

学位論文内容の要旨

北海道工業大学工学研究科
応用電子工学専攻
博士後期課程
申請者氏名 一戸 善弘

超薄膜超格子 ZnSe-ZnTe の光物性に関する研究

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。

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 780 nm の赤外レーザー、DVD では AlGaAsP 系による波長 635-650 nm の赤外レーザーが使用されている。また、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。一方で 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幅広い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可能性を潜在させ、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 の禁制帯幅は紫外に、ZnSe のそれは青色に、ZnTe では緑色に対応するため、これらの領域に発光波長をもつ高効率な短波長発光素子への応用が期待される。

そこで本研究では、III-V 族化合物半導体とも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析を目的とした。その過程で、ZnSe と ZnTe を層状に積層させ量子井戸を形成し、層厚、つまり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低温領域で特徴的な高効率発光を示す ZnSeTe 混晶に関する研究を行った。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をとることによって同時に複数の発光準位を持たせ、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た。

一方、ZnSeとZnTeは格子定数で7%程度異なるため界面で歪が発生し、圧電効果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。本論文では特にこのような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。

第1章では、今日の半導体エレクトロニクスの現状、問題点等を挙げ、続いてII-VI族化合物半導体についての研究動向をまとめた。これを踏まえて本論文における研究の目的と意識、その背景を示し、論文の構成について述べた。

第2章では、本論文の研究対象であるII-VI族化合物半導体について、物性値や問題点を掘り下げた。特に本研究で用いたZnSeとZnTe、これらを組み合わせたZnSe-ZnTe歪超格子やZnSeTe混晶などのPL(Photoluminescence)スペクトルを示し、特徴や発光起源などの重要なデータと共に、これまでに公表してきた研究の概要と得られた知見を示した。

第3章では、半導体ヘテロ接合を用いた量子井戸の性質や本研究での試料の作製方法、構造評価、光学的評価について基礎的な事項を述べた。特に、これ以降でエネルギーバンドを計算するために用いるクローニツヒペニーモデルや、ヘテロ界面における格子不整合に起因する歪量の導出手法などを示した。

第4章から第5章が本論文の主題である。著者が提示するZnSe-ZnTe歪超格子におけるエネルギーバンド図の解析手法について検討した結果を述べた。

第4章では、試料の作製方法・条件を挙げた後に、第3章で作製した試料に対するX線回折(HR-XRD)の結果を示し、構造解析を行った。この中で、ZnTe層が厚くなるにしたがってX線サテライトピークの間隔が狭くなり、0次ピークが低角側にシフトしていることから、ZnTe層の膜厚を制御できたことが示された。構造解析では、一般によく使われるVegard's lawを用いる方法と本研究で用いた弾性定数を利用した手法の比較を行った。その結果、作製した試料に対して両者の間には、面内方向の格子定数が最大で0.2%程度(ZnTe層の体積歪に換算すると約3.2%)、歪によるエネルギーギャップの変化に11 meVの差があり、よく利用されるVegard's lawの使用に当たっては注意が必要であることが分かった。

第5章では、第4章の構造解析の結果からエネルギーギャップの算出を行い、PLスペクトル測定から得られた実験値と比較検討を行った。作製した試料のZnTe層厚の減少に伴いPLピークエネルギー値が増大することと、ZnSe層が十分な障壁として機能していることを示した。さらに、第3章で述べたクローニツヒペニーモデルに対して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について考慮し、発光起源がシュタルク効果によって分裂した価電子帯の重い正孔と伝導帯の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。これらを組み込むことによって、ZnTe層が1 ML以上の場合は発光ピークを理論的に算出できることを示した。また、ZnTe層が1 ML未満の試料に対し、無限長で有限なポテンシャル障壁を持つモデルと比較した結果、いわゆる矩形の量子井戸では表現することができず、調和振動子型のポテンシャルで近似することによって発光ピーク値と良い一致が得られた。調和振動子型のポテンシャルを考慮するに当たり、1 ML未満ではZnTe層がZnSeTe混晶を形成していると推測した。そこで、各試料の励起光強度依存性を測定し、1 ML未満では励起光強度の増加に伴うtype II超格子特有のブルーシフトが観測されないことから、混晶化の影響を裏付けた。

第6章では、結論として本研究で得られた知見を総括した。