4~5の測定試料のデータ番号の測定結果を描いている。同じZnSe試料から用意した測定試料であるが、測定データ番号毎にスペクトル強度に違いがある。これは、単結晶インゴットの先端部分から末端部分までがCL測定用に任意に抽出されたためである。このことは、不純物量に関してはCL測定が発光分析法よりも不純物の微量な変化を検出していることになる。

測定波長700nm以上では、測定値の変動が大きく、かつ光学系の感度補正值が大きいため、計測値が補正值の数値倍されスペクトルグラフの変動が大きい。そのため、測定値は800nmまで得ているが、750nm以上の長波長のグラフは描いていない。

図2は試料No.106の発光スペクトルをデータ番号：01~05の5個の結果を示している。用意した3種の試料の内、ドーパ不純物量は

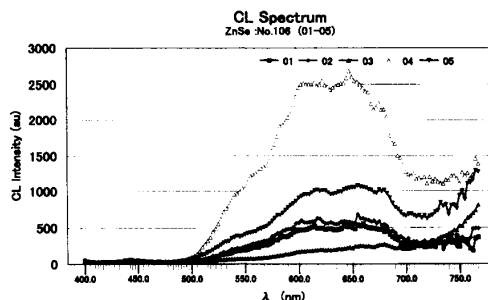


図2 試料No.106の発光スペクトル
* 電子ビーム条件：加速電圧=25kV,
吸収電流= 2×10^{-9} A

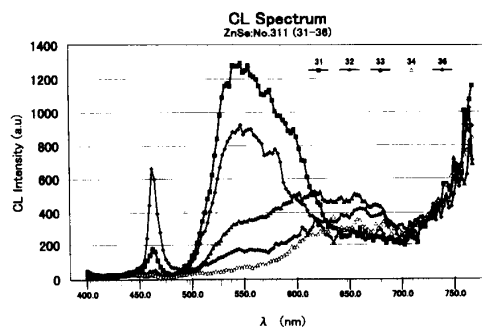


図3 試料No.311の発光スペクトル
* 電子ビーム条件：加速電圧=25kV,
吸収電流= 2×10^{-9} A

最も多いが全体の発光強度は最も弱い。発光スペクトル図形は略同一となっているが、発光強度は5個の試料個々で異なっている。すなわち、発光強度全体は異なるものの、各測定曲線から発光強度の強い順は発光波長：655.0, 675.0, 615.0, 442.5nm で、5個の試料で同じ波長位置で観察される。

図3は試料 No.311の発光スペクトルを測定データ番号：31, 32, 33, 34, 36の5個の結果を示している。発光スペクトル図形はデータ番号：31, 32とデータ番号：33, 34, 36の2種に大別される。全体の発光スペクトル強度は試料個々で異なっているものの、光波長547.5, 667.5, 462.5nmの3ヶ所のピークが観察される。データ番号：31, 32は緑色発光の547.5nmが強く、青色も検出され、赤色：667.5nmは弱い。これは、不純物ドーパ量が少ない単結晶先端部分と推定される。他方、データ番号：33, 34, 36では発光波長667.5nmの強度が増し、緑色：547.5nmの強度が減少、青色：462.5nmはほとんど観測されないことから、同一の No.311の ZnSe 試料の不純物ドーパ量が多い単結晶終端部分と推定される。また、615.0nm (2.02eV) 付近でなだらかな発光が観察される。

図3の波長：700nm以上の長波長側でグラフが上昇しているのは、測定値そのものはほとんど変化しないが、スペクトル測定系の補正係数が急増するため、ノルマライズした結果を図3に示している。このような事情から波長：800nmまでの測定値があるにも関わらず700~750nm以上のグラフ描画を割愛した。

図4は試料 No.822の発光スペクトルをデータ番号：41~44の4個の結果を示している。測定データ番号個々での発光スペクトル図形は略同一であって、全体の発光強度は異なっているものの、ピーク発光強度は発光波長545.0, 462.5nm順で同じ波長位置で観察される。

ZnO 試料では445.0nmの発光と600~700nmのブロードな発光が観察された。

図2, 3, 4から発光ピーク波長をもとめ、エネルギー値に換算したものを表3に示し

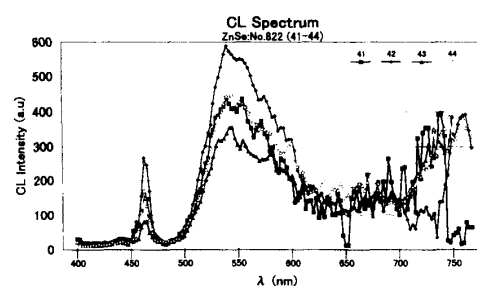


図4 試料No.822の発光スペクトル
* 電子ビーム条件：加速電圧=25kV,
吸収電流= 2×10^{-9} A

表3 ピーク波長 (nm) と禁制帯幅 Eg (eV)

半導体	試料No.	データNo.	ピーク波長(nm)	強度	Eg (eV)
ZnSe	106	01~05	442.5	WW	2.80
			615.0	SS	2.02
			655.0	SS	1.89
			675.0	SS	1.84
	311	31~36	462.5	W	2.68
			547.5	S	2.26
			667.5	M	1.86
	822	41~44	462.5	W	2.68
			545.0	M	2.27
ZnO		01~03	445.0	WW	2.79

強度：SS>S>M>W>WWの順である

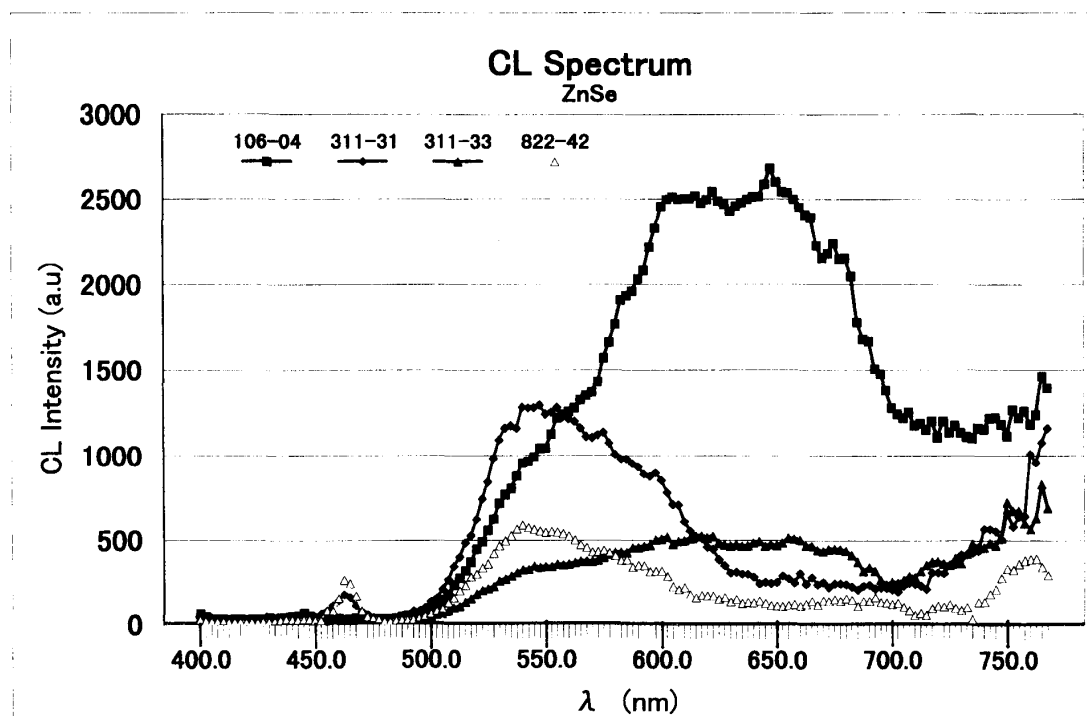


図5 各試料からの代表的な発光スペクトル

* 電子ビーム条件：加速電圧=25kV,
吸収電流 = 2×10^{-9} A

た。試料 No.106で観察された442.5nm (2.80eV) の発光は、ZnSe 試料の $E_g=2.67$ eV より大きく ZnO の測定値と一致している。試料 No.311, 822の各測定試料で観察されたピーク波長：462.5nm (2.68eV) は ZnSe 試料の $E_g=2.67$ eV によるバンド間遷移による発光と考えられる。

赤色発光：667.5nm (1.86eV) については該当する不純物が報告されていない。推定される不純物としては Se 空孔と Cl があるが、いずれも明解な報告例は見あたらない。Cu 不純物による D-A ペア発光では1.62eV (波長765nm) である。この波長は測定範囲ではあるが、波長750nm 以上は測定値自体が小さく、不安定で、光学系の感度補正により大きく変動するのでグラフから割愛している。

測定値だけを検討してもピークと考えられる様な物ではなかった。

図5は3種の不純物ドーパ量の異なる ZnSe 試料の性質を比較するため、3種の試料から典型的な CL スペクトル測定曲線を図2, 3, 4から選んで配列した。Cu 不純物量の増加とともに、青色発光：462.5nm (2.68eV) のバンド間遷移の発光強度は減少し、緑色：547.5nm (2.26eV) の発光強度が増大する。赤色発光は観察されない。更に不純物量が増大すると、青色発光：462.5nm (2.68eV) は観察されず、緑色：547.5nm (2.26eV) と赤色：615.0nm (2.02eV), 667.5nm (1.86eV) の発光強度が増大する。さらに不純物量が増大すると、全体に発光強度は衰退し、緑色発光も減衰し、赤色：615.0(2.02eV), 667.5 nm (1.86eV) が中心となったブロードなスペクトルを示す。

4. 検 討

試料 No.311 (データ番号: 31~36), No.822 (データ番号: 41~44) では、波長462.5nm で観察されるピークのエネルギーは2.68eV である。これは、ZnSe の $E_g=2.67\text{eV}$ とほぼ等しく、バンド間遷移による発光と考えられる。他方、試料 No.106ではこの発光は観察されない。これは、不純物量が多くバンド間遷移よりも不純物準位を介した遷移が優先するためであろう。

データ番号: 31~36のピーク波長547.5nm (2.26eV) とデータ番号41~44のピーク波長545.0nm (2.27eV) とは両測定値が接近しており、同一の不純物準位による発光と考えられる。これに対応する不純物としては、表1から Cu ドナー (0.4eV; Cu-Green) と充満帯間の遷移と考えると2.27eV が得られ、CL測定値と良い一致を示す。

試料 No.106 (データ番号: 01~05) のピーク波長615.0nm (2.02eV) は、Cu アクセプタ (0.65eV; Cu-Red) を考えると伝導帯-Cu アクセプタ間のエネルギーは2.02eV となり、CL測定結果と一致する。他方、667.5nm (1.86eV) については該当する不純物が見あたらない。

同じ Cu 不純物準位が関与した発光で、試料 No.311, No.822で観察された波長545.0nm (2.27eV) がある。ピーク波長615.0nm (2.02eV) は幅広く緩やかな発光スペクトルとして測定されており、波長545.0nm (2.27eV) はピークの肩部分に位置する。スペクトルはこの波長部分がややふくらんでおり、Cu ドナー準位も存在し、CL発光も観察されていると考えられる。試料 No.106が他の試料と最も異なる点は Cu 不純物が多いこと (表2参照) である。Cu 不純物はドーブ量が少ない場合はドナーとして働き、ドーブ量が多くなるとアクセプタとして働く機能を持つと推定される。

データ番号: 01~05の小さなピーク波長442.5nm (2.80eV) は ZnSe のバンド間遷移よりも大きい。比較のため測定した ZnO の CL スペクトルからピーク波長442nm (2.79eV) とほぼ等しい。それ故、ZnSe 試料が酸化して ZnO ($E_g=3.35\text{eV}$) となった部分が一部混在しているためと考えられる。この酸素は、(a)1350°Cで結晶成長中にアルミナ容器から溶出した酸素原子が組成の Se 原子を置換した結果 ZnO が存在する場合。(b)単結晶 ZnSe 試料の保存状態が悪く、空気中の酸素がで酸化され、ZnSe よりもイオン結合性が高く安定な ZnO 化合物が単結晶表面近くに多く存在するため。以上の2つの原因が考えられる。ZnO のバンド間遷移による発光波長が測定範囲外であるために測定出来ないのも完全な比較は出来なかった。しかし、同時に3種の ZnSe 試料を準備し、測定しているにも関わらず、他の2種の ZnSe 結晶試料で観察されないこと、物質中への電子線の侵入深さが約6 μm であることから、(b)の効果が主体であろう。

Cu ドープに当たって、CuCl₂化合物を用いている。発光分析法で Cl を検出することは大変に困難であって今回試料についても検出されていない。また、CL測定でも、Cl 元素の関与した準位についての知見は得られなかった。

5. 結 論

加速電子を物質に照射したときに得られる発光現象—カソードルミネセンス (C

L) 一を使って、II-VI属化合物半導体 ZnSe の不純物準位の評価を行った。

用意した3種の試料からの発光スペクトル図形は略同一となっているが、ピーク発光波長とその強度は異なっている。測定の結果、ZnSe のバンド間遷移の青色：462.5nm (2.68 eV)、ドーピングした Cu 不純物による、緑色：547.5nm (2.26eV) と赤色：615.0nm (2.02eV) と667.5nm (1.86eV) の発光が観察された。この赤色発光は幅広い発光である。

Cu 不純物量が増大すると、青色：462.5nm (2.68eV) は減衰して観察されなくなり、緑色：547.5nm (2.26eV) と赤色：667.5nm (1.86eV) の発光強度が増大する。さらにドーピング量が増大すると、全体に発光強度は衰退し、緑色発光も減衰し、赤色：615.0nm (2.02 eV)、667.5nm (1.86eV) が中心となってくるのが分かった。

青色発光波長：462.5nm (2.68eV) は ZnSe のバンド間遷移、緑色発光：547.5nm (2.26 eV) は Cu ドナー (0.4eV ; Cu-Green) と充満帯間の遷移、赤色発光：615.0nm (2.02eV) は、Cu アクセプタ (0.65eV ; Cu-Red) 一伝導帯間の遷移である。赤色発光：667.5nm (1.86 eV) については該当する不純物を特定することは出来なかった。

《引用文献》

- 1) 塩谷繁雄, 豊沢 豊, 国府田隆夫, 柁 元宏: 光物性ハンドブック (朝倉出版 東京, 1984)
- 2) W. W. Piper and S. J. Polish: J. Appl. Phys. **32** (1961) 1278
- 3) H. Takenoshita, T. Nakau and I. Nakao: Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) suppl. 19-1.p.33.
- 4) H. Takenoshita, K. Kido and K. Sawai: Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) 1610.
- 5) H. Takenoshita: Solar Cells **16** (1986) 65.
- 6) 瀧川 健: 1996年度卒業研究論文
- 7) 福田新也: 1996年度卒業研究論文