

光励起有機金属気相成長法による ZnSe の 成長メカニズムと光触媒効果

藤田 恭久

島根大学総合理工学部電子制御システム工学科

The growth mechanism of ZnSe by photo-assisted metalorganic chemical vapor deposition
and photo-sensitization effect

Yasuhisa FUJITA

Department of Electronic and Control Systems Engineering, Interdisciplinary Faculty of Science
and Engineering, Shimane University

The epitaxial layers of ZnSe have been grown by photo-assisted metalorganic chemical vapor deposition with the use of dimethylzinc and dimethylselenide as source materials and the growth mechanism has been investigated. The decomposition of source materials were observed by *in situ* measurements of ultraviolet photo-absorption spectra. The results show that dimethylzinc is decomposed by the reaction with hydrogen molecule and dimethylselenide is decomposed by photo-sensitization effect on the surface of ZnSe. New reaction models are proposed.

1. はじめに

II-IV 族化合物半導体の ZnSe (セレン化亜鉛) は常温で 2.67 eV のバンドギャップを持ち、直接遷移型であることから青色発光デバイス用の材料として研究されてきた。ZnSe の研究では p 型の伝導制御が困難なことが問題であったが、現在では MBE (分子線エピタキシー) 法で半導体レーザーも試作されるようになった¹⁾。しかし、現状ではレーザーの寿命が短く実用化に耐えるレベルではない。これは MBE で ZnSe 系レーザーのクラッド層に用いられる硫黄やセレン等の蒸気圧の高い材料の制御が非常にむずかしく、高品質なエピタキシャル層が成長できないためと考えられる。

これに対し、GaAs 等の III-V 族化合物半導体のエピタキシャル成長の主流である有機金属気相成長法 (MOCVD) では、蒸気圧の高い原料の制御は容易であり、成長の制御性、再現性を向上させることができ、転移密度が低く信頼性の高いデバイスの作製が期待できる。MOCVD 法は有機金属原料 (主に液体) をキャリアガス (水素) でバブリングして気体としてリアクタに供給し、加熱した基板近傍で熱分解させて結晶成長を行う方法である。MOCVD による p 型 ZnSe の成長においても MBE 同様、窒素がドーピングされるが、結晶中に水素が窒素と結合した形で入りアクセプタを補償する水素パッシベーションが原因で

低抵抗 p 型伝導を得ることは難しい²⁾. MOCVD で窒素の水素パッシベーションの問題を解決し、低抵抗 p 型伝導が得られる唯一の方法は基板に紫外光を照射して低温 (300~400°C) で成長を行う光励起 MOCVD である³⁻⁵⁾. しかし、この方法は光 CVD の中でも特殊な効果を用いており、その成長反応メカニズムは詳しく研究されていない. このため、本方法により、再現性良く p 型伝導を得るなどの物性制御や、結晶性の改善等のために、成長メカニズムを詳しく調べることは非常に重要である.

ZnSe の光励起 MOCVD による成長では1987年に Xe ランプを照射して、ZnSe の GaAs 基板上への単結晶の成長が報告されている. この成長法では光触媒効果の効率が非常に高く、成長温度300°Cで1 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上の実用的な成長速度が得られることから ZnSe, ZnS の低温成長法として注目された. この成長法について以下の知見が明らかになっている⁶⁻¹⁴⁾.

- ① ZnSe, ZnS のバンドギャップ以上のエネルギーの光で成長速度の増加が見られること
- ② 成長温度の低温化に伴い成長速度が低下し、300°C以下では実用的な成長速度が得られないこと
- ③ 成長速度はキャリアガス中の水素分子の分圧の2次関数であり、成長反応に水素が2分子関わること
- ④ 成長速度の増加は GaAs 基板への光照射ではほとんど見られないが、ZnSe の膜への光照射で見られること

この反応機構として京都大学のグループではII族の有機金属が光照射により生成した電子による還元反応で分解するモデルを¹¹⁾、千葉大学のグループでは ZnSe の表面に正孔を蓄積するようにバンドが曲がっているというモデル¹⁴⁾から、VI族の有機金属が光照射により生成した正孔による酸化反応で分解すること¹⁰⁾を提案している. また、両者とも水素分子は基板上でVI族原料を水素化物に置換する反応に使われるとしている. しかし、この成長系では原料ガスの分解過程のデータが少なく、これらのモデルを実証することはできていない.

光励起 MOCVD について、その反応過程を明らかにすることは、ZnSe 等の II-VI 族化合物半導体の伝導制御等の物性制御をするために非常に重要である. しかし、MOCVD では数 Torr~大気圧の圧力下で成長を行うことから、MBE のような電子線による *in situ* (その場) 計測が難しく、反応計測の手法としては排気ガスの凍結捕捉法による四重極質量分析¹⁵⁾や吸引した反応ガスを四重極質量分析計で分析した報告が多い^{11,16-17)}. これらの方法はその場での計測でないため成長領域での反応を正しく反映しない場合も多い. これに対し、分光計測は原料ガスの反応が起こる基板近傍での反応を直接測定できることから反応過程を明らかにする手段として非常に有用である. これらの有機金属は紫外領域に比較的大きい吸収断面積を持っており¹⁸⁾、石英ガラスを窓として使用できるため紫外吸収スペクトルの測定が容易である.

本論文では光励起 MOCVD による ZnSe の成長と *in situ* 紫外吸収スペクトル計測を用いて原料ガスの分解過程を調べ、これらの結果をもとに ZnSe の成長メカニズムについて考察した.

2. 実験原理及び実験方法

2.1 光励起有機金属気相成長法による ZnSe の成長

この研究に用いた MOCVD 装置を図 1 に示す。リアクタはステンレス製の横型で、内部に石英製のフローチャンネルを持つ 2 重管構造になっている。フローチャンネル内にはキャリアガスの水素と共に原料ガスを流し、抵抗加熱のサセプタ上の基板で成長を行う。フローチャンネルの外側にカウンターフローとして水素を流せる構造になっている。また、原料ガスは 1 本のキャリアラインでリアクタに供給される。成長圧力は大気圧またはロータリーポンプの排気により減圧が可能である。基板温度は抵抗加熱により 600°C まで加熱できる。原料ガスとしてはジメチル亜鉛 (DMZn) とジメチルセレン (DMSe) を用いた。基板には面方位 (100) の GaAs を用いた。この装置を用い ZnSe の光照射なしでの熱分解による成長と 500 W の超高圧水銀ランプを基板に照射しながらの光励起による成長を行った。光励起による成長では、成長を行う前に成長温度 525°C (光照射なし) で ZnSe を 0.5 μm 成長した。これは GaAs 基板上での光照射による ZnSe の成長速度が、ZnSe の膜厚が薄い場合に膜厚に依存する¹⁴⁾ためである。膜厚の測定は成長した基板を劈開し、SEM (走査型電子顕微鏡) により測定した。

2.2 原料ガスの分解反応の計測

原料ガスの分解反応は、原料ガスの分解による濃度変化を *in situ* 紫外光吸収スペクトルから計測した。

in situ 紫外光吸収スペクトルは、リアクタの側面の窓から D₂ ランプ光を入射させ透過した光を光ファイバーで 35 cm 分光器に導き、光マルチチャンネルアナライザー (OMA) により計数した。吸収スペクトルを測定する場合、先ず原料ガスを流さない状態で D₂ ランプの透過光強度 ($I_0(\lambda)$) を測定し、次に原料ガスを導入した時の透過光強度 ($I(\lambda)$) を測定す

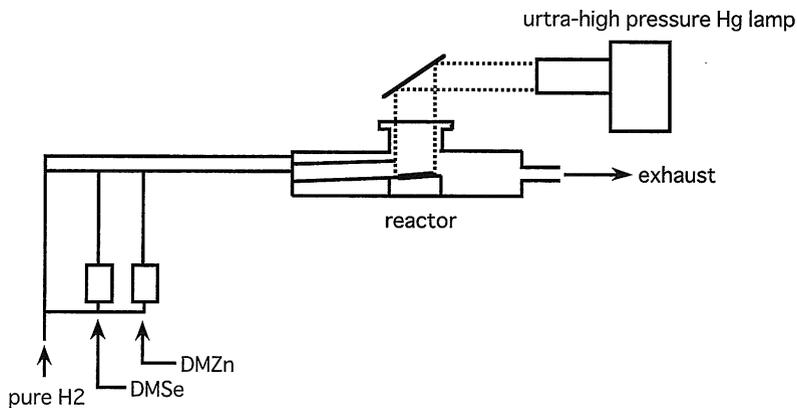


図 1 光励起 MOCVD 装置

る．これらから吸光度 $Abs. = \log(I_0(\lambda)/I(\lambda))$ を計算する．原料ガスのモル供給速度 F_{MO} (mol/min) は,

$$F_{MO} = Abs. / \{ \sigma(\lambda) Na L \log e \} F_{H_2}$$

で計算できる．ここで $\sigma(\lambda)$ は測定波長での光吸収断面積, Na はアボガドロ数, L は光路長, F_{H_2} (l/min) は全キャリアガスの供給速度である．

熱分解や光照射により原料ガスの分解が起これば, 本方法により原料ガスの濃度の変化として計測できる．

3. 結果と考察

3.1 *in situ* 紫外光吸収スペクトル

図2に紫外光吸収スペクトルによるDMZnの熱分解の観測結果を示す．測定条件は, リアクタ圧力: 大気圧, キャリア水素流量: 3 slm, 基板温度: 500°Cである．本スペクトルにおいて, 213.9 nmにZn原子の $4^1P_1^0 - 4^1S_0$ (4p-4s) 遷移の吸収ピークが見られ, DMZnの熱分解によりZn原子が生成されていることが観測できる．

このように紫外光吸収スペクトルの測定から原料ガスの濃度, 熱分解, 光分解等の測定が可能であり, これによりMOCVDの反応機構の理解に有用な情報が得られる．

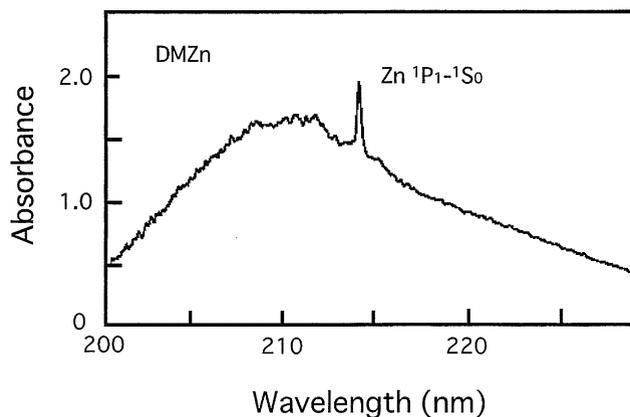


図2 ジメチル亜鉛の *in situ* 紫外吸収スペクトル
 サセプタ温度: 500°C, リアクタ圧力: 760 Torr
 全キャリア水素流量: 3.0 slm
 DMZn のバブリング流量 20 sccm (バブラー温度: -150°C)

3.2 ZnSe の反応メカニズムの解明

(1) 成長速度

図 3 に、超高圧水銀ランプを基板に照射して成長した場合と照射なし場合の成長速度のアレニウスプロットを示した。成長条件は光照射の場合は成長圧力 76 Torr で、熱分解の場合は成長速度が下がらないように 760 Torr とした。熱分解のみの場合には成長温度 550°C 以下で急激に成長速度が下がるが、光照射がある場合には成長速度の低下は緩やかで成長温度 350°C でも約 2 $\mu\text{m}/\text{h}$ と実用的な成長速度が得られた。これらの傾きから光照射の場合の成長の活性化エネルギーは 38.9 kJ/mol、熱分解による成長では 78.1 kJ/mol という値が得られた。

(2) 熱分解反応

図 4 に、*in situ* 紫外光吸収スペクトルにより測定した基板温度に対する DMZn と DMSe の分解率を示す。この時のリアクタ圧力は 76 Torr、キャリア水素ガス流量は 0.5 slm、カウンターフロー流量 0.5 slm である。キャリアガスとしては水素を用いた。ここでは縦軸に有機金属ガスの分解率として [温度 T での吸光度] / [常温での吸光度] を示している。DMZn は 200°C 程度の低温で分解し始める。DMSe の分解開始温度は 400°C 程度と DMZn に比べて高い。DMSe の分解温度の高さは熱分解による成長温度が高いことの原因と考えられる。また、光照射した場合に成長温度が下がるのは DMSe が光の効果により分解していることが予想できる。これらの傾きから DMZn の分解の活性化エネルギーは 43.9 kJ/mol、DMSe では 68.2 kJ/mol という値が得られた。DMZn の分解の活性化エネルギーは図 3 に示した光照射による成長の活性化エネルギーとほぼ同じであり、DMZn の分解が光照射による成長を律速していることが予想できる。また、DMSe の分解の活性化エネルギーは熱分解による成長の活性化エネルギーに近く、DMSe の分解が熱分解による成長を律速していることが予想できる。

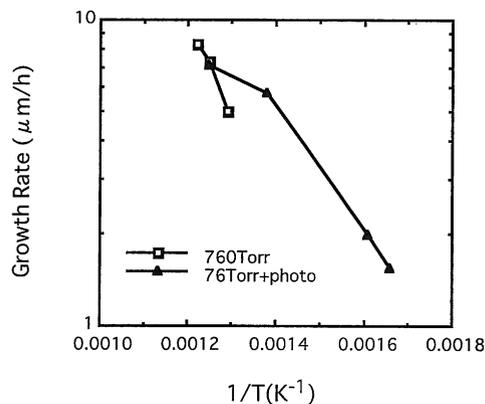


図 3 基板温度に対する ZnSe の成長速度

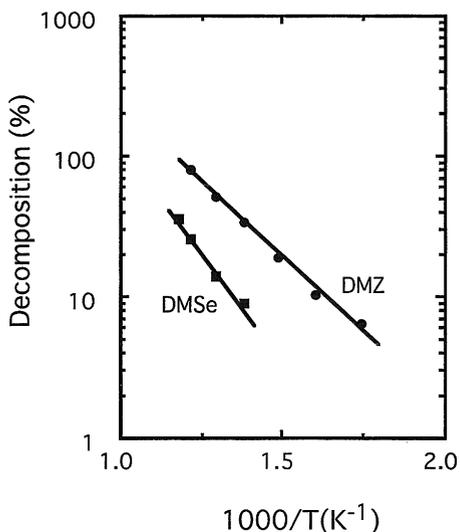


図4 基板温度に対する原料ガス分解率

(3) 光照射効果

基板温度350°CでDMZnとDMSeをリアクタに流した状態の *in situ* 紫外光吸収スペクトルを測定した。基板としてはGaAs基板上にZnSeを約1 μm成長したものを置いており、実際の成長と同じ条件になっている。500 Wの超高圧水銀ランプを基板に照射した場合にはスペクトルに変化は見られなかった。これは光による反応が気相中ではなく基板上で起こっていることを示している。

図5にDMZnの供給量を一定としてDMSeの供給量を変えてⅥ族とⅡ族原料の供給比(Ⅵ/Ⅱ)を変化させた時のZnSeの成長速度の光照射強度の依存性を示した。Ⅵ/Ⅱ=1~5の場合はDMSeの供給量を増やすと成長速度が増加し、Seの供給律速になっていることが明らかである。ここで光強度を強くした場合にも成長速度が増加しており、DMSeの分解が光照射により生じていることがわかる。また、Ⅵ/Ⅱ=0.5では光強度が弱い場合、成長速度がⅥ/Ⅱ=1より大きい、これは光照射によるDMSeの分解が少ないために、熱分解も起こり得るDMZnからのZnが過剰になり金属Znの析出等により膜質が悪化したためと考えられる。上記のDMSeの光触媒効果による分解の原理を以下に考察する。光照射によるZnSeの成長は基板のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射した場合に生じることが知られている^{6,7)}。このことから、光照射による原料ガスの分解は光触媒効果によると考えられている。半導体による光触媒効果はTiO₂など良く知られている¹⁹⁾。原理的には半導体の表面にバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると伝導帯に電子が、価電子帯に正孔が生成される。この電子・正孔対のうち、電子は還元力が高く、正孔は酸化力が高い。ここでDMZn分子中のZnは酸化数が+2、DMSe中のSeは-2である。従って

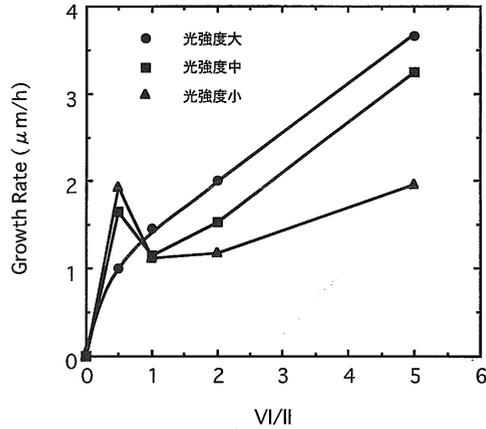
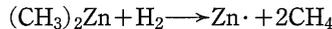


図5 成長速度の光照射強度と原料ガス供給依存性

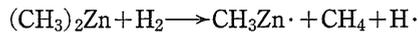
DMZn 中の Zn は電子により還元され, DMSe 中の Se は正孔により酸化されることが予想できる. 上記の実験結果では, DMSe は基板上で光照射効果により分解すると考えられる. しかし, DMZn の熱分解が起こらない条件では ZnSe の成長は起こらないので, DMZn は光照射では分解しないと考えられる. これは千葉大のグループの計算のように ZnSe のエネルギーバンドが表面に正孔を蓄積するように曲がっていることを仮定すれば, 表面に電子がないことで説明できる¹⁴⁾.

(4) 水素キャリアガスの効果

図6に DMZn の分解のキャリアガス中の水素分圧依存性を示す. ここで成長温度は DMZn の分解量が大きい500°Cとしたが, この温度では水素が無くても DMZn の分解が起こる温度である. ここで縦軸は水素の効果のみを表すために水素流量 0 slm の時の DMZn の濃度を基準にした分解率を表している. このように水素分圧に対して DMZn の分解率は比例しており, 分解反応が水素分圧の1次関数であることから DMZn 1分子の分解に水素分子が1分子関わる. この結果より, DMZn の分解反応は



または,



と考えられる.

また, 水素雰囲気での DMZn の熱分解によりメタン (CH₄) が生成されることが報告されており¹⁶⁾, キャリアガスの水素が分解し反応に関わることを裏付けている.

図7に DMSe の分解の水素分圧依存性を示す. 基板温度は525°Cで DMSe は水素がなくとも分解が起こり, 水素分圧に依存しない. 従って, DMSe の分解反応は

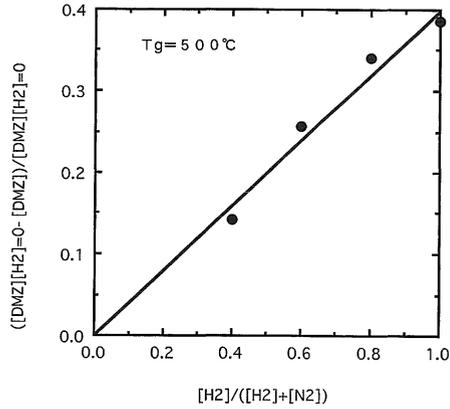


図6 DMZnの分解率の水素分圧依存性

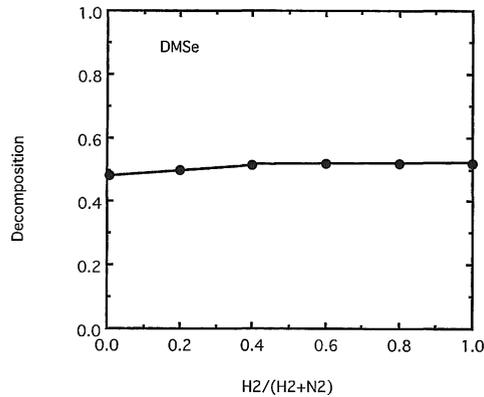
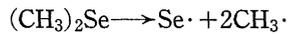


図7 DMSeの分解率の水素分圧依存性



と考えられる。

次に ZnSe の成長速度のキャリアガス中の水素分圧依存性を調べた。成長条件は成長圧力 76 Torr でキャリアガス流量 0.5 slm, DMZn, DMSe の供給量はそれぞれ 6.0×10^{-5} mol/min, 1.2×10^{-4} mol/min ($\text{VI}/\text{II}=2$) である。成長温度は光照射有りが 350°C 、光照射なしの場合が 525°C とした。光照射有りの場合、なしの場合ともに成長速度は水素分圧の 1 次関数であり成長が水素 1 分子が関わる反応により律速されている。また、光照射有りの場合は水素分圧 0 で成長速度が 0 になる。これは成長温度 350°C では DMZn が水素なしでは分解しないためと考えられる。光照射なしの場合には水素分圧 0 でも成長速度は $0.15 \mu\text{m}/\text{h}$

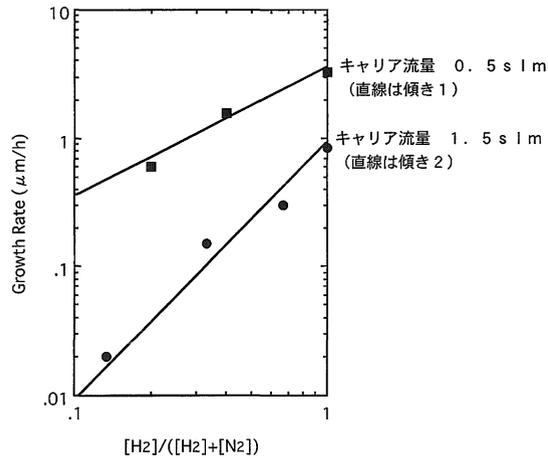


図8 ZnSe の成長速度の水素分圧依存性

であった。これは成長温度525°Cでは DMZn, DMSe 共に水素がなくとも分解するためである。光照射の成長で成長速度が水素分圧の1次関数であることは従来の2次関数という報告^{7,9)}と異なっている。本実験で従来の報告と異なる条件は水素流量が少ないこと、VI/IIが小さいこと、キャリア流速が遅いことなどが考えられる。上記成長条件からキャリア流量を1.5 slm に変えてキャリアガスの流速を速くした場合は成長速度は水素分圧に対して1次より大きい変化を示した。図8はこれらの結果を両対数グラフで表したものである。本グラフは、キャリア流量0.5 slm では成長速度は水素分圧の1次関数であるが、キャリア流量1.5 slm と流速を速くした場合は従来の報告と同じ水素分圧の2次関数であることを示している。

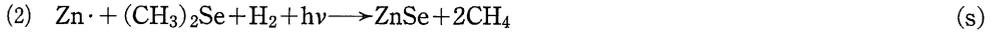
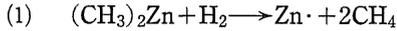
(5) 成長メカニズムの考察

上記の結果より光照射による成長では以下のような知見が得られた。

- ① DMZn の熱分解が必要
- ② DMZn の熱分解には H₂ が1分子必要
- ③ DMSe は基板への光照射により表面で分解
- ④ ZnSe の成長反応にはキャリア流速が遅い場合は H₂ が1分子必要で、速い場合には H₂ が2分子必要

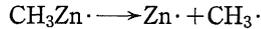
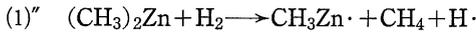
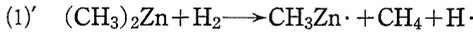
上記の知見から光照射の場合の反応としては DMZn が熱分解し、DMSe は基板表面で光照射の効果により分解するというモデルが考えられる。以下に考えられるモデルの反応式を示す。ここで、(s)は基板表面での反応を表している。ただし、原料ガスの分解により派生するラジカル同士の反応やラジカルと原料ガスの反応などの副次的反応は省略している。

モデル 1



ここで(1)の反応では、まず DMZn と水素から Zn 原子ラジカルとメタンが2分子生じる。次に(2), (2)'では結晶表面の Zn に DMSe が吸着し、光触媒効果により DMSe が分解して ZnSe が成長する。(2)はこの反応に水素が必要な場合で(2)'は水素が不要な場合である。しかし、このモデルではキャリアの流速の違いによる水素の効果が説明しにくい問題がある。

モデル 2



ここで(1)'の反応では、まず DMZn と水素分子からモノメチル亜鉛ラジカルとメタンが1分子及び水素原子ラジカルが生じ、続いてモノメチル亜鉛ラジカルと水素分子から Zn 原子ラジカルとメタン、水素原子ラジカルが生じる。(1)''ではモノメチル亜鉛ラジカルの分解に水素が必要ない場合である。(2)'では結晶表面の Zn に DMSe が吸着し、照射効果により DMSe が分解して ZnSe が成長する。ここでキャリア流速が速い場合にはモノメチル亜鉛ラジカルの分解には DMZn と同様に水素が必要であるが、キャリア流速が遅い場合にはモノメチル亜鉛ラジカルは DMZn に比べて分解しやすいために水素なしでも熱分解するというモデルが考えられる。

3.3 光触媒デバイスへの応用

上記の結果は、水素(窒素)、DMZn, DMSe だけという単純な系で、ZnSe 表面での正孔による光触媒効果が熱分解に匹敵する高効率で働いていることを示すものである。今後、p 型結晶や n 型結晶に対する光触媒の効率の違いを調べるなどすれば、光触媒効果に対する理解がより深まっていくであろう。TiO₂ や ZnO 等の光触媒は太陽エネルギーの変換に用いることができ、非常に安価な材料であるが、バンドギャップや酸化還元制御が十分行われていないために効率が悪く、太陽電池ほど注目されていない。II-VI 族化合物半導体は大気中でより安定な ZnO や Cd, Hg, Mg, S, Te 等を加えた混晶をつくることによりバンドギャップエネルギーを赤外線から紫外線に対応して変化させることが可能である。また、電子と正孔を積極的に分離する pn 接合やバンド構造の作製も容易なことから発光デバイスや受光デバイスの他にも光触媒効果を使った新しいデバイスへの応用が期待される。

4. ま と め

光励起 MOCVD による ZnSe 成長のメカニズムについて *in situ* 紫外光吸収スペクトル等を用いて調べ、以下の新しい知見から光照射による ZnSe の成長について新しい反応のモデルを提案した。

(1) DMZn の熱分解に律速されており、DMSe の分解は光照射の効果により基板表面で起こる

(2) ZnSe の成長反応にはキャリア流速が遅い場合は H₂ が 1 分子必要、速い場合には H₂ が 2 分子必要である。

(3) DMZn の熱分解に水素が 1 分子必要で、DMSe の熱分解には水素は関与しない

これらの知見は ZnSe の物性制御に有効であるばかりでなく、II-VI 族化合物半導体の光触媒としての可能性を示すものである。

参 考 文 献

- 1) N. Nkayama S. Itoh, H. Okuyama, M. Ozawa, T. Ohta, K. Nakano, M. Ikeda, A. Ishibashi and Y. Mori, *Electron Lett.* **29** (1993) 2194.
- 2) A. Kamata, H. Mitsuhashi and H. Fujita, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 3353.
- 3) Y. Fujita, T. Terada and T. Suzuki; *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) L1034.
- 4) Y. Fujita, T. Terada and S. Fujii; *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L473.
- 5) Y. Fujita, T. Terada and S. Fujii; *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L923.
- 6) Sg. Fujita, A. Tanabe, T. Sakamoto, M. Isemura and Sz. Fujita, *J Appl. Phys.* **26** (1987) L2000.
- 7) A. Yoshikawa, T. Okamoto, T. Fujimoto, K. Onoue, S. Yamaga and H. Kasai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L225.
- 8) Sg. Fujita, A. Tanabe, T. Sakamoto, M. Isemura and Sz. Fujita, *J. Crystal Growth* **93** (1988) 259.
- 9) Sz. Fujita, S. Maruo, H. Ishio, P. Murawala and Sg. Fujita, *J. Crystal Growth* **107** (1991) 644.
- 10) A. Yoshikawa and T. Okamoto, *J. Crystal Growth* **115** (1991) 274.
- 11) Sz. Fujita, S. Hirata and Sg. Fujita, *J. Crystal Growth* **115** (1991) 269.
- 12) Sz. Fujita and Sg. Fujita, *J. Crystal Growth* **117** (1992) 67.
- 13) A. Yoshikawa and T. Okamoto, *J. Crystal Growth* **117** (1992) 107.
- 14) 吉川明彦, 岡本 保, 日本学術振興会光電相互変換第125委員会135回研究会資料 (1990) p. 17.
- 15) S. J. C. Irvine and J. B. Mullin, *J. Crystal Growth* **79** (1986) 371.
- 16) J. I. Davies, M. J. Parrott and J. O. Williams, *J. Crystal Growth* **79** (1986) 363.
- 17) W. S. Kuhn, R. Helbing, B. Qu'Hen and O. Gorochov, *J. Crystal Growth* **146** (1995) 580.
- 18) Y. Fujita, S. Fujii and T. Iuchi; *J. Vac. Sci. Technol.* **A7** (1988) 276.
- 19) K. Honda and A. Fujishima, *Nature*, **238**, 37 (1972); *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44** (1971) 1148.