

超薄膜超格子 ZnSe-ZnTe の光物性に関する研究

2010年3月

北海道工業大学大学院

一戸 善弘

目次

第 1 章 序論

| | |
|-----------------------------------|---|
| 1.1 本論文の構成と主旨 | 1 |
| 1.2 研究の背景 | 1 |
| 1.2.1 半導体発光素子に対する社会的要請 | 1 |
| 1.2.2 量子構造を駆使した新素材の開発 | 2 |
| 1.2.3 短波長発光材料としての II-VI 族化合物半導体 | 3 |
| 1.2.4 分子線エピタキシー法による II-VI 族化合物半導体 | 4 |
| 1.2.5 ZnSe、ZnTe の発光素子材料としての現状 | 5 |
| 1.3 研究の目的 | 6 |
| 参考文献 | 8 |

第 2 章 II - VI 族化合物半導体

| | |
|--|----|
| 2.1 II - VI 族化合物半導体の一般的性質について | 9 |
| 2.2 ZnSe について | 9 |
| 2.3 ZnTe について | 11 |
| 2.4 ZnSe - ZnTe 歪超格子 | 14 |
| 2.5 ZnSe-ZnTe 超周期超格子と波長変換効果 | 16 |
| 2.6 ZnSe _x Te _{1-x} 混晶 | 17 |
| 参考文献 | 19 |

第 3 章 理論

| | |
|----------------------|----|
| 3.1 半導体の諸物性 | 20 |
| 3.1.1 半導体のエネルギーバンド | 20 |
| 3.1.2 ヘテロ構造とエネルギー準位 | 20 |
| 3.1.3 ヘテロ接合を用いた量子井戸 | 22 |
| 3.1.4 半導体超格子 | 23 |
| 3.1.5 半導体超格子と多重量子井戸 | 24 |
| 3.1.6 ヘテロ接合の問題点 | 26 |
| 3.2 試料作成における理論 | 27 |
| 3.2.1 半導体単結晶試料作成について | 27 |
| 3.2.2 真空について | 28 |
| 3.2.3 理想気体 | 28 |
| 3.2.4 気体分子運動論 | 29 |
| 3.2.5 MBE 法の概要 | 31 |

| | |
|---------------------------|----|
| 3.2.6 MBE 法の原理 | 32 |
| 3.2.7 MBE 装置の構成 | 34 |
| 3.3 試料評価における理論 | 35 |
| 3.3.1 試料の評価について | 35 |
| 3.3.2 試料構造と X 線回折 | 35 |
| 3.3.3 試料構造とラマン効果 | 37 |
| 3.3.4 エネルギーギャップとルミネッセンス特性 | 39 |
| 参考文献 | 42 |

第 4 章 ZnSe-ZnTe 歪超格子の構造解析

| | |
|--------------------------|----|
| 4.1 はじめに | 43 |
| 4.2 実験 | 43 |
| 4.2.1 実験方法 | 43 |
| 4.2.2 ZnSe-ZnTe 超格子の構造設計 | 44 |
| 4.3 構造解析 | 45 |
| 4.3.1 HRXRD の結果 | 45 |
| 4.3.2 歪量の算出 | 47 |
| 参考文献 | 52 |

第 5 章 ZnSe-ZnTe 歪超格子のエネルギーバンド

| | |
|-----------------------------------|----|
| 5.1 はじめに | 53 |
| 5.2 14 K における各試料の PL スペクトル | 53 |
| 5.3 歪を考慮したクローニツヒペニーモデル | 56 |
| 5.4 ヘテロ構造における有効質量が異なるクローニツヒペニーモデル | 58 |
| 5.5 電子の分散関係 | 62 |
| 5.6 分散関係を考慮したクローニツヒペニーモデル | 67 |
| 5.7 無限長で有限の高さの量子井戸との比較 | 69 |
| 5.8 混晶化による影響を考慮した調和振動子型モデル | 71 |
| 5.9 励起光強度依存性 | 74 |
| 参考文献 | 78 |

第 6 章 総括

| | |
|------|----|
| 総括 | 79 |
| 謝辞 | 80 |
| 研究業績 | 81 |

第 1 章

序論

1.1 本論文の構成と主旨

本節では以下に続く、本論文の構成と、各章の要旨を述べる。

第1章では、先ず、半導体発光素子に対する社会的要請を述べ、結晶成長やデバイスが関与した歴史的背景から、半導体物性工学がかかわる種々の界面特性の評価や制御の重要性を示す。

第2章では、本研究が対象とするII-VI族化合物半導体についての諸物性を述べ、これまでの研究で得た知見についてまとめる。

第3章では、理論的背景を述べる。特に育成方法としてMEB (Molecular Beam Epitaxy)、構造評価としてX線回折法、光学的評価として低温におけるPL (Photo Luminescence) について挙げ、対応する物性がどのように現れるかを述べる。

第4章では、実際の試料の育成条件と試料の構造評価を行い、得られたデータから構造を理論的に決定し、一般的に用いられている従来の手法で得られた構造との比較を行う。

第5章では第4章の結果を受け、ZnSe-ZnTe歪超格子のエネルギーバンド構造について解析し、PL測定とのデータと比較検討を行う。

第6章では、ZnSe-ZnTe歪超格子について構造と光学的特性について、本研究で明らかにした有用な知見をまとめ、総括とする。

1.2 研究の背景

1.2.1 半導体発光素子に対する社会的要請

半導体エレクトロニクスは、今日におけるIT (Information Technology) 産業の根幹を成す分野である。肥大化する情報量に対処するため、その受け皿となる情報記録メディアの高密度化、コンパクト化が強く求められている。このような社会的要請により、CD (Compact Disc)、DVD (Digital Video Disc) に代表される、新しい高密度光記録システムが実用化されている。このような大容量光ストレージシステムを支えているのは、光化学、光物理、あるいはそれを具体化するための光エレクトロニクスである。

高密度光記録を実現するための要素技術のうち、半導体による電流注入形レーザーの発明は、最も重要な役割を果たしてきた。半導体レーザーのもつ性能、量産性は、音楽用CDやDVDをはじめとする光記録・再生システムなどの民生用分野への急速な普及を促した。現在、光記録システムに用いられる光源は、III-V族化合物半導体を用いたレーザーであり、CDやMDではAlGaAs系による波長780nmの赤外レーザー、DVDではAlGaAsP系による波長635-650nmの赤色レーザーが使用されている。これまで記録メディア材料や光学系の工夫により高密度化が図られてきたが、もはや記録密度の制限要因は光源として用いるレーザーの波長にあり、短波長化が検討すべき重要な技術課題となっている。因みに、現在用いられているレーザー波長が半分になれば、データ記憶密

度は一桁近く増大すると言われている。また、このような短波長レーザーは、光情報記録分野のみならず、計測、医療など幅広い光応用分野に恩恵を与える。例えば、レーザープリンタにおいては、感光体の感度の高い青色領域の光源を用いることにより、印刷速度を一桁以上引き上げることが可能である。

今日のディスプレイ分野も光エレクトロニクスに負うところが大きい。視覚情報のインターフェイスとして用いられるディスプレイは、その性能、機能の向上が望まれている。ディスプレイの表示方式は多岐にわたるが、人間の視覚に訴える点では発光型ディスプレイが望ましいと考えられており、光の三原色の全てに半導体発光素子を用いれば、高輝度で色調の優れたフルカラーディスプレイが作製可能となる。現在実用化されている三原色 LED (Light Emitting Diode) は、赤色では AlGaAs 系、緑色・青色では InGaN 系であり、結晶構造が異なるため集積化できない。そのため、個別のダイオードで構成された、電光掲示板や数百インチ以上の大型ディスプレイに利用が限定されている。従って、小型ディスプレイなどの個人用途では、結晶構造が同じで、集積化が可能な色純度の高い三原色発光素子の実用化が求められている。同一半導体基板上に集積した LED ディスプレイはビデオカメラ用ファインダーやヘッドマウントディスプレイなどの応用において、従来の液晶ディスプレイでは得られない、超高精細、超高速表示、高輝度など優れた特性を示すものと思われる。

1.2.2 量子構造を駆使した新素材の開発

新素材の開発が産業革命を引き起こすことは、これまでの歴史をたどれば明白である。特に半導体分野での新素材の開発は、常に先導的立場を演じてきてといっても過言ではない。半導体技術の進展について例を上げると、1958 年に Esaki らは、不純物濃度を著しく高めた p^+-n^+ Ge ダイオードで、その空乏層幅が 100 \AA 以下となりトンネル効果が明瞭に現れることを示した。続いて Si MOS (Metal Oxide Semiconductor) トランジスタの伝導チャンネルにおいて、その実効的な厚さが 100 \AA 程の量子薄膜となるため、電子が膜内に定在波状態を作り、量子化されていることが米国と日本の研究で明らかにされた。こうした電子の波動性を、より自由に制御する技術が確立すれば、従来の半導体に見られない物性や機能が実現できる可能性がある。このような背景から半導体新素材開発は、シリコンから化合物半導体、さらには混晶半導体へと移行しつつある。しかし、どの半導体新材料に目を向けても、その材料がもつ固有の限界を乗り越えることはできない。

1970 年 1 月、IBM の Thomas J. Watson 研究所の L. Esaki と R. Tsu のグループは、IBM Journal of Research and Development に”Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductors” なる論文を発表した [1]。この論文の中で彼らは、量子薄膜とトンネル障壁の機能を持つ、異種類の薄い半導体を交互に堆積すると、天然にはない人工格子（超格子）が生まれ、従来にない新機能が出現すると提案した。そのうちの 하나가、バルク

材料の特性、性能を大幅に越える高い電子移動度（2次元電子ガス）であり、他の一つが量子井戸による新機能性である。ここで最も興味深い点は、組成変化の周期が 200 Å 程度以内であるとミニゾーンに分かれ、さらに原子層の厚さ程度まで薄くなると周期に対応したブリルアンゾーンの折り曲げ効果が現れることである。

これらの提案は超薄膜形成技術の必要性を知らしめ、その発展の契機を与えた。その後の一連の研究により、原子スケールで膜厚制御した様々な量子ヘテロ構造の形成が可能となり、積層方向のみではあるがポテンシャル $V(x)$ や波動関数 $\phi(x)$ がほぼ任意に制御できることとなった。様々な量子ヘテロ構造では、従来の半導体に見られない物性と機能が次々と見出されつつある。中でも、変調ドープ構造における高い移動度を持つ電子は、理想的な2次元電子系として量子ホール効果などの解明に利用されただけでなく、高速・低雑音用 FET (Field Effect Transistor) の実現に応用され、商品化されるに至っている。量子井戸を活性層に用いた半導体レーザーはその高出力や低閾値性ゆえに、新しい光エレクトロニクスの可能性を切り開きつつある。これに加えて、共鳴トンネル効果や量子井戸シュタルク効果など多様な新現象が検索解明され、応用の可能性も検討されつつある。さらに、これらの超薄膜ヘテロ構造研究に新次元をもたらすものとして、表面超格子、量子細線や量子箱など、立体量子構造にも関心が高まりつつある。

1.2.3 短波長発光材料としての II-VI 族化合物半導体

短波長発光素子材料として、Zn カルコゲナイドをはじめとする広禁制帯幅の II-VI 族化合物半導体は有望な材料群である。また、II-VI 族半導体は、全て直接遷移形のバンド構造をもち、ZnS のような紫外領域から HgTe のような 0 ギャップのものまで多彩な禁制帯幅をもつことから、短波長発光素子をはじめ新機能素子材料としての潜在的可能性をもち、その特質を生かした材料開発や応用が古くから検討されてきた。これまで、CdS を用いた受光素子や HgTe 系化合物を用いた赤外線検出器、ZnS 系蛍光体や EL (Electro Luminescence) 素子など、既に実用化されているものもある。また、ZnS は紫外、ZnSe は青色、ZnTe は緑色に対応する禁制帯幅をもち、これらの発光波長領域における高効率な短波長発光素子への応用が期待される。

しかしながら、II-VI 族化合物は、一般にその物性制御が難しく、デバイス応用が可能な高品質のバルク結晶成長という観点からは、これまでのところ III-V 族半導体に比べ劣っており、応用範囲が限られていた。II-VI 族半導体の結晶成長は、熱平衡状態で行われるバルク成長が古くから行われているが、その成長温度は III-V 族半導体と比較して高い。II-VI 族半導体の代表的な ZnSe は融点が 1520 °C で、融点での蒸気圧も 0.53 atm と高く、常圧は融解せず昇華してしまう。融点を下げるために溶液成長法が行われるが、構成元素以外の溶媒が使われた場合、それが不純物として結晶に取り込まれ、光学的、電気的特性に悪影響を与える。ZnSe の結晶成長に関しては、むしろ、蒸気圧が高い

ことを積極的に利用して原料を昇華させ、拡散により低温部に結晶を析出させる気相成長法において進展がみられている。

II-VI 族半導体の結晶成長におけるもう一つの問題は、伝導型制御の難しさである。高温プロセスによる II-VI 族半導体の成長では、ドーピングと同時に補償中心となる空孔が発生する自己補償効果が生じやすい。また、不純物の混入による外来欠陥が、伝導型制御を一層困難なものにしている。例えば、ZnSe のバルク成長では p 型を得ることは難しく、一方 ZnTe はその逆に、n 型伝導性制御が困難であることが古くから知られていた。したがって、II-VI 族半導体の魅力的な特質を引き出すためには、低温プロセスによる成長法の開発を待たなければならなかった。

1.2.4 分子線エピタキシー法による II-VI 族化合物半導体

1960 年代後半に登場した MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法は、従来の結晶成長法では得られないドーピングプロファイルと膜厚の優れた制御性を有しており、このような特徴を生かして、任意の複雑な層構造を正確に作ることが可能となった。これまで机上の理論であった量子準位の形成やキャリアの閉じ込め効果など、低次元構造における電子や正孔の特異な振る舞いが実際に観測されるようになった。MBE 法の登場により、II-VI 族半導体においても、任意組成を持った混晶薄膜の成長、ドーピング技術の開発、量子構造を用いた新機能材料の開発など、様々な要素技術の研究開発が盛んになされ、著しい進展が見られた。MBE 法は、構成元素の蒸気圧が高く、補償効果の大きい II-VI 族化合物半導体の結晶成長技術として、理想的な薄膜形成法といえる。これは、非平衡状態で低温成長が可能であるという特徴から、空孔などの真性欠陥密度の大幅な低減が見込まれ、補償効果が生じにくいことが期待されるからである。更にこの方法では、分子線セルを増やすだけで容易に混晶を作製することができ、これにより禁制帯幅と格子定数を連続的に制御することが可能となるなど、優れた特徴をあわせ持っている。

MBE 法による II-VI 族半導体の応用として、社会的要請が強い LED やレーザーなどの短波長発光素子に対する研究が数多く行われてきた。短波長発光素子に適用可能な他の半導体材料として、III-V 族化合物である InGaN 系半導体が著しい進展を見せている。しかし、In 組成を増すと直接遷移形から間接遷移形に移行するため、発光効率の低下や長波長化が難しいこと、基板として半絶縁性サファイアを用いているためウルツ型結晶構造となり、レーザー共振器を形成するために劈開ができないなど、プロセス上の制約が多い。これに対し、Zn カルコゲナイドや Cd カルコゲナイドは、低温成長させると AlGaAs 系と同様の閃亜鉛鉱型構造を保持して育成することができ、高効率発光が期待できる直接遷移形のバンド構造を持っている。また最近では ZnO 系の研究も盛んである。ZnO は無毒でウルツ型結晶構造を持っており、サファイアよりも GaN に格子整合することから GaN の成長基板や ZnO 自体のエネルギーギャップが 3.43eV と青色発光を示すので光

デバイスとしても有望視されている。さらに圧電性が強いので SAW (Surface Acoustic Wave) デバイスとしても広い分野で応用が可能な材料として注目されている。

1.2.5 ZnSe-ZnTe の発光素子材料としての現状

II-VI 族半導体において最も注目を集めた話題は、1991 年 Hasse らのグループによる青緑色レーザー発振の報告である。MBE 法を用いて ZnCdSe/ZnSe/ZnSSe DH (Double Hetero) 構造による電流注入型レーザーを作成し、77 K において、波長 511 nm の青緑色レーザーのパルス発振に世界で初めて成功した [2]。このレーザーは、それまで報告された電流注入型レーザーの中で最も短波長であった。同グループは同年の内に 77 K での cw (continuous wave) 発振、室温でのパルス発振に相次いで成功した [3]。

ZnSe 系半導体を用いた電流注入型の発光素子の開発が可能となった背景には、Ohkawa らによる、窒素ドーピングを用いた p 型伝導制御の著しい改善がある [4, 5]。MBE 成長において、分子状窒素を用いた場合、窒素の付着係数は極めて小さいが、RF プラズマを用いることで窒素の取り込み量が増加し、p 型伝導制御が得られることを示した。また、ほぼ同時期に Park らによって同様の報告がなされており [6]、翌年にはより成長表面へのダメージが少ない ECR プラズマを用いた窒素ドーピングが Ito らにより報告されている [7]。窒素プラズマを用いた p 型伝導制御は、現在 ZnSe において $N_A \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のアクセプタ密度を達成できる唯一のドーピング法となっている。

しかしながら、ZnSe 系レーザーの実用化に対する第一のハードルである連続発振や、更なる短波長化を実現するためには、Hasse らの用いた構造では問題が存在した。すなわち、ZnCdSe/ZnSe/ZnSSe 構造では格子不整合が増大するために、S 組成を大きくすることができず、キャリアの閉じ込め、光の閉じ込めが共に不十分になってしまうことである。このような問題を克服するため Sony の Nakayama らは、ZnMgSSe をクラッド層、ZnCdSe/ZnSSe MWQ (Multiple Quantum Well) を活性層とした SCH (Separated Confinement Hetero structure) レーザーを作製し、523.5 nm の緑色、489.9 nm の青色レーザーの室温連続発振に初めて成功した [8]。しかし、ZnSe 系短波長レーザーは、現在でも素子寿命と動作電圧の面で大きな問題を抱えている。

素子寿命は初期の頃にはわずか数秒程度であった。これは、ZnSe/GaAs 界面で発生した積層欠陥が活性層中に入り込むことにより生じた DLD (Dark Line Defect) が、電流の注入と同時に急速に成長するためであることが明らかにされた [9]。しかし、GaAs バッファ層の挿入や ZnMgSSe の精密な組成制御と成長条件の最適化により、このような活性層中における欠陥の発生を極力抑えることが可能となり、現在では Sony グループが 100 時間程度の動作寿命を報告するにいたっている。

動作電圧に関しては、Hasse らの初期のレーザーでは発振閾値電圧が 20 V 以上と大きく、素子プロセスや材料に問題があることを示していた。このように大きな動作電圧は p

型コンタクトが原因であることが指摘されていた [11]。p 型 ZnSe に対するコンタクトとして様々な金属材料が試されたが、表面フェルミレベルの強いピンニングによりショットキー障壁が形成されてしまうため、熱処理を含む通常のオーミックコンタクト形成プロセスによる低抵抗化は望みが薄かった [12]。従って初期のレーザーダイオードでは、正孔注入はショットキー障壁を通してのトンネル電流に頼っておりこれが動作電圧を引き上げる最も大きな原因となっていた。このような状況を打破する方策として試されたのが、p 型 ZnTe をコンタクト層として利用することである [13]。ZnTe は窒素プラズマを用いると容易に 10^{19} cm^{-3} 程度の高ドーピング層が得られる。このような高ドーピング層を用いた Au/p-ZnTe コンタクトはそれ単体では良好なオーミック特性を示すが、p-ZnTe/p-ZnSe 界面において 1 eV 程度の価電子帯オフセットが発生すると予想される。また、ZnSe と ZnTe 界面において、両者の格子不整合に起因する高密度の転位が発生し、コンタクト特性が劣化することなどから、実用において画期的な改善を得ることは困難であった。Fan らのグループは ZnSe と ZnTe の間に Zn (Se, Te) 段階バンドギャップ構造を挟むことにより、伝導帯オフセットを排除し、コンタクト特性を著しく改善することに成功した [14]。この擬似オーミックコンタクトは、100 時間の連続動作が達成された Sony のレーザー構造に採用されている。ZnSe 系 LED 実現に際しても、ドーピング制御や素子の長寿命化、量子効率向上が非常に重要になってくる。Abe らは ZnSSe:Te/ZnMgSSe DH 構造の高効率緑色 LED を作製し、 3 A/cm^2 にて室温での素子寿命が 1300 時間を超えることに成功した [15]。

1.3 本研究の目的

従来、発光デバイスとしての研究開発は III-V 族化合物半導体を中心に行われてきており、II-VI 族化合物半導体はその物性制御の困難さゆえ研究者の注目を浴びていなかった。そのような中、1991 年 ZnSe 系青色レーザーの 77 K でのレーザー発振が報告され、II-VI 族化合物半導体は一気に研究者の注目を浴びた。しかしその後、III-V 族化合物半導体の GaN 系によって青色 LED が作製され、現在発光デバイスの研究開発は III-V 族系を中心に行われている。また近年、ZnO 系青色 LED が試作され、再び II-VI 族が注目を浴びているものの、研究の中心やはり III-V 族系である。しかし GaN では同じ III-V 族系の GaP (緑色)、AlGaAs 系 (赤色) との集積化が、結晶構造の相違から、非常に困難とされており、GaN 自体も基板として用いられているサファイアとの間に大きな格子不整合が存在する。そこで GaP、AlGaAs 系と結晶構造が同じで、格子定数が比較的近く、集積化が可能である II-VI 族化合物半導体の ZnSe と ZnTe の研究が行われている。

本研究の遂行課程で我々は、ZnSe と ZnTe を用いて量子井戸幅を変化させることにより全可視光領域に渡る量子準位を形成できる ZnSe-ZnTe 歪超格子や、ZnSe 中に Te を少量ドーピングすると特徴的な発光を示す ZnSeTe 混晶に関する研究を行ってきた。ZnSe-ZnTe

歪超格子は type II のバンド構造を持ち、その素子構造により発光波長を制御できる。最近では超周期超格子構造にすることによって複数波長の同時発光はもちろんのこと、入射光よりも短い波長の光に変換する波長変換効果や、光スイッチング素子としての性質も見出すことができている。

ZnSeTe 混晶は低温領域で非常に特徴的な高効率発光を示すが、その発光メカニズムには様々な説があり、いまだ全容解明に至っていない。我々の支持するモデルは ZnSe 中の Te が等電子トラップとして作用するものである。このモデルでは、Te が単原子として存在する場合は S1 発光と呼ばれる青色発光、Te が複数で存在する Te_n ($n = 2, 3, \dots$) クラスタ一では S2 と呼ばれる緑色発光を示す。

そこで本論文では特に、III-V 族化合物半導体との集積化が可能であり、発光素子としても光学素子としても有望な、II-VI 族化合物半導体の ZnSe-ZnTe 歪超格子の構造解析とエネルギーバンド構造の理論的解明をメインに取り扱う。特に ZnSe と ZnTe は格子定数で 7 %程度異なるため歪が発生し、圧電特性のためバンド構造が変形する。また、有効質量などの物性値も ZnSe と ZnTe で異なることから、こうした影響を考慮したモデルを立て、構造解析と理論的解析を進め、実験値との比較を行うことにより、一般的な量子井戸モデルの適応可能性を検証する。

参考文献

- [1] L. Esaki and R. Tsu, IBM J. Res. Devel., 14, (1970) 61.
- [2] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, and H. Cheng, Appl. Phys. Lett., 59, (1991) 1272.
- [3] J. M. DePuydt, M. A. Haase, J. Qiu, and H. Cheng, J. Crystal Growth, 117 (1992) 1078.
- [4] K. Ohkawa, T. Mitsuyu, and O. Yamazaki, J. Crystal Growth, 86 (1990) 329.
- [5] K. Ohkawa, A. Ueno, and T. Mitsuyu, J. Crystal Growth, 117 (1992) 329.
- [6] R. M. Park, M. B. Troffer, C. M. Rouleau, J. M. DePuydt and M. A. Haase, Appl. Phys. Lett., 57 (1990) 2127.
- [7] Satoshi Ito, Masao Ikeda and Katsuhiko Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992) L1316.
- [8] N. Nakayama, S. Ito, T. Ohata, K. Nakano, H. Okuyama, M. Ozawa, A. Ishibashi, M. Ikeda, and Y. Mori, Electron. Lett., 29 (1993) 1488.
- [9] K. Nakano, S. Tomiya, M. Ukita, H. Yoshida, S. Itoh, E. Morita, M. Ikeda and A. Ishibashi, J. Electronic Materials, 25 (1996) 213.
- [10] S. Taniguchi, T. Hino, S. Itoh, K. Nakano, N. Nakayama, A. Ishibashi, and M. Ikeda, Electron. Lett., 32 (1996) 552.
- [11] Ikuo Suemune, Appl. Phys. Lett., 63 (1993) 2612.
- [12] Yasuo KOIDE and Masanori MURAKAMI, OYO BUTURI, 67 (1998) 149.
- [13] Ito, et al., 電子情報通信学会 信学技報, OQE92 (1992) 141.
- [14] Y. Fan, J. Han, L. He, J. Saraie, R. L. Gunshor, M. M. Hagerott and A. V. Nurmikko, Appl. Phys. Lett., 63 (1993) 1812.
- [15] T. Abe, K. Makimoto, M. Adachi, T. Tanikawa, N. Inoue, T. Nishinaga, H. Kasada, and K. Ando., phys. stat. sol. (c), 3 (2006) 1152.

第 2 章

II—VI 族化合物半導体

2.1 II-VI 族化合物半導体の一般的性質について

表 2.1 に II-VI 族化合物半導体の諸性質を示す。II-VI 族化合物半導体のうち Zn カルコゲナイド及び Cd カルコゲナイドは紫外から赤外までの広い範囲にわたるバンドギャップを持つ半導体群である。結晶構造は 4 配位を基本としており、立方晶の閃亜鉛鉱構造と六方晶のウルツ鉱構造の二種類がある。エピタキシャル成長基板として GaAs (100) を用いると、これらの化合物半導体のほとんどが閃亜鉛鉱構造をとる。

表 2.1 II-VI 族化合物半導体の一般的性質

| | 格子定数[Å] | 結晶構造 | バンドギャップ[eV] | |
|------|--------------------|------|-------------|-------|
| | | | 4K | 300K |
| ZnO | a 3.250 c 5.207 | W | 3.44 | 3.2 |
| ZnS | a 3.802 c 6.260 | W | 3.91 | 3.8 |
| | a 5.410 | Z | 3.83 | 3.66 |
| ZnSe | a 5.669 | Z | 2.82 | 2.67 |
| ZnTe | a 6.104 | Z | 2.39 | 2.25 |
| CdS | a 4.133 c 6.710 | W | 2.58 | 2.1.2 |
| | a 4.299 c 7.015 | W | 1.84 | 1.74 |

2.2 ZnSe について

II B 族の Zn と VIA 族の Se の化合物である ZnSe は閃亜鉛鉱型の結晶構造をとる。そのバンドギャップは室温 (300 K) において 2.67 eV であることから、青色発光素子など光デバイスへの応用が期待されている。最近では、ZnSe を発光層母体として用いた EL (Electro Luminescence) 素子への実用化に向けて研究が進められている。これは ZnS を発光層母体として用いるよりも低電圧で駆動でき、高効率な素子化も可能であると考えられているからである。

ZnSe の伝導型は n 型しか示さず、p 型 ZnSe の作製は ZnSe における自己補償効果が強く非常に困難とされている。ZnSe に VII 族の Cl、VI 族の O やアルカリ金属の Li などのアクセプタとなる元素を加えると、正孔が増え電子が減少する。しかし、イオン性が高いためにそれらの元素は格子間に割り込んでドナーとなったり、Zn 空孔を形成したりして、電子が正孔より少なくならない補償効果を生じさせる [1]。ここ数年、p 型の ZnSe を得るための研究が活発化してきており、中でも N のラジカルドーピングによる作製は非常に注目されている [2, 3]。また、V 族元素の As、Sb などのドーピングによる特性も多数報告されている。pn 接合も作られ、青色発光ダイオードの試作も相次いで報告されている [4]。しかし、試作された青色発光ダイオードは発光時間が、せいぜい数百時間程度と言われている。

ZnSe の結晶成長は、MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法や MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法による薄膜成長が主流であるが、これらのほとんどが GaAs 基板上へのヘテロエピタキシャル成長である。薄膜成長は基板に同物質を用いるホモエピタキシャル成長が最も望まれる。しかし ZnSe のバルク単結晶の育成では、蒸気圧が非常に高くイオン性が強いため、空孔等の欠陥が発生しやすい。また、融点が 1515°C と高温であることからその結晶成長は困難である。単結晶の育成は、閉管法、ブリッジマン法、高圧溶融法など種々試みられている。もし、高温と高圧を同時に制御できるならば、大きな結晶が得られる高圧溶融法が適当である。また、他の方法に比べ低温で容易に育成できる点では、結晶性に優れている閉管法も有効である [5]。バルクおよび薄膜の成長では、空孔や不純物などから様々な欠陥が生成しその結晶性を劣化させることから、良質な結晶の育成は非常に困難であり早急な単結晶成長技術の開発が望まれている。

バルク ZnSe 結晶の 4.2 K における種々の発光エネルギーを図 2.2.1 に示す [6]。2.0 ~ 2.1 eV に位置する発光帯は、SA (Self Activation) 発光帯と呼ばれ、電子と正孔が SA センタにおいて再結合するときの発光である。SA センタは V_{Zn} (Zn 空孔) とドナーによる複合欠陥に起因するものと考えられている。2.5 eV 付近に位置する Cu-green 発光帯は、電子正孔対再結合がドナーおよび Cu に関係する欠陥を介した場合の発光である。2.6 ~ 2.7 eV には DAP (ドナーアクセプタ対) 発光が見られる。2.802 eV の最も大きなエネルギーを持つ発光線は FE (自由励起子) による放射再結合である。2.797 eV の (D^0 , x) 線と 2.796 eV の (D^+ , x) 線はそれぞれ、中性ドナーおよびイオン化されたドナーに捕らえられた束縛励起子による輻射再結合である。これらは一般に、Cl、Ga、In などのドナー性不純物に関係していることが確認されている [7]。2.793 eV と 2.783 eV に位置する 2 つの (A^0 , x) ラインは、前者は Li や Na のような外因性の不純物 [7, 8]、後者は V_{Zn} または Cu に関係した中性アクセプタに束縛された輻射再結合であると考えられる [9]。また、MBE-ZnSe/GaAs では、2.6 eV 付近において、Y-Line と呼ばれる発光が観測される。これは GaAs との格子不整合に起因すると考えられている。我々が ZnSe を格子定数も結晶構造も異なる GaN 上に成長させた例では、ZnSe/GaAs で見られる Y-Line 発光が観測されず、Y-Line が GaAs との格子不整合により発生する格子緩和転位に起因した発光であることを裏付ける実験事実として報告した [10]。このように、ルミネッセンススペクトルを観測することで、不純物や真性欠陥に関する有益な情報が得られる。また、実際に素子として用いる時には格子不整合に起因する欠陥が寿命を大幅に制限することは 1.2.5 項で述べた。我々は GaAs に In を添加し、格子整合する $In_xGa_{1-x}As$ を作製し ZnSe を育成し光学的評価を行ってきた [11]。この結果では、面内方向でコヒーレントに成長できる長さが伸びることが判明した。これらのことから格子整合した基板かホモエピタキシャルでの成長が望まれる。

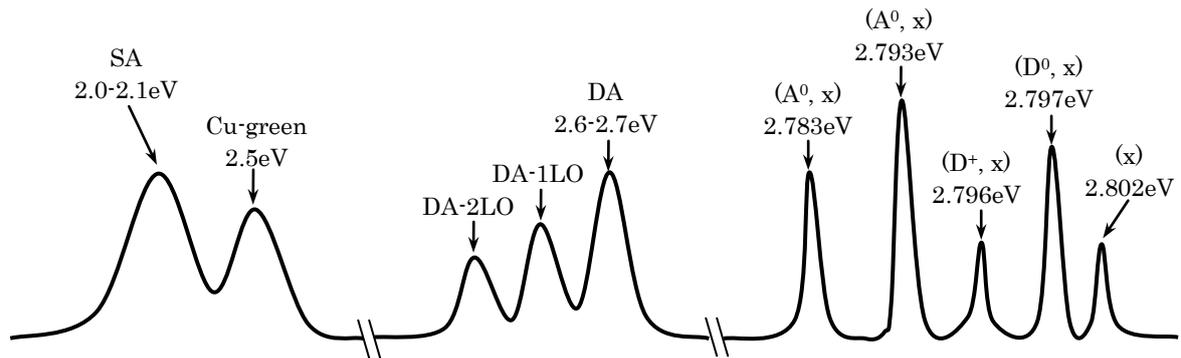


図 2.2.1 バルク ZnSe の 4.2K のルミネッセンススペクトルの模式図

2.3 ZnTe について

ZnTe は、II B 族の Zn と VI A 族の Te の化合物半導体である。結晶構造は ZnSe と同様に閃亜鉛鉱型の結晶構造をもち、その融点は 1238 °C である。バンドギャップは室温で 2.26 eV であるため黄橙色を示す。ZnTe の電気伝導型は自己補償効果のため p 型を示し、アンドープ状態における II-VI 族化合物半導体の中で p 型を示す唯一の材料である。そのため、他の n 型半導体とのヘテロ接合による pn 接合素子の試作が行われている。電気的特性の制御に関しては、ドナー不純物の熱拡散によって低抵抗な n 型結晶を得ることは困難とされていたが、最近 Sb のドーピングにより抵抗率の制御が可能になったとの報告がある [1]。一方、Fischer らは熔融からの ZnTe の成長に際し、過剰な Zn と Al を供給することにより抵抗率が $10^5 \sim 10^7 \Omega\text{cm}$ と、高抵抗ながら n 型 ZnTe の成長が可能であるとしている [12]。ZnTe の PL スペクトルを図 2.3.1 と 2.3.2 に示す。2.382 eV の発光は FE [13]、2.377 eV は浅い中性ドナーの束縛励起子、2.375 eV は浅い中性アクセプタの束縛励起子、2.369 eV は V_{Zn} と Zn サイトに置換した Al との $V_{\text{Zn}}-\text{Al}_{\text{Zn}}$ (複合体アクセプタ) によるもの [14]、2.361 eV は Te サイトに置換した IV 族アクセプタ [15]、2.357 eV は自由励起子の LO (縦光学) フォノンレプリカである [16]。また、2.32 eV 付近の発光は DAP と DAP の LO フォノンレプリカである。2.148 eV は基板との格子不整合により発生する格子緩和転位に起因した Y-Line、1.9 eV 付近は O による等電子トラップ [17] で、O は Te 位置に置換し、アクセプタ不純物のように振る舞い、等電子トラップとして束縛励起子を形成する。この中心は 4 K で 1.959 eV に零フォノン線をもち、幅広いガウス型スペクトルの上にフォノンのレプリカを伴った特徴的な発光帯を生じる。この束縛励起子による励起、吸収スペクトルは発光スペクトルと対称であり、結合エネルギーは約 404 meV で半導体の中では最も大きな値を持つ。そのため室温でも強い赤色発光を示す。このように ZnTe は非常に有用だが、空気中では ZnTe の表面には酸化膜が形成されやすいこと、形成された酸化膜のみを除去する有効な手段が真空槽内での高温熱処理程度と多くは無

く、高温熱処理では結晶性の劣化が懸念されている。そこで我々は以前、ZnSeの酸化膜にホット水素による除去を考案した経験から、ZnTeの酸化膜にも有効な手段でないかと考え、ホット水素による酸化膜の除去を試みた。この結果、非常に効果的であったことを報告し、ZnTeの表面処理として新たに提唱している [18]。

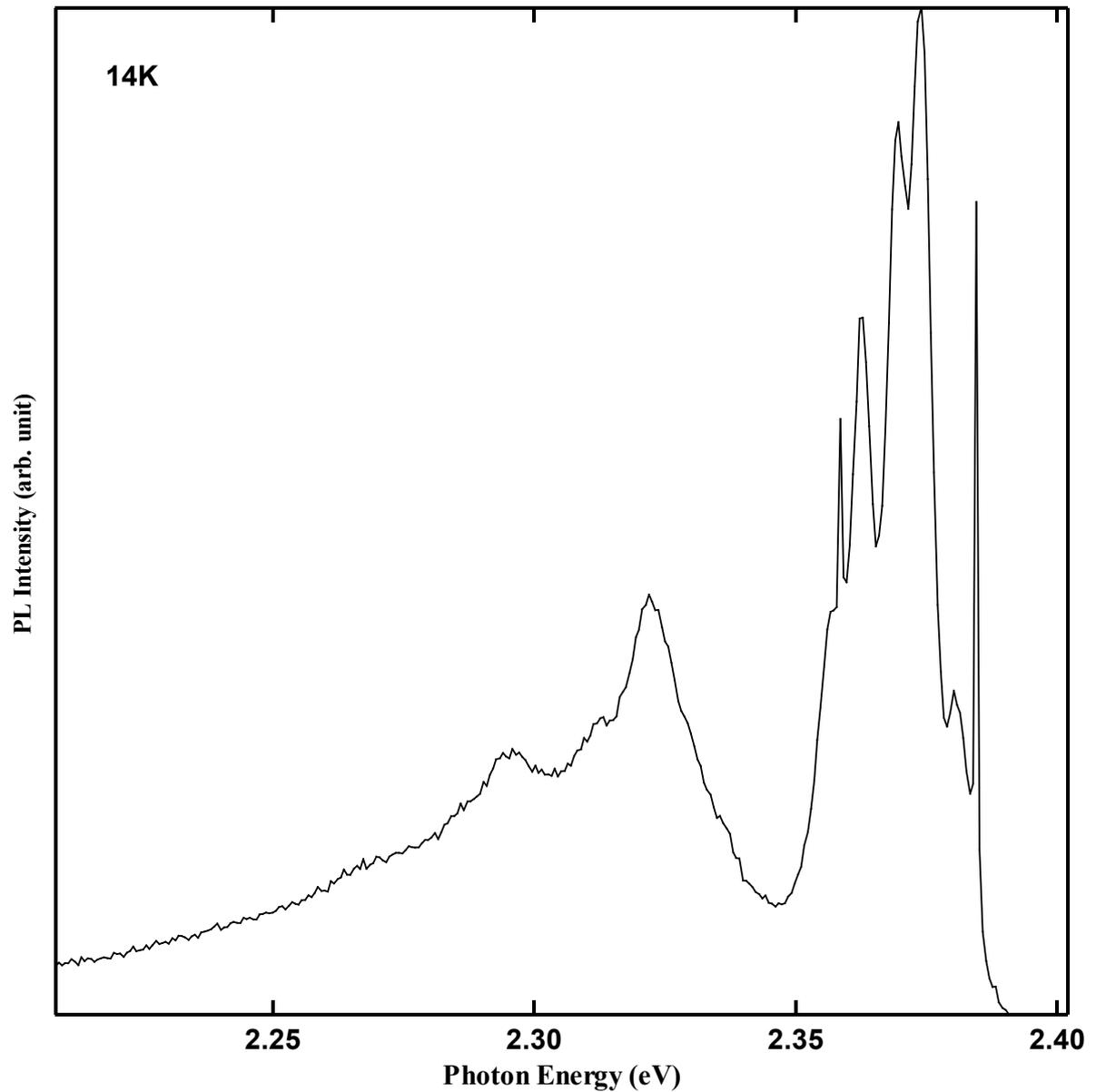


図 2.3.1 ZnTe の 14K のバンド端付近の PL スペクトル

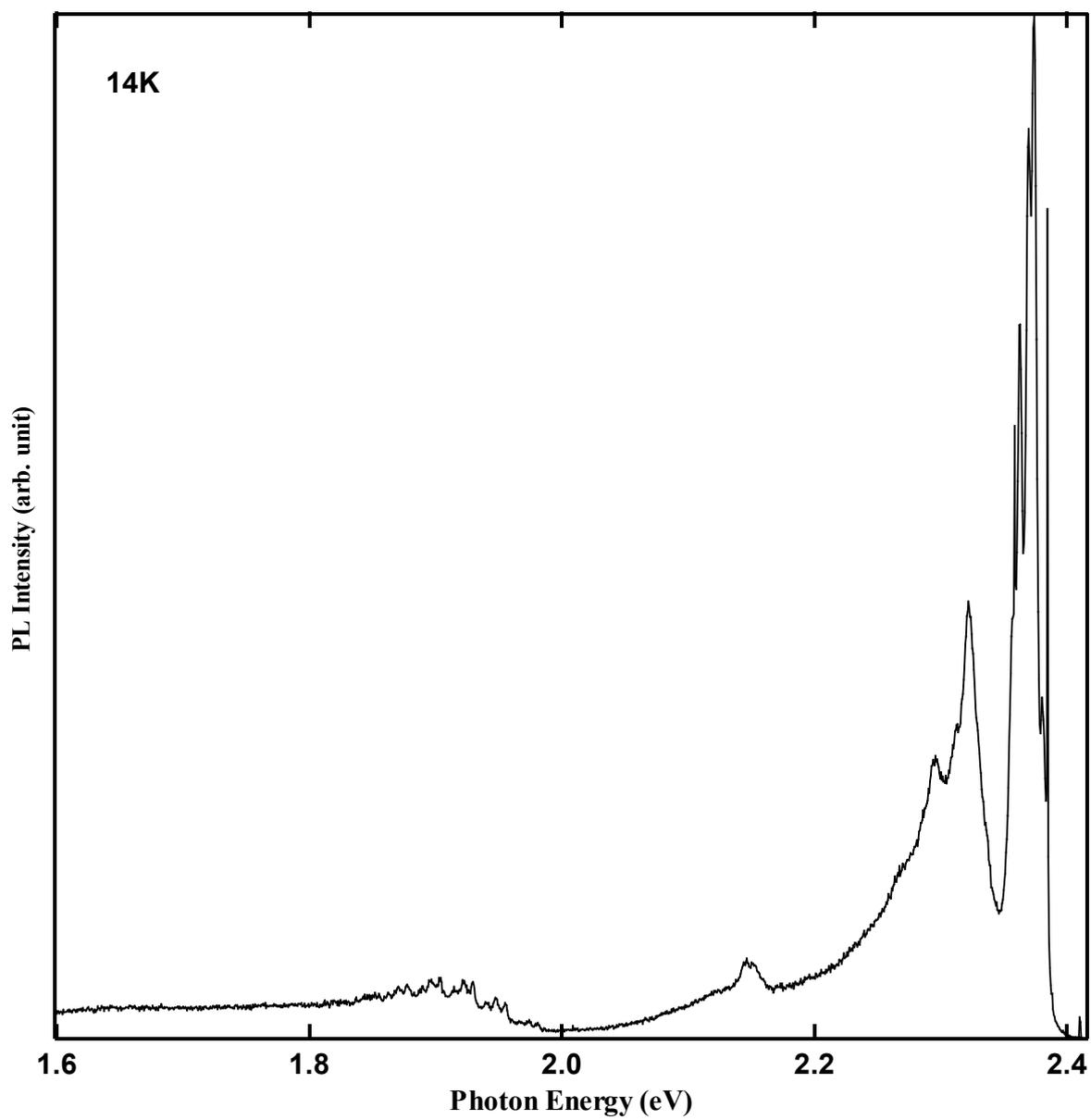


図 2.3.2 ZnTe の 14K の PL スペクトル

2.4 ZnSe–ZnTe 歪超格子

超格子とは人工的に異なる結晶を積み重ねたものである。超格子を構成する材料の格子定数が異なるものを組み合わせたとき、格子定数の違いから、各層がお互いの格子定数と弾性係数によって通常の格子定数からずれた格子定数を持つようになる。このような超格子を歪超格子という。一般に歪超格子を形成する材料のうち格子定数が大きい材料は圧縮する方向、反対に小さい材料には膨張する方向に力が働く。

II–VI 族化合物半導体の ZnSe (格子定数 $a_{\text{ZnSe}} = 5.669 \text{ \AA}$) と ZnTe ($a_{\text{ZnTe}} = 6.104 \text{ \AA}$) との間には約 7.3% もの格子不整合がある。従来のバルクの発想では、格子不整合の大きい組み合わせでは電子デバイスとして良好なヘテロ接合が形成できない。これは内部応力が弾性限界を超えてミスフィット転位が発生するためである。一方、超格子系では図 2.4.1 に示すように、膜厚が薄いためにミスフィット転位が発生せず良質な多層膜を形成することが可能となる。いま、ZnTe を ZnSe に堆積させると、ZnTe は界面に平行な方向に圧縮される。この圧縮によって得られたエネルギーは、堆積させた ZnTe が界面に垂直な方向に伸び、層間隔を広げることによって放出される。ZnTe をさらに堆積させると、ZnTe は徐々に平衡の格子間隔になっていく。ZnTe の積層が十分に薄いうちに ZnSe を成長させれば、ZnSe は引っ張り応力を受けるが、それが緩和しないうちにさらに ZnTe を堆積させればよい。このように作製した ZnSe–ZnTe 超格子は歪超格子になる。通常の超格子では、量子効果により価電子帯の重い正孔のバンドと軽い正孔のバンドの縮退が解けることが知られている。バンドの折り返し効果によりバンド構造の変化、有効質量の変化が考えられる。また、半導体材料に応力を加えるとバンド構造が変化し、それに伴い有効質量が変化することも知られている。特に、応力の方向によっては、価電子帯の重い正孔のバンドと軽い正孔のバンドの位置関係が反転することが知られている。以上のことから歪超格子では、その周期構造を検討することにより有効質量の制御も可能である。典型的な超格子の PL スペクトルを図 2.4.2 に示す。超格子は周期構造を制御することによって、エネルギーピーク位置を制御できる。

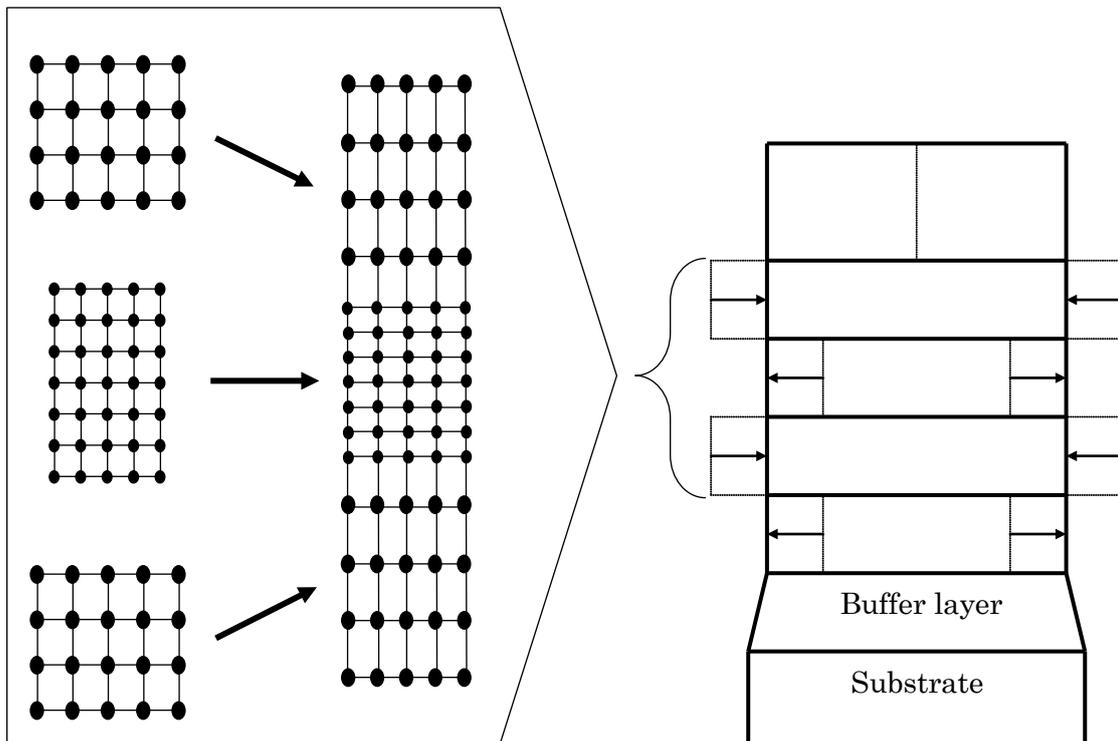


図 2.4.1 歪超格子の構造

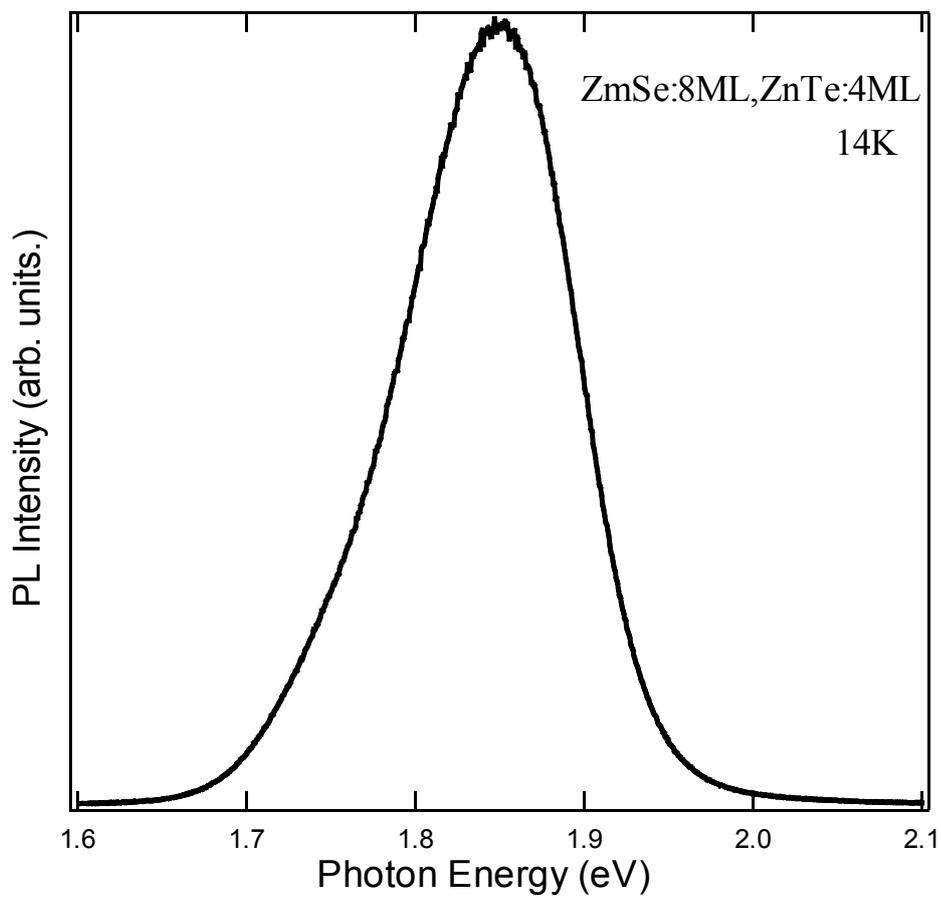


図 2.4.2 ZnSe-ZnTe 超格子の PL スペクトル

2.5 ZnSe-ZnTe 超周期超格子と波長変換効果

異なる周期を持つ超格子を周期的に成長させたものが超周期超格子である。こうすることによって図 2.5.1 に示すように 2 つ以上の発光ピークを持つ試料が得られる。我々はこの構造を利用し、入射光の波長をより短い波長へ直接変換できること発見した。これは励起光強度依存性において発光強度の傾きが励起光の 1 乗より大きくなることがわかっている [19]。そのため 2 つ以上の光子の吸収によって起こるのではないかと考えているが [20]、詳細はまだ解明できていない。このメカニズムの解明には正確な電子の波動関数を求める必要があると考えている。

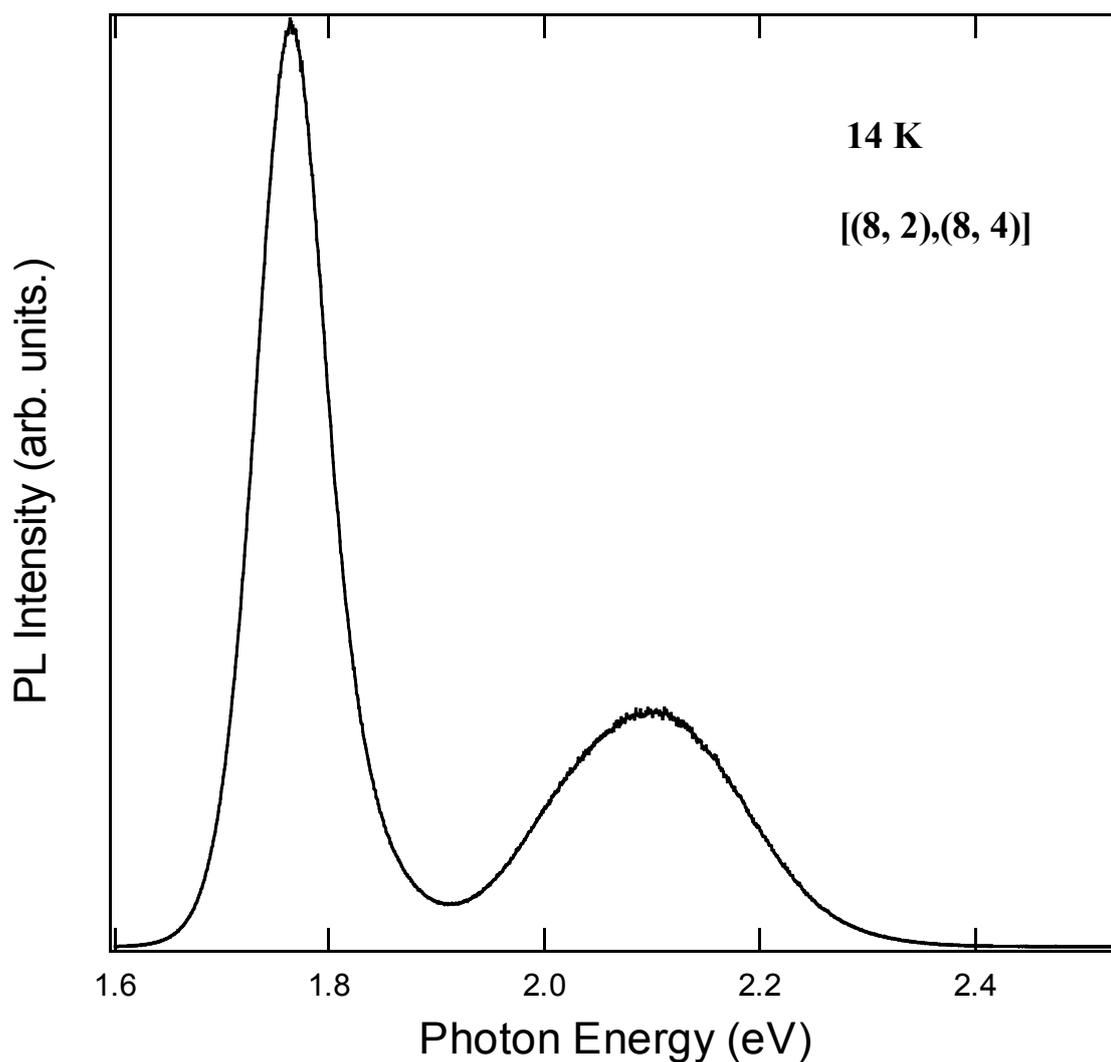


図 2.5.1 ZnSe-ZnTe 超周期超格子の 14K における PL スペクトル

2.6 ZnSe_xTe_{1-x}混晶

等電子トラップによる発光は、非常に高効率であることが GaP に窒素をドーブした実験結果などでよく知られている [21]。現在、この構造を利用した緑色発光ダイオードがすでに実用化されている。ZnSeTe 混晶では Te が発光センタになる等電子トラップが観測される。ZnSeTe 混晶の等電子トラップによる発光の研究は 1984 年の Reznitsky らによるグループが最初に行い、Te 濃度が 1~22 %までの試料に対して 2 K における PL を測定した [22]。その結果、Te 濃度が 1 %の時には約 2.65 eV 付近にブロードな発光が観測され、Te 濃度が増えるにしたがって発光エネルギーのピークが低エネルギー側にシフトした。この発光メカニズムとして彼らは、ZnSe の FE が Te 混入による potential fluctuation の影響を受け、励起子がアンダーソン局在したためと報告している。1987 年には Lee らのグループが、Te 濃度約 1 %のサンプルにおいて 50 K では 2.65 eV の発光が支配的であるが、温度を上昇させて 100 K 付近からは 2.5 eV 付近の発光が支配的になり、それぞれ Te 原子、Te_n クラスタに束縛された励起子による発光であると述べている [23]。またこの発光起源は、Te 原子および Te_n クラスタにより形成される格子歪に局在する外因性自己束縛励起子によるものであると述べている。そこでは吸収と発光過程を示した配位座標を表示した。その後、Yao ら [24]、Chang ら [25] により、バルク ZnSeTe 混晶における Te 等電子トラップによる青色帯、緑色帯発光について励起スペクトルなどの光学的測定が行われ、その発光メカニズムについての報告がある。

一方エピタキシャル成長させた ZnSeTe 混晶についても、Dhese らは MOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) により成長させた ZnSeTe 混晶で Te 等電子トラップの発光を観測しており、更に Te 原子、Te_n クラスタによるポテンシャルを理論的に考察し、PL 温度依存性に一致したことを明らかにした [26]。また、我々は以前の研究において MBE 法により作成した ZnSeTe 規則混晶膜 (ZnSeTe 混晶と ZnSe を交互に積み重ねたもので、我々は規則混晶と呼んでいる) の PL スペクトルから、電子格子相互作用を考慮した青色帯、緑色帯発光の定量的配位座標を示した [27]。その結果、S1 (青色帯) は 2.6 ~ 2.7 eV の発光で Te 原子、S2 (緑色帯) は 2.5 ~ 2.6 eV で Te_n クラスタにトラップされた励起子発光による発光と結論づけた。通常の同時蒸着による ZnSeTe 混晶では Te のサイズの制御が困難であるが、規則混晶により Te のサイズの制御が容易に行えることを示した [28, 29]。

図 2.6.1 に ZnSe_{0.99}Te_{0.01} 混晶の 13 K と 60 K における PL スペクトルを示す。S2 発光は S1 発光に比べ温度による減衰が小さいことから分離できることが分かる。2.79 eV の鋭い発光は、低温においては Te ドナーに束縛された励起子による発光であり、高温領域ではドナー電子と自由正孔との再結合による発光であると報告した [30]。また ZnSe フォノンレプリカによる発光が 32 meV ごと (n LO) に等間隔で見られる。

ZnSe-ZnTe 超格子の界面が荒れていると ZnSeTe 混晶と同じような状態になる。この

結果、エネルギーバンドが超格子特有の急激な変化を持ったものではなく、混晶の状態を持つことも考えられる。

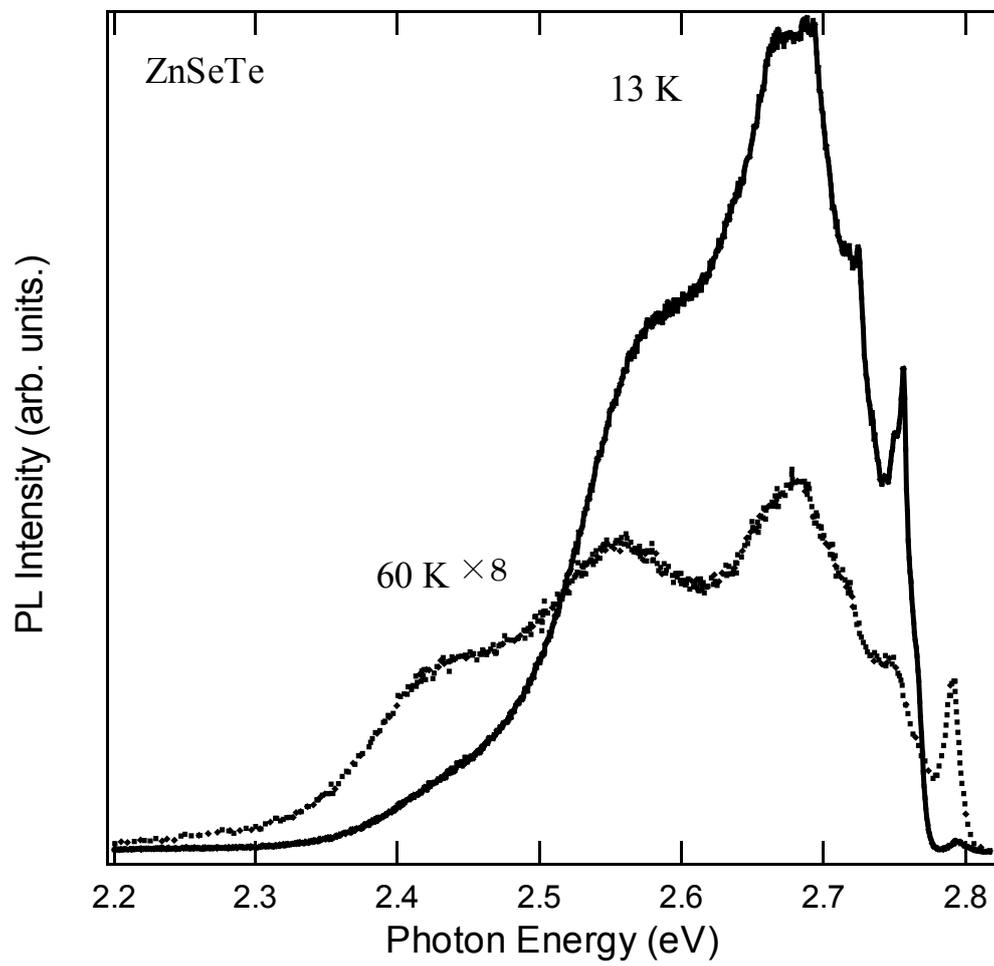


図 2.6.1 ZnSe_{0.99}Te_{0.01} 混晶の PL スペクトル

参考文献

- [1] 山形友二、北海道工業大学大学院 工学研究科 応用電子工学専攻 澤田研究室
平成 10 年度博士論文
- [2] G. F. Neumark, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 3383.
- [3] K. Ohkawa, A. Ueno, T. Mitsuyu, *J. Crystal Growth*, 117 (1992) 329.
- [4] 松下・中研 大川和弘、野上明、三露常男、「ZnSe PN 接合青色 LED」 第 52 回応用物理学会学術講演会予稿集 1 (1991) 285.
- [5] 嶋中大成、北海道工業大学大学院 工学研究科 応用電子工学専攻 熊崎・今井研究室
平成 6 年度修士論文.
- [6] Takafumi Yao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25 (1986) L544.
- [7] C. Werkhoven, B. J. Fitzpatrick, S. P. Herko, R. N. Bhargava, and P. J. Dean, *Appl. Phys. Lett.*, 38 (1981) 540.
- [8] J. L. Merz, K. Nassau and J. W. Shiever, *Phys. Rev. B*, 8 (1972) 1444.
- [9] S.M. Huang, Y. Nozue and K. Igaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22 (1983) L420.
- [10] Y. Ichinohe, K. Kyoh, K. Honma, T. Sawada, K. Suzuki, No. Kimura, Na. Kimura and K. Imai, *J. Cryst. Growth*, 311 (2009) 2106.
- [11] T. Karita, K. Suzuki, Y. Ichinohe, S. Seto, T. Sawada and K. Imai, *J. Korean Phys. Soc.*, 53 (2008) 150.
- [12] Albrecht G. Fischer, James N. Carides and Joseph Dresner, *Solid State Commun.*, 2 (1964) 157.
- [13] W. R. Woody and J. M. Meese, *J. Appl. Phys.*, 47 (1976) 3640.
- [14] P. J. Dean, *J. Lumin.*, 21 (1979) 75.
- [15] M. Magnea, J. L. Pautrat, Le Si Dang, R. Romestain and P. J. Dean, *Solid State Commun.*, 47 (1983) 703.
- [16] P. J. Dean, H. Venghaus, J. C. Pfister, B. Schaub and J. Marine, *J. Lumin.*, 16 (1978) 363.
- [17] G. Shigaura, M. Ohashi, Y. Ichinohe, M. Kanamori, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki and K. Imai, *J. Crystal Growth*, 301 (2007) 297.
- [18] K. Kyoh, Y. Ichinohe, K. Honma, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki, K. Imai, H. Saito and Yu. V. Korostelin, *J. Cryst. Growth*, 311 (2009) 2096.
- [19] M. Ohashi, Y. Ichinohe, G. Shigaura, Y. Sasaki, Y. Chikarayumi, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki, K. Imai, H. Saito P. A. Trubenko and Tu. V. Korostelin, *J. Cryst. Growth*, 278 (2005) 320.
- [20] M. Ohashi, G. Shigaura, Y. Ichinohe, M. Kanamori, Y. Chikarayumi, Y. Sasaki, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki, K. Imai, P. A. Turbenko and Yu. V. Korostelin, *J. Cryst. Growth*, 301 (2007) 306.

- [21] F. A. Trumbone, M. Gershenzon and D. G. Tomas, *Appl. Phys., Lett.* 9 (1966) 4.
- [22] A. Reznitsky, S. Permogorov, S. Verbin, A. Naumov, Yu. Korostelin, V. Novozhilov and S. Prokov'ev, *Solid State Commun.*, 52 (1984) 13.
- [23] D. Lee, M. Mysyrowicz and A. V. Nurmikko, *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 1475.
- [24] T. Yao, M. Kato, J. J. Davies and H. Tanino, *J. Crystal Growth*, 94 (1989) 441.
- [25] S. K. Chang, C. D. Lee, H. L. Park and C. H. Chung, *J. Crystal Growth*, 117 (1992) 793.
- [26] K. Dhese, J. E. Nicholls, J. Goodwin, W. E. Hagston, J. J. Davies, M. P. Halsall, B. Cockayne and P. J. Wright, *J. Crystal Growth*, 117 (1992) 91.
- [27] N. Takojima, Y. Ishizuka, I. Tsubono, N. Kimura, K. Suzuki, T. Sawada and K. Imai, *J. Crystal Growth*, 159 (1996) 489.
- [28] G. Shigaura, M. Kanamori, Y. Ichinohe, K. Kyoh, K. Honma, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki and K. Imai, *J. Korean Phys. Soc.*, 53 (2008) 179.
- [29] G. Shigaura, Y. Ichinohe, M. Kanamori, K. Kyoh, K. Honma, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki and K. Imai, *J. Korean Phys. Soc.*, 53 (2008) 2901.
- [30] 田古島直樹, 北海道工業大学大学院 工学研究科 応用電子工学専攻 平成 9 年度博士論文.

第 3 章

理論

3.1 半導体の諸物性

3.1.1 半導体のエネルギーバンド

半導体中の電子の振る舞いを考える時はエネルギーバンドが出発点になる。エネルギーバンドは半導体を考える上で最も重要な考え方である。単原子での電子のエネルギー準位は離散的に存在するが分子やもっと多くの原子が集まった結晶などの内部では、全エネルギーが最小になるようなエネルギー準位ができる。特に結晶においては粒子数が膨大になるため、エネルギー準位がほぼ連続して存在できるように見える部分とそうでない部分に分かれる。この様子を図3.1.1にエネルギー準位の状態として示す。

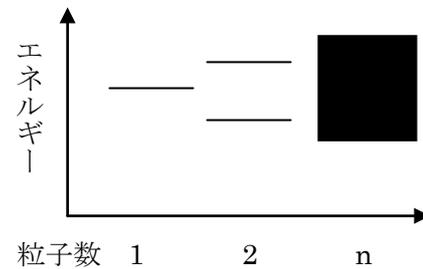


図 3.1.1 エネルギー準位と粒子数

このエネルギー準位のうち電子の入り得ない帯状に見える領域をエネルギーギャップという。ある物質の電気伝導にはその物質のエネルギーバンドが深く 寄 関与している。半導体の性質を左右するのは共有結合を構成する電子であり、これらの電子が占有している帯を価電子帯と呼び、価電子帯の上の帯は電気伝導に重要な役割を果たすので伝導帯と呼んでいる。しかし、VI 族の Si や Ge は共有結合が強いが、GaAs の様な III-V 族、ZnSe の様な II-VI 族の組み合わせの順にイオン性が強くなるので、これらのバンド幅や電子の占有の様子や性質は材料によって大きく異なる。

3.1.2 ヘテロ構造とエネルギー準位

ヘテロ構造とは、種類の異なる半導体結晶が結合したときに生じる構造をいう。それぞれの半導体の電子構造が界面付近まで変わらず、界面において別種の特性に急に変化する。ヘテロ構造のエネルギー準位を考えるには、半導体のエネルギーギャップ E_g 以外に、フェルミ準位 E_F 、電子親和力 χ 、仕事関数 ϕ などの物性パラメータが必要である。フェルミ準位とは電子の占有確率が 1/2 となるエネルギーで、電子親和力は伝導帯の底から真空準位までのエネルギーである。仕事関数とはフェルミ準位から真空準位までのエネルギーである。異なる二つの半導体でヘテロ接合を形成し、接合後のエネルギー準位を求めるには以下の点が重要になってくる。

- 1) それぞれのフェルミ準位が一致する。
- 2) 接合面には電子親和力、バンドギャップの差に応じたポテンシャルの跳びができる。一般的には伝導帯の跳び ΔE_c および価電子帯の跳び ΔE_v は以下の式で表される。

$$\begin{aligned}\Delta E_c &= |\chi_1 - \chi_2| \\ \Delta E_v &= |E_{G2} - E_{G1}| - \Delta E_c\end{aligned}\tag{3.1.2.1}$$

- 3) 接合面から、各半導体内部に向かってのポテンシャルの変化は不純物濃度に依存する。ポテンシャルの曲がり部分での自由電子を無視すると、ポテンシャル変化 $V(x)$ はポアソン方程式

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \pm \frac{qN_i}{\epsilon_0\epsilon_s} \quad (3.1.2.2)$$

で与えられる。ここに ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_s は比誘電率、 N_i はイオン化不純物濃度で、符号はドナーの時+、アクセプタの時-となる。

実際に半導体でヘテロ接合を構成しようとする場合には格子定数や有効質量の違い等を考慮しなければならない。これについては後述する。

3.1.3 ヘテロ接合を用いた量子井戸

ヘテロ接合を用いると容易に量子井戸構造を作ることができる。量子井戸とは図 3.1.3.1 に示すようなエネルギーバンド構造である。ここでは一次元量子井戸内に閉じ込められた電子の振る舞いを考える。

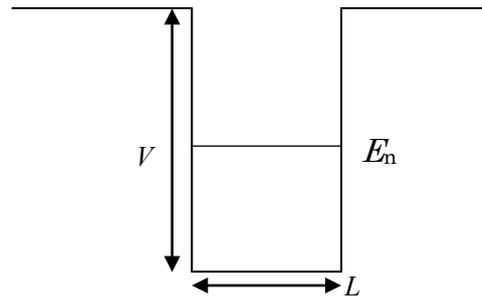


図 3.1.3.1 量子井戸とエネルギー準位

量子井戸内 ($0 \leq x \leq L$) では位置エネルギー $V = 0$ 、井戸の両側 ($x < 0, x > L$) では $V = \infty$ とおくとシュレーディンガーの波動方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = E\varphi(x) \quad (0 \leq x \leq L) \quad (3.1.3.1)$$

となる。(3.1.3.1) の一般解は積分定数を c_1, c_2 として

$$\varphi(x) = c_1 \exp(jkx) + c_2 \exp(-jkx) \quad (k^2 = 2mE/\hbar^2) \quad (3.1.3.2)$$

となる。 $V = \infty$ より、電子が少しも壁に入り込めないので、境界面 ($x = 0, L$) では $\varphi = 0$ となる。まず、 $\varphi(0) = 0$ の条件から $c_1 = -c_2$ となり

$$\varphi(x) = c_3 \sin kx, \quad c_3 \equiv 2jc_1 \quad (3.1.3.3)$$

となる。次に $\varphi(L) = 0$ を (3.1.3.3) に代入すると $c_3 \neq 0$ であるから $\sin kL = 0$ 、つまり

$$k = n\pi/L \quad (n=1,2,3\cdots) \quad (3.1.3.4)$$

でなければならない。ここで規格化条件

$$\int_0^L |\varphi(x)|^2 dx = 1 \quad (3.1.3.5)$$

より積分定数が求まり

$$\varphi(x) = (2/L)^{1/2} \sin(n\pi x/L) \quad (3.1.3.6)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 \quad (3.1.3.7)$$

となる。これらの計算結果より、非常に深い井戸型ポテンシャル内に電子を閉じ込めた場合、電子は任意のエネルギー値をとるのではなく、許されるエネルギー状態が離散的になり、また井戸幅 L によって電子のとり得るエネルギーを制御できることを示している。

3.1.4 半導体超格子

半導体結晶成長技術の進展に伴って、異なる半導体材料を層状に積み重ねた結晶を作ることが可能となってきた。このような人工周期構造を持たせた結晶を超格子という。一層ごとに物質の異なる単一層からなる超格子も、その極限として含まれる。現在の超高真空技術は、単一層からなる超格子の作製も可能にしている。超格子はそれぞれの半導体のバンドギャップと電子親和力の大きさの差から生じたヘテロ界面のポテンシャルのオフセットの特徴によって、図 3.1.4.1 に示す 3 つの type に分類できる。灰色の部分バンドギャップであり、両者のそれがどのように接合されているかによって、バンドのオフセットが決まり、type が決められる。

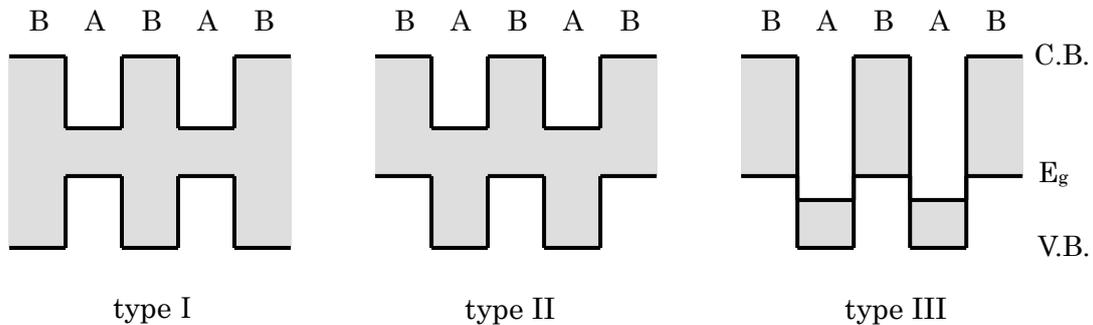


図 3.1.4.1 半導体超格子の分類

電子親和力が χ_A 、 χ_B 、バンドギャップが E_{gA} 、 E_{gB} の半導体 A、B から超格子構造を作ると、 $\chi_A > \chi_B$ 、 $\chi_A + E_{gA} < \chi_B + E_{gB}$ のときには、荷電子帯同士が重なる。この構造を type I と呼ぶ。type I は電子と正孔が共に半導体 A に存在する。実例としては、GaAs(A) と AlAs(B) あるいは、GaAs(A) と $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 混晶 (B) からなる超格子がある。

$\chi_A > \chi_B$ 、 $\chi_A + E_{gA} > \chi_B + E_{gB}$ の場合、電子は半導体 A に、ホールは半導体 B にあり、電子とホールが閉じ込められる空間的位置が異なっている。このような構造の超格子は

type II と呼ばれる。type II の典型的な例として、本研究で用いる ZnSe-ZnTe 歪超格子と InAs-GaAs 超格子がある。

$x_A > x_B + E_{gB}$ のとき、一方の半導体と他方の半導体の荷電子帯が重なる。このようなものを type III 超格子と呼び InAs と GaSb からなる超格子がその例である。この type では、実効的なバンドギャップが負となり、性質としてグラファイトやビスマスのような半金属と同じになる。

また、type I では伝導帯どうし、価電子帯どうしの相互作用が重要であるのに対し、type II では伝導帯と価電子帯の相互作用が本質的で、type I と type II の超格子では電子とホールの両方に対し井戸型ポテンシャルのモデルで近似できるが、type III ではそのモデルを適用することはできない。さらに、超格子内の電子、ホールのエネルギー状態は、各層の厚さ、周期によっても大きく変化する。障壁層と井戸層の厚さが各層数百 Å 以上の厚さであれば、誘電体多層膜としてのバルクの性質しか現れない。障壁層が十分に厚く、井戸層がド・ブロイ波長の 100 Å 程度以下になると、井戸層に量子準位が形成されるようになる。量子井戸を用いた半導体レーザーでは、発光波長を広い範囲で制御することが可能であり、また、量子準位間の遷移であるため、状態密度が階段上となり、電子のエネルギー分布がより局在し、発光スペクトルが鋭いピークをもつ。障壁層、井戸層ともに 100 Å 程度以下になると、障壁層の両側の電子やホールが互いに影響を及ぼし合い、伝導帯や荷電子帯にサブバンドが形成される。ミニゾーンが形成されると、ブロッホ振動による負性抵抗が観察されるものと期待される。さらに、障壁層、井戸層ともに原子層の厚さ程度まで薄くなると、超格子の周期に対応したブリルアンゾーンの折り曲げによるフォールディング効果が現れる。ブリルアンゾーンの折り曲げ効果を利用すると、Si/SiGe 系超格子で試みられているように、間接遷移材料の組み合わせで直接遷移を起こさせることが可能である。

3.1.5 半導体超格子と多重量子井戸

type I、type II の超格子では価電子帯と伝導帯は量子井戸が連続したようなエネルギーバンド構造を持つ。図 3.1.5.1 のような一次元の周期的ポテンシャルを考える。これはクローニツヒ・ペニーモデルと呼ばれ、厳密に解ける。この時の電子のエネルギー準位はサブバンドと呼ばれる。

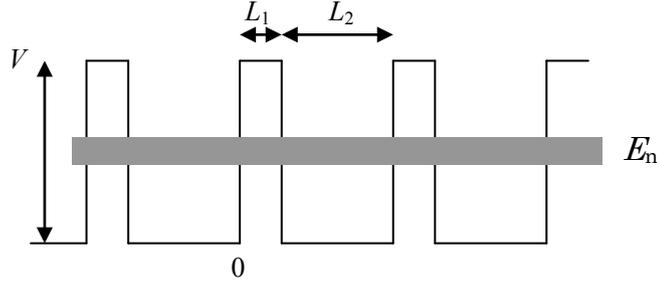


図 3.1.5.1 多重量子井戸とエネルギー準位

シュレーディンガー方程式は x 方向のみを考えればよく

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = E\psi \quad (3.1.5.1)$$

と表される。ここで E が求めるエネルギー固有値、 m は電子の質量である。ポテンシャルの境界条件は $-L_2 \leq x \leq 0$ では $U(x) = 0$ 、 $0 \leq x \leq L_1$ では V である。固有関数 $\psi = u(x)\exp(-ikx)$ としてブロッホ関数にし、代入すると

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik \frac{du}{dx} + \frac{2m}{\hbar} (E - E_k - U)u = 0 \quad (3.1.5.2)$$

となる。ここで、 $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ である。この方程式の解は、境界条件より、井戸層では

$$u_1 = (A \cos \alpha x + iB \sin \alpha x) \exp(-ikx) \quad (3.1.5.3)$$

障壁層では

$$u_2 = (C \cosh \beta x + D \sinh \beta x) \exp(-ikx) \quad (3.1.5.4)$$

である。ただし、

$$\alpha = (2mE/\hbar^2)^{1/2} \quad \beta = [2m(U_0 - E)/\hbar^2]^{1/2} \quad (3.1.5.5)$$

である。定数 A 、 B 、 C 、 D は境界条件として、 $u_1 = u_2$ と $\frac{du_1}{dx} = \frac{du_2}{dx}$ を満たすように選ぶ。

x に 0 と L_1 を代入すると

$$(A \cos \alpha x + iB \sin \alpha x) \exp(-ikx) = (C \cosh \beta x + D \sinh \beta x) \exp(-ikx) \quad (3.1.5.6)$$

$$\begin{aligned} (-A\alpha \sin \alpha x + iB\alpha \cos \alpha x) \exp(-ikx) - ik(A \cos \alpha x + iB \sin \alpha x) \exp(-ikx) = \\ (C\beta \sinh \beta x + D\beta \cosh \beta x) \exp(-ikx) - ik(C \cosh \beta x + D\beta \sinh \beta x) \exp(-ikx) \end{aligned} \quad (3.1.5.7)$$

となり、さらに $x=0$ における u_1 、 u_2 の値は $x = -L_2$ での値に一致しなければならないので、代入すると

$$A - C = 0. \quad (3.1.5.8)$$

$x=0$ と (3.1.5.8) を (3.1.5.7) に代入すると

$$iB\alpha - D\beta = 0. \quad (3.1.5.9)$$

(3.1.5.6) の左辺の x に $-L_2$ を、右辺の x に L_1 を代入すると

$$A \cos \alpha L_2 - iB \sin \alpha L_2 - C \exp\{-ik(L_1 + L_2)\} \cosh \beta L_1 - D \exp\{-ik(L_1 + L_2)\} \sinh \beta L_1 = 0 \quad (3.1.5.10)$$

の形に書ける。一方、(3.1.5.7) の左辺の x に $-L_2$ を、右辺の x に L_1 、(3.1.5.9) を代入すると

$$A \alpha \sin \alpha L_2 + B i \alpha \cos \alpha L_2 - \beta C \exp\{-ik(L_1 + L_2)\} \sinh \beta L_1 - \beta D \exp\{-ik(L_1 + L_2)\} \cosh \beta L_1 = 0 \quad (3.1.5.11)$$

となる。これらの方程式は係数 A 、 B 、 C 、 D から作られる行列式の値がゼロの時だけ解を持つ。これを解くと次式が成り立つ。すなわち

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & i\alpha & 0 & -\beta \\ \cos \alpha L_2 & -i \sin \alpha L_2 & -\exp\{-ik(L_1 + L_2)\} \cosh \beta L_1 & -\exp\{-ik(L_1 + L_2)\} \sinh \beta L_1 \\ \alpha \sin \alpha L_2 & i\alpha \cos \alpha L_2 & -\beta \exp\{-ik(L_1 + L_2)\} \sinh \beta L_1 & -\beta \exp\{-ik(L_1 + L_2)\} \cosh \beta L_1 \end{vmatrix} = 0$$

である。余因子分解すると

$$\begin{vmatrix} i\alpha & 0 & -\beta \\ -i \sin \alpha L_2 & -\exp\{-ik(L_1 + L_2)\} \cosh \beta L_1 & -\exp\{-ik(L_1 + L_2)\} \sinh \beta L_1 \\ i\alpha \cos \alpha L_2 & -\beta \exp\{-ik(L_1 + L_2)\} \sinh \beta L_1 & -\beta \exp\{-ik(L_1 + L_2)\} \cosh \beta L_1 \end{vmatrix} = -(-1) \begin{vmatrix} 0 & i\alpha & -\beta \\ \cos \alpha L_2 & -i \sin \alpha L_2 & -\exp\{-ik(L_1 + L_2)\} \sinh \beta L_1 \\ \alpha \sin \alpha L_2 & i\alpha \cos \alpha L_2 & -\beta \exp\{-ik(L_1 + L_2)\} \cosh \beta L_1 \end{vmatrix}$$

となり、展開し整理すると

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh \beta L_1 \sin \alpha L_2 + \cosh \beta L_1 \cos \alpha L_2 = \cos k(L_1 + L_2) \quad (3.1.5.12)$$

となる。この結果から左辺は $-1 \sim +1$ の範囲しか許容されることがわかる。このためエネルギーバンド構造のように、エネルギーが離散的で幅を持つことがわかる。

3.1.6 ヘテロ接合の問題点

ヘテロ接合を用いて量子井戸や多重量子井戸になる超格子を育成しようとする、各半導体の格子定数の違いと有効質量の違いが問題になる。まず、格子定数の違いについて考える。基板の結晶が成長したい結晶よりも小さい格子定数を持っていると、成長する結晶は圧縮応力を受け、反対に基板の結晶が成長したい結晶よりも大きな格子定数を持っていると、成長する結晶は引張応力を受ける。これらの応力により、成長した結晶がバルク結晶の格子定数と異なることがある。このことを結晶が歪むという。こうした歪は結晶成長に従って次第に小さくなり、転位欠陥の発生に伴って、成長した結晶がバルクの格子定数と同じ値を持つようになる。このときの成長膜の厚さを臨界膜厚と呼んでいる。歪が発生すると圧電効果が多くの材料の中心対称を欠く方向で見られる。この

圧電効果によってバンド構造が変化する。この変化が大きいものはピエゾ素子として用いられる。バンド構造の変化つまり変形ポテンシャルは以下のように求められる。面内格子定数を $a_{//}$ 、ヘテロ接合を作る材料の格子定数 a_1 、 a_2 、周期 n_1 、 n_2 、剛性率 G_1 、 G_2 とすると

$$a_{//} = (a_1 n_1 G_1 + a_2 n_2 G_2) / (n_1 G_1 + n_2 G_2) \quad (3.1.6.1)$$

$$G = 2(C_{11} + 2C_{12}) / (1 - C_{12} / C_{11}) \quad (3.1.6.2)$$

であり、また体積変化率は

$$\Delta V / V = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} \quad (3.1.6.3)$$

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = a_{//} / a_0 - 1 \quad (3.1.6.4)$$

$$\varepsilon_{zz} = -1 \varepsilon_{xx} C_{12} / C_{11} \quad (3.1.6.5)$$

となる。体積変化による伝導帯、価電子帯それぞれの変形ポテンシャルは

$$E_c = E_{c0} + a_c \Delta V / V \quad (3.1.6.6)$$

$$E_v = E_{v0} + a_v \Delta V / V + 2b(\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx}) \quad (3.1.6.7)$$

である。ここで E_{c0} 、 E_{v0} は変形前のポテンシャル a_c 、 a_v は伝導帯、価電子帯の静水圧の変形ポテンシャル、 C_{11} 、 C_{12} は弾性定数、 b は剪断応力に対する変形ポテンシャルである。こうしたポテンシャルの変形によって縮退が解け有効質量の変化も見られる。近年では Si においてよく研究されており Si-SiGe にて MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) や HEMT (High Electron Mobility Transistor) に応用されている [1]。しかし、余りに格子定数の差が大きいと界面に多くの欠陥を含むため良い結晶を得ることが難しくなるが、超格子構造を持たせることや格子定数の差を吸収するバッファ層を持たせることにより欠陥の量を減らすことができる。また、歪のほかにヘテロ界面において有効質量の違いも問題になることがある。

3.2 試料作成における理論

3.2.1 半導体単結晶試料作成について

ここでは半導体単結晶の作成について、現在用いられている方法について述べる。単結晶の作成は固体多結晶、ガス、融体、化学反応、溶液などから単結晶を得る手段が確立されているが、材料や目的の単結晶に応じてこれらの手法も改良されている [2]。本論文では II-VI 族化合物半導体である ZnSe、ZnTe を対象としている。ZnSe、ZnTe は融点が高いため融体からの作製は困難であるが、個々の材料 Zn、Se、Te は蒸気圧が高いため、これらのガスを用いて単結晶を育成する。ガスを用いて成長するために必要な真空や気体の諸性質、ならびに試料作製に用いた MBE 法について以下で述べる。

3.2.2 真空について

真空とは、字義通りに解釈すれば、何もない空間を意味することはもちろんである。実際、理論物理学の分野では厳密にこのような定義の真空の性質が議論されるが、現実にはこのような空間を実現することは不可能である。このような事情から真空技術の分野では、「大気圧よりも低い圧力状態」のこ

表 3.2.2 真空領域の区分

| 区分 | 圧力範囲 | 気体分子状態 |
|------|---------------------------------------|----------|
| 低真空 | 10 ² Pa 以上 | 粘性流 |
| 中真空 | 10 ² ~10 ⁻¹ Pa | 中間流 |
| 高真空 | 10 ⁻¹ ~10 ⁻⁵ Pa | 分子流 |
| 超高真空 | 10 ⁻⁵ ~10 ⁻⁸ Pa | 分子流+表面移動 |
| 極高真空 | 10 ⁻⁸ Pa 以上 | |

とをすべて真空と定義している。現在、最高の真空技術を駆使して実現できる最も低い圧力状態は、およそ 10⁻¹¹ Pa 程度である。大気圧は約 10⁵ Pa であるから、実に 16 桁もの広い圧力範囲が真空技術で扱う「真空」である。この広い範囲の圧力状態を押しなべて真空と呼ぶわけであるが、圧力のレベルによって真空の性質は大きく異なり、ひとまとめにして真空を議論するのは困難である。そこで真空技術では、上記の圧力範囲をいくつかのより狭い圧力範囲に分けて、それぞれの真空に対して固有の名称を与えている。このようにして真空を区分したときの、圧力範囲と真空の名称を表 3.2.2 に示す。これらの区分のほとんどは単なる便宜上のものでなく、真空の性質が変化する節目と一致させている。真空を用いる利点として、不純物の混入を防げることができること、蒸気圧が低い材料でもプラズマ化することによって容易に用いることができること、などが挙げられる。このため高品質の単結晶の育成や真性半導体への不純物の注入などが行える。しかし一般的に、融体からの成長に比べると時間がかかる、真空の維持にコストが必要、などの欠点がある。

3.2.3 理想気体

理想気体はボイル・シャルルの法則に従う。

$$PV = n_M RT \quad (3.2.3.1)$$

ここで P は圧力、 V は気体の占める体積、 n_M は気体のモル数、 T は絶対温度、 R は気体の種類によらない定数で気体定数と呼ばれる。アボガドロの仮説（法則）によると、同温、同圧、同体積の気体はすべて同数の分子を含んでいるので、基準値として 0 °C、1 気圧、1 mol（モル）の気体の占める体積 $22.4141 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ を用いると

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1.0133 \times 10^5 \times 2.2414 \times 10^2}{273.15} = 8.3146 \text{ [JK}^{-1}\text{mol}^{-1}] \quad (3.2.3.2)$$

になり、 R が計算される。ここでは有効数字 5 桁を用いたが通常の計算は 3 桁で十分である。なお、1 mol に含まれる分子数はアボガドロ数と呼ばれ、次の値を持つ。

$$N \cong 6.02 \times 10^{23} \text{ [mol}^{-1}] \quad (3.2.3.3)$$

もし1個の分子または原子の質量 m が必要な場合は、原子量または分子量 M を N_A で割ればよい。即ち、

$$m = \frac{M}{N_A} [\text{g}] \quad (3.2.3.4)$$

または、1個の分子あたりの気体常数 k はボルツマン定数と呼ばれ、

$$k = \frac{R}{N_A} \cong 1.38 \times 10^{-23} [\text{KJ}^{-1}] \quad (3.2.3.5)$$

である。(3.2.3.1) を、 k を用いて書き直すと

$$P = \frac{n_M N_A k T}{V} = nkT \quad (3.2.3.6)$$

となる。ここで n は分子密度である。(3.2.3.6) は分子運動論的な状態方程式といえる。

3.2.4 気体分子運動論

温度 T の容器中の気体は器壁や他の原子と絶えず衝突して熱平衡状態にある。簡単のため、質量が一種類の分子からなる気体を考え、容積 V の中の全分子数を N とし、速度が $\mathbf{v}(v_x, v_y, v_z)$ と $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$ の間にある分子数を dN とすれば、

$$dN = N \cdot f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (3.2.4.1)$$

と書ける。ここで f は速度の分布関数と呼ばれ、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = 1 \quad (3.2.4.2)$$

となるよう正規化因数を付けて

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \times \exp\left(\frac{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT} \right) \quad (3.2.4.3)$$

となる。ベクトルの代わりにスカラー量である速さをとれば、(3.2.4.1) に対応して

$$dN = Nf(v)dv \quad (3.2.4.4)$$

となる。ただし、速度が \mathbf{v} と $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$ の間にある体積要素は正規格因数をつけて

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \times 4\pi v^2 \cdot \exp\left(\frac{-m(v^2)}{2kT} \right) \quad (3.2.4.5)$$

となる。(3.2.4.5) はマクスウェル分布関数と呼ばれる。マクスウェル分布関数はランダムに運動している気体分子の内、 \mathbf{v} と $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$ の間の速度を持つ分子の割合、すなわち確率を示すので $f(v)$ 自体は確率密度を意味し、 v の逆数の次元を持つ。また、 $f(v)$ は分子の質量と温度をパラメータとして含む。もちろん $f(v)$ と横軸が作る面積は全速度分布確率に相当するので

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 1$$

である。曲線の極値を与える v 値、 v_m は $df/dv=0$ より

$$v_m = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} = 1.29 \times 10^2 \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad [\text{m/s}] \quad (3.2.4.6)$$

となる。次に平均速度を考える。一般に分布関数を与えられるとそれに関する平均はモーメントの計算と同等である。したがって速さの算術平均値 v_A は

$$v_A = \int_0^{\infty} v f(v)dv = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} = 1.46 \times 10^2 \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad [\text{m/s}] \quad (3.2.4.7)$$

となり、二乗平均値 v_r は

$$v_r = \sqrt{v_A^2} = \left[\int_0^{\infty} v^2 f(v)dv \right]^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} = 1.58 \times 10^2 \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad [\text{m/s}] \quad (3.2.4.8)$$

となる。これらを用いてガスの圧力と分子数を考える。分子密度 n の気体があり、 v と $v + dv$ の間の速度を持つ分子が壁の単位面積に毎秒衝突する数は、単位面積から伸びる四角柱の体積中に含まれる分子数 dv である。すなわち速度分布関数 (3.2.4.3) を用いて

$$dv = v_z n f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (3.2.4.9)$$

と書ける。これを $0 \leq v_z < \infty$ 、 $-\infty < v_x < \infty$ 、 $-\infty < v_y < \infty$ の区間で積分すれば

$$v = \frac{1}{4} n v_A = \frac{P}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.2.4.10)$$

定数を代入すると

$$v = 2.64 \times 10^{20} \frac{P_{Pa}}{(MT)^{\frac{1}{2}}} = 3.51 \times 10^{22} \frac{P_{Torr}}{(MT)^{\frac{1}{2}}} \quad [\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (3.2.4.11)$$

となる。20°C、 10^{-6} Torr の N_2 (窒素分子: $M=28$) の場合、 $v = 3.88 \times 10^{14}$ molecules/cm²·s、原子数にすると 7.76×10^{14} atoms/cm²·s となり、大多数の結晶の表面原子密度 $\sim 10^{15}$ に近い値となる。毎秒単位面積に衝突する質量を G とすれば $G = mv$ である。従って

$$G = 4.38 \times 10^{-3} \frac{P_{Pa}}{(MT)^{\frac{1}{2}}} = 5.83 \times 10^{-2} \frac{P_{Torr}}{(MT)^{\frac{1}{2}}} \quad [\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (3.2.4.12)$$

となる。

3.2.5 MBE 法の概要

MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法は 1968 年 J. R. Arthur により提示された薄膜結晶成長法である。この結晶成長法は従来の真空蒸着法の改良・発展形と見ることができる。 10^{-10} Torr 程度の超高真空中において、エピタキシャル成長させようとする構成材料を、中性分子または原子として分子線（原子線）、最近ではプラズマ化させた分子線などのかたちで、加熱した清浄な基板結晶上に照射してエピタキシャル膜を得る方法である。MBE 法で取り扱うことができる材料としては、III-V 族化合物半導体をはじめ II-VI 族、IV-VI 族化合物半導体、Si などの IV 族元素半導体、および各種金属、絶縁物、酸化物超伝導体、カルコパイライト系三元化合物と多岐にわたる。また、MBE 法は 1 原子層程度の厚さの制御性を有するため、III-V 族化合物半導体による量子準位構造半導体レーザーを皮切りに、HEMT などの電子デバイスも開発可能となった。このように MBE 法は新素材・新物性の実現や新デバイスの開発の研究には必須の結晶成長法となっている。次に MBE の特徴を述べる。

- 1) 低い成長速度で結晶成長ができる。1 秒間に 1 原子層程度の成長速度であるため原子層レベルでの精緻な膜厚制御が可能である。
- 2) 非平衡成長法であり、低温成長ができる。低温成長により熱拡散が抑えられるので、微細な多層構造の作製や急峻なドーピングプロファイルの制御が可能である。
- 3) 原子層レベルで急峻なヘテロ界面の形成が可能である。これは、シャッターの開閉による分子線の切り替えだけでヘテロ構造が作製でき、ヘテロ界面の遷移層厚は低温成長ともあいまって 1 原子層以下となるためである。
- 4) 分子線の強度分布を最適化することにより、均一性の高いエピタキシャル膜の成長が可能である。成長中に基板を回転させることにより、更に均一度が改善される。
- 5) 結晶成長プロセスや結晶性のその場観察が可能である。これは、MBE が真空中での結晶成長であるため、成長中の結晶状態を電子線回折、電子分光器で観察することが可能だからである。特に RHEED は、結晶成長機構を探る強力なプローブとなる。

以上のように、MBE は種々の重要な特徴をもち、新しいデバイスを開発するために今や不可欠な技術となっている。しかし、その反面以下のような問題点を持っている。

- 1) 原理的に超高真空が要求されるため、それに相応するだけの材料、装置などの準備が必要で、そのため装置が大掛かりで高価なものとなる。例えば、超高真空を実現するために、装置の要所を液体窒素で冷却する必要がある。
- 2) 成長に要する時間が長く、成長速度も遅いことから、量産性の点からは不利である。
- 3) 付着係数という点から考えて、不純物の選択の幅が制限される。近年、イオンを

ドーパントとして用いることにより改善されている。

3.2.6 MBE 法の原理

MBE 法における精緻な膜厚制御は、成長速度を小さく抑えることによって達成され、薄膜成長中は超高真空を保つことが要求される。ここでは、MBE 成長を行うために、どの程度の真空度が要求されるかを述べる。MBE 装置では固体ソースから分子線を作り出すために、通常 K セル (Knudsen cell) と云われる原料噴出セルを用いている。K セルから基板結晶に照射される分子が、他の残留気体分子と衝突するまでの平均自由行程 λ は、残留気体分子密度 n 、その断面積 σ を用いて、

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} \quad (3.2.6.1)$$

で与えられる。ただし、ここでは簡単のため、分子線と分子と残留気体の分子における断面積は同じであると仮定している。また、 $n \text{ cm}^{-3}$ は残留気体の分圧 $p \text{ Torr}$ および温度 $T \text{ K}$ との間を

$$p = 1.035 \times 10^{-19} nT \quad (3.2.6.2)$$

の関係で結ぶ。ここで、通常真空蒸着が行われるような 10^{-5} Torr の真空度を仮定し、 $T = 300 \text{ K}$ 、 $\sigma \sim 10^{-15} \text{ cm}^2$ 程度とすると $\lambda \sim 10^3 \text{ cm}$ となり、蒸着分子が残留気体分子と衝突することは稀で、基板に向かって直進することがわかる。しかし、以下に示す理由から、MBE 成長を行う上でこの程度の真空度は不十分である。いま、真空槽内の圧力を $P \text{ dyn/cm}^2$ 、温度が $T \text{ K}$ であるとき、基板の単位面積、単位時間あたりに衝突する気体分子数 N は、この平面を底面として分子の平均速度 v を高さとする円柱内にある分子数の $1/4$ に等しくなる。すなわち、

$$N = \frac{1}{4} \left(\frac{P}{kT} \right) v = \frac{1}{4} \left(\frac{p}{kT} \right) \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = 3.51 \times 10^{22} \frac{p}{\sqrt{MT}} \quad (3.2.6.3)$$

となる。ここで m は分子の質量、 M は分子量、 k_B はボルツマン定数である。例えば、真空槽内の残留気体として分子量 32 の酸素を仮定し、その分圧が 10^{-5} Torr とすると、それが基板に衝突する割合は $10^{15} \text{ 個/cm}^2 \cdot \text{s}$ となる。つまり、固体表面の原子数が 10^{15} 個/cm^2 程度であるから、基板表面が 1 秒足らずで残留気体に覆われてしまうことになる。従って、基板に単位時間あたりに到達する蒸着原子の数は、残留気体の数よりも十分大きくしなければならなくなり、必然的に MBE で要求されるような遅い成長速度には設定できない。精密な膜厚制御を行う目的で、1 原子層/s 程度の成長速度を得る場合に要求される真空度を考えた場合、不純物気体として酸素を仮定し、その付着係数を 1、 10^{15} 個/cm^2 以下の不純物の取り込みが許容されるとすると、真空度は 10^{-10} Torr 以下であることが要求される。

真空中では清浄な固体表面に対して分子線が照射された場合、固体表面に到来した分

子の一部は、そのまま吸収するか、あるいは再び気体となって脱離する。吸着の場合には、ファンデルワールス力や電気双極子などの静電気力により生ずる物理吸着と、イオン結合や共有結合のように電子の交換や共有を通じて化学的に固体表面に取り込まれる化学吸着がある。

図 3.2.6.1 は到来分子の物理吸着および化学吸着の二段階過程による固体への取り込みを模式的に示したポテンシャル図である。物理吸着後の最低エネルギーと基準エネルギーとの差 E_d は、脱離の際の活性化エネルギーであり、吸着熱にほぼ等しい。物理吸着した分子のうち、化学結合の形成に必要なエネルギー E_a を固体から受け取ることができた分子はポテンシャル障壁を超え、エネルギーの最小点に移行して化学吸着される。基板表面に近づいた分子は、まず固体表面に物理吸着し、基板から適当なエネルギーの供給を受けたものは化学吸着して固体表面に取り込まれるが、その他の分子は、エネルギーが不足して化学吸着には移れず再び離脱する。

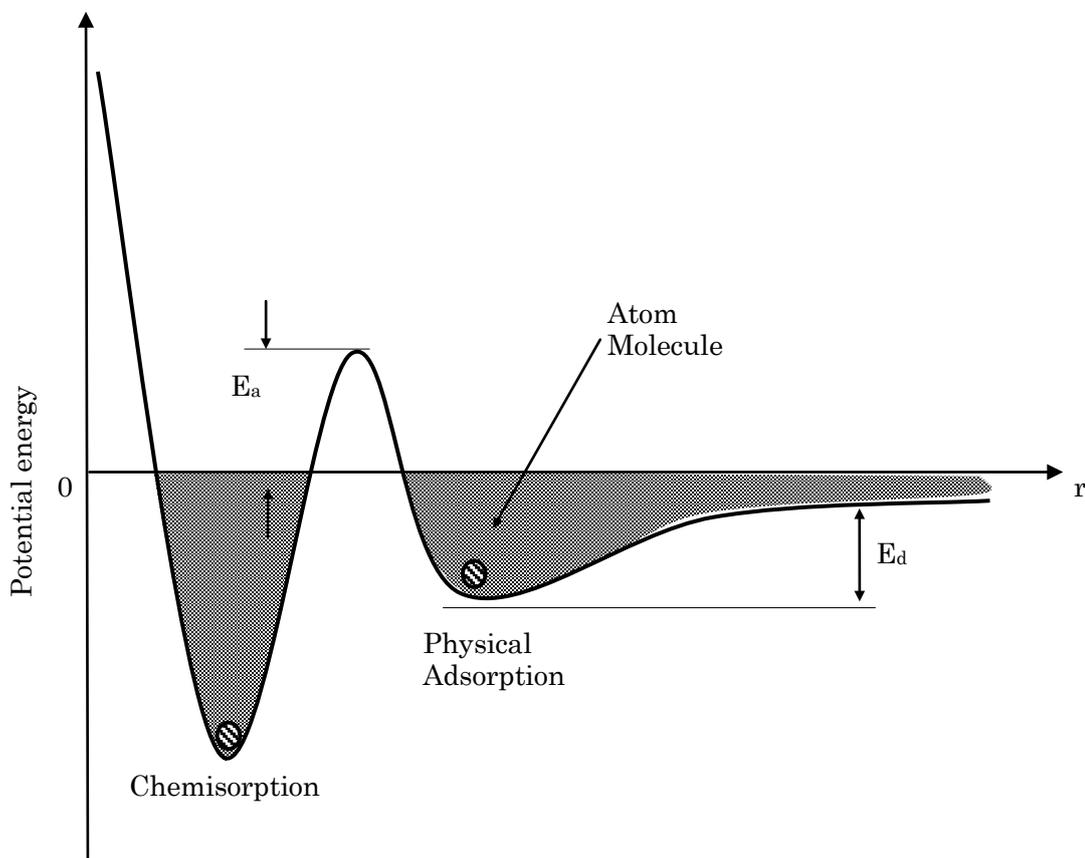


図 3.2.6.1 吸着におけるポテンシャルダイアグラム

ZnSe の MBE 成長の場合には、K セル中で Zn および Se の固体元素原料を加熱し、分子線を発生させている。本研究で用いているセル温度では Zn についてはその多くが原子状ビームとして噴出し、また、Se については数種類のクラスター状分子線を噴出している。固体表面に到来した Zn および Se の付着係数は、固体表面に存在する原子種、表面温度、および、分子線自体の温度などに密接に関係する。図 3.2.6.2 は、ZnSe の成長の素

過程を示している。Se はクラスターとして基板表面に飛来するため、基板から適当なエネルギーの供給を受けて解離し、マイグレーションする。このとき、下地が同じ Se であれば、付着係数が著しく小さいため、そのほとんどは脱離するが、マイグレーション運動をしている途中に Zn 表面があれば、そこで物理吸着、化学吸着を経て固体表面に取り込まれる。Zn の場合も同様に、下地が Zn の場合は付着係数が小さいため、そのほとんどは脱離するが、表面をマイグレーションして Se 上で化学吸着する。このようにして、化学量論的組成比が保たれたエピタキシャル膜が形成される。実際の成長では面方向や表面ステップ、再配列構造などが複雑に関係している。

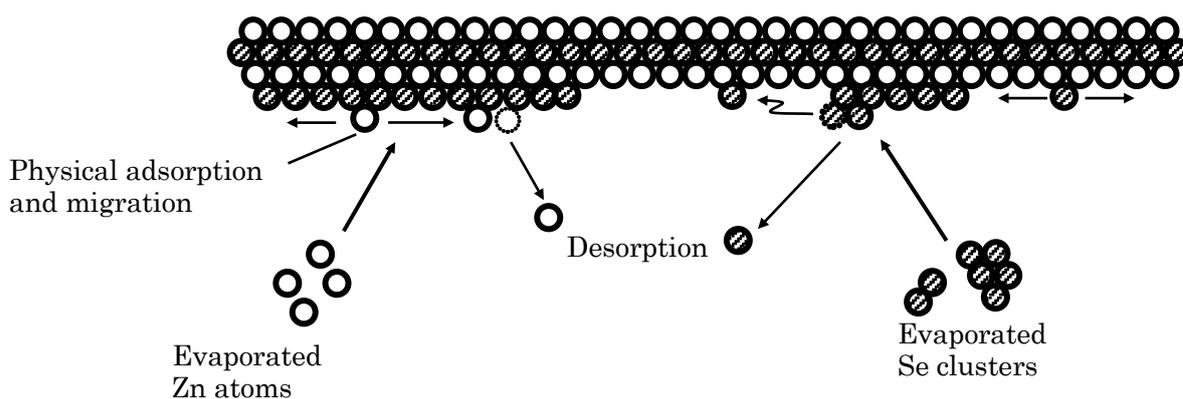


図 3.2.6.2 ZnSe 表面における成長素過程

成長機構が良く知られている III-V 族の GaAs との大きな差異は、化合物と構成元素の蒸気圧の関係が異なることである。ZnSe の蒸気圧は、Zn や Se のそれより低い。それに対し、GaAs の場合、As の蒸気圧 > 化合物の蒸気圧 > Ga の蒸気圧という関係にある。このため、通常 As 圧を Ga の 10 倍程度の条件で成長させる。この場合成長速度は Ga の供給量に律速される。しかしながら、ZnSe の成長では、Zn および Se がその付着過程で互いに相補的な役割をするため、成長速度は Zn にも Se にも律速される。ZnSe の成長では、Zn および Se 分子線圧比や基板温度が適正值から著しく外れている場合、置換形や格子間挿入形の欠陥あるいは空孔などを生じやすいなど、GaAs と比較して、最適な成長温度や分子線圧比の範囲が狭いため、これらの安定した制御が必要である。

3.2.7 MBE 装置の構成

図 3.2.7 に本研究で使用した MBE 装置の概略図を示す。そのシステムは、試料成長室および試料交換室の 2 室構成で、成長室には Zn、Se、Te の分子線セルのほか、RHEED、四重極子質量分析計を装備する。分子線セル、基板ホルダの温度および各シャッターは、RS232 ポートにおいて集中制御している。分子線セルからのビーム分圧、真空槽内の真空度の測定にはヌードイオンゲージを用いている。試料交換室の主排気系はターボ分子

ポンプであり、到達真空度は 10^{-6} Pa 程度、また試料成長室の主排気系はターボ分子ポンプおよびイオンポンプによる排気であり、副排気系としてチタンサブレーションポンプを備えている。最大到達真空度は MBE 成長中において 10^{-8} Pa 程度である。

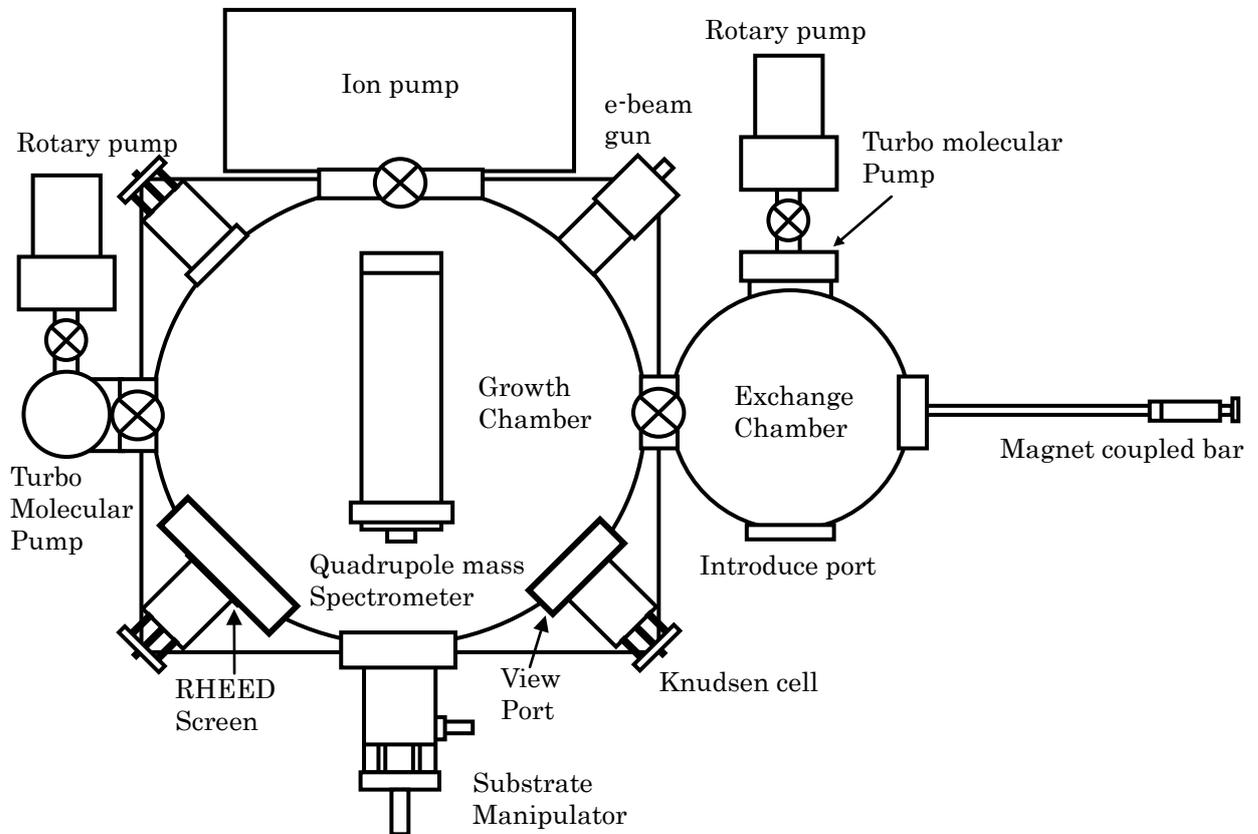


図 3.2.7 本研究で用いた MBE 装置の構成

3.3 試料評価における理論

3.3.1 試料の評価について

MBE 法により作成した薄膜試料の評価方法について説明する。試料構造の評価を X 線回折とラマン散乱により行い設計通りの構造を持つことを確認した後に、PL (Photo Luminescence) を用いて光学的特性を測定した。

3.3.2 試料構造と X 線回折

X 線は光よりもエネルギーの高い電磁波であり、結晶構造の解析のほか医療用などさまざまな分野で用いられている。物質固有の X 線は特性 X 線と呼ばれ、結晶に入射すると Bragg の法則に従い回折が生じる。この回折強度の角度分布を調べ、結晶構造の解析を行う。

Bragg 親子は結晶による回折線に対し簡単な説明を与えた。入射波が結晶内の平行な原子面により入射波の一部反射されると仮定する。また X 線のエネルギーが反射のときに

変化しない弾性反射を考える。平行な面からの反射が強めあうように干渉するときのみ回折波が観測される。間隔 d で並んでいる 1 組の平行な格子面を考えた場合、一方の格子面に入射し反射する波と他方の面に入射し反射する波の行路差は $2d\sin\theta$ である。この θ は面に対する入射角度である。引き続いた面から反射された波は行路差が波長 λ の整数倍になるとき強め合う。したがって、入射波が強め合うように反射される条件は

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3.3.2.1)$$

となる。これが Bragg の法則である。Bragg 反射は波長 λ が $\lambda \leq 2d$ のときにのみ起こる。これが可視光線を用いることが出来ない理由である。同様に立方晶において、結晶の間隔 d は格子定数を a 、ミラー指数 h 、 k 、 l より

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.3.2.2)$$

となる。図 3.3.2.1 に本研究で用いた四結晶高分解能 X 線回折装置 PW1830 (PHILIP 社製) の概念図を示す。X 線源と用いている Cu による X 線管球は $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$ 特性 X 線を含む広いスペクトルの X 線を放出する。この X 線は四結晶モノクロメーターを通して単色化し $CuK_{\alpha 1}$ 特性 X 線 ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) のみを結晶試料に入射させる。四結晶モノクロメーターは完全 Ge 結晶の 2 つの U 字ブロックで構成され、Ge (440)、あるいは Ge (220) 反射のどちらかを使用できるようにカットされている。最初の U 字ブロック、すなわち第 1 および第 2 分光結晶は平行配置されており、 $CuK_{\alpha 1}$ 特性 X 線を含むすべての X 線が通過することを許し、その後の第 3 結晶を第 2 結晶と非平行に配置することにより Bragg の法則を満足する最小範囲の波長成分のみの X 線の通過が許される。そして第 3 結晶と平行に置かれた第 4 結晶は単に単色 X 線を独自の方向に反射させるために配置されている。モノクロメーターを通過する X 線の線幅は、特に第 3 結晶のロッキングカーブの半値幅に強く依存し、本測定で用いた Ge (220) の配置で角度分解能が 12 秒、特性 X 線の通過率は 25 % である。また、Ge (440) 配置を用いることで角度分解能が 5 秒に向上するが通過率は約 5 % に減衰する。

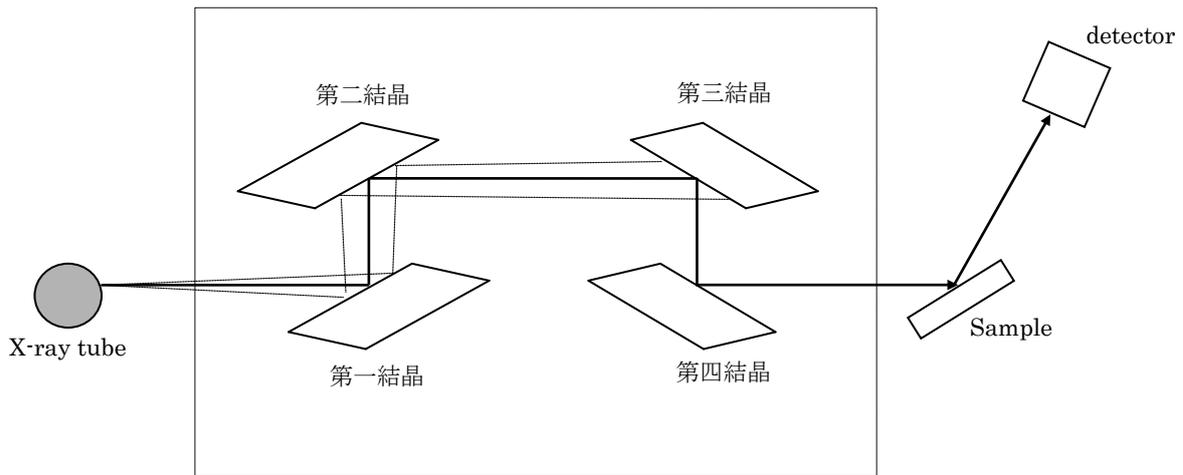


図 3.3.2.1 四結晶 X 線回折の概念図

この様に単色化された X 線と高精度の測定機構により行われる X 線回折測定を HRXRD (High Resolution X-Ray Diffraction) と呼ぶ。本研究では、測定結晶の特性面に対する回折 X 線が得られる回折角 2θ の位置に X 線検出器を固定し、結晶試料への X 線の入射角 ω を変化させ、そのときの回折 X 線強度を測定する、いわゆるロックンクカーブ測定を行う。この測定では特定面がエピタキシャル成長ではなくモザイク構造を持っているような場合、ロックンクカーブの半値幅が大きく、ピーク値も減少することからエピタキシャル層の結晶性を評価することが出来る。また、超格子試料に対しては結晶試料への入射角 ω と回折角 2θ を変化させる $\omega-2\theta$ 測定により、超格子の歪や構造評価を行う。

3.3.3 試料構造とラマン効果

単一の振動数 ω_i を持つレーザー光を物質に照射し、その入射方向と異なる方向に散乱されてくる光を測定すると、散乱光には ω_i 、 $\omega_i \pm \omega_1$ 、 $\omega_i \pm \omega_2$ 、 \dots という入射光と異なる成分が含まれる。この現象をラマン効果と呼ぶ。散乱光のうち入射光と同じ振動数を与える散乱光をレイリー散乱、振動数 $\omega_i - \omega_s$ を持つ成分をストークス散乱、 $\omega_i + \omega_s$ の成分をアンチストークス散乱と呼んで区別する。入射光との振動数差 $\pm \omega_s$ をラマンシフトという。このラマンシフトは物質に固有であり、物質の種々の運動状態に対応するエネルギー準位つまりフォノンに関係付けられる量である。光量子論では振動数 ω を持つ光は Einstein の関係式

$$E = \hbar\omega$$

で与えられるエネルギー E を持つフォトンの集合とみなされる。この様な見方をすると光の散乱は入射したフォトンと物質の衝突過程と考えることが出来る。入射フォトンと物質の弾性衝突による散乱がレイリー散乱である。ストークス散乱では入射フォトンのエネルギー $\hbar\omega_i$ と散乱フォトンエネルギー $\hbar(\omega_i - \omega_s)$ の差の $\hbar\omega_s$ だけエネルギーが衝突

の際に物質に与えられる。アンチストークス散乱では逆に $\hbar\omega_s$ のエネルギーが物質から奪われる。古典的には電子分極 α が格子振動により変調されることから生ずるとして取り扱われる。まず、励起光、散乱光を次のように表す。

$$\begin{aligned} E_i &= \pi_i E_{0i} e^{i(\omega_i t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})} \\ E_s &= \pi_s E_{0s} e^{i(\omega_s t - \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r})} \end{aligned} \quad (3.3.3.1)$$

ただし、 ω 、 \mathbf{k} 、 $\boldsymbol{\pi}$ 、 \mathbf{r} はそれぞれ、振動数、波数ベクトル、偏りの単位ベクトル、位置ベクトルとする。励起光 E_i により誘起された電子分極を \mathbf{P} とすると、

$$\mathbf{P} = [\boldsymbol{\alpha}] E_i, [\boldsymbol{\alpha}] = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{yx} & \alpha_{zx} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.3.3.2)$$

と書ける。一方、基準振動に関する原子の変位を、

$$\mathbf{u}_\mu = \mathbf{e}_\mu A_\mu e^{\pm i(\omega_\mu t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} \quad \mu = 1, 2, \dots \quad (3.3.3.3)$$

と書くと、 $\boldsymbol{\alpha}$ の成分は次のように展開される。

$$\alpha_{\rho\sigma} = \alpha^0_{\rho\sigma} + \sum_\mu \alpha^0_{\rho\sigma,\mu} u_\mu + \frac{1}{2} \sum_{\mu\mu'} \alpha^0_{\rho\sigma,\mu\mu'} u_\mu u_{\mu'} + \dots \quad (3.3.3.4)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{\rho\sigma,\mu} &= \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial u_\mu} \right)_0 \\ \alpha_{\rho\sigma,\mu\mu'} &= \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial u_\mu \partial u_{\mu'}} \right)_0 \end{aligned} \right\} \quad (3.3.3.5)$$

ここで $()_0$ は原子の平衡点についての値をとることを意味する。この電子分極により放出される光の時間依存性及び運動依存性が (3.3.3.1) ~ (3.3.3.5) より求まる。散乱光には励起光以外の周波数の光が含まれており、それらを式の各項に対応させると次のような光であることがわかる。

$$\text{第1項からの散乱光} \quad \omega_s = \omega_i, k_s = k_i \quad (3.3.3.6)$$

$$\text{第2項からの散乱光} \quad \omega_s = \omega_i \pm \omega_\mu, k_s = k_i \pm k_\mu \quad (3.3.3.7)$$

$$\text{第3項からの散乱光} \quad \omega_s = \omega_i \pm \omega_\mu \pm \omega_{\mu'}, k_s = k_i \pm k_\mu \pm k_{\mu'} \quad (3.3.3.8)$$

(3.3.3.6) はエネルギー変化のない 0 次の散乱 (レイリー散乱)、(3.3.3.7) は励起光に 1 個のフォノンが加減された一次散乱、(3.3.3.8) は 2 個のフォノンが関与したため生じた 2 次散乱を示している。またこれらの光は、(3.3.3.2) の $[\boldsymbol{\alpha}]$ に相当するテンソル成分 $[\alpha^0_{\rho\sigma}]$ 、 $[\alpha^0_{\rho\sigma,\mu}]$ 、 $[\alpha^0_{\rho\sigma,\mu\mu'}]$ を含んでいる。 $[\alpha^0_{\rho\sigma}]$ は平衡状態での分極率テンソルで、散乱には寄与せず、 $[\alpha^0_{\rho\sigma,\mu}]$ 、 $[\alpha^0_{\rho\sigma,\mu\mu'}]$ が励起光に誘起され分極率テンソルで、それぞれ 1 次、2 次ラマンテンソルと呼ぶ。その具体的な表式に関しては、微視的なモデルに基づいて量子論的に計算されている。1 次ラマンテンソル $[\alpha^0_{\rho\sigma,\mu}]$ (以下 α_1 と略す) の 0

でない成分は (3.3.3.7) と結晶構造の対称性から求まり、これを選択則と呼ぶ。 α_1 が含む変位ベクトルは反転対称操作のもとで向きを変えないので、対称中心を持つ結晶では、散乱に参与する格子振動の変位の向きが対称中心に対し偶パリティであれば α_1 がラマン活性である。

レーザーラマン分光法を半導体の評価に応用する場合には、選択則はかなり判りやすいものとなる。例えば閃亜鉛鉱構造を持つ結晶において後方散乱の配置で測定を行うと、(100) 面からは LO (縦光学) フォノンのみが、(110) 面からは TO (横光学) フォノンのみが、また (111) 面からは LO フォノンと TO フォノンの両方が観測され、このことは理論的にも証明される。この様な関係は、入射レーザー光及び散乱光の電界には特に制限を加えず、あらゆる方向の電界成分を持つ場合について成り立つ。入射光及び散乱光を特定の方向に限定し、そのときの入射光と散乱光の電界方向が平行であるときには LO フォンは観測されない。この様な関係を用いると、LO フォンあるいは TO フォンの各波数位置に現れたほかの原因によるピークと、これら各フォンを区別することが出来る。

3.3.4 エネルギーギャップとルミネッセンス特性

ルミネッセンスとは、物質内の電子が外部からのエネルギーを吸収して励起状態になった後、逆過程として基底状態に緩和するとき、エネルギーを光の形で放出する現象である。PL は特に光によって励起を行うものを指し、結晶の PL スペクトルを測定することは次の意味で重要である。結晶中に不純物や空孔などの格子欠陥が導入されると、スペクトル中に固有のピークが生じる場合がある。また、結晶性が劣化すると非輻射再結合が支配的になり、発光効率が低下する。この様に PL スペクトルから結晶中の不純物や欠陥の様子がわかる。

半導体に E_g (エネルギーギャップ) より大きなエネルギーを持つ光を入射すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起し、価電子帯には正孔が残る。この様に非平衡状態のキャリアはいくつかの過程を経て基底状態に戻るが、その途中でフォノンとの相互作用によりエネルギーの授受が生じたり、運動量に変化したりする。この一部から自由励起子が生成されたり、そこからドナーやアクセプタに束縛されたりすることもあるが、この様な状態は準安定状態であるため、最終的には基底状態に戻る。このときそれぞれの準安定状態から基底状態とのエネルギー差に対応する光子が放出され、PL として観測される。図 3.3.4.1 に PL において考えられるいくつかの発光過程を示す。

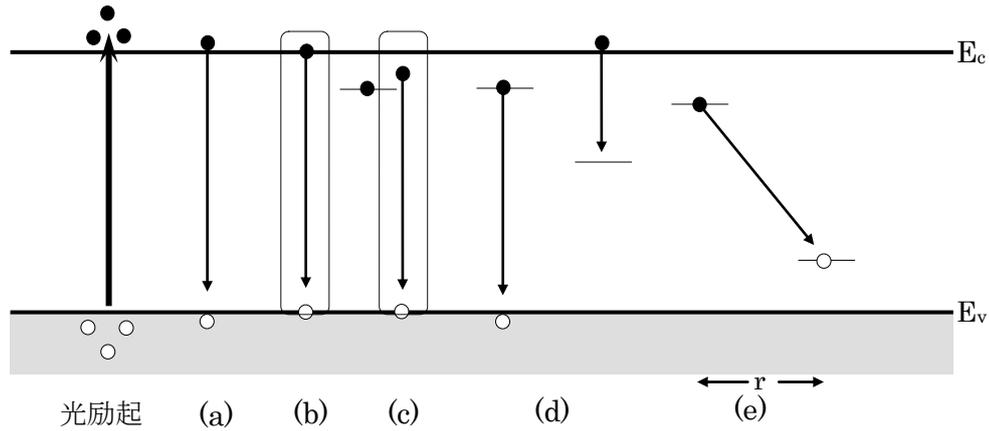


図 3.3.4.1 半導体結晶中の発光再結合過程：(a) バンド間発光、(b) 自由励起子発光、(c) 束縛励起子発光、(d) バンドー不純物間遷移、(e) DA ペア発光.

- (a) バンド間遷移： 伝導帯の電子と価電子帯の正孔が直接再結合するときの遷移であり、運動量保存則 $\hbar k = k_c - k_v = 0$ を満たす。ZnSe のような直接遷移型の半導体で許される。放出される発光エネルギーは

$$\hbar\omega = E_g \quad (3.3.4.1)$$

である。

- (b) 自由励起子遷移： 励起された電子と正孔がクーロン力により結合し、水素原子状の状態を形成しているのが自由励起子であり、その再結合過程が自由励起子再結合遷移である。発光エネルギーは

$$\hbar\omega \approx E_g - R_{ex} \quad (3.3.4.2)$$

である。ここで R_{ex} は励起子の結合エネルギーであり、還元質量 $\mu = (1/m_e^* + 1/m_h^*)^{-1}$ を用いて

$$R_{ex} = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon)^2 \hbar} \quad (3.3.4.3)$$

となる。一般的に、低温では励起子発光が観測されるが、励起子の結合エネルギーよりも熱エネルギーが高くなる温度領域になると励起子が分離してバンド間遷移による発光が相対的に大きくなる。

- (c) 束縛励起子遷移： 自由励起子が中性ドナーや中性アクセプタと会合すると、そこに捕獲された束縛励起子を形成する。束縛励起子再結合による発光エネルギーは、励起子がドナーやアクセプタに捕まることによる束縛エネルギー R_{bd} あるいは R_{ba} と、ドナーやアクセプタのイオン化エネルギー E_{id} あるいは E_{ia} の分だけ小さくなる。すなわち

$$\hbar\omega = E_g - E_{id(ia)} - R_{bd(ba)} \quad (3.3.4.4)$$

で与えられる。さらに、中性ドナーや中性アクセプタが局在しているため、スペ

クトル幅は自由励起子よりも狭く観測される

- (d) バンドー不純物準位間の遷移による遷移： 電子がドナーから価電子帯へ、あるいは伝導帯からアクセプタへ遷移する過程で、その発光エネルギーは

$$\hbar\omega = E_g - E_{id(ia)} - \frac{k_B T}{2} \quad (3.3.4.5)$$

となる。ここで、 $k_B T/2$ は電子あるいは正孔の熱分布を表す。

- (e) ドナーアクセプタ対遷移： ドナーに束縛されている電子とアクセプタに束縛されている正孔の再結合遷移による発光を DAP (Donor Acceptor Pair) 発光という。距離 r を隔てた位置にあるドナーの電子がアクセプタの正孔へ遷移するためには、ドナーイオンによるクーロンエネルギー $e^2/4\pi\epsilon r$ と等しいエネルギーが必要となる。そのため、発光エネルギーは

$$\hbar\omega(r) = E_g - (E_{id} + E_{ia}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (3.3.4.6)$$

となる。不純物は格子位置にあると考えられるので、 r が小さい場合、その取り得るエネルギーは離散的になるから、異なった r に対応し鋭いピークが別々に観測されるはずである。実際に GaP や ZnSe など、この様な多数のピークが観測されている。また、 r が大きい場合には連続的な値をとるので、各スペクトルは分離されずバンド状となる。また、DAP 発光によるものかどうかは、発光スペクトルの励起光強度依存性または時間分解スペクトルを測定することで確かめることが出来る。

(a)、(b) の過程における電子、正孔および励起子は、運動エネルギーを持つため、それを反映して、スペクトル形状 $I(\hbar\omega)$ はマクスウェル-ボルツマン分布関数となる。すなわち、

$$I(\hbar\omega) = I_0(\hbar\omega - E_0)^{1/2} \cdot \exp\{-(\hbar\omega - E_0)/k_B T\} \quad (3.3.4.7)$$

の形状を持つ。ここに、 E_0 は運動エネルギーが零の場合の遷移エネルギーである。(c) は励起子が不純物に束縛されるため、その発光線はシャープである。(d) については、不純物が浅い場合には、運動エネルギーをもつ自由電子（正孔）が介在するためマクスウェル-ボルツマン分布を持つが、深い準位の場合には、電子-格子相互作用のため、フォノンサイドバンドを伴い、全体としてガウス形分布をもつことになる。

参考文献

- [1] N. Hiroshi, K. Yoshinari, and T. Kenji, Technical report of IEICE. SDM, 101 (20010921) 55.
- [2] 犬塚英夫、高林真 『半導体材料と単結晶の製造』 日刊工業 1975 年.

第 4 章

ZnSe—ZnTe 歪超格子の構造 解析

4.1 はじめに

この章では ZnSe-ZnTe 歪超格子の育成等の実験概要と構造解析を示す。

4.2 実験

4.2.1 実験方法

本研究の試料は MBE 法を用いて成長させた。具体的には、MBE 装置の成長室内において成長基板に対しサーマルクリーニングを行い、成長基板上に ZnSe バッファー層を積層し、さらにその上に歪短周期超格子を成長温度 320 °C でエピタキシャル成長させたものである。良質な超格子を育成するためには、まず成長面が平坦で膜と成長基板との格子整合があることが必要である。しかし、成長基板の表面上はサーマルクリーニングを終えた後でも平坦ではなく、格子整合もしない。そのため、成長面を平坦にし、育成膜と格子整合にさせるために、成長基板上に ZnSe バッファーを約 5000 Å 積層している。超格子の各層の厚さは材料ソースの分子線量を一定にし、分子線化する K セルのシャッター開閉時間により制御した。シャッターシーケンスを図 4.2.1.1 に示す。また、成長条件を表 4.2.1.1 に示す。

作製した全ての試料の ZnSe 層の成長時間は同じで、ZnTe 層の成長時間だけが異なる。育成した歪短周期超格子を HRXRD によって結晶性と構造解析を行い、極低温にて Ar⁺ laser (488 nm、2.54 eV、100 mW) により PL スペクトルを測定し、その発光特性を評価した。PL 測定には発振波長に対応した干渉フィルターを配置した。尚、PL の結果についての議論はこの後の章にて行う。

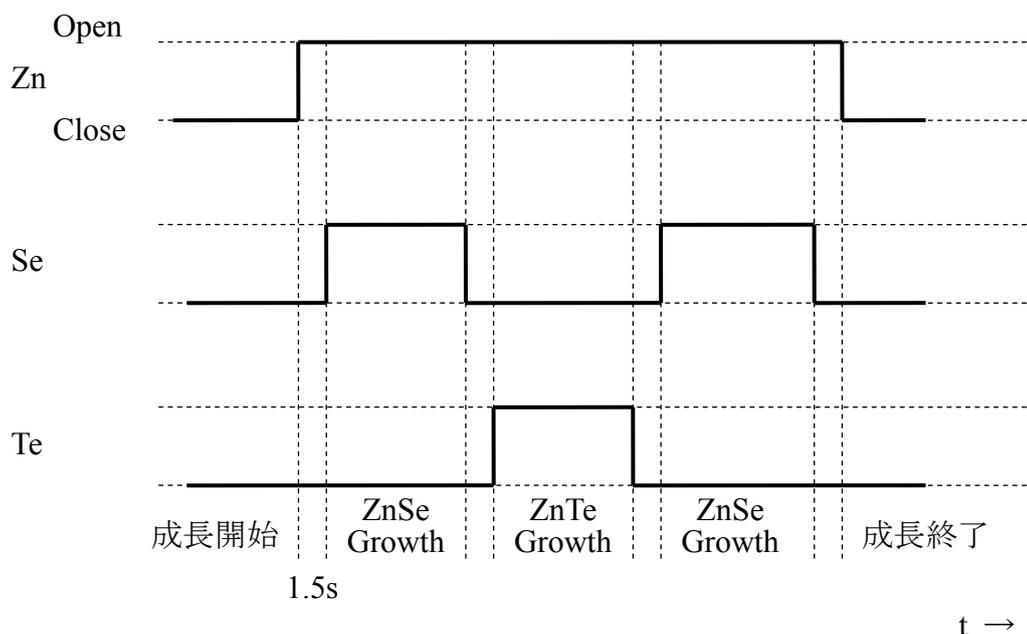


図 4.2.1.1 シャッターシーケンス

表 4.2.1.1 成長条件

| | |
|-------|--|
| 成長基板 | GaAs(100) |
| 成長温度 | 320 °C |
| ビーム比圧 | Zn:Se:Te = 3:5:5 × 10 ⁻⁷ Torr |
| バッファ層 | ZnSe 5000 Å |
| 成長速度 | ZnSe:0.22 ML/sec ZnTe:0.24 ML/sec |

4.2.2 ZnSe-ZnTe 超格子の構造設計

図 4.2.2.1 に本研究で育成した ZnSe-ZnTe 超格子の構造の一例を示す。超格子育成にあたり 3.1.6 項にて挙げたヘテロ接合が GaAs 基板と ZnSe-ZnTe 超格子の間で発生するので、バッファ層として ZnSe を先に 5000 Å 積層している。超格子部分の育成では、ZnSe 層を 10ML (成長時間 45.5 sec) に固定し ZnTe 層をそれぞれ 1、1.5、2、3、4ML (成長時間は 4.17、6.25、8.33、12.50、16.67 sec) とした。各試料を (a) ~ (e) とする。

MBE 法によって成長させた歪超格子について HRXRD を測定し、測定結果から結晶構造を特定する。ここから歪量を算出しエネルギーバンドに組み入れる。

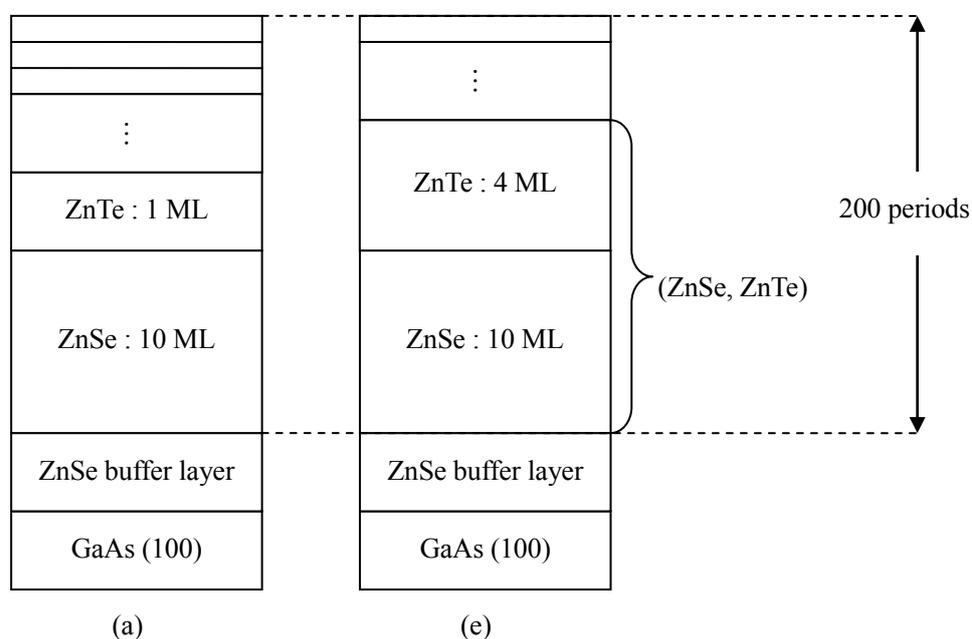


図 4.2.2.1 育成した超格子の構造図

4.3 構造解析

超格子は異なる材料を交互に積層させたものである。そのため、HRXRD 測定では膜全体からの回折と積層方向の周期に合わせた回折の 2 つが観測される。周期による回折はサテライトピークといわれ、通常は膜全体の回折の近傍の $\pm\theta_0$ 、 $\pm\theta_{\pm 1}$ …に観測される。

4.3.1 HRXRD の結果

作成した試料の HRXRD の結果を図 4.3.1.1 示す。また各試料の 0 次ピークと-1 次ピーク、ZnTe の成長時間を表 4.3.1.1 に示す。

表 4.3.1.1 HRXRD の結果

| | 0 次ピーク (deg) | -1 次ピーク (deg) | ZnTe growth time (sec) |
|-----|--------------|---------------|------------------------|
| (a) | 32.870 | 30.936 | 4.17 |
| (b) | 32.720 | 30.897 | 6.25 |
| (c) | 32.583 | 30.904 | 8.33 |
| (d) | 32.495 | 30.936 | 12.50 |
| (e) | 32.288 | 30.937 | 16.67 |

図 4.3.1.1 の各試料の 33 deg 付近の鋭いピークは GaAs 基板からの回折ピークである。ZnTe 層の成長時間が増えるにしたがって 0 次ピークが低角側にシフトしていることがわかる。また、0 次ピークと-1 次ピークの間隔が狭くなっていることがわかる。この結果を元に歪量の算出を行う。

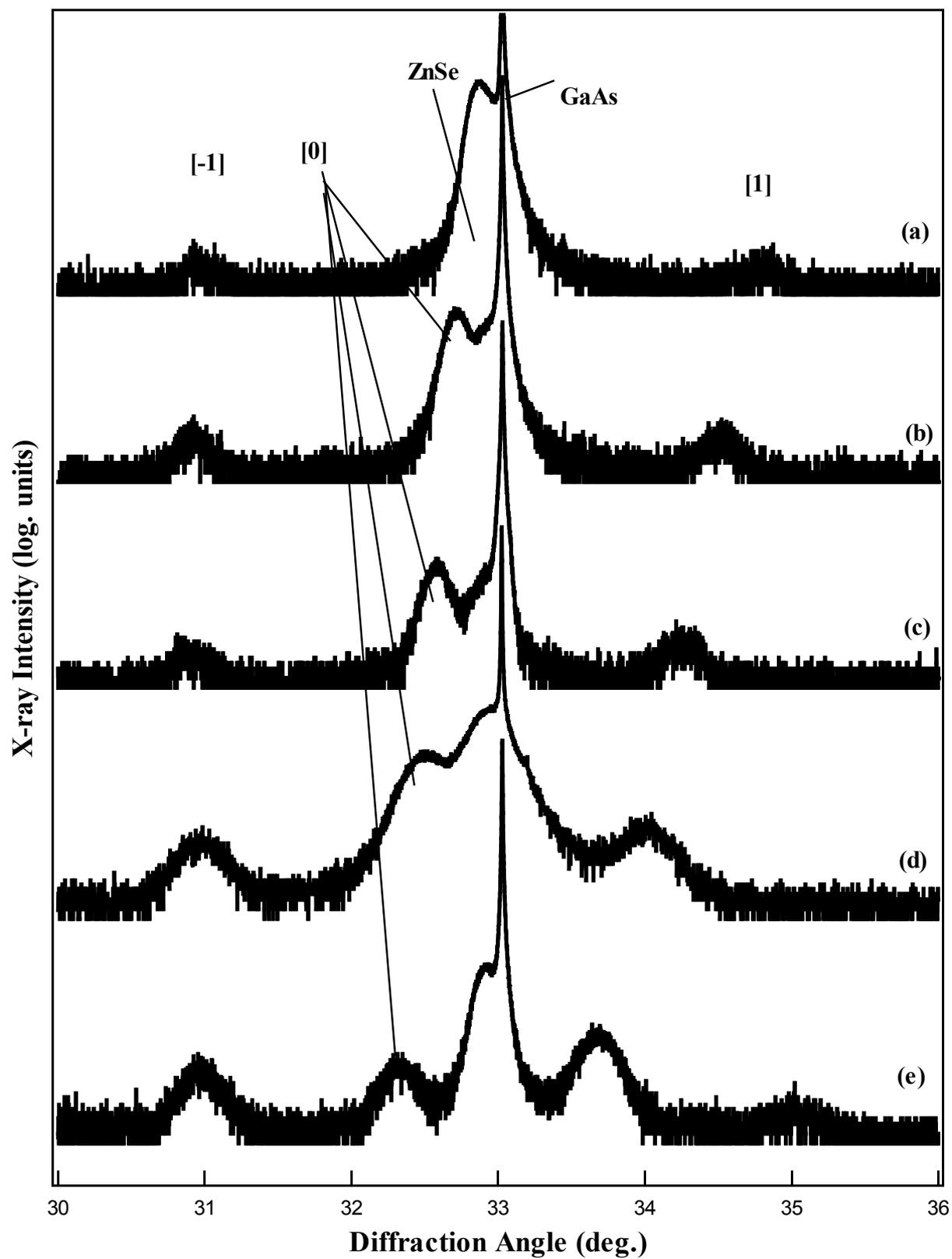


図 4.3.1.1 X 線回折の結果

4.3.2 歪量の算出

歪量の算出には 3.3.2 項に示した Bragg の法則を用いる。育成した試料 (a) の 0 次ピークは 32.870 deg なので超格子としての成長方向の平均格子定数 a_{\perp} は (3.3.2.1) より 5.677 Å となる。1 周期あたりの周期長 na_{\perp} は -1 次ピークが 30.936 deg であるので

$$na_{\perp} = \frac{m\lambda}{2(\sin\theta_0 - \sin\theta_{-1})}, m = 1, 2, \dots \quad (4.3.2.1)$$

より、 $na_{\perp} = 26.88$ Å となる。また ZnSe の格子定数を a_S 、ZnSe 周期数を n_S 、ZnTe の格子定数 a_T 、ZnTe 周期数を n_T とすると (3.1.6.1) より面内格子定数 $a_{//}$ は、それぞれの剛性率 G_S 、 G_T を用いて

$$a_{//} = \frac{(a_S n_S G_S + a_T n_T G_T)}{(n_S G_S + n_T G_T)} \quad (4.3.2.2)$$

ZnSe 層の成長方向の格子定数を $a_{S\perp}$ 、面内方向の格子定数を $a_{S//}$ とすると弾性定数 C_{S11} 、 C_{S12} との間に

$$a_S = \frac{c_{S11} a_{S\perp} + 2c_{S12} a_{S//}}{c_{S11} + 2c_{S12}} \quad (4.3.2.3)$$

同様に ZnTe も

$$a_T = \frac{c_{T11} a_{T\perp} + 2c_{T12} a_{T//}}{c_{T11} + 2c_{T12}} \quad (4.3.2.4)$$

となる。各層の面内方向の格子定数は同じとすると、結局

$$a_{//} = a_{S//} = a_{T//} \quad (4.3.2.5)$$

となる。また、ZnSe、ZnTe の各周期の和と超格子の周期は同じになるので

$$n_S + n_T = n \quad (4.3.2.6)$$

となり、未知数は $a_{S\perp}$ 、 n_S 、 $a_{T\perp}$ 、 n_T 、 $a_{//}$ の 5 つなので (4.3.2.2) ~ (4.3.2.6) を連立すれば解ける。試料 (a) ~ (e) の結果を表 4.3.2 に示す。従来の ZnSe と ZnTe の比率を算出するために用いていた Vegard's law の結果も表に示す。尚、 n_S 、 n_T は ML 単位で $\Delta V/V$ は歪率、つまり体積歪の量 (%) である。注意しなければならないのは、歪によって ZnSe は成長方向に圧縮応力を受け、ZnTe は引張応力を受けるため、それぞれ格子定数が ZnSe は小さく、ZnTe は大きくなる。そのため n_S 、 n_T は変形した格子定数の値を受けたものである。つまり、(a) において ZnSe の成長方向の格子定数は 5.663 Å、ZnTe の成長方向の格子定数は 6.596 Å となるので、これを 2ML としたときの ML 数が (a) の n_S 、 n_T である。全体的に設計よりも ZnTe 層が薄くなっている。また、(a)、(b) は ZnTe 層が 1ML 以下となっている。ZnSe 層はいずれも端数を含んでいる。そのため界面の混晶化等も疑われる。

表 4.3.2.1 X 線回折の結果から求めた各層の厚さと歪率

| | ZnSe 層 | | | ZnTe 層 | | | 超格子全体 | |
|-----|--------------------------|-------|--------------|--------------------------|-------|--------------|----------------------|-------------------------------|
| | $a_{S\perp}(\text{\AA})$ | n_S | $\Delta V/V$ | $a_{T\perp}(\text{\AA})$ | n_T | $\Delta V/V$ | $a_{//}(\text{\AA})$ | Vegard's low (\AA) |
| (a) | 26.42 | 9.3 | 0.10 | 0.46 | 0.14 | -7.04 | 5.674 | 5.675 |
| (b) | 26.52 | 9.4 | 0.37 | 1.97 | 0.6 | -6.80 | 5.690 | 5.694 |
| (c) | 27.29 | 9.7 | 0.65 | 3.61 | 1.1 | -6.53 | 5.705 | 5.711 |
| (d) | 28.36 | 10.1 | 0.81 | 4.92 | 1.5 | -6.39 | 5.715 | 5.723 |
| (e) | 29.88 | 10.7 | 1.16 | 8.48 | 2.6 | -6.06 | 5.740 | 5.751 |

Vegard's low の結果と比較をすると、(e) において面内方向の格子定数に 0.2 % 程度の差が見られる。この差は ZnTe 層の体積歪に換算すると約 3.2 % で、歪によるエネルギーギャップの変化が Vegard's low の結果よりも 11 meV 増加することに相当する。これはバンド構造のバンドギャップの大きさ、井戸層の深さ、障壁層の高さに関係してくる。全体を 10 ML に固定し ZnSe と ZnTe の比で面内方向の格子定数がどのように変化するかをプロットしたのが図 4.3.2.1 である。図 4.3.2.1 において破線が Vegard's low の結果で、実線が今回の手法である。この結果から格子定数の変化は直線ではなく下に凸であることがわかる。また ZnSe と ZnTe が 1:1 のときに Vegard's low との差がもっとも大きく 0.43 % 程度であり、歪によるエネルギーギャップの変化に換算すると 22 meV の差が見られる。

同様に、ZnSe と ZnTe の比で ZnTe 層の成長方向の格子定数がどのように変化するかをプロットしたのが図 4.3.2.2 である。これは Vegard's low の計算結果を 1 とした時の値である。ZnTe 層は価電子帯で井戸層になるので、この変化は井戸層の幅の違いを表す。この結果より $\text{ZnSe}/(\text{ZnSe} + \text{ZnTe})$ が 0.65 の時に -2.38 % (実際の長さとして -0.27 \AA) 小さいことがわかる。井戸層の幅が減少するので、この結果からもエネルギー準位が上昇することが考えられる。

最後に 3.1.6 項の式と文献[1, 2] の値を用いた、変形ポテンシャルの面内格子定数に対する変移を図 4.3.2.3 に示す。変形ポテンシャルは面内格子定数に対して線形に変化することがわかる。伝導帯の量子井戸の底は ZnSe C.B. で価電子帯の量子井戸の底は ZnTe V.B. である。伝導帯の障壁の高さ (ZnTe C.B. - ZnSe C.B.) と価電子帯の障壁層の高さ (ZnTe V.B. - ZnSe V.B.) は大きく変化しないが、バンドギャップ (ZnSe C.B. - ZnTe V.B.) は 200 meV 程度の変化が見られる。この結果を踏まえ次章では PL スペクトルの解析を行う。

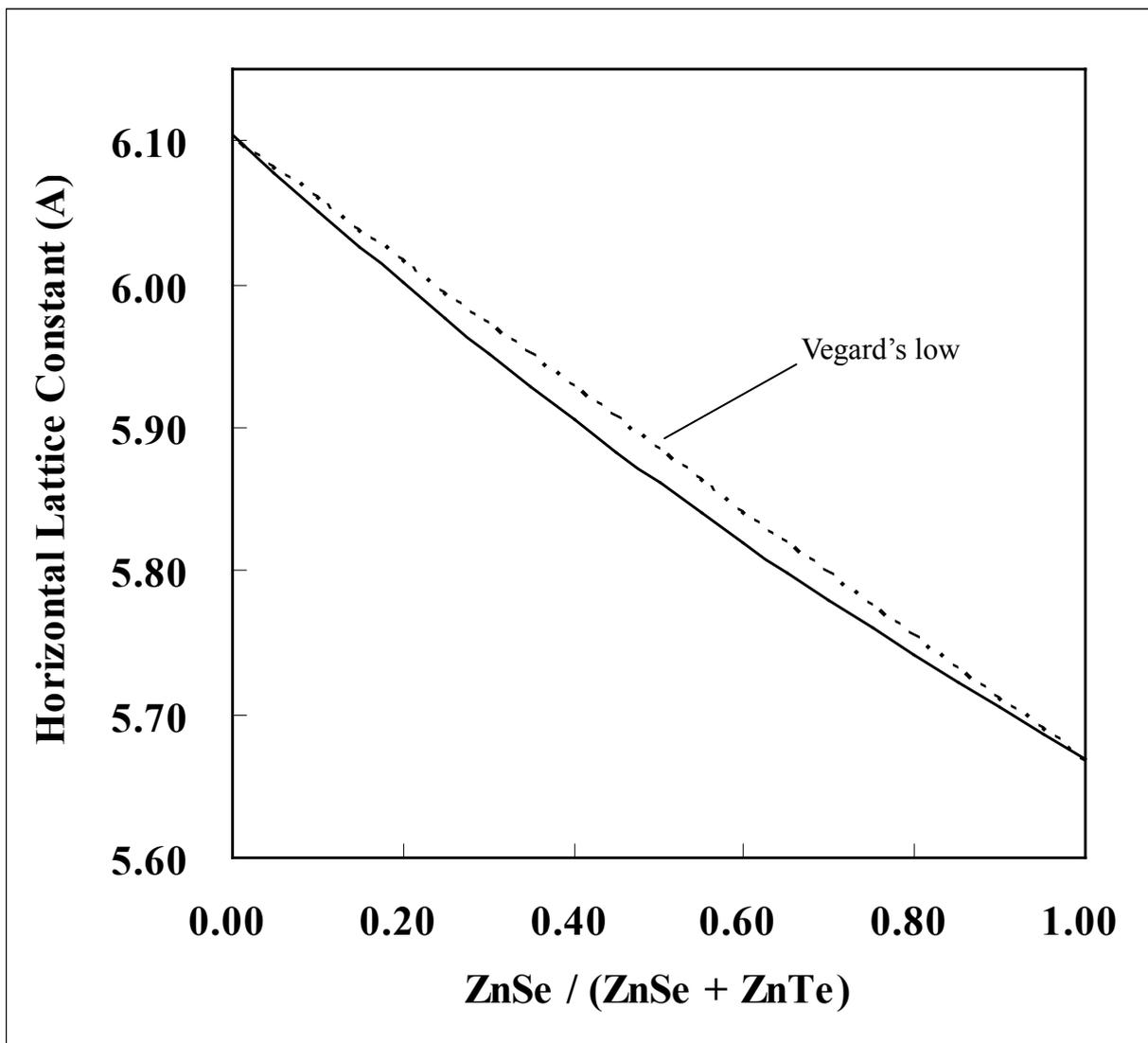


図 4.3.2.1 面内方向の格子定数の比較

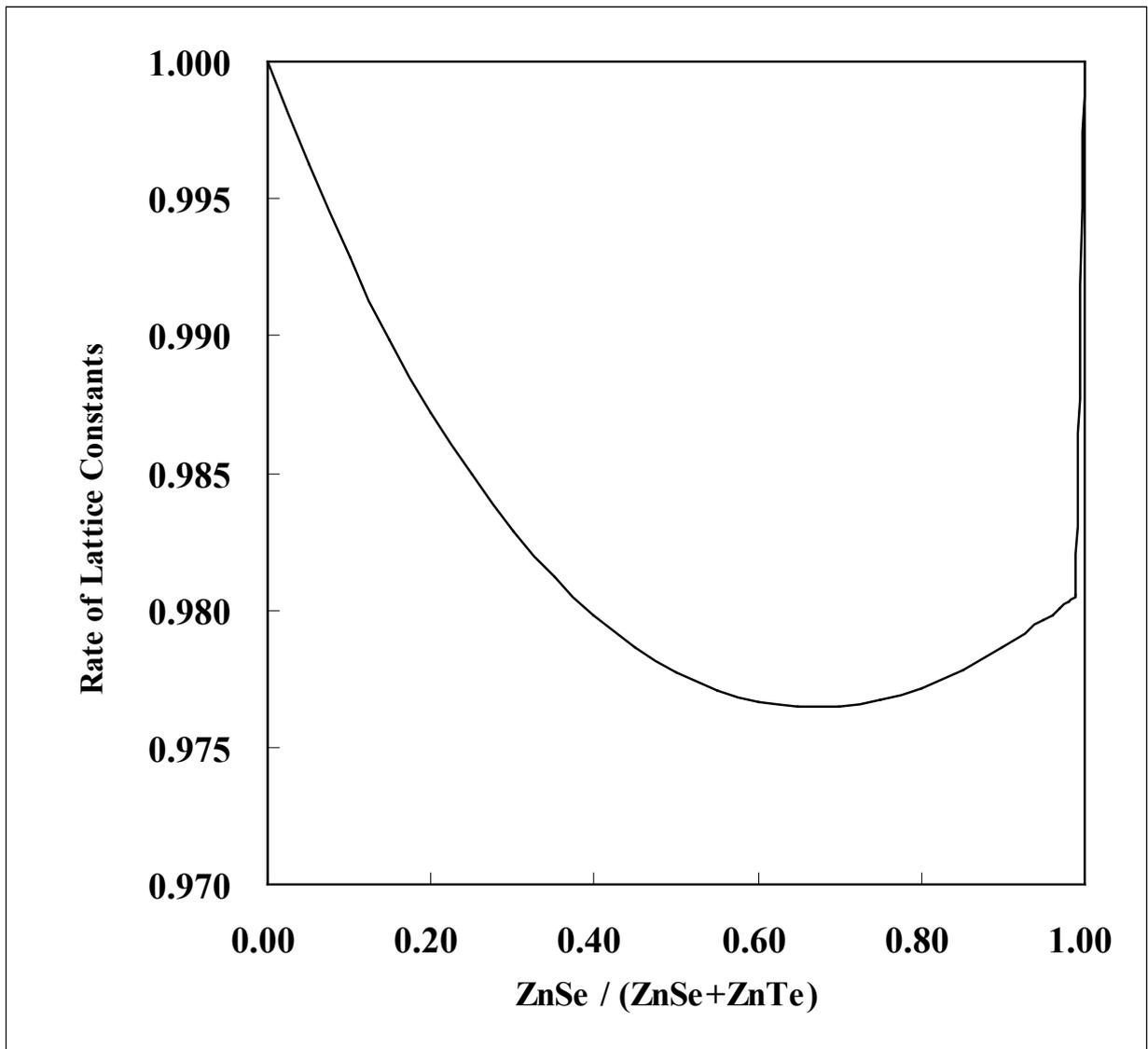


図 4.3.2.2 成長方向の格子定数の Vegard's law との比較

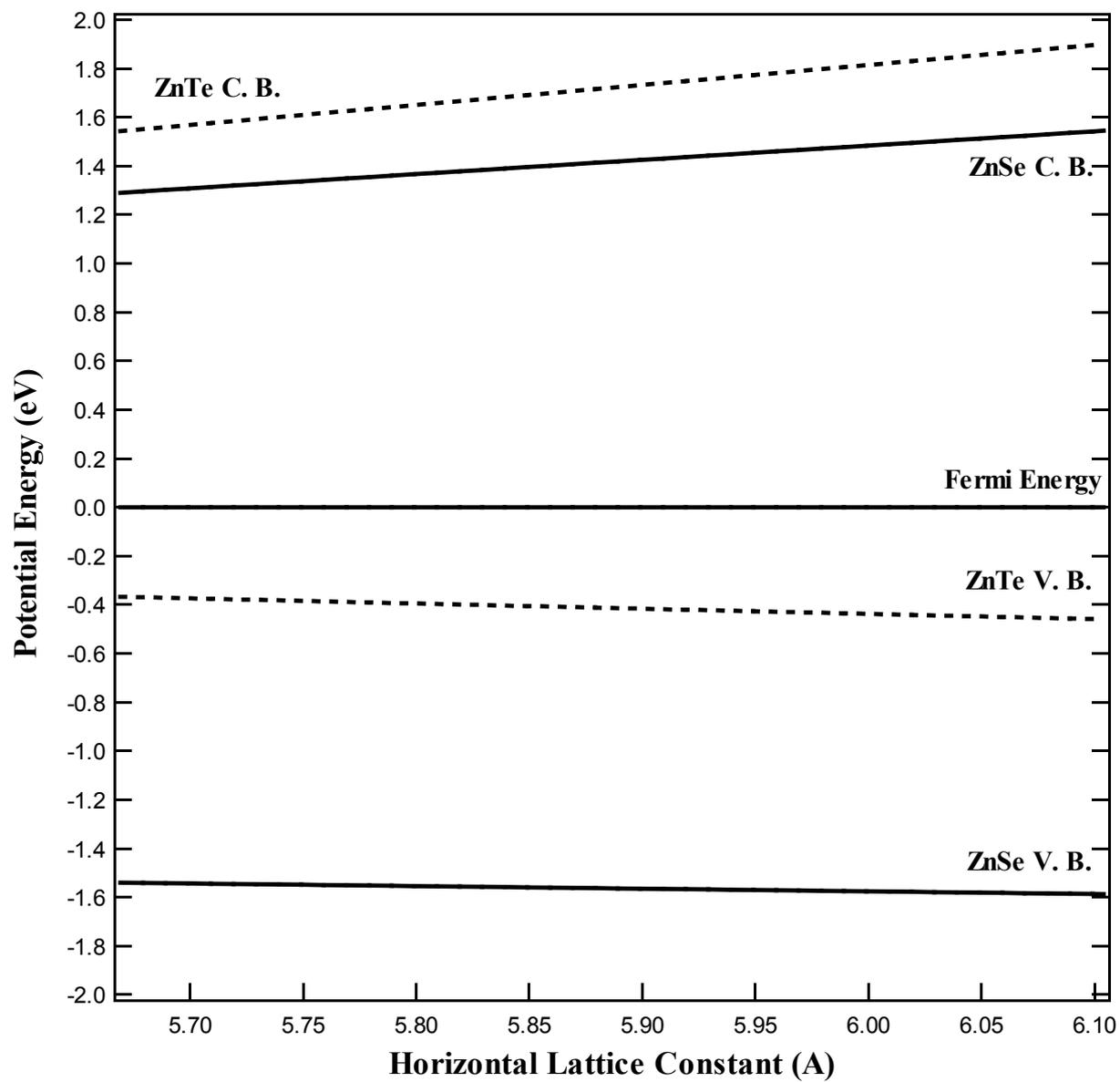


図 4.3.2.3 歪みによる変形ポテンシャルを考慮したバンド図

参考文献

- [1] C. G. Van de Walle, K. Shahzad and D. J. Olego, *J. Vac. Sci. Tech. B*, 6 (1988) 1350.
- [2] D. berlincourt, H. Jaffe and L. R. Shiozawa, *Phys. Rev.*, 129 (1963) 1009.

第 5 章

ZnSe—ZnTe 歪超格子のエネルギーバンド

5.1 はじめに

本章では構造解析の結果から理論値の算出を行い、PL スペクトル測定によって得られた実験値との比較検討を行う。以下に解析の手順を示す。

- 1) PL スペクトル測定によって得られた結果を示す。
- 2) 3.1.5 項で示した、多重量子井戸で成り立つ条件式である (3.1.5.12) へ各パラメータを代入し、求めた結果を示す。
- 3) 2) の結果をさらに厳密にするために、各層の有効質量の違いによる影響を考慮する。
- 4) 電子の分散関係を考慮したモデルを示す。
- 5) 4) までで得られた結果では説明がつかないものについて調和振動子型のモデルを示す。

この後の節では、この解析手順で議論を進める。

5.2 14 K における各試料の PL スペクトル

図 5.2.1 に 14 K における、それぞれの試料からの PL スペクトルを示す。ZnTe 層の厚さが薄くなるに従って、高エネルギー側へピーク位置がシフトしていることがわかる。また、ZnTe 層が薄くなるに従って全半地幅 (FWHM) が小さくなる傾向が見られる。この結果を理論的に示すのが本論文の主旨である。これらの試料は、厳密には、ZnSe 層は一定ではない。そこで、ZnTe 層の厚さが同じで ZnSe 層の厚さを変えた試料の PL を図 5.2.2 に示す。ZnSe 層が 1 ML 程度薄い場合でもほぼ同じ位置にピークが観測された。これは ZnTe 層の厚さに対して ZnSe 層が十分な厚さの障壁層としての役割を持っているためだと考えられ、ZnSe 層が 1 ML 程度の厚さの違いでは大きな影響がないと考えられる。

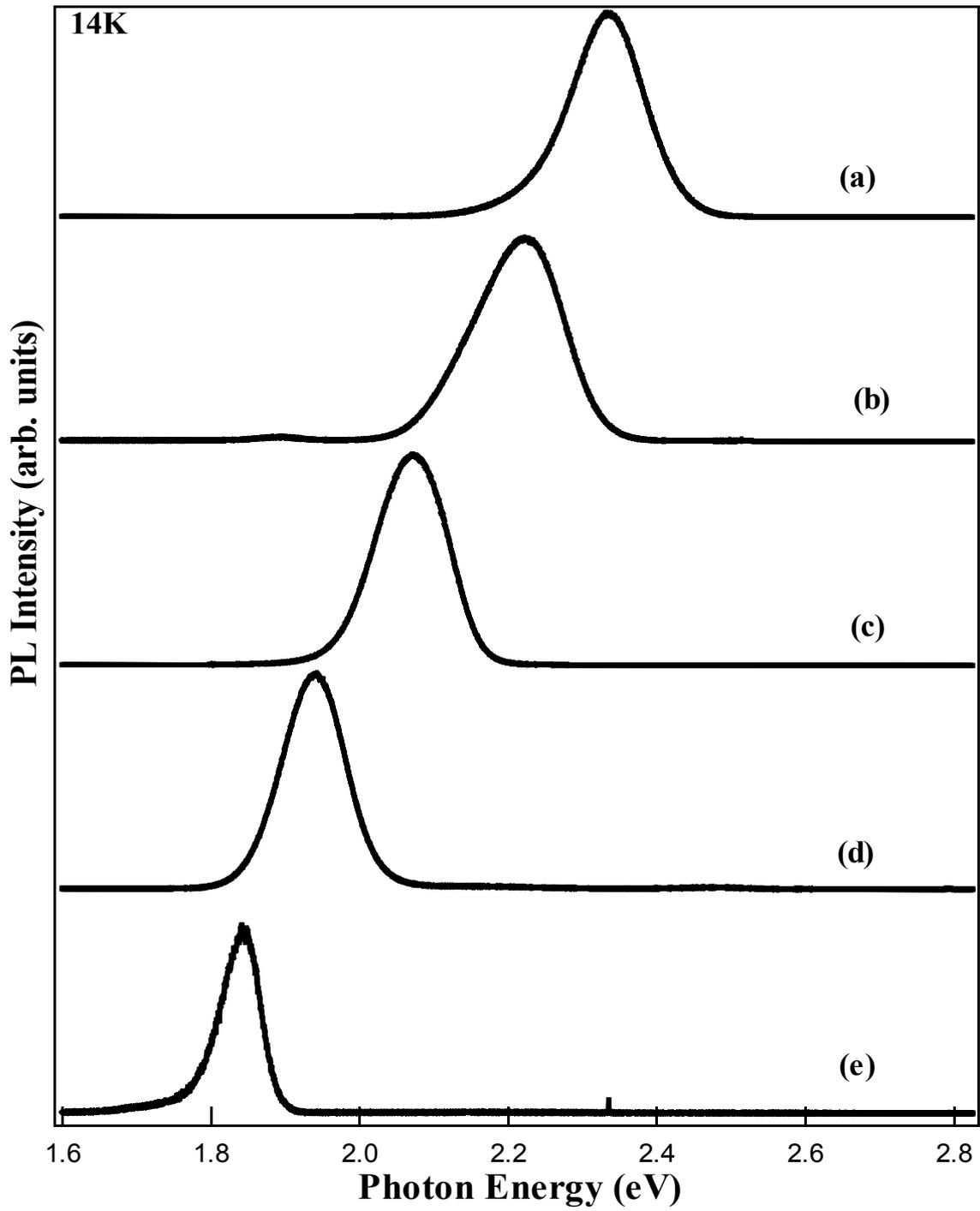


図 5.2.1 14 K における各試料の PL スペクトル

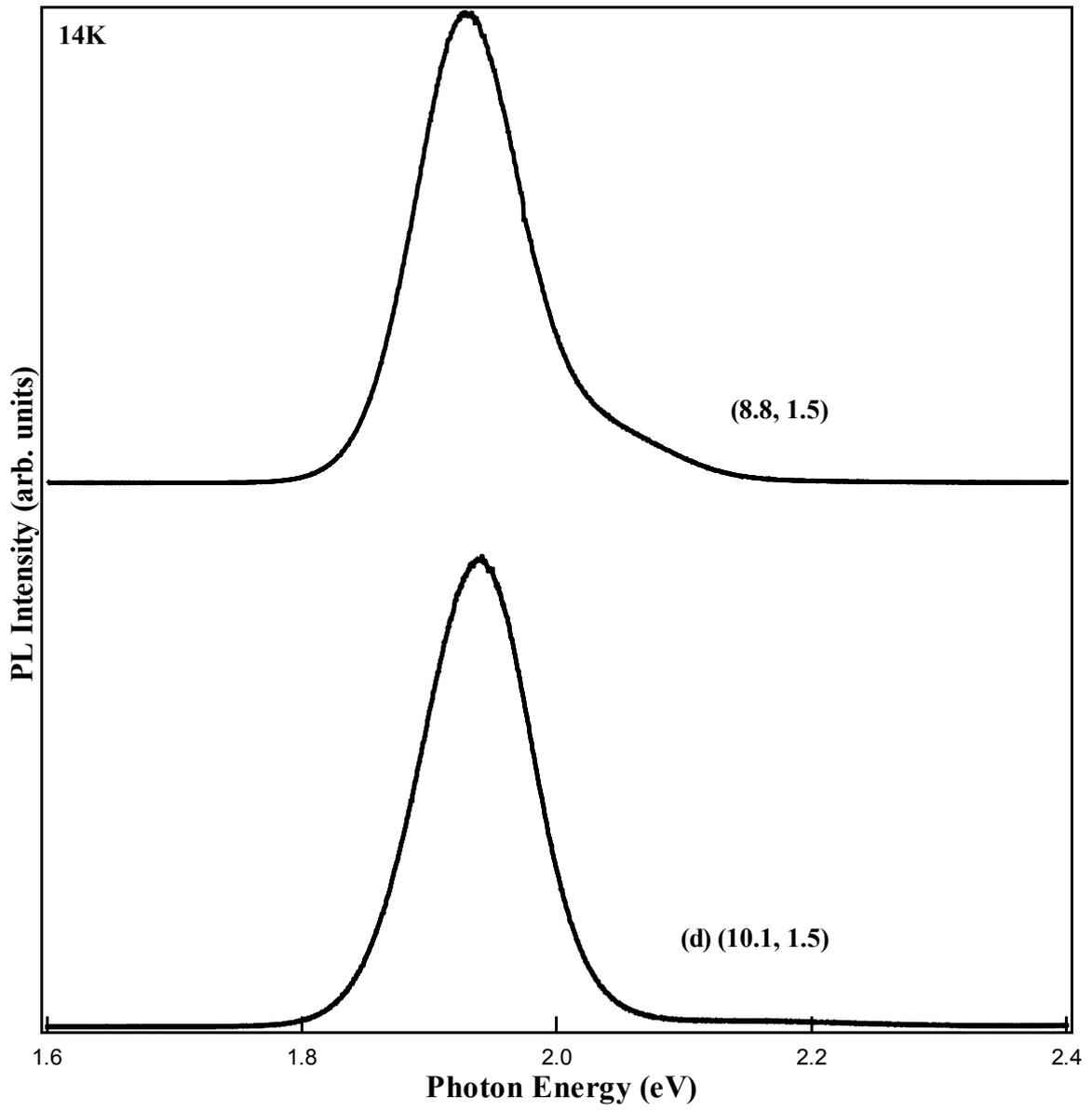


図 5.2.2 ZnSe 層の厚さによるピーク位置の違い

5.3 歪を考慮したクローニツヒペニーモデル

4.3.2 項で示した歪量からエネルギーバンドの変化を求め、3.1.5 項で示したクローニツヒペニーの解の値を表 5.3.1 に示す。表中の Peak が実験値である。また、LH は軽い正孔の有効質量を用いた計算結果、HH は重い正孔の有効質量を用いた計算結果である。3.1.6 項で挙げたように結晶が歪むと正孔の準位が分離する。これをシュタルク効果と呼んでいる [1]。このため軽い正孔と重い正孔の両方で計算を行った。図 5.3.1 にこれらの値をプロットしたものを示す。▲が実験値のピーク値で▲を中心に上下に伸びている範囲が実験値の FWHM（全半値幅）である。●が軽い正孔の有効質量の場合、■が重い正孔の有効質量の場合である。この結果では、実験値と一致が得られたのは重い正孔の質量を用いて計算した試料 (e) だけであり、他の試料では計算値は実験値をよりも大きくなった。また軽い正孔の場合は全ての試料に対して大きな値を示した。

表 5.3.1 PL ピーク値と計算値

| | Peak (eV) | LH (eV) | HH (eV) |
|-----|-----------|---------|---------|
| (a) | 2.336 | 2.666 | 2.651 |
| (b) | 2.222 | 2.636 | 2.421 |
| (c) | 2.071 | 2.587 | 2.147 |
| (d) | 1.938 | 2.536 | 2.003 |
| (e) | 1.842 | 2.359 | 1.818 |

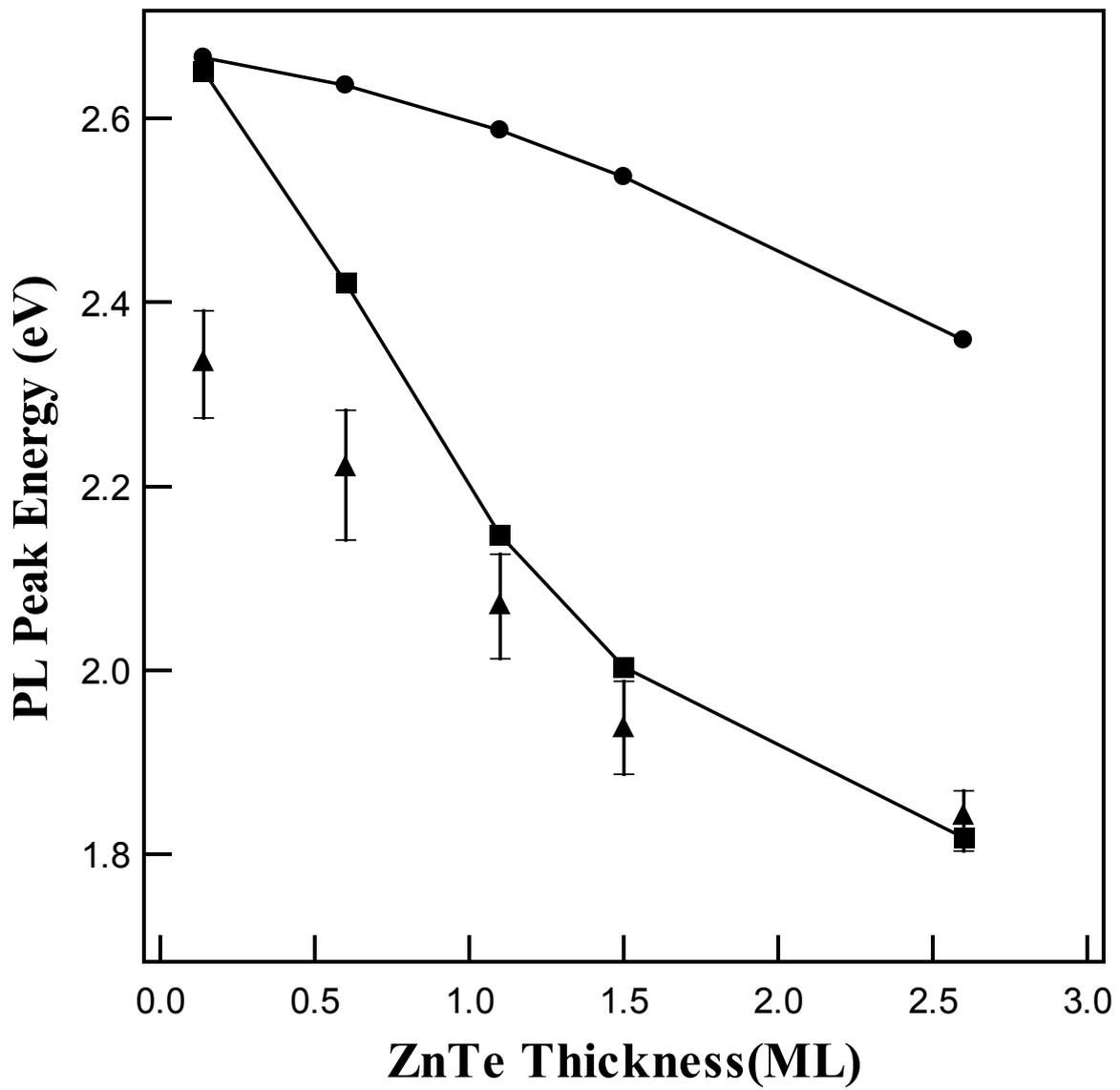


図 5.3.1 実験値と計算値の比較

5.4 ヘテロ構造における有効質量が異なるクローニツヒペニーモデル

歪のみを考慮するモデルではよい一致は得られなかった。また、軽い正孔の有効質量を使ったものは全てで一致しなかった。そのためこれ以降の計算においてはすべて重い正孔の有効質量を用いて計算を行う。

一致しなかった要因として挙げられるのが有効質量の違いである。ZnSe と ZnTe は有効質量比で電子が 0.17 と 0.16、重い正孔が 1.5 と 1.3 と異なっている。ここではヘテロ界面の接続条件を、有効質量が異なる場合のクローニツヒペニーモデルで考える。井戸層の有効質量を m_a 、障壁層の有効質量を m_b とすると、3.1.5 項の (3.1.5.7) の導出に用いた

境界条件が $u_1 = u_2$ 、 $\frac{du_1}{dx} = \frac{m_b}{m_a} \frac{du_2}{dx}$ となればよいので、(3.1.5.7) は

$$\begin{aligned} & \{(-A\alpha \sin \alpha x + iB\alpha \cos \alpha x) - ik(A \cos \alpha x + iB \sin \alpha x)\} \exp(-ikx) = \\ & \frac{m_{Te}}{m_{Se}} \{(C\beta \sinh \beta x + D\beta \cosh \beta x) - ik(C \cosh \beta x + D\beta \sinh \beta x)\} \exp(-ikx) \end{aligned} \quad (5.4.1)$$

となり、有効質量比 $m = \frac{m_b}{m_a}$ のみを考慮すればよく、(5.4.1) を用いて (3.1.5.12) と同様

に計算すると

$$\left[\frac{(m\beta)^2 - \alpha^2 + \{k(1-m)\}^2}{2\alpha m\beta} \right] \sinh \beta L_1 \alpha \sin \alpha L_2 + \cosh \beta L_1 \cos \alpha L_2 = \cos k(L_1 + L_2) \quad (5.4.2)$$

となる。この解は左辺の β に有効質量比 m が加わり、 $\{k(1-m)\}^2$ だけずれる事を示している。右辺が 1 つまり、 $k=0$ の状態を考えると結局

$$\left\{ \frac{(m\beta)^2 - \alpha^2}{2\alpha m\beta} \right\} \sinh \beta L_1 \alpha \sin \alpha L_2 + \cosh \beta L_1 \cos \alpha L_2 = 1 \quad (5.4.3)$$

となり、この状態は $k=0$ なのでサブバンドの下端となる。障壁層の高さが 1 eV、井戸層の幅が 5 Å、障壁層の幅が 20 Å、有効質量比がそれぞれ $m = \frac{m_b}{m_a} = \frac{0.5}{0.5} = 1$ 、 $m = \frac{0.25}{0.75} = 0.33$ 、

$m = \frac{0.75}{0.25} = 3$ の場合を図 5.4.1 に示す。この結果から井戸層と障壁層の有効質量が同じ場

合と β 比較して、井戸層より障壁層の有効質量が重い場合 ($m = \frac{0.75}{0.25} = 3$ の時) はエネル

ギーが下がり、反対に井戸層より障壁層の有効質量が軽い場合はエネルギーが上がる。これは ZnSe-ZnTe 歪超格子では、価電子帯では井戸層より障壁層の有効質量が重く、伝導帯では井戸層より障壁層の有効質量が軽い。今回作成した試料は ZnTe 層が ZnSe 層に比べ薄いので、ZnTe 層の変化が実験値に対して大きな影響を持っていると考えられる。したがって、この計算から 5.3 節で示した計算値よりもエネルギーが下がると予想される。

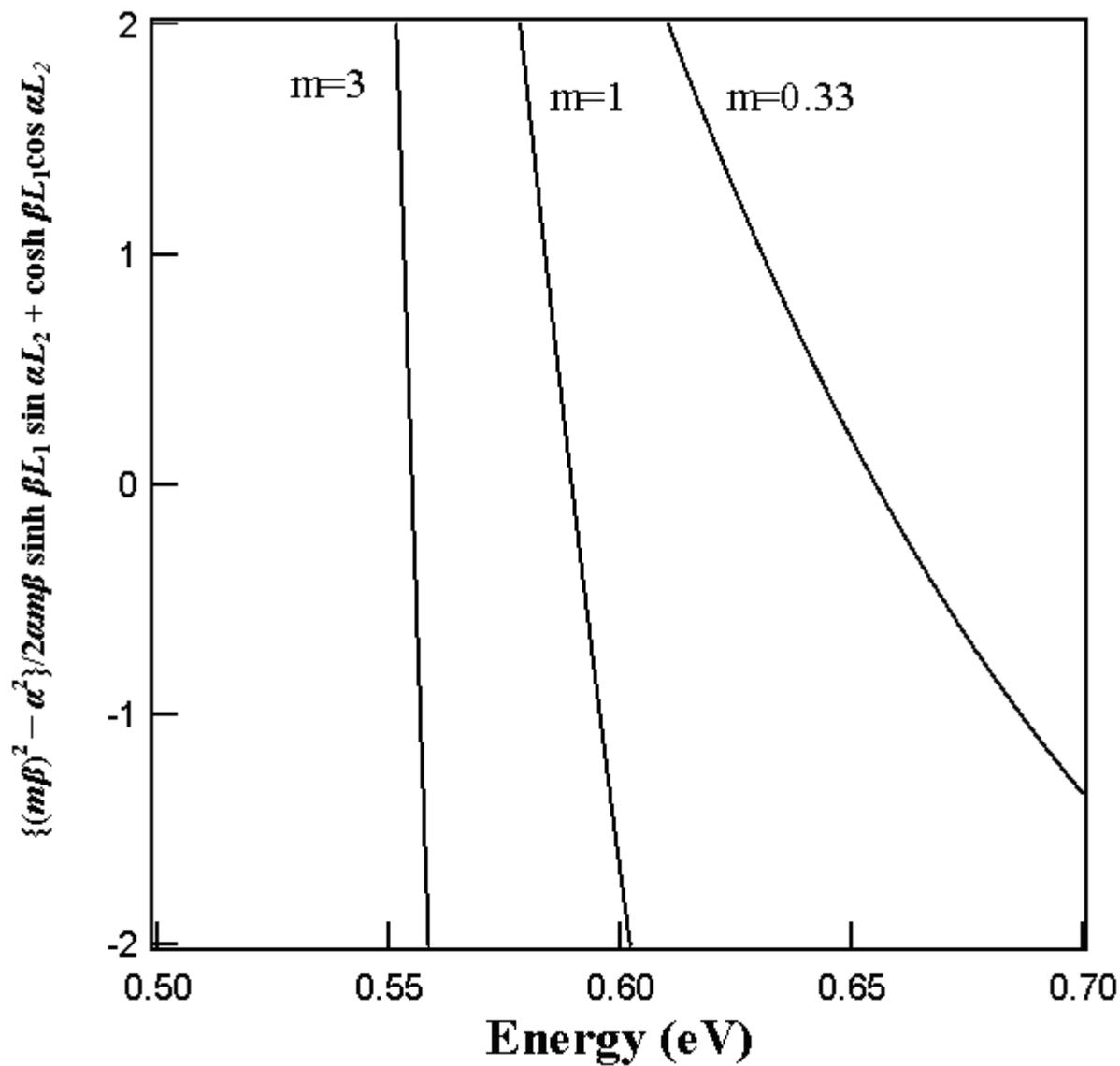


図 5.41 界面での有効質量の違いを考慮した計算結果

(5.4.3) から得られた値を表 5.4.1 に示す。また、(5.4.3) から得られた値、5.3 節の結果、PL 測定の結果をプロットしたものを図 5.4.2 に示す。図 5.3.1 と同様に▲が実験値のピーク値で▲を中心に上下に伸びている範囲が実験値の FWHM である。■が重い正孔の有効質量の場合であり、▼が有効質量の違いを考慮したクローニツヒペニーモデルの計算結果である。先ほどの予想通り、有効質量の違いを考慮すると 5.3 節の結果よりもエネルギーが小さくなっており、ZnTe 層が 1ML 以上の時には計算値と実験値が一致することがわかる。しかし、ZnTe 層が 1ML 以下においてはまだ計算値と実験値の差が大きいことがわかる。

表 5.4.1 有効質量の違いを考慮した計算値

| | (5.4.3) から得られた発光ピーク(eV) |
|-----|-------------------------|
| (a) | 2.645 |
| (b) | 2.373 |
| (c) | 2.103 |
| (d) | 1.970 |
| (e) | 1.805 |

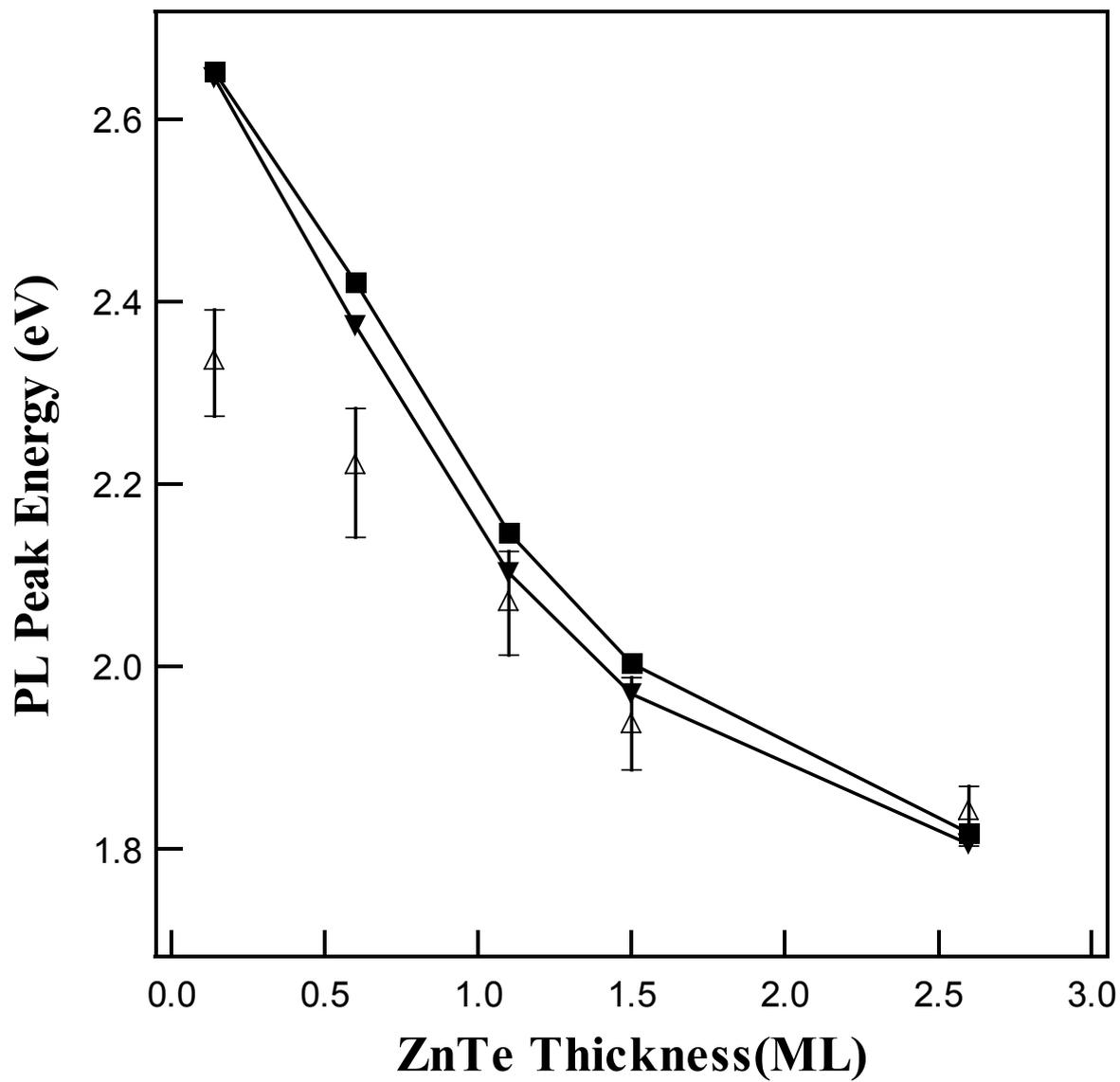


図 5.4.2 界面の有効質量の違いを考慮した計算値と実験値

5.5 電子の分散関係

界面の接続条件に有効質量の違いを考慮したが、まだよい一致は得られていない。Tanaka は $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ において有効質量のエネルギー依存性を観測した [2]。そこでは有効質量近似を用いたシュレーディンガー方程式より m_e を自由電子の質量として、井戸の底における有効質量をバルク結晶と同じ $0.041 m_e$ とすると、井戸の底から 0.2eV では $0.055 m_e$ 、 0.4eV では $0.069 m_e$ であると報告している。この結果からエネルギーギャップから離れるほど電子の有効質量が重くなる傾向があることが示唆される。そこで有効質量（有効質量近似）、つまり電子の分散関係について考える。有効質量はそもそも自由電子に対する運動方程式を結晶などで見られる周期ポテンシャル中の電子について適用する際に、自由電子とは異なる部分を有効質量として置き換えたものである。つまり、自由電子と周期ポテンシャル中の電子の振る舞いの違いが有効質量のみに集まっていると考えるものである。こうすることで、運動方程式に現れる質量 m_e を m_e^* に置き換える他はなんら変更することなく、周期ポテンシャル中の電子について議論することができるようになっていく。しかし、一般的な有効質量近似は電子の分散関係が二次関数として表される時のみ有効であるから、分散関係が二次関数から外れるような状態では有効質量を用いた議論は成り立たなくなる。つまり、Tanaka が行った実験の結果は、 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ で量子井戸を作製し、井戸中の電子のエネルギー準位をエネルギーギャップから離すと、分散関係が二次関数で表すことができなくなることを示唆している。

エネルギーギャップから離れた電子の有効質量に関する議論は、Furuya による DFB (Distributed Feedback) レーザの解析に用いられた結合波理論 [3] を応用すると、以下のようなになる。今、結晶を構成する原子（原子核）が間隔 L で並んでいるときのポテンシャルは図 5.5.1 のようになる。

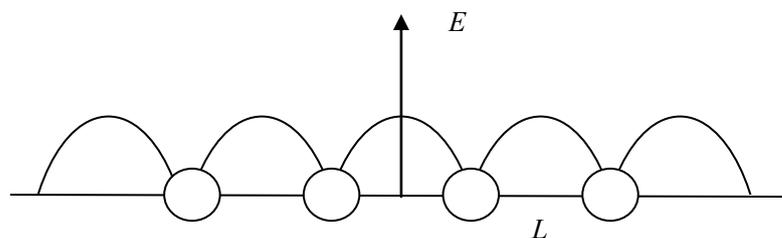


図 5.5.1 等間隔に並んだ電荷によるポテンシャルの分布

このポテンシャルに含まれる波数 $\frac{2n\pi}{L}$ の周期変動成分のみに注目すると

$$U(x) = A \cos k_n x \quad (5.5.1)$$

となる。ここで $k_n = \frac{2n\pi}{L}$ である。シュレーディンガー方程式は

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi + U(x)\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi + A \cos(k_n x) \psi = E\psi \quad (5.5.2)$$

となる。(5.5.2)を

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi + A \cos(2k_0 x) \psi = E\psi \quad (5.5.3)$$

とする。ここで $A = 2A_n$ 、 $k_0 = \frac{k_n}{2}$ である。解を求めるため次の解を代入する。

$$\psi(x) = F(x) \exp(ik_0 x) + G(x) \exp(-ik_0 x) \quad (5.5.4)$$

$$\left\{ F''(x) + i2k_0 F'(x) + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - k_0^2 \right) F(x) \right\} \exp(ik_0 x) + \left\{ G''(x) - i2k_0 G'(x) + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - k_0^2 \right) G(x) \right\} \exp(-ik_0 x) = \quad (5.5.5)$$

$$\frac{2m}{\hbar^2} \frac{A}{2} \{ F(x) \exp(i3k_0 x) + G(x) \exp(ik_0 x) + F(x) \exp(-ik_0 x) + G(x) \exp(-i3k_0 x) \}$$

F および G が滑らかに空間変化するとして 2 階微係数を無視し、さらに空間高調波 $e^{i3k_0 x}$ と $e^{-i3k_0 x}$ を無視すると (5.5.5) は

$$\left\{ i2k_0 F'(x) + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - k_0^2 \right) F(x) \right\} \exp(ik_0 x) + \left\{ -i2k_0 G'(x) + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - k_0^2 \right) G(x) \right\} \exp(-ik_0 x) = \quad (5.5.6)$$

$$\frac{2m}{\hbar^2} \frac{A}{2} \{ G(x) \exp(ik_0 x) + F(x) \exp(-ik_0 x) \}$$

となる。左辺と右辺でそれぞれの係数が等しいとして

$$iF'(x) + aF(x) = bG(x) \quad (5.5.7)$$

$$iG'(x) - aG(x) = -bF(x) \quad (5.5.8)$$

となり、連立一階微分方程式が得られる。但し $a = \frac{1}{2k_0} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - k_0^2 \right)$ 、 $b = \frac{1}{2k_0} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{A}{2}$ 。

この方程式は、(5.5.7) から

$$G(x) = \frac{i}{b} F'(x) + \frac{a}{b} F(x) \quad (5.5.9)$$

$$G'(x) = \frac{i}{b} F''(x) + \frac{a}{b} F'(x) \quad (5.5.10)$$

が得られ、(5.5.8) に代入すると

$$F''(x) = -k'^2 F(x) \quad (5.5.11)$$

となる。ここで、 $k'^2 = a^2 - b^2$ である。この二階微分方程式の解は

$$F(x) = F_1(x) \exp(ik'x) + F_2(x) \exp(-ik'x) \quad (5.5.12)$$

となるのでこれより

$$G(x) = -\frac{k'}{b} \{F_1(x) \exp(ik'x) - F_2(x) \exp(-ik'x)\} + \frac{a}{b} \{F_1(x) \exp(ik'x) + F_2(x) \exp(-ik'x)\} \quad (5.5.13)$$

結局、(5.5.3) の解は、互いに独立な関数 Ψ_1 と Ψ_2 との重ね合わせで与えられる。

$$\psi_1(x) = \left(\exp(ik_0x) + \frac{a-k'}{b} \exp(-ik_0x) \right) \exp(ik'x) = u_1(x) \exp(ikx) \quad (5.5.14)$$

$$\psi_2(x) = \left(\exp(ik_0x) + \frac{a+k'}{b} \exp(-ik_0x) \right) \exp(-ik'x) = u_2(x) \exp(-ikx) \quad (5.5.15)$$

ただし $u_1 = 1 + \frac{a-k'}{b} \exp(-i2k_0x)$ 、 $u_2 = \exp(i2k_0x) + \frac{a+k'}{b}$ 、 $k = k_0 + k'$ である。これらはともに周期 L の周期関数になり、二つの波動関数はともにブロッホ関数になっている。さて、 k' から以下の関係が分かる。

$$k'^2 = a^2 - b^2 = \left(\frac{1}{2k_0} \right)^2 \left\{ \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - k_0^2 \right)^2 - \left(\frac{2mA}{\hbar^2} \right)^2 \right\} \quad (5.5.16)$$

結局 E は

$$E = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2 k_0 k'}{m} \right)^2 + \left(\frac{A}{2} \right)^2} \quad (5.5.17)$$

となり分散関係が求まる。 k' は元々の電子の位相 k からのシフトを表すから、シフトが 0 つまり $k'=0$ の時、 E は

$$E = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} \pm \frac{A}{2} \quad (5.5.18)$$

となる。これより A はバンドギャップ E_g と等しく符号はバンドギャップの上下に対応する。 A を E_g に書き換え、バンドギャップの上部の底から測ったエネルギーを E' とすると

$$E' = E - \left(\frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} + \frac{E_g}{2} \right) = \sqrt{\left(\frac{\hbar^2 k_0 k'}{m} \right)^2 + \left(\frac{E_g}{2} \right)^2} - \frac{E_g}{2} \quad (5.5.19)$$

となる。 k' について解いて

$$k' = \frac{m}{\hbar^2 k_0} \sqrt{E' E_g} \sqrt{1 + \frac{E'}{E_g}} \quad (5.5.20)$$

を得る。 k' は E' が 0 に近づくと

$$k' = \frac{m}{\hbar^2 k_0} \sqrt{E' E_g} \therefore E' = \frac{1}{E_g} \left(\frac{\hbar^2 k_0}{m} \right)^2 k'^2 \quad (5.5.21)$$

ニュートンの第二法則との対応から $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E'}{dk'^2}$ とすると

$$m^* = \frac{m^2 E_g}{2\hbar^2 k_0^2} \quad (5.5.22)$$

$$\therefore \frac{m}{m^*} E_g = \frac{2\hbar^2 k_0^2}{m} \quad (5.5.23)$$

となり、一般的によく知られている有効質量が導かれる。また $k = \pi n/L$ を代入すると、エネルギーギャップと有効質量と格子定数が関係付けられ、

$$L^2 \frac{m}{m^*} E_g = \frac{2\hbar^2}{m} (n\pi)^2 \quad (5.5.24)$$

$$\frac{m}{m^*} mL^2 E_g = \frac{n^2}{2} h^2 \quad (5.5.25)$$

となる。(5.5.25) は興味深く、エネルギーギャップと有効質量、格子定数がプランク定数と結びついていることがわかる。閃亜鉛鉱構造を持つ様々な種類の半導体の物性値を表 5.5.1 に示す。尚、表 5.5.1 中の電子、軽い正孔、重い正孔の値は有効質量比である。ZnSe のエネルギーギャップ、電子の有効質量を用いて L を計算すると $n=2$ の時 6.27 \AA と約 9% 大きくなったが InP では $n=2$ の時 6.01 \AA と 2% 程度と良い一致を得た。そこで (5.5.25) で求めた格子定数とエネルギーギャップ、有効質量の関係を図 5.5.2 に示す。計算には電子の有効質量比を用いており、 $n=2$ とした。

表 5.5.1 各種半導体の物性値[4]

| | 格子定数(Å) | 300 K の E_g (eV) | 電子 | 軽い正孔 | 重い正孔 |
|------|---------|--------------------|-------|-------|-------|
| GaP | 5.451 | 2.26 | 0.18 | 0.16 | 0.65 |
| GaAs | 5.653 | 1.4 | 0.064 | 0.074 | 0.55 |
| AlAs | 5.661 | 2.13 | 0.15 | 0.26 | 0.5 |
| ZnSe | 5.669 | 2.6 | 0.17 | 0.23 | 1.5 |
| InP | 5.869 | 1.3 | 0.078 | 0.086 | 0.65 |
| InAs | 6.04 | 0.36 | 0.023 | 0.025 | 0.5 |
| GaSb | 6.094 | 0.7 | 0.047 | 0.045 | 0.4 |
| ZnTe | 6.104 | 2.3 | 0.16 | 0.15 | 1.3 |
| AlSb | 6.136 | 1.62 | 0.11 | 0.14 | 0.7 |
| InSb | 6.46 | 0.18 | 0.012 | 0.016 | 0.025 |
| CaTe | 6.481 | 1.5 | 0.1 | 0.1 | 1.4 |

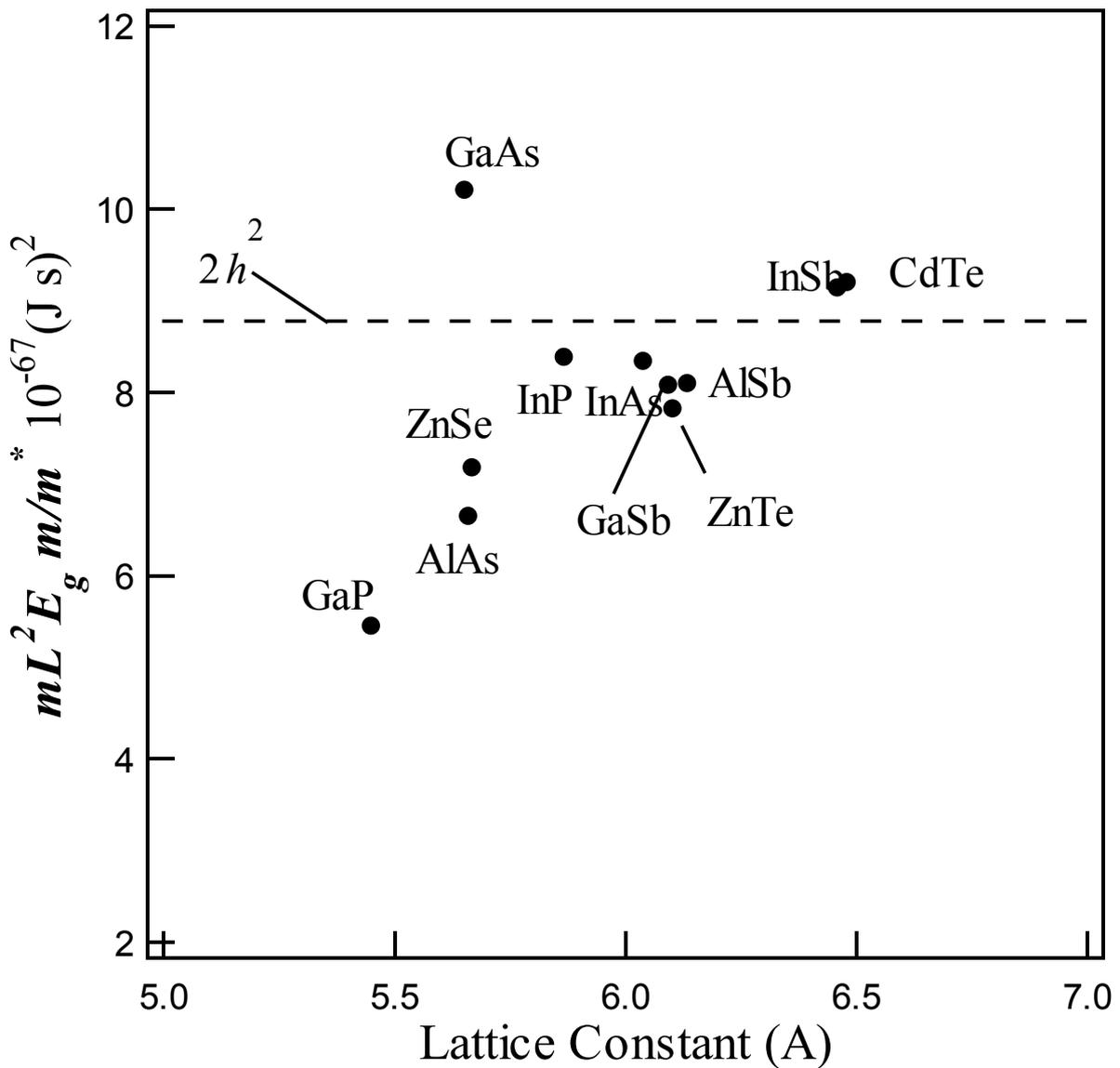


図 5.5.2 格子定数とエネルギーギャップ、有効質量の関係

格子定数が小さくなると (5.5.25) の右辺である $2\hbar^2$ からのずれが大きくなるが、他の材料は良い結果が得られている。(5.5.22) を変形し (5.5.20) に代入すると

$$k' = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m^* \left(1 + \frac{E'}{E_g}\right) E'} \quad (5.5.26)$$

が導かれる。自由電子の分散関係 $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e E}$ と比較すると (5.5.26) において非放物線特性を元々の有効質量に加えた m^{**} が示唆され、それは

$$m^{**} = m^* \left(1 + \frac{E'}{E_g} \right) \quad (5.5.27)$$

と表される。前述の Tanaka の実験結果に当てはめると、 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ のバンドギャップは 0.74 eV なので、井戸の底の有効質量はバルク結晶と同じ $0.041 m_e$ として、井戸の底から 0.2eV では $0.052 m_e$ 、0.4eV では $0.063 m_e$ となり、Tanaka の結果である井戸の底から 0.2eV で $0.055 m_e$ 、0.4eV で $0.069 m_e$ とほぼ一致する。つまり、量子井戸中の電子の有効質量は非放物線特性となり、エネルギーギャップから離れると有効質量が大きくなることが導かれる。このあとはこの非放物線特性を用いて議論する。

5.6 分散関係を考慮したクローニツヒペニーモデル

5.5 節で示した有効質量の変化を (5.4.3) に代入しプロットしたものを図 5.6.1 に示す。またその結果を表 5.6.1 に示す。図 5.4.2 と同様に▲が実験値のピーク値で▲を中心に上下に伸びている範囲が実験値の FWHM である。▼が 5.4 節の有効質量の違いをのみ考慮したクローニツヒペニーモデルの計算結果で、+ が 5.5 節で示した分散関係を考慮した計算結果である。この結果、ZnTe 層が 1 ML 以上では実験値と一致した。しかし 1 ML 未満では実験値を大きく上回る結果となった。そもそも、クローニツヒペニーモデルは矩形で表される量子井戸が連続した状態を想定している。そのため、1 ML 未満では閉じ込め次元の増加や混晶化による影響から矩形の量子井戸として表すことができないため実験値との一致を得られないと考えられる。このことについては次節で考察する。

表 5.6.1 分散関係を考慮した計算値

| | PL ピークの計算値 (eV) |
|-----|-----------------|
| (a) | 2.635 |
| (b) | 2.323 |
| (c) | 2.049 |
| (d) | 1.947 |
| (e) | 1.794 |

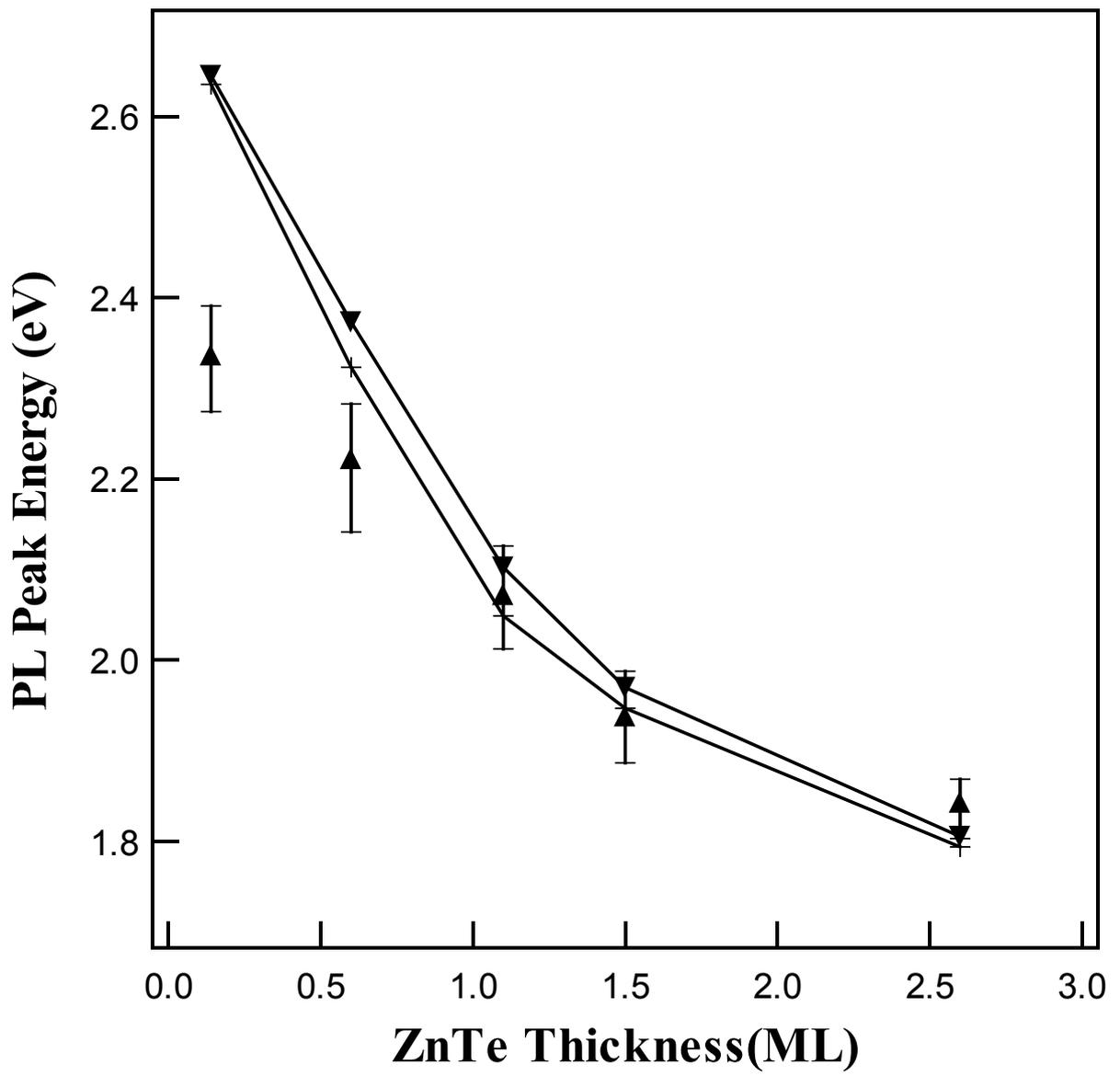


図 5.6.1 5.4 節の結果と分散関係を考慮した計算値、実験値

5.7 無限長で有限の高さの量子井戸との比較

5.6 節の結果から ZnTe 層が 1 ML 未満のものについてはクローニツヒペニーモデルでは説明がつかないことが判明した。そこで、図 5.2.2 に注目する。この結果では ZnSe 層の厚さが 1 ML 程度の違いではピーク位置の違いは殆ど見られないことがわかる。そこで、ZnSe 層厚が無限大になったときを考えることにより、ZnTe 層の厚さが 1 ML 以下の試料において、単純な量子井戸のモデルからエネルギーを求めることが可能かを判断する。無限長で有限の高さの量子井戸の問題の解はよく知られており井戸層の幅を L 、 $\alpha^2 = 2mE / \hbar^2$ 、 $\beta^2 = 2m(V - E) / \hbar^2$ とすると

$$\alpha \tan \alpha L = \beta \quad (5.7.1)$$

$$\alpha \cot \alpha L = -\beta \quad (5.7.2)$$

となる。(5.7.1) は波動関数が井戸層を中心とした場合の偶関数解で (5.7.2) は奇関数解である。ZnSe 層を 10ML に固定し ZnTe 層を変化させた場合の歪を考慮したエネルギーバンドを用いて (5.7.1)、(5.7.2) をプロットすると図 5.7.1 のようになる。図 5.6.1 と同様に ▲ が実験値のピーク値で ▲ を中心に上下に伸びている範囲が実験値の FWHM である。+ が分散関係を考慮した計算結果である。破線と ○ で示したものが (5.7.1) の偶関数解で実線と ○ で示したものが (5.7.2) の奇関数解である。試料 (a) のピークエネルギー値を除いてすべての試料のピーク値及び、クローニツヒペニーの解は偶関数解と奇関数解に挟まれている。この結果から試料 (a) は矩形の量子井戸のモデルでは表現できないことが示唆される。

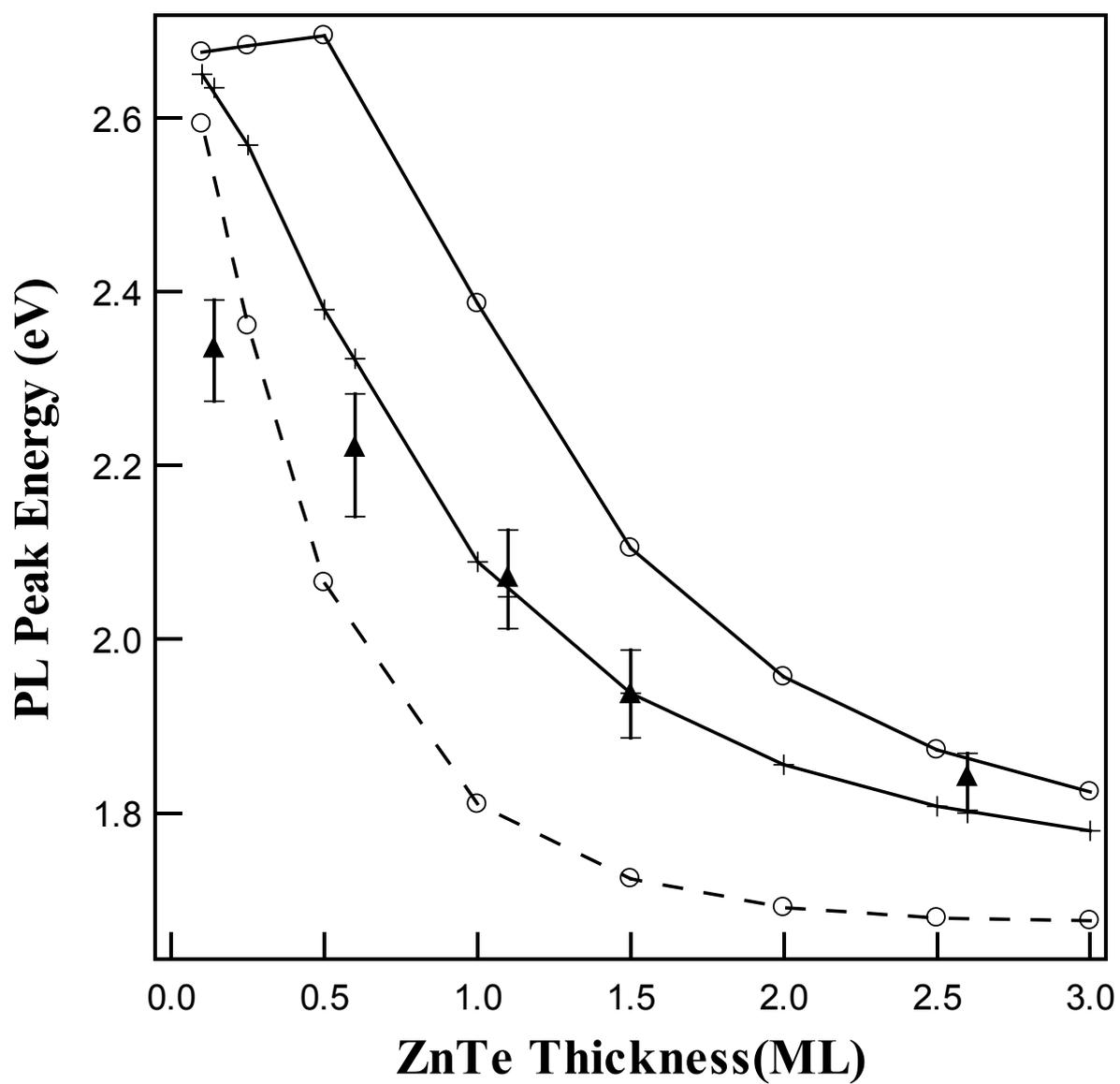


図 5.7.1 5.6 節の結果と無限長で有限の高さをもつ量子井戸と実験値の比較

5.8 混晶化による影響を考慮した調和振動子型モデル

前節では ZnTe 層が 1 ML 以下のものは単純な矩形の量子井戸では表すことができないことを示した。そこで、歪はヘテロ界面で最も大きくなることから、図 5.8.1 のようなポテンシャル構造を考える。ここでは近似として量子井戸を破線で表した調和振動子型で考える。調和振動子の角周波数を ω 、ポテンシャルエネルギーを $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ とするとシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi + V(x)\psi = E\psi \quad (5.8.1)$$

となり、エネルギー E は n を整数として

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (5.8.2)$$

となる。 $n=0$ を E_0 として $V(x)$ との関係を導くと

$$V(x) = \frac{m}{2} \left(\frac{2E_0}{\hbar} \right)^2 x^2 \quad (5.8.3)$$

となる。いま量子井戸の底から $\pm a/2$ で V_0 となると仮定すると、 E_0 は

$$E_0 = \frac{\hbar}{a} \left(\frac{2V_0}{m} \right)^{0.5} \quad (5.8.4)$$

となる。 a に界面の乱れを考慮するため 1 ML を加え、価電子帯の井戸層である ZnTe 層の幅を変化させた結果を図 5.8.2 に示す。図 5.7.1 と同様に▲が実験値のピーク値で▲を中心に上下に伸びている範囲が実験値の FWHM で、+ が分散関係を考慮した計算結果である。破線が調和振動型のポテンシャルと仮定した時のもので、上から $V_0 = 1.0, 0.8, 0.6, 0.4$ eV である。 $V_0 = 0.8 \sim 0.6$ eV のとき、ZnTe 層が薄い試料 (a)、(b) とほぼ一致していることがわかる。障壁層の高さ 1.17eV、ZnSe のバンドギャップ 2.83eV より計算すると、 $V_0 = 0.8 \sim 0.6$ eV は約 2.45~2.25eV になる。このエネルギーは ZnSeTe 混晶における $Te_n(n=2, 3\cdots)$ クラスターを起源とする S2 発光のエネルギー値に一致する [5]。このことから、試料 (a) では界面が混晶化の影響が強く現れるため、矩形のポテンシャルによる計算やクローニツヒペニーモデルでは表すことができないと考える。

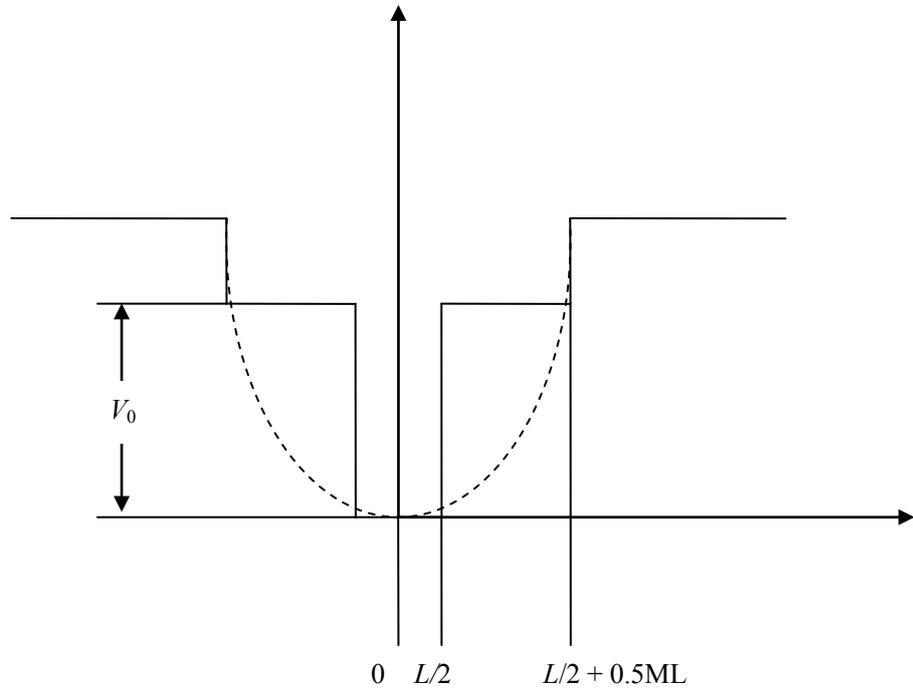


図 5.8.1 調和振動型ポテンシャル (破線) での近似

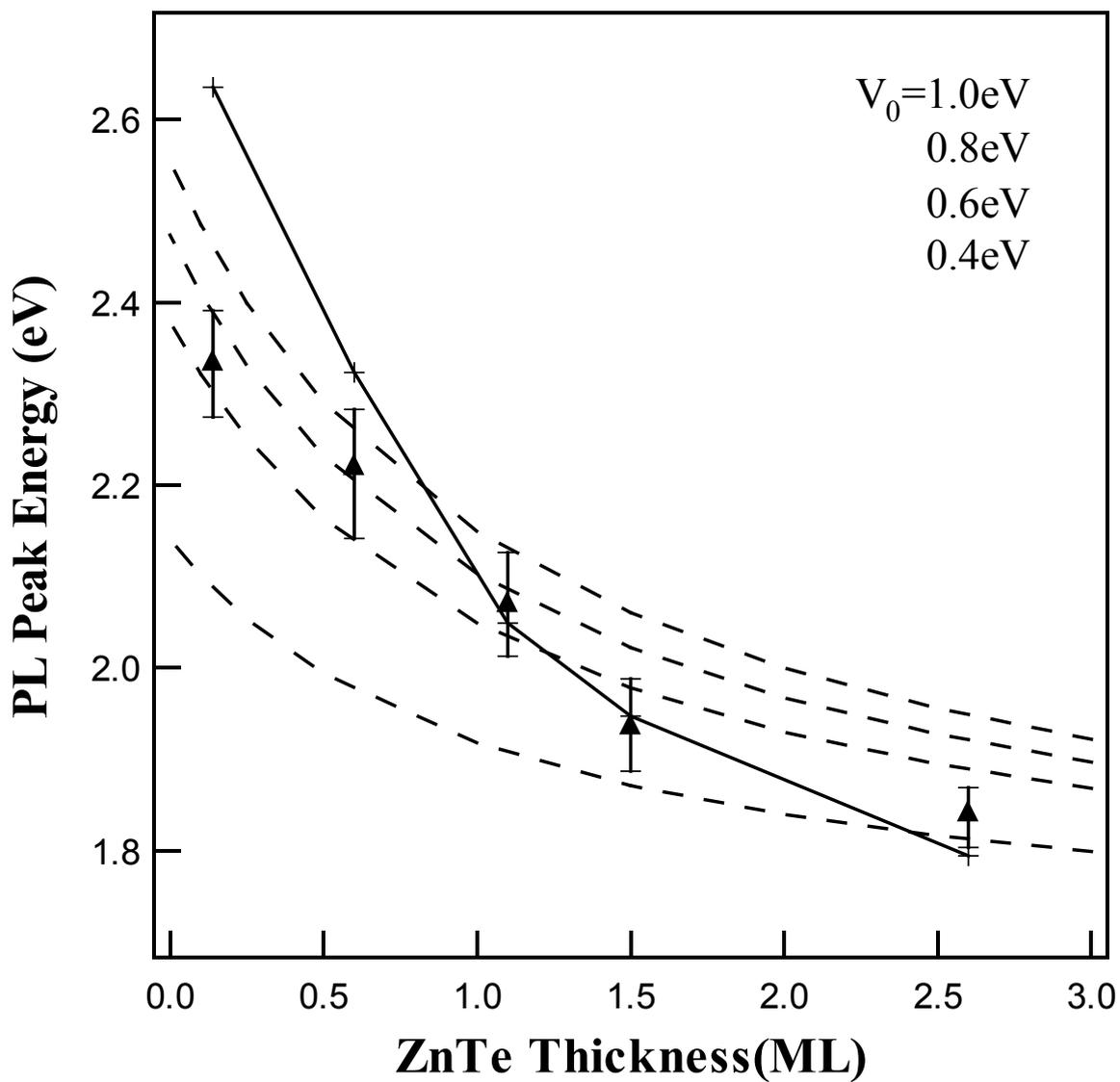


図 5.8.2 混晶化を調和振動型ポテンシャルで近似したモデルとの比較

5.9 励起光強度依存性

5.7、5.8 節より ZnTe 層が 1 ML 未満のものはクローニツヒペニーモデルや単純な矩形の量子井戸では説明できず、調和振動子型のポテンシャルである程度説明できることを示した。図 5.9.1~5.9.3 に試料 (a), (c), (e) の PL エネルギーに対する励起光強度依存性を示す。図中の + はピーク値で、○は FWHM の高エネルギー側、△は FWHM の低エネルギー側でそれぞれ励起光強度が 100 % の時からのシフト量を eV 単位で示している。励起光強度の減少とともに；

図 5.9.1 では FWHM の下端は低エネルギー側へシフトしているが、ピーク位置、FWHM の上端の位置は変化していない。

図 5.9.2 では、励起光強度が 20 % 以下において、ピーク位置が 20 % の時よりも高エネルギー側へシフトした。しかし、これは発光強度が減少し FWHM が増加したためであって、FWHM の上端と下端が低エネルギー側へシフトしていることから、ピーク自体は低エネルギー側へシフトしている。

図 5.9.3 では、ピーク位置、FWHM の上端、下端の全てが低エネルギー側へピーク位置がシフトしている。

type II の超格子では励起光強度が下がるとピーク位置が低エネルギー側へシフトすることが知られている [6]。このことから試料 (e)、(c) は励起光強度依存性から type II 型の超格子構造を有していることがわかる。しかし、試料 (a) ではシフトが殆ど見られない。過去の報告では、ZnSeTe 系混晶の励起光強度依存性では type II の超格子のようなピーク位置の低エネルギー側へのシフトは観測されていないことから [5]、ZnTe 層が 1 ML 未満の試料では type II の超格子構造ではなく ZnSe-ZnSeTe 超格子のような状態になっているのではないかと考えられる。

以上をまとめると 5.7、5.8 節で挙げたように ZnTe 層が 1 ML 未満の試料ではクローニツヒペニーモデルで表現できないことがわかった。また 5.8 節の結果より、type II 型の超格子構造ではなく、混晶化していると考えられる試料に対してエネルギー準位を求めるためには、調和振動型のポテンシャルモデルでの近似が一定の成果を挙げることが明らかになった。

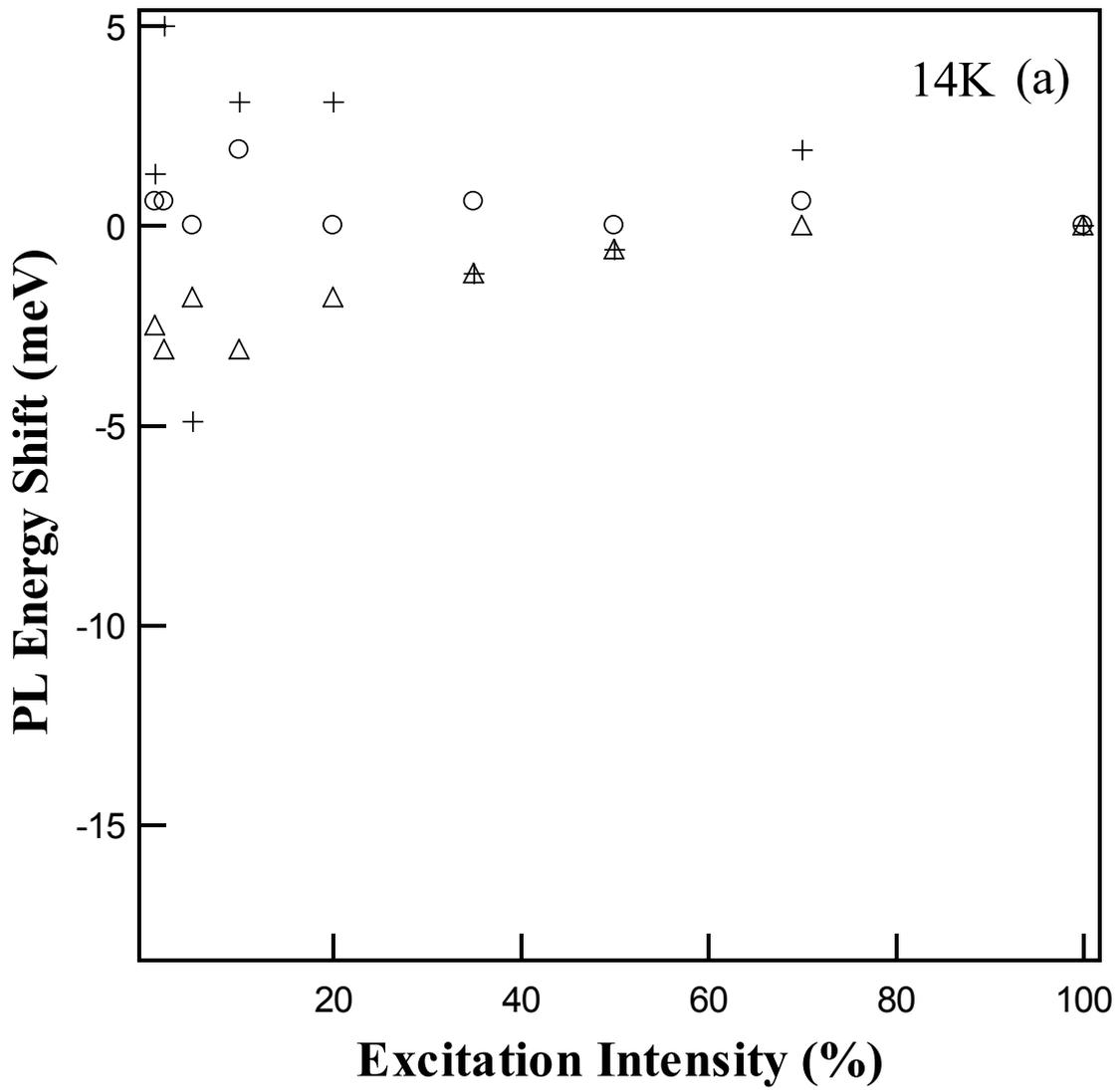


図 5.9.1 試料(a)の 14K における PL の励起光強度依存性

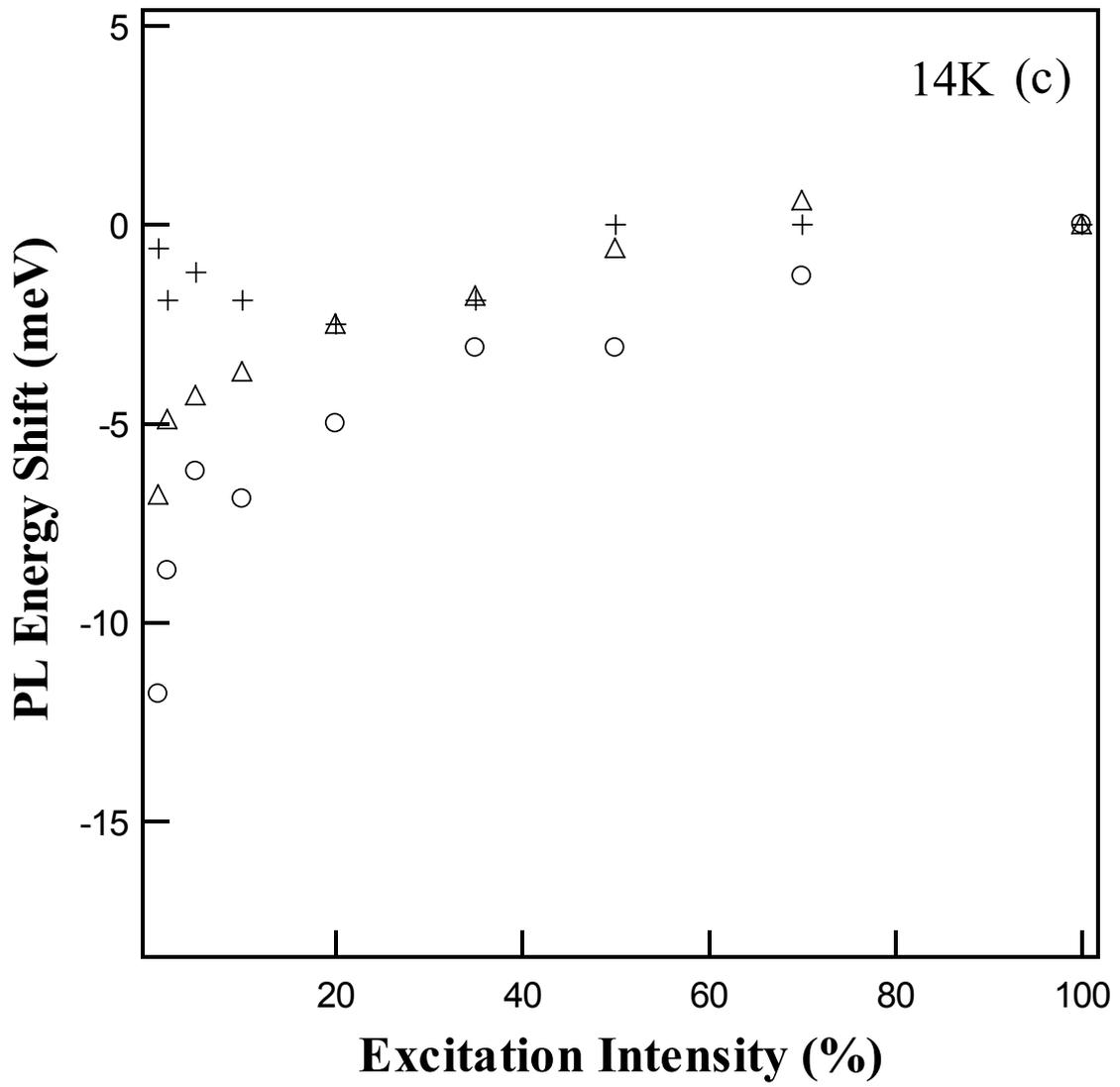


図 5.9.2 試料(c)の 14K における PL の励起光強度依存性

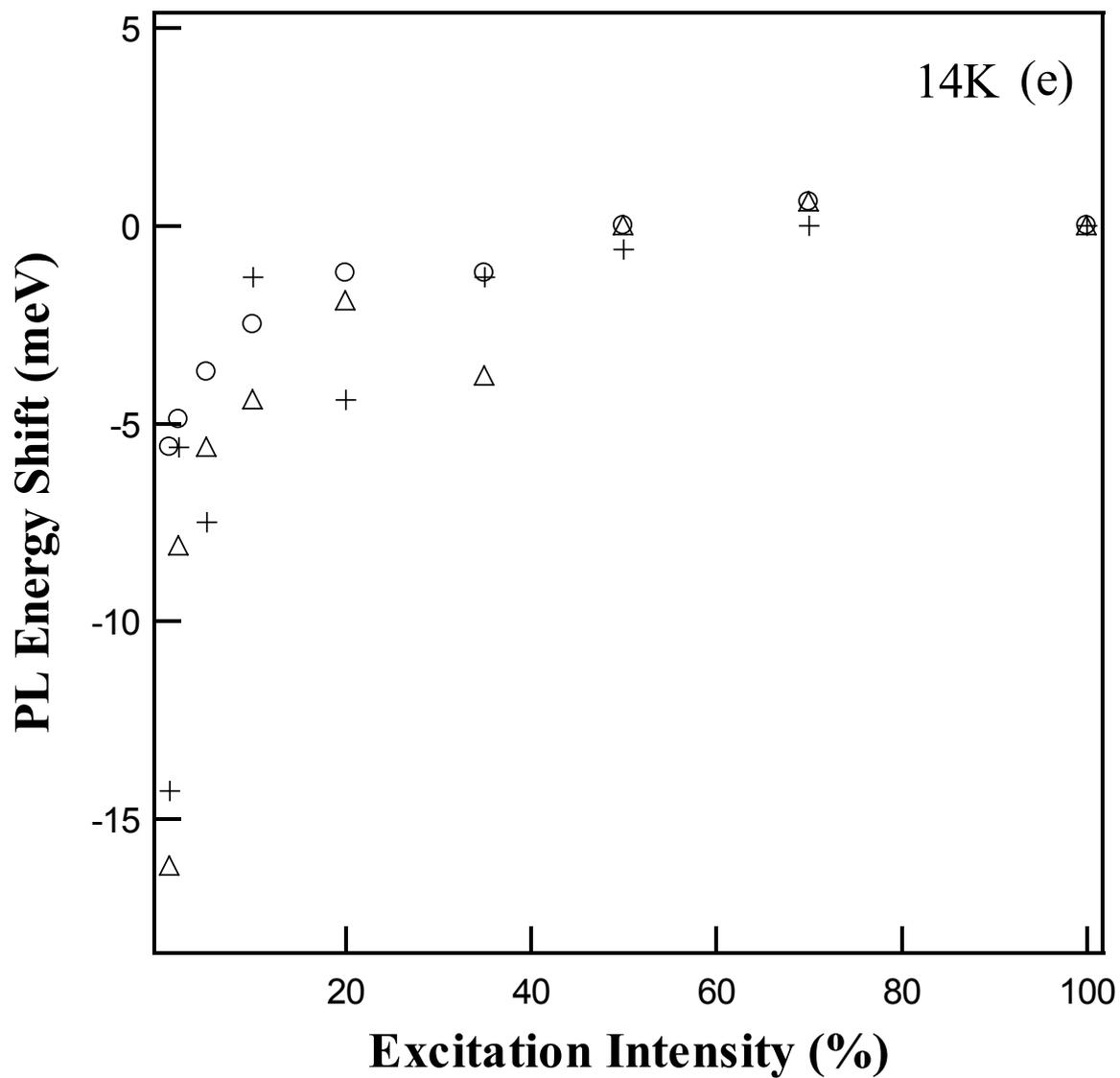


図 5.9.3 試料(e)の 14K における PL の励起光強度依存性

参考文献

- [1] N. Hiroshi, K. Yoshinari and T. Kenji, The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers, 101 (20010921) 55.
- [2] K. Tanaka, N. Kotera and H. Nakamura, Superlattices and Microstructures, 26 (1999) 17.
- [3]. Kogelnik and C. V. Shank, J. Appl. Phys., 43 (1972) 2327.
- [4] 飯田修一、他『新版 物理定数表』朝倉書店 1978年 395.
- [5] Shigaura G. Kanamori M. Ichinohe Y. Kyoh K. Honma K. Kimura Na. Kimura No. Sawada T. Suzuki K. and Imai K., J. Korean. Phys. Soc., 53 (20081115) 2901.
- [6] D. Hulin, A. Mysyrowicz, A. Antonetti, A. Migus, W. T. Masselink, H. Morkoç, H. M. Gibbs, and N. Peyghambarian, Phys. Rev. B, 33 (1986) 4389.

第 6 章

総括

総括

本論文では、短波長発光素子ならび量子機能素子用材料として注目されている、ZnSe-ZnTe系のII-VI族化合物半導体の超格子について、HRXRDによる構造解析の結果から発光エネルギーの理論値を算出し、実験値との比較を行い、エネルギー準位を理論的に求めることが主な目的であった。

各章の要旨と得られた結論を以下に述べる。

第四章ではZnSe-ZnTe歪単周期超格子の作成と構造評価について述べた。MBE法により成長させた試料(a)～(e)のHRXRD測定の結果から構造を特定し、濃度分布と格子定数の関係をVegard's lawからと、より厳密な弾性定数と各層の周期数から求めた。この結果、一般的によく使われるVegard's lawでは面内方向の格子定数を0.2%程度大きく見積もることになることが分かった。これはZnTe層の体積歪に換算すると約3.2%で、歪によるエネルギーギャップの変化が実際には11 meV増加することを明らかにした。

第五章では第四章の結果を受けてZnSe-ZnTe超格子のサブバンドを持ったエネルギーバンド構造を理論的に明らかにした。この結果、これまで困難とされていた歪超格子のエネルギーバンド構造をクローニツヒペニーモデルに歪、各層の有効質量の違い、有効質量のエネルギー依存性などを考慮することにより求めることができることを示した。また、ZnTe層が1 ML未満の試料においては理論的側面からはクローニツヒペニーモデルや単純な矩形の量子井戸では説明がつかないことを示し、実験的側面からも励起光強度依存性によってtype IIの超格子特有の発光ではないことを示した。そこで調和振動型のポテンシャルモデルによる近似計算を試みたところ、ZnSeTe混晶で見られるS2発光の存在を仮定することにより実験値との良い一致を得た。つまりtype II型の超格子ではなく、ZnSe-ZnSeTe混晶のような構造をもっておりエネルギーバンド構造を調和振動型ポテンシャルモデルで近似すると良い一致を得られることを明らかにした。

以上のことを踏まえZnSe-ZnTe歪超格子においてZnTe層が1 ML未満のものに対してクローニツヒペニーモデルでは説明がつかず、その理由としてZnSeとZnTeが混晶化してしまうと結論付けた。

展望として、この研究結果を応用することにより、ZnSe-ZnTe超周期超格子における複数のエネルギー準位の導出や量子効率の計算が行い、波長変換や光スイッチングの原理の解明し、さらには実用化に貢献できると考えられる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始ご指導いただきました今井 和明 教授に感謝します。ゼミに配属してから大学院の生活を送った六年間は、物性は勿論、エンジニアとしての基礎等、多くのことを学ばせていただきました。

応用電子工学科の澤田 孝幸 教授、鈴木 和彦 教授、木村 尚仁 助教授、木村 信行 教授には本研究について専門的な立場から御助言をいただきました。

岡山理科大学の斉藤 博教授には MBE 装置のことはもちろん、半導体物性や光学的な測定に至るまで多くの御助言をいただきました。

本学大学院修士課程を修了した大橋 雅浩さんには MBE 装置の使用法や光学的な測定法、更には本論文作成に至るまで多くの指導を受け、またその研究成果は大いに参考にさせていただきました。本論文が潤ったのは同氏の賜物でもあります。

最後に、学部時代から基礎を築いて下さった本大学の先生方、本学大学院修士課程を同期で修了した志賀浦 豪一君や後輩の金森 真広君、共 佳君、今井ゼミの皆様をはじめ、多くの人たちと関わりを持てたことは私にとって誇りであります。ここに謝意を表し、本論文を締めくくりたいと思います。

2010 年 1 月

研究業績

・論文

1. Optical properties of ZnSe on GaN (0001) grown by MBE
Y. Ichinohe, K. Kyoh, K. Honma, T. Sawada, K. Suzuki, No. Kimura, Na. Kimura and K. Imai
J. Cryst. Growth, 311 (2009) 2106-2108.
2. The de-oxidation of a ZnTe surface by hydrogen treatment
K. Kyoh, Y. Ichinohe, K. Honma, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki, K. Imai, H. Saito and Yu. V. Korostelin
J. Cryst. Growth, 311 (2009) 2096-2098.
3. Photoluminescence of modulation doped ZnSe:Te grown by MBE
G. Shigaura, Y. Ichinohe, M. Kanamori, K. Kyoh, K. Honma, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki and K. Imai
J. Korean Phys. Soc., 53 (2008) 2901-2904.
4. Photoluminescence of periodic alloy of ZnSeTe grown by MBE
G. Shigaura, M. Kanamori, Y. Ichinohe, K. Kyoh, K. Honma, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki and K. Imai
J. Korean Phys. Soc., 53 (2008) 179-182.
5. MBE growth of ZnSe films on lattice matched $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ substrate
T. Karita, K. Suzuki, Y. Ichinohe, S. Seto, T. Sawada and K. Imai
J. Korean Phys. Soc., 53 (2008) 150-153.
6. Light up-conversion mechanism of ZnSe-ZnTe superlattices
M. Ohashi, G. Shigaura, Y. Ichinohe, M. Kanamori, Y. Chikarayumi, Y. Sasaki, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki, K. Imai, P. A. Turbenko, Yu. V. Korostelin
J. Cryst. Growth, vol. 301-302, pp. 306-309 (2007).
7. Deep emissions of MBE-ZnTe on tilted GaAs substrate
G. Shigaura, M. Ohashi, Y. Ichinohe, M. Kanamori, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki and K. Imai
J. Cryst. Growth, vol. 301-302, pp. 297-300 (2007).
8. Excitation intensity dependence of up-converted emission in ZnSe-ZnTe superlattice grown by MBE
M. Ohashi, Y. Ichinohe, G. Shigaura, Y. Sasaki, Y. Chikarayumi, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki, K. Imai, H. Saito, P. A. Trubenko, Tu. V. Korostelin
J. Cryst. Growth, vol. 278, pp. 320-324 (2005).

・口頭発表

1. 光透過型 ZnSe-ZnTe DSB 超格子の評価

本間一臣、一戸善弘、高橋和也、山本泰輔、今井和明、木村尚仁、木村信行、澤田孝幸、鈴木和彦

第 70 回応用物理学会学術講演会 I/296 平成 21 年 9 月 8 日 富山市.

2. ZnSe-ZnTe 歪超格子のエネルギーバンド

一戸善弘、本間一臣、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁

同上 I/296.

3. ZnSe-ZnTe 超格子の波長変換効果と電子バンド構造

一戸善弘、共 佳、本間一臣、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁

第 56 回応用物理学関係連合講演会 I/344 平成 21 年 3 月 30 日 つくば市.

4. ZnTe の水素による表面処理 III

共佳、一戸善弘、本間一臣、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁

第 69 回応用物理学会学術講演会 I/321 平成 20 年 9 月 4 日 春日井市.

5. De-oxidation of ZnTe surface by hydrogen treatment

K. Imai, K. Kyoh, Y. Ichinohe, K. Honma, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada and K. Suzuki
The 15th Int'l. Conf. on MBE, MP43, Aug. 2008, Vancouver, Canada.

6. Optical properties of ZnSe on GaN (0001) grown by MBE

Y. Ichinohe, K. Kyoh, K. Honma, T. Sawada, K. Suzuki, No. Kimura, Na. Kimura and K. Imai
同上、MP44.

7. ZnTe の水素による表面処理 II

共佳、一戸善弘、金森真宏、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁

第 55 回応用物理学関係連合講演会 平成 20 年 3 月 船橋市.

8. 歪 ZnSe におけるフォトルミネッセンス

一戸善弘、金森真広、共佳、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
同上.

9. MBE growth of ZnSe films on lattice matched $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ substrates

T. Karita, K. Suzuki, Y. Ichinohe, S. Seto, T. Sawada and K. Imai

The 13th Int'l. Conf. on II-VI Compounds, Th-P-13, Sept. 2007, Jeju, Korea.

10. Photoluminescence of periodic alloy of ZnSeTe grown by MBE

G. Shigaura, Y. Ichinohe, M. Kanamori, K. Kyoh, K. Honma, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki and K. Imai

同上 Th-P-84.

11. Photoluminescence of modulation doped ZnSe:Te grown by MBE
 G. Shigaura, Y. Ichinohe, M. Kanamori, K. Kyoh, K. Honma, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki and K. Imai
 The 13th Int'l. Conf. on II-VI Compounds, Th-P-100, Sept. 2007, Jeju, Korea.
12. ZnTe の水素による表面処理
 共佳、一戸善弘、金森真広、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
 第 68 回応用物理学会学術講演会 I/321 平成 19 年 9 月 札幌市.
13. MBE-ZnSeTe 混晶におけるフォトルミネッセンス II
 金森真広、一戸善弘、共佳、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
 同上 I/323.
14. ZnSe-ZnSe_{1-x}Te_x によるフォトルミネッセンス
 一戸善弘、志賀浦豪一、金森真広、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
 同上 I/323.
15. MBE-ZnSeTe 混晶におけるフォトルミネッセンス
 金森真広、一戸善弘、志賀浦豪一、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
 第 54 回応用物理学関係連合講演会 I/338 平成 19 年 3 月 相模原市.
16. MBE-ZnSe:Te 混晶におけるフォトルミネッセンス
 金森真広、一戸善弘、志賀浦豪一、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
 第 42 回応用物理学会北海道支部学術講演会 A-1 平成 19 年 1 月 北見.
17. ZnTe 量子ドットによるフォトルミネッセンス II
 志賀浦豪一、一戸善弘、金森真広、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
 同上 A-2.
18. Deep emissions of MBE-ZnTe on tilted GaAs substrate
 G. Shigaura, M. Ohashi, Y. Ichinohe, M. Kanamori, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki and K. Imai
 The 14th Int'l. Conf. on MBE, MoP-5, Sept. 2006 Tokyo.
19. Light up-conversion mechanism of ZnSe-ZnTe superlattices
 M. Ohashi, G. Shigaura, Y. Ichinohe, M. Kanamori, Y. Chikarayumi, Y. Sasaki, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki, K. Imai, P. A. Trubenko, Yu. V. Korostelin
 同上 WeP-2.
20. MBE-ZnSe-ZnTe 超格子による波長変換効果
 一戸善弘、志賀浦豪一、金森真広、大橋雅浩、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
 第 67 回応用物理学会学術講演会 I/282 平成 18 年 8 月 草津

21. ZnTe 量子ドットによるフォトルミネッセンス
志賀浦豪一、一戸善弘、金森真広、大橋雅浩、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
第 67 回応用物理学会学術講演会 I/282 平成 18 年 8 月 草津
22. MBE-ZnSe/GaAs における結晶性の熱処理効果
一戸善弘、大橋雅浩、志賀浦豪一、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
第 53 回応用物理学関係連合講演会 I/313 平成 18 年 3 月 東京.
23. MBE-ZnTe/GaAs におけるフォトルミネッセンスの熱処理効果
志賀浦豪一、大橋雅浩、一戸善弘、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
同上 I/316.
24. ZnSe-ZnTe 超格子におけるフォトルミネッセンスの励起光強度依存性 II
大橋雅浩、一戸善弘、志賀浦豪一、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
第 41 回応用物理学会北海道支部学術講演会 A-16 平成 18 年 1 月.
25. MBE-ZnSe 薄膜における熱処理効果
一戸善弘、志賀浦豪一、大橋雅浩、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
同上 A-17.
26. MBE-ZnTe 薄膜の熱処理効果
志賀浦豪一、大橋雅浩、一戸善弘、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
同上 A-18.
27. ZnSe-ZnTe 超格子におけるフォトルミネッセンスの励起光強度依存性
大橋 雅浩、志賀浦 豪一、一戸 善弘、今井 和明、木村 尚仁、澤田 孝幸、鈴木 和彦
第 40 回応用物理学会北海道支部学術講演会 B-5 p.32 平成 16 年 10 月
28. ZnSe-ZnTe 超格子におけるフォトルミネッセンスの励起光強度依存性
大橋 雅浩、一戸 善弘、志賀浦 豪一、今井 和明、木村 尚仁、澤田 孝幸、鈴木 和彦
第 52 回応用物理学関係連合講演会 I/336 平成 17 年 3 月.
29. Excitation intensity dependence of up-converted emission in ZnSe-ZnTe superlattice grown by MBE
M. Ohashi, Y. Ichinohe, G. Shigaura, Y. Chikarayumi, N. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki and K. Imai
2004 Int'l. Conf. MBE, Edinburgh, Scotland, Abstract pp. 199-200, 2004.8.

・本学研究紀要

1. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 結晶基板上への ZnSe の MBE 成長

本間一臣、共 佳、一戸善弘、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
北海道工業大学研究紀要第 37 号 (2009) pp. 219-222.

2. MBE- ZnTe/GaAs の水素による表面処理

共佳、一戸善弘、本間一臣、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
北海道工業大学研究紀要第 37 号 (2009) pp. 279-283.

3. $\text{ZnSe}-\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 超格子のフォトルミネッセンス

一戸善弘、志賀浦豪一、金森真広、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
北海道工業大学研究紀要第 36 号 (2008) pp. 249-254.

4. ZnSeTe 混晶の MBE 成長と光学的評価 II

金森真広、一戸善弘、共 佳、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
北海道工業大学研究紀要第 36 号 (2008) pp. 255-258.

5. ZnTe の水素による表面処理

共佳、一戸善弘、金森真広、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
北海道工業大学研究紀要第 36 号 (2008) pp. 259-262.

6. ZnSeTe 混晶の MBE 成長と光学的評価

金森真広、一戸善弘、志賀浦豪一、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
北海道工業大学研究紀要第 35 号 (2007) pp. 261-264.

7. MBE- $\text{ZnSe}-\text{ZnTe}$ 超格子による波長変換効果

一戸善弘、志賀浦豪一、金森真広、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
北海道工業大学研究紀要第 35 号 (2007) pp. 303-308.

8. GaAs 傾斜基板上 MBE- ZnTe の深い発光

志賀浦豪一、一戸善弘、金森真広、今井和明、鈴木和彦、澤田孝幸、木村信行、木村尚仁
北海道工業大学研究紀要第 35 号 (2007) pp. 339-343.

9. $\text{ZnSe}-\text{ZnTe}$ 超格子におけるフォトルミネッセンスの励起光強度依存性 II

大橋雅浩、一戸善弘、志賀浦豪一、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
北海道工業大学研究紀要第 34 号 (2006) pp. 193-199.

10. MBE- ZnTe 薄膜の熱処理効果

志賀浦豪一、大橋雅浩、一戸善弘、今井和明、鈴木和彦、澤田孝幸、木村信行、木村尚仁
北海道工業大学研究紀要第 34 号 (2006) pp. 201-205.

11. MBE- ZnSe 薄膜における熱処理効果

一戸善弘、大橋雅浩、志賀浦豪一、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁
北海道工業大学研究紀要第 34 号 (2006) pp. 207-209.