

静岡大学博士論文

**II-VI 族化合物半導体の
低温エピタキシャル成長に関する研究**

2000 年 1 月

大学院電子科学研究科
電子応用工学専攻

野田大二

概要

本論文は、リモートプラズマ励起有機金属化学気相堆積(RPE-MOCVD)法を用いた、II-VI 族化合物半導体の低温エピタキシャル成長、及びその評価に関する研究である。主として、放射線検出器用デバイスに必要な良質結晶の成長と不純物添加による伝導性の制御についての研究を行った。

ジエチル亜鉛(DEZn)とセレン化水素(H₂Se)の同時供給から、中性水素原子ラジカル(水素ラジカル)を介在させることにより、低圧・低温下で高品質の ZnSe 膜が得られた。不純物添加技術では、n-ブチルヨウ素(n-BuI)を用いたヨウ素ドーピングを試み、電子濃度 $8.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率 $7.3 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$ の低抵抗 n 型 ZnSe が得られ、高濃度のドーピングが出来た。H₂Se の代わりにジエチルテルル(DETe)を用いることで ZnTe の成長を行い、基板温度が 150 °C 以上でかつ水素ラジカルの介在下で GaAs 基板上にエピタキシャル成長した。また、窒素ラジカルドーピングにより、正孔濃度 $3.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率 $5.9 \times 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$ の低抵抗 p 型 ZnTe が得られた。

結晶格子整合系において、高エネルギー放射線検出用 p-i-n 接合デバイスを作製するために、三元混晶である CdZnTe 及び CdSeTe のエピタキシャル成長とドーピングに関する研究を試みた。導入する原料の流量制御によって、得られる混晶組成を自由に変化させることが出来、任意の組成で結晶成長が可能であった。CdZnTe は窒素ラジカルドーピングによる p 型化が可能であり、CdSeTe はヨウ素ドーピングによる n 型化が可能であった。窒素ラジカルドーピングの後熱処理を行うと、正孔濃度 $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率 $3.7 \times 10^{-2} \text{ } \Omega\text{cm}$ の低抵抗 p 型 CdZnTe が得られた。また、ヨウ素ドーピングの結果では、電子濃度 $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率 $3.7 \times 10^{-2} \text{ } \Omega\text{cm}$ の低抵抗 n 型 CdSeTe が得られた。

RPE-MOCVD 法は水素ラジカルにより有機金属原料の分解を促進し、低温において良質な結晶成長薄膜が得られ、p 型、n 型ドーピングともに可能とする方法である。これらは、最近注目を集めている CdZnTe 系の p-i-n 構造をもつ放射線検出デバイスを作製する技術として有用なものである。

ABSTRACT

This paper is on the low-temperature epitaxial growth and evaluation of II-VI compound semiconductors for radiation detector using remote plasma enhanced metal organic chemical vapor deposition (RPE-MOCVD) method. The crystal growth for the radiation detectors and impurity doping were mainly carried out.

ZnSe epitaxial growth was firstly investigated, that is specified as a MOCVD with the introduction of hydrogen atomic radical into reaction region with source materials. The low resistivity n-type ZnSe epitaxial layers were obtained using n-butyliodide (n-BuI) as a dopant source. Then, low resistivity and high carrier concentration of $7.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ and $8.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, respectively are attained. This doping value is higher than that of the previous report. Then, it has been found that epitaxial growth of ZnTe layers can only be observed when enough hydrogen radicals are introduced into reaction region. And these epitaxial growths were seen in the substrate temperature region above 150°C . The p-type ZnTe layers with the carrier concentration of $3.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ were obtained when a mixture gas of H_2 and N_2 , or NH_3 was introduced into plasma source.

In the crystal lattice-matching system, the epitaxial growth and doping technique of ternary alloys CdZnTe and CdSeTe crystal, were studied in order to produce p-i-n junction device for the radiation detector. CdZnTe is proposed for fabrication of high-energy radiation detector. When the group II ratio is changed, the Zn composition x in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ is controlled in the range 0-1, and when the group VI ratio is changed, the Se composition y in $\text{CdSe}_y\text{Te}_{1-y}$ was obtained in the all range 0 to 1. It was shown to make p-CdZnTe layers possible by nitrogen radical doping and also n-CdSeTe layers by iodine doping. For n-type CdSeTe, the high carrier concentration of $2.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ was obtained with the resistivity of $3.7 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$.

This RPE-MOCVD method has shown a good possibility for epitaxial growth and doping characteristics in the low substrate temperature by the hydrogen radicals. For these CdZnTe systems, the possibility of the doped epitaxial layer was very useful to fabricate the radiation detector with the p-i-n structure.

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 結晶成長技術	3
1.3 リモートプラズマ励起MOCVD法の背景	6
1.4 研究の概説, 目的	7
1.5 論文の構成	8
第2章 実験方法	10
2.1 リモートプラズマ励起MOCVD装置	10
2.2 実験方法	14
第3章 ZnSe エピタキシャル成長	16
3.1 気相反応過程の検討	16
3.2 基板による選択成長	20
3.2.1 GaAs 基板上の ZnSe エピタキシャル成長	21
3.2.2 Ge 基板上の ZnSe エピタキシャル成長	23
3.2.3 Si 基板上の ZnSe エピタキシャル成長	26
3.2.4 成長機構の検討	28
3.3 不純物添加	31
3.3.1 n-BuI によるドーピング	32
3.3.2 窒素ラジカルドーピング	38
3.4 まとめ	42
第4章 ZnTe エピタキシャル成長	43
4.1 背景	43
4.2 反応過程の検討	43
4.2.1 反応過程	44
4.2.2 膜質評価	49

4.3	不純物添加技術	51
4.3.1	窒素ラジカルドーピング	52
4.3.2	n-BuI によるドーピング	59
4.4	まとめ	61
第5章 CdZnTe および CdSeTe エピタキシャル成長		
5.1	背景	63
5.2	CdZnTe エピタキシャル成長	63
5.2.1	組成制御	64
5.2.2	窒素ラジカルドーピング	70
5.3	CdSeTe エピタキシャル成長	76
5.3.1	組成制御	77
5.3.2	n-BuI によるドーピング	80
5.4	まとめ	83
第6章 CdZnTe 放射線検出器用ダイオードの作製		
6.1	格子整合系ヘテロ接合	85
6.2	実験結果と検討	88
6.3	まとめ	93
第7章 結論		
		95
謝辞		
		98
参考文献		
		99
発表論文リスト		
		105

第 1 章 序論

1.1 研究の背景

現在の情報化社会の中，コンパクトディスク(compact disc, CD)やビデオディスク(video disc, VD)を始め，デジタルビデオディスク(digital video disc, DVD)の民生用から各種 OA 機器，光通信，光メモリの産業用まで数多くの分野で発光ダイオード(light emitting device, LED)や半導体レーザーが使われている．光ディスクでは，記録・再生が可能な容量が光源の波長の 2 乗に反比例するため，高密度化にはレーザー光の短波長化が必要となる．高密度光ディスク，高速レーザービームプリンタ(laser beam printer, LBP)，レーザー複写機など，次世代の光情報処理システムに向けて，短波長である青緑/青/紫外光領域での半導体レーザーの実用化が強く求められている．

ZnSe, ZnS に代表される II_b-VI_b 族化合物半導体は，すべて直接遷移型半導体のバンド構造をもち，そのバンドギャップは遠赤外から紫外までの幅広い光の波長領域をカバーする材料である．このことから，発光・受光などの光素子への応用に望ましい材料として古くから注目を集めてきた．半導体レーザー作製には pn 伝導性の制御が必要であり，ZnSe 系素子において自己補償効果¹⁾のために p 型 ZnSe が得られにくいという問題が 1980 年代当時の大きな課題であった．しかし，活性窒素原子(ラジカル)を用いた不純物添加技術²⁾が見いだされたことにより実用レベルの低抵抗 p 型 ZnSe が得られるようになった．これが大きなブレイクスルーとなり，ZnSe による発光素子作製に大きな活路を見出した．この技術に加えて，Haase らが活性層に ZnCdSe 歪単一量子井戸を用いることにより，1991 年に初めて低温(77 K)・パルス動作ながら波長 490 nm の青緑レーザー発振が実現した³⁾．これを受けてますます盛んに研究されるようになり，1993 年には，Nakayama らが ZnMgSSe をクラッド層に用いることを提案し，室温連続発振に成功した⁴⁾．その後も研究が盛んに進められ，ZnSe 系青色半導体レーザーにおいて，100 時間を越える室温連続発振も可能⁵⁾となり，現在は 500 時間を越えるレーザー発振が確認されているなど，めざましい進歩を遂げた⁶⁾．

そんな中，1991 年に日亜化学工業により III-V 族化合物半導体である GaN 系

高輝度青色 LED⁷⁾が開発されて以来、GaN の結晶成長技術が急速に進歩し、GaN 系のレーザーダイオード(laser diode, LD)^{8),9)}も実現した。この系での寿命が 1 万時間を越える LD¹⁰⁾も得られたことから、最近の青色領域の発光素子として GaN 系材料が注目されるようになった。さらに、これら III-V 族化合物半導体の新たな展開として、GaN 系化合物半導体はワイドバンドギャップ半導体であることから、高温動作可能な MESFET (metal semiconductor field effect transistor)¹¹⁾や高周波動作可能な HFET (heterostructure field effect transistor)¹²⁾などの電子デバイスにも応用されるようになってきている。しかし、これら GaN 系材料は、結晶成長温度が約 1000 °C 以上と高く、六方晶として成長しやすいことから、へき開による端面形成が困難であり、ドライエッチングによりレーザー光共振器を作製しなければならないこと、また、格子整合系の基板も存在せず、デバイス作成上の残された問題も抱えている。

II-VI 族化合物半導体は低温成長が可能であり、発光素子以外にもエキシトン効果を利用した低電力デバイスが期待できるなど、新しい材料系や構造の検討がなされている。最近、導電性 ZnSe 基板の蛍光現象を利用した白色発光ダイオードが得られたという報告¹³⁾があり、注目を集めるようになってきている。また、ZnSe においても受光素子として、pn 及び pin 構造を用いた光検出素子¹⁴⁾が作られるようになり、青-紫外域では Si 検出素子以上の高い外部量子効率のものが得られている。さらに、酸化物 II-VI 族化合物半導体である ZnO は、励起子の結合エネルギーが大きく、バンドギャップも 3.37 eV と紫外光領域であることから、紫外光レーザーの可能性を持っている。ZnO の良質なナノ結晶薄膜により、室温において低しきい値の励起子再結合によるレーザー発振^{15), 16)}が起こることもわかっている。ZnO に代表される酸化物系材料は光デバイス、ガスセンサ、強誘電体メモリー等の幅広い用途があり、多機能デバイス用材料として新たな展開を迎え盛んに研究がなされている。

一方で、ナローギャップである $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ はエネルギーバンドギャップが 1.6 eV から -0.3 eV (4.2 K) まで変化し、 $x=0.2$ である $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ は低温物体からの放射が最大で大気による吸収が最低となる波長 10.6 μm の赤外線検出に適しており、素子を極低温まで冷却せずに計測可能なことから、赤外領域の光素子¹⁷⁾として実用化されている。また、CdTe (CdZnTe, ZnTe の Te 系 II-VI 族化合物半導体) はエネルギーバンドギャップが約 1.5 eV から 2.3 eV と比較的高く、このため室温動作が可能であり、しかも、化合物としての質量数も大きいことから X 線、

γ 線の高エネルギー放射線の吸収係数も大きく、放射線検出器としての利用^{18), 19)}に適した材料である。しかし、これまで結晶成長が難しく、良質で大型のものが容易には得られなかった。最近、結晶成長技術の向上により大型結晶が作製され、更に半導体加工技術や結晶の微細加工技術の発達により信号処理の電子回路の小型化を実現し、放射線の線量計測、アレイセンサーによる X 線画像検出などへの応用が広がっている。現在、米国及び欧州において、CdZnTe 系放射線検出器は医学用、宇宙用として実用化のための研究が盛んであり、ますます注目を集めている。

1.2 結晶成長技術

本論文で取り扱う II-VI 族化合物半導体のエピタキシャル成長方法として、一般的に用いられる結晶成長法は以下の通りであり、その特徴を述べる。

・液相エピタキシャル(liquid phase epitaxy, LPE)法

半導体材料を蒸気圧の低い金属溶媒に高温で飽和状態まで溶解し、冷却することにより過飽和状態としたものを基板上に析出させる方法である。装置が簡単であり良質なエピタキシャル層が得られるので、化合物半導体の作製方法として広く用いられてきた。しかし、LPE 法は基板上に必要な固相にほぼ平衡する液相を接触させることによって結晶成長を行うため、液相組成は成長が進行するにつれて変化する。そのために、成長する混晶組成も変化する事となり、膜厚方向に均一な混晶組成を得ることは原理的に困難であり、組成制御に困難性をともなう。また、大面積でかつ均一な結晶成長も得るのが困難である。

・化学気相堆積(chemical vapor deposition, CVD)法、又は気相エピタキシー(vapor phase epitaxy, VPE)法

堆積しようとする材料をガス原料で供給し、基板表面上にて化学反応により薄膜を成長させる方法である。熱分解反応法、化学輸送反応法、還元反応法、酸化反応法などにわけられ、多くのプロセスが開発されていることから、大量生産に適した方法である。この方法は後述の分子線エピタキシー(molecular beam epitaxy, MBE)法とともに最近のエピタキシャル成長の主流となっているも

のであるが、MBE 法が超高真空中で行われるのに対し、CVD 法は主として水素気流中、又は希ガス気流中で反応性のガスを熱反応させるものである。従って、成長機構には化学反応プロセスが影響し、かなり複雑なものとなり、成長機構は充分解明されていない点も多い。CVD 法において、特に原料として有機金属を用いたものを有機金属化学気相堆積(metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)法といい、最近低温での半導体結晶成長に多く使われるようになってきている。

CVD 法において原料の分解を熱以外のもの刺激して分解を助ける方法も考えられており、光で原料分子を励起するものを光 CVD 法といい、プラズマのラジカルで励起分解を助けるものをプラズマ CVD 法という。例えば、原料ガスを希釈ガスとともに放電させて分解・反応させるプラズマ CVD 法は、プラズマ中の高エネルギー種により原料が分解または活性化され、反応温度の低温化が可能となる。しかしこれらの反応は、プラズマ生成と薄膜成長部分が同一空間にあるため、イオン、電子、励起種などの表面反応が相互に関連し、成長薄膜への損傷が問題となる。このことから、薄膜成長部から離れたところで原料以外の水素等のキャリアーガスを励起し、その励起種を反応部まで輸送することにより基板上に成長させる、リモートプラズマ CVD 法も考えられている。本論文では、このリモートプラズマ CVD 法を基本的に使用した結晶成長を行うこととしている。

・有機金属化学気相堆積(MOCVD)法

CVD 法において、原料に有機金属を用いた方法である。有機金属原料の多くは常温で液体であり、キャリアーガスをバブリングすることにより、その有機材料で飽和したキャリアーガスを原料として反応部へ導入する。使用される有機金属は常温付近で安定であり適当な蒸気圧をもつものが使用されるため、HCl などのハロゲン化合物が関係しないので基板や装置への気相エッチングが起こるような成分をもたない。そのため、成長しようとする層とは異なる異種基板上への成長が容易であると同時に急峻な界面を作成できる。さらに、原料の供給量の制御はマスフローコントローラー(mass flow controller, MFC)によって容易に制御が可能であり、きわめて薄い結晶成長や多元混晶の組成制御、大面積基板での量産が可能である方法である。しかし、反応プロセスは複雑で、充分解明されているとはいえないので、成長条件等経験的なパラメーター制御にた

よる部分が多い。また有機物の炭化水素が混入する場合があること、原料の純度の高いものを作製することも困難な部分があり、原料の開発等も伴った研究が必要となる。

・分子線エピタキシー(MBE)法

真空蒸着法の一形態である方法であり、超高真空中($\sim 10^{-8}$ Pa)で加熱させた基板上に Al, Ga, As などの分子線または原子線を制御よく蒸発させ、基板上にエピタキシャル成長させる方法である。この方法では材料分子線の切り替えをシャッターにより行うため、ヘテロ界面の急峻性や平坦性に優れていることが特徴であり、低電流化、高出力化や短波長化への応用が期待できる量子井戸や超格子構造の作成に対して極めて有利な手段である。MBE 法において原料に有機金属やガスを用いた有機金属分子線エピタキシャル成長(metal organic MBE, MOMBE)法²⁰⁾やガスソース MBE (gas source MBE, GSMBE)法²¹⁾、CBE (chemical beam epitaxy)法などとも呼ばれているものが考案されるようになった。この方法の特質は、従来の MBE 法の欠点を補うために分子線の代わりにガスとして導入しようとするものであり、ガスを材料に用いることにより全く新しい効果を期待しようとするものである。また、原料をプラズマや紫外線で励起して供給するというも行われている。MBE 法では結晶構成要素の原料が超高真空中を飛行し、結晶表面に付着し、結晶成長するというプロセスを取る。従って、超高真空という環境がない限り不可能であるし、高温状態での成長は残留ガスに対して超高真空保持が特に困難を伴う。一方で、超高真空であるために電子ビームによる成長メカニズムの解析も容易であり、成長過程も明らかになっているものも多い。

以上大きく 4 つの方法を取り上げたが、これ以外にも励起過程の付加や原料の供給方法などの工夫により、様々な形で結晶成長方法が展開されている。例えば、原子層エピタキシー(atomic layer epitaxy, ALE)法は、原料ガスを交互に供給して、原子一層あるいは分子一層ずつ成長させる方法である。これは、原料や構成元素の付着係数の表面への依存性を利用したもので、成長機構そのものに成膜の自己停止機能があることを利用している。このため、最初の表面が平坦であれば原理的にその平坦性を永遠に持続することができるものである。

このように、多くの結晶成長法が開発され、ますますの結晶成長技術の進歩

が様々な材料の新展開を生み出しているが、それぞれに一長一短がある。それらを充分吟味して結晶成長法を採用する必要がある。

1.3 リモートプラズマ励起 MOCVD 法の背景

前節において主な結晶成長法について述べたが、デバイスに対する一層の高性能化の要求と、より微細構造が必要なデバイスの出現により、現在のデバイス作製技術は MBE 法、MOCVD 法の 2 つが主流となっていることは前記の通りである。

MBE 法の特徴は、膜厚の制御性が高く、成長開始が瞬時に行えることから急峻な組成や不純物濃度分布が形成可能である。また高真空中で成長を行うために、同じ成長チャンバー内に反射型高速電子線回折(reflection high energy electron diffraction, RHEED)装置やオージェ電子分光分析(auger electron spectroscopy, AES)装置などを用いて成長途中の表面状態をモニターすることが可能であり、その結果を瞬時にフィードバックすることができる。しかし、超高真空を維持していくために装置が大型になること、原料の供給量の制御が難しいために、組成の制御が困難であるという欠点も上げられる。この点を補うために、有機金属化合物を原料に用いた MOMBE 法が開発されている。

一方 MOCVD 法の特徴は、成長速度、形成される薄膜の組成や特性の精密な制御がガス流量の制御のみによって容易に実現できることである。また、界面の急峻性に優れたヘテロ構造が作製可能であり、低温成長が行える。しかし、成長過程に化学反応をともなうため、その反応過程は複雑であり、解明することは容易ではない。また、通常 MOCVD 法は MBE 法に比べて高い圧力領域で成長が行われているため、RHEED をはじめとする観測系によるその場観察が困難であること、気相中や反応容器壁面等の基板表面以外での反応が生じ、反応物の混入により結晶品質の低下が生じるという問題点も挙げられる。しかし、原料の純度向上や反応装置の改善によりデバイス品質を十分に満足し、高均一性・大面積・多数枚の成長が可能である量産性と相まって工業的に重要な方法の一つとして認識されている。

MOCVD 法では熱で原料を分解する必要があるために、原料により基板温度が決められるが、特に低温での結晶成長をするために、従来ある MOCVD 装置

にプラズマ生成部と輸送部を加えて、反応過程にラジカルを導入し有機金属の分解を促進するというところを行った。そこで本論文では、原料分子とは別の水素等をプラズマ化し、そのうち必要な励起種、例えば中性原子ラジカルのみを取り出して薄膜成長反応に用いるリモートプラズマ CVD 法を従来の MOCVD 法に組み合わせた「リモートプラズマ励起 MOCVD (remote plasma enhanced MOCVD, RPE-MOCVD)法」を取り扱う²²⁾。本実験では、反応容器とは別の場所で水素をプラズマ化し、発生するイオン、電子、ラジカル、光のうち、比較的寿命が長い中性水素原子ラジカル(今後単に水素ラジカルと呼ぶ)を成長室へ輸送し、原料の分解反応に使用した。この装置の特徴的なことは、一般に行われている MOCVD 法では成長圧力は常圧から減圧(数 Torr)であるのに対し、本方法ではこれよりも一桁以上小さい 0.1~0.01 Torr の圧力領域に保つことで気相中での反応を抑制することができることである。この圧力領域では反応速度の低下が懸念されるが、反応過程に水素ラジカルを導入することにより、その活性エネルギーを用いて反応を促進するようにしている。また MOCVD 法では、伝導性の制御、とりわけ p 型伝導性制御が困難であったが、ラジカルを導入する特徴を生かし低い基板温度で結晶成長を可能とし、プラズマにより励起した中性窒素原子ラジカルのドーピングも可能とすることも意図された MOCVD 装置でもある。

1.4 研究の概説, 目的

本論文では、これまでの MOCVD 法にリモートプラズマ CVD 法を適用した新しい方法として、リモートプラズマ励起 MOCVD 法を取り扱い、高品質の ZnSe 膜の成長を試みてきた研究²²⁾⁻²⁴⁾について、最初に述べる。この方法は、通常 MOCVD 法よりはるかに低い基板温度で且つ低い圧力領域である 0.1~0.01 Torr の真空中で成長を行うことにより、気相中での反応を抑制し基板表面反応を促進させる MOCVD 法であり、GSMBE 法に近い成長を期待するものである。低圧下での成長はガスの切り替えが高速にできることから、急峻な接合構成が可能となることが見込まれている。また、プラズマを利用した成長方法であるため、有機金属基の分解反応の促進が期待でき、低温下での結晶成長が期待できるということもあげられる。

本研究では、これまでに得られた ZnSe の作製による気相成長過程を踏まえて、新たに Ge 基板上への ZnSe の成長を試み、成長させる基板の違いによる成長メカニズムを考察した。また、不純物添加技術では、p 型化のためにプラズマラジカル源に窒素を含むガスを用いる窒素ラジカルドーピングと、n 型化のために有機金属原料である n-ブチルヨウ素(n-butyliodide, n-BuI)を用いたヨウ素ドーピングを試みた。

更に ZnTe の結晶成長を行うことで、反応性の高いセレン化水素(selenium hydride, H₂Se)から有機金属原料へ変化させた時の成長メカニズムの違いを考察し、成長過程における水素ラジカルの重要性も考える。そしてこの ZnSe, ZnTe の成長を踏まえて、次の三元混晶薄膜作製へのステップとする。

これらの II-VI 族化合物半導体のドーピングによる伝導性制御技術は、三元混晶の CdZnTe 基板上に p 型 CdZnTe と n 型 CdSeTe を成長させ、p-i-n 構造の放射線検出器を作製することを可能とする。放射線検出器を p-i-n 構造にすると、単結晶で用いるよりも i 領域の接合容量を減少させ、かつ、暗電流が小さく、耐圧も高くなる利点がある。そのために三元混晶である CdZnTe 及び CdSeTe の組成制御、及びそのドーピングの伝導性制御を試みた。これより、p-CdZnTe と n-CdSeTe によるヘテロ pn 接合、半絶縁性の CdTe 基板を用いた p-i-n 構造ダイオードを作製し、その特性を考察することで、CdZnTe 系の p-i-n 構造を持つ放射線検出用デバイスを作製するための道筋を作った。

1.5 論文の構成

本論文では、前記のように位置づけされた本研究の実験方法、及びその結果と考察を述べる。本論文の構成については以下に示す通りである。

第 1 章は序論であり、本研究の背景、結晶成長技術全般の背景から、本実験に使用したリモートプラズマ励起 MOCVD 法の特徴について言及し、本研究の概説、目的を述べた。

第 2 章は、本リモートプラズマ励起 MOCVD 装置を用いた薄膜成長方法について述べる。また、成長した薄膜の評価方法についても触れる。

リモートプラズマ励起 MOCVD 法を使用した基本的特性を調べるために、まず ZnSe についてのエピタキシャル成長についての研究を行った。そこで、第 3

章では、ZnSe 膜のエピタキシャル成長について述べる。ZnSe のエピタキシャル成長はこれまでも行ってきたが、基板と成長層の関係を把握するために、本研究において GaAs よりも更に格子不整合の小さい Ge 基板にも成長を行い、Si 基板を含めた 3 種類の基板上に ZnSe を成長させることで、その格子定数の違いと極性の有無についての考察を加える。また、ヨウ素をドーパントとした n 型 ZnSe の作製では高濃度ドーピングが可能であることを示し、窒素ラジカルドーピングによる p 型化についても検討する。

第 4 章は、ZnTe のエピタキシャル成長について述べる。ZnTe の成長に際しては、ZnSe の場合とは違い、VI 族原料にも有機金属原料を使用したことから、反応性の高い H₂Se ガスを用いた ZnSe の反応過程との違いを比較検討する。また、ZnTe は p 型になり易く、高濃度窒素ラジカルドーピングの可能性を試み、その結果を検討する。

第 5 章では、CdTe 系の三元混晶である CdZnTe を取り上げ、その組成制御を行うと共に、窒素ラジカルドーピングについて言及する。また、Zn の代わりに Se を加えた混晶系である CdSeTe を用いた背景に触れ、まずその組成制御を行い、ヨウ素によるドナードーピングの結果について述べる。そして第 6 章にて、実際に CdZnTe 系の放射線検出器の作製に向けた取り組みについて述べる。

最後の第 7 章では、本研究の結論を述べ、上記で示した研究において得られた知見をまとめた。

第 2 章 実験方法

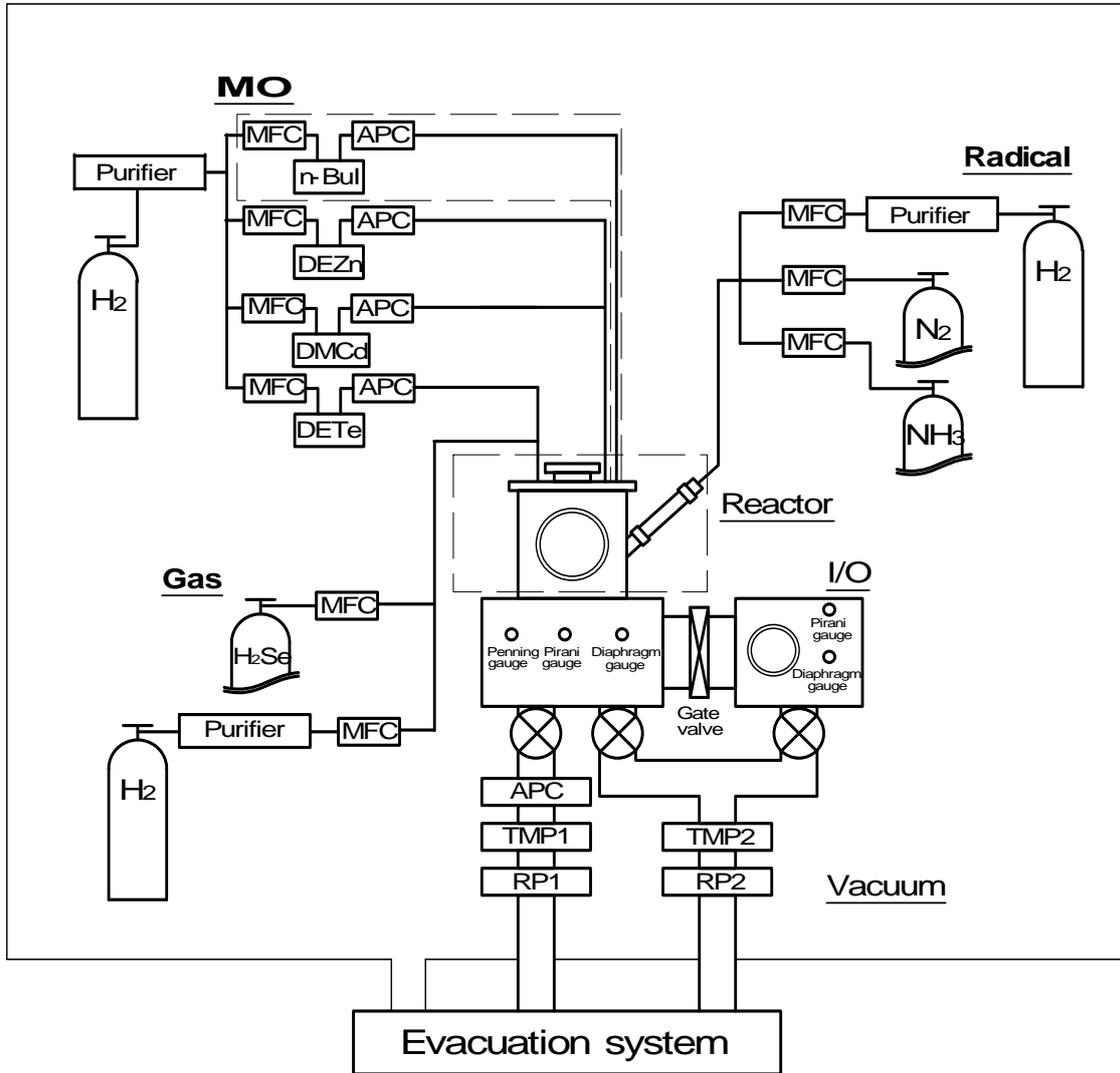
本実験に用いた装置は、高周波励起により水素をプラズマ化し、そのうちの中性水素原子ラジカル(水素ラジカル)を成長容器内に輸送し原料の分解を促進する MOCVD 法であり、その成長圧力領域から通常の MOCVD 法と MBE 法との中間領域を狙ったものと考えている。しかしこの方法は、あくまで原料の分解は水素ラジカルにより気相中もしくは基板表面で生じてエピタキシャル成長が進行していることから、明らかに MOMBE 法とは異なる成長方法であると考えられる。

2.1 リモートプラズマ励起 MOCVD 装置

本研究に使用したリモートプラズマ励起 MOCVD 装置のガス系統図を Fig.2-1 に示す。本装置はロードロック機構を備えており、反応容器は常に外気と遮断されている。排気系は成長時排気と成長前予備排気がおこなえる 2 台のターボ分子ポンプ(turbo molecule pump, TMP)を備えており、成長室及び基板搬送の系までオイルフリーとなっている。成長前の予備排気時には 10^{-9} Torr まで到達可能である。なお成長動作時の圧力は、フィードバック式の自動圧力調整器(auto pressure controller, APC)により一定に保たれている。

次に反応容器部分の模式図を Fig.2-2 に示す。図に示されるように縦型のステンレスチャンバーであり、内側に石英ガラス製のガス流案内管が取り付けられている。基板は原料気体の導入口より下方約 10 cm の位置に水平に置かれている。基板ホルダーには SiC コートのカーボン抵抗加熱のヒーターが内蔵されており、基板に対し反対側に設けられた熱電対により温度制御を行っている。この基板ホルダーには回転機構が備えられており、通常の実験では基板を約 25 rpm で回転させながら成長を行っている。

本装置の特徴であるプラズマ生成部はΦ 25 mm の石英ガラス管でできており、基板からおよそ 30 cm のところにプラズマ発生部を配置している。ここに 13.56 MHz のラジオ波(radio frequency, rf)を印加してプラズマを発生させて、輸送管を



APC : 自動圧力コントローラー
MFC : マスフローコントローラー
TMP : ターボ分子ポンプ
RP : ロータリーポンプ

Fig.2-1 A schematic diagram of the gas flow line of RPE-MOCVD apparatus.

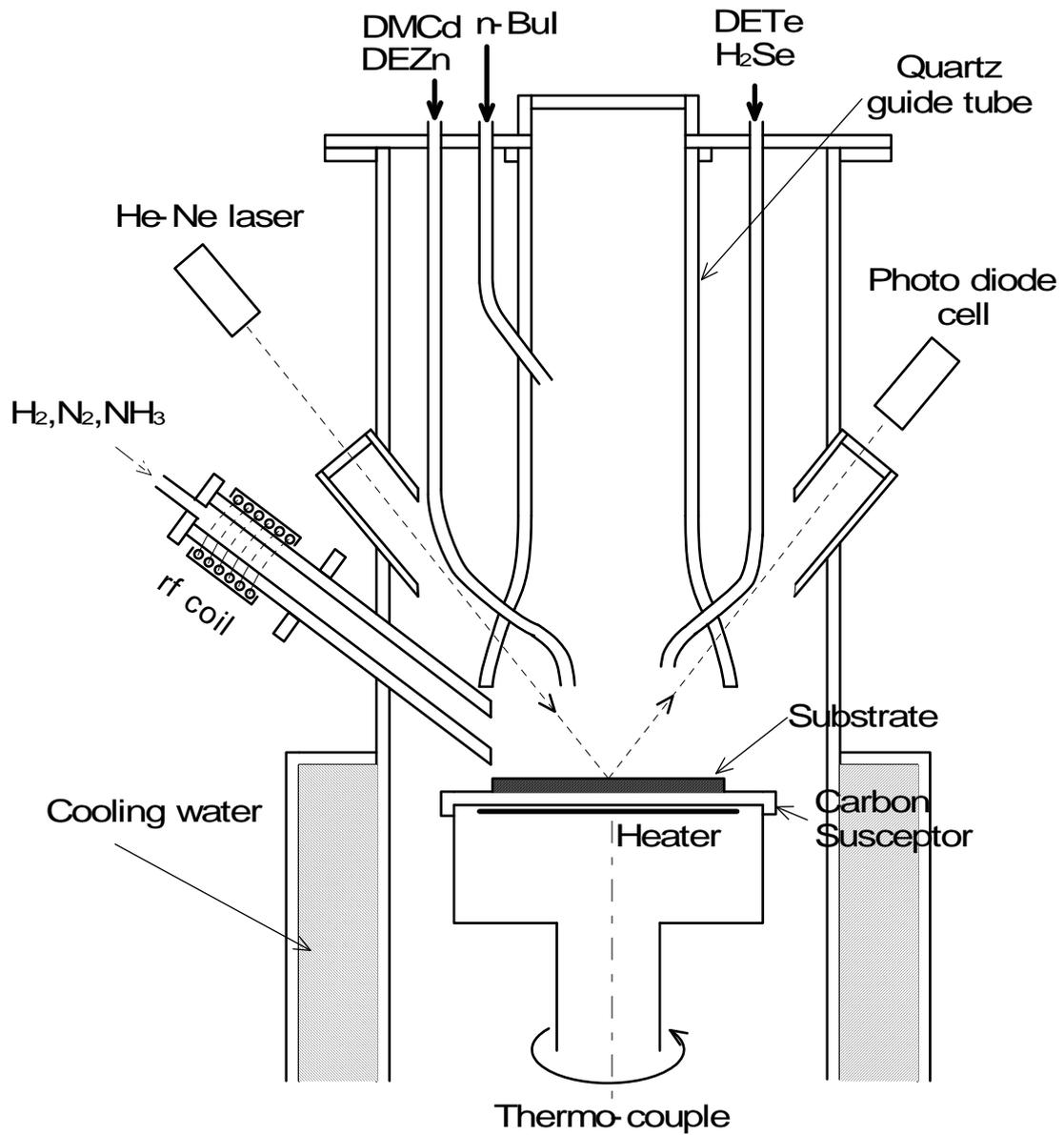


Fig.2-2 A schematic diagram of the reaction chamber of RPE-MOCVD apparatus.

通して基板上にラジカルが導入される。反応容器とラジカル輸送管はメタルフランジで接続されているが、ラジカルが再結合して消滅するのを防ぐためにフランジ内に石英ガラスの内管を設けて、輸送中のラジカルが直接金属表面に触れることのないように設計されている²²⁾。

原料として、II 族原料にはジエチル亜鉛(diethylzinc, DEZn)とジメチルカドニウム(dimethylcadmium, DMCd)を、VI 族原料にはセレン化水素(H_2Se)とジエチルテルル(diethyltellurium, DETe)を使用した。有機金属は常温近傍で液体であるため、水素をキャリアーガスとして用い、各々の有機原料は温度・圧力が専用のコントローラーにより制御された蒸発容器を通して、水素との混合ガスとして反応容器内に供給している。セレン化水素は水素で 20 %に希釈されたものを使用し、水素との混合ガスとして供給している。プラズマラジカル源ガスは通常キャリアーガスと同じ水素を使用しているが、p 型ドーピングを行う際には、窒素またはアンモニアをプラズマラジカル源ガスとして導入し、中性窒素原子ラジカル(今後単に窒素ラジカルと呼ぶ)を用いた窒素ラジカルドーピングを行っている。また、n 型ドーピングの際は、有機金属である n-BuI を使用したヨウ素ドーピングを行い、II 族、VI 族原料の導入系とは別に専用の配管を通して反応容器内に導入できるようになっている。導入位置は II 族、VI 族原料の導入位置に比べ上方に位置しており、反応容器上部より基板方向へ向けて水素フローラインが設けてある。

原料の供給量は、すべてマスフローコントローラー(MFC)を用いて正確に流量の制御を行っている。反応容器内への原料ガス供給の ON, OFF による圧力の変動を押さえるために、キャリアーガスである水素のダミーラインが設けてあり、常に反応容器内の圧力を一定に保てるように工夫されている。さらに原料供給は同時供給だけでなく、コンピューター制御により任意の原料ガスのみの選択供給も可能である。輸送管にはステンレス管を用いており、本実験に用いている水素はすべてパラジウム透過膜式水素精製器を通して純化されたものを使用している。

この MOCVD 装置はセレン化水素など特殊ガスを使用しているため、装置全体が一つの容器箱に収納されており、箱内を減圧に保つことで万一の場合にも装置外にガスの流出を防ぐ構造となっている。さらに安全を期して実験室内も減圧を維持している。

2.2 実験方法

本研究では、II 族原料に DEZn と DMCd, VI 族原料に H₂Se および DETe を用いて ZnSe, ZnTe の結晶成長から三元である CdZnTe, CdSeTe に至る混晶の成長および不純物添加を行った。

有機原料である DEZn, DMCd, DETe は常温で液体であり, 純化した水素でバブリングを行うことにより, 水素との混合気体として反応容器内に導入している。一方ガスである H₂Se は, 水素によって希釈されたガスとして導入している。この H₂Se は非常に毒性が強い原料であるため, 最近では II 族原料と同様に VI 族原料にも反応性の低い有機セレンを使用し, ジメチルセレン(dimethylselenide, DMSe)などを用いる例が増えている^{25), 26)}。しかし, VI 族有機材料は一般に熱分解温度が高く成長温度の下限が制限されることから, 硫黄の原料として水素化物と有機原料との中間である, メチルメルカプタン, CH₃SH (MSH)を用いる例もある²⁷⁾。

基板は主として GaAs(100)を用いたが, その用途に応じて Si, Ge および石英ガラスを使用した。またデバイス作製時には, CdTe 基板も用いた。これら基板の洗浄は, アセトン, メタノールの有機洗浄の後, 硫酸, 過酸化水素水および水の混合洗浄液(GaAs の場合)による化学洗浄²⁸⁾を行い, さらにチャンバー内に基板をセットしたのち加熱して, 水素ラジカルを照射しながら 10 分間の表面クリーニングを施した後, 所定の成長条件にあわせて各々の結晶成長を開始している。

成長中の成長速度は, 反応容器の取り付けられた石英窓より He-Ne レーザーを照射して, 基板表面と膜表面で反射した光をフォトダイオードセルで受光し, その干渉を用いて *in-situ* で測定を行っている。干渉波形の校正として, 成長後エリプソメトリ(ellipsometry)で膜厚を測定して補正を行った。

成長後の薄膜評価としては, 結晶性評価として X 線回折(X-ray diffraction, XRD), 反射型高速電子線回折, 組成評価としてオージェ電子分光分析の測定を行っている。電極としてはアルミニウムおよび金を蒸着して使用し, 電気的特性の評価を行った。なお抵抗率の低いものについては, Van der Pauw 法により抵抗率, ホール効果の測定もあわせて行った。

ここで, プラズマラジカルを用いることによる MOCVD 法の反応を検討する場合, ラジカル量の定量が不可欠になる。電荷を持つイオンや電子に比べると

中性原子ラジカルは測定が困難で不明な部分も多い。そこで本研究では、NO、NO₂ ガスを用いて化学発光・消光を利用するガス滴定法²⁹⁾を用いてラジカル量の定量をおこなった。この方法は、プラズマ発生部より発生した原子状ラジカルをある程度の距離だけ輸送した場所で、滴定ガスに添加することで化学発光を計測し定量する方法であり、本研究に用いたシステムにおけるラジカル量定量には有効な方法である。本実験で用いた条件でのラジカル測定において、圧力 0.01 Torr, ガス流量 10 sccm, プラズマ発生部と基板との距離 30 cm, 高周波電力 50 W の条件下での滴定結果は、水素ラジカルの導入量は約 165 μmol/min, 窒素ラジカルの場合では約 40 μmol/min であった²²⁾。これらラジカルの量は、導入する有機原料に比べて多く、十分な中性原子ラジカルが基板の上に到達していると考えることが出来る。その他、原料の導入量等の成長条件は、薄膜作製時の目的に応じて変化するため、その都度記述する。

第3章 ZnSe エピタキシャル成長

前章で述べた RPE-MOCVD 法は、反応容器と離れた位置にあるプラズマラジカル源により比較的寿命の長い水素ラジカルを輸送し反応容器に導入する方法であり、従来の熱 MOCVD 法とは異なる反応過程をとるものである。このため、この装置を用いた場合の有機金属の分解、及び基板上へのエピタキシャル成長過程を調べることにより、高品質の薄膜成長を可能とする検討を行った。また、デバイス作製には欠かせない技術として、不純物添加による p 型、n 型の伝導性の制御に関しても研究を行った。

3.1 気相反応過程の検討

RPE-MOCVD 法を用いて、II 族原料に DEZn を、VI 族原料に H₂Se を使用して ZnSe の成長を行った。はじめに、このシステムにおける反応過程の検討と ZnSe の成長条件を判断するための基礎実験²²⁾について述べる。本実験には、無極性結晶の Si(100)及び無極性で非晶質の石英ガラスを成長用基板に用いることにした。そして、基板からの熱による反応を抑えるために、成長温度は 50 °C とした。代表的な実験条件を Table 3-1 に示す。

Table 3-1 Typical growth conditions of ZnSe film.

DEZn flow rate	80 $\mu\text{mol}/\text{min}$
H ₂ Se flow rate	160 $\mu\text{mol}/\text{min}$
H ₂ flow rate (for radical)	10 sccm
Rf conditions	0-50 W, 13.56 MHz
Substrate temperature	50 °C
Growth pressure	0.2 Torr
Substrate	Si(100) or Quartz glass

まず、最も重要な要素である水素ラジカルの導入量を変化させたときの成長速度の変化を Fig.3-1 に示す。この図ではプラズマラジカル源の高周波出力によ

る変化として示してあるが、水素ラジカルはこの高周波出力によって励起された水素がプラズマ化され、比較的寿命の長い中性水素原子ラジカルのみがラジカルとして反応容器内に供給されている。これより、この高周波出力の変化を水素ラジカルの供給量変化に読みかえて考えることができる。今後も水素ラジカルの導入量変化は、プラズマラジカル源の高周波出力の変化として示すことにする。図に示される通り、水素ラジカルが導入されていないときにも成長が確認されているが、これは VI 族原料に用いた H_2Se の反応性が強いため、低温でも若干の反応が起きたためであると考えられる。水素ラジカルを導入すると成長速度は増加し、導入しない場合に比べて 10 倍以上になった。また 40 W 付近から成長速度が飽和していることから、低出力領域では水素ラジカルの導入量が成長速度を支配しているのに対し、高出力になると水素ラジカルは十分に存在し原料供給律速になったものと考えられる。更に水素ラジカル過剰な状態では、水素ラジカルエッチングによる成長速度の減少も見られる。これより、今後の実験では高周波出力を 30 W にする。

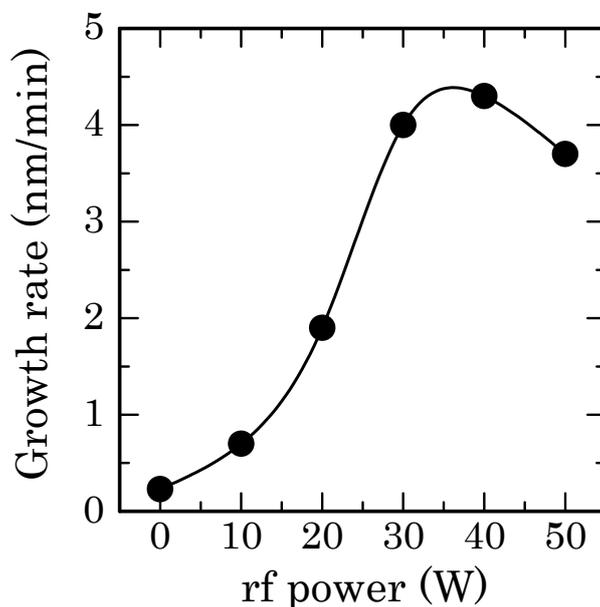


Fig.3-1 Growth rate of ZnSe films as a function of rf power for hydrogen radical.

次に基板温度を変化させた場合の成長速度の変化を Fig.3-2 に示す。この時、

成長速度は対数に基板温度は絶対温度の逆数で表すことにより、そこに示される傾きから反応における見かけ上の活性化エネルギーを算出することが出来る。これは化学反応の速度定数の温度変化についてのアレニウス(arrhenius)の式、

$$R=A\exp(-E_a/kT)$$

R: 速度定数, A: 頻度因子, T: 絶対温度,

E_a: 見かけ上の活性化エネルギー, k: 気体定数.

から得られる方法であり、見かけ上の活性化エネルギーを算出するのによく用いられるものである。通常の熱 CVD 法の成長過程には、基板温度によって以下のような領域に大別されている。

- ・ 基板温度が低温の領域

基板温度依存性が大きく、温度の上昇に伴い反応が促進され成長速度が大きくなり、基板での表面反応が律速段階となる反応律速領域。つまり、活性化エネルギーが表面反応のエネルギーを表し、正となる。

- ・ 基板温度が中温の領域

基板温度による熱エネルギーが(原料の反応に必要なだけ)十分に供給されており、成長速度は基板温度にあまり敏感ではなくなる。つまり原料の供給量に依存する供給律速領域となる。この場合、成長速度が基板温度に依存しないため、活性化エネルギーはほぼ零になる。

- ・ 基板温度が高温の領域

更に基板からの熱エネルギーが大きくなり、薄膜成長にかかる前駆体の基板上での吸脱着のバランスで決まることとなり、成長速度は基板上での吸脱着によって支配される吸着律速領域となる。ここでは、活性化エネルギーが負になる。

本研究に用いた RPE-MOCVD 法では、Fig.3-2 に示されるように広い温度範囲において負の活性化エネルギーのみを示した。これは、反応過程に導入した水素ラジカルがいかなる基板温度領域でも十分に供給した原料ガスを分解し成長が生じているために、実効的に熱エネルギーが大きな状態となり、基板温度が

低い時でも低温領域の振舞いが見られず、全温度領域にわたって基板表面での吸脱着が支配的である領域のみが現れたものと考えられる。また、基板温度が 400 °C 以上の領域では、明確な負の活性化エネルギーを示し、これは、別の研究²²⁾において表面に水素ラジカルが刺激することによりエッチングが生じており、そのバランスとして成長速度が決められる。従って、400 °C 以上の温度領域では、表面に付着した弱い結合は取り除かれ強い結合が残ることから、良好なエピタキシャル成長の見られる領域と一致することとなる。

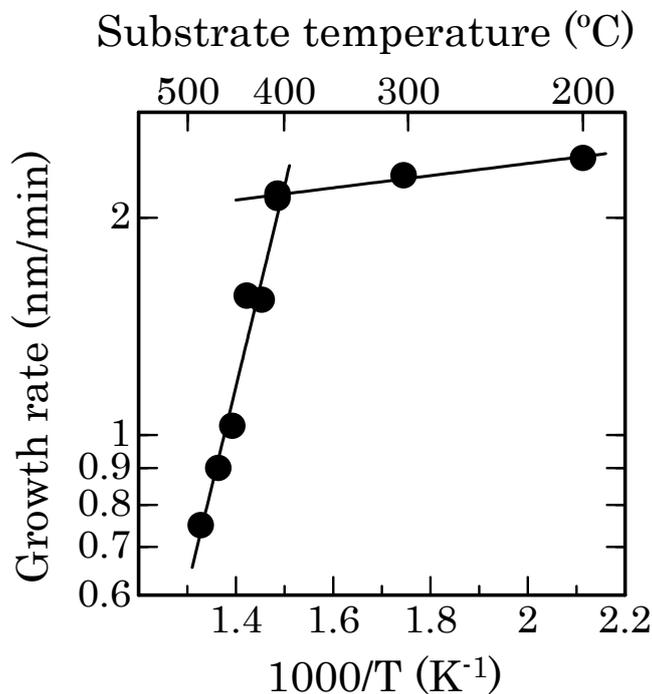


Fig.3-2 Growth rate of ZnSe films as a function of substrate temperature.

以上のことから、本研究に使用した RPE-MOCVD 法は明らかに一般的な熱 MOCVD 法とは違った反応機構をもつ成長法であり、水素ラジカルによって原料ガスの分解を促進し、低温においても ZnSe の成長が行えることがわかった。

ここで、得られた ZnSe の結晶性の評価を行った。基板温度が 50 °C の時の Si(100)基板上に成長した ZnSe 膜の X 線回折パターンを Fig.3-3 に示す。図に示されるように ZnSe(111)のピークのみが観察された。同じ ZnSe 膜を RHEED 観察したところ、膜は[111]配向した多結晶膜であることが確認できた。これは Si 基

板が無極性であるため、成長初期段階において選択的な吸着が起こらず、また、基板温度が 50 °C と低いために、基板表面での前駆体のマイグレーションエネルギーも小さいことが考えられる。成長圧力は 0.2 Torr であり、この圧力領域では気相中での反応が生じるために、表面での選択的な原子配列が進まず多結晶化したものと考えられる。気相中の反応を抑えて基板表面反応を促進するには、圧力を下げることと基板温度を表面反応が支配的となる程度まで上げることが考えられる。以上のことを踏まえて、成長圧力と基板温度の設定を考えて実験を行った。

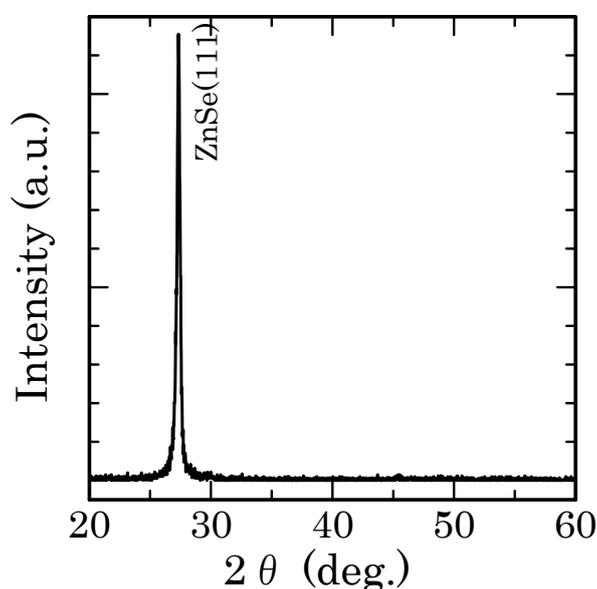


Fig.3-3 XRD pattern of ZnSe film grown on Si(100) substrate.

3.2 基板による選択成長

MBE 法や MOCVD 法において ZnSe をエピタキシャル成長させるのに使われる基板としては、一般的に GaAs³⁰⁾⁻³³⁾ が用いられる。その理由は、ZnSe と GaAs との格子不整合が約 0.27 % と小さく、有極性である GaAs は基板表面に露出した原子(Ga or As)によって成長開始時に選択的に Zn もしくは Se の吸着が起こるためである。しかし、Si は ZnSe との格子不整合が約 4 % 存在し無極性基板であるために、ZnSe は多結晶として成長しやすくエピタキシャル成長は困難であると

されてきた。MBE 法では Si 基板上にもエピタキシャル成長^{34), 35)}が観察されており, Si と ZnSe との結晶の整合性³⁶⁾なども調べられている。本研究では, これまでにエピタキシャル成長が得られた GaAs, Si 基板に加えて²²⁾, ZnSe との格子不整合はわずか 0.2 %と小さいが無極性基板である Ge 基板も使用し, 格子の不整合率と基板の極性によって ZnSe の成長過程に及ぼす影響を考察した³⁷⁾。

3.2.1 GaAs 基板上的 ZnSe エピタキシャル成長

初めに, ZnSe と同じく有極性であり格子不整合差(0.27 %)が小さい GaAs(100) 基板を使用して ZnSe(100)/GaAs(100)ヘテロエピタキシャル成長を行った。代表的な成長条件を Table 3-2 に示す。

Table 3-2 Typical growth conditions of ZnSe film.

DEZn flow rate	6 $\mu\text{mol}/\text{min}$
H ₂ Se flow rate	66 $\mu\text{mol}/\text{min}$
H ₂ flow rate (for radical)	10 sccm
rf conditions	30 W, 13.56 MHz
Substrate temperature	350 °C
Growth pressure	0.01 Torr
Substrate	GaAs(100)

この条件下において, 基板温度を変化させたときの成長速度の変化を Fig.3-4 に示す。この場合も全温度領域にわたって, 負の活性化エネルギーを持ち, 基板温度が 280 °Cを境に活性化エネルギーが変化していることがわかる。高温領域における活性化エネルギーは-0.32 eV であり, 低温領域は-0.07 eV である。これより高温領域では基板温度による前駆体のマイグレーションエネルギーの増加と水素ラジカルによる弱い結合の脱離, 即ちエッチングが生じているものと考えられる。

基板温度 350 °Cで作製した ZnSe の X 線回折パターンを Fig.3-5 に示す。基板の GaAs と ZnSe との格子定数が近いこと ZnSe の Cu_{k α 2} のピークと GaAs の Cu_{k α 1} のピークとが重なっているが, ZnSe は GaAs 基板上にエピタキシャル成長していることがわかる。またロッキングカーブの測定結果より半値幅を計算してみ

ると約170秒であり,良好なエピタキシャル膜が得られていることがわかった.

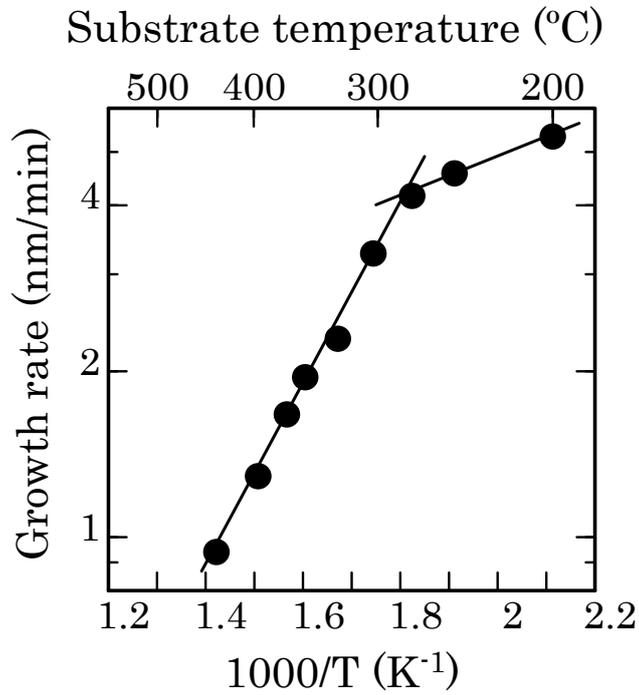


Fig.3-4 Growth rate of ZnSe films on GaAs as a function of substrate temperature.

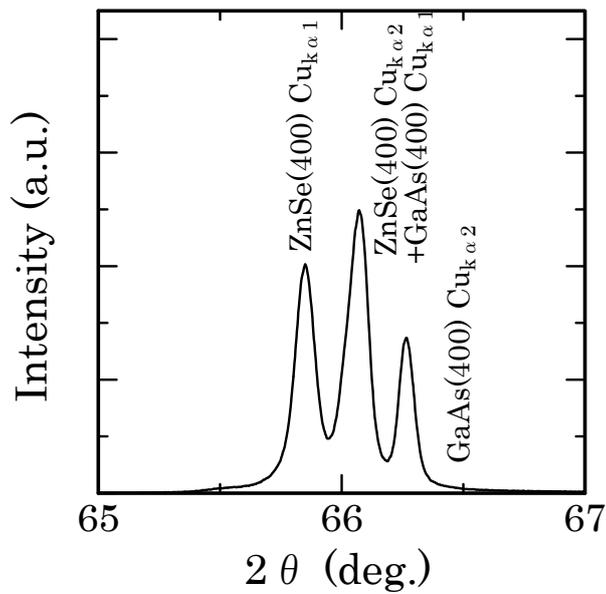


Fig.3-5 XRD pattern of ZnSe films grown on GaAs (100) substrate.

水素ラジカルの有無の場合でも、成長速度に違いはあるものの得られた ZnSe 層はエピタキシャル成長を示していた。さらにプラズマラジカル源に窒素やアンモニア、またはこれらの混合ガスを導入した場合でも良好なエピタキシャル成長を示した。また、基板温度が低温の時でもエピタキシャル成長を示したが、基板温度が高温になるにつれて、基板上での前駆体のマイグレーションや弱い結合の脱離が期待できるために、基板温度が低いときは半値幅の広がりが見られ、基板温度が 200 °C では 300 秒程度の半値幅であった。

3.2.2 Ge 基板上の ZnSe エピタキシャル成長

Ge(100)基板上への ZnSe エピタキシャル成長を試みた。Ge 基板と GaAs 基板との違いとは、ZnSe との格子不整合差(0.2 %)はほぼ同じであるのに対し、極性が GaAs は有極性、Ge は無極性であるという違いがある。これより、Ge 基板上には極性がなく Zn もしくは Se の選択成長ができないと考えられる。そこで、成長前の基板の熱処理によるクリーニングの時に H₂Se を導入し、Ge 基板上に Se を吸着させることにより擬似的に極性を持たせ、原料である Zn が導入されたときに成長しやすい状況を作り出してから成長を開始した。なおクリーニング時における温度は、Ge 基板は柔らかく酸化膜も強固なものではないことから、

Table 3-3 Typical cleaning conditions of ZnSe film.

H ₂ Se flow rate	66 μmol/min
Cleaning time	10 minutes
rf condition	---
Substrate temperature	400 °C
Growth pressure	0.01 Torr

Table 3-4 Typical growth conditions of ZnSe film.

DEZn flow rate	6 μmol/min
H ₂ Se flow rate	66 μmol/min
H ₂ flow rate (for radical)	10 sccm
rf conditions	50 W, 13.56 MHz
Substrate temperature	320 °C
Growth pressure	0.01 Torr
Substrate	Ge(100)

水素ラジカルを照射しないで H_2Se の還元反応を利用することとし、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ に設定した。Ge 基板上へのエピタキシャル成長の代表的なクリーニング条件と成長条件を Table 3-3, Table 3-4 にそれぞれ示す。

まず Ge 基板を用いた場合の基板温度に対する成長速度の変化を Fig.3-6 に示す。GaAs 基板を用いたときと同様に異なる 2 つの傾きを持つグラフが描け、約 $300\text{ }^\circ\text{C}$ の基板温度を境に、高温領域では -0.37 eV の活性化エネルギーをもち低温領域では -0.11 eV の活性化エネルギーをもつ結果となった。この結果は Fig.3-4 に示された GaAs 基板上の場合とほぼ同じであるが、活性化エネルギーの変化点がやや高温側となっている。わずかにシフトしているが、成長表面での前駆体の実効的な到着確率は、基板によらずほぼ同じ傾向をもつものと考えられる。

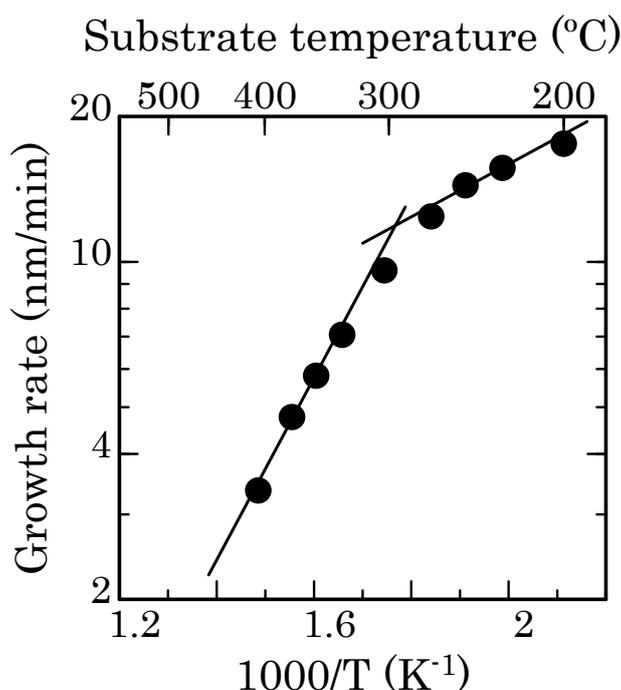


Fig.3-6 Growth rate of ZnSe films on Ge as a function of substrate temperature.

作製した ZnSe 膜の X 線回折パターンを Fig.3-7 に示す。ここで、高温領域で成長した膜はエピタキシャル成長を示しているが、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ の低温領域で成長したものは(111)に主ピークを持つ多結晶として成長した。この結果から、低温領域では基板表面での前駆体の十分なマイグレーションが得られず、多結晶膜と

して成長したものと考えられる。また、これは成長前の基板クリーニングの時に H_2Se を導入することにより、基板表面が Se で覆われ擬似的に Zn 原子が選択的に成長していると考えられるが、基板に吸着した Zn 原子の表面上でのマイグレーション距離の少ないことより Se 原子は一様に覆われておらず、その一部の Se 原子を核として島状成長が行われていることも低温での成長で多結晶膜になった要因と思われる。

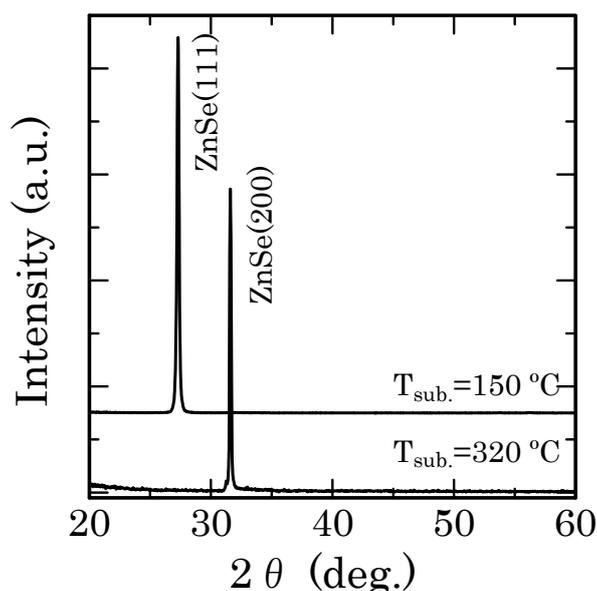


Fig.3-7 XRD patterns of ZnSe films grown on Ge (100) substrate.

Ge 基板上にエピタキシャル成長した ZnSe のロックングカーブ測定により求めた半値幅は 700 秒程度のもとなっており、 GaAs 基板上に成長したものに比べるとかなり大きな値である。この理由としては、Fig.3-6 の高温領域では前駆体のマイグレーションによりエピタキシャル成長しているものの、成長前の H_2Se 導入による Se 原子は完全に均一には基板の上に分布しておらず、部分的に三次元的な島状成長が顕著になり結果的に結晶性の劣化につながったものと考えられる。これより基板との格子整合のみでなく有極性の材料を成長するためには、基板も有極性であるほうが望ましいことがわかる。

3.2.3 Si 基板上の ZnSe エピタキシャル成長

Si 基板上的 ZnSe エピタキシャル成長は、格子不整合差が約 4 % 存在し、極性をもたないことから、前に述べた Ge 基板上への成長よりもさらに困難であると予想できる。Si 基板上への成長も Ge 上と同様に、成長前の基板クリーニング時に H₂Se を供給することにより基板表面に擬似的極性を持たせるようにした。Si 基板上の場合、その酸化膜である SiO₂ は強固であることから、水素ラジカルを照射しながらクリーニングを行い、設定温度も Ge の時に比べて高くした。以下に代表的なクリーニング条件と成長条件をそれぞれ示す。

Table 3-5 Typical cleaning conditions of ZnSe film.

H ₂ Se flow rate	66 μmol/min
Cleaning time	30 minutes
H ₂ flow rate (for radical)	10 sccm
rf conditions	50 W, 13.56 MHz
Substrate temperature	650 °C
Growth pressure	0.01 Torr

Table 3-6 Typical growth conditions of ZnSe film.

DEZn flow rate	6 μmol/min
H ₂ Se flow rate	66 μmol/min
H ₂ flow rate (for radical)	10 sccm
rf conditions	50 W, 13.56 MHz
Substrate temperature	430 °C
Growth pressure	0.01 Torr
Substrate	Si(100)

Si 基板上への ZnSe の成長における基板温度を変化させたときの成長速度の変化を Fig.3-8 に示す。この場合もこれまでの結果と同様に活性化エネルギーは広範囲において負の値を示しており、約 380 °C の基板温度を境に 2 つの温度領域を持っていることがわかる。高温領域の活性化エネルギーは -0.47 eV であり、低温領域での活性化エネルギーは -0.14 eV であった。

高温領域と低温領域とで作製した ZnSe の X 線回折結果を Fig.3-9 に示す。この結果は Ge 基板上に成長させたときと同じであり、低温領域で成長したものには、[111] 方向に配向した多結晶膜であったのに対して、高温領域では Si(100) 上

に ZnSe(200)のピークのみが観察され、エピタキシャル成長していることがわかる。これは低温領域では基板表面での前駆体の十分なマイグレーションが得られないが、高温領域になると前駆体は基板表面でのマイグレーションが期待できるようになり、また水素ラジカルによる弱い結合の脱離又はエッチングが促進されている結果と考えられる。

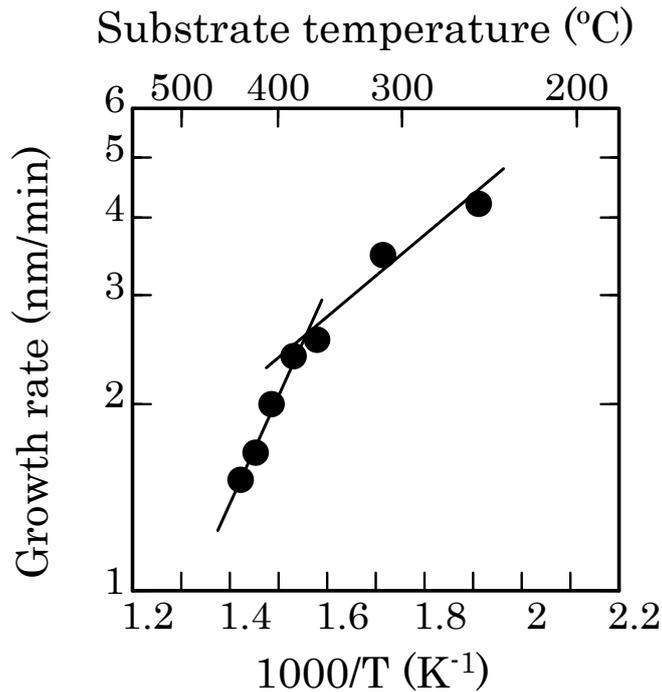


Fig.3-8 Growth rate of ZnSe films on Si as a function of substrate temperature.

しかしながら、Si 基板上にエピタキシャル成長した ZnSe 膜において、ロックンクカーブ測定による半値幅は約 2500 秒と大きな値を持つものであった。この値は Ge 基板上的の場合に比べても数倍大きな値を示しており、格子不整合が大きくなると結晶格子の歪みが大きくなり欠陥が生じやすくなることから、結晶性の著しい低下が見られたと考えられる。

この場合、水素ラジカルの有無についても結晶成長に大きく影響を与え、高温領域においても水素ラジカルが導入されなければ多結晶膜として成長した。これは水素ラジカルを導入することで、初期成長段階において基板のクリーニングと成長の初期条件を設定する効果があり、特に格子不整合差が大きくなる

ほどこの効果が顕著に現れてくると考えられる。

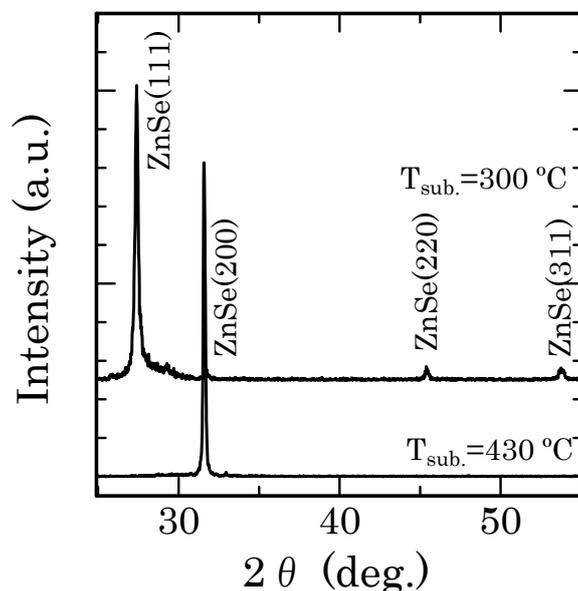
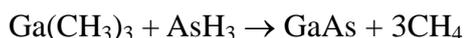


Fig.3-9 XRD patterns of ZnSe films grown on Si (100) substrate.

3.2.4 成長機構の検討

ここで成長機構について考察する。一般的に MOCVD 法で考えられている成長機構は、原料が熱分解などの化学反応を伴いながら、拡散して基板表面に到達し、表面吸着・反応・拡散・脱離などの過程を経て、表面上の安定サイトに到着して結晶成長が進行するというものである。GaAs の反応メカニズム^{38) -40)} はよく研究されており、例えば、トリメチルガリウム(trimethylgallium, TMGa) とアルシン(arsine, AsH₃)を原料とする GaAs の反応は、



と記述出来る。しかし、この反応は段階的に起こっており、TMGa が基板からの熱により分解され、メチル基を放出した Ga(CH₃)₂ や Ga(CH₃) のような前駆体を経て、基板の上に吸着・反応することで GaAs の成長が進んでいくと考えられている。その成長過程の一部のモデル図を Fig.3-10 に示す。

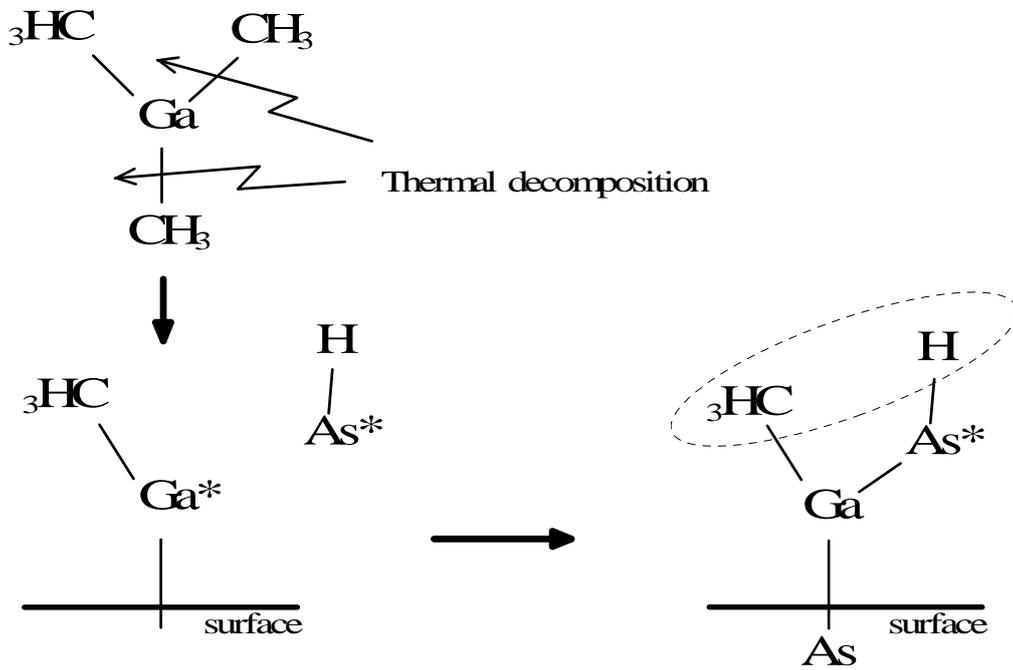


Fig.3-10 Reaction model of TMGa for GaAs growth on substrate surface.

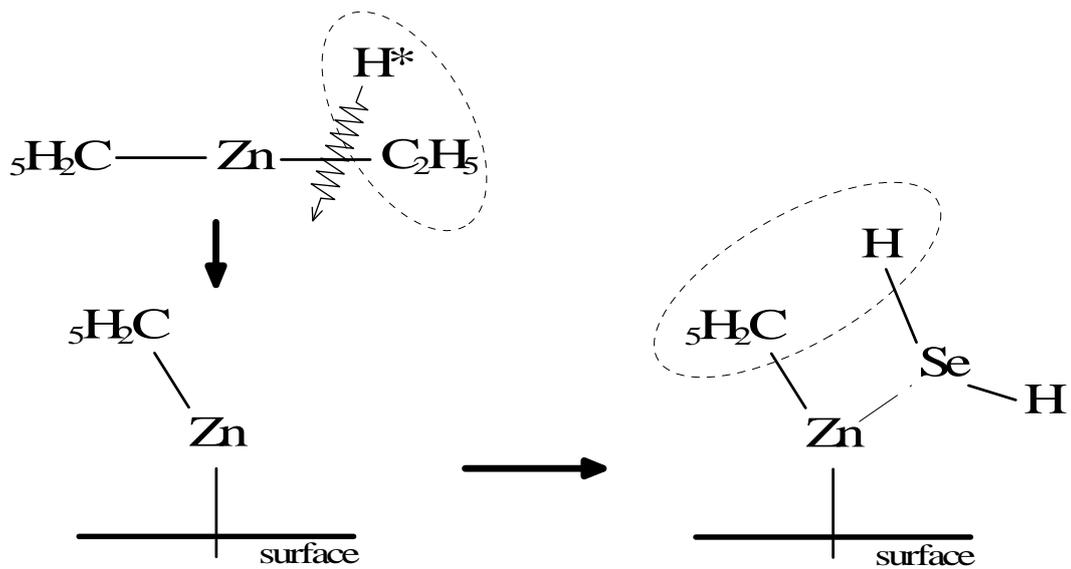


Fig.3-11 Reaction model of DEZn for ZnSe growth on substrate surface.

Fig.3-10 に示したように、TMGa は熱分解の過程を経て基板上に吸着し、同じく熱分解されたアルシンと結合することで GaAs の成長が進んでいくと考えられる。この過程は、II-VI 族化合物半導体である ZnSe の成長の場合も、同様な成長機構で反応が進んでいると類推できる。したがって、DEZn と H₂Se の反応は、



となり、この反応過程では主として Zn(C₂H₅)₂ のような前駆体が基板表面に吸着し、エチル基を脱離しながら H₂Se との反応が進んでいくと考えられる。このモデル図を Fig.3-11 に示す。

しかし、これら II-VI 族化合物半導体の原料は一般に反応性が高く、気相中で前反応が生じる問題が挙げられる。しかし、本実験で使用した MOCVD 法は、通常よりかなり低い圧力領域(0.1~0.01 Torr)であるため、気相中での分子同士の衝突確率は低くなり気相中の反応を抑制することができる。また、水素ラジカルが存在することで、実効的に熱エネルギーが大きな状態とみなされ、低温成長が実現している。さらに、Fig.3-11 に示したように、DEZn は熱分解よりもむしろ高エネルギー種である水素ラジカルと反応してエチル亜鉛ラジカルを生成していると考えられる。これは、基板からの熱エネルギーのみで DEZn と H₂Se が反応するよりも格段に早く反応が進行し、Fig.3-1 に示したように、実効水素ラジカルが増加することにより、成長速度が速くなるという結果が得られたということからも知ることが出来る。

また、異なる基板の上に ZnSe を成長させた時では、GaAs を用いると極性があることから選択的に Zn 又は Se の吸着が生じやすく、活性化エネルギーが変化する温度よりも低い基板温度においてもエピタキシャル成長が見られた。それに対して、Ge や Si 上では無極性基板であるために、成長前のクリーニングにおいて H₂Se を導入し、Se 吸着による擬似的極性表面の形成を行っているが、この Se 吸着は一様に分布されておらず、ある部分から成長が生じる三次元的成長が生じることで、基板温度が低い領域では多結晶として成長し、ある程度の基板温度がエピタキシャル成長に必要であることが言える。さらに、Si のように格子不整合が大きくなると活性化エネルギーの変化点も高温側に移動することからも、この格子不整合差を埋めるために更に高い熱エネルギーが必要となることがわかる。

それぞれの基板上に得られた ZnSe のロックングカーブによる XRD の半値幅を比べてみても、有極性である GaAs 上よりも無極性である Ge 上の方が、そして、格子不整合の小さい Ge 上よりも格子不整合が大きい Si 上の方がそれぞれ大きくなっており、この点を考えても、当然ではあるが基板には有極性で格子不整合が小さいものが望ましいと言える。最近では、ZnSe の良質な単結晶基板も作製されるようになり⁴¹⁾、これら ZnSe 基板を用いたホモエピタキシャル成長及び発光デバイスの作製が試みられている^{42), 43)}。

3.3 不純物添加

半導体を用いた発光デバイスの研究には、n 型、p 型共に伝導性の制御が必ず必要とされる。II-VI 族化合物半導体である ZnSe での不純物添加の現状を述べる。n 型ドーピングは、III 族元素である Al, Ga などを Zn サイトに置換することでドナーを供給する手法が用いられてきた^{44), 45)}。しかし、この時のキャリア濃度はおよそ 10^{17} cm^{-3} の値が限界であった。そこで、今度は Cl のような VII 族元素に着目し、Se サイトに置換する試みがなされた。Cl の供給源としては Cl_2 や HCl のようなガスが考えられるが、これらのガスでは腐食等で装置に悪影響を与えるため、MBE 法において固体である ZnCl_2 が用いられた。この方法により塩素ドーピングを行ったところ、キャリア電子濃度にして $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の値⁴⁶⁾のものが得られた。この値は実用に用いるのに十分な値であり、この塩素ドーピングは現在 ZnSe 系レーザーダイオードの作製に多く使われている方法である。最近では、同じ塩素でも有機塩素を用いた塩素ドーピングの報告例もある⁴⁷⁾。しかし、MOCVD 法では ZnCl_2 のような固体材料は使用できないため、同じ VII 族原料でもヨウ素を n-BuI や EtI として導入することにより n 型 ZnSe を作製し、この結果 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア電子濃度の値が得られている⁴⁸⁾。また、MOCVD において伝導性を制御するには、ドナーとして III 族の Al を用いるよりも VII 族の Cl を用いた方が易しいといった報告例もある⁴⁹⁾。

一方 p 型ドーピングでは、I 族元素である Li, Na や V 族元素である N, P, As などが候補として考えられる。しかし、Li⁵⁰⁾などの I 族元素は以前から p 型化が可能でありドーピング実験が行われてきたが、拡散しやすいために pn 接合のような素子を作製するには不向きであった。また P⁵¹⁾, As⁵²⁾は深い不純物準位を形

成しやすいとされており、高濃度のドーピングは困難である。そこで窒素に注目されたが、はじめは N_2 や NH_3 を成長中にそのまま導入しており、分子状では反応性が低いために膜中への取り込みは少なかった。更に反応性を高めるためイオンビームとして照射することを試みたところ、浅いアクセプタ準位に窒素が取り込まれていることが確認された⁵³⁾。しかし、ドーパ量の増加とともにイオンダメージが強くなり、結晶性の低下が顕著に現れた⁵⁴⁾。そこでイオンダメージを与えず活性度を高める方法として、中性原子の励起種を利用することが考えられた。窒素を高周波により励起し、窒素ラジカルを用いることにより p 型伝導を示す ZnSe が得られるようになった^{55), 56)}。この手法によりキャリア濃度は $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の実用レベルの値に到達した²⁾。

一方 MOCVD 法でも、様々な p 型ドーピングの試みが行われている^{57), 58)}。MBE 法とは成長時の圧力の違いにより、窒素ラジカルドーピングが適用できない。そこで、紫外光を分解反応に用いる光 MOVPE 法^{59), 60)}を用いたり、熱処理の効果を検討⁶¹⁾して p 型化のドーピングを試みているが、MBE 法における窒素ラジカルドーピングのような有効な手段はなく、まだ研究段階にある。

3.3.1 n-BuI によるドーピング

MOCVD法で一般的な手法である有機原料を用いた n 型のドーピングを、n-BuI を用いて行った。n-BuI は常温で液体であり、他の有機原料と同様、水素によりバブリングを行い、水素のキャリアーガスとともに混合ガスとして反応容器内に導入した。n-BuI の導入管は II 族、VI 族原料導入管とは別に設けてあり、導入口も基板上方約 15cm のところに位置し、原料ガス導入口に比べて高い位置にある。従ってガスの拡散が大きく基板付近での濃度低下が予想されるが、導入口よりも更に上方からキャリアーガスとして使用している水素を容器内に導入することにより、基板に向けての down flow を作って拡散を抑制した。なお今回の成長では DEZn, H_2Se , n-BuI の同時供給によって行った。

Table 3-7 にヨウ素ドーピングの代表的な成長条件を示す。基板には広い条件においてエピタキシャル成長が観察され、抵抗率など電気的特性を測定しやすい半絶縁性の GaAs(100)を使用した。成長後の評価として、電極としてアルミニウムを蒸着し、Van der Pauw 法を用いて抵抗率とホール効果の測定を行った。

Table 3-7 Typical growth conditions of n-type ZnSe film.

DEZn flow rate	6 $\mu\text{mol}/\text{min}$
H ₂ Se flow rate	66 $\mu\text{mol}/\text{min}$
H ₂ flow rate (for radical)	10 sccm
Rf conditions	30 W, 13.56 MHz
Substrate temperature	280 °C
Growth pressure	0.01 Torr
Substrate	GaAs(100)
n-BuI flow rate	1 $\mu\text{mol}/\text{min}$

成長した ZnSe 膜の X 線回折パターンを Fig.3-12 に示す. セレン原子(1.22 Å)に比べてヨウ素原子(1.32 Å)の原子半径が大きいので、ZnSe(400)に現れるピークは低角度側にシフトしているが、GaAs(100)基板の上に良好なエピタキシャル成長していることがわかる. この時の基板温度は、300 °Cである. ロッキングカーブより半値幅を計算すると約 300 秒のものが得られたが、ヨウ素をドーピングしないアンドープ膜では 200 秒以下のものが得られており、ヨウ素の取り込みによって多少大きな値となっている.

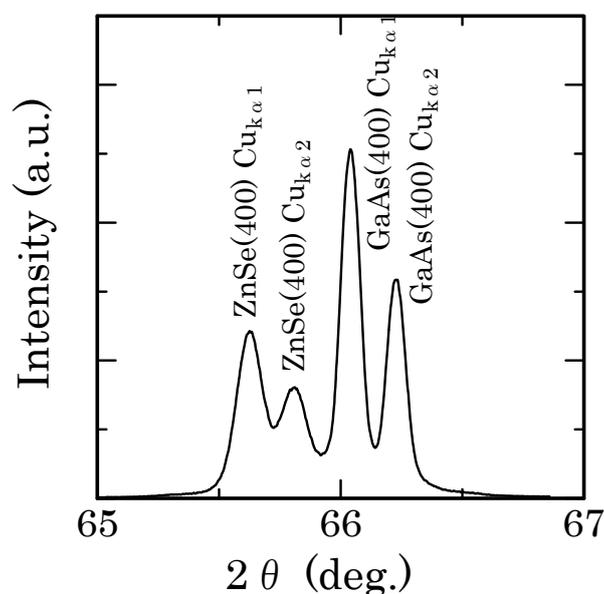


Fig.3-12 XRD pattern of I-doped ZnSe film on GaAs (100) substrate.

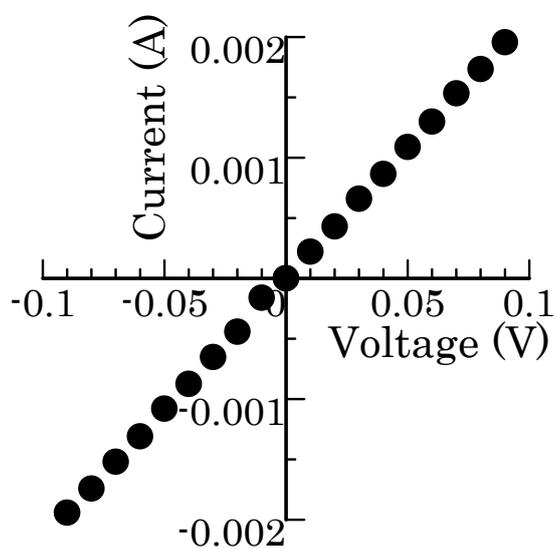


Fig.3-13 The I-V characteristic of I-doped ZnSe film.

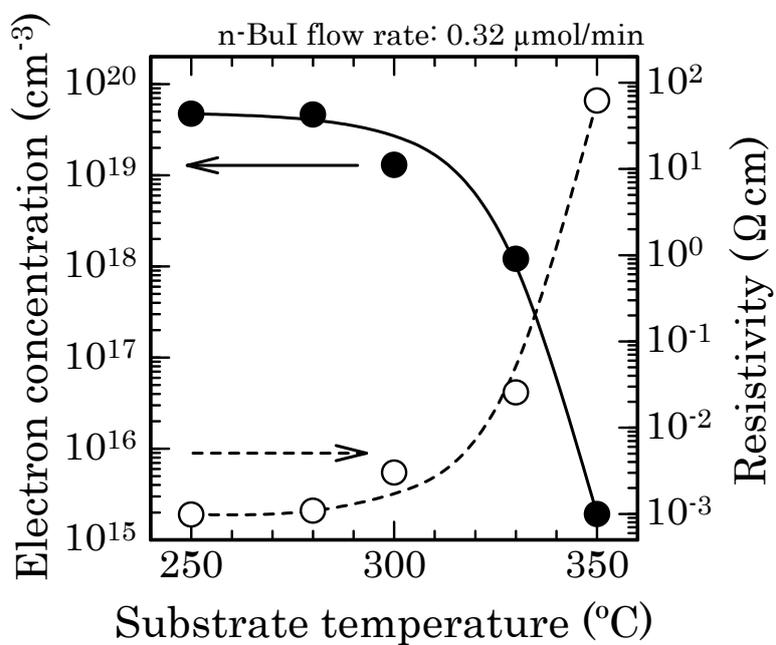


Fig.3-14 The electrical properties of I-doped ZnSe films as a function of substrate temperature.

ヨウ素をドーピングした ZnSe 膜の電流電圧特性を測定した. Fig.3-13 に示されるように, 蒸着したアルミニウム電極と n 型 ZnSe とは印加電圧が 0.1 V と小さいときでも良好なオーミックコンタクトが得られていることがわかる.

まず n-BuI のヨウ素添加量を 0.32 $\mu\text{mol}/\text{min}$ と一定にし, 基板温度を変化させたときの電子濃度と抵抗率の変化を Fig.3-14 に示す. この時のプラズマラジカル源の高周波出力は 30 W とした. およそ 280 $^{\circ}\text{C}$ の時に最大の電子濃度を示しており, 基板温度が高くなるに従い電子濃度の減少, 抵抗率の増加が見られる. これは, 基板温度が上昇するにつれて前駆体のマイグレーションが増加し, 不純物であるヨウ素が ZnSe 結晶中から取り除かれたものと考えられる.

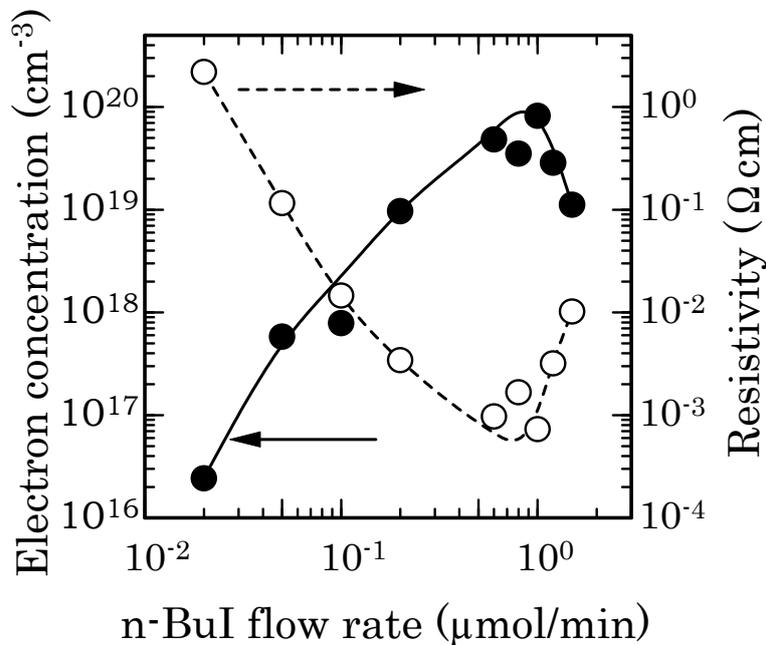


Fig.3-15 The electrical properties of I-doped ZnSe films as a function of n-BuI flow rate.

次に Fig.3-14 において電子濃度が最大となった基板温度 280 $^{\circ}\text{C}$ に固定して, n-BuI の流量を変化させたときの電子濃度と抵抗率の変化を Fig.3-15 に示す. ヨウ素の導入量が増加すると電子濃度は増加しており, n-BuI の供給量によっておよそ 10^{16} - 10^{20} cm^{-3} の広い範囲で伝導性の制御が可能であることがわかる. この時, ヨウ素の供給量と電子濃度の関係は線形ではないが, これはヨウ素のガス

導入口が DEZn, H₂Se 原料に比べて基板位置から離れており, ヨウ素のドーピングガスの流れが単純に取り扱えないためである. 最大の電子濃度は n-BuI の流量が 1.0 μmol/min の時に得られており, その値は $8.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった. この時の抵抗率は $7.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, 電子移動度は約 $50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の値を示し, この値は非常に高濃度ドーピングが可能であることを示している⁶²⁾. さらに過剰のヨウ素を供給し, n-BuI の流量が 1.0 μmol/min よりも多くなると電子濃度が逆に低下しているが, これは過剰のヨウ素が導入されていることから, Se サイトに置換しているだけではなく ZnSe の格子間にも入り込んで欠陥として働いているためであると考えられる. これは, ヨウ素の導入量が多くなると電子移動度が小さくなり, XRD のピーク位置も更に低角度側にシフトしていることから考えられる.

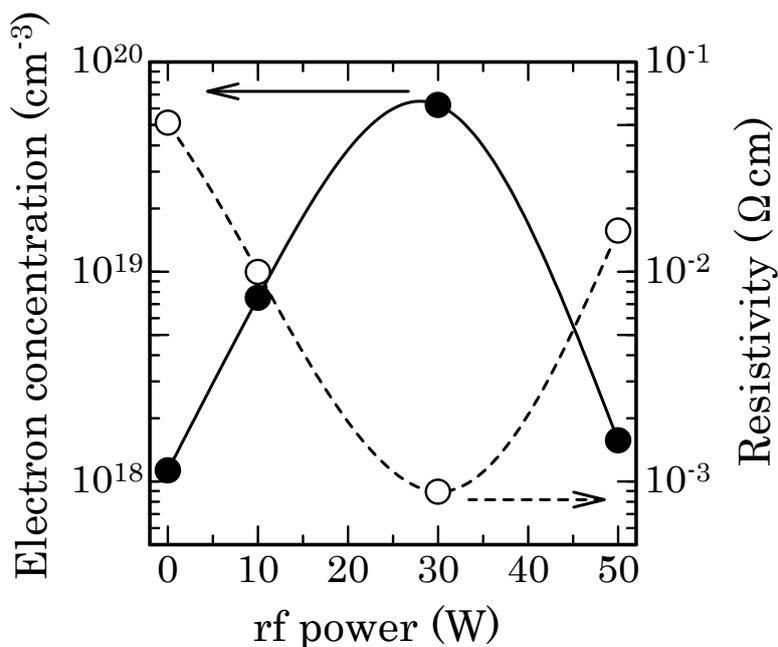


Fig.3-16 The electrical properties of I-doped ZnSe films as a function of rf power.

水素ラジカルが有機原料の分解反応に大きく寄与していることから, この水素ラジカルの導入量を変化させたときの電子濃度と抵抗率の変化を Fig.3-16 に示す. この結果から, プラズマラジカル源の高周波出力が 30 W の時に最もよくキャリアが取り込まれていることがわかる. 適当な水素ラジカルの導入は有機金属である n-BuI を効率よく分解してくれるが, 過剰にある状態では水素ラジ

カルによるエッチング効果が大きくなり、逆に不純物であるヨウ素を ZnSe 膜中から取り除く作用が働いたためと考えられる。

電子濃度と抵抗率の関係をプロットしてみると、Fig.3-17 のようになった。このときの傾きはほぼ-1 であり、広い範囲において電子移動度が大きく変化していないことが言える。ここに示される直線の傾きから移動度を計算すると約 $100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ である。

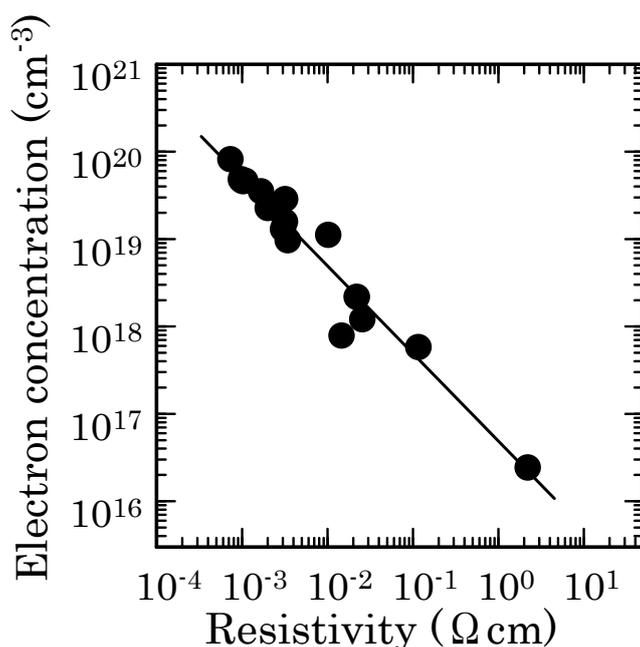


Fig.3-17 The correlation between carrier concentration and resistivity for I-doped ZnSe films.

以上の結果から、n 型ドーピングにおいても水素ラジカルは有機金属である n-BuI を分解するのに有効に働いており、また伝導性の制御は n-BuI の導入量を変化させることにより、およそ $10^{16} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の広い範囲で再現よく得られることがわかった。また高濃度ドーピングを行っても移動度はほとんど変化せず、XRD のロックンブカーブからおよそ 300 秒程度の半値幅を持った良質な結晶が得られた。このように、リモートプラズマを用いた MOCVD 法において、十分高濃度の、かつ高品質な n 型 ZnSe 膜が得られることがわかった。

3.3.2 窒素ラジカルドーピング

成長過程にリモートプラズマを用いていることを利用し、プラズマラジカル源ガスを水素から窒素、または窒素と水素の混合ガス、もしくはアンモニアを用いることにより、MBE法で高濃度ドーピングが実現した窒素ラジカルドーピングが本研究で用いたMOCVD法にも適用可能となる²²⁾。プラズマラジカル源に用いる混合ガスは、プラズマ生成部への供給以前に混合を行った後、混合ガスとなった状態に高周波出力を印加している。本実験では、プラズマラジカル源に流すガス量を10 sccmと一定に保ち、ガス供給量の比はマスフローコントローラーにより制御して反応容器内に供給した。

Table 3-8 Typical growth conditions of p-type ZnSe film.

DEZn flow rate	6 $\mu\text{mol}/\text{min}$
H ₂ Se flow rate	66 $\mu\text{mol}/\text{min}$
H ₂ flow rate (for radical)	10 sccm
Rf conditions	50 W, 13.56 MHz
Substrate temperature	350 °C
Growth pressure	0.01 Torr
Substrate	GaAs(100)
N-radical flow rate (N ₂ only)	40 $\mu\text{mol}/\text{min}$
H-radical flow rate (H ₂ only)	165 $\mu\text{mol}/\text{min}$

ここで代表的な実験条件を Table 3-8 に示す。表に示したプラズマガスの導入量はプラズマラジカル源に窒素及び水素を単独で供給したときの値である。基板には半絶縁性の GaAs(100)を使用した。成長後に行った電気的特性の測定には、蒸着した金を電極として使用した。

窒素ラジカルを用いた場合、有機原料に含まれる炭素と反応して C-N 結合が生じ、膜中への炭素の取り込みなどが心配される。そこで、窒素ラジカルのみで成長した ZnSe 膜を AES により組成分析した結果を Fig.3-18 に示す。得られた結果より、心配された酸素や炭素などの不純物は検出限界以下であった。ここで窒素についても検出限界以下であったが、ドーパントとしての窒素濃度も検出限界以下で十分であるため、この結果がラジカルドーピングを否定するものではない。

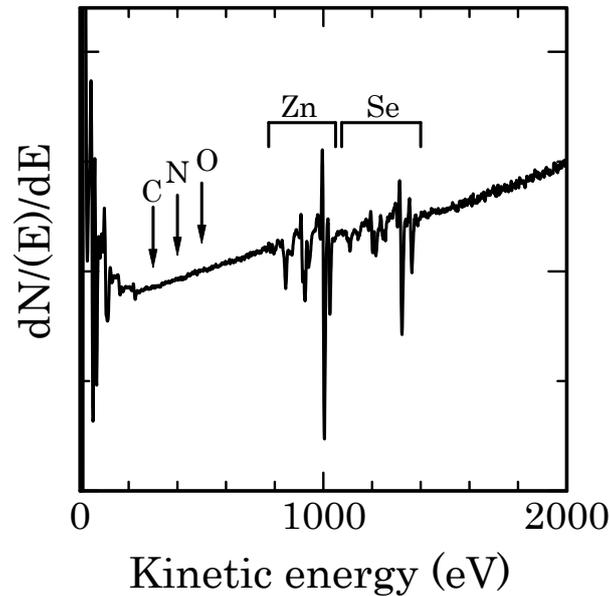


Fig.3-18 Auger electron spectra of ZnSe film grown by nitrogen radical.

はじめに、プラズマラジカル源のガスの混合比を変化させて成長した ZnSe の抵抗率の変化を Fig.3-19 に示す。この時の基板温度は 350 °C とした。窒素の割合をわずかに増加すると、水素ラジカルのみの場合に比べ抵抗率は上昇している。更に窒素の割合を増やすと抵抗率は減少に転じ、混合比がおよそ 0.25 程度のところで極小値となった。これは水素ラジカルのみで成長したアンドープ膜は n 型伝導性を示しており、この n 型を補償するために一度高抵抗を示し、更に窒素が増加すると p 型化して抵抗率の減少が見られたものと考えられる。この結果から、窒素ラジカルドーピングによって、窒素がアクセプタ準位を形成して ZnSe 膜中に取り込まれていることがわかる。しかし過剰な窒素の導入に対しては、窒素ラジカルの衝突の衝撃によって結晶欠陥が増加し、その結果、抵抗率が大きくなったものと考えられる。

次に、基板温度を変化させた時の抵抗率の変化を Fig.3-20 に示す。この時のプラズマラジカル源ガスとしては、Fig.3-19 において低抵抗となった条件とした。この図より、基板温度がおよそ 330 °C 付近で谷を示している。この理由として、高温領域では前駆体のマイグレーションによる不純物の脱離の促進が増加して、窒素が抜けやすくなっていると思われる。低温領域では窒素原子が膜中には取

り込まれるものの、そのまま格子間に入り込み不純物欠陥として働くか、または格子位置に置換されても水素による不活性化が生じているためではないかと考えられる。

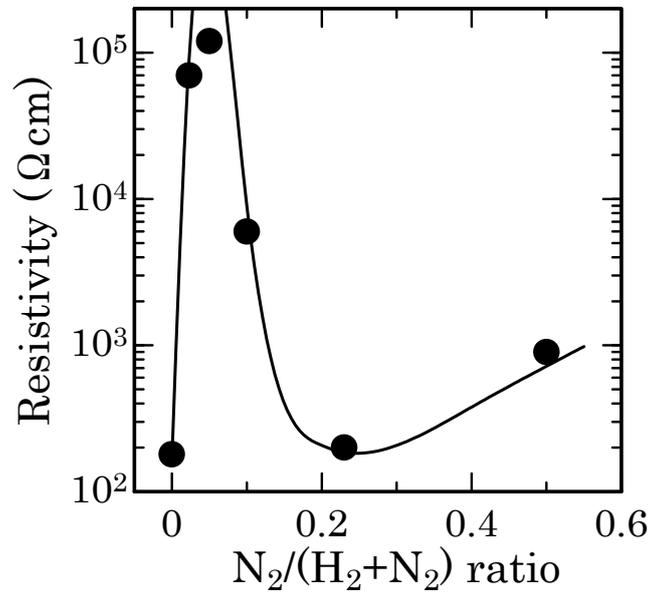


Fig.3-19 The resistivity of N-doped ZnSe films as a function of N/H ratio for radical.

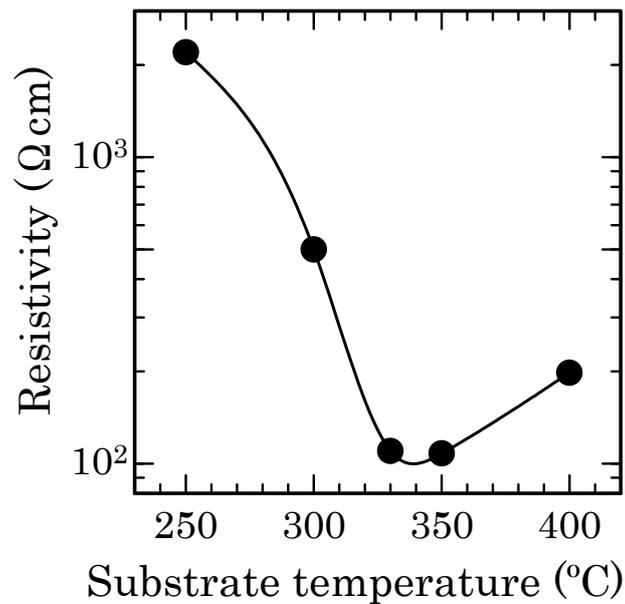


Fig.3-20 The resistivity of N-doped ZnSe films as a function of substrate temperature.

そこで水素による不活性化の問題を調べるために、成長後熱処理を試みた。熱処理の温度を変化させたときの抵抗率の変化を Fig.3-21 に示す。熱処理は RPE-MOCVD チャンバー内で窒素雰囲気にて大気圧とした中で加熱し、そのまま 10 分間保持した。このとき熱処理をした試料は同時に成長したものである。熱処理温度の上昇にともない抵抗率の減少が見られているが、この時の抵抗率の変化は小さく、その値も数百 Ωcm の抵抗値を示すにとどまっていることから、この値ではまだ十分低抵抗になったとはいえない。

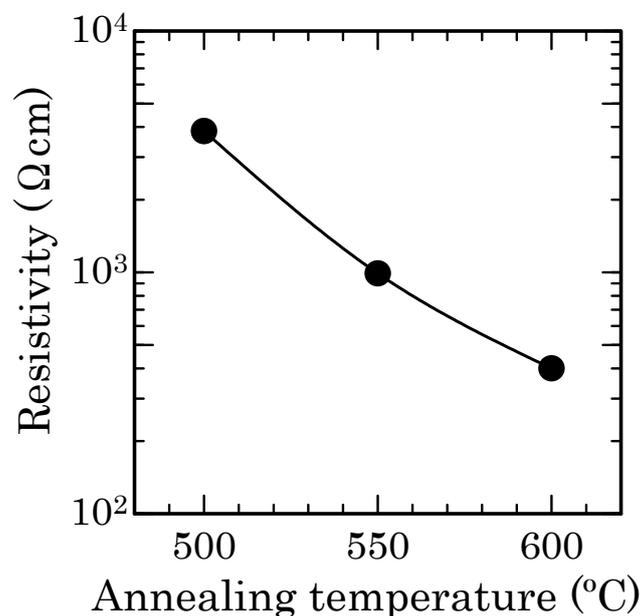


Fig.3-21 The resistivity of N-doped ZnSe films as a function of annealing temperature.

以上のように ZnSe へ窒素ラジカルドーピングを試みた。得られた ZnSe は p 型化したことは確認できたが、オーミック接触が可能な低抵抗膜を得るには至らなかった。そこで、畑中、青木らは全く新しい低抵抗化の手法として、KrF エキサイテッドダイマーレーザー(通称エキシマレーザー(商品名))の 248 nm, 20 ns のパルス光を用いた高濃度 p 型ドーピングを試みている^{63), 64)}。これは、エキシマレーザーにより表面を瞬間に加熱しドーパントを拡散させる方法であり、レーザー照射後熱処理を行うことにより、 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の正孔濃度を持つ Na ドー

ブ p 型 ZnSe 層が形成され、良好なダイオード特性⁶⁴⁾も得られている。実際のデバイスへの応用のためには、熱処理を併用しないで安定に高濃度 ZnSe 層を形成することが必要である。

3.4 まとめ

RPE-MOCVD 法によって ZnSe 膜のエピタキシャル成長を行った。DEZn と H₂Se を原料とし、成長時に水素ラジカルを照射することにより低温・低圧下で良好なエピタキシャル成長が可能であることが確認できた。成長圧力が 0.2 Torr の場合は気相中での反応が生じたが、更に低い 0.01 Torr の圧力領域にしたところ、基板表面での反応が強調された。

有極性である GaAs 基板上への成長は、低温領域からエピタキシャル成長が見られたのに対し、格子不整合が小さくても無極性である Ge 基板では低温領域では多結晶になり、基板が極性を持たないと成長初期条件が定まりにくいと考えられる。また格子不整合による違いを Ge と Si で比べてみたところ、不整合が大きい Si 基板ではより高い基板温度と、水素ラジカルによる洗浄化と成長過程における吸着と脱離のバランスがエピタキシャル成長の必要条件であると考えられる。

不純物添加においては、n-BuI と窒素ラジカルを用いて ZnSe へのドーピングを試みた。n-BuI の導入量を変化させることにより広い範囲で伝導性の制御が可能であり、抵抗率が $7.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 、電子濃度で $8.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の値を持つ低抵抗 n 型 ZnSe を得ることが出来た。この抵抗率は十分小さな値であり、発光素子をはじめとするデバイス作製にも十分応用できる値である。しかし、p 型化のために行った窒素ラジカルドーピングでは、プラズマラジカル源とする窒素と水素の混合ガス中における窒素の割合を増加するに従い抵抗率の減少が見られるものの、その抵抗率は最小でおよそ $100 \Omega\text{cm}$ の値を示すにとどまり、十分なキャリアが ZnSe 膜中に取り込まれ、有効窒素アクセプタとして働いているとは言えないものである。

第4章 ZnTe エピタキシャル成長

4.1 背景

ZnTeは直接遷移型半導体であり、そのバンドギャップが約2.3 eVであるため、純緑色発光を目指した発光素子の開発^{65), 66)}が行われている。CVD法やMBE法により、高品質薄膜成長⁶⁷⁾が行われているが、単結晶の作製⁶⁸⁾も古くから行われている。最近、温度勾配徐冷(Vertical Gradient Freeze, VGF)法により、転位密度の低いZnTe単結晶が得られたという報告がある⁶⁹⁾。発光デバイスに欠かせない不純物添加技術であるが、p型ZnTeはZnSeのときに高濃度ドーピングが可能となった窒素ラジカルドーピングを含め、様々な方法で低抵抗p型ZnTeを得られている⁷⁰⁾⁻⁷³⁾。しかしアンドープではp型となり、自己補償効果により低抵抗n型ZnTeは得られておらず、ZnTeのホモpn接合を用いた発光素子の実用化という段階には至っていない。

一方ZnSe系の発光素子において、p型ZnSeの電極接触が十分とは言えず、容易に高濃度p型ZnTeが作製でき、そのオーミック特性⁷⁴⁾も良好であることを利用して、p型ZnSeとp型ZnTeによる超格子構造⁷⁵⁾や擬傾斜接合⁷⁶⁾を作製することでコンタクト抵抗を下げる試みがなされている。現在、ZnTe/ZnSe超格子構造は多くのZnSe系LED、LDのp型コンタクト層に採用されている⁷⁷⁾。

本章では、RPE-MOCVD装置でZnTeの結晶成長を行い、その成長反応過程をZnSeの場合と比較・検討するとともに、窒素ラジカルドーピングを行うことにより高濃度p型ZnTeの作製を試みた。

4.2 反応過程の検討

RPE-MOCVD法を用いてZnTe膜の結晶成長を行った。前章において議論したZnSeの結晶成長では、VI族原料に反応性の高いH₂Seを用いており、本章で述べるZnTeの場合はVI族原料も有機金属であるDETeを用いたことから、反応過程に違いが生じることが予想され、この違いという点も併せて検討を加えた。

本実験で行った ZnTe の代表的な成長条件を Table 4-1 に示す. 本実験でも基板には ZnTe 結晶と格子不整合が約 7 % 存在するが, エピタキシャル成長が可能であろう有極性基板の GaAs(100)を使用して結晶成長を試みた.

Table 4-1 Typical growth conditions of ZnTe film.

DEZn flow rate	6 $\mu\text{mol}/\text{min}$
DETe flow rate	6 $\mu\text{mol}/\text{min}$
H ₂ flow rate (for radical)	10 sccm
rf conditions	50 W, 13.56 MHz
Substrate temperature	200 °C
Growth pressure	0.15 Torr
Substrate	GaAs(100)

4.2.1 反応過程

Table 4-1 に示した成長条件をそれぞれ変化させることにより, 反応過程に及ぼす影響を考察する. なお ZnSe の成長の場合と同様に, 成長中に反応容器内に設けられた石英窓より He-Ne レーザーを照射し, その干渉をモニターすることにより *in-situ* で成長速度を測定した.

まず, 水素ラジカルの供給量を変化させたときの成長速度の変化を Fig.4-1 に示す. この時の基板温度は 200 °C とした. このグラフの範囲外であるプラズマラジカル源の高周波出力が 30 W 以下の時には, 薄膜形成はほとんど観察されないか, 多結晶膜としてごく薄く成膜していることが確認できた. これは ZnSe の成長時は原料に反応性の高い H₂Se を用いていたことから, その還元効果により水素ラジカルが導入されない場合についても成長が観察されたのに対して, ZnTe の成長の場合には原料ガスが共に有機金属であるため, この温度領域ではこれら有機基を分解するために水素ラジカルのような高エネルギー種による分解促進反応が必要であることが考えられる.

プラズマラジカル源の高周波出力を 40 W から増加するに従い反応速度の促進が見られ, この領域では水素ラジカルの供給量が成長速度を支配している. さらに増加させ, 高周波出力が約 70 W になると成長速度は飽和しているが, これ以上になると原料に対して有効な水素ラジカルが十分存在し, 原料供給律速になったと考えられる. 前章で述べた ZnSe 成長時と DEZn 原料の導入量は同

じであるにも関わらず、成長速度が飽和する高周波出力が ZnSe に比べて大きくなっているのは、ZnTe の場合は水素ラジカルが原料の DEZn と DETe の両方の分解反応に寄与しているが、ZnSe の場合は H_2Se による還元反応も有機基の分解に寄与しているためと考えられる。

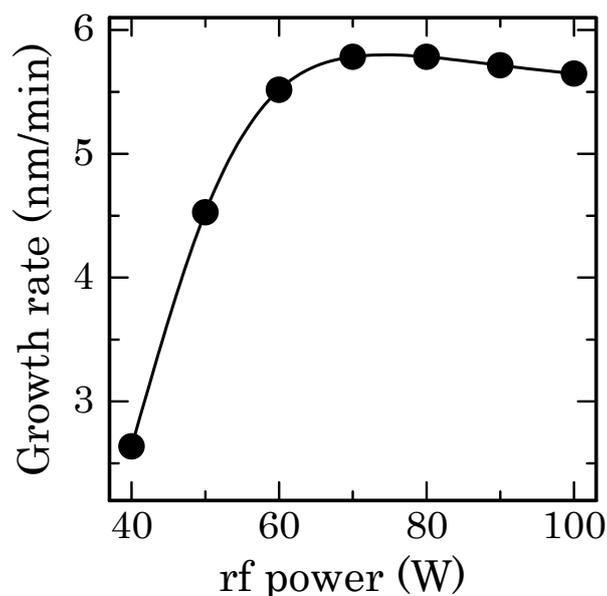


Fig.4-1 Growth rate of ZnTe films on GaAs as a function of rf power for hydrogen radical.

次に成長圧力を変化させた場合について考える。この時のプラズマラジカル源の高周波出力は 50 W とした。ここでは原料の供給量を一定とし、反応容器からの排気速度を変化させることにより成長圧力を変化させた。また成長開始時の圧力は 0.15 Torr に固定し、その後圧力を変化させることにより成長速度を観察した。なお、ここに示した成長速度は ZnTe 成長中に連続して成長圧力を変化させることで得られた結果である。

Fig.4-2 に示されるように、成長圧力が低くなるに従い成長速度が増加していることがわかる。これは、成長圧力と水素ラジカルの供給量に密接な関係があるためと考えられる。反応容器内の圧力が高ければプラズマ生成部から輸送される途中で再結合する割合が増加し、基板近傍に十分な水素ラジカルが到達出

来ない。これに対し低圧にすると、輸送時間の短縮、平均自由行程の増大によって実効的な水素ラジカルの供給量が増加し、結果的に成長速度が増加したものと考えられる。

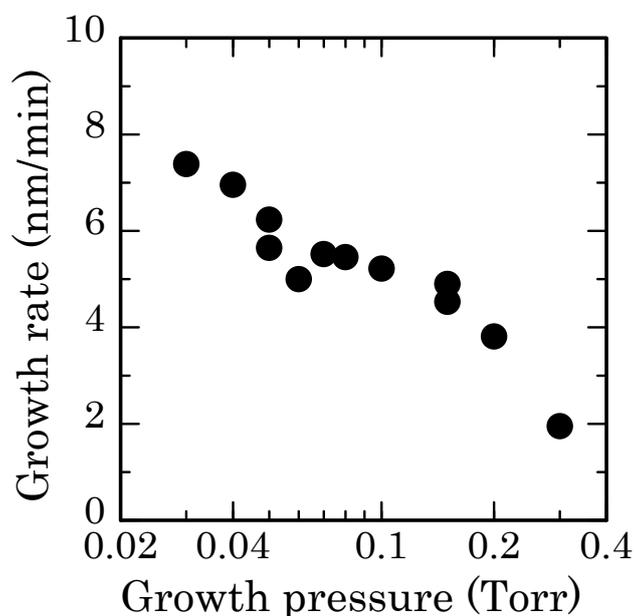


Fig.4-2 Growth rate of ZnTe films as a function of growth pressure.

しかし、成長開始時の圧力は概ね 0.1 Torr 以上の高い圧力領域のみで成長が観察されており、ZnSe の成長を行った 0.01 Torr といった低圧領域から成長を開始しても薄膜の形成は見られなかった。この理由として、ZnTe の成長初期段階に水素ラジカルによる基板表面クリーニングと成長膜初期条件の設定が必要であり、前駆体の形成と表面反応が充分行われていないことが考えられる。前章で Si 基板上 ZnSe の成長において特に水素ラジカルの重要性を示したが、ZnTe の成長においても水素ラジカルが必要不可欠であることから、ZnTe と GaAs との格子不整合差は約 7% 存在し、格子不整合の大きい基板上に成長する場合には水素ラジカルによる何らかの補助的な成長を助長する作用が薄膜形成に重要な要素であると考えられる。

基板温度を変化させた場合の成長速度の変化を Fig.4-3 に示す。得られた結果は、前章で述べた ZnSe の成長の場合と同様に、ある基板温度を境に 2 つの異なる

る活性化エネルギーを持ち、すべての温度領域で負の値を示した。II 族, VI 族共に有機金属原料を用いた ZnTe の成長においても原料前駆体の基板上での吸脱着が支配的な状態で結晶成長が進んでいると言える。ZnTe の場合は、基板温度が約 200 °C を境に活性化エネルギーが変化していることがわかる。Fig.4-3 より、低温領域での活性化エネルギーは約 -0.02 eV であり、これは基板への前駆体の吸脱着によるものと考えられる。高温領域での活性化エネルギーは約 -0.12 eV であり、この領域では基板上での前駆体のマイグレーションの増加と水素ラジカルによる弱い結合の脱離、及びエッチングが促進されているために、活性化エネルギーが大きくなり、成長速度が減少していると考えられる。

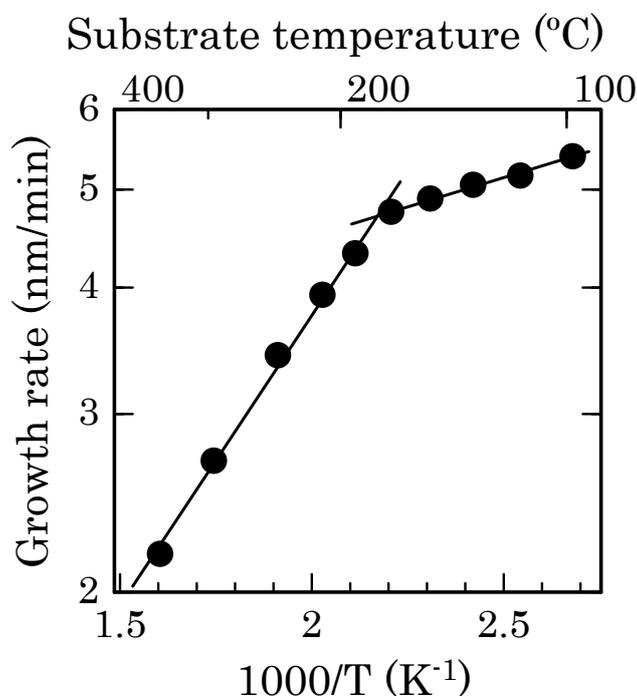


Fig.4-3 Growth rate of ZnTe films as a function of substrate temperature.

次に原料の供給量を変化させた時の成長速度の変化を、Fig.4-4 (DEZn の場合) と Fig.4-5 (DETe の場合)にそれぞれ示す。この実験では、原料供給量の増減は DEZn, DETe それぞれのバブリングシリンダーに導入される水素の流量を調整することによって行った。この場合も、ZnTe 成長途中で導入する原料を変化させ、その都度成長速度をモニターした。それぞれ水素ラジカルのための高周波

出力が 50 W の時と 70 W の時に行った. Fig.4-4 を見ると, DEZn の供給量が 6.0 $\mu\text{mol}/\text{min}$ の時に最大の成長速度を持っていることがわかる. このときの DETe の供給量も 6.0 $\mu\text{mol}/\text{min}$ であり, 同量の供給量の時にバランスがとれ, 成長速度が大きくなったと思われる. プラズマラジカル源の高周波出力が 50 W, 70 W ともに同じ傾向を示したことから, 導入された DEZn はすべて分解され DETe に対する供給比によって成長速度が決まったものと考えられる.

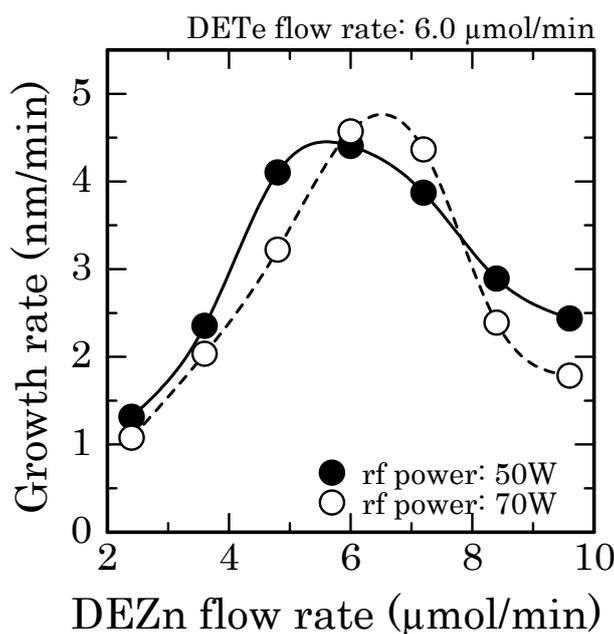


Fig.4-4 Growth rate of ZnTe films as a function of DEZn flow rate.

一方 DETe の流量変化を示す Fig.4-5 の場合は, プラズマラジカル源の高周波出力が 50 W の時は DETe の供給量の増加とともに成長速度が増加しているが, 70 W の時には DEZn の時と同様に 6.0 $\mu\text{mol}/\text{min}$ の時に成長速度がピークをもつ結果となった. この結果から DEZn はプラズマラジカル源の高周波出力が 50 W でも十分分解されているのに対し, DETe の場合は 50 W ではまだ十分に分解されておらず, 供給量の増加と共に分解される Te の量が増えて成長速度が大きくなったと考えられる. さらに高周波出力をあげた 70 W では, DEZn の供給量を変化させた場合と同様に DEZn と DETe の同量が供給されたときに最大の成長速度を持つ結果になっていることから, 70 W の高周波出力では水素ラジカルが充分

に存在する雰囲気となり，導入された DETe は十分に分解されて DEZn との供給比によって成長速度が決まると考えられる．つまり，成長速度の原料供給量依存性は，プラズマラジカル源の高周波出力が 50 W における成長では DETe の供給量に依存し，70 W 以上の十分水素ラジカルが存在する条件では，導入した時に少ない原料の供給量に成長速度が依存するものと考えられる．

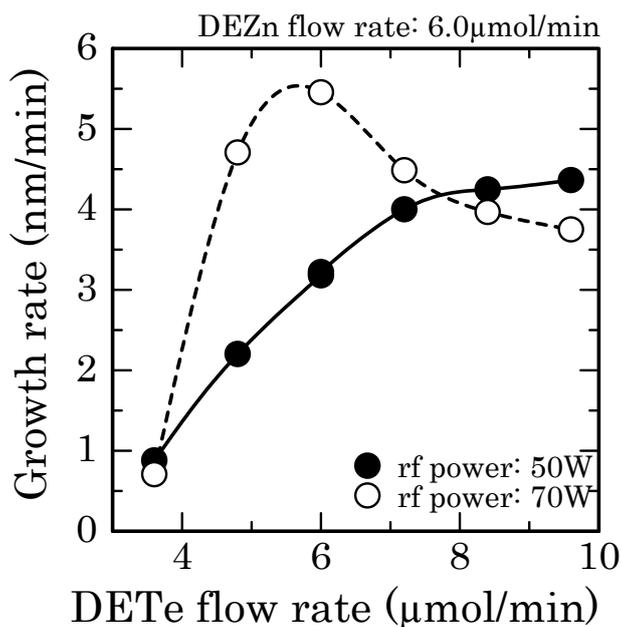


Fig.4-5 Growth rate of ZnTe films as a function of DETe flow rate.

4.2.2 膜質評価

作製した ZnTe の結晶性の評価を行った．Fig.4-3 に示した活性化エネルギーの変化点よりも高温領域(300 °C)と低温領域(100 °C)において作製した GaAs(100) 基板上 ZnTe 膜の X 線回折パターンを Fig.4-6, Fig.4-7 にそれぞれ示す．また同サンプルの RHEED の結果を Fig.4-8 に併せて示す．この結果より，ZnTe と GaAs とは格子不整合差が約 7 % 存在するが高温領域(Fig.4-6)においては良好にエピタキシャル成長していることがわかる．しかし，低温領域(Fig.4-7)では多結晶膜として成長した．この結果は，前章の ZnSe 膜の成長において無極性基板(Si or Ge) 上に成長した場合の結果に一致しており，GaAs のように有極性基板であっても

格子不整合が大きいと、その成長初期条件を決めるためにある程度高い基板温度が必要と考えられる。水素ラジカルの重要性を確かめるために、良好なエピタキシャル成長が可能であった高温領域にて、水素ラジカルを導入しない場合、または窒素ラジカルのみ導入して結晶成長を試みた。すると ZnTe の成長は全く観察されなかった。ZnSe の成長に際しては、反応性の高い H₂Se の反応により ZnSe は Si 基板上でも多結晶として成長したが、ZnTe 膜が成長しないのは原料が有機金属であること、この程度の温度領域では基板温度による前駆体の形成と表面反応が充分行われず、膜成長が起こらないものと考えられる。特に水素ラジカルの効果は成長初期段階におけるもので、基板表面のクリーニングと弱い結合の脱離反応が重要な働きを示していることも確かである。

Fig.4-6 に示した X 線回折パターンから得られた ZnTe の半値幅を計算してみるとおよそ 500 秒程度であり、ZnSe の場合に比べると多少大きな値になっている。しかし、同様な条件で Ge(100)基板上に ZnTe 膜を成長した場合には、ZnTe(111)に強いピークを持つ多結晶膜として成長しており、半値幅も 900 以上と広い値を持つものであった。このことから当然であるが、ZnSe、ZnTe といった有極性の材料の高品質結晶成長には、その基板は有極性で、かつ格子不整合の小さなものであるほうが望ましいことがわかる。

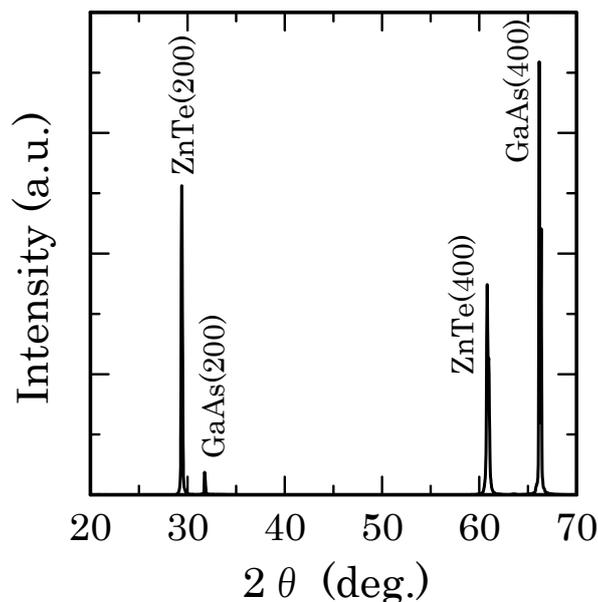


Fig.4-6 XRD pattern of ZnTe grown on GaAs (100) substrate at 300°C.

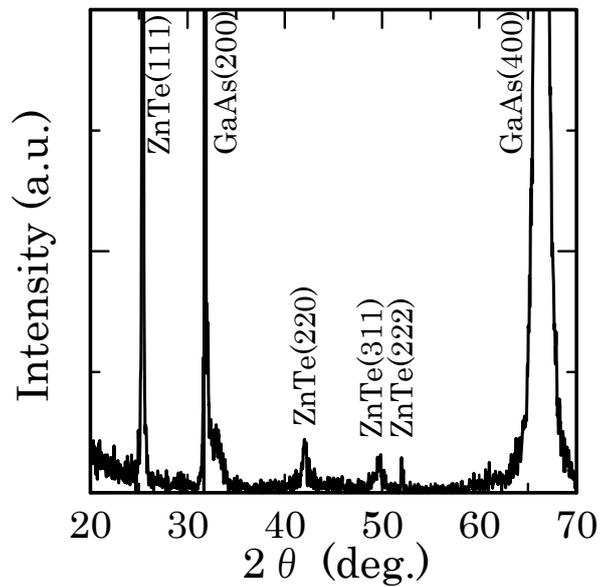
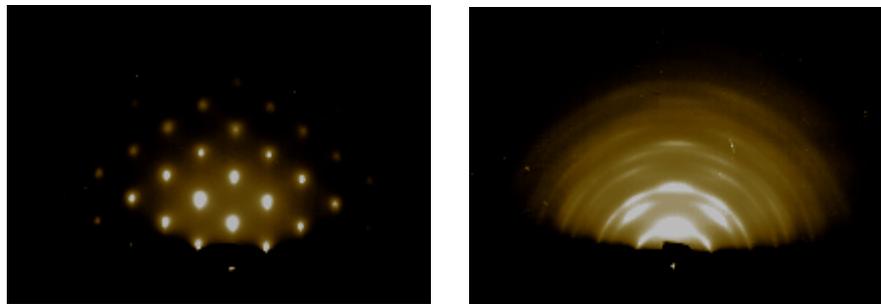


Fig.4-7 XRD pattern of ZnTe grown on GaAs (100) substrate at 100°C.



a. growth temperature of 300 °C b. growth temperature of 100 °C

Fig.4-8 RHEED pattern of ZnTe grown on GaAs (100) substrate.

4.3 不純物添加技術

ZnTe 結晶は通常アンドープの状態では p 型伝導性を示し、I 族、V 族のアクセプタドーパントにより比較的容易に高濃度 p 型ドーピングが可能であった⁷¹⁾⁻⁷³⁾。一方で n 型 ZnTe の作製には、まず p 型の補償を行わなければならないために困難であり、低抵抗 n 型 ZnTe 膜が得られたという報告はほとんどない。最近にな

って、Al をドーピングした n-ZnTe の電子濃度が $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の値のものが報告⁷⁸⁾されているが、まだ研究段階にある。ここで、前章と同様に、窒素ラジカルドーピングを用いて p 型 ZnTe を、n-BuI によるヨウ素ドーピングを用いて n 型 ZnTe の作製を試みた。

4.3.1 窒素ラジカルドーピング

ZnTe においても ZnSe の成長の場合と同様に、窒素またはアンモニアガスをプラズマラジカル源に導入することにより、窒素ラジカルドーピングを試みた。前節で窒素ラジカルのみでは ZnTe はエピタキシャル成長を示さなかったことより、プラズマラジカル源に窒素ガスを使う際は水素との混合ガスをプラズマ化して窒素ラジカルドーピングを行った。以下に代表的な成長条件を示す。

Table 4-2 Typical growth conditions of p-type ZnTe film.

DEZn flow rate	6 $\mu\text{mol}/\text{min}$
H ₂ Se flow rate	6 $\mu\text{mol}/\text{min}$
Flow rate for radical	10 sccm
Rf conditions	50 W, 13.56 MHz
Substrate temperature	200 °C
Growth pressure	0.15 Torr
Substrate	GaAs(100)
N-radical flow rate (N ₂ only)	40 $\mu\text{mol}/\text{min}$

膜質の評価として ZnSe の時と同様に、作製した ZnTe の AES 測定を行った。その結果を Fig.4-9 に示す。Zn, Te のスペクトルは明確に検出されているが窒素、酸素、炭素といった不純物は検出限界以下であった。これより得られた p 型 ZnTe 膜についても、AES の解析の範囲において、原料中の有機基が膜中に取り込まれるといった問題は生じていないことが言える。また、ZnTe の場合もアクセプタドーパントの窒素も検出限界以下であったが、これはアクセプタドーパントの程度では検出できないレベルであり、膜中に窒素原子が取り込まれていないことにはならない。

電極材料には Au を用い、電流電圧測定は Fig.4-10 に示されるような良好なオ

一ミックコンタクトが得られた。この特性より、作製した ZnTe と蒸着 Au は良好なコンタクトが得られることを示している。

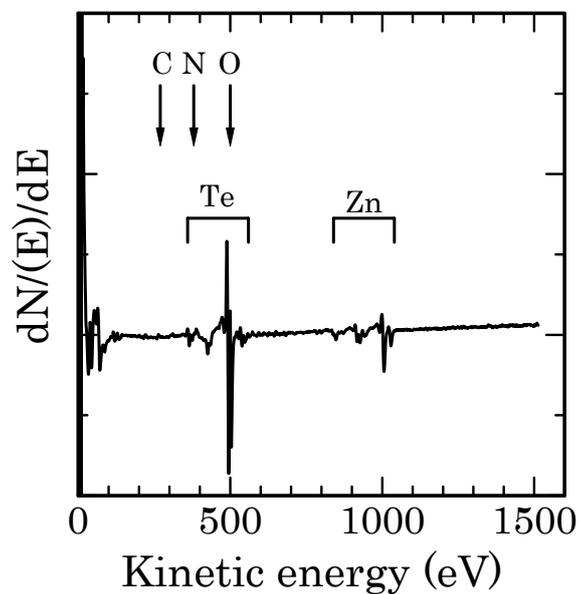


Fig.4-9 Auger electron spectra of N-doped ZnTe film.

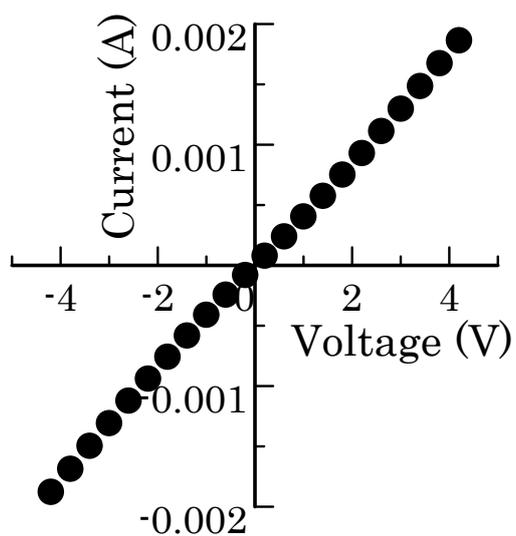


Fig.4-10 The I-V characteristic of N-doped ZnTe film.

電気的特性として、まず基板温度を変化させたときの抵抗率の変化を Fig.4-11 に示す。この時のプラズマラジカル源はアンモニアガスを使用した。図に示されるように、200 °Cを底に抵抗率が最小になっていることがわかる。これは、窒素の水素による不活性化した水素原子の脱離によるアクセプタの増加と、さらに温度上昇による窒素の脱離によるアクセプタの減少と言う効果の両者のバランス点ということが考えられる。低温領域では、これより低い温度になると多結晶膜として成長していることから、結晶性の劣化が抵抗率の上昇の原因ではないかと考えられる。この結果から、今後の成長時の基板温度は 200 °Cとして実験を行った。

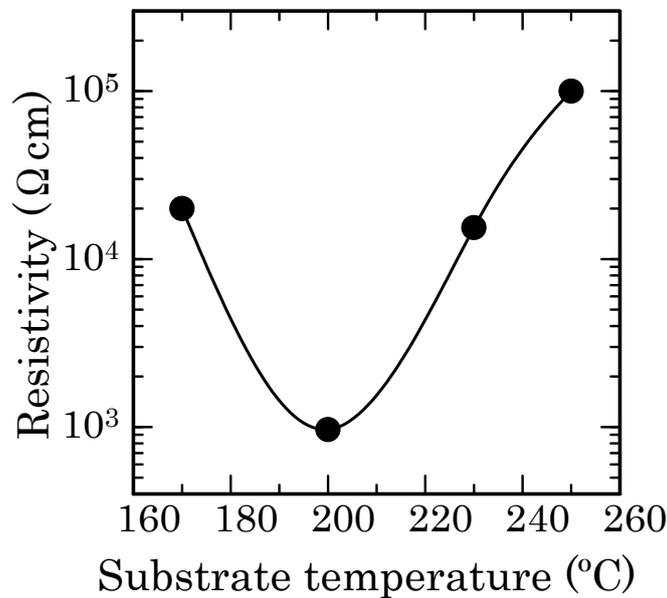


Fig.4-11 The resistivity of N-doped ZnTe film as a function of substrate temperature.

次にプラズマラジカル源に導入するアンモニアガスの流量を変化させて、得られた ZnTe の抵抗率の変化を調べた。この結果を Fig.4-12 に示す。アンモニアの流量を増加するに従い、抵抗率の減少が見られた。これはアンモニアを多く供給することにより、結果的に導入される活性窒素ラジカルの量が増加するためと考えられる。しかし、その抵抗率は $10^4 \Omega\text{cm}$ 以上と高い値を示していることから、水素による不活性化が生じていると考えられ、十分な窒素が有効アクセプタとして働いているとは言えない。

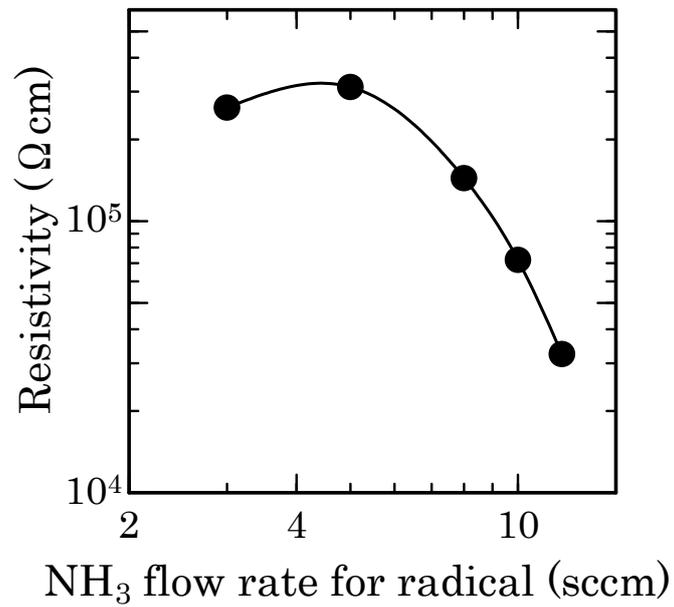


Fig.4-12 The resistivity of N-doped ZnTe film as a function of NH₃ flow rate for radical.

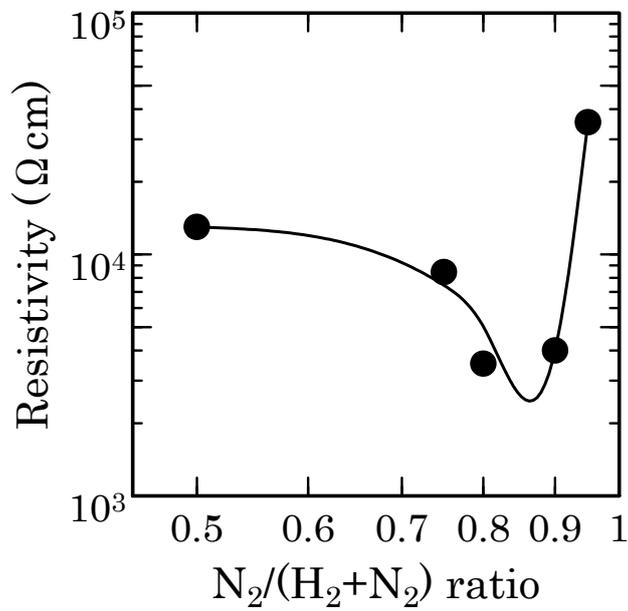


Fig.4-13 The resistivity of N-doped ZnTe film as a function of N/H ratio for radical.

アンモニアガスをプラズマラジカル源に用いたのでは大きな抵抗率の変化が見られなかったため、次にプラズマラジカル源に窒素ガスを使い、得られた抵抗率の変化を調べた。この結果を Fig.4-13 に示す。この場合、プラズマラジカル源に供給するガス量は 10 sccm に固定し、導入する窒素と水素の比を変化させた。この時もアンモニアをプラズマラジカル源に使用した時と同様に、窒素の割合を増やす、つまり供給される窒素ラジカルの増加に伴い抵抗率の減少が見られた。また、窒素の割合が多くなりすぎると抵抗率の増加が見られているが、これは水素ラジカルが十分供給されておらず、水素ラジカルによる成長のために必要な反応性が弱まり、結晶性が悪化したこと、過剰の窒素原子が格子間に入り込みんだことが結晶性の劣化につながったためと考えられる。この場合もアンモニアガスをプラズマラジカル源に用いた場合に比べると抵抗率は幾分減少しているものの、依然高い抵抗率を示すにとどまった。

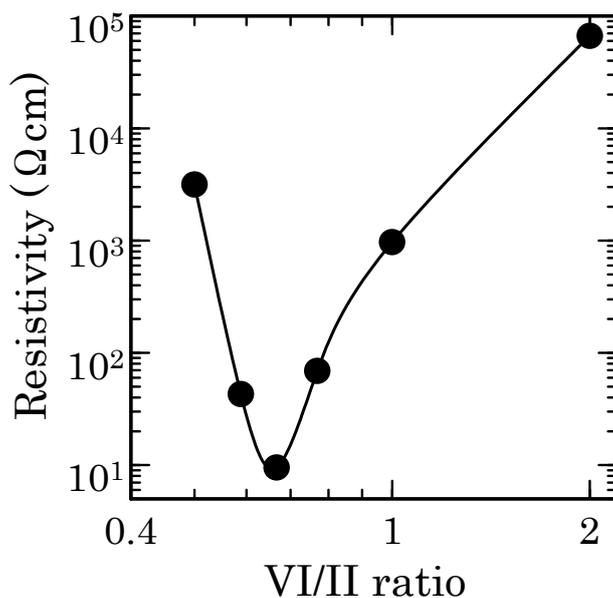


Fig.4-14 The resistivity of N-doped ZnTe film as a function of group VI source flow rate.

今度は、V 族元素である窒素は VI 族の Se サイトに置き換わってアクセプタとして働くため、Zn リッチの条件にすることによりさらに多くの窒素が取り込

まれやすいと考え、VI/II 比を変えて得られた抵抗率変化を調べた。この時のプラズマラジカル源は、アンモニアを使用した。また、DETe の流量は $6 \mu\text{mol}/\text{min}$ と一定に保ち、II 族の DEZn の流量を変化させることによって VI/II 比を変化させた。この時の結果を Fig.4-14 に示す。VI/II=2/3 の時に抵抗率の最小値を得た。この結果から原料の DEZn, DETe のどちらかが極端に多くても ZnTe 母体の結晶性に影響を与え抵抗率は高くなるが、本装置で窒素ドーピングを行う場合には、II 族である Zn の供給を Te に対して 1.5 倍の Zn リッチの条件にすることにより、同量供給したときに比べ約 2 桁程度の抵抗率の減少が見られ、約 $10 \Omega\text{cm}$ の値の p 型 ZnTe が得られることがわかった。しかし、このときの正孔濃度をホール効果によって測定すると約 10^{16}cm^{-3} であり、これではまだ十分な正孔濃度が得られたとは言えない。

そこで、ZnSe の場合と同様に ZnTe の成長もキャリアーガスに水素を用いていることから、アクセプタドーパントの窒素原子が水素で不活性化されていると考え、成長後に熱処理を試みた。熱処理は成長後 MOCVD チャンバー内に搬送し、窒素大気圧中で $600 \text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温して、10 分間保持した。熱処理を行った結果を Fig.4-15 と Fig.4-16 に示す。Fig.4-15 はプラズマラジカル源にアンモニアを用いた Fig.4-12 の熱処理後の場合であり、Fig.4-16 はプラズマラジカル源に窒素と水素の供給比を変化させた Fig.4-13 の場合にそれぞれ対応している。ともに大きく抵抗率の減少が見られ、窒素アクセプタが活性化することにより正孔濃度は 10^{19}cm^{-3} のレベルに到達した。窒素と水素の混合ガスをプラズマラジカル源に用いた時で、最高 $3.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の値の p-ZnTe が得られた。このときの抵抗率は $5.9 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ であり、ホール移動度は約 $30 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。このことから、成長後に熱処理を行うことにより、十分低抵抗の ZnTe が得られることがわかった。

Fig.5-15 に示したプラズマラジカル源にアンモニアを用いた場合は、流量の増加と共に抵抗率が上昇している。これは、熱処理によって水素による不活性窒素が活性化して全体としては抵抗率が減少したものの、アンモニアの導入量が多いとプラズマ化して得られた窒素ラジカルによる膜への損傷が大きくなり、結果的に熱処理前に結晶性の劣化を引き起こしていたことが原因ではないかと考えられる。一方、プラズマラジカル源に窒素を用いた場合には流量の増加と共に抵抗率は減少している。これは膜中に取り込まれていた窒素が熱処理により活性化され、有効アクセプタとして働いたためと考えられる。

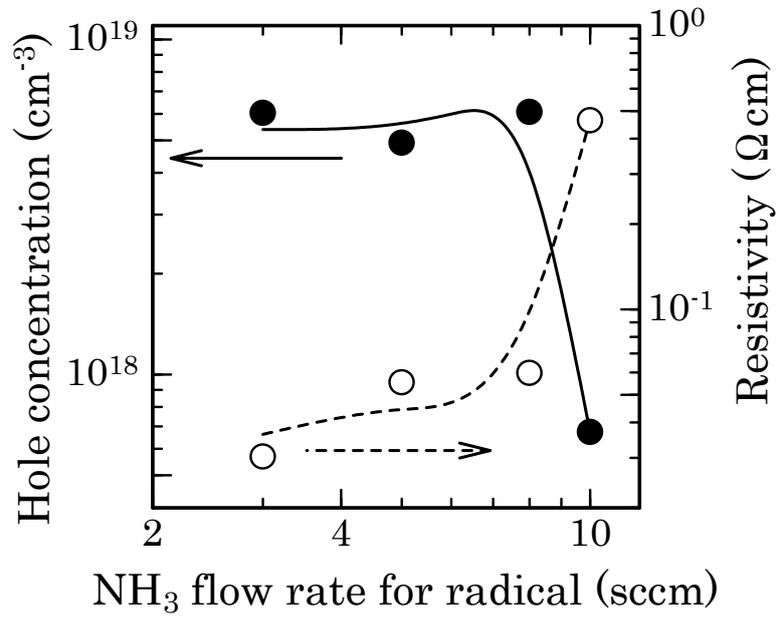


Fig.4-15 The electrical properties of N-doped ZnTe film as a function of NH_3 flow rate for radical after annealing.

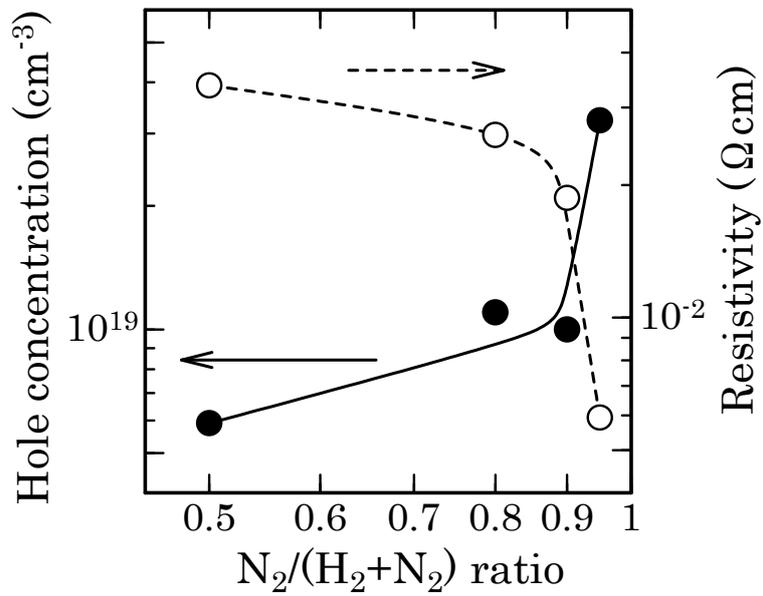


Fig.4-16 The electrical properties of N-doped ZnTe film as a function of N/H ratio for radical after annealing.

正孔濃度と抵抗率の関係は Fig.4-17 に示すようになった。窒素ガスをプラズマラジカル源に用いた場合は黒丸で、アンモニアガスを用いた場合は白丸で示してある。この時の傾きはどちらの場合もほぼ-1 であり、濃度変化による移動度の大きな変化はないことが言える。これより計算できるホール移動度は、プラズマラジカル源ガスに窒素を用いた場合が約 $30 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であり、アンモニアを用いた場合は約 $20 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ となる。この違いは、水素と窒素の混合ガスをプラズマ化した場合、窒素原子と水素原子の割合はアンモニアの N:H が 1:3 に比べて窒素の量が多く、かつ水素が必要最小限に抑えることができること等、条件の制御が良くできるためと考えられる。

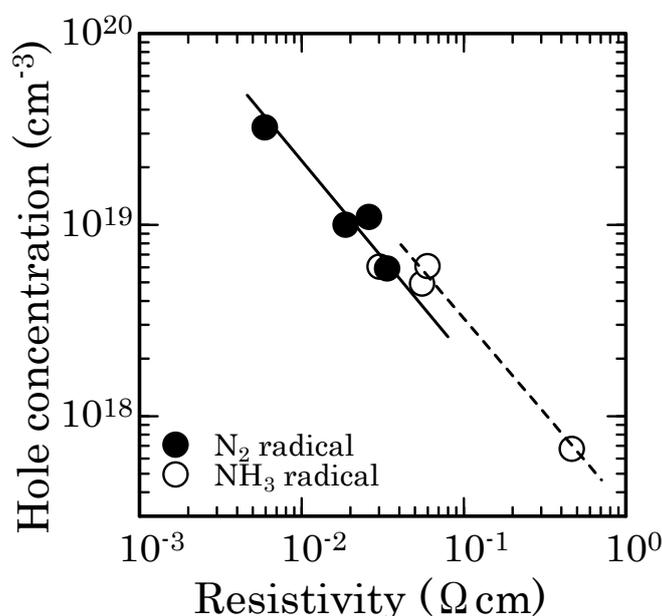


Fig.4-17 The correlation between carrier concentration and resistivity for N-doped ZnTe films.

4.3.2 n-BuI によるドーピング

前章で述べた n-ZnSe の成長には水素ラジカルが有効に働いており、n-BuI を用いたヨウ素ドーピングにより高濃度 ZnSe が得られた。そこで、ZnSe の場合と同様の手法を用いて n 型 ZnTe 膜の作製を試みた。

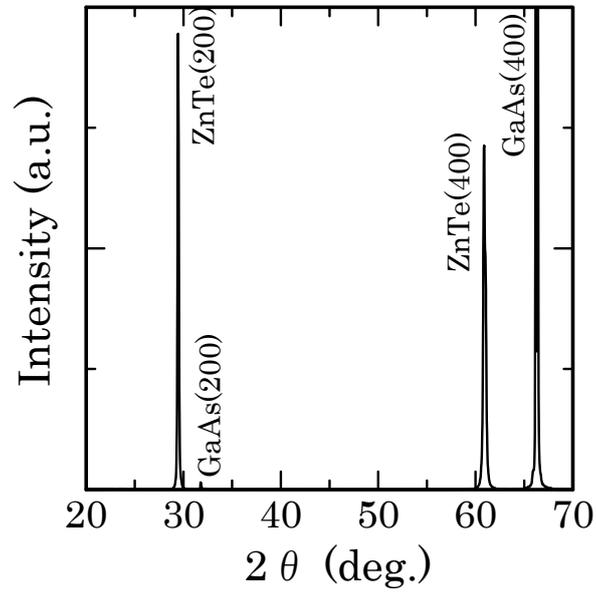


Fig.4-18 XRD curve of I-doped ZnTe films on GaAs (100) substrate.

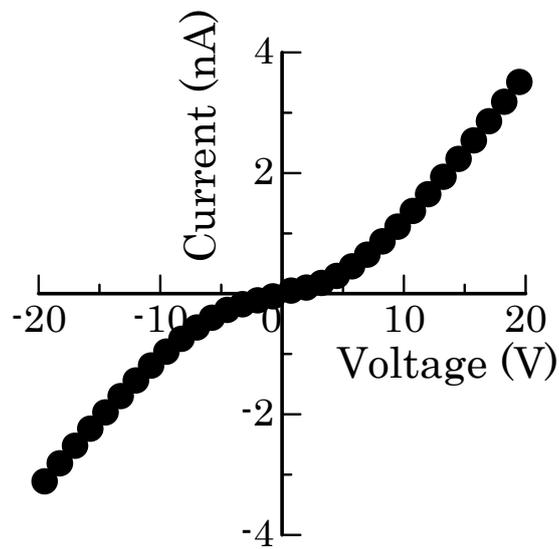


Fig.4-19 The I-V characteristic of I-doped ZnTe film.

Fig.4-18 に GaAs 基板上に作製した X 線回折パターンを示す。ヨウ素ドーピングを行っても良好にエピタキシャル成長していることが確認できる。しかし、電極として Al を蒸着し、電流電圧特性を測定してみたところ、Fig.4-19 に示すような特性が得られた。この時の電流値は nA のオーダーであり、オーミックコンタクトも得られていない。得られた ZnTe 膜の p 型、n 型の判定は、ショットキーを利用した potential profiling 法⁷⁹⁾を用いて n 型 ZnTe が得られていることを確認している。しかし、このグラフの傾きより抵抗率を求めると約 24 kΩcm と高抵抗を示し、デバイス作製に必要なまでの低抵抗薄膜は得られなかった。これは p-ZnSe ができにくいと同様に、もともと p 型として得られやすい ZnTe は、この p 型の補償を行ってから n 型に伝導性が変化すると考えられる。また、ZnTe の原料もドーピング源のヨウ素原料もすべて有機金属であり、過剰にヨウ素を導入することは ZnTe の成長そのものに影響を与えかねない。これより、本 MOCVD 装置において、n 型伝導を示す ZnTe 膜が得られたが、低抵抗化を目指すには更なる作製方法・条件を考え直す必要がある。

4.4 まとめ

RPE-MOCVD 法により ZnTe の結晶成長を行った。有機原料である DEZn と DETe を用い、150 °C以上の基板温度で、かつ成長時に水素ラジカルを照射したときのみエピタキシャル成長が可能であった。この結果は、ZnSe 膜の成長において無極性基板(Si 及び Ge)上に成長した場合の結果に一致しており、GaAs のように有極性基板であっても約 7%の大きな格子不整合が存在するため、その成長初期条件を決めるためにある程度高い基板温度が必要となる。しかし、この時の温度領域は通常の CVD 法でに比べればかなり低温であり、150 °C以上において良好なエピタキシャル結晶膜が得られている。さらに、水素ラジカルの働きも、特に成長初期段階においての基板のクリーニングと弱い結合の脱離が ZnTe 成長に重要な要素であることがわかった。

不純物添加では、窒素もしくはアンモニアを用いて窒素ラジカルドーピングを行った。得られた p 型 ZnTe と蒸着 Au 電極のコンタクトはオーミックであった。プラズマラジカル源として窒素と水素の混合ガスを用いた場合は窒素の割合が増加するとき、アンモニアガスを用いた場合はその流量を増加するに従い、

得られた p-ZnTe の抵抗率は減少した。しかし、その抵抗率は最小で 10 Ωcm 程度の値までしか減少しなかった。この原因として水素による不活性化が考えられる、このことから成長後熱処理を試みた。この結果、抵抗率の飛躍的な減少がみられ、抵抗率で 5.9×10^{-3} Ωcm、正孔濃度で 3.2×10^{19} cm⁻³ の値の低抵抗 p 型 ZnTe を得ることが出来た。これは、ZnTe 中における窒素が水素によって不活性化されていたものが活性化したためと考えることが出来る。しかし、熱処理行程はデバイス作製等に問題を残すものである。

一方 n 型ドーピングにおいて、n-BuI を用いてヨウ素ドーピングを試みたが、現在のところ高抵抗を示す ZnTe 膜しか得られておらず、低抵抗の n 型 ZnTe を得るには至らなかった。今後低抵抗化に向けて、更なる条件の検討が必要である。

第5章 CdTe系三元混晶の成長

5.1 背景

CdTeはSiやGeに比べて原子番号が大きく、X線、 γ 線の検出効率が高い化合物半導体である。また、そのバンドギャップも約1.5 eVと広いことから室温での動作が可能となり、ワイドレンジの放射線検出器^{18), 19), 80)-82)}としての応用が期待できる材料である。一方でCdZnTeは、このCdTeにZnを加えた三元混晶化合物半導体であり、Znの取り込み量を制御することにより、CdTeからZnTeまでバンドギャップや格子定数を変化させることが出来る。Znを加えることによりCdZnTeはCdTeよりも広いバンドギャップであるZnTeの約2.4 eVまで連続的に広げることが出来、抵抗が大きくなる⁸³⁾ことから更に高電界に耐えうる材料となり、暗電流・ノイズの少ない放射線検出器⁸⁴⁾⁻⁹⁰⁾が得られるという利点がある。CdZnTe単結晶は、ブリッチマン法⁹¹⁾⁻⁹³⁾をはじめ、様々な方法^{94), 95)}により作製されているが、MOCVD⁹⁶⁾⁻⁹⁸⁾法やMBE法⁹⁹⁾を用いたエピタキシャル膜も得られている。近年では結晶成長技術が向上し、大型で均質な単結晶の作製¹⁰⁰⁾も可能となり、半導体検出器による放射線計測技術が医療や工業計測に広く応用されるようになってきた。また、LD、LED等の発光素子の量子井戸層¹⁰¹⁾⁻¹⁰⁴⁾に使われることもあり、現在注目されている材料の一つである。

5.2 CdZnTe エピタキシャル成長

CdZnTeはCdTeとZnTeの混晶半導体である。この混晶半導体は、化合物半導体の固溶体結晶と考えることができ、ある温度において熱平衡状態下で固溶体になり得ない組成領域(miscibility gap)が存在する。この領域では、液相でのエピタキシャル成長が不可能であり、おおむね組成 x が0.2-0.8の間では、CdTeとZnTeの両方が混在した相となり、相分離⁹⁹⁾を起こし易くなる。それ故、CdZnTeの単結晶成長において、Znの取り込みは約10%以下に制限⁹²⁾されてしまい、Zn組成が多いCdZnTeでかつ、結晶性の良いものは作製困難¹⁰⁵⁾であった。

相分離を起こさせないために、CdZnTe の結晶成長は低温で行うことが必要である。本研究で用いた RPE-MOCVD 法は、成長過程にプラズマを利用し、プラズマラジカルによって原料を分解し、その分解反応を薄膜成長に適用していることから、通常行われている MOCVD 法に比べてはるかに低い温度領域での成長が可能となるものである。このような理由から、本実験装置を用いて CdZnTe の成長を行うことは大きな利点である。さらに、不純物添加としてラジカルドーピングが可能であることから、次章で述べるデバイス作製のために、窒素ラジカルドーピングによる p 型 CdZnTe の成長に対する研究も行った。

5.2.1 組成制御

三元混晶である CdZnTe 結晶は、作製時にその組成を制御する必要がある。自由に組成制御が可能であれば、CdTe から ZnTe までの間で、デバイスデザインに必要なエネルギーバンドギャップや格子定数の CdZnTe 膜を得ることが出来るため、エピタキシャル膜作製時の重要な要素となる。以下に本実験で使用した代表的な成長条件を示す。基板温度は前章で述べた ZnTe において、成長初期条件を決めるためにある程度高い基板温度が必要であることと、CdZnTe は熱に弱い材料であるため出来るだけ低温での成長を行いたいことを考えて、およそ 150-200 °C の範囲に基板温度を設定した。

Table 5-1 Typical growth conditions of CdZnTe film.

DEZn flow rate	0-24 $\mu\text{mol}/\text{min}$
DMCd flow rate	0-24 $\mu\text{mol}/\text{min}$
DETe flow rate	12 $\mu\text{mol}/\text{min}$
H ₂ flow rate (for radical)	10 sccm
Rf conditions	70 W, 13.56 MHz
Substrate temperature	150-200 °C
Growth pressure	0.2 Torr
Substrate	GaAs(100)

組成制御にあたって、得られた Cd_{1-x}Zn_xTe がどれだけ Zn を取り込んでいるのかを知る必要がある。CdTe も ZnTe も結晶構造は共に閃亜鉛鉱構造をとり、そ

それぞれの格子定数は 6.48\AA と 6.10\AA である。 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ の格子定数がベガード則に従うとすれば、 X 線回折パターンの(400)のピーク位置から、その得られた CdZnTe 膜の組成成分を決定することができる。以後、得られた CdZnTe 膜の組成の議論は、 XRD の CdZnTe(400)ピーク位置から得られたものを使用する。

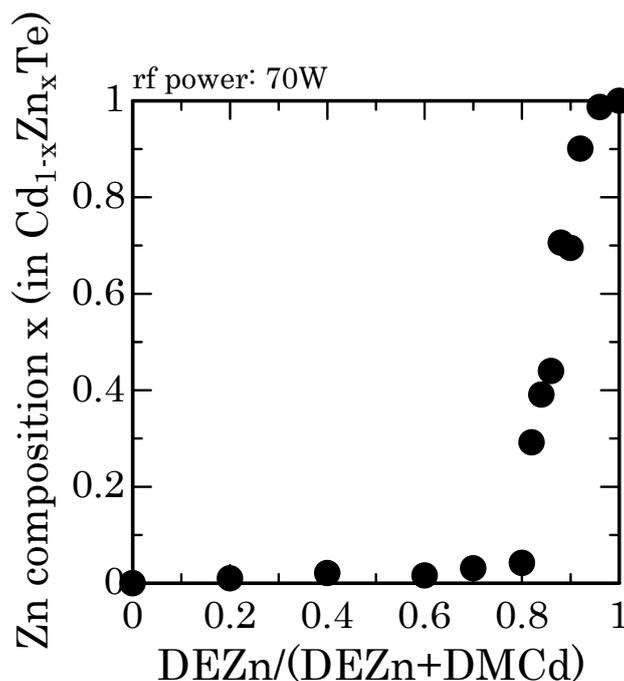


Fig.5-1 The Zn composition x in $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ layers as a function of the ratio of $\text{DEZn}/(\text{DEZn}+\text{DMCd})$.

まず、II 族原料である DEZn と DMCd の導入量を変化させた場合における組成の変化を調べた。II 族原料の導入量割合と得られた $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 膜の x 成分の変化を Fig.5-1 に示す。この時の基板温度は $200\text{ }^\circ\text{C}$ であり、水素ラジカルのためのプラズマラジカル源の高周波出力を 70 W とした。DEZn の導入割合は全 II 族原料に対するものとし、これを $R_1 [= \text{DEZn} / (\text{DEZn} + \text{DMCd})]$ と定義する。なお、この実験での VI/II 比は 1 とした。導入量 R_1 を 0 から 80 % まで増加させても、成長して得られた膜はほぼ CdTe 組成であった。しかし、DEZn の導入量 R_1 をそれ以上にすると Zn 組成は急激に増加し、得られた組成は CdTe から ZnTe まで全組成範囲での成長が可能であることがわかった。これより、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 膜は II

族原料の導入量制御のみで組成を任意に決めることが出来るということがわかった。この時、GaAs 基板と同時にガラス基板にも膜成長を行い、室温における透過率の測定結果から光学吸収端を求めた。ガラス基板上では多結晶として成長するが、光学バンドギャップはほぼ単結晶の場合と同じと考えることが出来る。Fig.5-2 に示されるように、CdZnTe 中の Zn 組成が増加すると共に光学バンドギャップも直線的に増加し、CdTe の 1.6 eV から ZnTe の 2.4 eV まで変化していることがわかる。この結果も踏まえて、II 族原料の導入割合を変化させれば CdTe から ZnTe まで全組成範囲での結晶成長が可能であることがわかる。

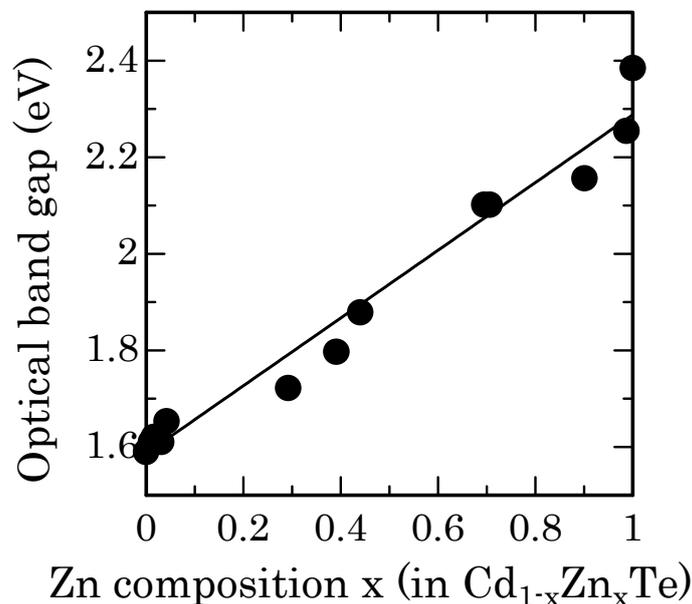


Fig.5-2 The optical bandgap energy as a function of Zn composition x in Cd_xZn_{1-x}Te layers.

ここで、これら得られたエピタキシャル層の結晶性を X 線による半値幅の値で議論する。この時の結果は、Fig.5-3 に示すようになった。得られた組成が CdTe の付近では 500-700 秒程度であり、CdTe の時が約 470 秒であることから、わずかに含まれた Zn により広がりを見せていることがわかる。DEZn の導入量 R₁が増加すると急激に半値幅の値は大きくなり、組成 x が 0.3 の時が最大となり、組成がさらに増加し ZnTe の組成に近づくにつれてまた半値幅の値は減少し始め、

ZnTe 組成時の値は約 500 秒のものが得られた。これは、混晶になることにより、Zn の空間的分布の均一性によりゆらぎが生じ、XRD の半値幅を大きくしているものと考えられる。このゆらぎが生じる時は、結晶性がよくても半値幅としては広くなる。

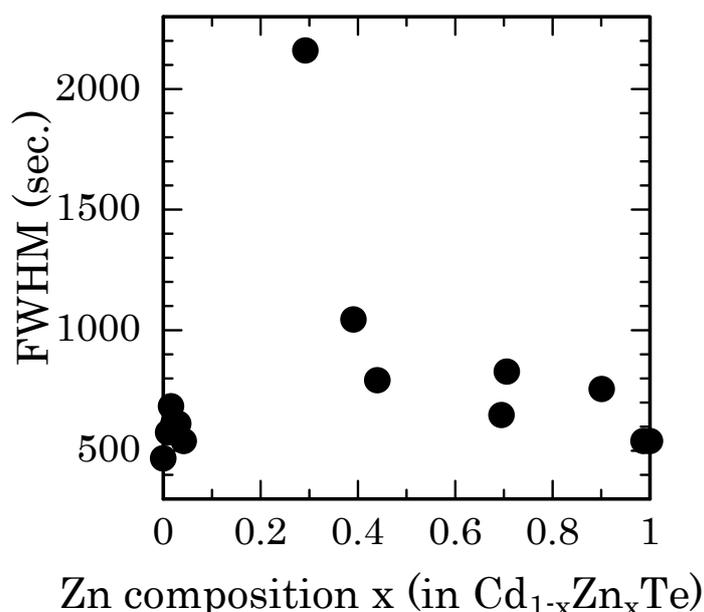


Fig.5-3 The FWHM of XRD as a function of Zn composition x in Cd_xZn_{1-x}Te layers.

Fig.5-1 に示されるように、DEZn 導入量 R_1 が小さいときにはほとんど膜中に Zn が含まれない CdTe が得られたことから、原料である DMCd の水素ラジカル及び熱による分解が DEZn よりも優先的に行われ、薄膜形成に寄与していることが考えられる。分解過程を調べるために、II 族原料の DEZn と DMCd を同じ量だけ導入した、導入量 R_1 が 0.5 の時において、水素ラジカル生成ためのプラズマラジカル源の高周波出力を変化させる実験を行った。Fig.5-4 に示した結果からわかるように、この範囲での高周波出力変化では得られた組成がほとんど変化しなかった。このことから、この程度の高周波出力変化、もしくは水素ラジカルの導入量の変化では、原料の DMCd のほうがまだ優先的に分解され、Cd が膜中に取り込まれやすい状態にあると思われる。ここで、プラズマラジカル源の高周波出力が 50 W よりも小さいときには CdZnTe の成長は確認できてい

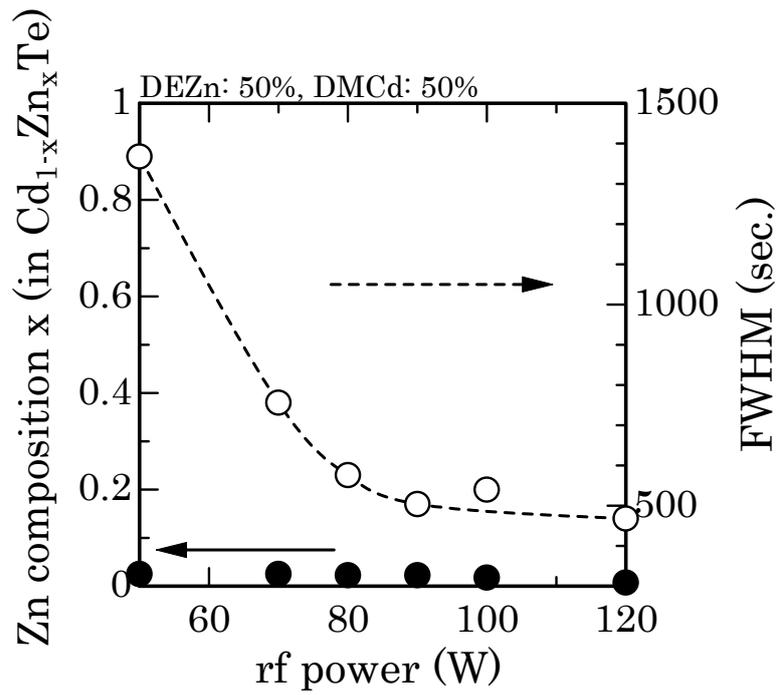


Fig.5-4 The hydrogen plasma power dependence of Zn composition x in $Cd_xZn_{1-x}Te$ layers; the ratio of DEZn/(DEZn+DMCd) is 0.5.

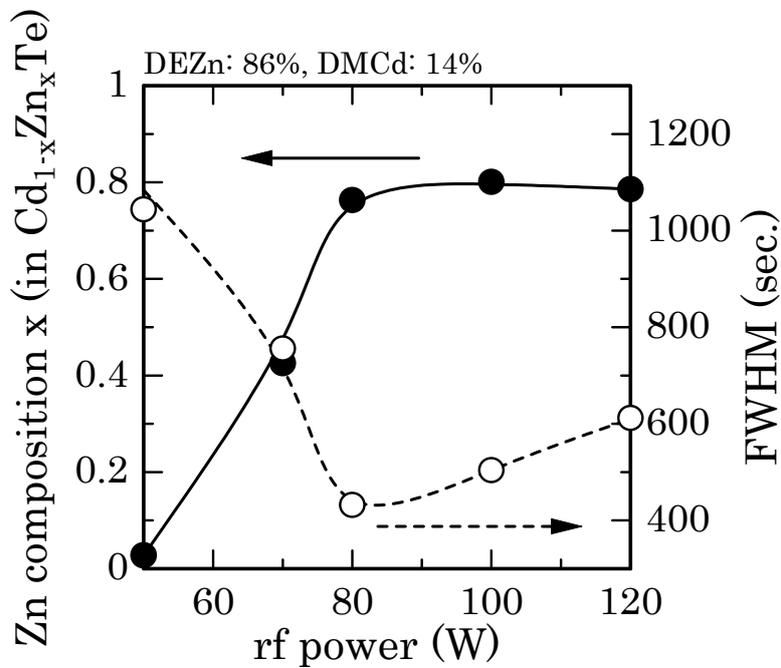


Fig.5-5 The hydrogen plasma power dependence of Zn composition x in $Cd_xZn_{1-x}Te$ layers; the ratio of DEZn/(DEZn+DMCd) is 0.86.

ない。これは、前章の ZnTe と同様に、十分な水素ラジカルが成長初期段階に特に必要であることを示している。XRD の半値幅は、高周波出力増加に伴いむしろ小さくなった。この理由は、水素ラジカルの導入量の増加により、基板表面での吸脱着反応が促進され、表面状態が改善されたためと考えられる。

そこで、今度は Fig.5.1 において Zn 組成が約 0.5 となった時の成長条件の状態を実現する、導入量 R_1 が 0.86 の時の条件にして、同じように高周波出力を変化させる実験を試みた。この時の結果を Fig.5-5 に示す。プラズマラジカル源の高周波出力が 80 W まで増加すると、それに伴い Zn 組成も増加していることがわかる。これは、この高周波出力の領域では原料の DEZn が完全に分解されておらず、水素ラジカルの導入量が増えたことにより分解されていない DEZn が分解され、その結果として薄膜中に Zn が取り込まれていったものと考えられる。しかし、さらに高周波出力をあげても得られた組成は約 0.8 で飽和しており、これは導入した DEZn の割合が 0.86 であることから、この高周波出力領域からはすでに原料の DEZn が完全に分解され、水素ラジカルが過剰にある状態になっていると考えられる。この場合の半値幅も、先ほどと同様に高周波出力の増

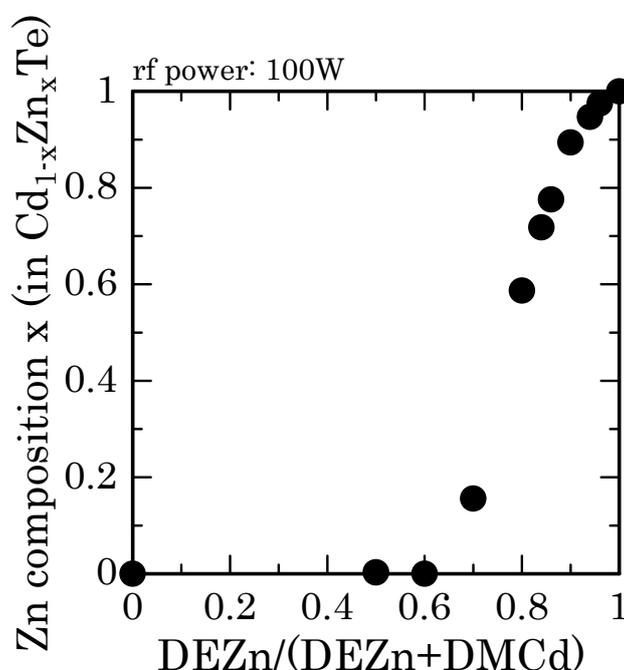


Fig.5-6 The Zn composition x in $Cd_xZn_{1-x}Te$ layers as a function of the ratio of $DEZn/(DEZn+DMCd)$ with the rf power of 100 W.

加に伴い半値幅が小さくなっている。高い高周波出力領域で半値幅が少し大きくなっているが、これは過剰な水素ラジカルが存在する雰囲気中で水素ラジカルによる成長表面への効果が顕著に現れるようになり、成長した CdZnTe 膜へダメージを与えているためと思われる。

この結果を踏まえて、プラズマラジカル源の高周波出力を 70 W からさらに高い 100 W にして、Fig.5-1 に示したものと同様な実験を試みた。Fig.5-6 に示されるように、高周波出力が 70 W の時に比べて水素ラジカルの導入量が増えていることになるから、Zn 組成が変化し始める点が異なり、ここでは導入量 R_1 が約 0.7 の時になっている。これは、実効的に水素ラジカルの導入量が増え、高周波出力が 70 W の時に比べて変化点がシフトし、導入量 R_1 が 70 % の時から Zn が膜中に取り込まれていったためと考えることが出来る。以上のことから、DMCdの方が DEZn よりも優先的に水素ラジカルにより分解され、Zn 組成を決める際に水素ラジカルの導入量が重要な要素となることがわかった。

5.2.2 窒素ラジカルドーピング

デバイス作製の上で不純物添加技術の確立は、必要不可欠なことである。CdZnTe においても様々な方法でドーピングが試みられている^{71), 106)}。本研究では、第 3 章、第 4 章で述べてきたように、水素ラジカルを成長過程に用いて成長を行っていることから、プラズマラジカル源に窒素原子を含むガスを用いることにより窒素ラジカルドーピングが可能となる。そこで、CdZnTe においてもこの窒素ラジカルドーピングを試みた。

プラズマラジカル源として窒素ガスのみで CdZnTe の成長を試みたところ、薄膜の成長は観察されなかった。これはプラズマ化されて得られた窒素ラジカルのみでは十分な原料分解ができないことから、成長過程に水素ラジカルの存在が必要不可欠であり、これは前章で述べた ZnTe の成長の時と同じである。これより、プラズマラジカル源ガスとして窒素を用いる場合は水素との混合ガスにして導入することにする。プラズマラジカル源に窒素と水素の混合ガスとアンモニアを使用したときに、ほぼ同程度の結果が得られたことから、以下の実験ではアンモニアをプラズマラジカル源ガスとして使用し、その結果について報告する。なお、電氣的測定に際して、蒸着した金を電極に用い、室温で Van der

Pauw 法により抵抗率とホール係数の測定を行った。

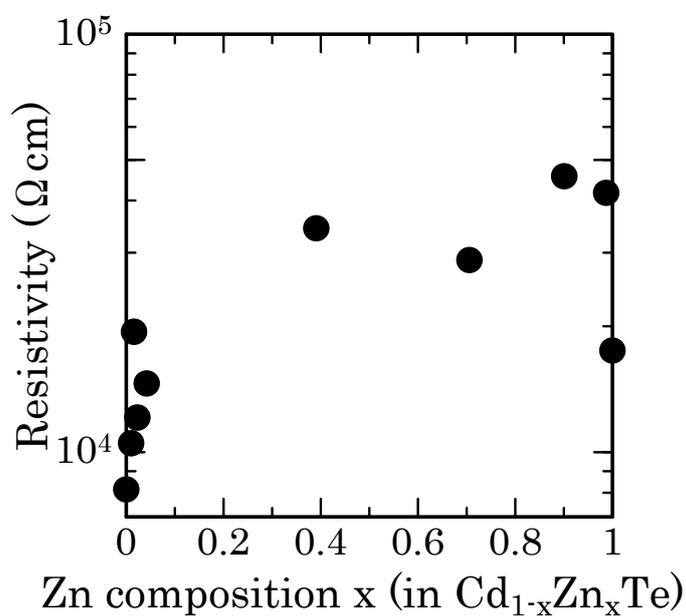


Fig.5-7 The resistivity of un-doped CdZnTe layers as a function of the Zn composition x in $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ layers.

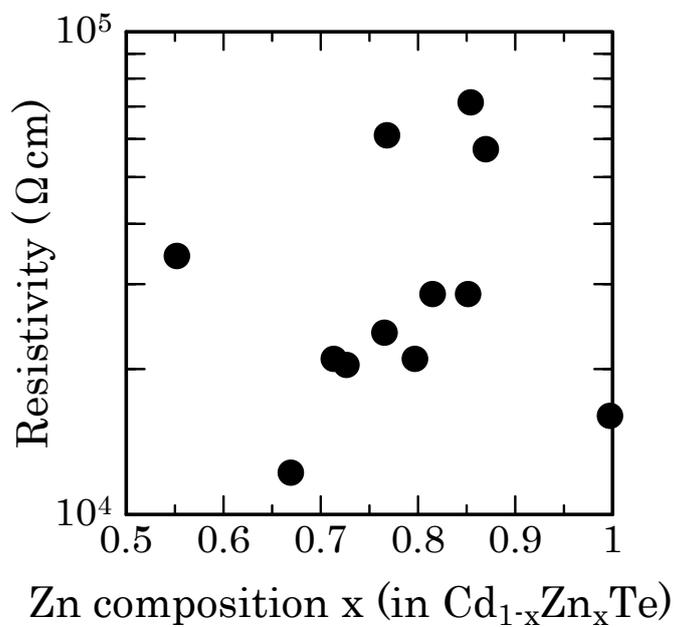


Fig.5-8 The resistivity of p-type CdZnTe layers as a function of the Zn composition x in $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ layers.

まず、比較のために II 族原料の導入割合を変化させた Fig.5-1 のアンドープの状態において抵抗率の測定を行った。この結果を Fig.5-7 に示す。図からわかるように、約 $10^4 \Omega\text{cm}$ の値を持つ高抵抗率を示した。

次に窒素ラジカルドーピングを行った時の抵抗率の変化を Fig.5-8 に示す。得られた CdZnTe は、CdTe から ZnTe の範囲全体に渡って p 型伝導性を示すものの、およそ $10^4 - 10^5 \Omega\text{cm}$ の範囲の値を持つ高抵抗 CdZnTe 膜であり、ドーピングを行っていない場合とほとんど変化がなかった。このように抵抗率が高い値を示したのは、ZnTe と同様に、膜中に取り込まれた窒素原子が VI 族のテルルサイトに置換できていない、または水素による不活性化が生じているためと考えられる。そこで、これら成長した薄膜に熱処理を行うことにした。

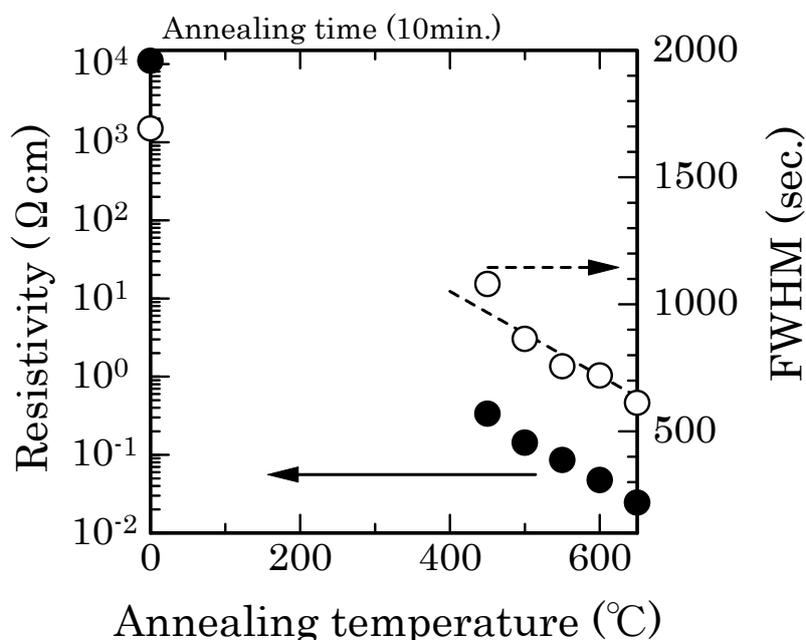


Fig.5-9 Relationship between the resistivity and the annealing temperature.

まず熱処理条件を決めるため、熱処理の温度を変化させたときの抵抗率と XRD の半値幅のグラフを Fig.5-9 に示す。温度が 0°C というものは熱処理を行っていない as-grown である。この時の CdZnTe の組成は、前章で述べたように、この熱処理が ZnTe において有効であったため、ZnTe 組成に限りなく近いものとして、 $\text{Cd}_{0.02}\text{Zn}_{0.98}\text{Te}$ となる条件にて実験を行った。また、ここに示すサンプル

は同時に成長したものを、それぞれ熱処理条件を変えて測定したものである。図に示されるように、熱処理温度を高くするにつれて熱エネルギーが増加するため、抵抗率の値は急激に減少し、約 $10^4 \Omega\text{cm}$ からおよそ 5 桁小さな値となった。これは、格子間に入り込んだ窒素原子が活性なサイトに移動したか、又は、不活性化していた窒素原子が水素の放出したことにより活性化したためと考えられる。これは X 線回折パターンの半値幅が熱処理温度上昇に伴い狭くなっていることから、加熱することにより窒素原子が Te 格子位置に移動したものと考えることができる。この図は 650°C までしか示していないが、これより温度を更に上げると抵抗率も下がり、なお結晶性の良いエピタキシャル層が得られるように思われるが、 650°C のサンプルにおいて、すでに表面は目視レベルで白濁がわかるものになっていた。 600°C までは表面状態も鏡面が得られたことから、今後の熱処理はすべて MOCVD チャンバー内にセットし、窒素大気圧中で 600°C に保持し 10 分間という条件で行った。

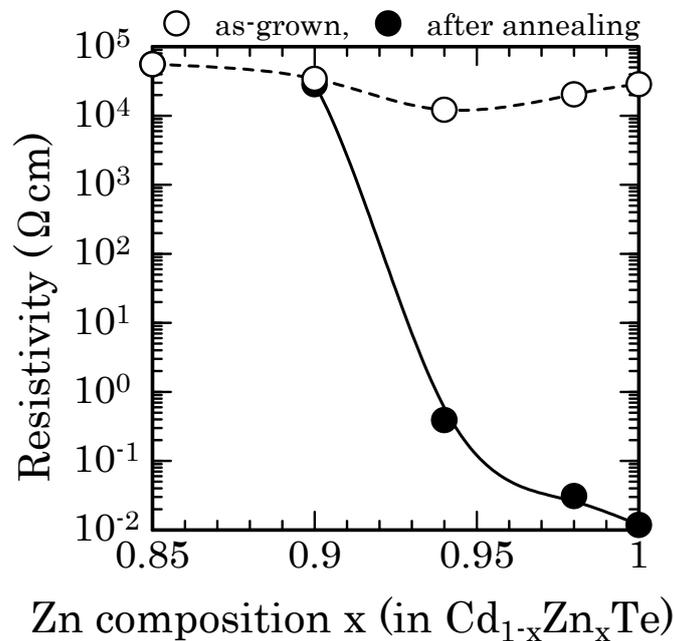


Fig.5-10 The resistivity of annealed and as-grown p-type CdZnTe layers as a function of the Zn composition x in $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ layers.

熱処理によって抵抗率が大幅に下がったことから、II 族原料を変化させた時において熱処理を施した結果を Fig.5-10 に示す. 比較のために熱処理を行う前と熱処理を行った後の両方を示した. 図から明らかなように、Zn 組成が 0.9 よりも大きい ZnTe に近い組成のときに急激に抵抗率の減少が見られた. しかし、それよりも Cd 組成が増えていくと熱処理による影響はほとんど見られず、成長後未処理の薄膜も熱処理を行った薄膜も抵抗率に変化はなかった. このことから、ZnTe に近い組成の CdZnTe 膜であれば熱処理により抵抗率を著しく減少できることがわかった. ZnTe の組成に近いところであるが低抵抗の薄膜が得られたことから、ホール測定を行った. その結果、Zn 組成が 0.98 のサンプルにおいて、抵抗率が $3.7 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 、正孔濃度が $1.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ のものが得られた. このときのホール移動度は $13 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった.

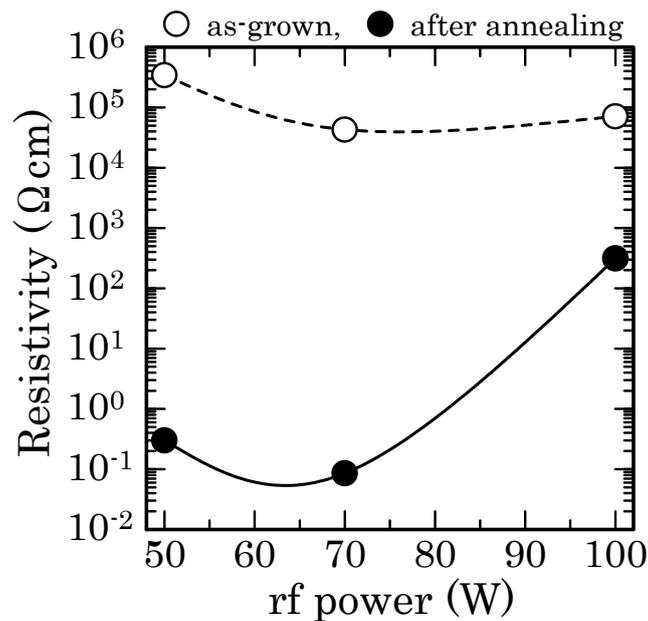


Fig.5-11 The resistivity of annealed and as-grown p-type CdZnTe layers as a function of the rf power.

次に、プラズマラジカル源の高周波出力を変えることにより実効的に照射される窒素ラジカルの量が変わることから、この高周波出力を変化させたときの抵抗率の変化を調べた. この時の組成も熱処理によって抵抗率変化が大きか

った $\text{Cd}_{0.02}\text{Zn}_{0.98}\text{Te}$ となる成長条件とした。Fig.5-11 に示されるように、成長後の薄膜ではプラズマラジカル源ガスにアンモニアを使用していることから、水素、窒素ラジカルの導入量が増えることになり、抵抗率も下がる傾向にあることがわかる。しかし、100 W では、水素ラジカルによる不純物を取り除く作用が強まり、抵抗率としてはさほど変化はみられていない。これらに熱処理を行うと抵抗率は大きく減少し、膜中の不活性化されていた窒素原子が水素の放出したことにより活性化したためと思われる。しかしプラズマラジカル源の高周波出力の大きいところでは、弱い結合の脱離反応の影響が強く、もともとの膜中に窒素があまり取り込まれていなかったと考えられる。よって、効率よく窒素ラジカルドーピングが行える高周波出力は70 W 程度で行うのが妥当だと考えられる。

以上のように、窒素ラジカルドーピングを行った CdZnTe に結晶成長後熱処理を行うと、 ZnTe に近い組成においてのみであるが低抵抗 p 型 CdZnTe 膜が得られることがわかった。しかし、 CdZnTe は熱に弱い材料であり、600 °C という高温処理はデバイス作製を考える上でも避けたいプロセスである。そこで、新たに成長条件を見直すことにより、熱処理なしでドーピング効果の得られる条件を探す実験を行った。

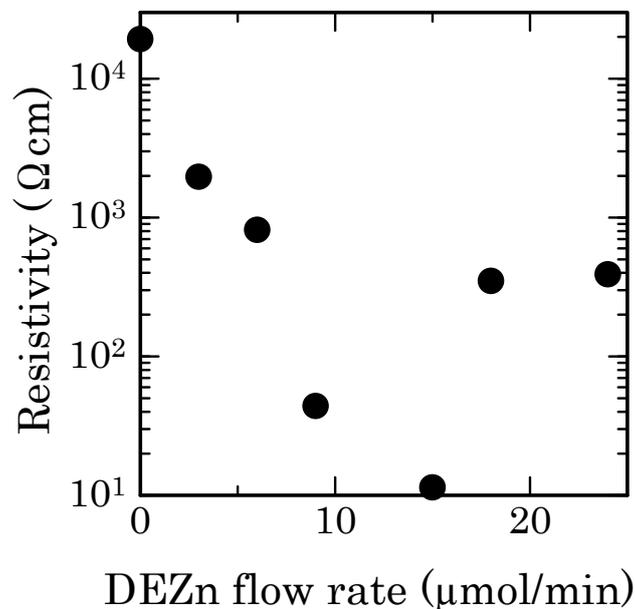


Fig.5-12 The resistivity of p-type CdZnTe layers as a function of the DEZn flow rate.

II 族原料の導入方法として、CdTe の成長条件に DEZn を加えるような条件に設定して CdZnTe の結晶成長を試みた。この時の DMCd の流量は 24 $\mu\text{mol}/\text{min}$ で、DETe の流量は 12 $\mu\text{mol}/\text{min}$ とした。また基板温度は 150 $^{\circ}\text{C}$ とし、プラズマラジカル源の高周波出力は先ほどの結果より 70 W とした。この時もプラズマラジカル源ガスとして、アンモニアを 10 sccm 導入した。ここで、パラメーターとして DEZn の導入量を変化させているが、この範囲ではまだ DMCd の導入量以下であるため、得られた薄膜は Fig.5-1 に示した導入量 R_1 が 50 % 以下の時に相当し、その組成はほぼ CdTe にわずかに Zn が含まれるものとして得られたものである。Fig.5-12 に示されるように、DEZn の流量を増加させると抵抗率の減少が見られた。これは、得られた組成としては CdTe に近い薄膜であるが、Zn が加わることにより窒素原子を取り込みやすくなっているためだと思われる。しかし、DEZn の導入量を更に増加すると、逆に抵抗率が上昇していることがわかる。これは、DEZn の流量が 24 $\mu\text{mol}/\text{min}$ になったときの VI/II 比は 0.25 となることから II 族原料過剰の状態になり、Fig.4-14 からも抵抗率増加がみられたと考えられる。ここで DEZn の流量が 15 $\mu\text{mol}/\text{min}$ の時に抵抗率は最小値となったが、まだ約 10 Ωcm の抵抗値を示すにとどまり、まだ他の条件設定等が必要である。

5.3 CdSeTe エピタキシャル成長

デバイス作製を考えると、とりわけ発光・受光素子においては必然的に n 型、p 型両方の伝導性の制御が要求される。しかし、アンドープ CdZnTe は p 型伝導を示し、Cl 等のドナー材料を添加して高抵抗単結晶の作製¹⁰⁷⁾を行うなど、自己補償効果により低抵抗 n 型膜を得ることが極めて難しい状況にある。そこで、CdSe はアンドープの状態でも n 型になり、CdZnTe において Zn の代わりに Se を混ぜた CdSeTe を使用すれば低抵抗 n 型膜が得られると考えられる。よって、本研究では n 型材料として CdZnTe の代わりに CdSeTe を選択し、この三元混晶 CdSeTe についての結晶成長を試みた。また CdSeTe は、その組成を制御することにより CdZnTe と格子整合系での成長が可能であり、且つ、Se を加えることで低抵抗 n 型膜が得られるという利点を持つ材料である。

本研究では、将来的に CdZnTe 基板を用いた p-i-n 構造デバイスを作製したいと考えているため、現在得られるであろう高抵抗 CdZnTe は Zn 組成が約 10 % で

ある $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 基板と仮定した. この $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 基板に格子整合する CdSeTe の組成は Fig.5-13 に示されるように Se 組成も約 10 % であり, この $\text{CdSe}_{0.1}\text{Te}_{0.9}$ となる組成においてヨウ素をドーパントとして n 型ドーピングの研究を行った.

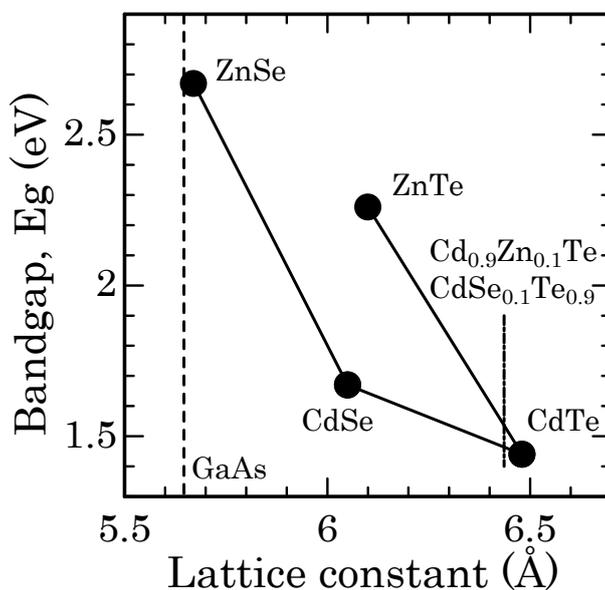


Fig.5-13 Relationship between the bandgap and the lattice constant.

5.3.1 組成制御

まず VI 族原料の供給量制御によって得られた膜組成がどのように変化するかを調べる必要がある. ここでも, 前節の CdZnTe の時と同様に, 得られた薄膜の組成は XRD の $\text{CdSeTe}(400)$ のピーク位置より定義した. Table 5-2 に今回使用した代表的な成長条件を示す.

はじめに, VI 族原料である H_2Se と DETe の導入量を変化させた場合における組成を調べた. この時の基板温度は $200\text{ }^\circ\text{C}$ とし, プラズマラジカル源の高周波出力は 70 W とした. VI 族原料の導入量と得られた $\text{CdSe}_y\text{Te}_{1-y}$ 膜の y 成分の変化を Fig.5-14 に示す. H_2Se の導入割合は全 VI 族原料に対するものとし, これを $R_2 [= \text{H}_2\text{Se} / (\text{H}_2\text{Se} + \text{DETe})]$ と定義する. ここで H_2Se はガスであり, CdTe の作成条件に H_2Se を加える形で供給した. この結果, H_2Se の導入割合を増加することにより, Se 組成 y の変化が見られ, CdTe から CdSe までの全組成範囲におい

Table 5-2 Typical growth conditions of CdSeTe film.

DMCd flow rate	24 $\mu\text{mol}/\text{min}$
H ₂ Se flow rate	0-60 $\mu\text{mol}/\text{min}$
DETe flow rate	12 $\mu\text{mol}/\text{min}$
H ₂ flow rate (for radical)	10 sccm
Rf conditions	70 W, 13.56 MHz
Substrate temperature	150-200 °C
Growth pressure	0.2 Torr
Substrate	GaAs(100)

て CdSe_yTe_{1-y} 膜が得られることがわかった. この時の変化の様子は, 前節で述べた CdZnTe の時とは違い, CdSeTe では導入量 R₂ の変化と共に組成 y も追隨して変化している. これは, VI 族原料に H₂Se と DETe を用いており, 水素ラジカルによる有機原料の DETe の分解が効率よく行われながら, 反応性の高い H₂Se ガスも成長反応に寄与し, Se が膜中に効率よく取り込まれていったためではないかと考えられる.

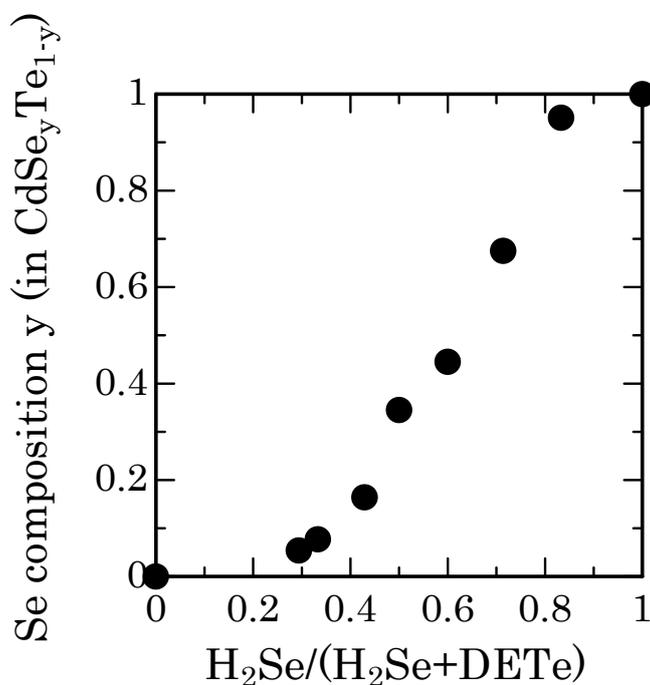


Fig.5-14 The Se composition y in CdSe_yTe_{1-y} layers as a function of the ratio of H₂Se/(H₂Se+DETe).

ここで水素ラジカルの働きを知るために、プラズマラジカル源の高周波出力を変化させたときの組成を調べた。この実験は、Fig.5-14においてSeが約10%含まれているところで行ったものである。Fig.5-15に示されるように、プラズマラジカル源の高周波出力の増加に伴いSe組成が少なくなっていることがわかる。高周波出力の高い、過剰の水素ラジカルの領域でSe原子の取り込みが少なくなるのは、まだ完全に分解されていないであろうDETe原料を水素ラジカルが分解し、結果的にSeとTeの比率でSeの量が減少したことと考えられる。これより、ここでも水素ラジカルは組成を決めるのに重要な要素であることが言える。

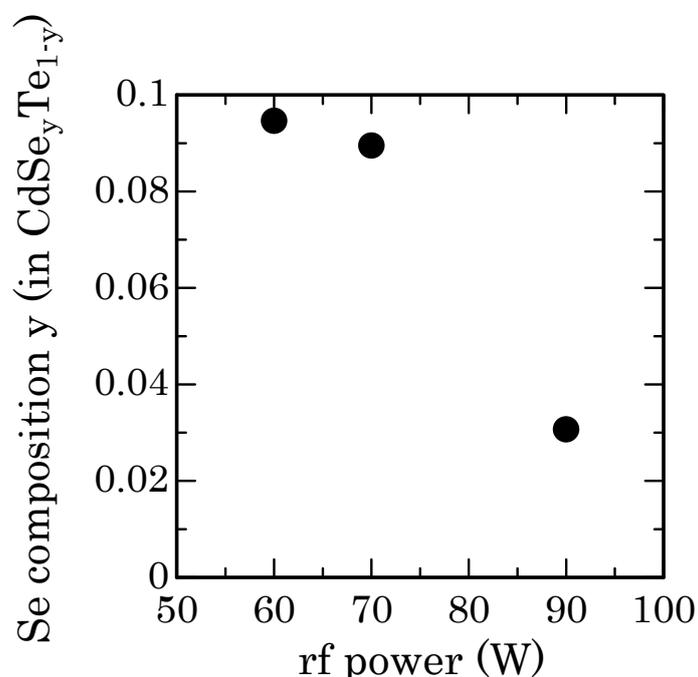


Fig.5-15 The hydrogen plasma power dependence of Se composition y in CdSe_yTe_{1-y} layers; the ratio of H₂Se/(H₂Se+DETe) is 0.1.

次に、これら得られたCdSeTeの結晶性を調べてみた。XRDによる半値幅は、Fig.5-16に示されるようになった。CdSeTe膜中のSe組成が増加するに従い、半値幅の大きさも大きくなっていることがわかる。バラツキがかなりあり厳密なことは言えないが、SeとTeの混晶において結晶形成の自由度が増大し、結晶性の悪化が見られるものと思われる。

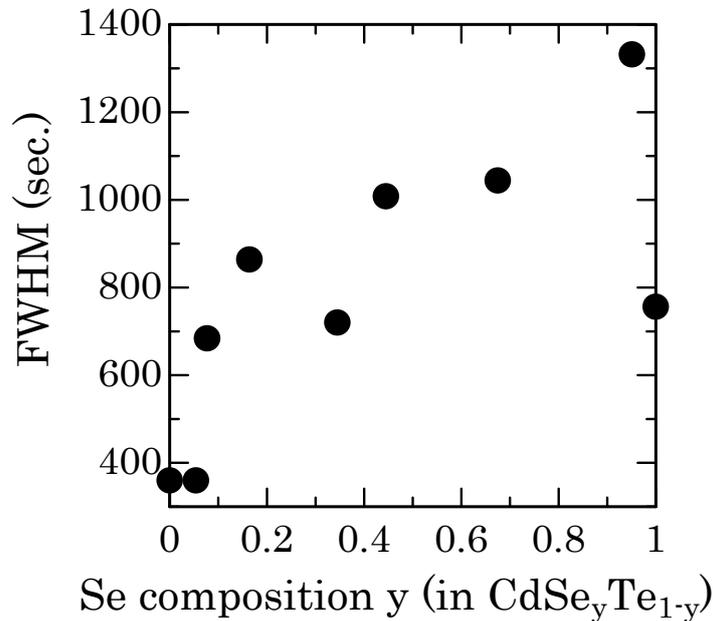


Fig.5-16 The FWHM of XRD as a function of Se composition y in CdSe_yTe_{1-y} layers.

5.3.2 n-BuI によるドーピング

この CdSeTe 膜の作製目的は, CdZnTe に替わって低抵抗 n 型 CdSeTe 膜を得ることである. ドナードーパントとしては, 3 章の ZnSe の時に述べたように, 有機原料である n-BuI を用いて低抵抗化を目指した. ここでのヨウ素ドーピングは, 先に述べたように格子整合系を考えて Se 組成が約 10 % となる CdSe_{0.1}Te_{0.9} の成長条件において行った. 電極としてアルミニウムを蒸着したものを用い, CdSeTe 層とは良好なオーミックコンタクトが得られていることを確認している.

まず基板温度を変化させた場合の抵抗率変化を Fig.5-17 に示す. この時の n-BuI の導入量は 1.17 μmol/min であり, プラズマラジカルの高周波出力は 70 W とした. 基板温度を低くすると抵抗値は減少していることがわかる. これは, 基板温度を上昇させることにより, 基板上での前駆体のマイグレーションエネルギーが大きくなり, 不純物であるヨウ素原子が脱離してしまうためと考えられる. ここで, 150 °C と 170 °C で同じ抵抗率を示しているが, この温度範囲では測定誤差によるものと考えている.

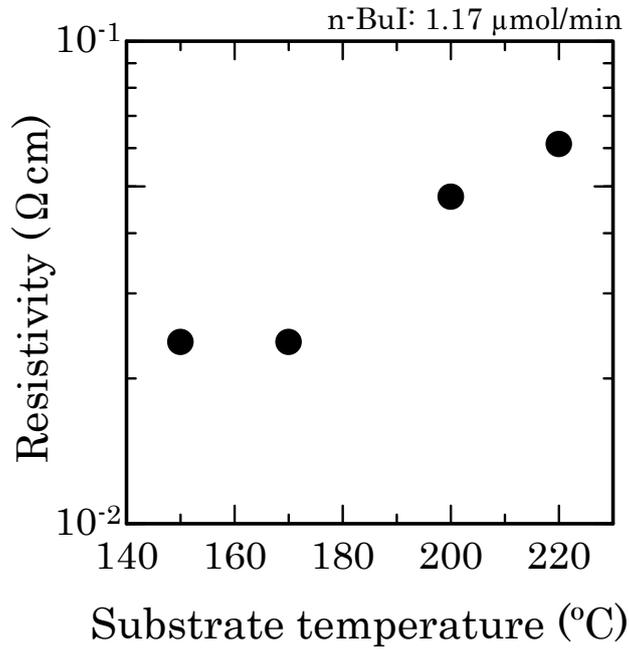


Fig.5-17 The resistivity of n-type CdSeTe layers as a function of the substrate temperature.

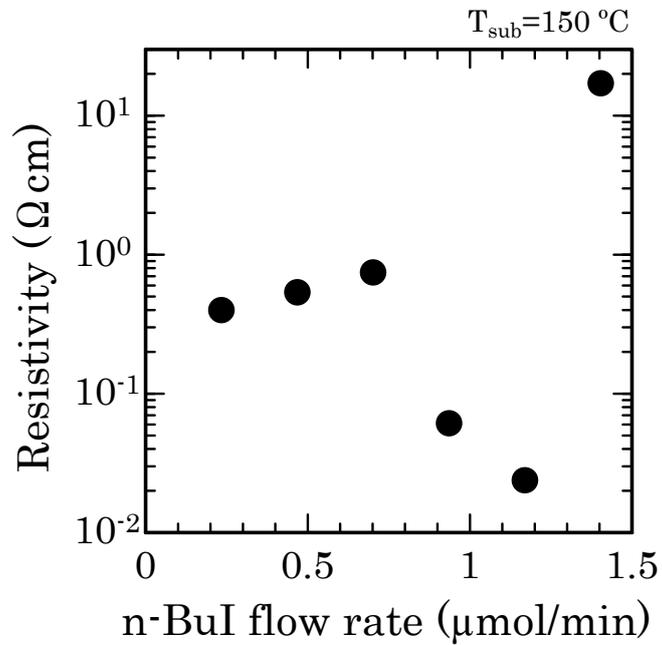


Fig.5-18 The resistivity of n-type CdSeTe layers as a function of the n-BuI flow rate; The substrate temperature is 150 $^{\circ}\text{C}$.

次にヨウ素の導入量を変化させたときの抵抗率を示す．まず，基板温度が 150 °C の時のグラフを Fig.5-18 に示す．抵抗率は n-BuI の流量が 1.17 $\mu\text{mol}/\text{min}$ の時に最小値を取る結果が得られた．この場合，始めわずかに抵抗率が上昇し，その後急激に減少していることがわかる．この上昇する原因はわかっていないが，チャンバー内に残留するアクセプタ不純物とのヨウ素の補償がおこり，n-BuI の流量が 0.7 $\mu\text{mol}/\text{min}$ あたりから有効なドーピングとなり抵抗値が下がる結果となった可能性が考えられる．また過剰なドーピングでは，格子間にもヨウ素原子が入り込み，欠陥として働いているため抵抗値が上昇するものと考えられ，3章で述べた ZnSe へのヨウ素ドーピングの結果と同じである．抵抗率が最小となったときの電子濃度は，ホール効果の測定により $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の値を示し，この時の抵抗率は $3.7 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ であり，電子移動度は約 $90 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった．

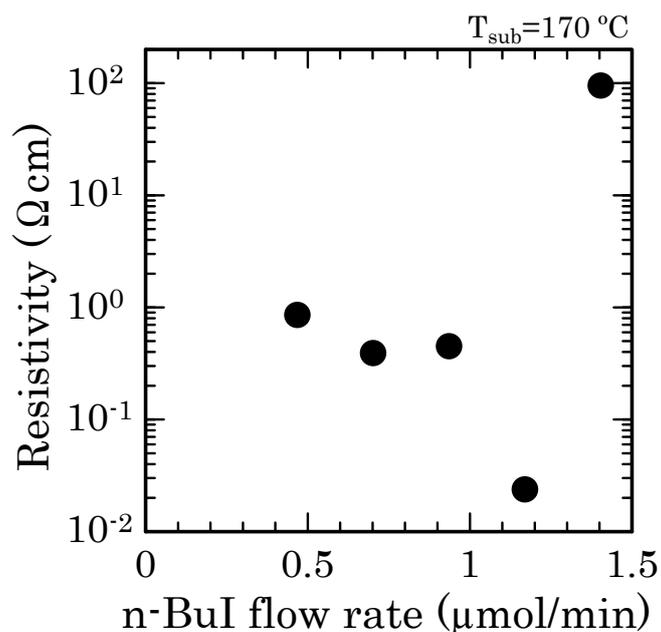


Fig.5-19 The resistivity of n-type CdSeTe layers as a function of the n-BuI flow rate; The substrate temperature is 170 °C.

Fig.5-19 に基板温度を 170 °C として，同様にヨウ素の流量に対する抵抗率の変化を測定した．少しばらつきはあるが，同じようにヨウ素の導入量を増加させると抵抗率が下がり， n-BuI の流量が 1.17 $\mu\text{mol}/\text{min}$ の時に抵抗率は最小値を持

った。このことから、170 °C以下の基板温度であれば、ヨウ素の導入量によって抵抗率は変化し、Se 組成を約 10 %とした条件下で十分低抵抗 n の型 CdSeTe 膜が得られることがわかった。

最後にプラズマラジカル源の高周波出力を変化させて、導入する水素ラジカルの量を変化させたときの抵抗率変化を Fig.5-20 に示す。この時の基板温度は 170 °Cとし、n-BuI の流量は先に低抵抗が得られた 1.17 $\mu\text{mol}/\text{min}$ とした。この場合も Fig.5-11 の窒素ラジカルドーピングの時と同様に、プラズマラジカル源の高周波出力が 70 W の時に谷となるように抵抗率が変化している。プラズマラジカル源の高周波出力増加に伴い水素ラジカルが増加するため、有機ヨウ素を効率よく分解し CdSeTe 膜中に取り込んでくれるが、過剰にある状態では水素ラジカルによるエッチング効果の影響が大きくなり、かえって不純物であるヨウ素を脱離し、取り除く働きが作用したものと考えられる。

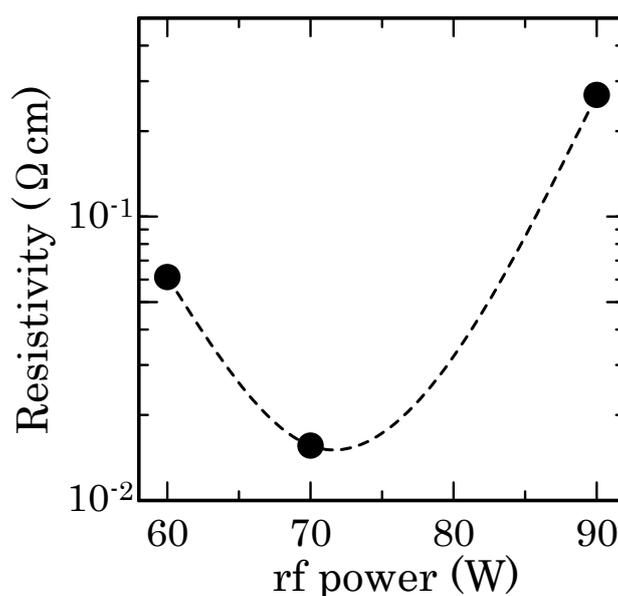


Fig.5-20 The resistivity of n-type CdSeTe layers as a function of the rf power.

5.4 まとめ

水素ラジカルを成長過程に導入することにより、GaAs 基板とは格子不整合が 7 %以上と大きいにも関わらず、200 °C以下の基板温度という低温で良好なエピ

タキシャル CdZnTe 及び CdSeTe 層を得ることが出来た。II 族原料及び VI 族原料の導入量を変化させることのみで組成の制御が可能であり、全組成範囲での薄膜形成が確認できた。また、水素ラジカルが原料の分解を促進していることから、プラズマラジカル源の高周波出力の変化によって得られた組成も変化することがわかった。

CdZnTe では、II 族原料が共に有機原料であり、DMCdの方がDEZnよりも分解されやすく、組成の変化はプラズマラジカル源の高周波出力が70Wの時で導入量 R_1 が約0.8のときからであった。高周波出力を上げて水素ラジカルの導入量を増やせば、導入量に対して得られた組成が変化する点が移動し、高周波出力を100Wとした時で、Znの取り込まれ始める点の導入量 R_1 が約0.7へ移動し、水素ラジカルの導入量も組成を決める重要な要素であることが言える。

窒素ラジカルドーピングによって、p型CdZnTeが得られた。しかし、ドーピングを行っても得られた抵抗率は約 $10^4 \Omega\text{cm}$ と高抵抗を示すにとどまった。そこで、成長後窒素大気圧中で600℃の熱処理を施すことにより抵抗率が大幅に減少し、導入量 R_1 が0.96であるZnTeに組成が近いサンプルにおいて、抵抗率が $3.7 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 、正孔濃度が $1.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の値を示した。このときのホール移動度は約 $13 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。ここでは、熱処理をすることによりZnTe組成に近いところでのみ低抵抗化が実現したが、今後のデバイス作製を考えると高温プロセスは適さない。そこで、CdTeに組成の近い点でのZnの導入によって低抵抗化することをみいだしたが、現在のところ約 $10 \Omega\text{cm}$ の抵抗率を示すにとどまり、この値ではまだデバイス作製に十分な値とは言えない。

一方でCdSeTeは、CdTeの組成の条件へVI族原料に反応性の高い H_2Se を導入したため、導入量 R_2 の変化に伴いその得られた $\text{CdSe}_y\text{Te}_{1-y}$ の組成 y もほぼ単調に変化した。またn型伝導性を得るために、Se組成が約10%の $\text{CdSe}_{0.1}\text{Te}_{0.9}$ にヨウ素ドーピングを試みた。基板温度、ヨウ素の導入量、プラズマラジカル源の高周波出力を変化させることによる水素ラジカルの導入量の変化により得られた抵抗率は大きく変化を示し、十分低抵抗n型CdSeTeが得られた。ホール効果の測定結果から、電子濃度は $2.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の値を示し、この時の抵抗率は $3.7 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 、電子移動度は約 $90 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。

第6章 CdZnTe 放射線検出器用ダイオードの作製

現在作製されている CdZnTe 放射線検出器は、単結晶成長における組成の微妙な違いによる特性のバラツキが問題となっている。この問題は接合を作ることによってカバーできる可能性がある。p-i-n 構造にすると、i 層により接合容量を減少させることが出来、有感層厚を増加させることが出来る。また、暗電流が小さく、耐圧も高くなる利点があげられる。本章では、i 層に高抵抗 CdZnTe 基板を用い、p-i-n 構造を持つ放射線検出器を作るべく、研究を行った。目的とするデバイス構造を Fig.6-1 に示す。i 層である CdZnTe 基板の両面に p 層、n 層をそれぞれ低温エピタキシャル成長させることにより、p-i-n 構造を作製することが出来る。Fig.5-13 に格子定数とバンドギャップの関係を示したが、CdZnTe、CdSeTe 各々の組成を変化させることにより、基板の組成にあわせて格子整合系での成長が可能である。

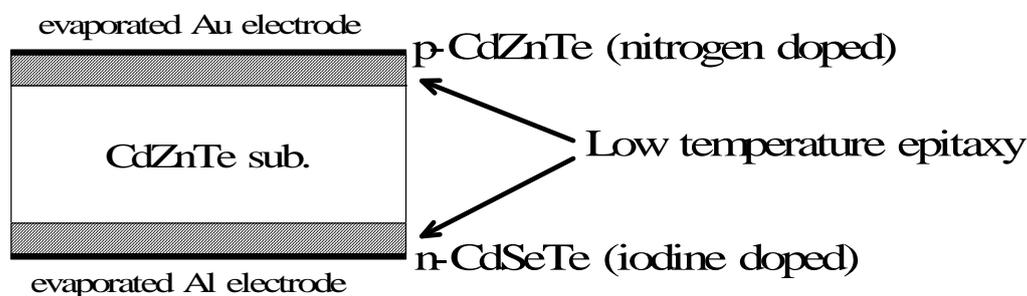


Fig.6-1 Cross-sectional diagram of the CdZnTe detector with p-i-n structure.

6.1 格子整合系ヘテロ接合

異なる材料の接合を考えると、格子定数が等しい結晶の組み合わせが必要である。それは、格子定数が異なると結晶格子がずれて歪みが生じ、種々の転位が多く発生しすることにより、結晶性が大きく劣化するためである。また、これら転位による界面準位は、格子不整合差が大きくなると増加する傾向にある。

従って、完全に整合がとれている格子整合系での結晶成長が望まれる。前章でも述べたとおり、現在得られるであろう高抵抗 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 基板は、組成 x が 0.1 である $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ を想定した。これは、これまで種々の研究により、現在高抵抗で均質なバルクの CdZnTe は Zn 組成が 0.1 程度だからである。ここで Fig.5-13 のグラフを必要な部分だけ拡大したものを Fig.6-2 として示す。図に示した線が $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ の組成を示す線であり、これに格子整合する $\text{CdSe}_y\text{Te}_{1-y}$ の組成 y の値は、正確に計算して求めると約 0.09 である。これより、 $\text{CdSe}_{0.09}\text{Te}_{0.91}$ の組成条件でエピタキシャル成長させれば、 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ 基板に完全に格子整合する系で p-i-n 構造が作製できる。

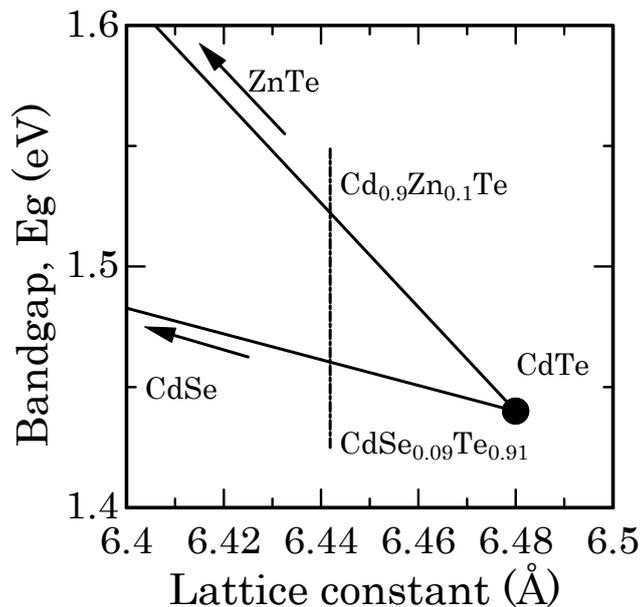


Fig.6-2 Relationship between the bandgap and the lattice constant.

本実験に使用した CdZnTe と CdSeTe は、 CdZnTe が CdTe に Zn を加えた混晶であり、 CdSeTe が CdTe に Se を加えた混晶である。これらのバンド構造を考察するために、 ZnTe 、 CdTe 、 CdSe のバンドギャップと電子親和力の値を Fig.6-3 に示す。バンドギャップ、電子親和力がともにベガード則に従い比例して変化するならば、 CdTe に Zn, Se をそれぞれ加えることによりバンドギャップが広がり、電子親和力は Zn を加えることで小さくなり、Se を加えると大きくなる

予想される。これより、格子整合系とする $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ と $\text{CdSe}_{0.09}\text{Te}_{0.91}$ の電子親和力を求めて図示すると Fig.6-4 のようになると考えられる。なお、この時のバンドギャップの大きさは、Fig.6-2 より求めた値を用いている。従って、この系で $\text{CdZnTe}/\text{CdSeTe}$ ヘテロ接合を作製すると、伝導帯と価電子帯が同方向にずれて位置するタイプ II となることがわかる。

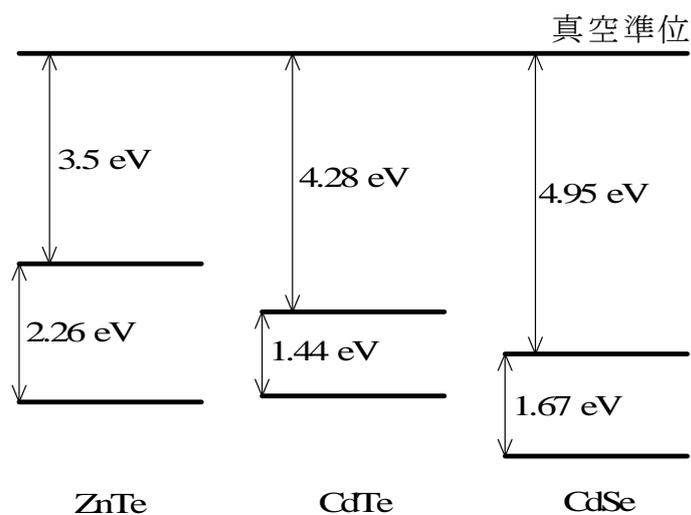


Fig.6-3 Energy band diagrams of ZnTe, CdTe and CdSe.

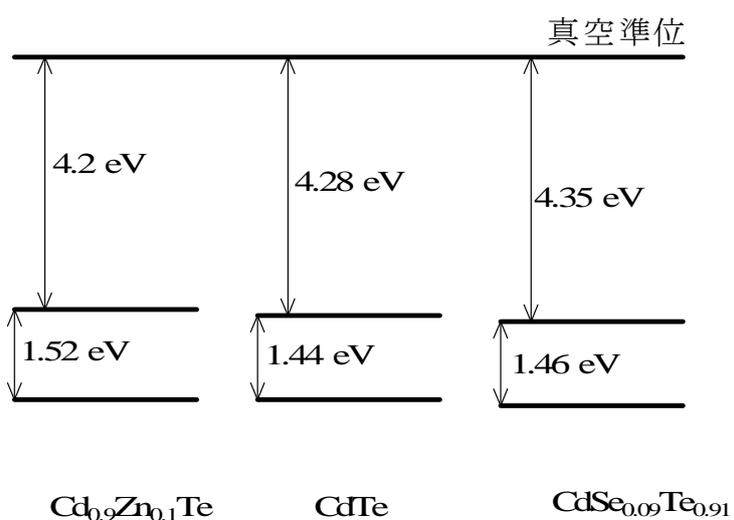


Fig.6-4 Energy band diagrams of CdZnTe , CdTe and CdSeTe .

6.2 実験結果と検討

前章で、GaAs 基板を使用し p 型 CdZnTe, および n 型 CdSeTe のエピタキシャル成長について述べた. p 型 CdZnTe は, 熱処理によって $3.7 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ の低抵抗率を持つ p 型膜が得られたが, デバイス作製を考えたときに高温処理は不向きである. また, 熱処理によって低抵抗率を示した膜は ZnTe に近い組成のみであった. そこで本実験では, 熱処理なしの条件で窒素ドーピングを行い, その時得られた抵抗率が約 $10 \Omega\text{cm}$ で Zn 組成が約 0.01 の $\text{Cd}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{Te}$ を p 型層に用いることにした. n 型層には $3.7 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ の低抵抗率が得られた $\text{CdSe}_{0.1}\text{Te}_{0.9}$ 組成のものを用いることにした. この $\text{Cd}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{Te}$ 組成は格子整合条件からずれるけれども, ドーピング条件を主として考えて接合形成を行った. はじめに, この条件における組成やドーピングレベルからフェルミ準位等バンド構造を仮定することで, これら $\text{Cd}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{Te}$, $\text{CdSe}_{0.1}\text{Te}_{0.9}$ 混晶の予想される理想的なヘテロ接合のエネルギー帯構造を Fig.6-5 に示す. それぞれの抵抗率から, キャリア濃度を見積もり, フェルミ準位を図に示したように決めた. 接合を作る際に, その接合界面に欠陥がないと仮定すると, 図示したように接触させたときに生じる接触面での価電子帯および伝導帯のエネルギーの不連続は小さい値を持つと考えられる.

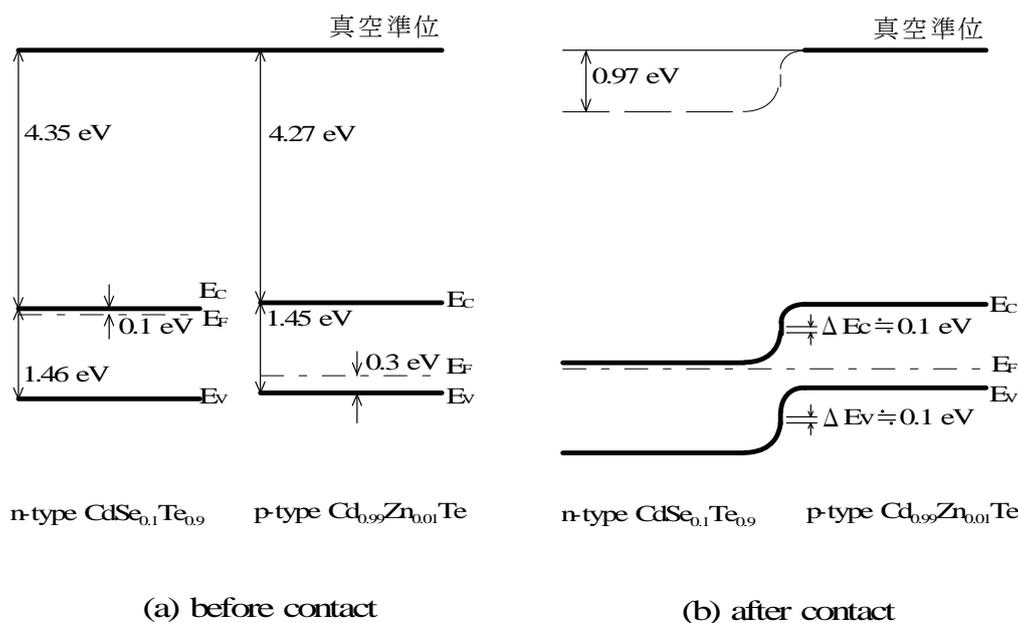


Fig.6-5 Energy band diagrams of CdZnTe/CdSeTe heterostructure; before and after contact.

はじめに n 型 GaAs 基板を用い, その上に n 型 CdSeTe をエピタキシャル成長し, さらに p 型 CdZnTe を成長することでヘテロ pn 接合を作製し, そのダイオード特性を調べた. この時作製したデバイス構造を Fig.6-6 に示す. 電極として p-CdZnTe 側には Au を蒸着し, 反対側の n-GaAs 基板側には Au-Ge を蒸着することにより, それぞれオーミックコンタクトを得た.

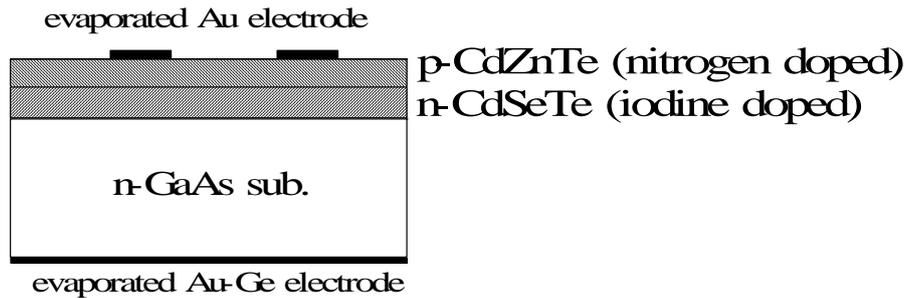


Fig.6-6 Cross-sectional diagram of CdZnTe/CdSeTe heterojunction.

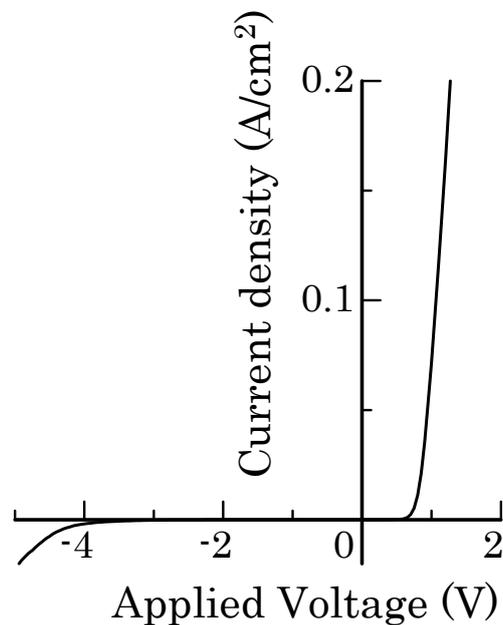


Fig.6-7 Current-voltage characteristic of CdZnTe/CdSeTe heterojunction.

作製したヘテロ pn 接合の電流電圧特性を Fig.6-7 に示す. Fig.6-6 において p-CdZnTe 側を順バイアスとして測定を行った. 図からわかるように, ダイオー

ド特性が得られており，ヘテロ pn 接合が出来ていることがわかる．しかし，印加した電圧は当然のことながら GaAs 基板にもかかることになり，順方向電流を近似的に $\exp(qV/nkT)$ に従って増加すると考えた場合，このダイオードの理想係数は約 2.8 とかなり大きな値となる．また逆方向電流の値は，電圧印加とともに大きくなり，-4 V 以上の印加電圧では過剰の電流が流れ始めていることがわかる．このことから，p-CdZnTe/n-CdSeTe ヘテロ接合が形成されているが，この接合界面での欠陥準位が多く存在し，その準位を介して流れ出す電流成分が多いヘテロ接合と考えられる．

GaAs 基板上にヘテロ pn 接合が作製できたことから，次に基板に高抵抗 CdZnTe を用いて Fig.6-1 に示した構造のデバイスを作製しようと考えた．しかし本研究では手に入らなかったため，代替として CdTe 単結晶を用い，この CdTe 基板にこれら三元混晶を成長させ，放射線検出用のダイオードの作製を行った．CdTe 基板を用いた場合格子整合系ではなくなるが，Fig.6-4 のエネルギー帯構造を考えると，この時のヘテロ接合界面も Fig.6-5 に示したエネルギー帯構造とほぼ同じ構造を持つことが予想できる．使用した CdTe 単結晶基板は，Cl ドープにより約 $10^9 \Omega\text{cm}$ の抵抗率を持ち，(111)配向を持つ基板である．

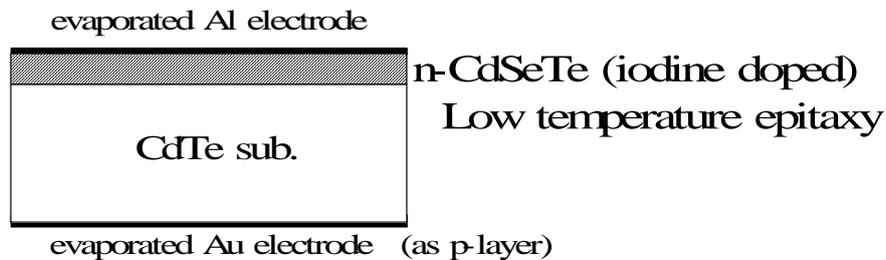


Fig.6-8 Cross-sectional diagram of n-CdSeTe on CdTe.

Fig.6-1 に示したように基板の両側にそれぞれ p 層, n 層をエピタキシャル成長させることで p-i-n 構造の作製を行いたいが，基板の両側に成長させる技術は装置上難しいものであり，本実験では十分低抵抗が得られた n 型 CdSeTe のみを CdTe 基板上にエピタキシャル成長させ，p 層には蒸着 Au 電極のみのショットキーとした，Fig.6-8 に示す構造のデバイスを作製した．なお，CdSeTe のコンタクトは蒸着した Al 電極を使用した．この図では全面にエピタキシャル層，電極を

図示しているが、実際に作製したサンプルは側面へのまわりこみを避けるために周辺を被うマスクを置いてエピタキシャル成長及び電極の蒸着を行った。CdTe 単結晶基板上に成長した n 型 CdSe_{0.1}Te_{0.9} はエピタキシャル成長しており、その抵抗率も約 10⁻² Ωcm となり、CdTe 基板上においても前章で述べた GaAs 基板上と同程度の抵抗率を持つ n 型 CdSeTe 層が得られている。

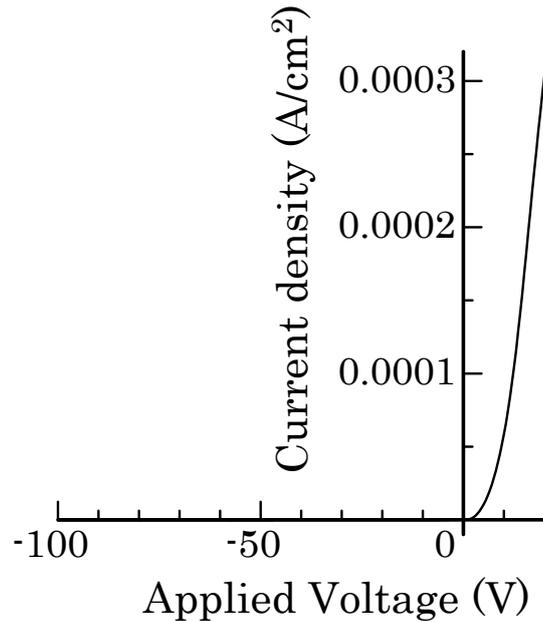


Fig.6-9 Current-voltage characteristic of p-i-n diode.

この構造における電流電圧測定の結果を Fig.6-9 に示す。図からわかるように、ダイオード特性が得られており、逆方向電流は 100 V まで十分耐えうるものとなった。この時の逆方向電流密度は、100 V においても 10⁻⁷ A/cm² のオーダーの値であり、リーク電流が少ないものが得られた。

ここで、もう少しダイオード特性について検討する。Fig.6-9 の両対数プロットをとると、Fig.6-10 に示すようになった。この図より、順方向電流の傾きはおよそ 2.5 であり、電流が電圧の 2.5 乗に比例して増加していることになる。これは、i 層である CdTe 単結晶基板の抵抗に制限されておらず、界面準位等にトラップされた電子・正孔が電界によって流れるようになる空間電荷制限電流が支配的になっていると考えられる。逆方向電流を考えた場合、理想ダイオードを

仮定すれば、拡散電流による極めて小さな飽和電流のみである。しかし、実際のデバイスでは、その他の要因による電流成分が存在する。この電流成分として、界面準位や結晶欠陥の存在のために空乏層内に存在する発生再結合中心によるキャリアの発生・再結合に基づく発生再結合電流が考えられる。この場合の発生電流は空乏層幅に比例するから、階段型接合の場合を仮定すると逆バイアス電圧の1/2乗に比例して大きくなる。しかし、得られた結果はおよそ5V付近まで傾き約1.1を持つ結果であり、表面準位または界面準位がバンドギャップ内に多く形成され、表面リーク電流による電流成分がこの領域では主として現れていると考えられる。そして逆方向電流の傾きが変化する付近から、実質的に空乏層の広がりが生じているものと考えられる。

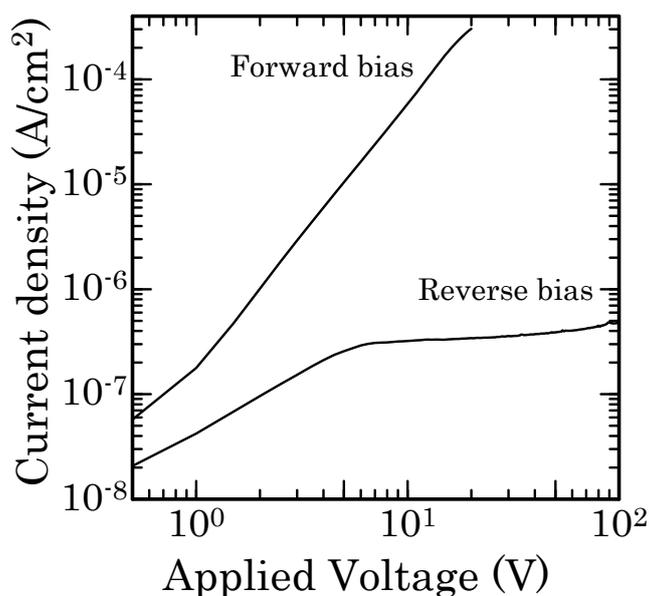


Fig.6-10 Current-voltage characteristic of p-i-n diode at log-log plot.

さらに、光を照射した時にどのように電流が変化するかを調べてみることにした。使用した光源は60Wの白熱電球であり、サンプル表面の照度は約5000lxであった。逆方向バイアスにおける光電流をFig.6-11に示す。グラフには暗電流と光照射電流を示してあるが、印加電圧が-20Vにおいておよそ3桁の光による電流の増幅が見られた。これらの結果は、Fig.6-8に示した構造においても放射線検出器として十分機能することを示唆している。

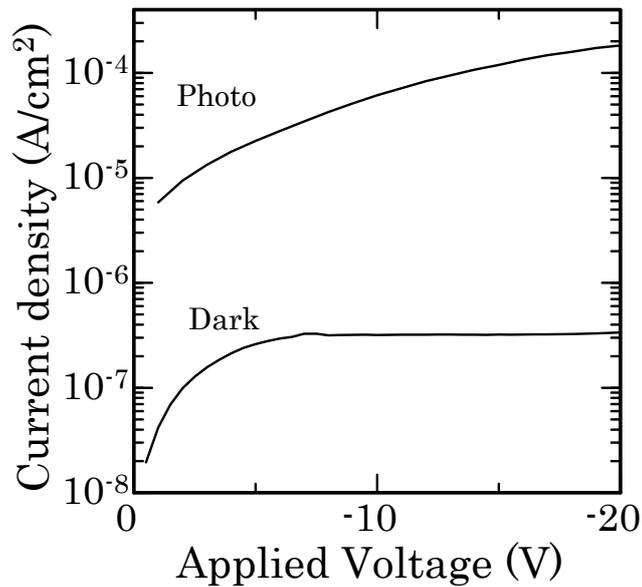


Fig.6-11 Current-voltage characteristics of p-i-n diode; dark and photo current at reverse bias.

6.3 まとめ

p-i-n 構造を持つ CdZnTe の放射線検出器を作製しようと実験を行った。理論的には、格子整合系とする $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ と $\text{CdSe}_{0.09}\text{Te}_{0.91}$ を接触させたときに生じる接触面での価電子帯および伝導帯のエネルギーの不連続は小さい値を持つと考えられる。はじめに n 型 GaAs 基板を用い n 型 $\text{CdSe}_{0.1}\text{Te}_{0.9}$ を成長させ、その上に p 型 $\text{Cd}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{Te}$ をエピタキシャル成長し、ヘテロ pn 接合を作製した。この時の電流電圧特性は、良好なダイオード特性を示しヘテロ接合が作製できていることが確認できた。次に CdTe 単結晶基板を用い、n 型 $\text{CdSe}_{0.1}\text{Te}_{0.9}$ のみを片側に成長させ、p 層は Au 電極のショットキーとした構造のダイオードを作製し、その特性を評価した。逆方向電流の耐圧は 100 V 以上であるダイオード特性が得られ、そのときの逆方向電流は 10^{-7} A/cm^2 のオーダーであるリーク電流が少ないものが得られた。p 型 CdZnTe 層はデバイス作製プロセス上困難性を伴ったため、上記のショットキー形構造としたが、エピタキシャル成長装置の工夫により p-i-n 構造デバイスも可能とすることが出来る。

残念ながら高抵抗 CdZnTe 基板を用いた p-i-n 構造を持つ放射線検出器を作製することは出来なかったが、これらの結果は今後十分に p-i-n 構造を持つデバイスが作製可能であることを示唆しており、CdZnTe 系における p-i-n 構造を持つ放射線検出デバイスを作製する基礎を確立することが出来たと考えられる。

第7章 結論

MOCVD 法にリモートプラズマを適用した、新しい手法であるリモートプラズマ励起有機金属化学気相堆積(RPE-MOCVD)法を取り扱い、放射線検出を主目的とした II-VI 族化合物半導体、ZnSe, ZnTe, CdZnTe, そして CdSeTe の低温における結晶成長とその不純物添加に関する研究を行った。

ZnSe の結晶成長では、DEZn と H₂Se を原料とし、成長時に中性水素原子ラジカルを照射しその分解反応を利用すると、低温・低圧下で高品質なエピタキシャル成長が可能であることが確認できた。成長圧力が 0.2 Torr の場合は気相中での反応が生じたが、更に低い 0.01 Torr の圧力領域にしたところ、基板表面での反応が強調された。有極性である GaAs 基板上への成長は、どの温度領域においても良好なエピタキシャル膜が得られたのに対し、格子不整合差は更に小さくなるが無極性である Ge 基板上に ZnSe を成長させた場合には低温領域で多結晶になり、極性を持たない基板だと成長初期条件が定まりにくいと考えられる。また、格子不整合による結晶成長の違いを同じ無極性基板である Ge と Si で比べてみたところ、格子不整合が大きい Si 基板ではエピタキシャル成長するための基板温度は高くしなければならず、基板温度による表面での前駆体のマイグレーションと水素ラジカルによる弱い結合の脱離がエピタキシャル成長の必要条件であると考えられる。

不純物添加では、n-BuI と窒素ラジカルをそれぞれ用いて ZnSe へのドーピングを試みた。n-BuI を用いたヨウ素ドーピングにより、そのヨウ素導入量、基板温度、水素を励起するプラズマラジカル源の高周波出力を変化させることでそのドーピング量も変化し、最高で抵抗率が $7.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 、電子濃度が $8.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の値の低抵抗 n 型 ZnSe を得ることが出来た。この値はこれまでに報告された値以上であり、デバイス作製にも十分応用できる値であった。一方窒素ラジカルドーピングは、プラズマラジカル源に導入する窒素の割合を増加するに従い抵抗率の減少が見られるものの、抵抗率は最小でおよそ $100 \Omega\text{cm}$ とまだ高い値を示しており、有効窒素アクセプタが ZnSe 膜中に十分取り込まれたとは言えないものであった。

ZnTe 膜の成長は、有機原料である DEZn と DETe を用い、 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上の基板

温度で、かつ成長時に水素ラジカルを照射したときにのみエピタキシャル成長が可能であった。これは、II 族、VI 族原料共に有機金属であり、特に成長初期段階において水素ラジカルによる基板のクリーニングと弱い結合の脱離反応が ZnTe 膜形成に重要な要素であることがわかった。

ZnTe への窒素ラジカルドーピングは、金電極とのコンタクトがオーミックである p 型 ZnTe 膜が得られた。プラズマラジカル源に導入するガスとして、窒素と水素の混合ガスを使用した時はその窒素の割合が、アンモニアを用いる時はアンモニアの流量を増加させるに従い得られた ZnTe の抵抗率が減少した。しかし、最小で約 $10 \Omega\text{cm}$ の値までしか減少しなかった。この原因として窒素アクセプタが水素で不活性化するためと考えられ、成長後熱処理を行った。これより抵抗率の飛躍的な減少が見られ、抵抗率で $5.9 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 、正孔濃度で $3.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の値の低抵抗 p 型 ZnTe 膜を得ることが出来た。この抵抗率は十分に小さく、実用に足る値である。しかし、熱処理行程はデバイス作製上不都合なプロセスでもある。一方 n 型ドーピングにおいては、n-BuI を用いてヨウ素ドーピングを試みたが、高抵抗の ZnTe 層しか得られず、低抵抗化には今後も条件の見直し等が必要である。

三元混晶である CdZnTe 及び CdSeTe においても、本 RPE-MOCVD 装置により水素ラジカルを成長反応過程に導入することで、GaAs 基板との格子不整合が大きいにも関わらず、 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下という低い基板温度領域で良好なエピタキシャル成長が出来た。Cd_{1-x}Zn_xTe では、II 族原料の導入量を変化させることで組成 x の制御が可能であり、全組成範囲での薄膜形成が確認できた。II 族原料が共に有機原料であり DMCd の方が DEZn よりも分解されやすく、Cd_{1-x}Zn_xTe の組成 x が変化する点は、水素ラジカルを生成するプラズマラジカル源の高周波出力が 70 W の時では II 族原料中の DEZn の割合が約 0.8 のときからであった。また、実質的な水素ラジカルを導入量が増えれば、CdTe に Zn が取り込まれ始める点がシフトし、プラズマラジカル源の高周波出力を 100 W とした時には、この組成変化点が約 0.7 へ移動することがわかった。さらに、水素ラジカルが有機原料の分解を促進していることから、同じ II 族原料の導入割合でもプラズマラジカル源の高周波出力を変化させることで得られた組成も変化していることもわかった。

窒素ラジカルドーピングによって、p 型 CdZnTe 膜が得られた。しかし、得られた膜の抵抗率は約 $10^4 \Omega\text{cm}$ と高抵抗を示した。そこで、成長後窒素大気圧中

で 600 °C の熱処理を施すことにより抵抗率が大幅に減少し, II 族原料中の DEZn の割合が 0.96 である ZnTe に組成に近いもので, 抵抗率が $3.7 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, 正孔濃度が $1.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の値を示す p 型 CdZnTe 膜を得ることができた. なお, このときのホール移動度は約 $13 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった. ここでは, 熱処理をすることにより ZnTe 組成に近いところでのみ低抵抗化が実現したが, 今後のデバイス作製を考えた場合には高温プロセスは適さない. そこで, CdTe に組成の近いところで低抵抗化することを見出したが, 現在得られた p 型 CdZnTe の抵抗率は約 $10 \Omega\text{cm}$ を示し, 金電極とのオーミック特性は得られているがまだ十分な抵抗値とは言えないものである.

一方で CdSeTe は, CdTe の成長条件へ反応性の高い H_2Se を導入したため, VI 族原料中の H_2Se の割合を変化させるに伴い, 得られた薄膜の組成も追隨して変化した. VI 族原料の導入割合を変化させることにより $\text{CdSe}_y\text{Te}_{1-y}$ の組成 y の制御が可能であり, 全組成範囲での薄膜形成が確認できた. また n 型伝導性を得るために, Se 組成が約 10 % となる $\text{CdSe}_{0.1}\text{Te}_{0.9}$ の成長条件でヨウ素ドーピングを試みた. 基板温度, ヨウ素の導入量, プラズマラジカル源の高周波出力を変化させることによる水素ラジカルの導入量の変化により, 得られた抵抗率は変化し, 実用に足る低抵抗 n 型 CdSeTe 膜が得られた. ホール効果の測定結果から, 電子濃度は $2.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の値を示し, 抵抗率は $3.7 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, 電子移動度は約 $90 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の膜が得られた.

混晶系の p-CdZnTe と n-CdSeTe を用いたヘテロ pn 接合, そして高抵抗 CdTe 基板を用いて n 型 CdSeTe 層をエピタキシャル成長し, p 層に金電極ショットキーとした p-i-n 構造のダイオードを作製した. ダイオード特性が得られたことで, 本方法により今後十分に放射線検出用デバイスを作製可能であることを示唆している.

以上要するに, RPE-MOCVD 法により, 中性水素原子ラジカルが有機原料の分解を促進し, 低温・低圧下において ZnSe をはじめ, ZnTe, 三元混晶 CdZnTe 及び CdSeTe においても高品質エピタキシャル膜を得ることが出来た. 不純物添加も十分可能であり, 低温プロセスのデバイス作製へ新たな展開が期待できるものである.

謝辞

本研究は、静岡大学大学院 電子科学研究科 電子応用工学専攻 (博士課程) において行われたものであります。

本研究を通じて、終始多大な御指導、御助言を戴きました静岡大学 電子工学研究所 畑中義式 教授に深く感謝の意を表します。

本論文の作成にあたり、御多忙の中懇切丁寧に内容の検討をして戴き、有意義な御助言を賜りました静岡大学 電子工学研究所 中西洋一郎 教授、工学部 電気・電子工学科 福家俊郎 教授、石田明広 助教授に深く感謝いたします。また中西洋一郎 教授には、結晶評価における測定から結果の考察に至るまでの多岐にわたる御討論を戴き、福家俊郎 教授には、MOCVD に関するセミナーを通じて大変有意義な御指導を戴いたことを感謝いたします。

本実験を進めるにあたり、化学に関する知識、実験の指導から結果の討論等細部にわたって御協力、御助言を戴いた電子工学研究所 青木徹 助手に心より感謝いたします。電子工学研究所 高橋秀年 技官には電氣的測定および解析をはじめ多大なるご協力をいただきました。心より感謝いたします。

またホール効果の測定において、工学部 電気・電子工学科 藤安研究室の測定装置を使用させていただき、また測定においてヤマハ(株)半導体事業部の榎原慎吾氏には深く感謝しております。

本研究を行うに際し、静岡大学大学院 電子科学研究科、並びに電子工学研究所の諸先生方や多くの方々に大変お世話になったことをここに深く感謝します。電子工学研究所 電子デバイス部門 表示デバイス分野の在校生および卒業生の皆様には公私に渡り大変お世話になりました。6年間という長い間、有意義で楽しい生活を送ることができたことに深く感謝いたします。

最後に、大学進学から博士課程までの9年間という学生生活を快く援助してくれた上に常日頃心の支えとなってくれた両親と家族に、この場を借りて深くお礼申し上げます。

参考文献

1. G. Mandel: Phys. Rev., **134** (1964) A1073-A1079.
2. K. Ohkawa, T. Karasawa and T. Mitsuyu: J. Cryst. Growth, **111** (1991) 797-801.
3. M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt and H. Cheng: Appl. Phys. Lett., **59** (1991) 1272-1274.
4. N. Nakayama, S. Itoh, T. Ohata, K. Nakano, H. Okuyama, M. Ozawa, A. Ishibashi, M. Ikeda and Y. Mori: Electron. Lett., **29** (1993) 1488-1489.
5. S. Taniguchi, T. Hino, S. Itoh, K. Nakano, N. Nakayama, A. Ishibashi and M. Ikeda: Electron. Lett., **32** (1996) 552-553.
6. S. Itoh: Abstract Book of the 9th Int. Conf. on II-VI Compounds (II-VI '99), Kyoto, (1999) 1.
7. S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: Appl. Phys. Lett., **64** (1994) 1687-1689.
8. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita H. Kiyoku and Y. Sugimoto: Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) L74-L76.
9. I. Akasaki, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike and H. Amano: Electron. Lett., **32** (1996) 1105-1106.
10. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano and K. Chocho: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) L1568-L1571.
11. S. Yoshida and J. Suzuki: J. Appl. Phys., **84** (1998) 2940-2942.
12. M. A. Khan, M. S. Shur, J. N. Kuznia, Q. Chen, J. Burm and W. Schaff: Appl. Phys. Lett., **66** (1995) 1083-1085.
13. K. Katayama, H. Matsubara, F. Nakanishi, T. Nakamura, H. Doi, A. Saegusa, T. Mitsui, T. Matsuoka, M. Irikura, T. Takebe, S. Nishine and T. Shirakawa: Abstract Book of the 9th Int. Conf. on II-VI Compounds (II-VI '99), Kyoto, (1999) 277.
14. H. Ishikura, N. Fukuda, M. Itoi, K. Yasumoto, T. Abe, H. Kasada and K. Ando: Abstract Book of the 9th Int. Conf. on II-VI Compounds (II-VI '99), Kyoto, (1999) 123.
15. P. Yu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa: J. Cryst. Growth, **184/185** (1998) 601-604.

16. 川崎雅司, 大友明 : 固体物理, **33** (1998) 59-64.
17. R. D. Rajavel, D. M. Jamba, O. K. Wu, J. E. Jensen, J. A. Wilson, E. A. Patten, K. Kosai, P. Goetz, G. R. Chapman and W. A. Radford: *J. Cryst. Growth*, **175/176** (1997) 653-658.
18. P. Siffert, J. Berger, C. Scharager, A. Cornet, R. Stuck, R. O. Bell, H. B. Serreze and F. V. Wald: *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-23** (1976) 159-170.
19. T. Hazlett, H. Cole, M. R. Squillante, G. Entine, G. Sugars, W. Fecych and O. Tench: *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **33** (1986) 332-335.
20. K. Ichino, Y. H. Wu, Y. Kawakami, S. Fujita and S. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991) L1624-L1626.
21. M. Imaizumi, Y. Endoh, K. Ohtsuka, M. Suita, T. Isu and M. Nunoshita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994) L13-L14.
22. 青木徹 : 静岡大学博士論文, (1996)
23. T. Aoki, M. Morita, S. Wickramanayaka, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka: *Appl. Surf. Sci.* **92** (1996) 132-137.
24. Y. Hatanaka, T. Aoki, M. Morita and Y. Nakanishi: *Appl. Surf. Sci.* **100/101** (1996) 621-624.
25. H. Mitsuhashi, I. Mitsuishi and H. Kukimoto: *J. Cryst. Growth*, **77** (1986) 219-222.
26. S. Fujita, S. Hirata and S. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991) L507-L510.
27. S. Fujita, M. Isemura, T. Sakamoto and N. Yoshimura: *J. Cryst. Growth*, **86** (1988) 263-267.
28. W. Kern and D. A. Puotinen: *RCA Review*, **31** (1970) 187-206.
29. Y. Hatanaka and S. Wickramanayaka: *J. Vac. Soc. Jpn.*, **35** (1992) 894-898.
30. T. Yao, Y. Okada, S. Mitsui, K. Ishida and I. Fujimoto: *J. Cryst. Growth*, **81** (1987) 518-523.
31. A. D. Raisanen, L. J. Brillson, L. Vanzetti, A. Bonanni and A. Franciosi: *Appl. Phys. Lett.*, **66** (1995) 3301-3303.
32. I. H. Calderón, E. L. Luna, J. Luyo, M. M. Lira, O. de Melo, P. Díaz, L. Hernández, J. Fuentes, R. León and H. Sitter: *J. Cryst. Growth*, **175/176** (1997) 571-576.
33. L. H. Kuo, K. Kimura, A. Ohtake, S. Miwa, T. Yasuda and T. Yao: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **15** (1997) 1241-1253.

34. N. Mino, M. Kobayashi, M. Konagai and K. Takahashi: *J. Appl. Phys.*, **58** (1985) 793-796.
35. R. M. Park and H. A. Mar: *Appl. Phys. Lett.*, **48** (1986) 529-531.
36. R. D. Bringans, D. K. Biegelsen, L. -E. Swartz, F. A. Ponce and J. C. Tramontana: *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 195-197.
37. T. Aoki, M. Morita, D. Noda, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka and N. Azuma: *Appl. Surf. Sci.*, **113/114** (1997) 23-27.
38. D. H. Reep and S. K. Ghandhi: *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983) 675-680.
39. T. J. Mountziaris, S. Kalyanasundaram and N. K. Ingle: *J. Cryst. Growth*, **131** (1993) 283-299.
40. C.A. Larsen, N. I. Buchan and G. B. Stringfellow: *Appl. Phys. Lett.*, **52** (1988) 480-482.
41. V. N. Yakimovich, V. I. Levchenko, G. P. Yablonski, V. I. Konstantinov, L. I. Postnova and A. A. Kutas: *J. Cryst. Growth*, **198/199** (1999) 975-979.
42. T. Yodo, T. Koyama and K. Yamashita: *J. Cryst. Growth*, **86** (1988) 273-278.
43. C. Boney, Z. Yu, W. H. Rowland, Jr., W. C. Hughes, J. W. Cook, Jr., J. F. Schetzina, G. Cantwell and W. C. Harsch: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14** (1996) 2259-2262.
44. T. Niina, T. Minato and K. Yoneda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1982) L387-L389.
45. W. Stutius: *Appl. Phys. Lett.*, **38** (1981) 352-354.
46. K. Ohkawa, T. Mitsuyu and O. Yamazaki: *J. Appl. Phys.*, **62** (1987) 3216-3221.
47. T. Yasuda, B. P. Zhang and Y. Segawa: *J. Cryst. Growth*, **175/176** (1997) 583-586.
48. N. Shibata, A. Ohki and A. Katsui: *J. Cryst. Growth*, **93** (1988) 703-707.
49. A. Kamata, T. Uemoto, M. Okajima, K. Hirahara, M. Kawachi and T. Beppu: *J. Cryst. Growth*, **86** (1988) 285-289.
50. H. Cheng, J. M. DePuydt, J. E. Potts and T. L. Smith: *Appl. Phys. Lett.*, **52** (1988) 147-149.
51. T. Yao and Y. Okada: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25** (1986) 821-827.
52. S. M. Shibli, M. C. Tamargo, B. J. Skromme, S. A. Schwarz, C. L. Schwartz, R. E. Nahory and R. J. Martin: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8** (1990) 187-191.
53. A. Kamata and T. Moriyama: *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 1751-1753.
54. K. Ohkawa, T. Mitsuyu and O. Yamazaki: *J. Cryst. Growth*, **86** (1988) 329-334.
55. J. Qiu, J. M. DePuydt, H. Cheng and M. A. Haase: *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 2992-2994.

56. R. P. Vaudo, J. W. Cook, Jr. and J. F. Schetzina: *J. Cryst. Growth*, **138** (1994) 430-436.
57. A. Ohki, N. Shibata and S. Zembutsu: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L909-L912.
58. T. Yasuda, I. Mitsuishi and H. Kukimoto: *Appl. Phys. Lett.*, **52** (1988) 57-59.
59. S. Fujita, T. Asano, K. Maehara and S. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) L1153-L1156.
60. K. Hayashi: *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994) 2084-2086.
61. S. Fujita, T. Tojyo, T. Yoshizawa and S. Fujita: *J. Electron. Mater.*, **24** (1995) 137-141.
62. D. Noda, T. Aoki, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 6302-6303.
63. Y. Hatanaka, T. Aoki, T. Arakawa, D. Noda and Y. Nakanishi: *J. Cryst. Growth*, **184/185** (1998) 425-428.
64. 青木徹, 山本浩由, 青木祥和, 中西洋一郎, 畑中義式: 電子情報通信学会技術研究報告, **EID98-88** (1999) 47-52.
65. 佐藤賢次, 大野良一, 小野修: 第 60 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 3p-ZM-4 (1999) No.0, 46.
66. V. N. Iodko, V. P. Gribkovskii, A. K. Belyaeva, Yu. R. Suprun-Belevich and Zh. A. Ketko: *J. Cryst. Growth*, **184/185** (1998) 1170-1174.
67. N. Lovergine, M. Longo, P. Prete, C. Gerardi, L. Calcagnile, R. Cingolani and A. M. Mancini: *J. Appl. Phys.*, **81** (1996) 685-692.
68. C. -H. Su, M. P. Volz, D. C. Gillies, F. R. Szofran, S. L. Lehoczky, M. Dudley, G. -D. Yao and W. Zhou: *J. Cryst. Growth*, **128** (1993) 627-632.
69. 佐藤賢次, 朝日聰明, 野崎竜也, 小野修: 第 46 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 29a-T-7 (1999) No.1, 312.
70. J. Han, T. S. Stavrinides, M. Kobayashi, R. L. Gunshor, M. M. Hagerott and A. V. Nurmikko: *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 840-842.
71. S. Tatarenko, T. Baron, A. Arnoult, J. Cibert, M. Grün, A. Haury, Y. Merle d'Aubigné, A. Wasiela and K. Saminadayar: *J. Cryst. Growth*, **175/176** (1997) 682-687.
72. Y. Hishida, H. Ishii, T. Toda and T. Niina: *J. Cryst. Growth*, **95** (1989) 517-521.
73. F. El. Akkad: *Semicond. Sci. Technol.*, **2** (1987) 629-635.

74. K. Mochizuki, A. Terano, M. Momose, A. Taike, M. Kawata, J. Gotoh and S. Nakatsuka: *Electron. Lett.*, **30** (1994) 1984-1985.
75. F. Hiei, M. Ikeda, M. Ozawa, T. Miyajima, A. Ishibashi and K. Akimoto: *Electron. Lett.*, **29** (1993) 878-879.
76. Y. Fan, J. Han, L. He, J. Saraie, R. L. Gunshor, M. Hagerott, H. Jeon, A. V. Nurmikko, G. C. Hua and N. Otsuka: *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 3160-3162.
77. S. Kijima, H. Okuyama, Y. Sanaka, T. Kobayashi, S. Tomiya and A. Ishibashi: *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 235-237.
78. M. Nishio, Q. Guo and H. Ogawa: *Thin Solid Films*, **343-344** (1999) 512-515.
79. J. M. DePuydt, M. A. Haase, H. Cheng and J. E. Potts: *Appl. Phys. Lett.*, **55** (1989) 1103-1105.
80. T. Ohtsuchi, K. Ohmori, H. Tsutsui and S. Baba: *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **42** (1995) 179-184.
81. T. Shoji, K. Ohba, H. Onabe, T. Suehiro and Y. Hiratate: *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **40** (1993) 405-408.
82. S. H. Shin, G. T. Niizawa, J. G. Pasko, G. L. Bostrup, F. J. Ryan and M. Khoshnevisan: *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-32** (1985) 487-491.
83. L. Chibani, M. Hage-Ali and P. Siffert: *J. Cryst. Growth*, **161** (1996) 153-158.
84. A. A. Melnikov: *J. Cryst. Growth*, **197** (1999) 663-665.
85. Y. Eisen and A. Shor: *J. Cryst. Growth*, **184/185** (1998) 1302-1312.
86. E. Åbro and G. A. Johansen: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A*, **337** (1996) 470-474.
87. A. Zerrai, K. Cherkaoui, G. Marrakchi, G. Brémond, P. Fougères, M. Hage-Ali, J. M. Koebel and P. Siffert: *J. Cryst. Growth*, **197** (1999) 646-649.
88. M. Fiederle, T. Feltgen, J. Meinhardt, M. Rogalla and K. W. Benz: *J. Cryst. Growth*, **197** (1999) 635-640.
89. A. Niemelä and H. Sipilä: *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **41** (1994) 1054-1057.
90. P. N. Luke and E. E. Eissler: *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **43** (1996) 1481-1486.
91. P. Cheuvrt, U. El-Hanani, D. Schneider and R. Triboulet: *J. Cryst. Growth*, **101** (1990) 270-274.
92. F. P. Doty, J. F. Butler, J. F. Schetzina and K. A. Bowers: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10** (1992) 1418-1422.

93. L. G. Casagrande, D. J. Larson, Jr., D. D. Marzio, J. Wu and M. Dudley: *J. Cryst. Growth*, **197** (1999) 195-200.
94. A. A. Melnikov, A. S. Sigov, K. A. Vorotilov, A. A. Davydov, L. I. Topalova and N. V. Zhavoronkov: *J. Cryst. Growth*, **197** (1999) 666-669.
95. A. Mycielski, A. Szadkowski, E. Łusakowska, L. Kowalczyk, J. Domagała, J. Bąk-Misiuk and Z. Wilamowski: *J. Cryst. Growth*, **197** (1999) 423-426.
96. K. Yasuda, M. Minamide, K. Kawamoto and T. Maejima: *J. Cryst. Growth*, **159** (1996) 121-125.
97. T. L. Chu, S. S. Chu, C. Ferekides and J. Britt: *J. Appl. Phys.*, **71** (1992) 5635-5640.
98. K. Cohen, S. Stolyarova, N. Amir, A. Chack, R. Beserman, R. Weil and Y. Nemirovsky: *J. Cryst. Growth*, **198/199** (1999) 1174-1178.
99. R. D. Feldman, R. F. Austin, A. H. Dayem and E. H. Westerwick: *Appl. Phys. Lett.*, **49** (1986) 797-799.
100. T. Asahi, O. Oda, Y. Taniguchi and A. Koyama: *J. Cryst. Growth*, **149** (1995) 23-29.
101. D. Lee, J. E. Zucker, M. D. Divino, R. F. Austin, R. D. Feldman, K. L. Jones and A. M. Johnson: *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 1867-1869.
102. Q. X. Zhao, T. Baron, K. Saminadayar and N. Magnea: *J. Appl. Phys.*, **79** (1996) 2070-2073.
103. N. T. Pelekanos, H. Haas, N. Magnea, H. Mariette and A. Wasiela: *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 3154-3156.
104. T. W. Kim, K. H. Lee and H. L. Park: *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 1550-1552.
105. N. N. Kolesnikov, A. A. Kolchin, D. L. Alov, Yu. N. Ivanov, A. A. Chernov, M. Schieber, H. Hermon, R. B. James, M. S. Goorsky, H. Yoon, J. Toney, B. Brunett and T. E. Schlesinger: *J. Cryst. Growth*, **174** (1997) 256-262.
106. T. Baron, S. Tatarenko, K. Saminadayar, N. Magnea and J. Fontenille: *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994) 1284-1286.
107. K. Suzuki, N. Akita, S. Dairaku, S. Seto, T. Sawada and K. Imai: *J. Cryst. Growth*, **159** (1996) 406-409.

発表論文リスト

1. Toru Aoki, Motohiko Morita, Daiji Noda, Yoichiro Nakanishi and Yoshinori Hatanaka: Growth of p-ZnSe Films by Radical Assisted MOCVD Method, Proceeding of International Symposium on Surfaces and Thin Films of Electronic Materials, Bulletin of the Research Institute of Electronics, Shizuoka University, **30** (1995) 069-072.
2. Toru Aoki, Motohiko Morita, Daiji Noda, Yoichiro Nakanishi, Yoshinori Hatanaka and Naoto Azuma: ZnSe epitaxial growth on Si(100) and Ge(100) by H-radical assisted MOCVD, Applied Surface Science, **113/114** (1997) 23-27.
3. Daiji Noda, Toru Aoki, Yoichiro Nakanishi and Yoshinori Hatanaka: ZnTe Epitaxial Growth by Remote Plasma Enhanced MOCVD, Proceeding of the 4th International Symposium on Sputtering & Plasma processes (ISSP '97), (1997) 269-273.
4. Yoshinori Hatanaka, Daiji Noda, Madan Niraula, Toru Aoki and Yoichiro Nakanishi: ZnTe and CdTe epitaxial growth by MOCVD using plasma hydrogen radicals, Electrochemical Society Proceedings, **97-25** (1997) 1027-1033.
5. Daiji Noda, Toru Aoki, Yoichiro Nakanishi and Yoshinori Hatanaka: Preparation of Heavily N-Type ZnSe Doped by Iodine in Remote Plasma Enhanced Metal Organic Chemical Vapor Deposition, Japanese Journal of Applied Physics, **36** (1997) 6302-6303.
6. Yoshinori Hatanaka, Toru Aoki, Tomonori Arakawa, Daiji Noda and Yoichiro Nakanishi: Heavily doped p-type ZnSe layer formation by excimer laser doping, Journal of Crystal Growth, **184/185** (1998) 425-428.
7. 野田大二、青木 徹、中西洋一郎、畑中義式：セレン化亜鉛結晶への高濃度ヨウ素添加，静岡大学 電子工学研究所研究報告 第 32 卷 (1997) 081-084.

8. Daiji Noda, Toru Aoki, Yoichiro Nakanishi and Yoshinori Hatanaka: $Zn_xCd_{1-x}Te$ Epitaxial Growth by Remote Plasma Enhanced MOCVD Method, Materials Research Society (MRS) Symposium Proceedings, **487** (1998) 45-49.
9. Daiji Noda, Toru Aoki, Yoichiro Nakanishi and Yoshinori Hatanaka: ZnTe Epitaxial Growth by Remote Plasma Enhanced MOCVD, Vacuum, **51** (1998) 619-622.
10. 野田大二、青木 徹、中西洋一郎、畑中義式 : ZnTe 系化合物半導体のエピタキシャル成長と窒素ラジカルドーピング, 静岡大学 大学院電子科学研究科研究報告 第 20 巻 (1999) 085-089.
11. Daiji Noda, Toru Aoki, Yoichiro Nakanishi and Yoshinori Hatanaka: Epitaxial Growth of CdSeTe films by Remote Plasma Enhanced Metal Organic Chemical Vapor Deposition, Proceeding of the 5th International Symposium on Sputtering & Plasma processes (ISSP '99), (1999) 173-174.
12. Daiji Noda, Toru Aoki, Yoichiro Nakanishi and Yoshinori Hatanaka: Epitaxial Growth and Nitrogen Radical Doping of CdZnTe, Journal of the Electrochemical Society, **146** (1999) 3482-3484.
13. Daiji Noda, Toru Aoki, Yoichiro Nakanishi and Yoshinori Hatanaka: Growth of CdZnTe and CdSeTe crystal for p-i-n radiation detectors, Journal of Crystal Growth, (accepted for publication).
14. Daiji Noda, Toru Aoki, Yoichiro Nakanishi and Yoshinori Hatanaka: Epitaxial Growth of CdSeTe films by Remote Plasma Enhanced Metal Organic Chemical Vapor Deposition, Vacuum, (submitted).