



学位論文審査結果の要旨

博士(工学)申請者 一戸 善弘

審査委員

主査 教授 今井 和明
副査 教授 木村 信行
副査 教授 澤田 孝幸
副査 教授 木村 尚仁

超薄膜超格子 ZnSe-ZnTe の光物性に関する研究

本論文は本学が一貫してその物性を探求してきた II-VI 族化合物半導体を研究対象としたもので、ZnSe と ZnTe を組み合わせた超格子あるいは混晶の光物性に関する研究成果である。

II-VI 族化合物半導体として知られる物質は全て直接遷移型であり、エネルギーギャップは紫外から遠赤外、さらには 0 ギャップにまで対応するなど、光学素子用として非常に魅力的な材料で、古くから多くの研究者の興味を引いてきた。しかし II 族元素も VI 族元素も通常金属に比べて蒸気圧が高く、化合物の融点も高いため、全体を融かしてから再結晶させる通常の熱平衡下での育成では品質の高い結晶を得ることができなかった。ところがここ四半世紀の真空技術の発展が新しい結晶育成法を可能にした。本学で II-VI 族半導体を育成している分子線エピタキシー (MBE) 法は、超高真空中で、II 族や VI 族の固体ソースを加熱して分子線の形で清浄な基板結晶 (GaAs や InP の単結晶ウエハが用いられる) の表面に供給し、基板結晶の結晶軸に沿って、原子層単位で単結晶を成長させる非平衡下での育成方法で、II-VI 族化合物、特に本研究で対象とする ZnSe や ZnTe にとって、理想的な結晶育成法である。成長速度は 1 時間に $0.5 \mu\text{m}$ 程度で極めて遅いが、逆にこれを利用すると原子層単位で成長膜厚を制御できるので、数原子層の ZnSe を成長させた直後に供給物質を切り替えて ZnTe を数原子層育成し、その直後に ZnSe を数原子層、さらに ZnTe を成長させる、といったことができる。これを規則正しく繰り返せば、ZnSe と ZnTe が成長方向に交互に規則正しく重なり合った結晶が成長する。数原子層の ZnSe と ZnTe がペアとなって成長方向に規則正しく現れるのでそれらが格子をなし、type-II 超格子と呼ばれる構造を持つ単結晶となる。この数原子層に電子や正孔を閉じ込めると量子サイズ効果 (多重量子井戸) が期待でき、構成物質由来の性質以上の特性を我々の手で設計し出現させることができる。例えば、ZnSe, ZnTe は単体ではそれぞれのエネルギーギャップに相当する青と緑の領域の発光しか示さないが、ZnSe-ZnTe 超格子を育成しその各層の厚さを適当に設計すると、赤から青までの領域の発光を連続的にカバーできるなど、一定の自由度を持ってバンド構造を制御できる。また、二種類の単周期超格子を交互に規則正しく成長させた超周期超格子は、それぞれに対応した二種類の基底状態を持つ。我々はこれを二重サブバンド (DSB: dual sub-band) 構造と名付けた。ZnSe と ZnTe による DSB 超格子は、光子としてのエネルギー 1.96 eV の He-Ne レーザー光の照射で、構造に依存はするが、例えば、 2.2 eV の発光が得られるような、我々が光 up-conversion 効果と呼ぶ振舞を見せるなど、この系は非常に興味深い。

しかし一方で、ZnTe の原子間距離は ZnSe に比べて約 7 %大きく、ZnSe の上に ZnTe を MBE 成長させると、ZnTe には ZnSe との結合面内で圧縮されて成長方向に伸びる歪が入る。そのまま成長させると本来の格子定数になろうとして結晶に構造欠陥 (格子緩和転位) が発生するが、そうなる前に ZnTe の上に ZnSe を成長させると上からも圧縮応力を受けて歪が入ったまま落ち着く。もちろん上に成長させた ZnSe には反対の引っ張り応力が入るが、ZnSe がさらに成長して格子緩和を起こ

す前に ZnTe を成長させる。こうすると、歪は入っているが結晶欠陥は発生しない、いわゆる歪超格子 (SSL: strained-layer super lattice) を育成できる。本論文における研究対象は全てこの SSL である。ZnSe も ZnTe も閃亜鉛鉱型と呼ばれる結晶系であり、この構造は圧電性を持つ。SSL では強制的に歪まされているから、結晶内部ではそれによる電界が発生し、電子構造が変調されている。また電子や正孔の有効質量も ZnSe 層と ZnTe 層の中では異なる。このように ZnSe-ZnTe SSL の電子構造は様々な要因が関与しているため、発光エネルギーの設計には単純な多重量子井戸をモデルとした計算に経験的な補正を加える必要があった。

そこで本論文では、著者の5年間の大学院在学中に挙げた上述の成果のほか、ピンポイントで欲しい波長の発光ピークを示す ZnSe-ZnTe SSL の構造を設計するため、特に、大きな格子不整合と井戸層・障壁層間でのキャリアの有効質量の違いがもたらす効果を十分に勘案したモデルを作り、エネルギー準位の詳細な計算を目的とした。SSL が含有する歪は弾性限界内であり、用いる弾性定数は先人が求めたものを使用した。本論文での計算結果は光学的測定値を十分な精度で説明することができた。以下6章で構成された本論文の概要を記す。

第1章では、半導体、特に発光素子の社会的必要性と貢献度について述べ、また III-V 族化合物半導体が大勢を占める発光素子の研究分野で、II-VI 族半導体とその超格子の必要性に言及している。そして、本研究の重要性を強調し、本論文の構成を述べた。

第2章では II-VI 族化合物半導体の物理的特徴を、実際に得られるフォトルミネッセンス (PL) プロファイルや X 線データを示しながら概観した。その後、光 up-conversion など上述の研究結果の他、ZnTe の O (酸素) 等電子トラップによる PL プロファイルの特徴や格子整合させた結晶基板上に育成した ZnSe の振舞、ZnSe に Te をごく少量ドーピングした試料の光学的特徴を超格子育成の手法で再現したなど、著者の研究成果の概要を述べている。

第3章で半導体超格子が構成する多重量子井戸の性質に触れ、本論文で対象とした超格子素子の具体的育成方法やその構造評価、光学的評価について、原理的などから解説している。また本論文の根底であるクローニツヒペニーモデルによるバンド計算と、単純にこれが成り立たない要因である ZnSe-ZnTe 間の歪量の導出について述べている。

第4章は育成した試料の構造解析である。超格子による X 線の回折プロファイルには特徴的なサテライトピークが現れ、0 次ピークは格子定数の超格子全体の平均値を示すことが知られている。通常、この平均値から Vegard's law と呼ばれる経験則で各層の厚さの比を求める。しかしここで対象とした試料で歪を十分考慮すると、エネルギーギャップに 10 meV 程度の差が生じた。よく利用される Vegard's law の使用には注意が必要であると主張している。

第5章では前章の結果からエネルギーギャップを算出し、実際の PL プロファイルと比較した。育成した超格子試料の ZnTe 層厚の減少に伴い PL ピークエネルギー値が計算通り増大し、障壁層としての ZnSe 層が十分機能していることを確認している。ここで単純なクローニツヒペニーモデルに歪と有効質量の違いによる補正を加え、電子の分散関係から有効質量のエネルギー依存性を考慮したところ、発光起源がシュタルク効果によって分裂した重い正孔と電子の再結合であることを、実験値のとの比較で明かにした。これら大きな歪に伴う要素を考慮することによって、ZnSe-ZnTe SSL の発光ピークを理論的に算出できることを示した。

第6章は結論として本研究で得られた知見の総括である。

このように、従来半経験的に設計していた素子構造を定量的に設計することが可能となった。これは SSL に持たせたい機能の幅を格段に大きくしたことを意味する。またこの手法は DSB SSL にも応用可能と考えられる。

これを要するに、本論文は ZnSe-ZnTe 系だけでなく、II-VI 族化合物半導体、更には大きな歪を持つ半導体超格子の研究分野に貢献するところ大である。よって、著者は博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。