



Title	有機金属気相法によるZnS薄膜およびZnSe-ZnSSe歪超格子の物性に関する研究
Author(s)	川上, 養一
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1378
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

有機金属気相法による ZnS 薄膜および
 $\text{ZnSe}-\text{ZnSSe}$ 歪超格子の物性に
関する研究

昭和64年1月

川上 養一

有機金属気相法による ZnS 薄膜および
 $\text{ZnSe}-\text{ZnSSe}$ 歪超格子の物性に
関する研究

昭和64年1月

川上 養一

有機金属気相法によるZnS薄膜およびZnSe-ZnSSe歪超格子の物性に関する研究

内容梗概

本論文は、著者が大阪大学大学院後期課程において行なったZnS薄膜及びZnSe-ZnSSe歪超格子に関する研究をまとめたもので、8章より構成されている。以下各章ごとに順をおって内容の梗概をのべる。

第1章 序論

本章では、発光ダイオードや半導体レーザーに代表される光エレクトロニクス分野をさらに発展させるために、青から紫外の領域をカバーする発光材料の開発および基礎物性研究が重要であることを述べ、本研究の意義を明らかにする。次に、ZnSe, ZnSを代表とするII-VI族ワイドバンドギャップ半導体がIII-V族化合物では果たせない短波長領域での光電子デバイス材料として有望であることを述べる。また、これら材料の物性制御を行ない、デバイスとして応用するために解決しなければならない問題点を、II-VI族化合物の歴史的背景及び現在の研究動向から示し、本研究の目的を明らかにする。

第2章 有機金属気相法(MOCVD)

本章では、MOCVD法によるZnS薄膜及びZnSe-ZnSSe歪超格子の作製方法について述べる。II族原料としてジメチル亜鉛($(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$, DMZ), VI族原料として H_2S , H_2Se を用いた場合、300℃程度の低温でエピタキシャル成長が可能であるという利点を有するが一般に膜の均一性に劣るとされている。この原因は、DMZと H_2S の反応性が高く気相中で付加反応(premature reaction)を起こしやすいためと考えられている。本研究において、この前駆反応を制御するために成長圧力を3 Torr以下の減圧下で行ない、DMZガスノズルと基板間の距離およびVI族原料ガスのノズルの位置を最適化することにより1インチサセプタ上に鏡面で均一なエピタキシャル膜を成長させることができることを明らかにする。また、結晶成長速度がII族原料の供給量に律速されていることを示し、界面が急峻なZnSe-ZnSSe超格子が約2.0Åの成長速度で作製できることを明らかにする。

第3章 ZnSの物性

本章では、GaAs(100)基板上に基板温度300~400℃の範囲で積層欠陥等の欠陥

密度の低いZnSエピタキシャル膜が成長することを透過型電子顕微鏡（TEM）観察の結果から明らかにしている。また、4.2Kにおけるフォトルミネッセンス測定の結果、3.6～3.8eVの紫外領域で励起子および端発光を観測することに初めて成功し、その発光の起源とエネルギー準位の同定を行なっている。次に、ドーパントとしてヨウ素（I）を用いることによりn型伝導度制御がなされ比抵抗率 $2.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、キャリア濃度 $6.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、電子移動度 $60 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ といった縮退する領域までドーピングすることが可能となったことを述べる。一方、p型ドーパントとしてNaを用いることにより光学的に活性なNaアクセプタのレベルが形成されその準位が価電子帯上部約170meVに位置することを明らかにする。

第4章 超格子の概説

本章では、まず超格子内に形成される量子準位やミニバンドをクローニツヒ・ペニー（K・P）モデルにより解析し、タイプIのバンド構造における光学遷移を概説する。次に、ワイドギャップII-VI族化合物半導体を用いた超格子は、II-VI族物質が持つ固有の光物性定数（励起子結合エネルギーおよび電子格子相互作用が大きい、磁性イオン励起子相互作用が大きい、等）によりIII-V族化合物と比べてよりユニークな光電子デバイスへの応用が期待できることを述べる。続いて、II-VI族化合物超格子の研究の動向を概説し、解決しなければならない問題点を明らかにする。

第5章 歪とバンド構造

本章では、ZnSe-ZnS積層構造における臨界膜厚（ h_c ）が150Å程度であることをTEM観察により評価し、臨界膜厚以内の積層で歪超格子が実現できることを明らかにする。また、ZnSe中の圧縮応力とZnS中の引っ張り応力のつりあいを解析し、界面に平行および垂直な面での格子定数の評価を行なう。次に、一軸性歪のために生ずるバンド構造の変化を変形（デフォーメーション）ポテンシャルを用いて解析し、各層のバンドギャップおよびバンドオフセットの歪依存性を評価した結果、ZnSe-ZnS界面においてはタイプIのバンド構造が形成されるが、伝導帯のオフセットが小さく、 L_b （障壁層） $\gg L_w$ （井戸層）の条件下でタイプI'へのタイプ変化が生じる可能性があることを明らかにする。

第6章 ZnSe-ZnSSe歪超格子の光学的性質

本章においては、ZnSe-ZnSSe超格子において観測される強い青色発光がZnSe量子井戸中の $n=1$ heavy-hole exciton の再結合によるものであることを明らかに

する。 続いて、発光ピークの井戸幅依存性をK・Pモデルにより解析し、バンドオフセットの評価を行ない第5章で求めた理論値との比較検討を行なう。 次に、励起、反射、吸収スペクトルにより $n=1$ light-hole exciton のサブバンドの準位を同定し、歪による価電子帯の縮退の分裂を実験的に明らかにする。 また、発光線の半値幅、ピークエネルギーの温度依存性から界面の急峻性に関する知見を得、高品質な試料では、井戸幅のゆらぎが単原子層程度であることを明らかにする。

第7章 工学的応用

本章においては、発光デバイスへの応用としていくつかのタイプの素子を試作し得られた結果をまとめる。 まず、ZnS薄膜の応用として、ヨウ素添加低抵抗n型層を発光層とするMIS型青色発光ダイオードを試作し、その発光スペクトルを示す。 次に、ZnSe-ZnS超格子の応用としてフォトルミネッセンスのシュタルク効果に関する研究を行ない、量子井戸中の励起子が、バルクZnSe中の励起子のイオン化電界 ($E_i=10^4\text{V/cm}$) の4~5倍程度まで外部電界に対して安定であることを明らかにする。 続いて、ZnSe-ZnSSe超格子において、光ポンピングによる青色領域でのレーザー発振に初めて成功し、この系の超格子が、光電子デバイス材料として非常に有望であることを明らかにする。

第8章 結論

本章においては、各章において得られた主要な結果をまとめ、本研究で得られた成果が半導体工学の中で最も重要な分野である光エレクトロニクスの発展に貢献を果たしたことを述べる。

論文の目次

内容梗概	(i) ~ (iii)
第1章 序論	1
第2章 有機金属気相法 (MOCVD)	
2・1 緒言	5
2・2 ZnSの成長	6
2・3 ZnSSe混晶とZnSe-ZnSSe歪超格子の成長	8
2・4 結言	11
第3章 ZnSの物性	
3・1 緒言	12
3・2 結晶性	
3・2・1 X-ray diffraction	14
3・2・2 表面モフォロジー	16
3・2・3 透過型電子顕微鏡 (TEM)	20
3・3 光学的性質	
3・3・1 反射スペクトルによるバンドギャップの決定	28
3・3・2 測定方法	29
3・3・3 励起子及び端発光	30
3・4 電気的性質	
3・4・1 基板温度依存性	35
3・4・2 ヨウ素添加量依存性	36
3・5 結言	37
第4章 超格子の概説	
4・1 緒言	38
4・2 量子井戸中の電子構造	38
4・3 II-VI族化合物超格子の研究の動向	42
4・4 結言	43
第5章 歪とバンド構造	
5・1 緒言	44
5・2 歪の評価	

5・2・1	歪超格子の概念	44
5・2・2	臨界膜厚を評価する理論	47
5・2・3	TEMによる臨界膜厚の評価	48
5・2・4	X-ray diffractionによる歪の評価	54
5・3	バンドオフセットの評価	
5・3・1	種々の決定法(実験, 理論)	60
5・3・2	LCAO法による評価	60
5・3・3	II-VI族半導体のバンド端	62
5・4	歪とバンド構造	
5・4・1	結晶の対称性とバンド構造	64
5・4・2	歪によるバンドオフセットの変化	66
5・5	結言	68
第6章	ZnSe-ZnSSe歪超格子の光学的性質	
6・1	緒言	69
6・2	ZnSe-ZnS _{0.12} Se _{0.88} 歪超格子の光学的性質	
6・2・1	フォトルミネッセンス(PL), 反射スペクトル	69
6・3	ZnSe-ZnS歪超格子の光学的性質	
6・3・1	吸収スペクトル	72
6・3・2	励起スペクトル	75
6・3・3	フォトルミネッセンス(PL)スペクトルと界面の急峻性	76
6・4	結言	80
第7章	工学的応用	
7・1	緒言	81
7・2	MIS型青色発光ダイオードの試作	81
7・3	ZnSe-ZnS超格子におけるシュタルク効果	83
7・4	光ポンピングによるレーザー発振	88
7・5	結言	92
第8章	結論	93
	謝辞	98
	参考文献	100
	研究業績	109

第 1 章 序論

光通信、光ディスクに代表される光エレクトロニクス産業の誕生は、GaAsをはじめとするⅢ-V族化合物において、発光ダイオード (Light-Emitting Diode 略して、LED) や半導体レーザー (Laser Diode 略して、LD) が研究開発されたことに端を発している。これらの発光素子を、より広範囲な分野に応用し、光エレクトロニクスを将来さらに発展させるためには、発光波長領域を拡大させることが非常に重要な課題である。

すなわち、LEDを壁掛テレビ等のディスプレイ用の光源として用いるには、赤 (Red), 緑 (Green), 青 (Blue) の光の三原色 (RGB) を実現しなければならないが、実用上十分な輝度と効率を持つ青色LEDは、まだ開発されていない。一方、光ディスク等の光情報処理装置に記録可能な密度は、半導体レーザーの波長により決定されている。したがって、現在よりもさらに高密度の記録を行なうためには、短波長の固体素子光源を開発する必要があるが、Ⅲ-V族化合物を用いた半導体レーザーでは、AlGaInP系材料での600 nm付近が短波長化の限界であろうと予測されている¹⁾。

本研究の対象であるZnSe及びZnSは、周期律表のⅡ_B族元素 (Zn) とⅥ_B族カルコゲナイド元素 (S, Se) から構成されておりⅡ_B-Ⅵ_B族化合物半導体 (以後、Ⅱ-VI族化合物と略記する。) と総称される物質のなかに属する。ZnSe, ZnSのバンドギャップは室温で、それぞれ、約2.7 eV, 3.7 eVであり、直接遷移型のバンド構造を有することから、Ⅲ-V族化合物では果たせない短波長領域での光電子デバイス材料として期待されている²⁾。

これら材料を実用化するためには、電気伝導を任意に制御してpn接合を形成する必要があるが、ZnSe, ZnSともに低抵抗p型の試料を育成することは、非常に困難であることが知られており³⁾、現在その原因の究明と新しいアクセプター不純物添加法に関する研究が各所で行なわれている。最近のフォトルミネッセンス等による光物性研究から、ZnSeにN⁴⁾, P⁵⁾, Li⁶⁾, Na^{6), 7)}などのアクセプター不純物を添加すると、光学的に活性な浅いアクセプターレベルが形成されることが明らかにされているが、それにも拘らず、十分な正孔濃度を得ることができない理由は、何らかの原因でキャリアが補償されているためと考えられている。そのキャリア補償の原因として、次に示す2説が挙げられている。

(i) 伝導度制御のために導入された不純物が、原子空孔、格子間原子、アンチサイト等の内因性欠陥 (Intrinsic Point Defect 略してIPD) により補償されるという説で、自己補償効果と呼ばれている。この説は、1964年にMandelにより唱えられたものであり^{8), 9), 10)}、原子間の結合エネルギーにイオン性結合の寄与の大きいⅡ-VI族化合物では、Ⅳ族やⅢ-V族化合物よりも生じやすい現象であると考えられる。Watkinsらは、IPDの性質と熱的安定性を調べるために、電子線照射したZnSe中に発生する各種欠陥の焼鈍特性を光検出常磁性共鳴吸収 (Optically Detected Magnetic Re

sonance, 略してODMR)により評価し、 -1 価の価電状態の亜鉛の空孔 (V_{Zn}^-) は約 420 K まで安定であることを明らかにしている¹¹⁾。一方、 ZnS 中に発生した $+1$ 価の価電状態の硫黄の空孔 (V_s^+) は、約 870 K まで安定であることが明らかにされている¹²⁾。このように、II-VI族化合物では、他の半導体と異なり、孤立した原子空孔が室温においても安定に存在するということが特長である。しかしながら、 S や Se の空孔が直接キャリアの補償に関与しているという実験的な確証はこれまでにない。しかも、化学量論組成の制御された非熱平衡的な結晶成長技術においてもこの理論が成立するかどうかはこれまで議論の分かれる所であった。

(ii) 二つめの説は、ドナー性の残留不純物により、導入されたアクセプター不純物が、有効に自由キャリアの生成に寄与しなくなるというものである。特に、II-VI族化合物原料には、 Li 等の両極性不純物や深い準位を作る Cu , Ag , および Cl , I 等のハロゲンの混入が生じやすい。 Si や $GaAs$ の物性制御が、原料の高純度化により実現されたにも拘らず、II-VI族化合物で、このことの重要性が指摘されるようになったのは1980年代に入ってからのことである^{13), 14)}。

最近、西澤らは、蒸気圧制御温度差液相成長法をバルク $ZnSe$ の結晶成長に適用して、 p 型結晶の育成を行ない、更に pn 接合も実現し、これを用いた青色発光ダイオードの試作に成功している^{15), 16)}。彼らは、化学量論組成からの偏差に起因する IPD の低減が、伝導度制御のために重要であることを強調している。一方、ごく最近、有機金属気相法 (Metalorganic Chemical Vapour Deposition 略して $MOCVD$) により $GaAs$ 基板上にヘテロエピタキシャル成長させた $ZnSe$ 薄膜においても、低抵抗 p 型伝導を示すものが得られたとの報告が、いくつかの研究機関からなされている^{17), 18)}。このように、 $ZnSe$ においては、 p , n 伝導制御が可能であることが示され、今後は、高品質な pn 接合を形成するための研究開発が重点的に行なわれていくものと考えられる。

それに対して、 ZnS は、発光材料としての歴史は古く、 $Shockley$ のトランジスタの発明以前にさかのぼることができるにも拘らず、 p 型伝導制御に関する研究は、 $ZnSe$ のそれと比較して少ない。これは、 ZnS の融点が約 1800°C と高く、しかも立方晶と六方晶の二つの相が存在するために高品質なバルク単結晶を成長することが困難であったためであると考えられる。実際、 ZnS の過去の研究を振り返ると、1940~1960年代においては、蛍光体や真性 EL (Electroluminescence) 素子材料として、焼結体や蒸着薄膜等の多結晶絶縁物を用いたものが興味の中心であった。

この物質が、青色 LED 用材料として注目されるようになったのは、高圧溶融法やハロゲン輸送法などで成長させたバルク ZnS 結晶を、 Zn 溶液中で $850\sim 1050^\circ\text{C}$ 程度の温度範囲で熱処理することにより、抵抗率が $0.1\sim 10\ \Omega\cdot\text{cm}$ の n 型結晶が得られることが明らかにされ¹⁹⁾、これを用いた MIS (Metal-Semiconductor-Insulator) 型の青色 LED が試作されるようになってからのことである^{20), 21)}。田口らは、ヨウ素輸送法により積層欠陥濃度の低いバルク立方晶結晶を育成し、これを発光層とする青色 L

EDを試作した。その結果、表面高抵抗層としてZnSOからなる高抵抗p型層(π 層)を用い、少数キャリア注入効率を高めることにより、5~6V(電流10mA)で、4mcdの輝度と0.08%の外部量子効率特性を示す高品質な青色LEDを作製することに成功した²²⁾。ZnS青色LEDの発光の起源は、一般に、孤立したドナー(D)とZn空孔とドナーの複合中心($V_{Zn}-D$)から成るアクセプター(A)との間のDA対発光(Self Activated Emission 略してSA発光)によっている²³⁾。従って、ZnS青色LEDでは、ZnSeの場合と異なり、原子空孔から生ずる深いアクセプター準位を利用する必要がある。

ZnSのこれまでの光物性研究は、SA中心やCu, Ag等の不純物による深いアクセプター準位に関するものが中心であり^{23), 24), 25)}、有効質量近似で取り扱えるような浅いアクセプター準位に関する報告は、これまでにほとんどない。今後、ZnSのp型伝導制御の可能性を探り、紫外領域での発光素子を実現するためには、ZnSeの場合同様、格子欠陥や不純物により発生する深い準位や非発光中心濃度を極力抑えた高品質ZnS単結晶を育成する必要がある。また、低温における励起子(自由励起子, 束縛励起子)発光や端発光の測定を行ない、不純物の種類やエネルギー準位を調べ上げることも重要である²⁶⁾。

本研究では、減圧MOCVD法によりGaAs基板上にエピタキシャル成長させたZnS薄膜の構造解析を、X線回折や透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope 略して、TEM)観察により行ない、高品質立方晶結晶を育成するための条件を明らかにする。次に、ドーパントとしてヨウ素を用いることにより、n型伝導度制御がなされ、しかも縮退する領域までドーピングすることが可能となったことを述べる。一方、p型ドーパントとして、Naを用いることにより光学的に活性な浅いアクセプター準位が形成されることを低温におけるフォトルミネッセンスの結果から明らかにする。

II-VI族化合物の電気的光学的特性を高める手段として、超薄膜多層構造に生じる量子効果を積極的に利用することも今後の課題である。すなわち、量子井戸構造においては、励起子の結合エネルギー、発光エネルギー及び励起子の光学遷移の振動子強度がバルク結晶に比べて増大する²⁷⁾。このことを利用して、GaAs-GaAlAs系に代表されるIII-V族化合物では、量子井戸レーザー、光双安定素子などが実現されており²⁷⁾、II-VI族化合物においても同様のことが期待できる。

そこで、本研究では、ZnSの物性研究に引き続き、ZnSe-ZnS歪超格子に関する研究を系統的に行なっている。まず、ZnSe-ZnS積層構造における臨界膜厚をTEM観察により評価し、臨界膜厚以内の積層で歪超格子が実現できることを明らかにする。次に、ZnSe-ZnSSe超格子において観測される強い青色発光が、ZnSe量子井戸中の励起子の再結合によるものであることを明らかにする。また、歪による価電子帯の縮退の分裂により生じたサブバンドの準位を、励起、反射、吸収スペクトルにより同定し解析する。

本論文の最後に、ZnS薄膜及びZnSe-ZnSSe歪超格子の発光素子としての工学的応用に関して述べる。すなわち、低抵抗n型ZnS成長層を発光層とするMIS型青色LEDと光ポンピングによるZnSe-ZnSSe超格子青色レーザー素子の構造とその発光特性を示し、II-VI族ワイドバンドギャップ化合物が光電子デバイス材料として非常に有望であることを明らかにする。

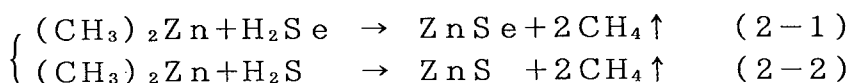
第2章 有機金属気相法 (MOCVD)

2・1 緒言

MOCVDは、Metalorganic Chemical Vapour Depositionの略称であり、一般に有機金属気相法と呼ばれる結晶成長法である。この技術は、Ⅲ－Ⅴ族エピタキシャル薄膜成長のために、1968年アメリカのManasevitにより開発され²⁸⁾、その後種々の技術的改良が加えられた結果、現在では半導体レーザーやHEMT等の各種光・電子デバイスの作製方法としてMBE法とともに中心的な成長技術となっている。

一方、Ⅱ－Ⅵ族化合物のMOCVD技術が注目されたのは、1978年アメリカXerox社のStutius²⁹⁾とフランスCNRSのBlanconnier³⁰⁾がそれぞれ独立にGaAs基板上にZnSe、ZnSのMOCVD成長を行ない、従来の方法と比較して、低い温度でエピタキシャル成長が可能であることを示したことに端を発している。従って、Ⅲ－Ⅴ族化合物と比較してその歴史は浅いが、現在その技術の進展は著しい。

反応ガスとしてジメチル亜鉛((CH₃)₂Zn, DMZ)と硫化水素(H₂S)、セレン化水素(H₂Se)を用いた場合、基本的には次式に示す反応によりGaAs基板上に薄膜がエピタキシャル成長する。



しかしながら、実際の反応機構は上式のように簡単ではない。すなわち、DMZとH₂Se、H₂Sの反応性が高いために、基板に原料ガスが到達するまでに一部反応が生じ、気相中でZnSe(ZnS)微粒子あるいは何らかの中間生成物(adducts)が生じる³¹⁾。これらが基板上に堆積するとエピ層質に重大な影響をもたらす。これを避けるために減圧下でDMZとH₂Se(H₂S)を分離して導入する方法が取られる。

最近では、Ⅵ族の反応ガスとして、DMZ(DEZ)ガスとの反応性の低いアルキル化合物であるDMS_{Se}((CH₃)₂Se)^{32)、33)}、DMS((CH₃)₂S)³³⁾、MS_{Se}H(CH₃SeH)³⁴⁾、MSH(CH₃SH)³⁵⁾やヘテロサイクリック化合物であるC₄H₄Se、C₄H₄S^{36)、37)}を用いたり、Ⅱ族原料として付加体である(DEZ・DES)^{38)、39)}や adduct dimethylzinc (1,4 dioxan)⁴⁰⁾を用いるなど、気相中での前駆反応(premature reaction)を抑制するためにさまざまな方法が試みられようになっている。その結果、均一性、表面モフォロジーといった観点から新しい成果が得られている。しかしながら、これらの反応ガスを用いた場合、一般に分解温度が高いために比較的高い基板温度が必要であり、反応層からの不純物汚染が問題となる³⁷⁾。またこれらのⅥ族ガスは、水素化物と比較して純度の点で充分でないと考えられる³⁴⁾など解決すべき問題点も多いものと考えられる。

そこで、本研究では低温で高品質のエピタキシャル膜が成長できる可能性のあるDMZ-H₂Se、H₂Sを用いた減圧MOCVD成長を行ない条件の最適化を図った。

2・2 ZnSの成長

本研究では、アンドープ及びヨウ素ドーパZnSの成長とZnSSe混晶及びZnSe-ZnSSe歪超格子成長のために、2種類のMOCVD成長装置を用いた。両方の装置に共通の特徴は、DMZをキャリアガスによりバブリングして供給するのではなく、あらかじめガスシリンダー内に所定の圧力（Heガス中0.16~1.0%）によって充填したものを使用した点である^{41)・42)}。このため、システムが従来のものと比較して簡単となり、MOガス流量の制御も容易となった。このガスシリンダーは、日本酸素（株）において特別に作製された。

Fig. 2・2-1に、ZnS成長のための簡易型MOCVD装置の概略図を示す。図中に示すように、原料ガスは premature reaction を抑えるために、別の経路から供給している。DMZはノズルにより基板に垂直に2 cmの距離から、H₂Sは基板後方から吹き出させている。反応槽はステンレス製であり、油拡散ポンプにより 2.0×10^{-7} Torr程度まで排気可能である。基板はステンレスプレート上にセッティングされ、抵抗加熱タングステンヒーターにより600℃程度まで昇温することができる。

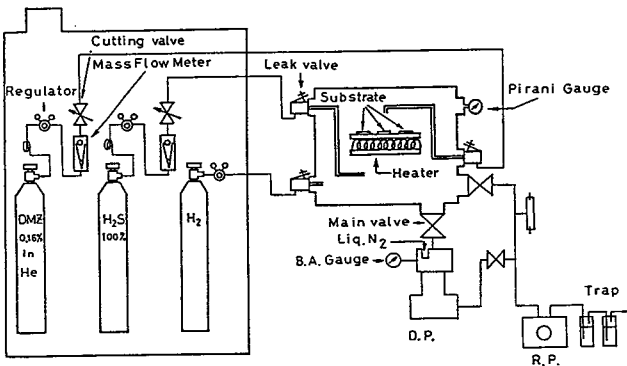


Fig. 2・2-1

アンドープ及びヨウ素ドーパZnS成長のためのMOCVD装置の概念図

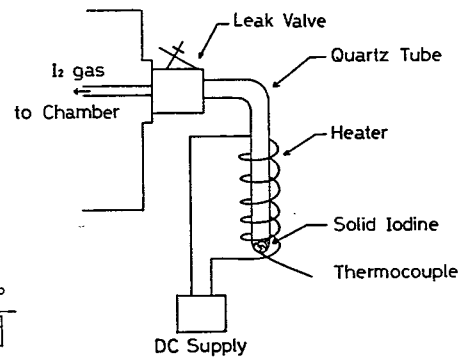


Fig. 2・2-2

I₂ガス導入のための装置図

本研究では、n型ドーパントとしてヨウ素に注目し、これを導入することが試みられた。初期の研究においては、ヨウ素ガスをを得るためにFig. 2・2-2に示すような方法が取られた。すなわち、固体ヨウ素を石英アンフル中に封入し、これを外部からヒーター加熱する。固体ヨウ素は融点付近の蒸気圧が高く、70℃程度に加熱することにより~10 TorrのI₂ガス源を得ることができる。このガスをバリアブルリークバルブによりチャンバー内に導入した。ヨウ素の添加量は、成長圧力中のI₂ガスの分圧から算出することができる。この方法により電気的にも光学的にも活性なIドナーを添加することに成功したので⁴²⁾、その後は流量制御が容易な高純度HIガス（トリケミカル製6N）を用いて添加量の最適化を行なった⁴³⁾。

ヘテロエピタキシャル成長用基板としてはGaAs（三菱モンスント化成（株）製）を用いた。GaAs(100)面の Etch pit 濃度は $3.1 \times 10^3/\text{cm}^2$ であり、基板の品質としては充分である。Fig. 2・2-3の(a)は、空气中で保存しておいたGaAs(100)のX線光電子スペクトル(XPS)である。Ga $3d_{5/2, 3/2}$, As $3d_{5/2, 3/2}$ と共に、Ga $_2\text{O}_3$, As $_2\text{O}_3$ によるスペクトルが観測される。このように基板表面には、厚さ10Å程度の自然酸化膜が形成されている。良質のエピタキシャル膜を得るためには、酸化膜を除去し炭素等のコンタミネーションのない清浄な表面にしなければならない。このために、GaAs基板を反応槽内にセッティングするに先立ち、以下に示す手順でエッチングを行なった。

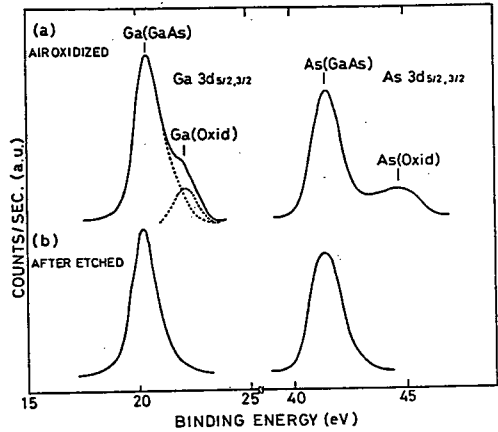


Fig. 2・2-3
エッチング前と後のGaAs(100)表面のXPSスペクトル

1. トリクロルエチレン中でボイル
2. 脱イオン水中でリンス
3. アセトン中でボイル
4. 脱イオン水中でリンス
5. $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 5 : 1 : 1$ の溶液中 (40℃) で30秒間エッチ
6. 脱イオン水中でリンス
7. HCl溶液中でボイル
8. 脱イオン水中でリンス

以上の表面処理を行なった直後のGaAs(100)基板のXPSスペクトルをFig. 2・2-3の(b)に示す。Ga $_2\text{O}_3$, As $_2\text{O}_3$ からのスペクトルは測定されないことから自然酸化膜は、完全に除去されていることが分かる。

GaAs基板はエッチング終了後、直に反応層内にセッティングされ、 2.0×10^{-7} Torrまで排気を行なった。清浄なGaAs基板表面は活性であるので、真空排気中にもある程度の酸化が起こる可能性がある。そこで排気後、20 Torrの H_2 気流中550℃で数分間サーマルクリーニングを行なった。これらの過程が終了した後、基板を所定の温度にして原料ガスを導入、成長させた。Table 2・2-1に本研究で用いた成長条件を示す。

Table 2・2-1
アンドープ及びヨウ素ドープZnS薄膜の成長条件

基板	GaAs (100) (110) (111) ・ just, 2° off toward (110) direction ・ Cr-doped semi-insulating ($7.6 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) ・ Si-doped n-type ($2.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)
基板温度	180~550 °C
シリンダー中のガスの濃度	DMZ 0.16 % in He H ₂ S 100 %
DMZ流量	7.1×10^{-6} mol/min
H ₂ S流量	9.0×10^{-5} mol/min
(VI)/(II)比	12.7
(I ₂)/(DMZ)比	0.2
HI流量	$7.1 \times 10^{-7} \sim 10^{-6}$ mol/min
成長時の圧力	1.0 Torr

2・3 ZnSSe混晶とZnSe-ZnSSe歪超格子の成長

Fig. 2・3-1にZnSSe混晶とZnSe-ZnSSe歪超格子作製のためのMOCVD装置図を示す⁴⁴⁾。ガス配管は、1/4インチのSUS316を、接合部には気密性の高いVCR継手を用いている。反応槽(ULVAC)はすべてAl製であり、耐腐食、耐汚染のために内部を化学的に安定なTiN膜でコーティングしてある。基板は赤外線ヒーターにより加熱されたグラファイトサセプタ(SiCでコートされている)上にセットされる。

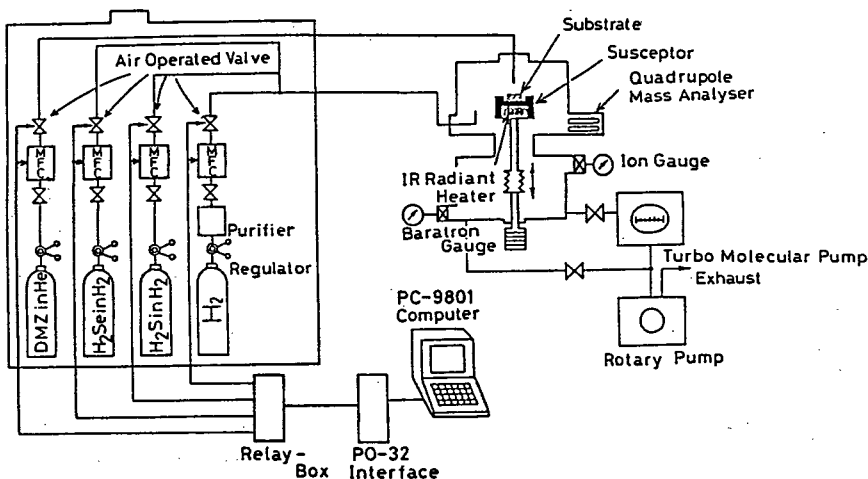


Fig. 2・3-1
ZnSSe混晶及びZnSe-ZnSSe歪超格子成長のためのMOCVD装置の概略図

三元混晶での超格子を作製するためには、混晶比が良く制御され、表面が平坦で高品質なエピタキシャル膜を作製しなければならない。そのためには、MOCVD法は、圧力、流量、導入管・反応層の形状などの装置パラメーターの多い成長方法であるから、これら諸条件を最適化する必要がある。2・1節で述べたように、VI族原料に H_2Se 、 H_2S といった水素化物を用いた場合、 $T_s=300^\circ\text{C}$ 程度の低温でエピタキシャル成長が可能であるという利点を有するが、気相中で前駆反応を起こしやすく膜の均一性、平坦性に劣るとされている。本研究では、DMZノズルと基板間の距離を3 cmとし、VI族原料ガスのノズルを基板下方から導入し、成長時の圧力を0.2~0.3 Torrの減圧とすることによりこの反応の低減を試みた。Fig. 2・3-2に1インチ・サセプタ上に成長した ZnSe の膜厚の面内分布を示すが、そのばらつきは干渉顕微鏡の測定誤差($\pm \lambda/20$, $\lambda=2730 \text{ \AA}$)範囲内に収まっている。

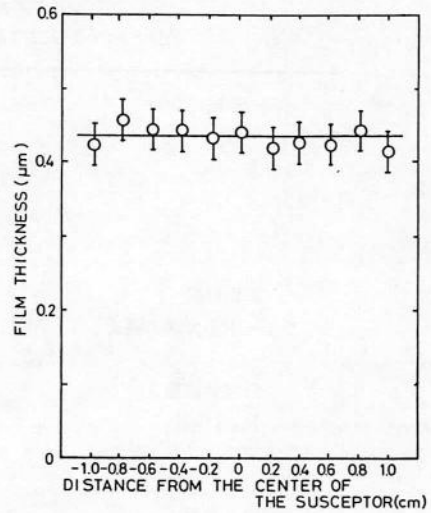


Fig. 2・3-2
エピタキシャル ZnSe 薄膜の膜厚の面内分布

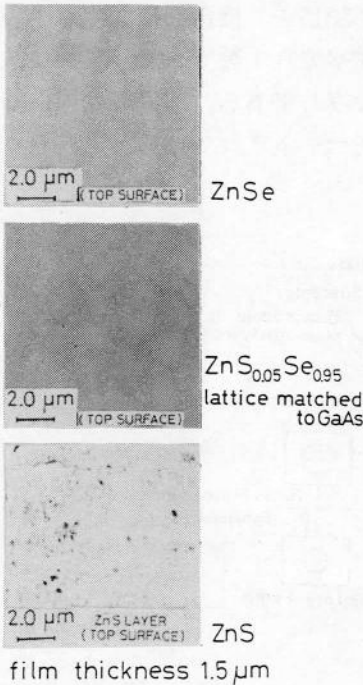


Fig. 2・3-3
 ZnSe , $\text{ZnS}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$, ZnS エピタキシャル薄膜の表面モフォロジー

Fig. 2・3-3は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による ZnSSe エピ膜の表面モフォロジーである。2 μm 以上の膜厚では、表面が多少荒れてくるが、それ以下の膜厚では鏡面に近いものが得られている。

一方、結晶成長速度は、Fig. 2・3-4に示すように、II族原料の供給量により律速されており、DMZの供給量を減らせることにより、いくらでも成長速度を遅くすることができる。超格子の作製の時は、約2 $\text{\AA}/\text{sec}$ の成長速度となるようにした。

$\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 混晶は、 H_2S と H_2Se ガスを任意の割合で混合して供給することにより成長させた。Fig. 2・3-5に供給モル比 R ($R=[\text{H}_2\text{S}]/([\text{H}_2\text{S}]+[\text{H}_2\text{Se}])$)と混晶比 x の関係を示す。 R の増加と伴に x も増加するが、気相中の S のモル比と比較して固体中に取り込まれる S の量の方がかなり少なくなっている。これは、 H_2Se の方が H_2S よりも容易に分解されて、DMZと反応するためと考えられる。従って、 $x>0.7$ の組成で制御するには、 H_2Se の流量を非常に少なくしなければならないために、成長は困難と

なる。

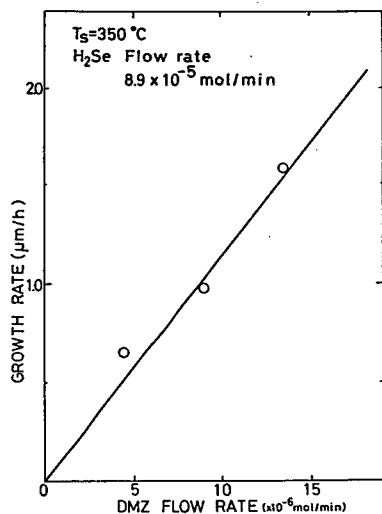


Fig. 2-3-4

ZnSe 薄膜の成長速度のDMZ 供給量依存性

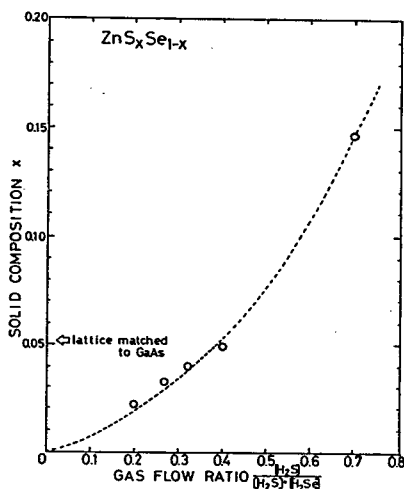


Fig. 2-3-5

混晶比 x の $[\text{H}_2\text{S}] / \{ [\text{H}_2\text{S}] + [\text{H}_2\text{Se}] \}$ 比依存性 但し、DMZ の供給量は $4.46 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$ で、VI/II 比は 2.0 となるようにしてある。

Fig. 2-3-6 に $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ のフォトルミネッセンススペクトルを示す。混晶比 x を増加させていくと、 E_x (自由励起子)、 I_2 (中性ドナーに束縛された励起子) ラインは高エネルギー側にシフトするが、 $x=0.15$ 以上になると合金化のためにブロードとなり、 E_x と I_2 の分離は不可能となる⁴⁵⁾。しかし、すべての組成比においてバンド端近傍からの発光が支配的であり、SA (自己付活) 発光などの深い準位からの発光強度は低い。このことから、得られた膜は高品質であるものと考えられる。

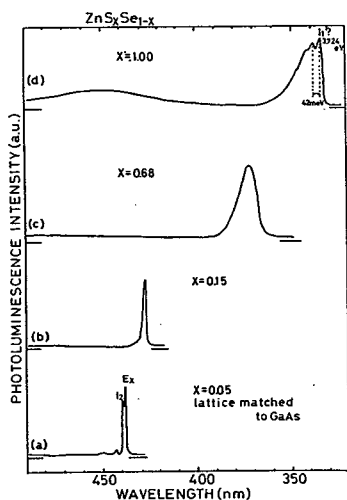


Fig. 2-3-6

$\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 混晶の 4.2 K におけるフォトルミネッセンススペクトル 励起光源は、He-Cd 325 nm レーザー (1.5 mW) である。

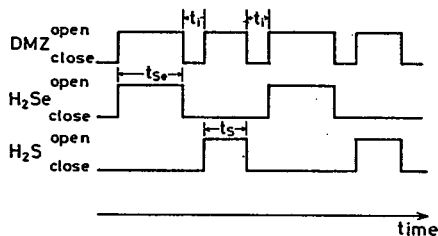


Fig. 2-3-7

超格子作製のときの空気圧作動弁および、MFC のピエゾ・バルブ開閉のシーケンス

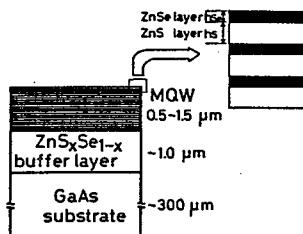


Fig. 2-3-8

作製された ZnSe-ZnS 歪超格子の構造

Fig. 2・3-7にZnSe-ZnS歪超格子作製のためのガス供給のシーケンスの一例を示す。ガスの切り替えは、コンピューター(PC-9801)制御により、マスフローコントローラー(STEC製、SEC4400)のピエゾバルブと空気圧弁を同時に開閉することにより行なった。

Table 2・3-1
ZnSSe混晶とZnSe-ZnSSe歪超格子作製の成長条件

基板	GaAs (100) ・ just, 2° off toward (110) direction ・ Cr-doped semi-insulating ($7.6 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$) ・ Si-doped n-type ($2.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)	
基板温度	350 °C	
シリンダ中のガス濃度	DMZ	1.0 % in He
	H ₂ Se	10.0% in H ₂
	H ₂ S	10.0% in H ₂
DMZの流量		4.46×10^{-6} mol/min
H ₂ Seの流量		$0 \sim 8.93 \times 10^{-5}$ mol/min
H ₂ Sの流量		$0 \sim 8.93 \times 10^{-5}$ mol/min
(VI)/(II)比		20
成長時の圧力		0.2~0.3 Torr
DMZノズルとサセプタ間の距離		3.0 cm

2・4 結言

本章では、減圧MOCVD装置の特徴と、ZnS薄膜及びZnSe-ZnSSe歪超格子の作製方法について概説した。DMZとH₂Se, H₂Sの組み合わせにおいても成長条件を最適化することにより、鏡面で平坦なエピタキシャル膜を低温において育成することに成功した。フォトルミネッセンススペクトルの結果から判断して高品質なエピ膜が成長しているものと判断できる。得られた試料の構造解析、電気的・光学的性質等の詳細な評価は、次章以降で行なう。

第3章 ZnSの物性

3・1 緒言

近年、MBE法、ALE法、MOCVD法等の低温結晶育成技術の進歩にともない、ZnTe、ZnSe、ZnSといったII-VI族化合物ワイドギャップ半導体のヘテロエピタキシャル成長に関する研究がさかんに行なわれるようになってきている^{46)、3)}。この中でも、ZnSeは室温におけるバンド端発光が青色領域にあり、ディスプレイデバイスへの応用が期待されるために多くの研究がなされている。その結果、高品質膜成長の条件が明らかにされつつあり、n型伝導の制御はほぼ達成されている^{47)、48)}。また、p型伝導制御に関しても、最近いくつかの研究機関において低抵抗の試料が育成できたとの報告がなされている^{17)、18)、49)}。p型伝導に関しては、再現性、不純物の安定性、膜の品質に関してまだ解決しなければならない問題が多く存在するものの、自己補償効果によりp型伝導制御は不可能であるという従来の定説を覆すものであり⁸⁾、画期的な成果である。以上のようにエピタキシャルZnSe膜では、pn接合形成が実現可能であると推測され応用研究は新しい局面を迎えようとしている。

これに対して、ZnSは直接遷移型のバンド構造を有する立方晶系半導体の中でバンドギャップが最も大きく(室温で3.7eV)、青から紫外の短波長領域の発光材料として期待される。しかしながら、エピタキシャル膜に関する研究はZnSeのそれと比較して非常に少ない。これは、ZnSがZnSeと比較して、積層欠陥の少ない single polytype (立方晶または六方晶)結晶を育成するのが困難であるという作製上の問題が原因の一つであろう。

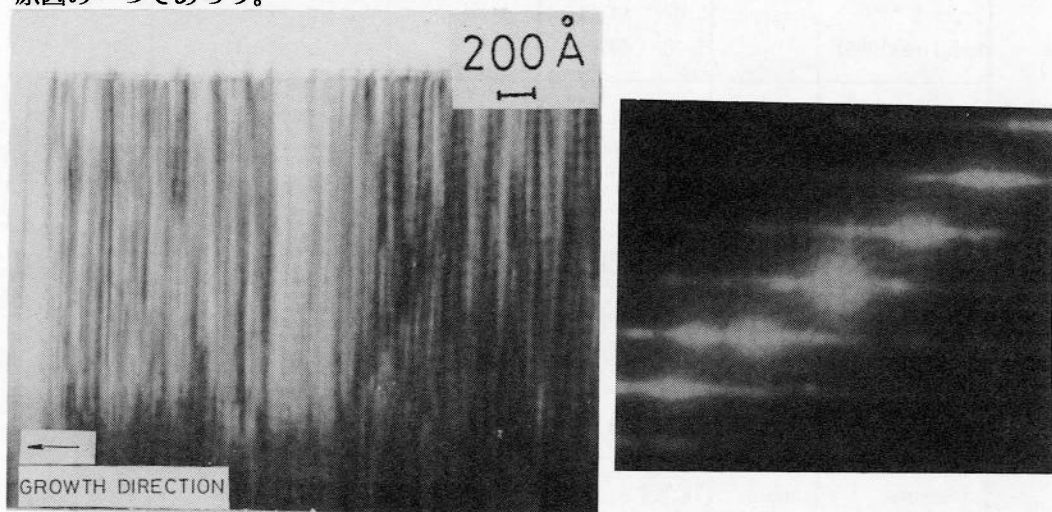


Fig. 3・1-1

スパッタ法により作製したZnS薄膜($T_s=110^\circ\text{C}$)のTEM明視野像と電子線回折パターン

一例として、Fig. 3・3-1 にスパッタ法により $T_s = 110^\circ\text{C}$ という低温にて成長した ZnS 結晶の透過型電子顕微鏡像 (TEM 像) を示す⁵⁰⁾。成長方向 (111) に対して垂直方向に見られる多数のすじは積層欠陥であり、約 30 Å の周期で立方晶と六方晶の層が交互に変化していることが分かる。一方、ALE 法により成長した ZnS は 600°C 程度の基板温度でほぼ完全な六方晶系になるとの報告もなされている⁵¹⁾。

一般に、バルク結晶では六方晶系は 1020°C 以上の温度で安定な高温相であるが、MBE, MOCVD, ALE 等の低温エピタキシー法は、非熱平衡的結晶育成法であるため、結晶構造の安定性に関してこのようなバルクとは異なった現象が見られる。本研究においては、GaAs 基板に成長させた ZnS 薄膜の構造解析を TEM 観察により行ない、高品質立方晶結晶を育成するための条件を明らかにした。

ZnS の基礎物性を評価し、伝導制御を行なうためには、励起子及び端発光スペクトルを測定し、バンドギャップ中に形成される不純物準位をまず明らかにする必要があるが、バンド端発光に関してはいくつかの報告を除いてほとんど発表されていない。

Table 3・1-1
バルク ZnS において観測された励起子、端発光の報告例

Researchers	sample	photon energy (eV)	excitation method	emission mechanism
Samelson & ⁵²⁾ Lempiki (1962)	reversed cubic	A ₁ :3.79 B ₀ :3.67 B ₁ :3.62 (17.5K)	High pressure Hg lamp	bound exciton ? bound to free ? V _s " ? Cl _s
Gross & ⁵³⁾ Sasulina(1966)	hexagonal	3.678 (4.2K) 3.702 (77K)	Hg lamp	DA pair, intrinsic lattice defect
Gezei & ⁵⁴⁾ Woods (1979)	cubic	I _{ex} :3.791 I ₁ :3.756 I ₁ :3.722 Q ₀ :3.690 P ₀ :3.652 (8K)	e-beam	free exciton ? { (A ⁰ , X) DA pair E _a =0.19 or 0.15 eV
Hoshina & ⁵⁵⁾ Kawai (1980)	hexagonal	3.764 (77K)	Xe-lamp	DA pair
Taguchi & ²⁶⁾ Yokogawa et. al. (1984)	cubic	I _{ex} :3.801 I _D :3.792 I _a :3.729 I _β :3.722 A:3.659 B:3.543 (4.2K)	Xe-Cl excimer laser	free exciton (D ⁰ , X) { (A ⁰ , X) free to bound DA pair

これは、適当な紫外光の励起光源がなく、高品質な単結晶を得ることが困難であったためであると考えられる。本研究において、He-Cd 325 nm レーザー (1.5 mW) 及びXe-Clエキシマレーザー (308 nm) 励起により、4.2 KにおいてZnS薄膜の励起子、端発光スペクトルを初めて観測することに成功した^{42), 56)}。

3・2 結晶性

Ponceらは、GaAs基板上に成長させたZnSエピタキシャル膜の高分解能電子顕微鏡による断面格子像の観測を行なった結果、(100)面上の成長層は20~120 Åの径を持つ格子間型Frankの転位ループが $5 \times 10^{17}/\text{cm}^{-3}$ の密度で分布し、(111)B面上の成長層は数100から数1000 Åの径の積層欠陥あるいは双晶欠陥が界面に平行な方向に多数分布していることを示した⁵⁷⁾。一方、PLスペクトルにおいては(100)面上のものはバンド端発光が強く、SA発光は弱い、逆に(111)面上のものはSA発光が非常に強くなっている。このように、MOCVD ZnSeの品質に関しては、欠陥のタイプや密度、純度が基板材料やその面方位によって大きく変化することが知られている。これに対して、MOCVD ZnSは、結晶性の面方位依存性について明らかにされていない点が多い。本節では、ドーピングを行なう前段階として、高品質結晶成長の条件を探るために、エピタキシャルZnS薄膜の構造解析を行なった。

3・2・1 X-ray diffraction

Fig. 3・2-1に $T_s = 410^\circ\text{C}$ の条件でGaAs基板上にエピタキシャル成長させたZnS薄膜 (膜厚 $\sim 2 \mu\text{m}$) のX線回折スペクトルの面方位依存性を示す。いずれの場合も、基板と同一方向に立方晶の結晶が成長している。

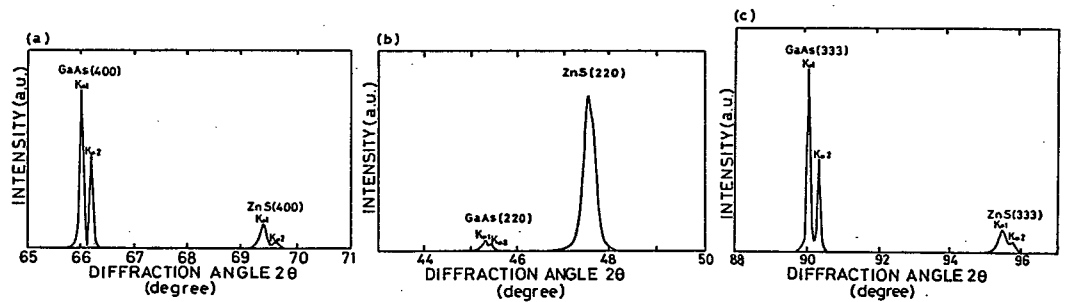


Fig. 3・2-1
X線回折スペクトルの面方位依存性 ($T_s = 410^\circ\text{C}$, 膜厚 $\sim 2 \mu\text{m}$)

(100), (111) B面上の膜のスペクトルは $\text{CuK}\alpha_1$, $\text{K}\alpha_2$ の2つのピークに分離しており、 $\text{CuK}\alpha_1$ の主ピークの半値幅は、(400)回折で 0.15° , (333)回折で 0.27° である。一方、(110)面上の(440)回折線は、その半値幅が大きいために分離していない。このことから、回折線の半値幅から判断して、(100)面, (111) B面, (110)面の順で結晶性が優れている事が分かる。(100)面上に成長させた場合、(200)、(400)回折ピーク以外に(111)面によるピークも若干測定され、多結晶の相も存在する。また、 $T_s=110^\circ\text{C}$ で成長させた場合は、無配向の立方晶多結晶になる。エピタキシャル成長させるためには、 $T_s=250^\circ\text{C}$ 以上の基板温度が必要であることが分かった⁴¹⁾。

Fig. 3・2-2にGaAs(100)基板上のエピタキシャル膜(膜厚 $\sim 2\mu\text{m}$)の(400)回折線の半値幅の基板温度依存性を示す。

$T_s=225^\circ\text{C}$ で 5.0° であった半値幅が、 $T_s=300^\circ\text{C}$ になると 0.15° となり極端に良くなる傾向にある。(400)回折線の半値幅の値は、米田らによるMBE法による結果と比較して優れたものとなっており⁵⁸⁾、減圧MOCVD法が高品質なZnSを成長するために適した作製技術であるものと判断できる。しかしながら、GaAs基板の(400)回折線の半値幅は 0.092° でありエピタキシャル膜より小さい値を示していることから、結晶性に関してはまだ改善の余地が残されているものと考えられる。ZnS/GaAsは格子ミスマッチ(m)が4.3%と、比較的大きいにも係わらず、ZnSの結晶性は、格子整合の良いGaP上(m=0.27%)のものと比較しても遜色がない^{59), 60)}。Fig. 3・2-3に、ZnS(400)

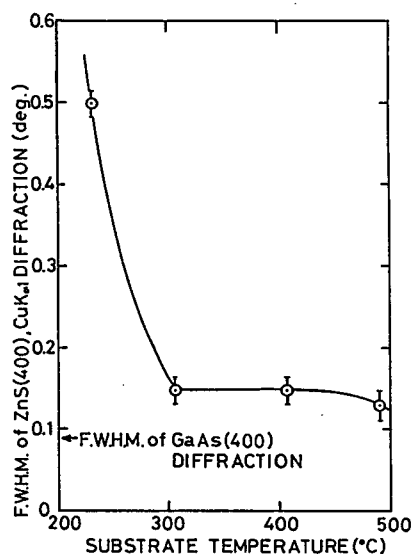


Fig. 3・2-2
ZnS(400) 回折線半値幅の基板温度依存性
(膜厚 $\sim 2\mu\text{m}$)

回折線の半値幅及び格子定数の膜厚依存性を示す。膜厚は、 $0.14\mu\text{m}$ から $4.1\mu\text{m}$ の範囲で測定している。半値幅は、膜が非常に薄い段階では大きな値を示すが、膜厚の増加とともに急激に減少し、膜厚約 $0.3\mu\text{m}$ 以上では飽和し、約 $1.5\mu\text{m}$ 以上の膜厚で再び増加する傾向にある。このことは、格子ミスマッチが大きいために、成長の初期段階でミスフィット転位が発生し、格子不整合に起因した歪が緩和されていることを示している。膜が薄い段階で結晶性が悪いということは、界面付近で欠陥が多数誘起されていることを示唆している。一方、格子定数の変化の幅は小さいが($5.405\sim 5.408\text{\AA}$)、半値幅と逆の傾向で変化する。バルクZnSの格子定数は、 $5.4093\text{\AA}$ であるので、成長層には若干の引っ張り応力が加わっている。これは、ZnSの線熱

膨張係数 ($6.48 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) が、GaAs 基板のそれ ($6.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) よりも大きいと考えられる。

Fig. 3・2-4 に、ZnS/GaAs (100) のラザフォード後方散乱スペクトルを示す。 $\langle 100 \rangle$ チャンネリングにおける Zn の表面ピーク直下の最小散乱数とランダムスペクトルにおけるそれとの比は、約 0.05 であり理論値のそれ (0.03) に比較的近い。従って、表面付近では、積層欠陥などの格子不整が少なく良質な結晶性になっていると考えられる⁴²⁾。

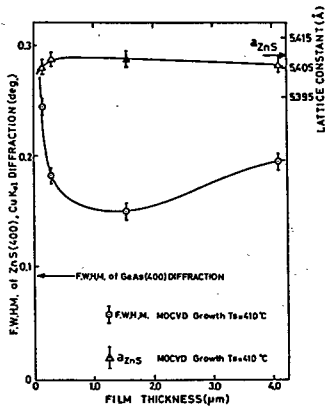


Fig. 3・2-3

ZnS (400) 回折線の半値幅、格子定数の
膜厚依存性 ($T_s = 410^\circ\text{C}$)

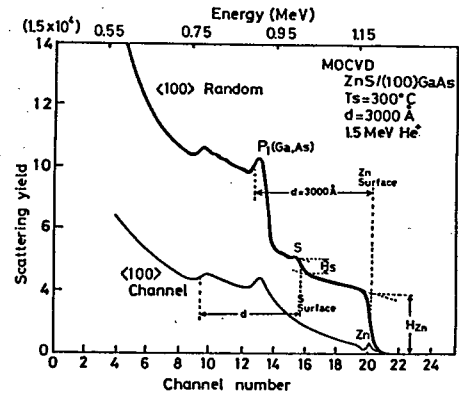


Fig. 3・2-4

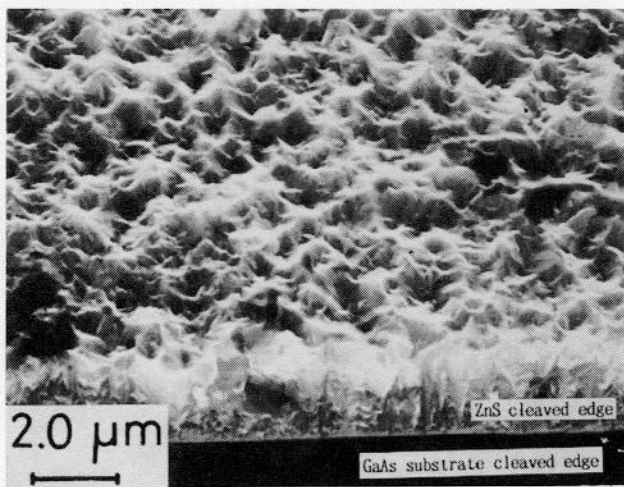
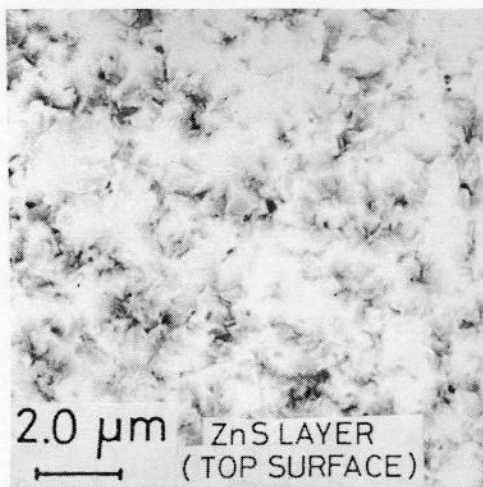
ZnS/GaAs (100) (膜厚 3000 Å) のラザフォード
後方散乱スペクトル

3・2・2 表面モフォロジー

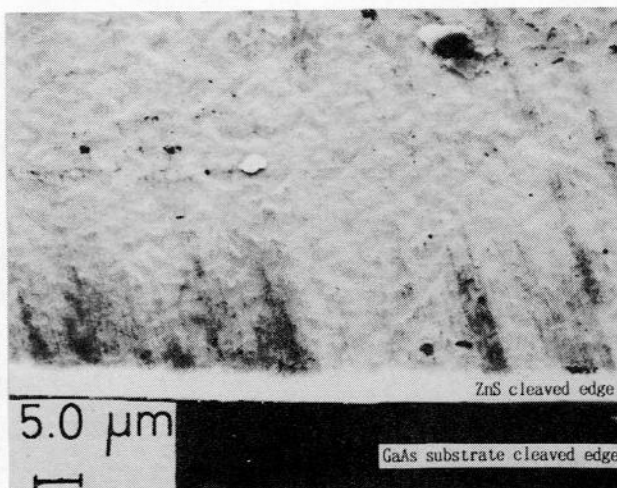
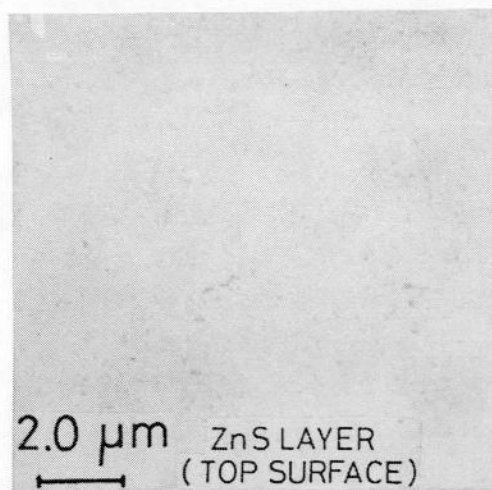
エピタキシャル成長では、表面モフォロジーの良好な単結晶膜を育成するための条件を探することも重要である。鏡面成長は、超格子作製のための必須条件でもある。そこで、基板温度、面方位によって表面モフォロジーがどのように変化するかを走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。

Fig. 3・2-5 に GaAs (100) 基板上的エピタキシャル膜の表面及び断面モフォロジーを示す。 $T_s = 225^\circ\text{C}$ では、荒い表面が形成されている。また、へき開面も平坦でない。このことは、成長層中に多結晶相を含み結晶性が良くないという X 線回折の結果と一致する。 $T_s = 300^\circ\text{C}$ 、 $T_s = 400^\circ\text{C}$ では、表面及び断面は平坦で鏡面である。一方、 $T_s = 500^\circ\text{C}$ では、へき開断面は平坦であるが、結晶表面は、規則性を持った尾根上構造を呈し、荒れた表面である。このことから、鏡面成長のための条件は $T_s = 300 \sim 400^\circ\text{C}$ であることが分かった。

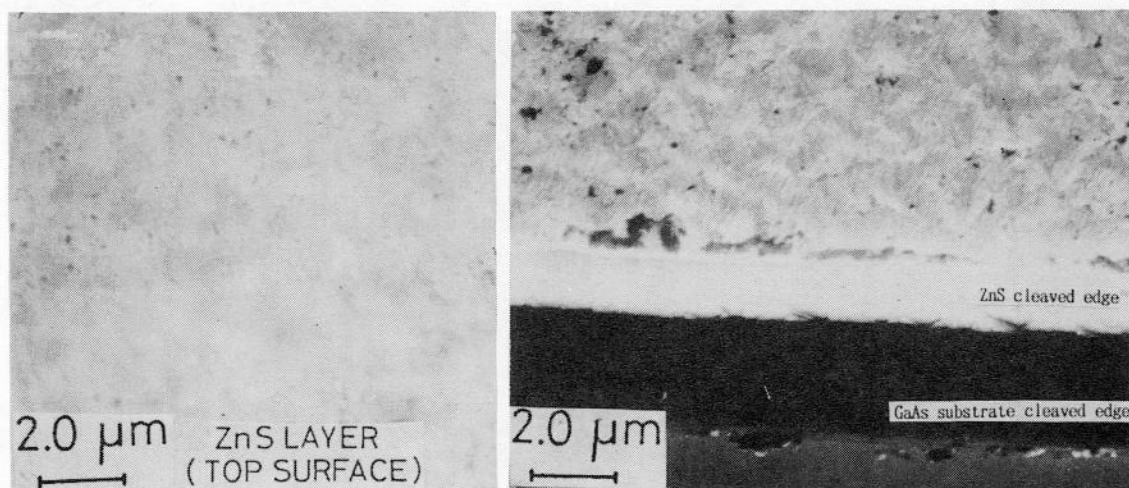
Fig. 3・2-6 に $T_s = 400^\circ\text{C}$ で GaAs (110), (111) B 面上に成長させたエピタキシャル膜 (膜厚 $\sim 2 \mu\text{m}$) の表面モフォロジーを示す。(110) 表面上の膜は、比較的平坦であるが、(111) B 面上の膜は、小さな hillock を持った構造となる。



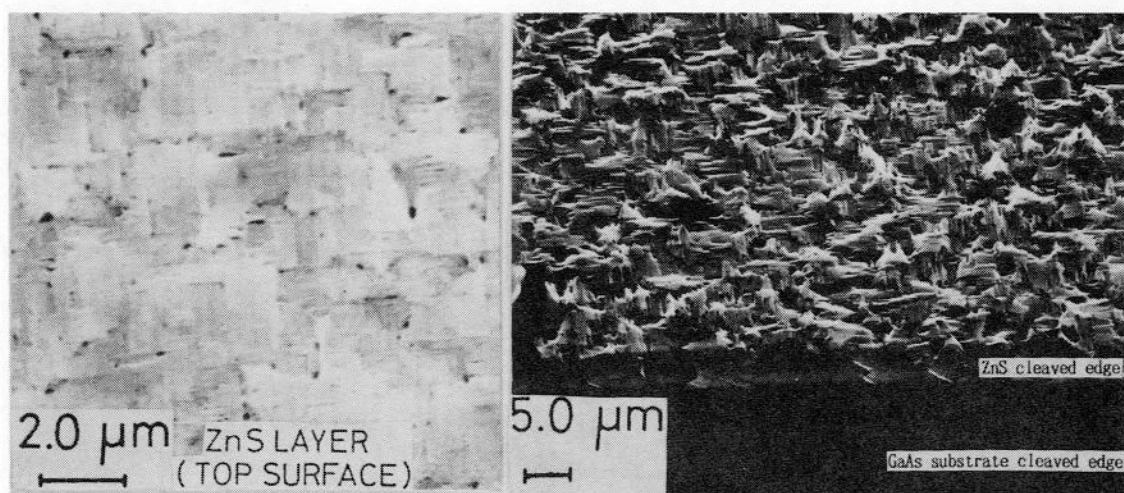
(i) $T_s = 225^\circ\text{C}$ on GaAs (100)



(ii) $T_s = 300^\circ\text{C}$ on GaAs (100)



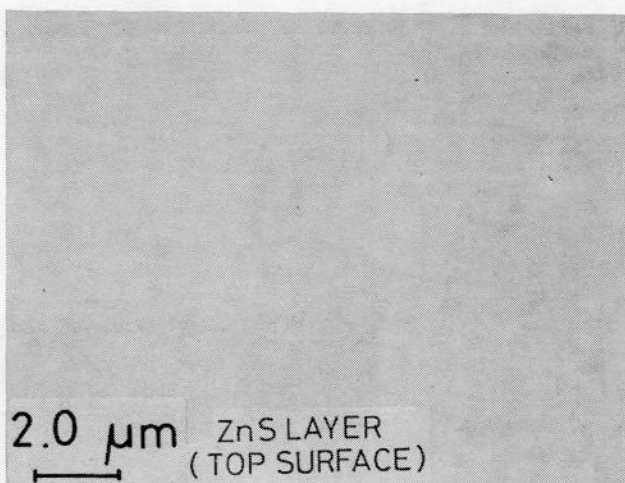
(iii) $T_s = 400^\circ\text{C}$ on GaAs (100)



(iv) $T_s = 500^\circ\text{C}$ on GaAs (100)

Fig. 3・2-5

GaAs (100) 基板上に成長させた ZnS 薄膜の表面モフォロジーの基板温度依存性



(i) on GaAs(110) $T_s = 400^\circ\text{C}$



(ii) on GaAs(111) $T_s = 400^\circ\text{C}$

Fig. 3·2-6

GaAs(110)及びGaAs(111)B基板上に成長させたZnS薄膜の表面モフォロジー 膜厚はいずれの場合も約 $2.0\mu\text{m}$ である。

3・2・3 透過型電子顕微鏡 (TEM)

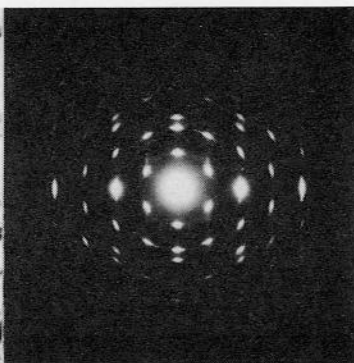
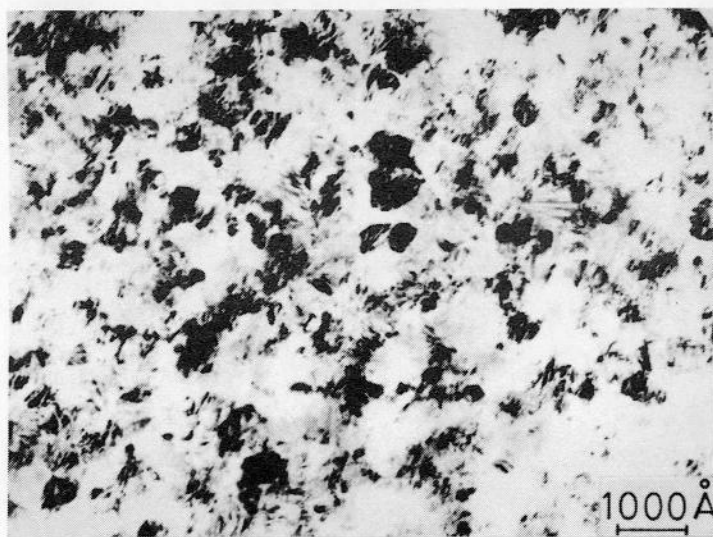
基板と成長層の間の格子不整合、熱膨張係数の差、イオン性の差等により発生する欠陥のミクロな構造を調べる目的でTEMによる観測を行なった。

超高分解能TEMを用いた断面格子像観察は、Ⅲ－Ⅴ族ヘテロ界面の構造解析のための非常に有効な手段として用いられている。しかしながら、この手法を積層欠陥エネルギーの小さなⅡ－Ⅵ族化合物に用いるには注意が必要である。すなわち、断面格子像観察には通常200 Å以下の非常に薄い試料が必要であり、試料作製のために～5 KeVのAr⁺イオンによりスパッタリングを行なうが、Cullisらは、このプロセスによりCdTe, ZnSe, ZnS等のⅡ－Ⅵ族化合物表面付近に～100 Åほどの径の転位ループが多数誘起されることを報告している⁶¹⁾。したがって、観測された欠陥がはたして格子不整により生じた固有のものなのか、あるいはイオン損傷によるものなのかが区別できない場合も生じる可能性がある。実際、Williamsらは、常圧MOCVD法によりGaAs(100)基板上に成長したZnS薄膜の構造解析を行ない成長層中のFrank転位ループ密度を $2\sim7\times10^{17}\text{cm}^{-3}$ と見積もっている³⁷⁾、もしこのように多数の転位が存在するとすれば、p型のみならずn型伝導制御さえも困難であろうと推察される。

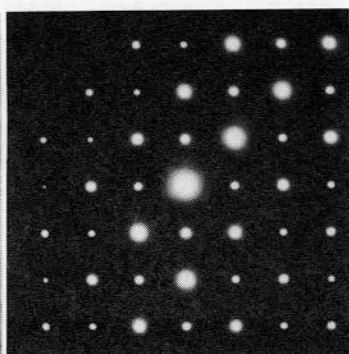
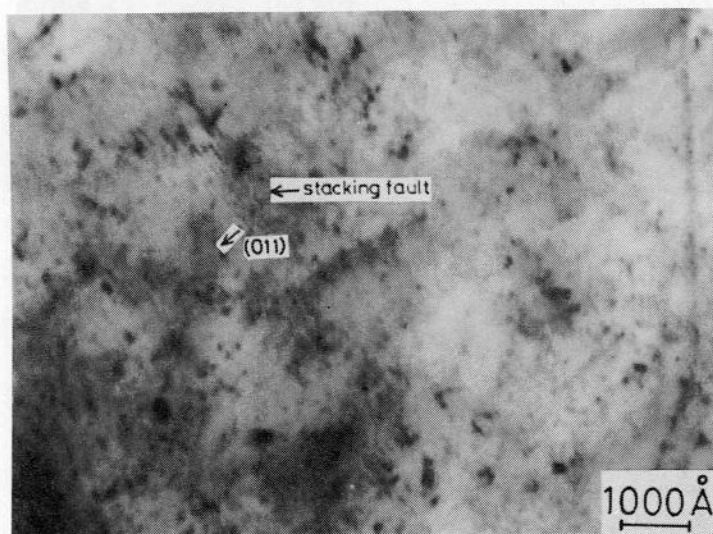
そこで本研究においては、試料作製段階で、成長層中にダメージが生じにくい方法を選択した。すなわち、NH₄OH(1):H₂O₂(20)の溶液中でGaAs基板のみを選択的にケミカルエッチングして、成長層のみを取り出し、試料ホルダー(Cuメッシュ)上に固定した。使用したTEMは大阪大学超高压電子顕微鏡センターに設置されている加速電圧2 MeVの電子顕微鏡である。この加速電圧では、電子の速度 v 。($v/c=0.98$, c は光速を示す。) とド・ブロイ波長 λ 。($\lambda=0.005\text{Å}$) を計算するのに特殊相対論に基づく補正が必要である。従って、電子の透過度は、通常の100 KeV級の電子顕微鏡よりも向上するため数千Å以上の膜厚の試料を観察することができる。本研究では、すべての試料の膜厚を～4000 Åとし平面観測(plane-view)により評価した。

Fig. 3・2-7, -8, -9にGaAs(100), (110), (111)B基板上に作製したZnS薄膜のTEM像の基板温度依存性を示す。

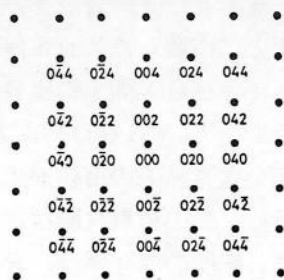
(100)面上の成長層は $T_s=180^\circ\text{C}$ では、(111)方向に配向した多結晶であるが、 $T_s=300^\circ\text{C}$ 以上の基板温度では(ii)の電子線回折パターンに見られるように完全立方晶系の薄膜が成長している。一方、明視野像には、積層欠陥フリンジが見られる。この積層欠陥は、{111}面上にあり転位線は[110]方向に平行である。また、転位のタイプは、Frankの部分転位であり、バーガース・ベクトル b は $b=a/3[111]$ である。フリンジの幅は、どれも約400 Åほどである。(100)面と積層欠陥面((111)面)とのなす角を θ とすると、 $\cos\theta=1/\sqrt{3}$ となる。

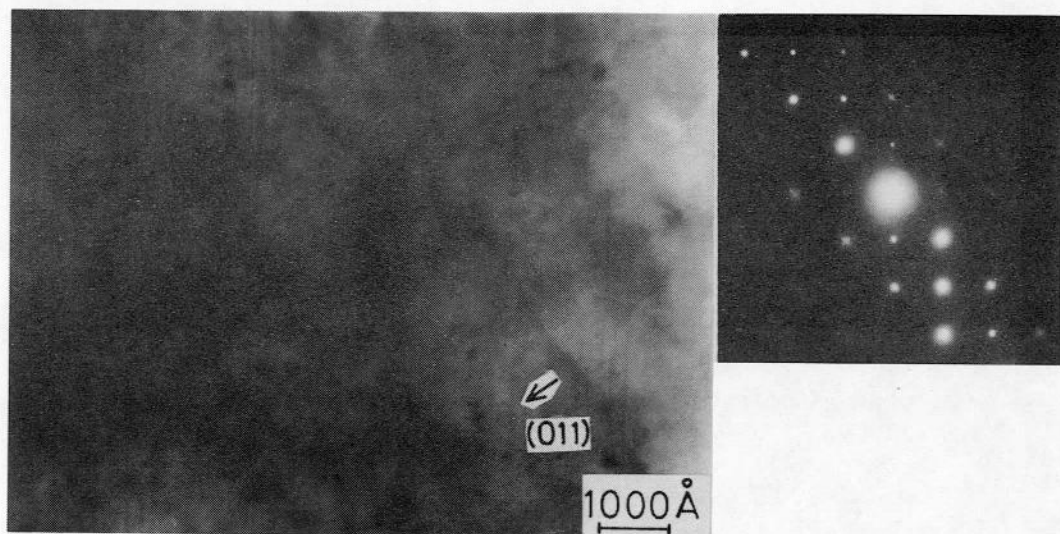


(i) $T_s = 180^\circ\text{C}$ on GaAs (100)

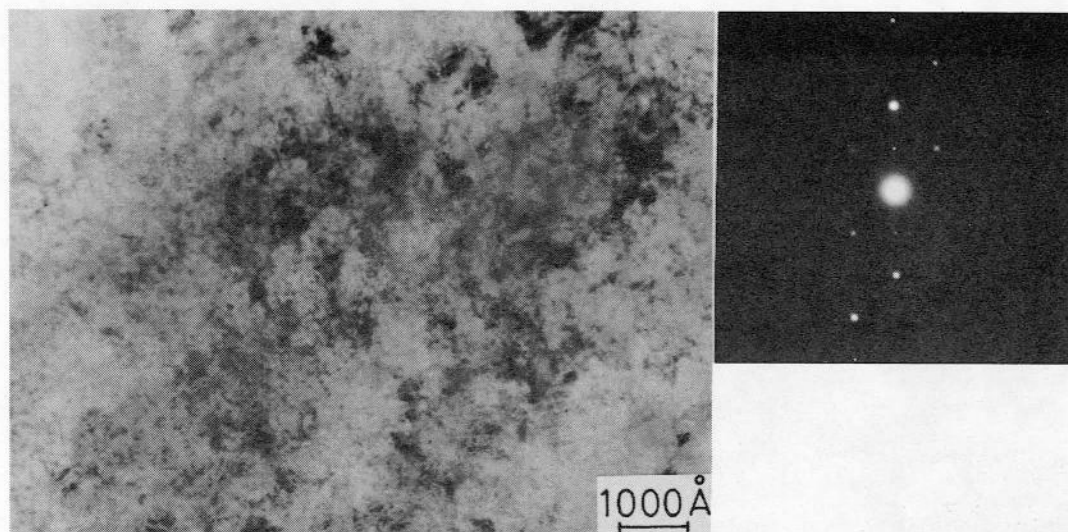


(ii) $T_s = 300^\circ\text{C}$ on GaAs (100)





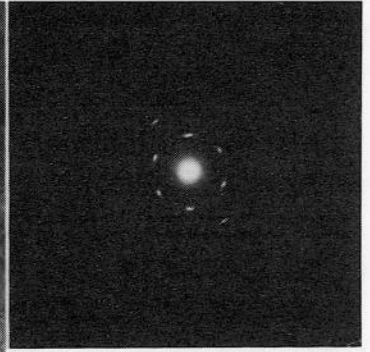
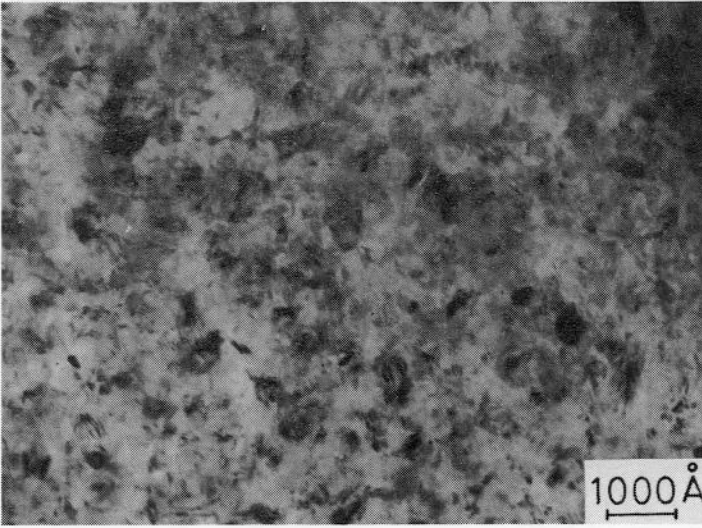
(iii) $T_s = 400^\circ\text{C}$ on GaAs (100)



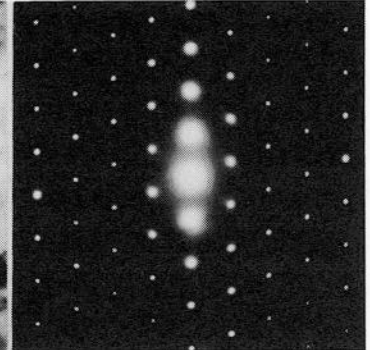
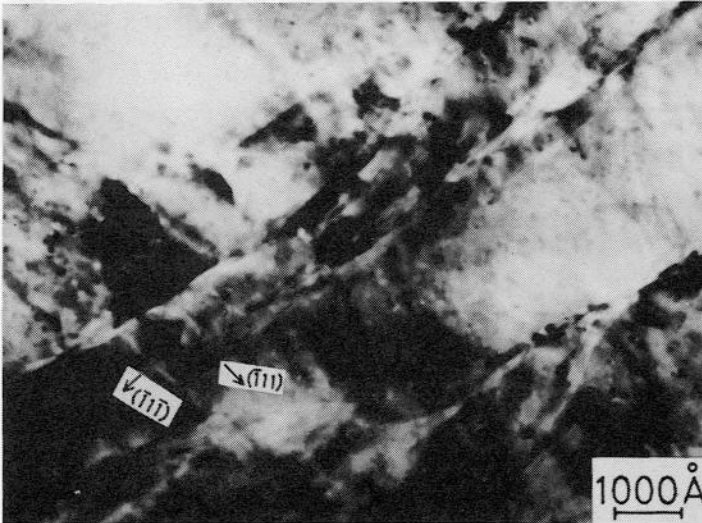
(iv) $T_s = 550^\circ\text{C}$ on GaAs (100)

Fig. 3・2-7

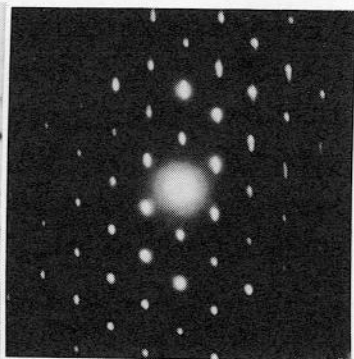
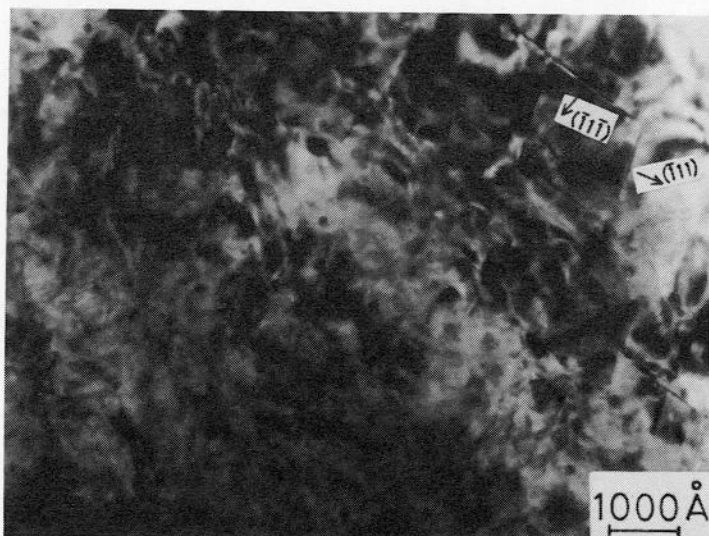
さまざまな基板温度でGaAs (100) に成長させたZnS薄膜のTEM明視野像と電子線回折パターン



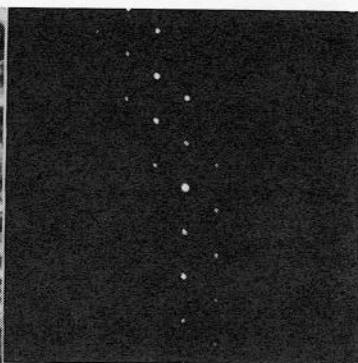
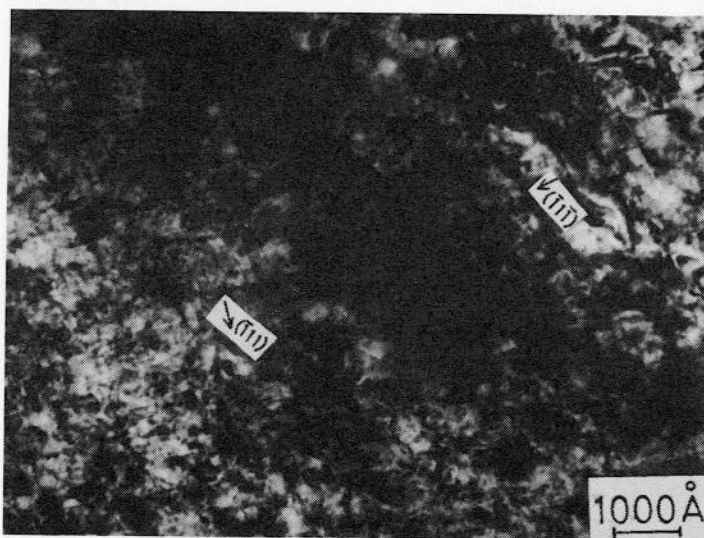
(i) $T_s = 180^\circ\text{C}$ on GaAs (110)



(ii) $T_s = 300^\circ\text{C}$ on GaAs (110)



(iii) $T_s = 400^\circ\text{C}$ on GaAs (110)



(iv) $T_s = 550^\circ\text{C}$ on GaAs (110)

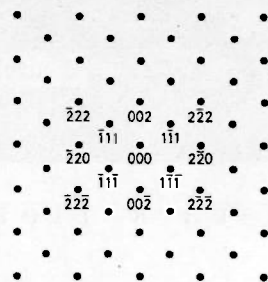
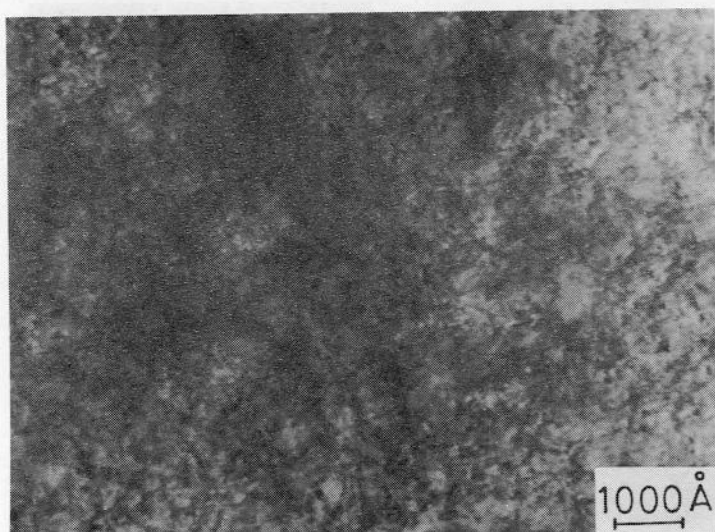
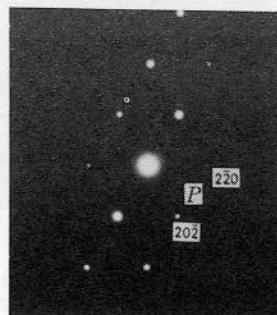


Fig. 3・2-8

さまざまな基板温度でGaAs (110) に成長させたZnS薄膜のTEM明視野像と電子線回折パターン



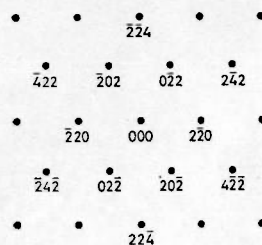
bright field image



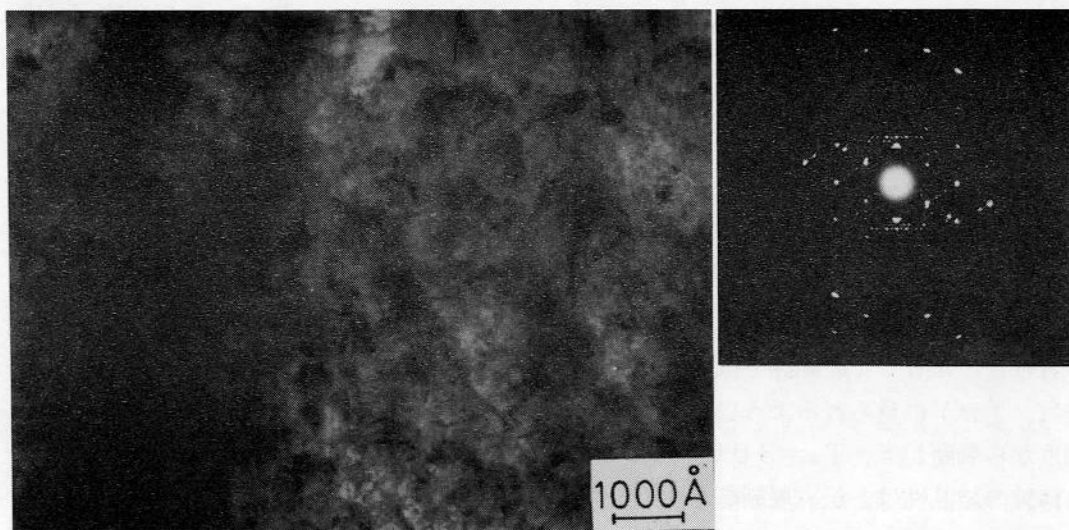
$P \frac{1}{3} (4\bar{2}2)$



dark field image



(i) $T_s = 400^\circ\text{C}$ on GaAs (111)B



(ii) $T_s = 550^\circ\text{C}$ on GaAs(111)B

Fig. 3・2-9

GaAs(111)B基板上に成長させたZnS薄膜のTEM明視野像、暗視野像と電子線回折パターン

従って、積層欠陥の幅は $400/\cos\theta \approx 700 \text{ \AA}$ である。これらの積層欠陥が、膜中のどの深さに分布しているかは、この写真からは明らかではない。しかしながら、X線回折の結果から、膜の薄い段階では、格子不整により生ずる欠陥が多数存在するものと考えられることから界面付近に多く分布している可能性が強い。積層欠陥密度は、約 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ である。成長層中には、このほかに直径約 $100 \text{ \AA}$ の Frank タイプの転位ループやミスフィット転位が観測される。転位ループ密度は約 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ である。ミスフィット転位は、(iii) に示すように $b = a/2 [110]$ であり、転位線とバーガース・ベクトルが 60° の角をなすタイプのものである。転位密度は、 $T_s = 300 \sim 400^\circ\text{C}$ の範囲ではそれほど変化が見られないが、 $T_s = 550^\circ\text{C}$ での成長層では、(iv) に見られるように積層欠陥、転位ループ密度ともに約一桁増加する。転位密度から判断して、 $T_s = 300 \sim 400^\circ\text{C}$ で $\text{GaAs}(100)$ 基板上に育成した ZnS 薄膜の結晶性は、伝導度制御をするための必要条件を十分に満たしているものと考えられる。

(110) 面上に作製した成長層も、Fig. 3・2-8 に示すように (100) 面上のものと同様に $T_s = 180^\circ\text{C}$ では (111) 方向に配向した多結晶となり、 $T_s = 300^\circ\text{C}$ 以上でエピタキシャル成長する。明視野像に、長さ $2000 \text{ \AA} \sim 1 \mu\text{m}$ のすじが多数観測されるが、この場合、入射電子ビームの方向 $[110] \perp$ 積層欠陥面 ($\bar{1}11$)、 $(1\bar{1}1)$ 、 $(\bar{1}1\bar{1})$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ の条件が満たされるので、すじ一本が一つの積層欠陥面に対応する。(ii)、(iii) に示すように、積層欠陥密度は、基板温度が高くなるとともに増加する。

Fig. 3・2-9 には、 $T_s = 400^\circ\text{C}$ で (111) B 面上に成長させた ZnS 薄膜の TEM 明視野像と暗視野像を示す。積層欠陥密度は約 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、転位ループ密度は、約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であり、(100) 面上のものより多い。また、電子線回折パターンには、P と印したところに $1/3n(422)$ シリーズのスポットが見られ、基板に平行な面内での双晶や積層欠陥が多く存在していることを示している⁶²⁾。

3・3 光学的性質

3・3・1 測定方法

Fig. 3・3-1に本実験で用いたフォトルミネッセンスの測定系のブロック図を示す。励起光源としては、He-Cdレーザー (Omnichrome 社製, 325 nm, 出力1.5 mW又は20 mW)を用いた。レーザー光は、150 Hzのチョップパで断続し、クライオスタット中の試料に照射した。試料からの発光は、石英レンズにより分光器のスリット上に集光した。

分光器は、焦点距離1 mのシングル・グレーティングであり (Jobin-Yvon 社製)、回折格子は1200本/mm、逆分散は0.8 nm/mmである。分光器により分光された光は、光電子増倍管 (浜松フォトオニクス社製 R943-02)で検知され、チョップパからの150 Hzの参照信号とともに、ロックインアンプ (Princeton Applied Research 社製 Model 124A) に入力し、増幅された信号をペンレコーダーにより記録した。

励起光強度依存性の実験では、ND (Neutral Density) フィルター (東芝硝子社製) をHe-Cdレーザーと試料の間にセットすることにより励起光強度を変化させた。

ZnSのバンドギャップは、4.2 Kで3.84 eVであり、He-Cdレーザーでは帯間励起ができない。そこで、Xe-Clエキシマレーザー (NDC社製 EX-87 308 nm, パルス幅15 ns, 繰り返し5 Hz)を用いて、フォトルミネッセンスの時間分解スペクトルを測定した。なお、レーザーの最大出力は250 KWであるが、高密度励起効果による、ピークエネルギーのシフトやブロードニングを避けるために、できるだけ低い励起密度 (約400 W/cm²) で測定を行なった。Fig. 3・3-2にその測定システムを示す。測定は、定常発光測定と同様に、試料からの発光を分光器を通して光電子増倍管に導き、それからの信号をボックスカー積分器 (Princeton Applied Research 社製 Model 160) に入力した。ボックスカー積分器は、アパーチャー時間2 μ secのゲ

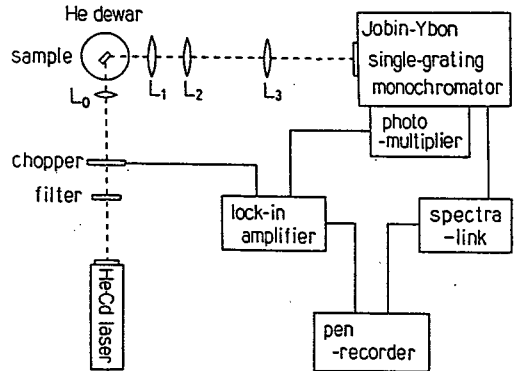


Fig. 3・3-1

定常励起によるフォトルミネッセンス測定装置図

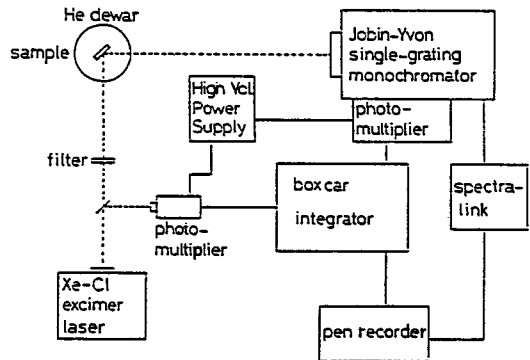


Fig. 3・3-2

Xe-Clエキシマレーザー励起による時間分解発光スペクトルの測定装置図

ートパルスを入蔵のFETに入力すると、この間の光電子増倍管からの信号を積分し出力するというものである。時間とともに減衰する発光の様子は、ゲートパルスを励起直後から遅延させることにより測定した。

Fig. 3・3-3に反射スペクトルの測定システムを示す。光源としてはXeランプ（ORC社製 300W）を用いた。光源からの光は、試料にほぼ垂直になるように照射してその反射光を分光器に集光した。その他の測定系は、Fig. 3・3-1のものと同一である。

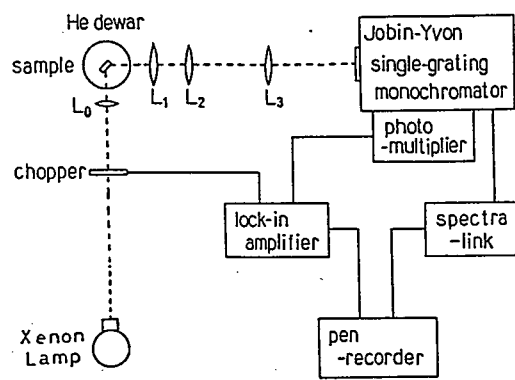


Fig. 3・3-3
反射スペクトルの測定装置図

3・3・2 反射スペクトルによるバンドギャップの決定

励起子と端発光の観測から不純物の深さを評価するためには、自由励起子線のエネルギーを明らかにしなければならない。

Fig. 3・3-4 (a)の実線は、ヨウ素輸送法により育成した高品質立方晶ZnS単結晶の(110)へき開面の4.2Kにおける反射スペクトルである。一方、点線は、分極パラメーター($4\pi\beta$)及びダンピング因子($h\Gamma$)として、 $4\pi\beta = 1.05 \times 10^{-2}$ 、 $h\Gamma = 3.1 \text{ meV}$ を用いて計算した理論曲線であり⁶³⁾、実験値とよく一致している。このことから、歪のない立方晶バルク単結晶の横型自由励起子(lower polariton)エネルギーは、 3.799 eV 、縦型自由励起子(upper polariton)エネルギーは、 3.803 eV であることが明らかとなった。これに対して(b)に示すように、ZnS/GaAs(100)(膜厚 $1.2 \mu\text{m}$)の励起子付近のディップはバルクのそれと比較してブロードであり、lower polaritonの位置は、バルクよりも低エネルギー側の $3.797 \sim 3.798 \text{ eV}$ に位置する。これは、前節で示したように成長層に若干の引っ張り応力が加わるために、価電子帯の重い正孔(hh)と軽い正孔(lh)のバンドの縮退が解けるためであろうと考えられる。

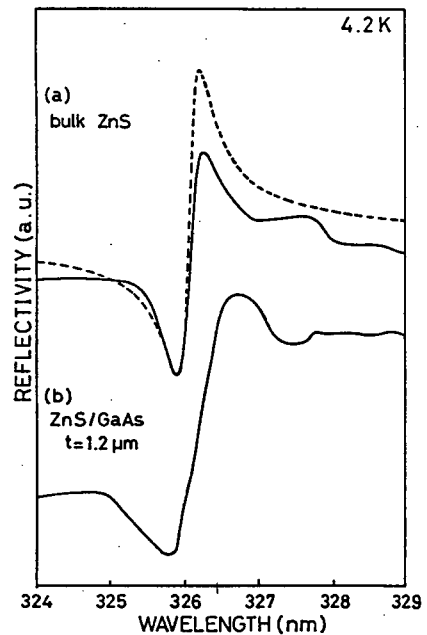


Fig. 3・3-4
バルク立方晶ZnS及びZnS/GaAs(100)エピタキシャル薄膜の反射スペクトル

バルク ZnS の格子定数を a_{ZnS} 、ZnS 薄膜の界面に垂直方向の格子定数を $a_{\perp\text{ZnS}}$ とすると、成長層中の引っ張り応力 ε_{ZnS} は次式により定義され、

$$\varepsilon_{\text{ZnS}} = (a_{\text{ZnS}} - a_{\perp\text{ZnS}}) / a_{\text{ZnS}} \quad (3 \cdot 3 - 1)$$

X線スペクトルによる結果から、膜厚が $1.2 \mu\text{m}$ のときの $a_{\perp\text{ZnS}} = 5.407 \text{ \AA}$ であるから、 $\varepsilon_{\text{ZnS}} = 4 \times 10^{-4}$ と計算される。変形ポテンシャルを用いて理論計算を行なうと、この歪の大きさでは、価電子帯のスプリットイングが $\sim 1.0 \text{ meV}$ 、バンドギャップは $\sim 1.5 \text{ meV}$ 小さくなり、実験結果をうまく説明することができる⁶⁴⁾。

3・3・3 励起子及び端発光

構造解析から GaAs (100) 面上のエピタキシャル膜の結晶性が最も良好であることが明らかにされたので、本節では (100) 面上の成長層の光学的性質についての評価を行なった。

Fig. 3・3-5 に 2 次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS) による ZnS 成長層の不純物の深さ方向分布を示す。界面から約 $0.3 \mu\text{m}$ ほどの領域では、Na, Li などの不純物がパイルアップし、基

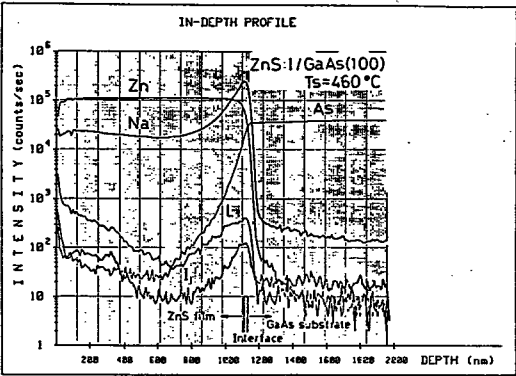


Fig. 3・3-5 SIMS による ZnS : I 成長層の不純物の深さ方向分布

板からの As の拡散も大きい。一方、X線回折の測定結果から、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下の膜厚では、膜中に加わる引っ張り応力が大きく、結晶性も良好なものとは言えないことが分かっている。

従って、PL の測定には、歪が小さく、純度の高い $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の膜厚の試料を用いた。

Fig. 3・3-6 (a) はアンドープ ZnS の 4.2 K における PL スペクトルである。 440 nm 付近に Cu-blue と考えられる発光が観測されるが、それ以外の深い単位に参与した発光は見られず、 $325 \sim 350 \text{ nm}$ 付近に励起子発光および端発

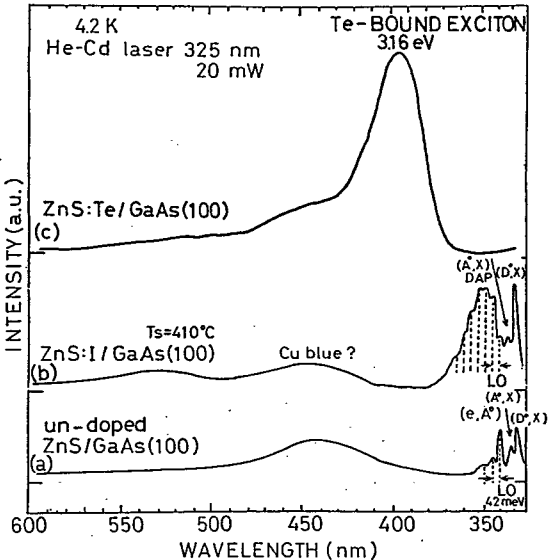


Fig. 3・3-6

$T_s = 410^\circ\text{C}$ の条件で GaAs (100) 基板上にエピタキシャル成長させたアンドープ ZnS, ZnS : I, ZnS : Te の PL スペクトル

光が観測される。著者の知るかぎり、cw-レーザー励起によるMOCVD-ZnSのバンド端発光に関するデータはこれが初めてである⁴²⁾。He-Cdレーザー(325 nm)のエネルギーは、3.81 eVであり帯間励起できていないが、4.2 Kにおける自由励起子線(upper polariton 線の高エネルギー側のすそ)を共鳴励起できるので、束縛励起子発光が観測できるものと考えられる。Fig. 3・3-7(a)にバンド端付近の拡大図を示す。(D⁰, X)線(中性ドナーに束縛された励起子発光)は、3.790 eVに観測される。一方、3.766 eVと3.741 eVにピークを持つ発光(I₁β, I₁γ)は、LO(縦光学)フォノンレプリカを伴っており、(A⁰, X)(中性アクセプターに束縛された励起子発光)と同定される。

比較のために、Fig. 3・3-8にエキシマーレーザーを用いた帯間励起による結果を示すが、各束縛励起子線の位置は互いに一致している。なお、自由励起子発光線(E_x)は、3.800 eVであり、反射スペクトルとの対応から、upper polariton と lower polariton のほぼ中間に位置していることが分かった。

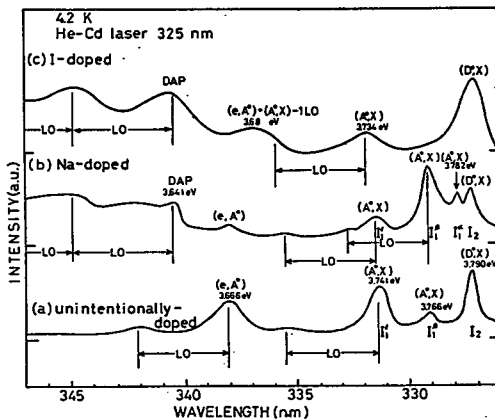


Fig. 3・3-7

アンドープZnS, ZnS:I, ZnS:Naのバンド端付近のPLスペクトル

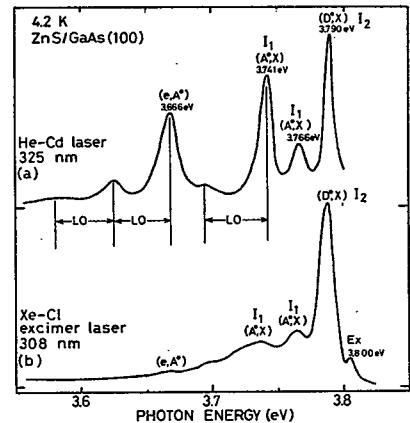


Fig. 3・3-8

He-Cdレーザー(325 nm)定常励起及びXe-Clエキシマーレーザー(308 nm)帯間励起によるアンドープZnS成長層のPLスペクトル

有効質量近似で取り扱える程度の浅い不純物に束縛された励起子線と、これらの発光に関与するドナー、アクセプターのイオン化エネルギーの関係は、電子と正孔の有効質量比 σ ($\sigma = m_e^*/m_h^*$)から理論的に次のように与えられる⁶⁵⁾。

$$(D^0, X) = E_g - E_{ex} - \gamma_D(\sigma) E_D \quad (3-1)$$

$$(A^0, X) = E_g - E_{ex} - \gamma_A(\sigma) E_A \quad (3-2)$$

ここで、 E_g はバンドギャップ(3.840 eV)、 E_{ex} は自由励起子の束縛エネルギー(40 meV)、 $\gamma_D(\sigma)$ 、 $\gamma_A(\sigma)$ は σ によって決定される係数、 E_D 、 E_A はそれぞれドナー、アクセプターのイオン化エネルギーである。

ZnSの電子の有効質量 m_e^* は、0.39 m_0 であることが知られているが、正孔の有効質量は明らかにされていない。従って、ここでは励起子の換算質量 μ_{ex} から逆算し

た値を、実効的な正孔の有効質量とする。すなわち、

$$E_{ex} = e^2 \mu_{ex} / 2 \hbar^2 \epsilon_0^2 \quad (3-3)$$

$$\mu_{ex} = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*) \quad (3-4)$$

の関係から、 $m_h^* = 0.39 m_0$ と計算される。ただし、 e は電子の電荷、 $\hbar$ はプランク定数、 ϵ_0 は静的誘電率を表している。

$\sigma = 0.95$ のときの γ_D 、 γ_A の大きさは、それぞれ $\gamma_D = 0.10$ 、 $\gamma_A = 0.12$ と見積もることができる^{26), 65)}。(3-1)式より、 3.790 eV の(D^0 , X)発光に関与するドナーのイオン化エネルギーは、 $E_D = 0.10 \text{ eV}$ と計算される。この値は、有効質量から予想される単位 0.076 meV に比較的近く、過去にバルクZnSで報告されている浅いドナーレベルとはほぼ一致している¹³⁾。一方、 $I_{1\beta}$ 及び $I_{1\gamma}$ に関与するアクセプターレベルは、それぞれ 0.28 eV 、 0.49 eV と計算され、有効質量近似で取り扱えないような深い単位である。これらのアクセプタ種の同定は、現時点では困難であるが、ZnSe結晶における $I_{1\delta}$ 発光やY発光との対応から、Cu、Znの空孔、転位等が可能性として考えられる。今後、これら深いアクセプタレベルの空間的対称性を、ゼーマン効果や一軸性応力効果から明らかにし、その起源について検討を加える必要がある。

3.666 eV にゼロフォノン線を持ち、2~3個のLOフォノンレプリカを伴った発光帯は、Fig. 3-3-9に示すように、励起光強度を変化させても、そのピークエネルギーはシフトしないことから(e , A^0)発光(自由電子とアクセプターに束縛された正孔の再結合発光)であるものと判断される⁶⁶⁾。アクセプターレベルの深さは、 0.174 eV である。アクセプター不純物としては、SIMSのデータからNaまたはLiである可能性が高い。

ZnSエピタキシャル成長層のバンドギャップ中に形成される単位を明らかにするために、さまざまな不純物を添加し、バンド端発光の変化を評価した。ドナー不純物としてヨウ素をドーブした成長層($T_s = 410^\circ\text{C}$)のPLを

、Fig. 3-3-6(b)及びFig. 3-3-7(c)に示す。アンドープ膜と比較して、 $I_{1\beta}$ 及び $I_{1\gamma}$ の励起子発光は消失し、(D^0 , X)線の半値幅は、約2.2倍大きくなり、新たに 3.734 eV に $I_{1\delta}$ (A^0 , X)が現われる。一方、 3.641 eV にゼロ・フォノン線を持つ発光が観測されるが、この発光帯は、Fig. 3-3-10に示すように励起後、時間とともに低エネルギー側にシフトすることから、DAP発

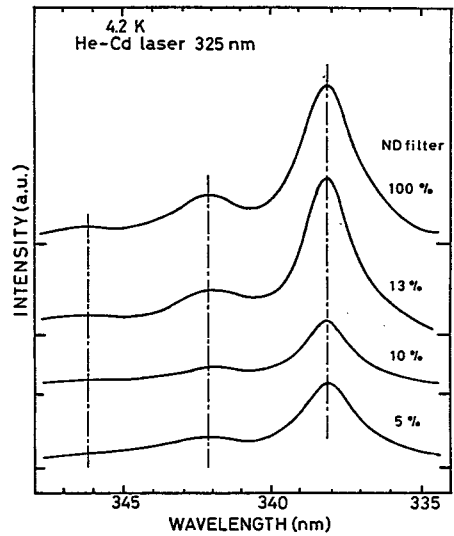


Fig. 3-3-9

3.666 eVにゼロ・フォノン線を持つ発光帯のPLスペクトルの励起光強度依存性

光（ドナー・アクセプター対発光）であることが明らかとなった⁶⁶⁾。DAP発光のゼロ・フォノン線のエネルギー E_{DAP} は、次の式で与えられる。

$$E_{DAP} = E_g - (E_D + E_A) + E_C$$

ここに E_c は、クーロン項と呼ばれ、イオン化ドナー—アクセプター間のクーロンエネルギーを表す。DAP 発光に關与する不純物準位として、 $E_D = 0.10 \text{ eV}$ 、 $E_A = 0.174 \text{ eV}$ とすると、 $E_c = 77 \text{ meV}$ と計算され、バルク $\text{ZnS} : \text{I}$ の DAP 発光のクーロン項 (40 meV) よりもかなり大きい。

Fig. 3・3-11に、ヨウ素ドー
プZnSのPLの基板温度依存性を示す。

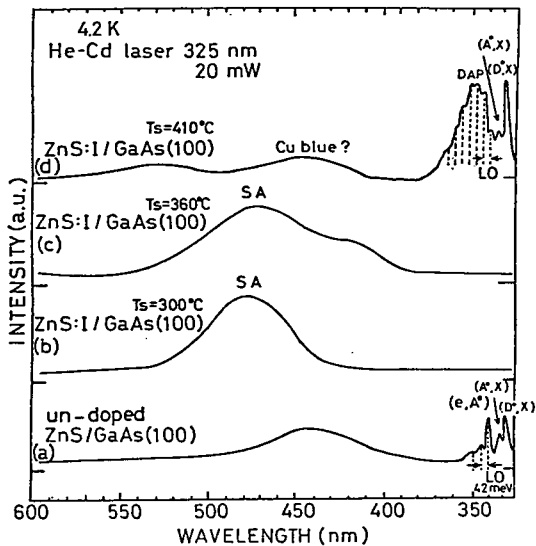


Fig. 3 · 3-11

ヨウ素ドーブZnSのPLスペクトルの基板温度依存性

上で急激に減少するために、 $T_s = 410^\circ\text{C}$ では、孤立したIドナー準位と浅いアクセプター準位の間の発光の方が強く現われるようになったものと考えられる⁴²⁾。

本研究では、アクセプタ不純物としてNaに着目し、これをアンドープZnSに熱拡散により添加することが試みられた。Naの熱拡散は、石英アンプルの片側にアンドープZnSを、もう一方の側にNa₂SeとSを入れて真空封入し、ZnS側を500℃、Na₂Se側を550℃とする事により行なった。こうして得られた試料のPLスペクトルをFig. 3・3-7(b)に示す。アンドープ膜と比較して、3.782 eVに(A⁰, X)線(I_{1a})と、3.641 eVにゼロ・フォノン線を持つDAP発光が、新た

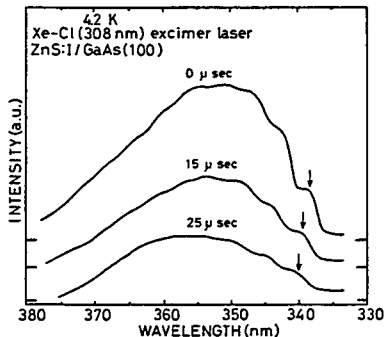


Fig. 3·3-10

3. 641 eVにゼロ・フォノン線を持つ発光帯のXe-Clエキシマレーザー励起による時間分解発光スペクトル

$T_s = 410^\circ\text{C}$ では、(D^0 , X)線やDAP発光の強度と比較して、Cu-blue, Cu-green等の深い準位の発光は弱い。これに対して、 $T_s = 300 \sim 360^\circ\text{C}$ では、バンド端の発光は完全に消失し、480 nm付近にピークを持つ強烈な青色発光が観測される。この発光は、孤立したIドナーとIドナーとZnの空孔からなる複合アクセプターとの間の電子遷移($(I_s^+)^{\bullet-} - (V_{zn}^{2-} - I_s^+)^h$)による発光(Self Activated Emission, SA発光)である。PLスペクトルの結果から判断して、SA発光に寄与する($V_{zn}^{2-} - I_s^+)^h$ 複合アクセプターの濃度が $T_s = 360^\circ\text{C}$ 以

に観測される。なお、 $I_{1\alpha}$ 線は、NaをドーピングしたバルクZnSにおいても強く観測されることからNaアクセプターレベルが関与しているものと考えられている⁶³⁾。(3-2)式から $I_{1\alpha}$ 線に関与するアクセプター準位を計算すると、 $E_A=0.15\text{ eV}$ となり、アンドープ膜の(e, A^0)発光に関与する準位に比較的近い。このように、光学的に活性なNaアクセプター準位が、エピタキシャルZnS中に形成されることが明らかにされたため⁶⁶⁾、p型伝導をめざして、MOCVD成長中にNaを高濃度で添加する試みが、現在なされている⁴³⁾。

一方、 $(\text{CH}_3)_2\text{Te}/\text{H}_2\text{S}$ のモル比を 10^{-4} として、極微量のTeを添加した膜では、Fig. 3・3-6(c)に見られるように、320-360nm付近の発光は消失し、3.16eVにTeによるアイソエレクトロニック束縛励起子発光が、2.8eV付近にTe-Te pairによるものと推測されている励起子発光が観測される⁶⁷⁾、⁶⁸⁾。これら励起子の発光強度は非常に強いことから、Te不純物は、紫色領域での発光中心として有望であろうと考えられる。

最後に、エピタキシャルZnSの4.2Kにおいて観測されるバンド端発光のエネルギーとドナー、アクセプターの準位及びその起源をTable 3・3-1にまとめ、それらの発光遷移モデルをFig. 3・3-12に示す。

Table 3・3-1

4. 2Kにおいて観測されるZnS成長層のバンド端発光エネルギーとドナー・アクセプターの準位及びその起源

	発光エネルギー (eV)	発光の種類	準位(eV)	起源
励起子発光	3.800 ±0.002	E_x		free exciton
	3.790	(D^0, X)	0.10	I_s or V_s
	3.782	(A^0, X) $I_{1\alpha}$	0.15	Na_{zn}
	3.766	(A^0, X) $I_{1\beta}$	0.28?	{ V_{zn}, Cu_{zn} or
	3.741	(A^0, X) $I_{1\gamma}$	0.49?	
	3.734	(A^0, X) $I_{1\delta}$	0.55?	dislocation?
	3.16	{ isoelectronic bound exciton		Te_s
	2.80			Te_s-Te_s pair
端発光	3.666	(e, A^0)	0.174	Na_{zn} or Li_{zn}
	3.641	DAP		I_s-Na_{zn} or I_s-Li_{zn}

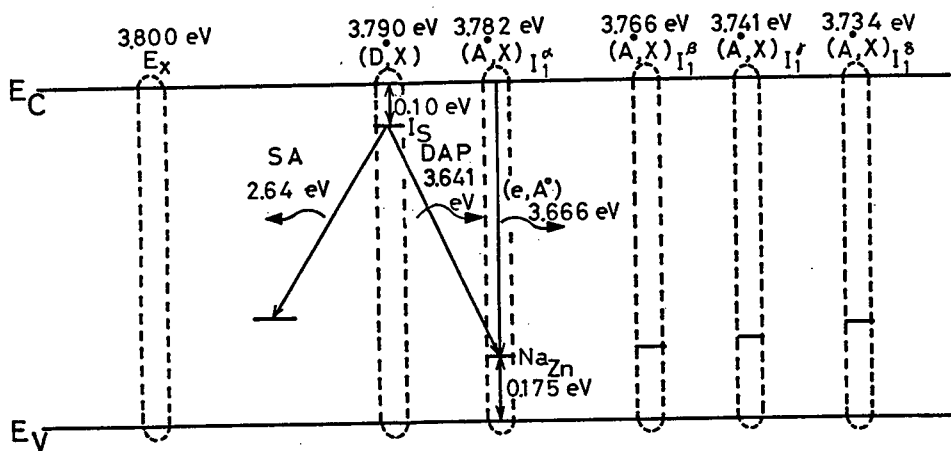


Fig. 3・3-12
エピタキシャルZnS薄膜の4.2 Kにおける発光遷移モデル

3・4 電気的性質

3・4・1 基板温度依存性

Fig. 3・4-1にアンドープ及びヨウ素ドープZnSの比抵抗率の基板温度依存性を示す。アンドープ膜では、 $T_s = 225 \sim 410^\circ\text{C}$ の範囲で、比抵抗率は約 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ でほぼ一定である。これに対して、ヨウ素ドープ膜では、 $T_s = 300^\circ\text{C}$ で $1 \Omega \cdot \text{cm}$ (電子濃度 約 10^{17}cm^{-3}) の低抵抗n型伝導となる。しかしながら、同一条件でヨウ素を添加 ($(\text{I}_2)/(\text{DMZ}) = 0.2$) しているにも係わらず、低抵抗になる温度範囲は非常に狭い。SIMS分析から膜中に取り込まれるヨウ素の量が、温度上昇とともに減少していることが分かっており、 $T_s = 300^\circ\text{C}$ 以上での比抵抗率の上昇は、このことが原因であろうと考えられる。一方、 $T_s = 300^\circ\text{C}$ 以下での比抵抗率の上昇は、低温成長のため結晶性が悪化し、格子欠陥等にキャリアが補償されているものと考えられる。 $T_s = 300^\circ\text{C}$ 以上で、取り込まれるヨウ素の量が激減する原因が、ヨウ素の付着係数の低下によるものなのか、それとも成長機構の変化によるものなのか明らかでない。今後、ヨウ素がドーピングされる過程を、反応機構の基礎にたちかえって研究する必要がある。

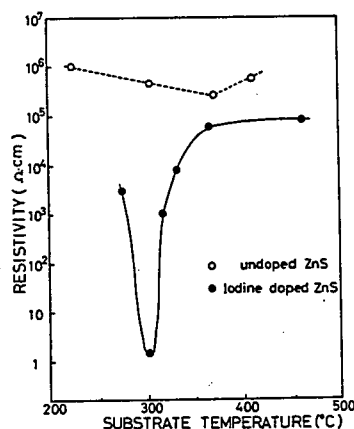


Fig. 3・4-1
アンドープ及びヨウ素ドープZnS薄膜の比抵抗率の基板温度依存性

3・4・2 ヨウ素添加量依存性

ZnS薄膜の電気伝導の制御は、デバイスへ応用する上で極めて重要な課題である。特に、将来pn接合により半導体レーザーを実現するためには、縮退する領域（キャリア濃度 $10^{19} \sim 10^{20}$ ）まで高濃度に不純物をドーピングしなければならない。そこで、 I_2 ガスよりも流量制御が容易で高純度（6N）なHIガスを用いて、どの程度低抵抗（高電子濃度）なn型ZnS:Iが育成可能かを調べた。

Fig. 3・4-2は、 $T_s=300^\circ\text{C}$ の条件でGaAs(100)基板上に作製したZnS:Iの比抵抗率，移動度，電子濃度のHIガス供給量依存性を示す。HIガス供給量の増加とともに、電子濃度は増加し、HI流量 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$ のときに最大電子濃度 $6.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ （そのときの移動度 $60 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 、比抵抗率 $2.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ）となり縮退する領域までドーピングされる。一方、HIガス流量をこれ以上増加させると、電子濃度及び移動度が急激に減少する。この現象は、X線回折の結果、HIガス $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$ 以上で（400）回折ピークの半値幅が増加することから、ZnS:Iの結晶性の悪化が原因であると考えられる⁶⁹⁾。

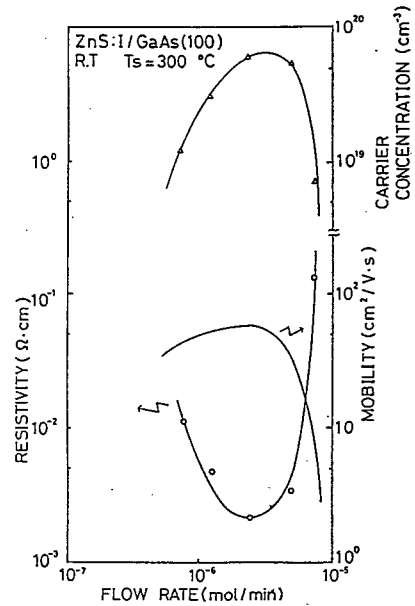


Fig. 3・4-2

ZnS:I薄膜の比抵抗率，電子濃度及び移動度のHIガス流量依存性

Table 3・4-1

MOCVD法、MBE法により作製されたn型ZnS

不純物	ドーパント	比抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)	電子濃度(cm^{-3})	特長
A1	$(\text{CH}_3)_3\text{Al}$	3×10^{-2}	8×10^{18}	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{DEZ} \cdot \text{DES}) \text{ 付加体使用} \\ \text{偏析現象? } ^{39)} \\ \text{メモリー効果 } ^{70)} \\ \text{結晶性悪化} \\ \text{メモリー効果なし } ^{42)} \\ \text{〃 } ^{71)} \\ \text{〃 } ^{72)} \\ \text{高濃度ドーピング可} \end{array} \right.$
C1	HCl	2×10^{-1}	?	
I	I_2	5×10^{-1}	2×10^{17}	
I	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	2×10^{-2}	6×10^{18}	
I	HI	2×10^{-3}	6×10^{19}	
A1	A1	5×10^{-2}	1×10^{19}	MBE成長

MOCVD成長ZnSのドナー不純物としては、Table 3・4-1に示すようにこれまで、AlとClの添加が試みられている。(CH₃)₃Alをドーパントとして用いる場合、高濃度にドーピングするためには、ZnソースとしてDEZ・DESの付加体を用いなければならない、最大電子濃度もヨウ素を用いた場合よりも約一桁小さい³⁹⁾。一方、HClをドーパントとする場合は、HClガスの反応性が高いために、成長槽に残留してメモリー効果をおこしたり、結晶性を悪化させたりするために0.2Ω・cm以下の比抵抗率のものは得られていない⁷⁰⁾。これに対して、ヨウ素を用いた場合は、高い移動度を示しながら $6.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ までドーピングが可能であり、制御性も高いことから、ドナー不純物として最も適した不純物であると結論できる⁴³⁾。

3・5 結言

X線回折及び透過型電子顕微鏡観察の結果から、 $T_s = 300 \sim 400^\circ\text{C}$ の基板温度範囲で、GaAs(100)基板上に高品質立方晶ZnSがエピタキシャル成長することが明らかにされた。

ドーパントとしてヨウ素を用いることにより、n型伝導度制御に成功した。なお、n型ZnS:Iを発光層とするMIS型発光ダイオードが試作され、順方向バイアスで比較的高輝度の青色発光が観測されている。青色ダイオードの詳細については、第7章の「工学的応用」で述べる。

従来、困難であるとされていたZnSエピタキシャル膜の励起子及び端発光を4.2 Kにおいて測定することに初めて成功し、発光の起源について考察を行なった。バンド端近傍で強い発光が得られたことから、ZnSの応用として、青色発光ダイオードのみならず電子ビーム励起レーザー等の紫外領域での発光材料としても期待が持てよう。

第4章 超格子の概説

4・1 緒言

半導体ヘテロ界面では、バンド構造が変化するために伝導帯と価電子帯の不連続 (offset) が生じる。その不連続の特徴に従っていくつかのタイプに分けられるが⁷³⁾、Fig. 4・2-1に示すように電子、正孔ともにバンドギャップの狭い層に閉じこめられるような構造をタイプIと呼び、ZnSe-ZnSではこのタイプに属するものと考えられる。本節では、タイプIのバンド構造を有する半導体超格子の二次元的な電子構造と光学的性質について概説する。

4・2 量子井戸中の電子構造

障壁層 (ZnS) 及び井戸層 (ZnSe) の厚さを L_b , L_w としバンドオフセットの大きさを ΔE とする。今、 L_b が充分に大きければ ZnSe 中の電子 (正孔) はヘテロ界面に沿う (x , y) 面内では自由粒子として振舞い、これと垂直な z 方向では界面で反射されるため定在状態を形成する。この時の電子 [正孔] の固有関数 $\Psi_e(r)$ [$\Psi_h(r)$] と固有エネルギー E_e [E_h] は、井戸層を構成する半導体の伝導帯、価電子帯のプロット関数を $\phi_c(r)$, $\phi_v(r)$ とするとそれぞれ、

$$\Psi_e(r) = \phi_{ne}(z) \exp\{i(k_x x + k_y y)\} \phi_c(r) \quad (4-1)$$

$$\Psi_h(r) = \phi_{nh}(z) \exp\{i(k_x x + k_y y)\} \phi_v(r) \quad (4-2)$$

$$E_e(k_x, k_y; n) = \hbar^2/2m_e^* \parallel (k_x^2 + k_y^2) + E_{ze}(n) + E_g \quad (4-3)$$

$$E_h(k_x, k_y; n) = \hbar^2/2m_h^* \parallel (k_x^2 + k_y^2) + E_{zh}(n) \quad (4-4)$$

で与えられる。ここで $\phi_{ne}(z)$ [$\phi_{nh}(z)$] と $E_{ze}(n)$ [$E_{zh}(n)$] は z 方向に運動する電子 [正孔] の n 番目の固有値と固有関数であり、シュレディンガー方程式の解として求めることができる。

$$-(\hbar^2/2m_i \parallel^*) (d\phi_{ni}^2(z)/dz) + V(z) \phi_{ni}(z) = E_{zi}(n) \phi_{ni}(z) \quad (4-5)$$

但し、 $i=e$ 又は h を表す。

この方程式の解は ZnSe 中では正弦関数、ZnS 中では指数 (減衰) 関数で与えられ、 $E_{zi}(n)$ は界面でこの二つの関数とその微係数が滑らかに接続される条件から、次の非線形方程式により与えられる。

$$\tan(m_w \parallel^* E_{zi}(n) L_b^2/2\hbar^2) = \{(m_b \parallel^* (\Delta E - E_{zi}(n)) / m_w \parallel^* E_{zi}(n))\}^{1/2} \quad (4-6)$$

ここに $m_w \parallel^*$, $m_b \parallel^*$ はそれぞれ井戸層及び障壁層の電子 [正孔] の有効質量を示す。

有限なポテンシャルでは、電子〔正孔〕の波動関数は障壁層にしみだす。このため、 L_b が小さい場合には、隣接するZnSe量子井戸内の準位間に結合が生じて、その結果、連続的な小さなエネルギー帯（ミニバンド）が形成される。従って、この場合、電子〔正孔〕はトンネル効果によって複数の層に伝播が可能となる。このような周期構造（周期： $L_w + L_b$ ）のことを超格子（superlattice）と呼ぶ。超格子の分散関係 $E_z(k_z)$ は、一般によく知られているクローニツヒペニー解析により求めることができ、 $E_{zi}(k_z) < \Delta E$ の状態に対しては、

$$\cos k_z(L_b + L_w) = (\gamma^2 - \alpha^2) / 2\alpha\gamma \cdot \sinh \gamma L_b \cdot \sin \alpha L_w + \cosh \gamma L_b \cdot \cos \alpha L_w \quad (4-7)$$

を解くことによって与えられる。

ここで、

$$\alpha = \{2m_w^* E_{zi}(k_z) / \hbar^2\}^{1/2} \quad (4-8)$$

$$\gamma = [2m_b^* \{\Delta E - E_{zi}(k_z)\} / \hbar^2]^{1/2} \quad (4-9)$$

$-1 \leq \text{左辺} \leq 1$ であるから、右辺がこの条件を満たす範囲内であれば、ミニバンドが生じそれ以外ではミニギャップとなる。

次章で述べるが、ZnSe-ZnSの積層構造では $\Delta E_v > \Delta E_c$ であると考えられる。Fig. 4・2-1には、 $\Delta E_c = 0.06 \text{ eV}$ 、 $\Delta E_v = 0.82 \text{ eV}$ 、 $L_b = 50 \text{ \AA}$ 、 $L_w = 30 \text{ \AA}$ のときのバンド構造と量子レベルを示す。ここに見られるように、電子に関しては $n=1$ のミニバンドが形成され超格子状態になっている。これに対して正孔に関しては、離散的な量子レベルが形成されている。本論文においては、ZnSe-ZnSの積層構造を一貫してZnSe-ZnS超格子と呼ぶことにする。

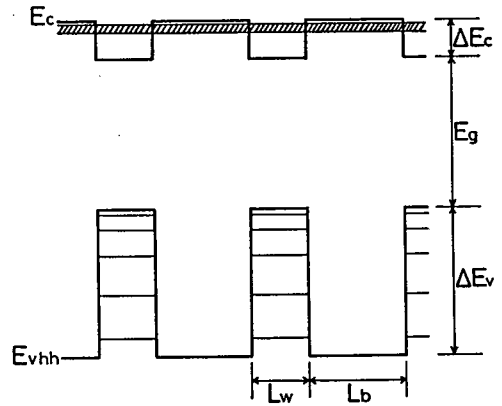


Fig. 4・2-1
ZnSe-ZnS超格子のポテンシャルプロファイルと
量子井戸に形成されるレベル

量子井戸中の電子と正孔の光学遷移の行列要素は、運動量演算子を p としたとき、

$$\langle \Psi_e(r) | p | \Psi_h(r) \rangle = \langle \phi_{nc}(z) | \phi_{nh}(z) \rangle \times \langle \phi_e | p | \phi_a \rangle \quad (4-10)$$

一般の直接遷移型の半導体では、 ϕ_e は陽イオン(cation)のs軌道関数 ϕ_e は陰イオン(anion)のp軌道関数で表されるから $\langle \phi_e | p | \phi_a \rangle \neq 0$ である。従って、(4-10)式が零でない条件は、

$$\langle \phi_{nc}(z) | \phi_{nh}(z) \rangle \neq 0 \quad (4-11)$$

である。(4-11)式の積分は $n_e = n_h$ 以外では零になる。従って、同じ量子数間

のみで遷移が許される。

この遷移則を反映して光吸収のはじまる基礎吸収端のエネルギーは、

$$\Delta E_1 = E_g + E_{ze}(1) + E_{zh}(1) \quad (4-12)$$

となり、バルクよりも高エネルギー側にシフトする。また、吸収スペクトルの形状もバルクでは $(h\nu - E_g)^{1/2}$ に比例して変化するのに対して、量子井戸では階段状になり、

$$\Delta E_n = E_g + E_{ze}(n) + E_{zh}(n) \quad (4-13)$$

でステップが現れる。実際の吸収スペクトルでは、井戸内の電子と正孔の間にクーロン引力（結合エネルギーを $E_{ex,w}$ とする。）が働き各ステップの $E_{ex,w}$ 低エネルギー側に励起吸収ピークが観測される。

Fig. 4・2-2にはZnSe-ZnS超格子において観測される吸収スペクトルの形状の模式図を示す。Fig. 4・2-1に示すようにこの構造では ΔE_C が小さいため伝導帯には $n_e=1$ のレベルしか形成されない。一方、価電子帯は歪みのために縮退が解けて重い正孔（hh）と軽い正孔（lh）の二つのバンドに分裂し各バンドで量子レベルが形成される。従って、(4-11)式の選択則から考え

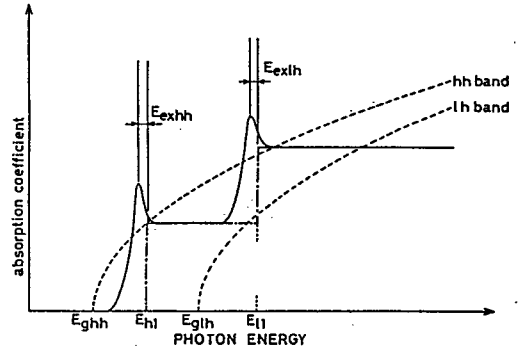


Fig. 4・2-2
ZnSe-ZnS超格子において観測される吸収スペクトルの模式図

てこの吸収スペクトルは、 $n_e=1-n_{hh}=1(E_{h1})$ と $n_e=1-n_{lh}=1(E_{l1})$ の光学遷移に対応した二段階の形状になるものと考えられる。

量子井戸中の励起子は、井戸幅 L_w が励起子の広がり（ボーア半径 r_B の2倍程度の長さ）に比較して小さくなると電子及び正孔の波動関数が z 方向に圧縮され実質的な電子、正孔間の距離は小さくなる^{74), 75)}。このため励起子の結合エネルギー（ $E_{ex,w}$ ）はバルクのそれ（ $E_{ex,bulk}$ ）と比較して大きくなる。二次元的な極限（ $L_w \rightarrow 0$ ）では $E_{ex,w} = 4E_{ex,bulk}$ となることは良く知られた事実である。これに対して有限な井戸幅中の励起子（擬二次元）の結合エネルギーは解析的に解く事はできないが、以下に示す変分法を用いて評価することができる⁷⁵⁾。励起子のハミルトニアン H は、

$$H = E_g + H_{KEze}(z_e) + V_e(z_e) + H_{KEzh}(z_h) + V_h(z_h) + H_{KEre-h}(r) + V_{e-h}(r, z_e, z_h) \quad (4-14)$$

で定義される。ただし、 z_e, z_h は電子及び正孔の井戸に垂直な方向を、 r は井戸に平行な面内での電子と正孔間の距離を表す。また、 $V_e(z_e), V_h(z_h)$ は電子及び正孔の量子井戸ポテンシャルを表し、 $H_{KEze}(z_e), H_{KEzh}(z_h), H_{KEre-h}(r), V_{e-h}(r, z_e, z_h)$ は次式で定義される。

$$H_{KEze} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \quad (4-15)$$

$$H_{KEzh} = -\frac{\hbar^2}{2m_h^*} \frac{\partial^2}{\partial z_h^2} \quad (4-16)$$

$$H_{KRe-h} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \quad (4-17)$$

$$V_{e-h}(r, z_e, z_h) = -\frac{e^2}{\epsilon(|z_e - z_h|^2 + r^2)^{1/2}} \quad (4-18)$$

但し、 μ は励起子の換算質量で次式により定義される。

$$\mu = \frac{m_e^* \parallel m_h^* \parallel}{m_e^* \parallel + m_h^* \parallel} \quad (4-19)$$

電子、正孔のサブバンド (n_e, n_h) 間の1s 励起子状態を表す波動関数として、

$$\Psi_{ne, nh} = N \phi_{ne}(z_e) \phi_{nh}(z_h) \phi_{1s}(r) \quad (4-20)$$

を用い、

$$\phi_{1s}(r) = \exp[-\alpha_{1s} \{r^2 + (z_e - z_h)^2\}^{1/2}] \quad (4-21)$$

と仮定する。 $1/\alpha_{1s}$ は励起子の広がり程度の目安を与える量である。励起子結合エネルギーは α_{1s} を変分パラメータとしたときにエネルギー極小の条件から求められる。

即ち、

$$E_{ex, w}(L_w) = \min_{\alpha_{1s}} \langle \Psi_{ne, nh} | H | \Psi_{ne, nh} \rangle \quad (4-22)$$

この解は、ヘテロ界面の障壁が無限大の時には、比較的簡単に計算することができる。Fig. 4・2-3にZnSe井戸中の励起子結合エネルギーの井戸幅依存性を示す。 $L_w \rightarrow \infty$ では $E_{ex, w} = E_{ex, bulk}$ であり、 $L_w < 2r_B$ で $E_{ex, w}$ が急激に上昇し、 $L_w \rightarrow 0$ では $E_{ex, w} = 4E_{ex, bulk}$ となっていることが分かる。ZnSe-ZnS超格子系では、 ΔE_c が小さいために電子のとじこめ条件があまくなり、実際の励起子のエネルギーはこれよりも小さくなって

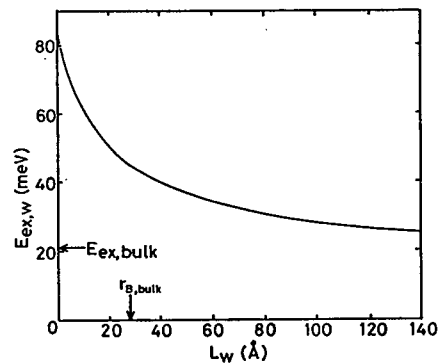


Fig. 4・2-3
ZnSe井戸中の1s 励起子の結合エネルギーと井戸幅 (L_w) の関係 但し、無限に高いポテンシャル障壁を仮定している。

いるものと考えられる。

4・3 II-VI族化合物超格子の研究動向

ワイドギャップII-VI族化合物半導体を用いた超格子は、

- (i) 励起子結合エネルギーが大きい
- (ii) 電子-格子相互作用が大きい
- (iii) 磁性イオン-励起子相互作用が大きい

等のII-VI族物質を持つ固有の光物性定数によりIII-V族超格子と比べてよりユニークな光・電子デバイスへの応用が期待できる。そのため、ここ数年来、分子線エピタキシー(MBE)、ホットウォールエピタキシー(HWE)、有機金属気相法(MOCVD)により、 $\text{ZnSe-ZnMnSe}^{76)}$ 、 $\text{ZnSe-ZnTe}^{77), 78)}$ 、 $\text{ZnSe-ZnS}^{66), 77), 79), 80)}$ 、 $\text{CdS-ZnS}^{81), 82)}$ 、 $\text{CdTe-ZnTe}^{83), 84)}$ などの超格子が作製されてきた。本節では、II-VI族超格子の特長と問題点について概説する。

(i) 先に述べたようにZnSeを量子井戸とする構造では二次元的な極限において $E_{ex, w} = 4 E_{ex, bulk} = 84 \text{ meV}$ となり、非常に大きな励起子結合エネルギーが実現される可能性がある。ただし、二次元的な励起子の振舞いを期待するためには $L_w < r_B$ としなければならない。バルクZnSeでは、 $r_B = 28 \text{ \AA}$ であるから、この場合井戸幅を非常に薄くしなければならない。このため、単原子層レベル制御された製膜技術が必要である。また、数原子層というきわめて薄い層では、界面の電子状態が励起子状態に非常に大きな影響を与えるものと考えられる⁸⁵⁾。従って、どの程度の膜厚まで有効質量近似のもとで扱えるKronig-Penny Modelが有効であるかということを実験、理論の両面で明らかにする必要があるものと考えられる。

(ii) また、励起子結合エネルギーが大きいということは、励起子の光学遷移を利用した素子を室温において実現するために適しているものと考えられるが、そのためには励起子の散乱・解離過程を明らかにする必要がある。一般に、発光、反射スペクトルにおいて観測される励起子ピークの半値幅 Γ は、温度の上昇とともに大きくなる。これは励起子が不純物や音響フォノン、光学フォノンにより散乱されるためである。特に室温付近の半値幅は主としてLOフォノンによる散乱によって決定される。この効果による半値幅のブロードニング Γ_h は次式で与えられる⁸⁶⁾。

$$\Gamma_h = \frac{\Gamma_{ph}}{[\exp(\hbar\Omega_{LO}/k_B T) - 1]} \quad (4-23)$$

ここに $\hbar\Omega_{LO}$ はLOフォノンのエネルギーを、 Γ_{ph} は励起子とLOフォノンの結合定数を

示す。GaAs-GaAlAs系の量子井戸では $\Gamma_{ph}=4\text{ meV}^{87)}$ 、GaInAs-AlInAs系の量子井戸では $\Gamma_{ph}=9\text{ meV}^{88)}$ であることが報告されているが、II-VI族化合物では電子格子相互作用が大きいためこれよりも大きな結合定数になるものと考えられる。実際、CdTe-CdZnTe系の量子井戸では $\Gamma_{ph}=40\text{ meV}$ という大きな値になるということが報告されているが⁸⁹⁾、ZnSe-ZnSSe系やZnSe-ZnMnSe系などのほとんどのII-VI族超格子では Γ_{ph} に関するデータがほとんどない。従って、今後これらの系の発光、吸収スペクトルの温度依存性等の基礎的実験を行ない励起子-LOフォノン相互作用の効果を明らかにする必要があるものと考えられる。

(iii) 一般に多くの磁性イオンは2価であるから、Cd、Zn等のII族のサイトをこれで置換することによりII-VI族化合物に磁性イオンを取り入れることができ、このようにして得られた半導体を希薄磁性半導体(dilute-magnetic-semiconductor, DMS)と呼んでいる⁹⁰⁾。特に磁性イオンとしてMnを用いたDMSは Mn^{2+} が基底状態において3d軌道に互いに平行なスピン状態にある5つの電子を有するために大きな磁気双極子モーメントを得ることができる。さらに、CdTeやZnSeにMnを添加することによりバンドギャップを大きくすることができるので、CdTe-CdMnTe⁹¹⁾やZnSe-ZnMnSe⁷⁶⁾等の量子井戸構造を実現することができる。この系の量子井戸では障壁層(DMS)にしみだした電子や正孔の波動関数と磁気イオンとの間に交換相互作用が働いたため外部磁場により励起子状態を大きく変化させることができる(a large Zeeman effect)。すでにいくつかの興味深い磁気光学特性が報告されており^{92), 93)}、今後この系の研究がさらに盛んになるものと予想される。

4・4 結言

本章では、ZnSe量子井戸内に形成されるミニバンド、量子準位及びZnSe-ZnSSe超格子において観測される吸収スペクトルの模式図をクローニツヒ・ペニーモデルにより解析した。つぎに、ZnSe量子井戸内の励起子結合エネルギーの井戸幅依存性を変分法により解析し、2次元的な極限において非常に大きな励起子結合エネルギーが実現されることを示した。また、II-VI族化合物を将来光電子デバイスへ応用するためには、数原子層という極めて薄い層における励起子と界面の電子状態の関係や、励起子-LOフォノン相互作用等の基礎物性研究が重要であることを指摘した。

第5章 歪とバンド構造

5・1 緒言

一般に、格子定数の一致しない材料間でヘテロ接合を行なうと、界面には格子不整に伴う転位が発生することが知られている。しかし、各層の膜厚がある臨界膜厚よりも薄ければ、各層に加わる伸びと縮みの応力がつりあいミスフィット転位は発生せず、良質の超格子を作製することができる。

この概念は、超格子構造を構成する材料の選択の範囲を広げるものであり、ZnSe-ZnS（ミスマッチ4.5%）の組合せにも適用できるものと考えられる。本章では、TEM観察によりZnSe-ZnS積層構造の臨界膜厚を評価し、臨界膜厚以内の積層で歪超格子が実現できることを明らかにする。

歪超格子構造では、各層に加わる歪によって格子定数のみならず、電子構造も変化する。本章の後半においては、一軸性歪がバンド構造に及ぼす影響について変形ポテンシャルを用いて解析し、ZnSe、ZnS各層のバンドギャップ及び価電子帯、伝導帯のオフセットの変化を評価する。

5・2 歪の評価

5・2・1 歪超格子の概念

ヘテロエピタキシャル成長の場合には、基板と成長層の間に格子定数、熱膨張係数、イオン性等の差が存在する。イオン性の差は、界面での化学結合の性質を決める要因になり⁹⁴⁾、熱膨張係数の差は、エピタキシャル層の膜厚が大きい場合や成長温度が高い場合は、特に問題となるが、この中でも格子定数の差（ミスマッチ）は、歪の主要な原因である。

Fig. 5・2-1に示すように格子定数 a_1 の基板（ S_1 ）上に、格子定数 a_2 の結晶（ S_2 ）をエピタキシャル成長させる場合を考える。ここで、ミスマッチの度合（ m ）は、
$$m = (a_1 - a_2) / a_1 \times 100 (\%)$$
で定義される。（5-1）

もし、お互いの界面が整合（ボンドが1対1で結合）していれば、結晶 S_2 のボンドは下地にマッチングするように歪

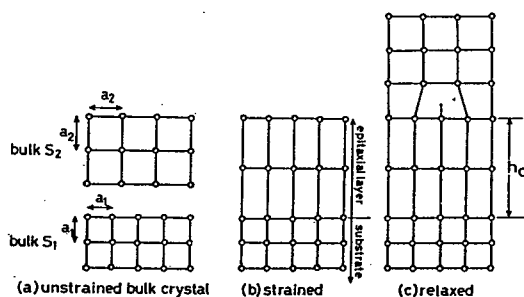


Fig. 5・2-1

ヘテロエピタキシャル成長における格子変形モデル

んで成長する。したがって、Fig. 5・2-2に示すように歪のエネルギー ε は、膜厚 (h) の増加に比例して増大する⁹⁵⁾。

$$\varepsilon = 2G \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) m^2 h \quad (5-2)$$

ここで、 G は剪断定数、 ν はポアソン比を示す。Fig. 5・2-1 (c) に示すように歪のエネルギーが、ある一定値を越えると、ミスフィット転位が生じ、ダングリングボンドを生成してエネルギー的に安定な状態に遷移する。このときの膜厚を臨界膜厚 (h_c) と呼ぶ。一般に、 h_c は m が大きくなればなるほど小さくなり、 $m=1\%$ で数100 Å程度となる。

Fig. 5・2-3にZnSe/GaAs ($m=0.272\%$)での膜厚と界面に垂直な成分の格子定数の関係を示す⁹⁶⁾。この系では、臨界膜厚が1500 Å程度であることが分かる。また、1 μm以上の膜厚で、格子定数がバルクの値より小さくなるがこれは、ZnSeの熱膨張係数の方が大きいためであると推定される。

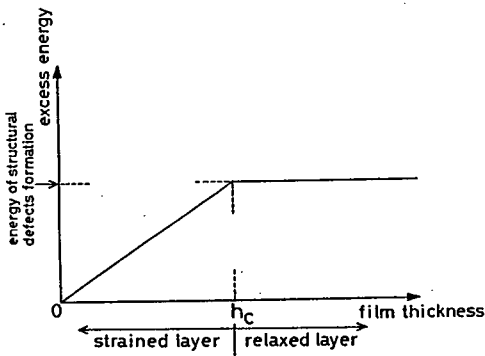


Fig. 5・2-2
ヘテロ界面に生じるエネルギーと膜厚の関係

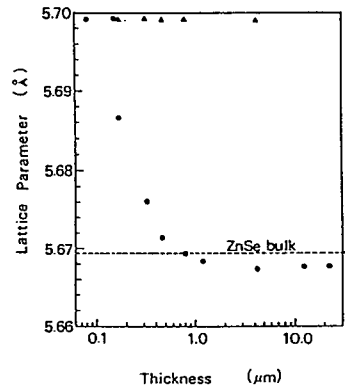


Fig. 5・2-3
GaAs (100) 基板上にエピタキシャル成長させた ZnSe の界面に垂直な格子定数と膜厚の関係

ヘテロ接合デバイスの応用上で、ミスフィット転位は、試料の電気的、光学的な性質に悪影響をもたらすものと考えられ、研究の初期には、比較的小さな系 (GaAs/Ge, GaAs/GaAlAs, ZnSe/Ge, ZnSe/GaAs, ZnSe/GaAs) での研究が盛んに行なわれた⁹⁷⁾。1974~1976年になって、MatthewsとBlackesleeは比較的大きなミスマッチの系でも、各層の膜厚を臨界膜厚以内として超格子構造を作製すれば、ミスフィット転位のない良質なヘテロ界面が実現できることを明らかにした⁹⁸⁾。これは、超格子構造では各層に加わる伸び及び縮みの応力が、互いに相殺しあい、格子不整が吸収されるためである。一般に、数~10%程度のミスマッチまでは、整合した界面が実現されるので、超格子構造を構成する材料の選択の範囲は大きく広がる。但し、実際に歪超格子系を実現するためには、単原子層レベルで制御された製膜技術が必要となる。これまでに、MBE法やMOCVD法により、IV族では、Ge-Si系の⁹⁹⁾、III-V族では、GaAs-GaP¹⁰⁰⁾、GaAs-InAs¹⁰¹⁾、GaSb-AlSb¹⁰²⁾等の系で、II-VI族では、CdTe-Zn

Te¹⁰³), ZnTe-ZnSe⁷⁸⁾, ZnTe-ZnS¹⁰⁴⁾, ZnSe-ZnS^{66), 77), 79), 80)}等の系で実現されている。

Fig. 5・2-4に歪超格子のモデルを、Fig. 5・2-5にボンドの歪を表した格子模型を示す¹⁰⁵⁾。

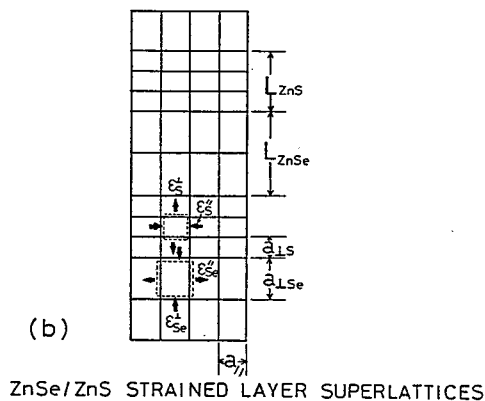
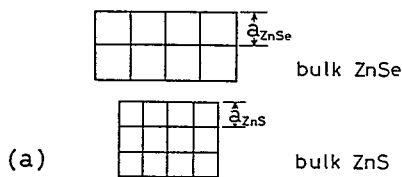


Fig. 5・2-4
ZnSe-ZnS歪超格子モデル

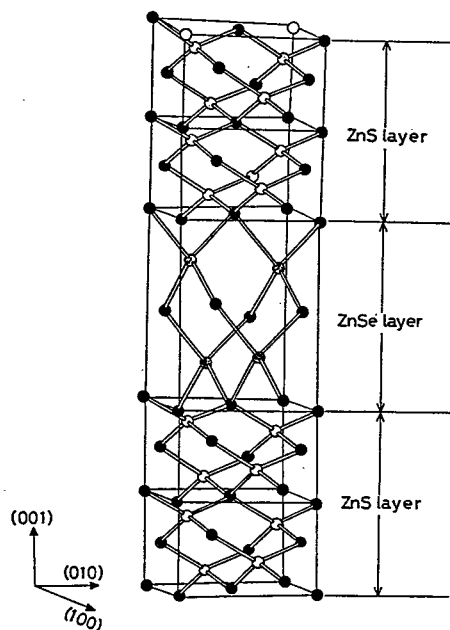


Fig. 5・2-5
ZnSe-ZnS歪超格子のボンドモデル

このモデルの妥当性は、ラザフォード後方散乱 (RBS) の結果からも支持される。

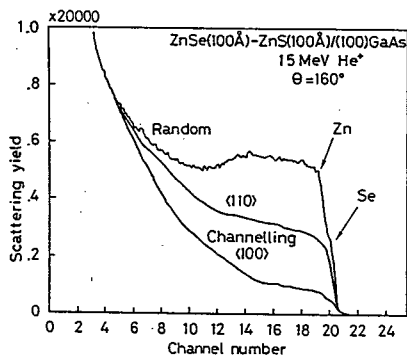


Fig. 5・2-6
ZnSe(100Å)-ZnS(100Å) 超格子
のランダムおよび<100>, <110>チャネル
リングのRBSスペクトル

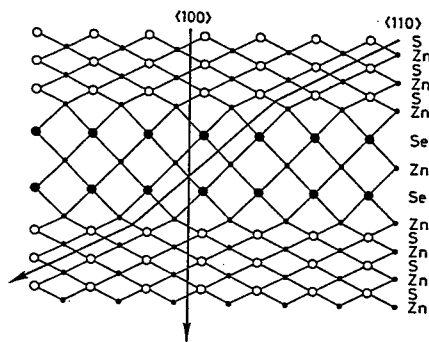


Fig. 5・2-7
歪超格子構造におけるチャネルリングスペクトルモデル

すなわち、バルク単結晶では、<110>方向のほうが、<100>方向より原子の隙間が大きく見えるので、チャネルリングの効果は<110>方向の方が大きい、Fig.

5・2-6に見られるようにZnSe-ZnS歪超格子 ($L_b=L_w=100\text{\AA}$) では、 $\langle 110 \rangle$ 方向のデチャンネリングが非常に大きくなっている。これは、超格子界面においてZn-Seの結合距離が、Zn-Sの結合距離より約9%程度大きく、 $\langle 110 \rangle$ 方向から入射したイオンビームはこの界面で散乱されるためと考えられる。

5・2・2 臨界膜厚を評価する理論

臨界膜厚に関する初期の研究では、エネルギー的なつりあいから歪エネルギーを評価する方法がとられた。すなわち、Van der Merweによると⁹⁵⁾、ミスフィット転位を発生させるために最低限必要なエネルギー ε_I は、次の式で与えられる。

$$\varepsilon_I = 9.5m(Gb/4\pi^2) \quad (5-3)$$

ここに、 b はバーガースベクトルの大きさを示す。

一方、歪のエネルギー ε_h は (5-2) 式に示すように h に比例して増加する。ミスフィット転位は $\varepsilon_h \geq \varepsilon_I$ となったときに生ずるものと考えられる。したがって、 $h = h_c$ のときに $\varepsilon_I = \varepsilon_h$

$$h_c = (1/8\pi^2) [(1-\nu)/(1+\nu)] (a_0/m) \quad (5-4)$$

ZnSe ($a_0=5.6687\text{\AA}$, $\nu=0.376$) における (5-4) 式の関係を図 5・2-8 に示す。Van der Merwe のエネルギーバランスによる評価は、 h_c が m の増加とともに減少するという定性的な性質を説明することができるが、一般的に実験値との一致は良くない。実際、ZnSe/GaAs ($m=0.272\%$) において $h_c=1500\text{\AA}$ であることが実験的に明らかにされているが⁹⁶⁾、理論値は約 $200\text{\AA}$ であり、 h_c をかなり小さく見積もってしまうことが分かる。

Matthews は力のつりあいから臨界膜厚を評価している¹⁰⁶⁾。すなわち、界面に存在する転位線に加わる力として転位線をそこにとどめておこうとする張力 F_D

$$F_D = [Gb^2/4\pi(1-\nu)] [\ln(h/b) + 1] \quad (5-5)$$

が加わるが、ミスフィットから発生する力は転位線をエピタキシャル膜中に引っ張りだそうとする力 F_H として

$$F_H = G [(1+\nu)/(1-\nu)] bhm \quad (5-6)$$

が加わり、 $F_H > F_D$ のときに転位線は界面に垂直な方向に移動し、ミスフィット転位 (half loop dislocation) が発生する。 $F_D = F_H$ のとき $h = h_c$ であるから、

$$h_c = (b/f) [1/4\pi(1+\nu)] [\ln(h_c/b) + 1] \quad (5-7)$$

この方法により評価した値は、GaAs-GaAsP, GaAs-InGaAs 等の系の臨界膜厚の実験値と比較的良く一致している¹⁰⁷⁾。しかしながら、ZnSe/GaAs において $h_c=500\text{\AA}$ と計算され、実験値とのずれは大きい。

ミスフィット転位のタイプは、らせん (screw), 刃状 (edge), 半転位 (half loop) の3つに分けられる。People と Bean は¹⁰⁸⁾、 Ge_xS

i_{1-x}/Si の系においては、3つのうちでscrewタイプの転位を発生させるために必要なエネルギーが最も小さいとして評価を行なった結果、臨界膜厚は

$$h_c = \left[\frac{(1-\nu)}{(1+\nu)} \right] \left[\frac{1}{20\pi\sqrt{2}} \right] \left[\frac{b^2}{a_{(x)}} \right] \times \left[\frac{1}{m^2} \ln(h_c/b) \right] \quad (5-8)$$

で与えられるとしている。但し、 $a_{(x)}$ は Ge_xSi_{1-x} のバルクの格子定数を表す。

この式により、 Ge_xSi_{1-x}/Si の系の臨界膜厚を非常に正確に見積もることができる。(5-8)式を $ZnSe/GaAs$ の系に適用すると $h_c=2.5\mu m$ と計算され、実験値の10倍以上大きな値を見積もってしまう。

このように、系によって適用できる理論が異なる理由は、物質の組合せによって界面に発生する転位のタイプが異なるためである。したがって、臨界膜厚の値を理論的に評価するためには、ミスフィット転位の種類と自己エネルギーの値を正確に見積もる必要があるものと考えられる¹⁰⁹⁾。

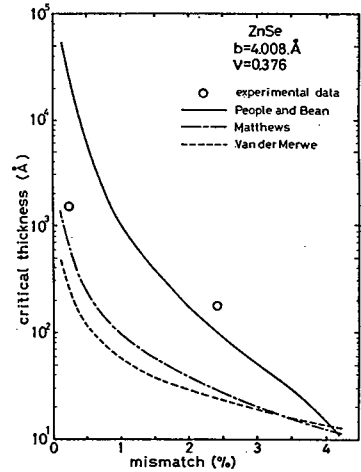


Fig. 5-2-8
ZnSeの臨界膜厚とミスマッチの関係

5・2・3 TEMによる臨界膜厚の評価

$ZnSe-ZnS$ 積層構造における臨界膜厚を評価するために、2MeV透過型電子顕微鏡(TEM)による観察を行なった⁶⁶⁾。TEMの試料は、 $GaAs$ 基板上に $L_{ZnSe}=L_{ZnS}$ の条件で積層を繰り返し全体の膜厚が約4000Åとなるように成長させた後、基板のみをケミカルエッチングにより除去することにより作製した。観察は、界面に対して電子ビームが垂直に入射する条件(plan view)で行なった。

もし積層が臨界膜厚以内であれば、Fig. 5・2-9に示すように界面に平行な格子定数は、 $ZnSe$ 、 ZnS 各層で一致する。従って電子線回折パターンも単一のスポットとなりバルク立方晶の

(100)回折パターンと同一になるはずである。実際、Fig. 5・2-10の(i)～(iii)に示すように各層の膜厚が150Å以内であれば、立方晶の対称性の回折線が観測され、明視野像においてもミスフィット転位が見られず良好な結晶性となっている。

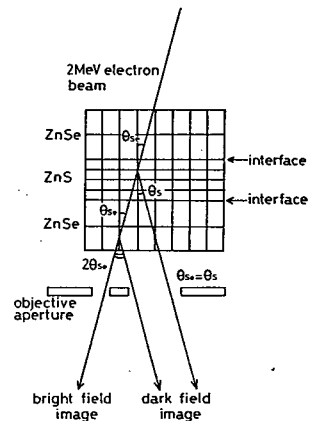


Fig. 5-2-9
 $ZnSe-ZnS$ 歪超格子の平面TEM
観察の模式図

一方、各層の膜厚が200Å以上になるとミスフィット転位の発生が見られるようになる。(220)回折が強い条件では、(110)方向に平行なミスフィット転位は観測されるが(1 $\bar{1}$ 0)方向のものは観測されない。一方、(2 $\bar{2}$ 0)回折が強い条件では、(1 $\bar{1}$ 0)方向のものだけが観測される。転位の消失は、バーガスベクトルbが次の条件を満たしているときに発生する⁶²⁾。

$$g \cdot b = 0 \quad (5 \cdot 9)$$

従って、この系のミスフィット転位は $b = 1/2 a_0 [110]$ のedge typeであることが明らかとなった。各層の膜厚が250Å以上になるとモワレ縞が明瞭に観測されるようになる。一般に、モワレ縞は格子間隔の異なる試料を重ねて観測した場合に見られるが、この場合はミスフィット転位が発生し各層において格子定数がバルクの値に緩和した領域が発生したことを表している。実際、モワレ縞が観測される領域での電子線回折斑点は、2重スポット(内側がZnSe層からの、外側がZnS層からのスポットに対応)となっている。さらに、モワレ縞のとぎれやうねりから、界面での不整合が多数発生していることが分かる⁶²⁾。

次に、 $L_{ZnSe} = L_{ZnS}$ の場合における、ZnSe-ZnS歪超格子の歪の大きさを評価する。Fig. 5・2-4の格子モデルに示すように歪超格子系では、ZnSe中の圧縮応力($\epsilon \parallel s_e$)とZnS中の引っ張り応力($\epsilon \parallel s_s$)がつりあい、界面に平行な面での格子定数($a \parallel$)は(5-10)式で与えられる。実際には、基板やバッファ層の格子定数による影響も考えなければいけないが、Osbourne¹¹⁰⁾やMiles⁸³⁾らが指摘しているように下地と超格子の間のミスマッチが大きい場合には下地と超格子の界面付近でミスフィット転位が発生し、フリースタANDINGな超格子となっているものと考えられる。一般に、ミスフィット転位はエピタキシャル層を貫いて広がるが、歪超格子はその界面においてこれら転位をピン止めする効果があることが知られている^{111), 112), 113)}。したがって、比較的ミスマッチの大きな基板のうえに成長させた場合でも良質のエピタキシャル層を育成できることが期待される。

$$a \parallel = a_{ZnSe} \left[1 + \frac{m_1 G_{ZnSe} L_{ZnSe}}{G_{ZnS} L_{ZnS} + G_{ZnSe} L_{ZnSe}} \right] \quad (5-10)$$

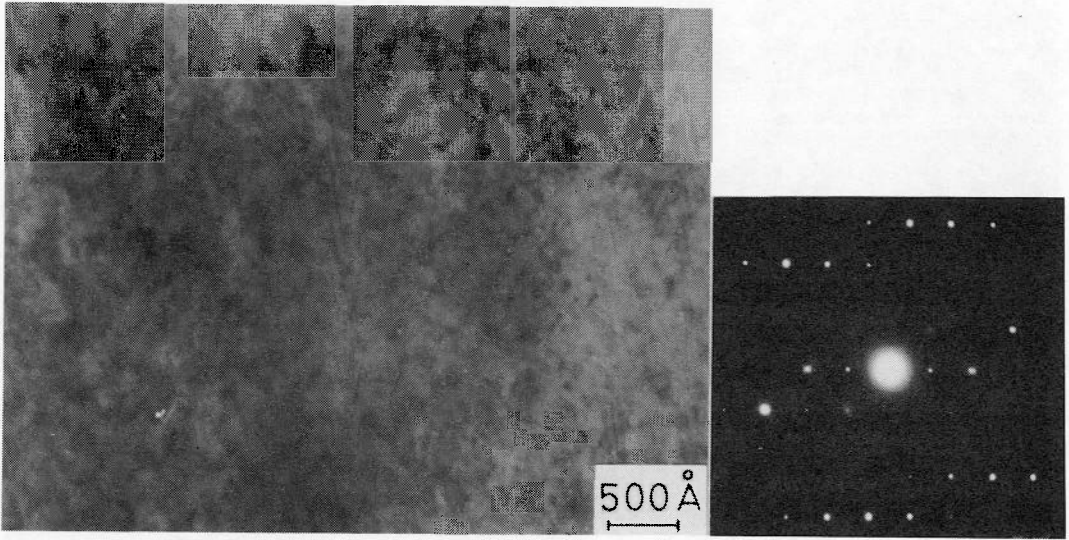
ここに $f_1 = (a_{ZnS} - a_{ZnSe}) / a_{ZnS}$ (層間のミスマッチ)、 G_{ZnSe} 、 G_{ZnS} は各層の剪断定数、 L_{ZnSe} 、 L_{ZnS} は各層の厚さである。 f_1 、 h_{ZnSe} 、 h_{ZnS} は物質固有の値であるから $a \parallel$ は L_{ZnS} / L_{ZnSe} により決定されることが分かる。また、歪と弾性定数の関係から次の式が成立する。

$$\Delta a_{\perp} / \Delta a \parallel = -2 C_{12} / C_{11} = -\nu \quad (5-11)$$

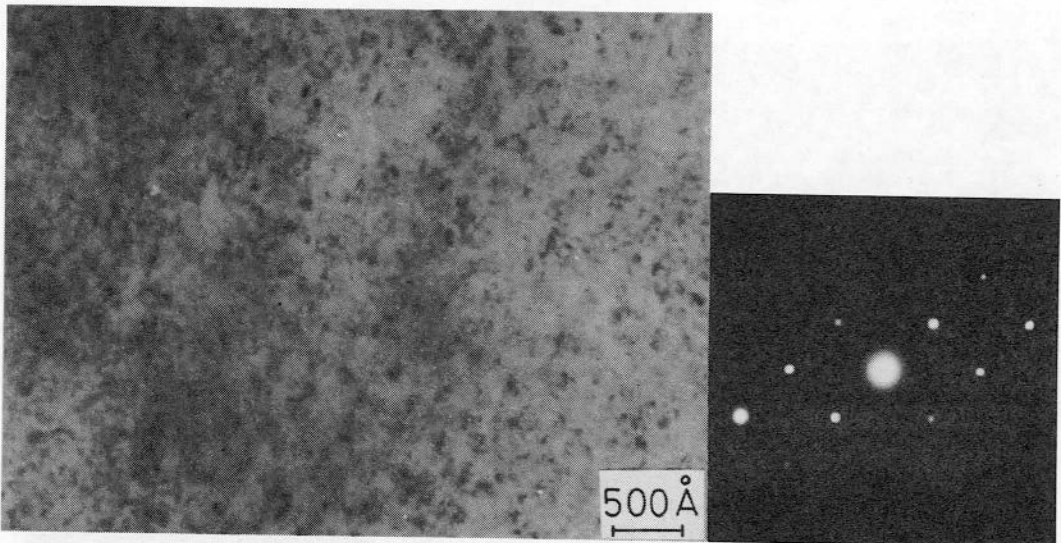
$$\Delta a_{\perp} = a_{\perp} - a_{bulk} \quad (5-12)$$

$$\Delta a \parallel = a \parallel - a_{bulk} \quad (5-13)$$

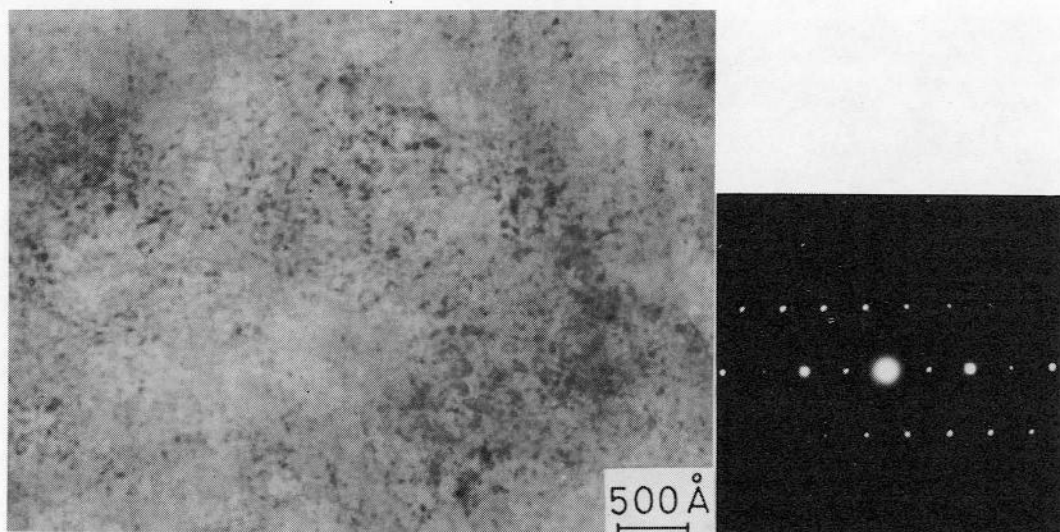
ただし、 C_{11} 、 C_{12} は弾性ステイフイネス定数、 a_{bulk} はバルクの格子定数を示す。 従



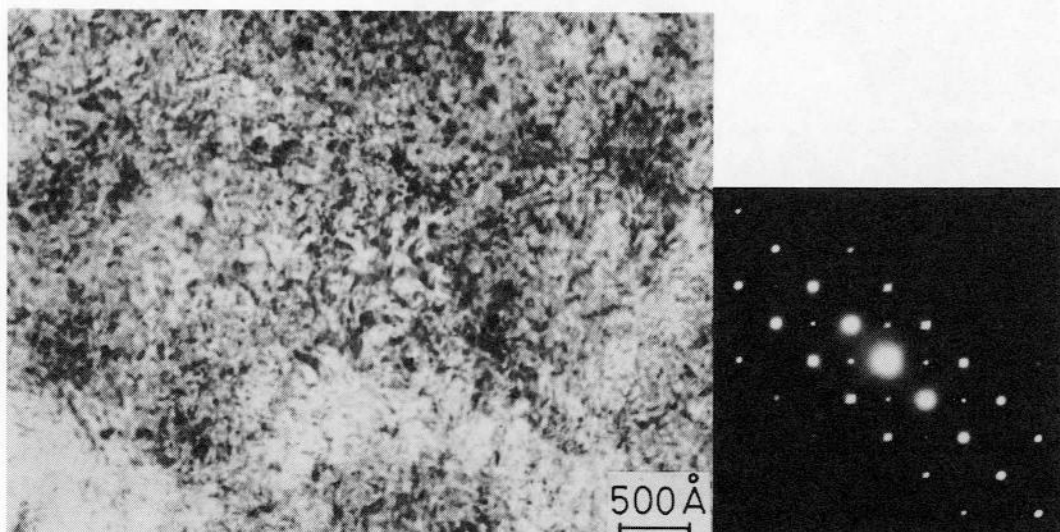
(i) $\text{ZnSe}(22\text{\AA})\text{-ZnS}(20\text{\AA})$ 100 cycle



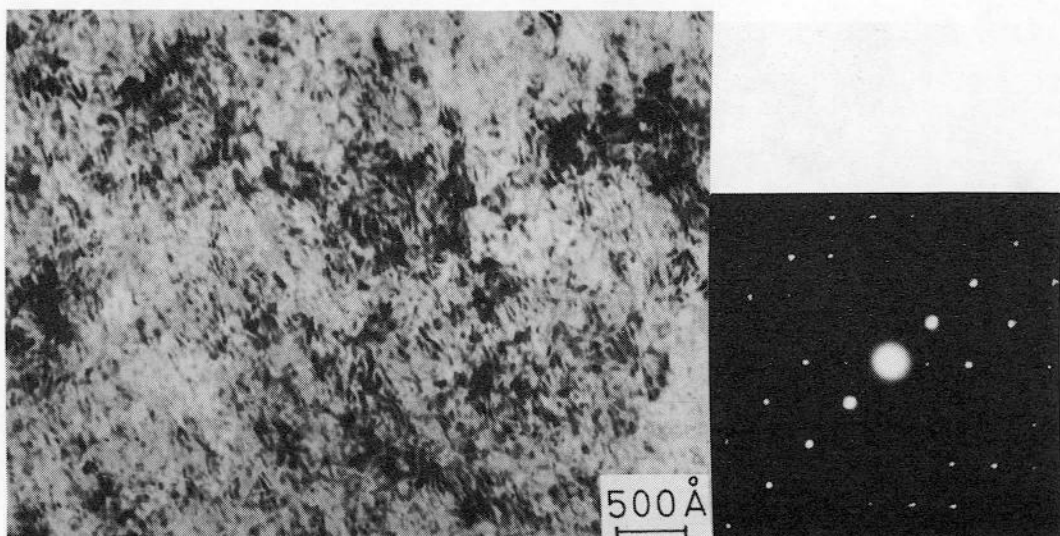
(ii) $\text{ZnSe}(100\text{\AA})\text{-ZnS}(100\text{\AA})$ 20 cycle



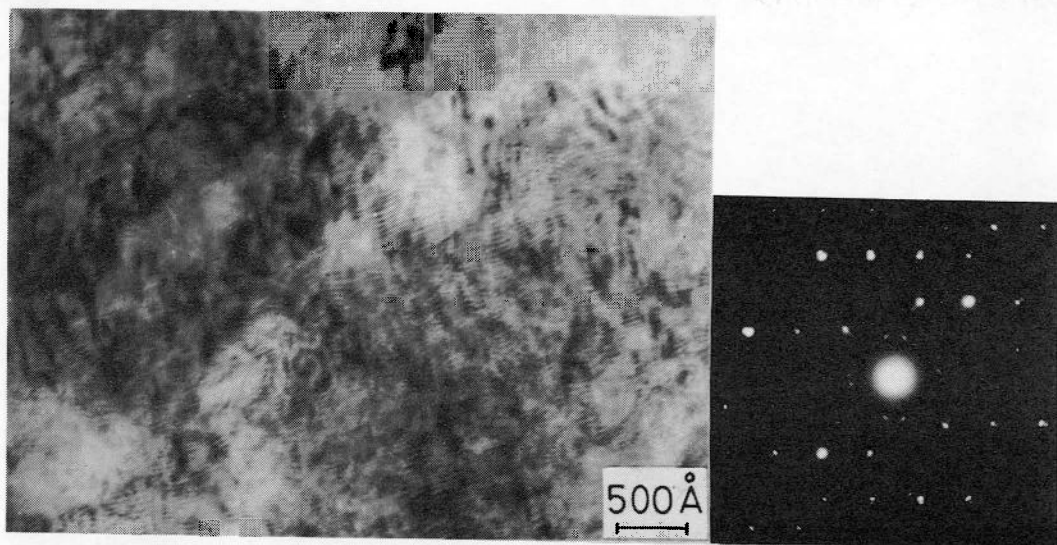
(iii) $\text{ZnSe}(150\text{\AA})\text{-ZnS}(150\text{\AA})$ 14 cycle



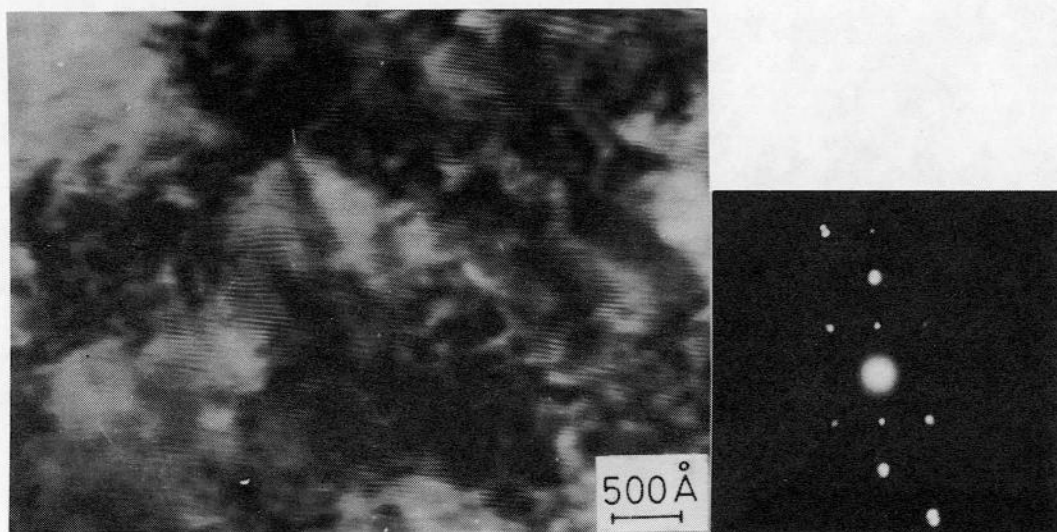
(iv) $\text{ZnSe}(200\text{\AA})\text{-ZnS}(200\text{\AA})$ 10 cycle



(v) $\text{ZnSe}(350\text{\AA})-\text{ZnS}(350\text{\AA})$ 6 cycle



(vi) $\text{ZnSe}(500\text{\AA})-\text{ZnS}(500\text{\AA})$ 4 cycle



(vii) $\text{ZnSe}(2000\text{\AA})\text{-ZnS}(2000\text{\AA})$ 1 cycle

Fig. 5・2-10

さまざまな膜厚で積層させたZnSe-ZnS周期構造のTEM plan-view (明視野像) と電子線回折パターン

って、(5-11)～(5-13)より $a_{\perp \text{ZnSe}}$ と $a_{\perp \text{ZnS}}$ の値が求まる。 $L_{\text{ZnS}}/L_{\text{ZnSe}}$ と $a_{\parallel}$, $a_{\perp \text{ZnSe}}$, $a_{\perp \text{ZnS}}$ の関係をFig. 5・2-11に示す。

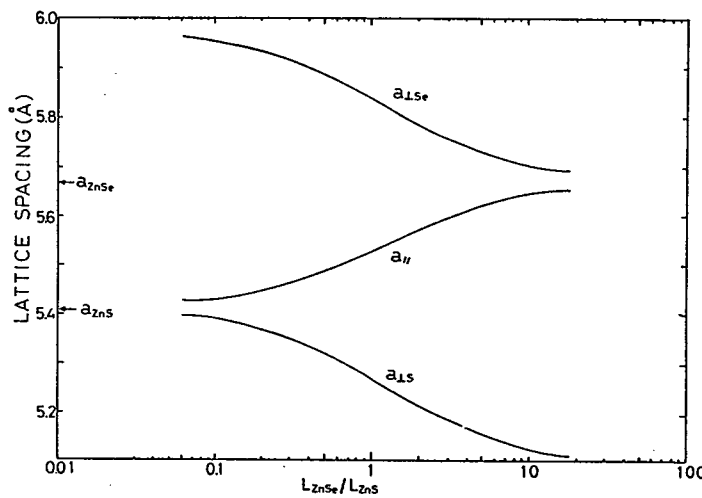


Fig. 5・2-11

界面に平行な格子定数 ($a_{\parallel}$) 及び各層における界面に垂直な格子定数 ($a_{\perp \text{ZnSe}}$, $a_{\perp \text{ZnS}}$) と膜厚比 ($h_{\text{ZnSe}}/h_{\text{ZnS}}$) の関係

$L_{\text{ZnSe}}=L_{\text{ZnS}}$ のとき $a_{\parallel}=5.533\text{\AA}$ となりZnSe-ZnS歪超格子中のZnSe層に加わる実効的なミスマッチ m_e は、 $m_e=(a_{\perp \text{ZnSe}}-a_{\parallel})/a_{\perp \text{ZnSe}}=0.024$ となる。 Fig. 5・2-8に $m=2.4\%$ のときの臨界膜厚(約170Å)をプロットしてある。

5・2・4 X-ray diffraction による歪の評価

Fig. 5・2-12に示すように超格子表面に対して θ 方向からX線(波数 k)を入射し、これに対して 2θ の角度で回折したX線(波数 k')の強度を測定する場合を考える。 散乱ベクトル u は、 $u=k'-k$ で定義される。

$$u=|u|=2k\sin\theta=2\sin\theta/\lambda \quad (5-14)$$

ただし、 λ は、X線の波長(CuK α 線、1.5405Å)である。 入射波を平面波 $\exp(2\pi i k \cdot r)$ とし、点 r_i における散乱強度を $f(r_i)$ とすれば点 r において観測される回折X線の振幅 $\Psi(r)$ は、各場所における散乱波(球面波)の総和として表される。すなわち、

$$\Psi(r)=\int f(r_i) \frac{\exp(2\pi i k |r-r_i|)}{|r-r_i|} \exp(2\pi i k \cdot r_i) dr_i \quad (5-15)$$

Fig. 5・2-11 (iii)に示すように $r \gg r_i$ であるから、

$$|r-r_i| \doteq r-(k'/k) \cdot r_i \text{ と展開できる。} \quad (5-16)$$

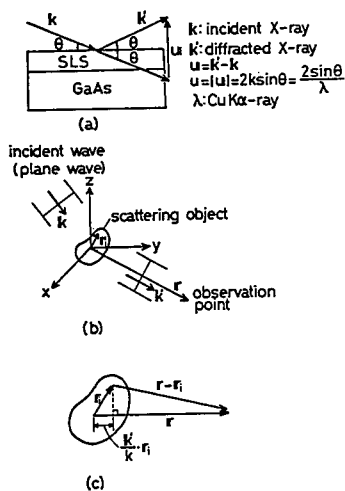


Fig. 5・2-12
X線回折のモデル

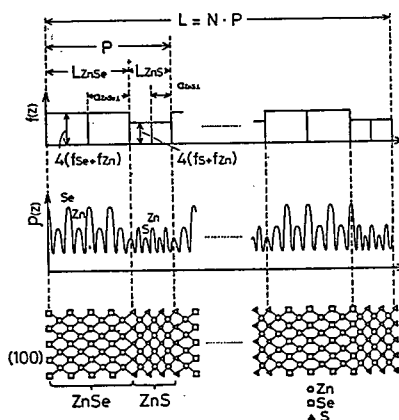


Fig. 5・2-13

歪超格子におけるX線散乱強度の分布
積層方向をz軸に取つてある。f_{Se}、f_S、f_{Zn}は、セレン、
硫黄、亜鉛原子の原子散乱因子を表す。

従って、

$$\Psi(r) = \frac{\exp(2\pi i k r)}{r} \int f(r_i) \exp(-2\pi i u \cdot r_i) dr_i \quad (5-17)$$

観測されるX線の強度I(u)は、

$$I(u) = \Psi(r) \Psi^*(r) = \frac{1}{r^2} \left| \int f(r_i) \exp(-2\pi i u \cdot r_i) dr_i \right|^2 = \frac{1}{r^2} F(u) F^*(u) \quad (5-18)$$

但し、

$$F(u) = \int f(r_i) \exp(-2\pi i u \cdot r_i) dr_i \quad (5-19)$$

従って、X線の強度は散乱強度の空間分布をフーリエ変換した量F(u)によって決定される。Fig. 5・2-13に示すように超格子の積層方向をz軸にとると、散乱強度f(z)は周期P(P=L_{ZnSe}+L_{ZnS})の周期関数となり、F(u)は周期1/Pの周期関数となる。従って、X線回折スペクトルのサテライトの角度間隔(θ_n-θ_{n-1})から超格子の周期を見積もることができる。

$$\Delta u = \frac{1}{\lambda} (\sin \theta_n - \sin \theta_{n-1}) = \frac{1}{P} \quad (5-20)$$

即ち、

$$\sin \theta_n = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{1}{d_0} \pm \frac{n}{P} \right) \quad (5-21)$$

ここに d_0 は超格子の平均の格子間隔を表し(400)付近の回折の場合は、

$$d_0 = \frac{(L_{ZnSe} a_{ZnSe} + L_{ZnS} a_{ZnS})}{P} \quad (5-22)$$

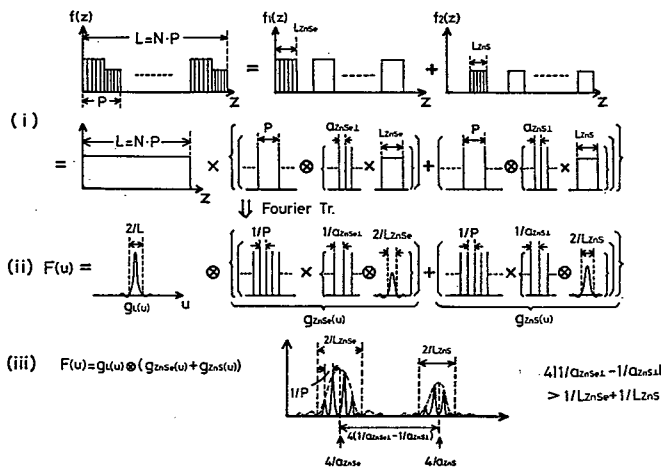


Fig. 5・2-14

X線散乱強度分布関数 $f(z)$ の各周期関数への分解とそのフーリエ変換

(5-21)式から、 n と $\sin \theta_n$ の関係をプロットしその傾きを最小2乗法により求めればより正確な周期を評価することができる¹¹⁴⁾。

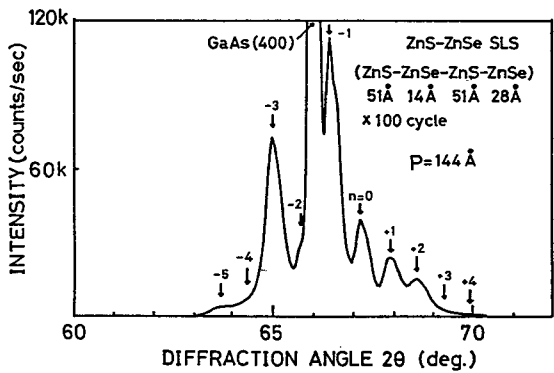


Fig. 5・2-15

ZnS(51Å)-ZnSe(14Å)-ZnS(51Å)-ZnSe(28Å)で100周期積層した歪超格子の(400)近傍のX線回折スペクトル

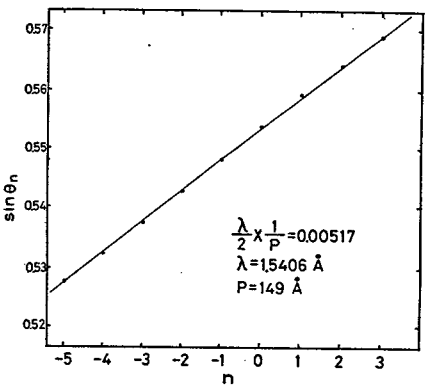


Fig. 5・2-16

ZnS(51Å)-ZnSe(14Å)-ZnS(51Å)-ZnSe(28Å)で100周期積層した歪超格子のサテライト n と $\sin \theta_n$ の関係

Fig. 5・2-15に各層の膜厚がZnS (51Å) - ZnSe (14Å) - ZnS (51Å) - ZnSe (28Å) (P=144Å) となるように積層を100回繰り返して成長させた歪超格子のX線回折スペクトルを示す。このスペクトルにおいて観測される9つのサテライトのピーク位置から、Fig. 5・2-16に示すような $n - \sin \theta_n$ の関係が得られ、傾きから $P=149\text{Å}$ と計算される。このことから、数%の精度で、ほぼ設計どおりの周期で積層できていることが分かった。

Fig. 5・2-17にZnSe (75Å) - ZnS_{0.12}Se_{0.88} (75Å) を100回積層したX線回折スペクトルを示す。 $n=0$ のサテライトのメインピークがGaAs (400) の回折線の位置と一致しており、この構造では界面に平行な格子定数がGaAs基板と整合していることが分かる。

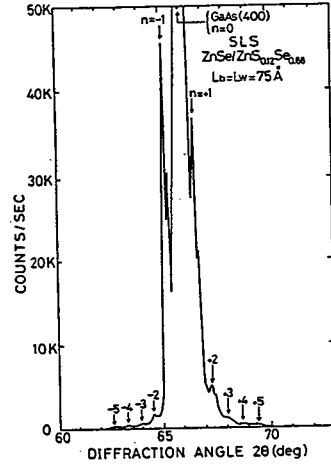


Fig. 5・2-17

ZnSe (75Å) - ZnS_{0.12}Se_{0.88} (75Å) で100周期積層した歪超格子の(400)近傍のX線回折スペクトル。この構造で平均の格子定数がGaAs基板に整合しており、 $n=0$ のサテライトピークがGaAs (400) 回折ピークに一致している。

Fig. 5・2-14に示すように $f(z)$ は、和(+) 積(×) 畳み込み積分(⊗)を用いて、周期 P 、 $a_{\text{ZnSe}}^{\perp}$ 、 $a_{\text{ZnS}}^{\perp}$ からなる周期的なディラックの δ 関数の和とさまざまな方形波に分解される¹¹⁵⁾。従って、 $F(u)$ は(ii)に示すように分解され、(5-23)式で表される。

$$F(u) = g_L(u) \otimes E(u) \quad (5-23)$$

但し、

$$g_L(u) = \frac{\sin \pi u L}{\pi u} \quad (5-24)$$

$$E(u) = g_{\text{ZnSe}}(u) + g_{\text{ZnS}}(u) \quad (5-25)$$

$$g_{\text{ZnSe}}(u) = \sum_n \delta\left(u - \frac{n}{P}\right) \frac{h_{\text{ZnSe}} \cdot \sin \pi \left(u - \frac{4}{a_{\text{ZnSe}}^{\perp}}\right)}{\pi \left(u - \frac{4}{a_{\text{ZnSe}}^{\perp}}\right)} \times$$

$$4(f_{\text{Se}} + f_{\text{Zn}}) \quad (5-26)$$

$$g_{ZnS}(u) = \sum_n \delta(u - \frac{n}{P}) \frac{h_{ZnS} \cdot \sin \pi(u - 4/a_{ZnS}^\perp)}{\pi(u - 4/a_{ZnS}^\perp)} \times$$

$$4(f_s + f_{Zn}) \times \exp(-\pi i u P) \quad (5-27)$$

ここで、 L は超格子の積層膜厚 ($L = N \times P$) を、 f_{Se} , f_s , f_{Zn} はSe, S及びZn原子の原子散乱因子 (atomic scattering factor)を表す。 サテライトの強度は、 $EN(u) = E(u) \cdot E^*(u)$ で定義される包絡関数 (envelope function) によって決定される。

(iii) に包絡関数を点線で示すが、 $4|1/a_{ZnS}^\perp - 1/a_{ZnSe}^\perp| > 1/L_{ZnSe} + 1/L_{ZnS}$ の条件が満たされているときは $EN(u)$ は $u = 4/a_{ZnSe}^\perp$ に中心を持つ $|g_{ZnSe}(u)|$ と $u = 4/a_{ZnS}^\perp$ に中心を持つ $|g_{ZnS}(u)|$ の和で表される。 また、 $EN(u)$ は各層の界面に垂直な方向での格子定数 $a_{ZnSe}^\perp$, $a_{ZnS}^\perp$ の値により大きく変化する。 逆に言えば、サテライトの強度比を理論的に解析することにより歪を評価することができる。

Fig. 5・2-18に $L_{ZnSe} = 28.8 \text{ \AA}$, $L_{ZnS} = 27.4 \text{ \AA}$ 。

4Åで300回積層を繰り返して成長させた超格子膜のX線回折スペクトルを、Table 5・2-1には、各サテライトのピーク強度の実験値及びさまざまな格子定数を仮定したときに計算される理論値を示す。 この結果、 $a_{ZnSe}^\perp = 5.75 \text{ \AA}$, $a_{ZnS}^\perp = 5.34 \text{ \AA}$ として各層の歪を考慮に入れた場合に実験データとの一致が最も良いことが明らかとなった¹¹⁶⁾。

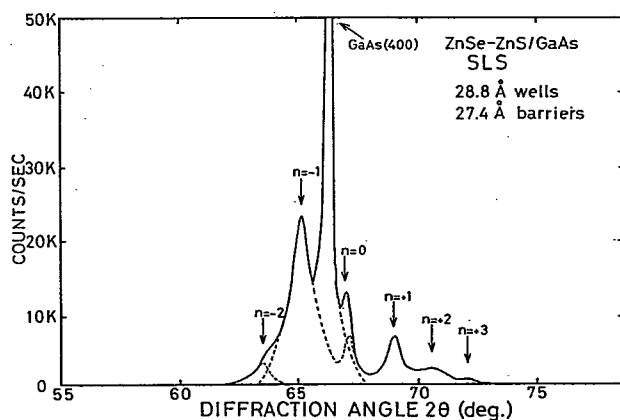


Fig. 5・2-18

ZnSe (28.8 Å) - ZnS (27.4 Å) で300周期積層した歪超格子の(400)近傍のX線回折スペクトル

Table 5・2-1

各サテライトにおけるピーク強度の実験値とさまざまな格子定数を仮定したときに運動学理論により計算されるピーク強度の理論値

Superlattice refraction n	Peak 2θ (deg.)	Peak intensity (experimental value)	Peak intensity (theoretical value)		
			$a_{Se}^\perp = 5.84 \text{ \AA}$ $a_{S}^\perp = 5.27 \text{ \AA}$	$a_{Se}^\perp = 5.75 \text{ \AA}$ $a_{S}^\perp = 5.34 \text{ \AA}$	$a_{Se}^\perp = 5.687 \text{ \AA}$ $a_{S}^\perp = 5.4093 \text{ \AA}$
-2	63.35	13	127	35	7
-1	65.10	100	100	100	100
0	66.96	28	0	24	86
+1	68.94	29	25	25	29
+2	70.68	10	34	16	12
+3	72.29	3	27	4	11

Fig. 5・2-19に運動学理論によって計算された回折スペクトルを示す。

Fig. 5・2-20に示すX線回折スペクトルは、 $L_{\text{ZnSe}}=11\text{ \AA}$ 、 $L_{\text{ZnS}}=14\text{ \AA}$ で積層した超格子のスペクトルである。このように、各層が、4～5原子層という極めて薄い積層においても $n=\pm 2$ までのサテライトピークが確認され周期構造が実現できていることが分かる。

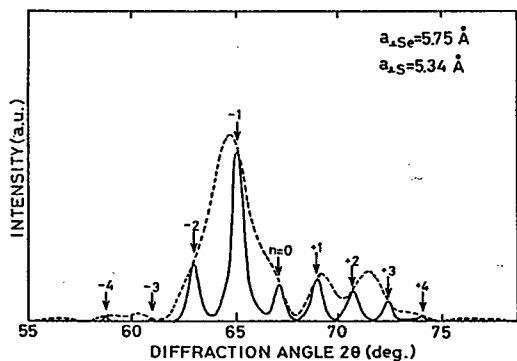


Fig. 5・2-19

運動学理論で計算されたZnSe(28.8Å)-ZnS(27.4Å)歪超格子の(400)近傍のX線回折分布関数 $a_{\text{ZnSe}}=5.75\text{ \AA}$ 、 $a_{\text{ZnS}}=5.34\text{ \AA}$ と仮定したとき実験データとの一致が最も良い。点線は、包絡関数 $E_N(2\theta)$ を示す。

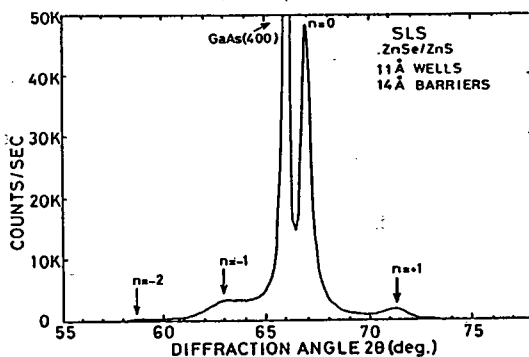


Fig. 5・2-20

ZnSe(11Å)-ZnS(14Å)で500周期積層した歪超格子の(400)近傍のX線回折スペクトル

5・3 バンドオフセットの評価

5・3・1 種々の評価法（実験、理論）

超格子及び量子井戸における電子状態を知るためには、まずヘテロ界面における、伝導帯、価電子帯の不連続 (band offset) を明らかにしなければならない。この band offset の値を決定するために、これまでに、実験、理論の両面できざまな試みがなされてきた。

実験的には、(i) 励起子準位の井戸幅依存性をフォトルミネッセンス、吸収スペクトルによって測定し Kronig-Penny (クローニツヒ・ペニー) モデルにより解析する光学的評価¹¹⁷⁾、(ii) I-V特性の温度依存性¹¹⁸⁾、C-V特性による拡散電位の測定により解析する¹¹⁹⁾ 電氣的評価、(iii) 価電子帯の頂上と内殻準位のエネルギー差を測定する光電子分光法による評価¹²⁰⁾、等が報告されている。本研究においては、(i)の方法により、band offsetの値を評価した。

一方、理論的には、(i) 伝導帯の不連続 (ΔE_c) は、各層の電子親和力の差で与えられるとする Anderson によるモデル¹²¹⁾、(ii) Frensley-Kroemer による自己無撞着な擬ポテンシャル法による計算¹²²⁾、¹²³⁾、(iii) Harrison による強結合 (tight-binding) 理論¹²⁴⁾、¹²⁵⁾、(iv) Tersoff による界面双極子によるモデル等がある¹²⁶⁾。ここでは、比較的簡単で、実験との一致も良い (iii) の方法により band offset を見積もることとする。

5・3・2 LCAO法による評価

Harrisonの原子軌道の一次結合 (Linear Combination of Atomic Orbital, 略してLCAO) 法によると、接合を形成する各物質の価電子帯上端のエネルギー E_{Vmax} 及び伝導帯の下端のエネルギー E_{Cmin} は次の式で与えられる¹²⁴⁾、¹²⁵⁾。

$$E_{Vmax} = (E_p^c + E_p^a) / 2 - [\{ (E_p^c - E_p^a) / 2 \}^2 + V_{xx}^2]^{1/2} \quad (5-27)$$

$$E_{Cmin} = (E_s^c + E_s^p) / 2 + [\{ (E_s^c - E_s^p) / 2 \}^2 + V_{ss}^2]^{1/2} \quad (5-28)$$

但し

$$V_{xx} = 2.16 \hbar^2 / (m_e^* d^2) \quad (5-29)$$

$$V_{ss} = 5.60 \hbar^2 / (m_e^* d^2) \quad (5-30)$$

ここに、 E_p^c 、 E_p^a 及び E_s^c 、 E_s^p は、それぞれ陽イオン (cation)、陰イオン (anion) の p 状態及び s 状態のエネルギー、 V_{xx} 及び V_{ss} は、隣接原子の p 状態及び s 状態間の原子間行列要素、 m_e^* は、電子の有効質量、 d は原子間距離である。 val

ence band offset および conduction band offset は、各物質の $E_{V_{\max}}$ 及び $E_{C_{\min}}$ の差により与えられる。(5-27)、(5-28) 式に示すように、 $E_{V_{\max}}$ は、 E_p^a の、 $E_{C_{\min}}$ は、 E_s^a の寄与が大きい。従って、ヘテロ界面を形成する2つの物質のうち陽イオンが共通な組み合わせ(例えば、InAs-InP, GaAs-GaP, ZnSe-ZnTe, ZnSe-ZnS)では伝導帯のオフセットが、比較的小さいことが、一方、陰イオンが共通な組み合わせ(例えば、InAs-GaAs, InP-GaP, CdTe-HgTe, CdTe-ZnTe)では、価電子帯のオフセットが、小さいことが予想され、この事を、common cation rule 及び common anion rule と呼んでいる¹²⁷⁾。Table 5・3-1に見られるように、この規則が、多くの系で適用できることが分かるが、例外もいくつか存在する。

Table 5・3-1

種々のヘテロ接合における価電子帯のオフセット(単位は eV)
HAOは Harrison's Atomic Orbitalを、
AO with d orbit は d軌道の効果(p-d相互作用)
を取り入れた Wei and Zungerによる値

ヘテロ接合 ^{*1}	実験値 ^{*2}	HAO	AO with d orbit
GaAs/InAs	0.17	0.16	-----
ZnSe/GaAs	0.96	1.05	-----
ZnSe/Ge	1.52	1.46	-----
GaAs/Ge	0.53	0.41	-----
CdS/InP	1.63	1.48	-----

ZnTe-ZnSe	0.97, 1.20 ^{*3}	1.08	-----
ZnTe-ZnS	?	1.90	-----
ZnSe-ZnS	0.79~0.84 ^{*4}	0.82	-----

AlAs/GaAs	0.45	0.01	0.42
CdTe/ZnTe	0.10	0.18	0.13
CdTe/HgTe	0.35	0.00	0.37
ZnTe/HgTe	0.25	0.07	0.26

^{*1} B/Aは A基板上に成長させたB薄膜を意味する。一般に、ミスマッチの大きな系ではB/AとA/Bではバンドオフセットの値が異なる。

^{*2} 実験値は特に断りのない場合は、光電子分光によるデータ

^{*3} フォトルミネッセンスのデータをk・p theoryにより解析した結果で、ゼロストレスに換算した値である。もし発光の起源が、ZnSe中のTe-isoelectronic trap ならば、0.97 eV, band-to-band 発光ならば、1.20 eVとなる¹³¹⁾。

^{*4} our results by Kronig-Penny Analysis 但し、ゼロストレスに換算した値である。

例えば、GaAs-AlAs, CdTe-HgTe等の応用上期待の大きい系で、common anion ruleから外れることが、実験的に明らかにされ、これらの系には、LCAO理論が、適用できないのではないかと考えられていた¹²⁸⁾。しかしながら、最近、Zungerらにより、 E_{vmax} を決定する要因として陽イオンのd軌道のエネルギーの効果(p-d相互作用)を取り入れれば、LCAO理論により、比較的正確な値を見積もれることが明らかにされた^{129)、130)}。Table 5・3-1にその結果を示す。

5・3・3 II-VI族半導体のバンド端

Fig. 5・3-1に、種々のII-VI族化合物(ZnS , $ZnSe$, $ZnTe$, CdS , $CdSe$, $CdTe$)の E_{vmax} , E_{cmin} と格子定数の関係を示す。 $ZnS-ZnSe$ 歪超格子系($\Delta a/a_{ZnS} = -4.5\%$)では、タイプIの、 $ZnS-ZnTe$ ($\Delta a/a_{ZnS} = 12.8\%$), $ZnSe-ZnTe$ ($\Delta a/a_{ZnSe} = 7.7\%$)歪超格子系では、タイプI'のバンド構造となることが予想される。藤安らは¹³²⁾、ホット・ウォール・エピタキシー法(HWE法)によりこれらの超格子系を作製し、フォトルミネッセンス

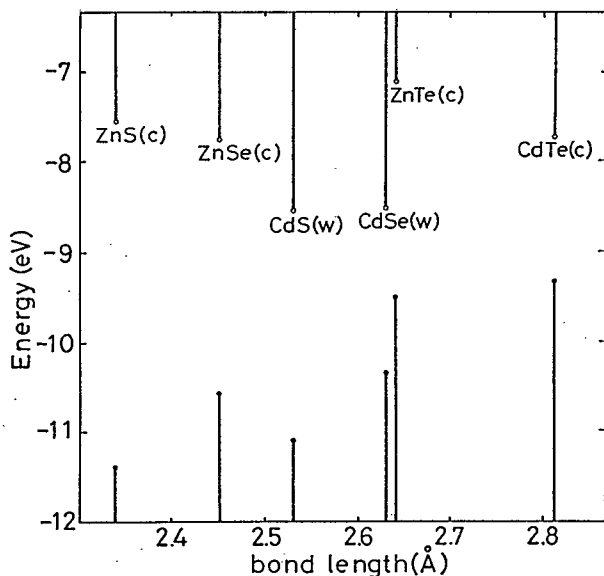


Fig. 5・3-1

種々のII-VI族化合物半導体の価電子帯上端(・), 伝導帯下端(・)のエネルギーとボンドの長さの関係 (C)は、立方晶 (W)は、六方晶の結晶構造であることを示す。

スペクトルにおけるバンド端の発光波長をクロニツヒ・ペニー(K・P)モデルで解析し、予想通りのタイプのバンド構造が形成されていると報告している。

従って、 $ZnSe-ZnS$ 系の超格子においては、電子、正孔ともに $ZnSe$ 中に局在するために励起子結合エネルギーの増大(2次元励起子効果)、発光効率の向上が期待される⁴⁴⁾。一方、 $ZnS-ZnTe$, $ZnSe-ZnTe$ では、電子と正孔を空間的に分離できるので $ZnSe$ または、 ZnS の層にのみドナーをドーピングしたn型歪超格子と $ZnTe$ の層にのみアクセプターをドーピングしたp型歪超格子を接合すればpn接合が実現できるのではないかと考えられ¹³³⁾、種々の試みがなされている¹³⁴⁾。

しかしながら注意しなければならないのは、II-VI族超格子は、2元系では、格子整合をとることができず歪超格子となるということである。すなわち、格子歪はバレンス

バンドの縮退を解き、ヘテロ界面におけるバンド端を大きくシフトさせる¹³⁵⁾。(数%のミスマッチで数100 meVのシフトに対応する。)従って、Fig. 5・3-2に示すバンドオフセットの値は大体の目安と考えるべきであり格子歪によるオフセットの変化を明らかにしなければならない。

この解析は、次章で行なう。

また、格子歪によるミスフィット

転位を抑えるために、各層の膜厚を数10~数100 Å程度以下にしなければならず、完全なキャリアの閉じこめ(即ち、量子井戸構造の実現)等の設計条件に制約が生ずる。

GaAs基板に格子整合させて格子歪を低減した形の超格子は、3元系以上の混晶で実現される。例えば、 $\text{ZnSe}-\text{ZnS}_{0.12}\text{Se}_{0.88}$ の超格子で、井戸と障壁の厚さを等しくすれば超格子の平均の格子定数がGaAsと整合し、層の厚さも1000 Å程度以内ならばミスフィット転位が生じない。藤田らは⁷⁹⁾、このタイプの超格子を作製し強い励起子発光を観測した。しかしこの場合は、Fig. 5・3-2に示すようにバンドオフセットの値が小さいのでそれほど大きな量子効果は期待できない。このようにHarrisonのLCAO理論が適用できる系ではバンドオフセットの値とミスマッチの大きさは、互いに関係している。そこで本研究では、 $\text{ZnSe}-\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ 歪超格子において、障壁層の混晶比 x を $0.12 \leq x \leq 1$ のさまざまな値で作製し、その光学的特性をフォトルミネッセンスにより評価した。一方、 $\text{ZnSe}-\text{ZnS}_{0.67}\text{Te}_{0.33}$ の組み合わせにおいてもGaAs基板に格子整合させることができる。この構造の超格子はいまだ作製されたという報告はないがRudaらは¹³⁶⁾、もしこの系が実現できればという仮定のもとに、ZnSe量子井戸層に形成される2次元電子ガスの移動度の理論計算を行ない77 Kで $1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、4.2 Kで $3 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 程度(バルクよりも1桁程度高い値)にまでなることを示した。ただし、彼らの行なった計算は、 $\Delta E_c = 0.2 \sim 0.6 \text{ eV}$ のタイプI'のバンドが形成されるものとしているが、この値は再検討の必要があると考えられる。すなわち、 $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ のようにバンドギャップの混晶比依存性の大きな材料では¹³⁷⁾、Harrison modelの線形補間を用いることができないからである¹³⁸⁾。従って、まず $\text{ZnS}_{0.67}\text{Te}_{0.33}/\text{GaAs}$ をまず作製し、そのバンドギャップおよびバンド端のエネルギー準位を明らかにする必要がある。

また、最近になって高品質な立方晶 $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ をGaAsに格子整合して成長させることに成功したとの報告もあり¹³⁹⁾、 $\text{ZnSe}-\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ の組み合わせにおいても格子整合した系が実現できる可能性がある。しかしながら、バンドオフセット

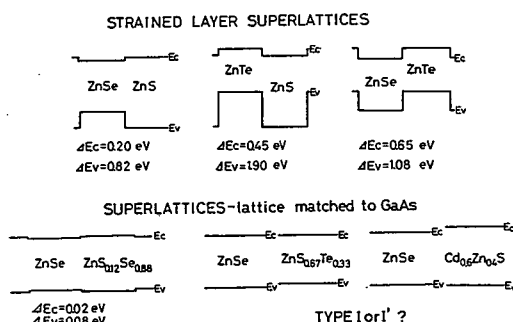


Fig. 5・3-2

超格子のエネルギーバンドダイアグラム

歪超格子系($\text{ZnSe}-\text{ZnS}$, $\text{ZnTe}-\text{ZnS}$, $\text{ZnSe}-\text{ZnTe}$)とGaAs基板に整合した系($\text{ZnSe}-\text{ZnS}_{0.12}\text{Se}_{0.88}$, $\text{ZnSe}-\text{ZnS}_{0.67}\text{Te}_{0.33}$, $\text{ZnSe}-\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$)を示す。

の値はまったく未知であり、今後の研究におうところが大きい。

5・4 歪とバンド構造

5・4・1 結晶の対称性とバンド構造

歪超格子構造においては、結晶の対称性が変化 ($T_d \rightarrow D_{2d}$) するためにバンド構造が変化する¹⁴⁰⁾。Fig. 5・4-1に圧縮及び引っ張り応力が加わった場合のバンドの変化を示すが、価電子帯の Γ 点 ($k=0$) の ($J=3/2: m_j=\pm 3/2$ (hh), $\pm 1/2$ (lh)) の縮退が解けて実質的なバンドギャップも変化していることが分かる。本章では、歪がバンド構造に及ぼす影響について理論的に考察する。

歪による摂動ハミルトニアン H_{strain} は (5-31) 式で与えられる¹⁴¹⁾。

$$\begin{aligned} H_{strain} = & - (a^c - a^v) (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \\ & - 3b [(L_x^2 - 1/3 L^2) \varepsilon_{xx} + c. p.] \\ & - \sqrt{3} d [(L_x L_y + L_y L_x) \varepsilon_{xy} + c. p.] \end{aligned} \quad (5-31)$$

ここで ε_{ij} は歪テンソルの成分、 L は角運動量演算子、 $c. p.$ は x, y, z に関し同じ項を加えることを意味する。 a^c 及び a^v は静水圧から生じた伝導帯及び価電子帯のシフトを表す変形ポテンシャル (deformation potential) を示し、 b と d は、それぞれ tetragonal 及び trigonal な歪が加わった場合の変形ポテンシャルを示す。歪が (100) 方向から加えられた場合は、結晶の対称性は $T_d \rightarrow D_{2d}$ に変化する。即ち、

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon &= (a'' - a_{bulk}) / a_{bulk} \\ \varepsilon_{zz} &= -\nu \varepsilon \\ \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} &= 0 \end{aligned} \quad (5-32)$$

従って、

$$H_{strain} = - (a^c - a^v) (2 - \nu) \varepsilon$$

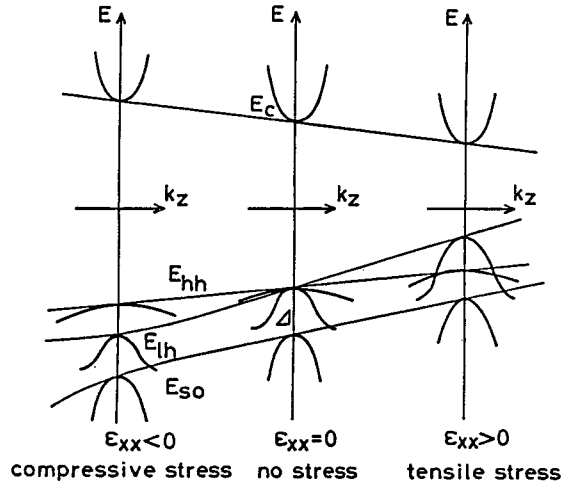


Fig. 5・4-1
歪超格子中の各層のバンド構造

$$+3b(1+\nu)\epsilon(L_z^2-1/3L^2) \quad (5-33)$$

(5-33) 式のハミルトニアン行列は、

$$H_{ij} = \begin{vmatrix} \begin{matrix} hh & 1h & SO \\ |3/2, 3/2\rangle & |3/2, 1/2\rangle & |1/2, 1/2\rangle \end{matrix} \\ \begin{matrix} -E_H - E_s & 0 & 0 \\ 0 & -E_H + E_s & \sqrt{2}E_s \\ 0 & \sqrt{2}E_s & -E_H - \Delta \end{matrix} \end{vmatrix} \quad (5-34)$$

ここで Δ はスピン軌道分裂エネルギーを示し、 E_H 及び E_s は次の式により定義される。

$$E_H = (a^c - a^v)(2-\nu)\epsilon \quad (5-35)$$

$$E_s = -b(1+\nu)\epsilon \quad (5-36)$$

歪によるエネルギーシフトは(5-34)式を対角化することにより計算される。

$$\begin{aligned} \Delta(E_C - E_{hh}) &= E_H + E_s \\ &= 2(a^c - a^v)S\epsilon - bS'\epsilon \end{aligned} \quad (5-37)$$

$$\Delta(E_C - E_{1h}) = E_H + \Delta/2 - E_s/2 - 1/2(\Delta^2 + 2\Delta E_s + 9E_s^2)^{1/2} \quad (5-38)$$

$$\Delta(E_C - E_{so}) = E_H + \Delta/2 - E_s/2 + 1/2(\Delta^2 + 2\Delta E_s + 9E_s^2)^{1/2} \quad (5-39)$$

ここで、

$$S = (C_{11} - C_{12})/C_{11} \quad (5-40)$$

$$S' = (C_{11} + 2C_{12})/C_{11} \quad (5-41)$$

もし、 $\Delta > E_s$ ならば、

$$\begin{aligned} &(\Delta^2 + 2\Delta E_s + 9E_s^2)^{1/2} \\ &= (\Delta + E_s) \{1 + 8E_s^2/(\Delta + E_s)^2\} \\ &\doteq \Delta + E_s + 4E_s^2/\Delta \end{aligned} \quad (5-42)$$

が成り立つから、

$$\Delta(E_C - E_{1h}) = 2(a^c - a^v)S\epsilon + bS'\epsilon - 2b^2(S')^2\epsilon^2/\Delta \quad (5-43)$$

$$\Delta(E_C - E_{so}) = 2b^2(S')^2\epsilon^2/\Delta \quad (5-44)$$

障壁層のバンドギャップ($E_{g,b}(ZnS)$)及び井戸層のバンドギャップ($E_{g,w}(ZnSe)$)は、Table 5・4-1に示す物性定数を用いて計算され、界面に平行な格子定数($a_{||}$)の関数として次式で与えられる。

$$E_{g,b}(ZnS) = -45.515 + 19.094a_{||} - 1.843a_{||}^2 \quad (5-45)$$

$$E_{g,w}(ZnSe) = 4.469 - 0.2905a_{||} \quad (5-46)$$

Fig. 5・4-3に障壁幅 $L_b=50\text{\AA}$ と一定としたときのバンドギャップの井戸幅依存性を示す。ZnSe井戸層では圧縮応力のために重い正孔(hh)バンドが価電子帯の頂上となり、バンドギャップは増大する。これに対してZnS障壁層では引っ張り応力のために軽い正孔(lh)バンドが頂上になりバンドギャップは減少する。

Table 5・4-1 ZnSe, ZnSの物性定数

		ZnSe	ZnS
格子定数	a_{bulk} (Å)	5.6687	5.4093
バンドギャップ (4.2K)	E_g (eV)	2.822	3.840
励起子結合エネルギー	E_{ox} (meV)	22	40
デフォーメーション・ ¹⁴²⁾ ($a^c - a^v$) (eV)		-5.4	-4.0
ポテンシャル ¹⁴³⁾	b	-1.2	-0.7
スピン軌道分裂エネルギー	Δ (eV)	0.45	0.072
弾性定数 ¹⁴⁴⁾	C_{11} (10^{11} erg/cm ³)	8.10	10.40
	C_{12}	4.88	6.50

5・4・2 歪によるバンドオフセットの変化

量子井戸構造を設計するためには、バンドオフセットの値を明らかにする必要があるが、歪超格子系ではバンド端が歪によってシフトするために、バンドオフセットの大きさも変化する。実際、Si-Ge系の歪超格子では歪のためにバンド構造がタイプIからタイプI'に変化することが明らかにされている^{145), 146)}。一方、II-VI族化合物であるCdTe-ZnTe系においては、重い正孔(hh)に対してはタイプIの、軽い正孔(lh)に対してはタイプI'のバンド構造となり重い正孔と軽い正孔を空間的に分離することができることが理論的に予想されている¹⁴⁷⁾。5・3節で示したようZnSe-ZnSの組合せにおいては、 $\Delta E_c = 0.82\text{eV}$, $\Delta E_v = 0.20\text{eV}$ となることが、HarrisonのLCAO理論により予想されるが、本章においてはこれらの値が歪とともにどのように変化するかを理論的に解析する。

Van-de-Walle と Martinは¹⁴⁸⁾、Si-Ge系の ΔE_v を自己無撞着な擬ポテンシャル法により評価した結果、歪により両層のバンド端は変化しても、ヘテロ界面における3つのバンド(hh, lh, so バンド)の重心のエネルギー差は変化しないことを明らかにした。この規則は他の系の組合せにおいても正しいものと考えられている¹⁴⁹⁾。Fig. 5・4-2に示すように3つのバンドの重心をエネルギーの原点とすれば、 Γ 点におけるhh, lh, soのエネルギー(E_{hh} , E_{lh} , E_{so})は次式で与えられる。

$$E_{hh} = 1/3\Delta - E_s$$

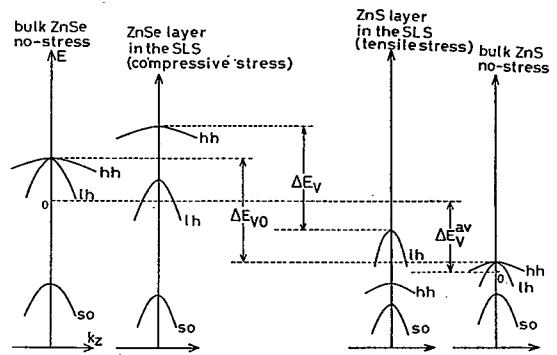


Fig. 5・4-2

歪超格子中のZnSe, ZnS各層のバレンスバンドのシフト
歪が加わっても、バレンスバンドの重心のエネルギー差 ΔE_v^{av} は変化しないものと仮定している。

$$(5-47)$$

$$E_{1h} = -1/6\Delta + 1/4E_s + 1/2(\Delta^2 + 2E_s + 9E_s^2)^{1/2} \quad (5-48)$$

$$E_{s0} = -1/6\Delta + 1/4E_s - 1/2(\Delta^2 + 2E_s + 9E_s^2)^{1/2} \quad (5-49)$$

2つの物質間のバレンスバンドの重心のエネルギー差を ΔE_v^{av} 、歪がない場合のバレンスバンドオフセットを ΔE_{v0} とすると、

$$\Delta E_v^{av} = \Delta E_{v0} + 1/3\Delta^{ZnS} - 1/3\Delta^{ZnSe} \quad (5-50)$$

という関係が成立し、価電子帯のオフセット(ΔE_v)と伝導帯のオフセット(ΔE_c)は次の式により与えられる。

$$\Delta E_v = \Delta E_v^{av} + E_{hh}^{ZnSe} - E_{1h}^{ZnS} \quad (5-51)$$

$$\Delta E_c = \Delta E_g - \Delta E_v \quad (5-52)$$

ここで、 ΔE_g は両層間のバンドギャップの差を表す。

$$\Delta E_g = E_{g,b}(ZnS) - E_{g,w}(ZnSe) \quad (5-53)$$

Table 5・4-1に示す物性定数を用いて計算すればバンドオフセットの大きさは、界面に平行な格子定数 $a_{||}$ の関数として次式のように表すことができる。

$$\Delta E_v = \Delta E_{v0} - 49.706 + 19.181a_{||} - 1.843a_{||}^2 \quad (5-54)$$

$$\Delta E_c = -0.278 - \Delta E_{v0} + 0.204a_{||} \quad (5-55)$$

Fig. 5・4-3に ΔE_v 、 ΔE_c の井戸幅依存性を示す。 ΔE_c の大きさは ΔE_v と比較して非常に小さく($L_w=50$ Åにおいて $\Delta E_c=10$ meV程度)、井戸幅を減少させるに伴って減少する傾向があり、 $L_w < 20$ ÅでタイプIからタイプI'へタイプ変化が生じている。ここでは、 $\Delta E_{v0}=0.84$ eVと仮定したときの計算結果であるが、実際のタイプ変化の可能性は ΔE_{v0} の大きさに左右される。すなわち、 $\Delta E_{v0} < 0.83$ eVではタイプ変化は生じなくなり $\Delta E_{v0} > 0.85$ eVではすべての井戸幅でタイプI'のバンド構造となる。

次章では、ZnSe-ZnS超格子の $n=1$ heavy hole excitonの吸収ピークの井戸幅依存性をクローニツヒ・ベニーモデルにより解析し、 ΔE_{v0} の値を評価している。その結果、 $\Delta E_{v0}=0.$

79~0.84 eV程度と見積もられている。したがってこの系では基本的にはタイプIのバンド構造が形成されているが、 $\Delta E_v \gg \Delta E_c$ のため歪の大きさによっては、タイプ変化が

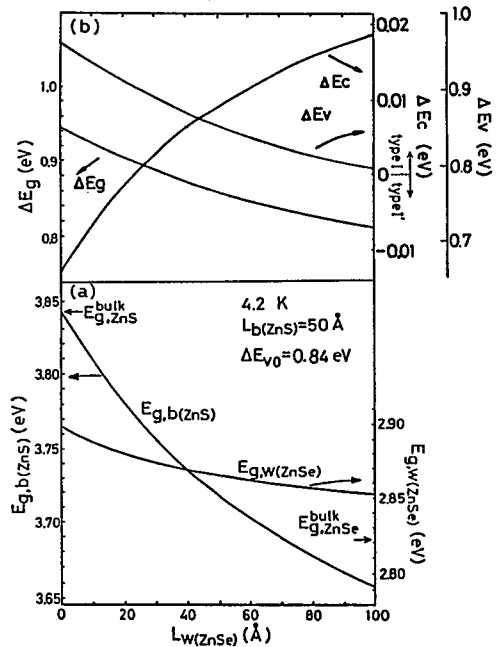


Fig. 5・4-3

井戸(ZnSe)幅と各層のバンドギャップとバンドオフセットの関係 但し、障壁(ZnS)幅は50 Å一定としてある。

生じる可能性があることが明らかになった。

5・5 結言

本章では、TEM観察とX線回折の結果から、臨界膜厚以内の積層で歪超格子が実現できることを明らかにした。また、各層に加わる歪により結晶構造が立方晶(T_d)から正方晶(D_{2d})に変化し、それに伴って各層の価電子帯の縮退が解けヘテロ界面におけるバンド端が大きく(数100meVのオーダー)シフトすることを、弾性体モデルと歪による摂動ハミルトニアンにより評価した。その結果、ZnSe-ZnS界面においてはタイプIのバンド構造が形成されるが、伝導帯のオフセットが小さく、 $L_b \gg L_w$ の条件下でタイプI'へのタイプ変化が生じる可能性があることを示した。

第6章 ZnSe-ZnSSe歪超格子の 光学的性質

6・1 緒言

ZnSe-ZnSSe歪超格子では、低温において励起子によるものと考えられる強い青色発光が観測される。本章では、発光ピークエネルギーの井戸幅依存性をK・Pモデルにより解析し、バンドオフセットの評価を行ない、第5章で求めた理論値との比較検討を行なう。

次に、歪による価電子帯の分裂を明らかにするために、反射，吸収，励起スペクトルの測定を行ない、サブバンドの単位を同定する。

また、発光線の半値幅，ピークエネルギーの温度依存性から、界面の急峻性に関して検討を行なう。

6・2 ZnSe-ZnS_{0.12}Se_{0.88}歪超格子の光学的性質

6・2・1 フォトルミネッセンス(PL)，反射スペクトル

Fig. 6・2-1にZnSe-ZnS_{0.12}Se_{0.88} ($L_b=L_w=120\text{Å}$) のフォトルミネッセンス(PL) スペクトルの温度依存性(4.2K～室温)を示す。この構造では、界面に平行な面での格子定数 $a_{\parallel}$ は、 5.653Å となり、GaAs基板に整合しているため、基板による歪の影響は考慮しなくても良い。4.2Kにおいて、 2.8078eV に $n=1$ -hh-exciton発光(E_{x1H})が、これよりも約13meV高エネルギー側に $n=1$ -lh-exciton発光(E_{x1L})が観測される。量子井戸中の発光エネルギーは次式で与えられる。

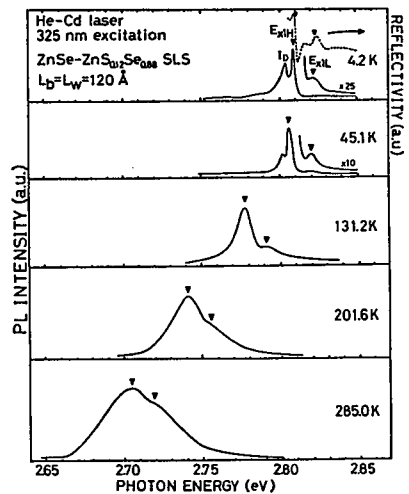


Fig. 6・2-1

ZnSe-ZnS_{0.12}Se_{0.88}歪超格子 ($L_b=L_w=120\text{Å}$)
のフォトルミネッセンススペクトルの温度依存性

$$E_{x1H} = E_{gw, hh} + E_c(n=1) + E_{v, hh}(n=1) - G_{ex, hh} \quad (6-1)$$

$$E_{x1L} = E_{gw, lh} + E_c(n=1) + E_{v, lh}(n=1) - G_{ex, lh} \quad (6-2)$$

ここに、 E_{gw} はZnSe井戸層のバンドギャップを、 E_c 、 E_v は伝導帯及び価電子帯の量子化レベルを、 G_{ex} は励起子の結合エネルギーを示す。

ここでは、 $L_w=120\text{\AA}$ と比較的広いため $n=1$ の価電子帯のレベル $E_{v, hh}(n=1)$, $E_{v, lh}(n=1)$ は無視できるほど小さいものと考えられる。また、hh-excitonとlh-excitonの束縛エネルギー $G_{ex, hh}$ と $G_{ex, lh}$ の差も小さいものと考えれば、2つの発光ピークエネルギーの差は、価電子帯のhh, lhバンド間のエネルギー分裂の間隔に対応する。したがって、

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{x1L} - E_{x1H} \\ &\doteq E_{gw, lh} - E_{gw, hh} \\ &= 2bS'\epsilon_{xx}\end{aligned}\tag{6-3}$$

$b=-1.2\text{eV}$, $S'=2.21$, $\epsilon_{xx}=-0.0027$ を代入すると、 $\Delta E=14\text{meV}$ となり実験値とほぼ一致する。

なお、温度を上昇させるに伴いlh-exciton発光が次第に強く観測されるようになる。これは低エネルギー側のhh-stateから高エネルギー側のlh-stateへ正孔が熱励起されるためであると考えられる。Fig. 6・2-2に E_{x1L} と E_{x1H} の間の発光ピーク強度の比と温度の逆数の関係を示す。 $E_{x1L}/E_{x1H} \propto \exp(-\Delta E/k_B T)$ と仮定すればその活性化エネルギー ΔE は $\Delta E=13\text{meV}$ と計算され2つのバンド間のスプリットングとほぼ一致している。

Fig. 6・2-4には $\text{ZnSe-ZnS}_{0.12}\text{Se}_{0.88}$ 超格子($L_b=L_w$)の4.2Kにおけるフォトルミネッセンス(PL)と反射スペクトルの井戸幅依存性を示す。

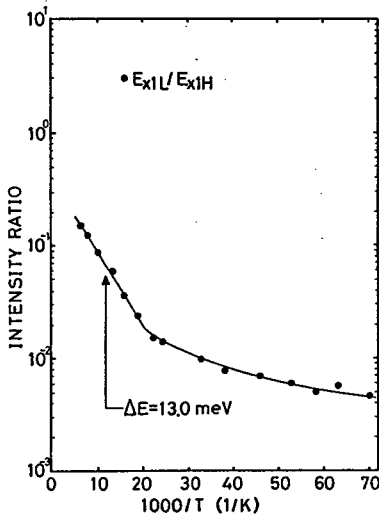


Fig. 6・2-2

$n=1$ -hh-exciton (E_{x1H}) と $n=1$ -lh-exciton (E_{x1L}) の発光強度比と温度の逆数の関係

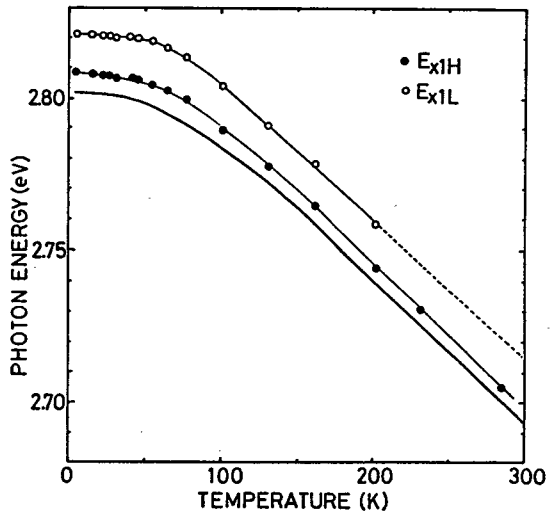


Fig. 6・2-3

$n=1$ -hh-exciton (E_{x1H}), $n=1$ -lh-exciton (E_{x1L}) とバルク ZnSe の自由励起子発光エネルギーの温度依存性

各励起子発光のピークエネルギーは井戸幅を狭くするに従って、量子効果のために高エネルギー側にシフトしている。一方、 E_{x1H} と E_{x1L} のピークエネルギーの差は $L_b=L_w=34\sim 120\text{\AA}$ の範囲ではほぼ一定(12~14meV)である。一般に、重い正孔(hh)と軽い

正孔 (1h) の有効質量が異なれば、(6-1)、(6-2) 式の $E_{v, hh} (n=1)$ と $E_{v, 1h} (n=1)$ の量子レベルのエネルギーも異なるため、 ΔE は井戸幅とともに変化するはずであるので、この場合、重い正孔と軽い正孔の有効質量はほぼ等しいものと考えられる。量子井戸構造における価電子帯の分散関係は非等法的で非常に複雑となり、正孔の有効質量はバルクのそれとまったく異なった値となる¹⁵⁰⁾。¹⁵¹⁾、¹⁵²⁾。実際、GaAs-GaAlAs系の超格子では重い正孔と軽い正孔の超格子面内の有効質量の大小関係がバルクの場合と比較して逆転していることが知られている¹⁵⁰⁾。 E_{ex1h} と E_{ex1L} の発光ピークエネルギーをクロニツヒ・ペニーモデルにより解析を行なった結果を Fig. 6・2-5 に示す。その結果、 $\Delta E_c = 0.004\text{eV}$ 、 $\Delta E_{vhh} = 0.051\text{eV}$ 、 $\Delta E_{v1h} = 0.037\text{eV}$ 、 $m_{hhZnSe}^* = m_{1hZnSe}^* = 0.50m_0$ としたとき実験データを比較的良く説明できることが明らかになった。しかしここでは、 $G_{ex, hh} = G_{ex, 1h} = 21\text{meV}$ とバルクの値を仮定しており、より詳細な解析を行なうためには励起子結合エネルギーの井戸幅依存性およびポーラロン効果等を明らかにする必要がある。解析に用いた物性定数を Table 6・2-1 に示す。

Table 6・2-1
バルク及び歪超格子のバンドギャップと有効質量

		$E_g \text{ (eV)}$	m_e^*	m_{hh}^*	m_{1h}^*
(units of m_0)					
バルク	ZnSe	2.822	0.16 ¹⁵³⁾	1.44 ¹⁵⁵⁾	0.15 ¹⁵⁵⁾
	ZnS	3.842	0.39 ¹⁵⁴⁾	1.76 ¹⁵⁵⁾	0.23 ¹⁵⁵⁾
	ZnS _{0.12} Se _{0.88}	2.900	0.19		
歪超格子	ZnSe	hh 2.827	0.16	0.50	0.50
		lh 2.841			
	ZnS _{0.12} Se _{0.88}	lh 2.881	0.19	0.50	0.50
	($L_b = L_w$)	hh 2.896			

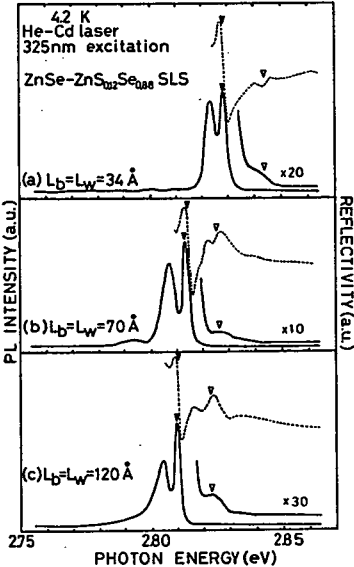


Fig. 6・2-4

さまざまな井戸幅で作製した ZnSe-ZnS_{0.12}Se_{0.88} 超格子 ($L_b = L_w$) のフォトルミネッセンスと反射スペクトル

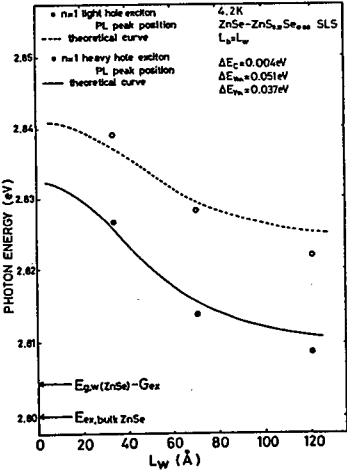


Fig. 6・2-5

$n=1$ -hh-exciton (E_{x1h}) 及び $n=1$ -lh-exciton (E_{x1L}) の発光ピークエネルギーの井戸幅依存性 実線と点線はクロニツヒ・ペニーモデルによる理論曲線である

6・3 ZnSe-ZnS歪超格子の光学的性質

6・3・1 吸収スペクトル

ZnSe-ZnS歪超格子に限らず、ZnSe-ZnTe, ZnSe-ZnMnSe, CdTe-ZnTe等のⅡ-VI族ワイドギャップ超格子は、InP, GaAs, GaP等のⅢ-V族化合物基板上に作製されてきたために、これまで吸収スペクトルに関するデータがほとんどなく、その基礎物性を知るうえで大きな障害となっていた。本研究においては、Fig. 6・3-1に示すようにGaAs基板のみをケミカルエッチング法により除去することにより吸収スペクトルを測定することに成功した(116)、(156)。この測定方法では、試料を冷却した場合に、サファイアやエポキシ樹脂と超格子との間の熱膨張係数の差に起因した歪が発生する可能性がある。しかしながら、その大きさはZnSe-ZnS間のミスマッチ(4.5%)と比較して無視できるほど小さい。

Fig. 6・3-2にZnSe薄膜及びさまざまな井戸幅、障壁幅で作製したZnSe-ZnS歪超格子の18 Kにおける吸収スペクトルを示す。ZnSe薄膜では、2.798 eVに1Sの2.783 eVに2Sの励起子吸収ピークが観測される。また、それよりも高エネルギー側では吸収係数 α は、 $(E - E_g)^{1/2}$ に比例して増加しており直接遷移型半導体特有のスペクトルになっている。これに対してZnSe-ZnS超格子では $n=1$ -hh-exciton (E_{x1H})と $n=1$ -lh-exciton (E_{x1L})吸収ピークが観測され、各ピークは井戸幅を狭くするに従って高エネルギー側にシフトする。 $n=2$ の励起子吸収ピークが観測されないのは、この系では伝導帯のオフセットが小さく $n=2$ の量子レベルが形成されないためであると考えられる。一方、スペクトルの形状は階段状であり、2次元の状態密度が実現さ

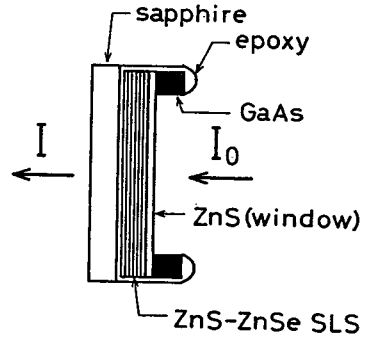


Fig. 6・3-1

吸収スペクトル測定サンプル

GaAs基板のみが、 H_2O_2 (20) : NH_4OH (1) の溶液により選択的にエッチングされる

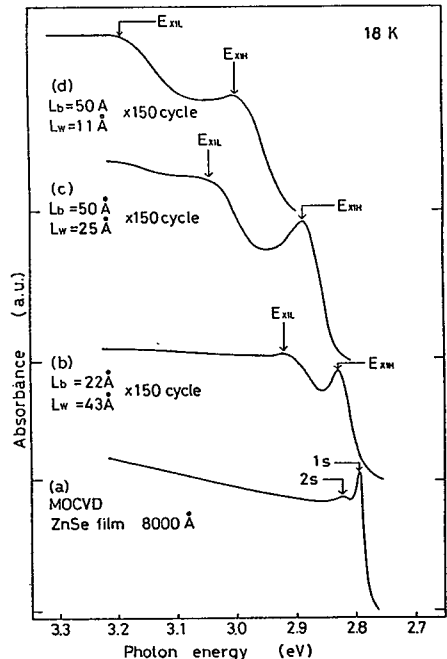


Fig. 6・3-2

ZnSe薄膜及びさまざまな井戸幅(L_w)、障壁幅(L_b)で作製したZnSe-ZnS歪超格子の18 Kにおける吸収スペクトル

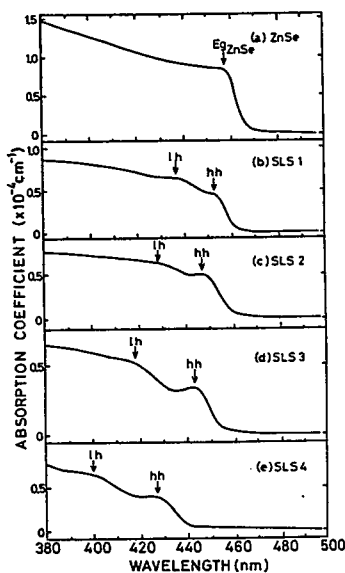


Fig. 6・3-3

ZnSe 薄膜及び ZnSe-ZnS 歪超格子の室温における吸収スペクトル 各超格子試料の L_b , L_w は Table 6・3-1 に示してある

れていることが分かる。 Fig. 6・3-3 に示すように階段状のスペクトルは室温においても観測される。 hh-exiton と lh-exciton のスプリッティングは歪による価電子帯の縮退の分裂が原因である。 Table 6・3-1 に各超格子の井戸層の歪 S_w ($S_w = (a_{ZnSe} - a_{||}) / a_{ZnSe}$) を、 Fig. 6・3-4 に S_w と $\Delta E = E_{x1H} - E_{x1L}$ の関係を示す。 ΔE は S_w にほぼ比例して増加しており、(6-3) 式の関係で表されることから、この系においても重い正孔と軽い正孔の有効質量はほぼ等しいものと考えられる。直線の傾きから $b = 1.12 \text{ eV}$ と見積もられるが、この値はバルクのデフォメーションポテンシャル ($b = 1.2 \text{ eV}$)¹⁴²⁾ とほぼ一致している。

Fig. 6・3-5、-6 に $L_b(ZnS) = 50 \text{ \AA}$ 、一定としたときの E_{x1H} 吸収ピークの井戸幅依存性をクロニツヒ・ペニーモデルにより解析した結果を示す。

各井戸幅における ΔE_c , ΔE_v の値は ΔE_{v0} を用いて (5-53), (5-54) 式により与えられる。 Fig. 6・3-5 は $\Delta E_{v0} = 0.84 \text{ eV}$ とし、 $m_{hhZnSe}^* = m_{hhZnS}^*$ の仮定のもとに正孔の有効質量を変化させたときに計算される E_{x1H} のエネルギーを示す。ただし、電子の有効質量としては Table 6・2-1 に示す値を用い、励起子の結合エネルギーはバルクの値 (21 meV) を仮定している。
 $m_{hhZnSe}^* = 0.50 m_0$ ($ZnSe - ZnS_{0.12Se_{0.88}}$ 系の超格子で見積もられた値) とすれば実験値よりもかなり大きな値を見積もってしまう。 ΔE_{v0} の値を変化させてもこの傾向は変化せず、しかもこれよりも良いフィッティングはできない。 $m_{hhZnSe}^* = 1.00 \sim 1.44 m_0$ ($m_{hhZnSe}^* = 1.44 m_0$ はバルク ZnSe の重い正孔の有効質量) とした場合に実験との一致は良い。 Fig. 6・3-6 には、 $m_{hhZnSe}^* = m_{hhZnS}^* = 1.44 m_0$ と仮定し、 ΔE_{v0} の値を変化させたときに計算される E_{x1H} のピークエネルギーを示す。 $\Delta E_{v0} = 0.80 \sim 0.84 \text{ eV}$ とした

Table 6・3-1

各超格子の井戸層、障壁層に加わる歪 (S_w) $S_w = (a_{ZnSe} - a_{||}) / a_{ZnSe}$ で定義され、(5-10) 式により計算される。

sample	well thickness $L_{ZnSe} (\text{\AA})$	barrier thickness $L_{ZnS} (\text{\AA})$	L_{ZnSe}/L_{ZnS}	S_w
SLS 1	43	22	1.95	0.018
SLS 2	28	27	1.04	0.025
SLS 3	25	50	0.50	0.033
SLS 4	11	50	0.22	0.039

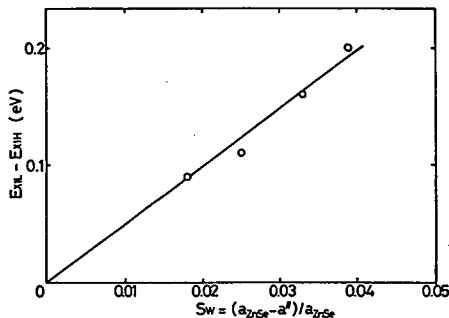


Fig. 6・3-4

井戸層に加わる歪 S_w と E_{x1L} , E_{x1H} 間のスプリッティングエネルギーの関係

とき実験データとの一致は良い。これらの結果から、 $m_{hhZnSe}^* = 1.00 \sim 1.50 m_0$ 、 $\Delta E_{v0} = 0.77 \sim 0.85 \text{ eV}$ 程度であることが見積もられる。従って、第5章で予想したようにこの系では基本的にはタイプIのバンド構造であるが、 $\Delta E_v \gg \Delta E_c$ であることが明らかとなった。クローニツヒ・ペニーモデルによりバンドオフセットの値をさらに詳細に評価するためには、正孔の有効質量や励起子の結合エネルギーの井戸幅依存性を明らかにしなければならない。これらの諸量は、サブバンド間の遷移ピークが吸収スペクトル中にははっきりと現れないため吸収スペクトルからだけでは求めることができない。したがって今後、磁気分光法⁷⁴⁾や光電流分光法¹⁵⁷⁾等の他の手法により評価する必要があるものと考えている。

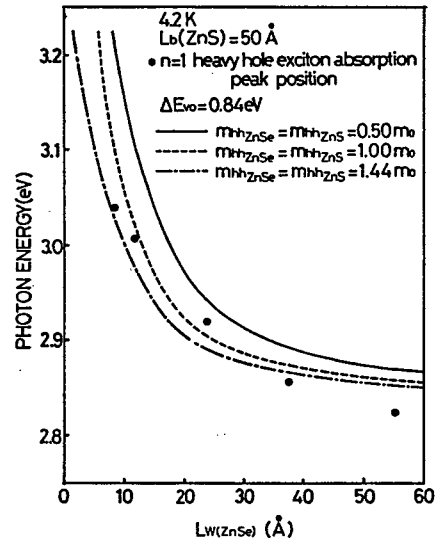


Fig. 6・3-5

$n=1$ -hh-exciton ($E_{x,11}$) の吸収ピークエネルギーの井戸幅依存性。印は実験値を示し、実線、点線、一点鎖線は、 $\Delta E_{v0} = 0.84 \text{ eV}$ とし、さまざまな正孔の有効質量を仮定したときに計算される理論曲線

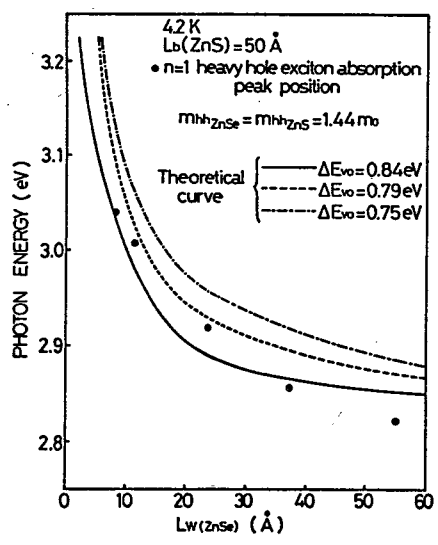


Fig. 6・3-6

$n=1$ -hh-exciton ($E_{x,11}$) の吸収ピークエネルギーの井戸幅依存性。実線、点線、一点鎖線は $m_{hhZnSe}^* = m_{hhZnS}^* = 1.44 m_0$ としさまざまな ΔE_{v0} を仮定したときに計算される理論曲線

タイプIのバンド構造が実現されていることから、 $r_B \geq L_w$ の条件下で2次元的な励起子のふるまい、即ち井戸幅減少に伴う励起子結合エネルギーの増大が期待できる⁷⁵⁾。ここに r_B は励起子のボーア半径を表しバルクZnSeでは 28 Å である。Fig. 6・3-7 (a) にZnSe薄膜の (b) にZnSe-ZnS ($L_b = 50 \text{ Å}$, $L_w = 25 \text{ Å}$) 歪超格子の吸収スペクトルの温度依存性を示す。ZnSe薄膜では室温 (287 K 付近) で励起子構造が見られなくなるのに対してZnSe-ZnS超格子では、 400 K 付近まで励起子吸収が観測される。従って、超格子構造 ($r_B \geq L_w$) では励起子の束縛エネルギーがバルクのそれ (21 meV) と比較して大きくなっていることが明らかとなった⁴⁴⁾。

Fig. 6・3-8には $L_b = 50 \text{ Å}$, $L_w = 20 \text{ Å}$, $\Delta E_{v0} = 0.77 \text{ eV}$ としたときのバンド構造、 $n=1$ の量子レベル、と電子及び正孔の波動関数を示す。 $r_B \geq L_w$ としたとき伝

導帯の $n=1$ のレベルがバンドの上部に位置し、電子に対する閉じ込めが正孔のそれと比較してあまなることが波動関数の障壁層へのしみだしから分かる。従って理想的な2次元系を実現するためにはもっと伝導帯のオフセットの大きい系が必要であるものと考えられる。Fig. 5・3-1に示すように、common anion rule から判断するとCdS-ZnS系超格子がこの条件を満たすものと考えられ、著者らのグループにより現在研究が開始されている^{81), 82)}。

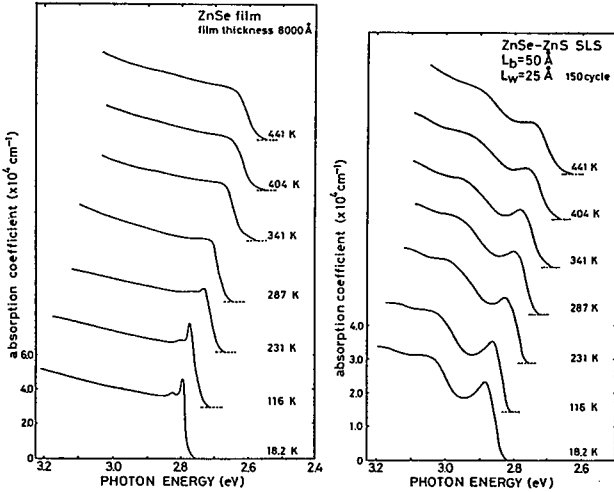


Fig. 6・3-7

ZnSe薄膜及びZnSe-ZnS歪超格子 ($L_b=50 \text{ Å}$, $L_w=25 \text{ Å}$) の吸収係数の温度依存性

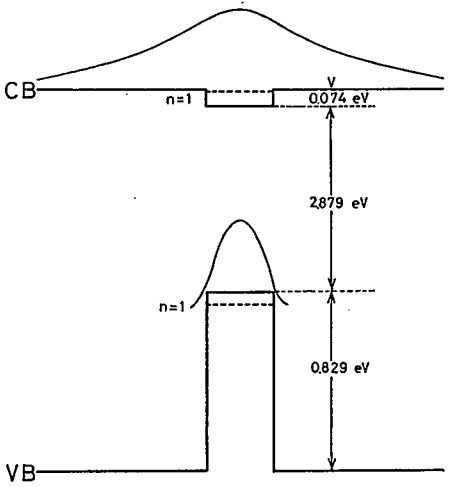


Fig. 6・3-8

$L_b=50 \text{ Å}$, $L_w=20 \text{ Å}$ のときの超格子のバンド図、 $n=1$ のレベル及び電子、正孔の波動関数

6・3・2 励起スペクトル

Fig. 6・3-9にさまざまな井戸幅、障壁幅で作製したZnSe-ZnS歪超格子の励起スペクトルを示す。励起スペクトルとは、PLスペクトル (Fig. 6・3-9に点線で示す。) のピークエネルギーでの発光強度が励起光波長とともにどのように変化するかを表したスペクトルである。

本研究では、ヨウ素タングステンランプの白色光を分光器により単色光にしたものを励起光としている。励起ピーク E_{1hh} は、発光ピーク ($n=1$ -hh-exciton, E_{x1H}) の約30~40 meV高エネルギー側に位置している。ストークスシフトの大きさは、発光の半値幅が狭くなればなるほど小さくなる傾向にあり最も高品質の試料においては、ほとんど観測されない。ストークスシフトは、生成された励起子が井

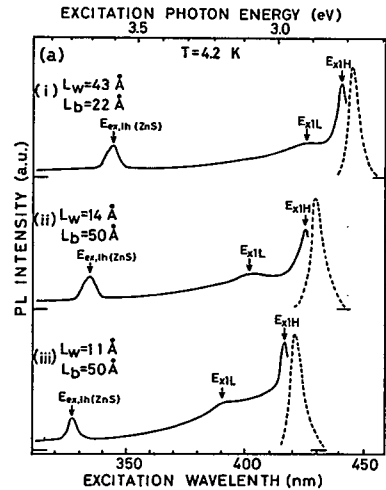


Fig. 6・3-9

ZnSe-ZnS歪超格子の4.2 Kにおける励起スペクトル 破線はフォトルミネッセンススペクトルを示す

戸幅のゆらぎ等の界面での欠陥に局在化するために生ずるものと考えられる¹⁵⁸⁾。このことに関しては、次節で詳細を述べる。 E_{11h} の100~200meV高エネルギー側にはサブバンド(E_{11h})が観測される。 $E_{11h}-E_{1h}$ の分裂エネルギーは L_b/L_w が大きくなる(すなわちZnSe井戸層の圧縮応力による歪が大きくなる)に従って大きくなる傾向にあり、吸収スペクトルとの対応から E_{11h} は $n=1$ のlight hole exciton 状態であるものと考えられる¹⁵⁹⁾。一方、 E_{11h} バンドよりもさらに高エネルギー側のピーク($E_{ex, 1h}$ (ZnS))は、そのエネルギーからZnS障壁層のlight hole exciton 状態に対応しているものと考えられる。Fig. 6・3-10に障壁層に加わる歪の大きさ S_b ($S_b = (a_{ZnS} - a_{ZnSe})/a_{ZnS}$)と $E_{ex, 1h}$ (ZnS)の関係を示す。(5-11), (5-42)式により $E_{ex, 1h}$ (ZnS)の大きさは次式により与えられる。

$$E_{ex, 1h}(ZnS) = 3.80 - 3.70S_b - 44.1S_b^2 \quad (6-4)$$

Fig. 6・3-10の実線は、(6-4)式により計算した理論曲線である。ZnSのスピノ軌道分裂エネルギー Δ は、0.072eVと比較的小さいために2次の摂動を取り入れなければ実験データを説明することができない。

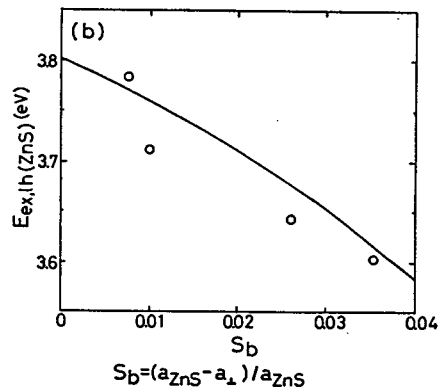


Fig. 6・3-10

ZnS障壁層の歪 S_b とZnS-lh-exciton ($E_{ex, 1h}$ (ZnS)) エネルギーの関係 破線は(5-24)式のスピノ軌道分裂エネルギー Δ の項を無視したもの実線は考慮したもの

6・3・3 フォトルミネッセンス(PL)スペクトルと界面の急峻性

これまでの議論は、ZnSe-ZnS超格子ヘテロ界面は急峻かつ平坦でゆらぎのないものとして扱ってきた。しかし実際の超格子構造では、界面においてある程度の拡散(合金層の形成)、井戸幅の二次元的なゆらぎ、不純物の混入などのdisorderが存在するものと考えられ、これらが励起子の発光や吸収スペクトルに影響を与える¹⁶⁰⁾。Fig. 6・3-11は、量子井戸構造におけるヘテロ界面の不均一のモデルを示している。もしヘテロ界面が急峻で合金層が形成されていないものとするれば、井戸幅 L_w は連続的な値ではなく単原子層 $a_{ZnSe}/2$ (約2.8Å)の整数倍となるはずである。いま、ヘテロ界面内での平坦な領域(island)の平均的な直径を L_t とし励起子の寿命及び拡散速度をそれぞれ τ_{ex} , v_{ex} としたときに、(i)に示すように、

$$\begin{cases} L_t > \tau_{ex} v_{ex} \\ L_t > r_B \end{cases} \quad (6-5)$$

の関係が成立するものとするれば、励起子は①, ②, ③に示す各island内で再結合発光するために各井戸幅に対応したエネルギーで半値幅の狭い発光が観測されるものと考え

られる。一方、(ii)に示すように井戸幅のゆらぎが大きい場合、即ち、

$$\begin{cases} L_t < \tau_{ex} v_{ex} \\ L_t \leq r_B \end{cases} \quad (6-6)$$

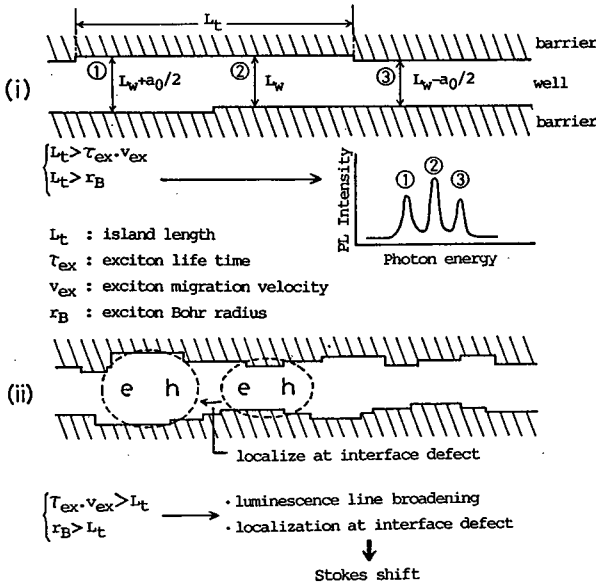


Fig. 6-3-11

量子井戸構造におけるヘテロ界面の不均一モデル

が成り立つ場合には、生成された励起子は再結合する前に井戸幅の広い領域に局在化するために励起と発光の間にストークスシフトが生じる。また、励起子のボーア半径内に凸凹が存在するために量子化レベルのゆらぎが生じ発光の半値幅は広くなる。過去さまざまなⅢ-V族化合物超格子においてストークスシフトが観測され、その温度依存性からトラップの深さや密度が評価されてきた^{158), 161), 162)}。しかしながら、近年の超格子成長技術の発展は著しく、現在では高品質なGaAs-GaAlAs系の量子井戸構造では L_t は約数 μm であり、非常に平坦な界面が実現されている。これら

の試料ではストークスシフトは見られず、各井戸層からのみの発光が観測される^{163), 164)}。

Fig. 6-3-12にはZnSe-ZnS歪超格子($L_b=50\text{\AA}$, $L_w=20\text{\AA}$)のPLスペクトルの温度依存性を、Fig. 6-3-13には発光のピークエネルギー及び半値幅の温度依存性を示す。4.2~16.7Kでは、発光のピークエネルギーは2.887eV、半値幅は約44meVである。また、そのスペクトルの形状は非対称であり、低エネルギー側に裾をひいたものとなっている。発光の半値幅は25K付近から温度の増加とともに急激に減少し50K付近で約32meVの極小値となり、それ以上の温度で緩やかに増加する。この不規則な温度変化は、温度上昇とともにスペクトルの形状が対称なガウス型に近づくことから判断して、低エネルギー側の裾発光が熱消光するために生じるものと考えられる。一方、発光のピークエネルギーは70K付近まで温度の上昇とともに緩やかに増加しその後徐々に減少する。これら一連の温度依存性から、この試料で低温において観測される強い青色発光は見掛け上はひとつのスペクトルであるものの、実際は起源の異なったいくつかの発光帯が重なったものであることが明らかとなった¹⁵⁶⁾。

Fig. 6-3-13(b)の点線は発光ピークエネルギーがバルクZnSeのバンドギャップと同じように温度変化するものと仮定したときに外挿されるエネルギーであり各温度におけるこのエネルギーの値をFig. 6-3-12のPLスペクトルに矢印で示

している。

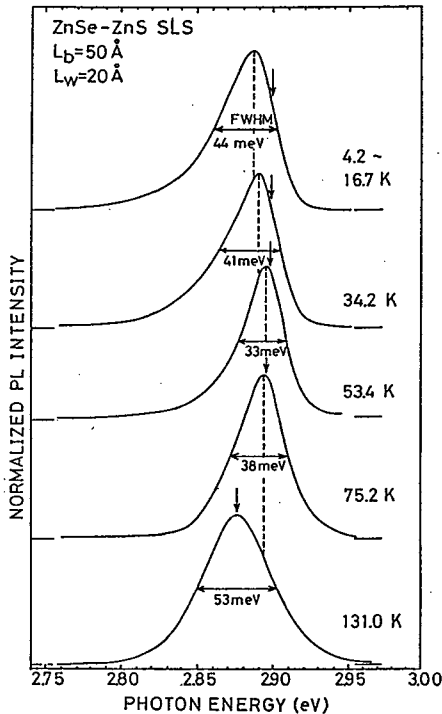


Fig. 6・3-12

ZnSe-ZnS歪超格子 ($L_b=50\text{ \AA}$, $L_w=20\text{ \AA}$) のフォトルミネッセンスの温度依存性

Fig. 6・3-14にPLスペクトルと吸収スペクトルの関係を示す。励起と発光との間に約33 meVのストークスシフトが観測される。Fig. 6・3-11に示すモデルが適用できるものとするれば、Fig. 6・3-5の E_{xIH} のエネルギーの井戸幅依存性から判断して、この場合2~3原子層程度の井戸幅のゆらぎに励起子が局在化しているものと考えられる。

ストークスシフトの原因としては、井戸幅のゆらぎの他に不純物の効果等も考えられる。

特に、低温における裾発光帯は中性ドナー等に束縛された励起子も関与しているものと考えられる¹⁶⁵⁾。一般に、量子井戸中の不純物準位はバルクのそれと比較して大きくなる傾向にあるが不純物の場所により変化するため¹⁶⁶⁾一義的には決まらない。従って現段階では、井戸幅のゆらぎの効果と不純物の効果を分離して評価することは困難である。Fig. 6・3-15には、発光ピーク強度の温度依存性を示す。70 K以上の発

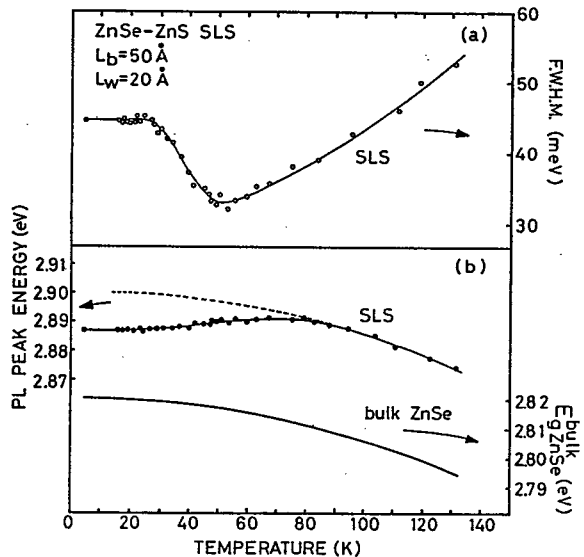


Fig. 6・3-13

発光ピークエネルギーと半値幅の温度依存性

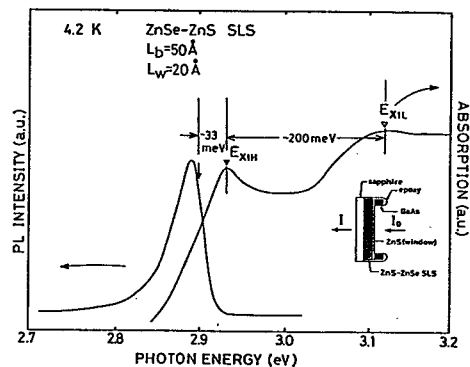


Fig. 6・3-14

ZnSe-ZnS歪超格子 ($L_b=50\text{ \AA}$, $L_w=20\text{ \AA}$) の4.2 Kにおけるフォトルミネッセンスと吸収スペクトル

光強度の減少が E_{x1H} 自由励起子の熱解離によるものとすればその結合エネルギーは43.6 meVと計算されバルクの自由励起子の結合エネルギー(21 meV)の約2倍の大きさが見積もられる。

このように、超格子ヘテロ界面の平坦性や純度に関して改善の余地があることが明らかにされたため、成長条件の最適化が行なわれた。その結果、最近では非常に高品質の試料が作製できるようになっている¹⁶⁷⁾。Fig. 6・3-16, -17にその一例($L_b=50\text{\AA}$, $L_w=25\text{\AA}$)を示す。低温(4.2~16.6 K)における発光の半値幅は13.4 meVであり、スペクトルの形状も左右対称である。

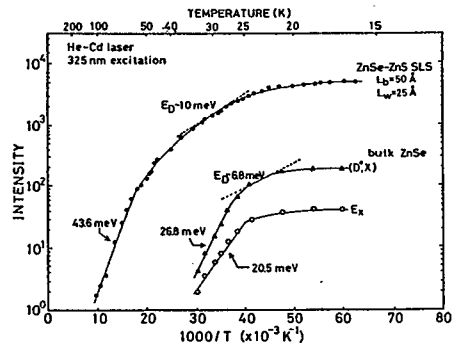


Fig. 6・3-15

ZnSe-ZnS歪超格子($L_b=50\text{\AA}$, $L_w=20\text{\AA}$)の発光ピーク強度の温度依存性参考のためにバルク ZnSeの(D^0 , X)及び E_x の変化も示してある

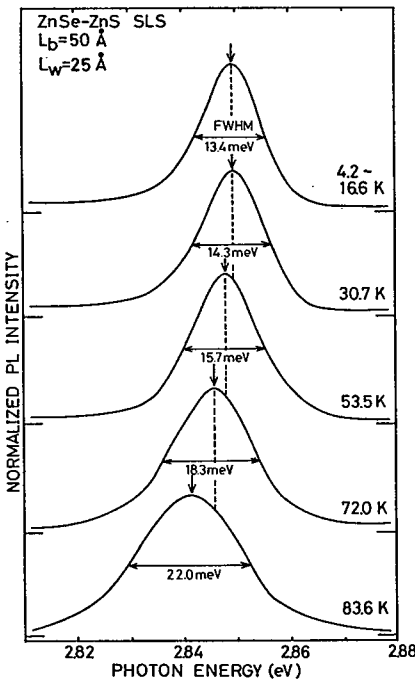


Fig. 6・3-16

ZnSe-ZnS歪超格子($L_b=50\text{\AA}$, $L_w=25\text{\AA}$)のフォトルミネッセンススペクトルの温度依存性

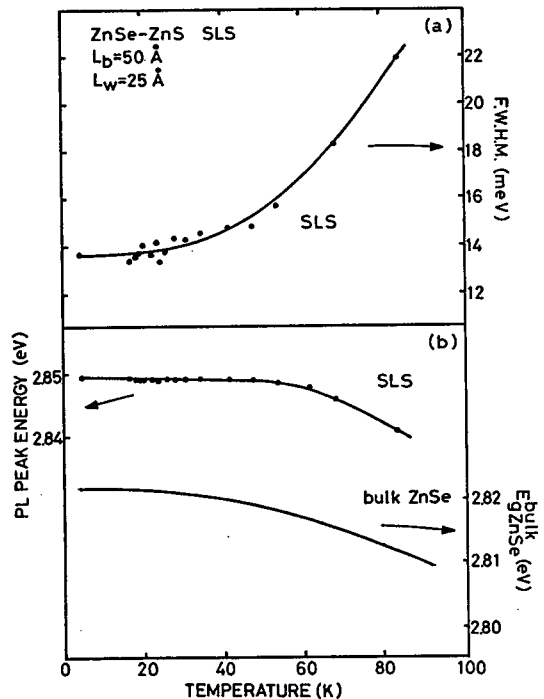


Fig. 6・3-17

発光ピークエネルギーと半値幅の温度依存性

井戸幅のゆらぎを ΔL_w とすると、量子準位のゆらぎ δE_{x1H} は、

$$\delta E_{x1H} = dE_{x1H}/dL|_{(L=L_w)} \times \Delta L_w \quad (6-7)$$

で与えられる¹⁶⁰⁾。Fig. 6・3-5から、 $L_w=25\text{\AA}$ における dE_{x1H}/dL は6.0 meV/ $\text{\AA}$ と見積もられる。一方、 ΔL_w として $a_{ZnSe}/2=2.8\text{\AA}$ を仮定すれば、 $\delta E_{x1H}=$

16. 8 meV と計算され発光の半値幅とほぼ一致する。従って、この試料では界面における井戸幅のゆらぎが単原子層程度であることが分かる。実際この試料では、励起スペクトルにおいてストークスシフトはまったく観測されておらず、励起子の局在化は生じていない。なお、発光のピークエネルギーは、Fig. 6・3-17に示すように、バルクZnSeのバンドギャップとほぼ平行に温度変化することから、この発光帯は、 $n=1$ free hh exciton 発光であるものと結論づけられる。

6・4 結言

発光及び吸収スペクトルにおいて観測される $n=1$ -hh-exciton (E_{x1h}) ピークエネルギーの井戸幅依存性をK・Pモデルにより解析した結果、基本的にはタイプIのバンド構造が実現されているが、 $\Delta E_v \gg \Delta E_c$ であることが示された。

次に、反射，吸収，励起スペクトルにより、ZnSe井戸層中の $n=1$ -lh-exciton (E_{x1L}) やZnS障壁層中の light-hole-exciton ($E_{ex, 1h(ZnS)}$) からなるサブバンドを観測した。これらのピークエネルギーは各層に加わる歪とともに変化することが示され、変形ポテンシャルを用いた理論解析が行なわれた。

また、ZnSe-ZnS超格子 ($L_b=50\text{ \AA}$, $L_w=25\text{ \AA}$) では 400 K 付近まで励起子吸収ピークが観測されることから、超格子構造 ($r_B \geq L_w$) では、励起子の束縛エネルギーがバルクのそれ (21 meV) よりも大きくなっていることが明らかにされた。

減圧MOCVDの成長条件を最適化して育成された高品質のZnSe-ZnS歪超格子では、界面における井戸幅のゆらぎが単原子層程度であることが、発光半値幅の解析から明らかにされた。

第7章 工学的応用

7・1 緒言

本章では、II-VI族ワイドギャップ化合物の光電子デバイスへの応用として、いくつかのタイプの素子を試作し、得られた結果を述べる。

まず、ZnS薄膜の応用としてMIS型青色発光ダイオードの構造とその発光スペクトルを示す。次に、ZnSe-ZnSSe歪超格子の応用として、フォトルミネッセンスのシュタルク効果と光ポンピングによる青色領域でのレーザー発振特性を示す。

7・2 MIS型青色発光ダイオードの試作

3章で述べたようにドーパントとしてヨウ素を用いることによりZnSのn型伝導制御が達成された。低抵抗n型ZnS:I層は、室温でHe-Cdレーザー(325nm)により励起を行なうと、460nmを中心として強い青色発光が観測される。この発光はFig. 7・2-1に示すようにXe-Clエキシマーレーザー励起による時間分解スペクトルの結果からドナー・アクセプター対型の発光であることが確認された⁴³⁾。青色発光に寄与するドナーとしてはSサイトに置換したヨウ素($(I_s^+)^{\circ}$)が、アクセプターとしてはヨウ素ドナーとZn空孔の複合中心($(V_{Zn}---I_s^+)^h$)が考えられる。従って、エピタキシャル薄膜においてもバルクZnS同様、自己付活発発光(Self Activated Emission)を利用

した青色発光ダイオードが得られるものと期待され、Fig. 6・2-2に示すような構造の素子が試作された¹⁶⁸⁾。以下にその作製の手順を示す。GaAs(100)基板上にまず膜厚1000ÅのアンドープZnS膜(抵抗率約 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$)をエピタキシャル成長させた後、その上にヨウ素ドープZnS膜(抵抗率約 $10 \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)を約2μmの膜厚で積層する。次に、薄膜表面にIn-Hgアマルガムをつけ、H₂気流中350℃で10分間熱処理することによりオーミックな電極を形成した後、図に示

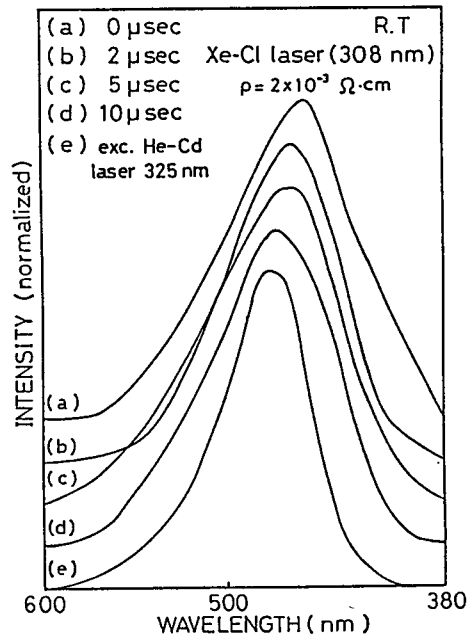


Fig. 7・2-1
ZnS:I 薄膜 ($\rho=2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) の時間分解発光スペクトル

すようなかたちでスライドガラス上に試料をエポキシ樹脂により固定する。ただしオーミック電極からの金線はスライドガラスに開けた孔を通して外部に取り出される。次に、 $\text{H}_2\text{O}_2(20) : \text{NH}_4\text{OH}(1)$ からなるエッチング液でGaAs基板を裏面から除去する。ZnS薄膜はこのエッチング液に対して安定であり、アンドープZnS薄膜が表面に現れる。ショットキ電極はこの上にAuを蒸着することにより形成される。こうして作製されたMIS型ダイオードは良好な整流特性を示す。青色発光は順方向バイアス5V付近で確認され、発光強度は電圧の増加とともに大きくなる。

Fig. 7・2-3に順方向バイアス18Vにおける発光スペクトルを示す。発光機構は、PLスペクトルとの類似から、孤立したヨウ素ドナーと $(V_{\text{Zn}} - \text{I}_\text{s})$ アクセプター間のSA発光に起因しているものと考えられる。なおこれと同様な素子がZnSe薄膜において試作され室温で黄色の発光(SA発光)が得られたという報告があるということを付記しておく^{169), 170)}。

発光輝度や効率はまだ評価されていないが、MIS型ZnS青色LEDを実用化するためには、0.1%以上の量子効率が再現性よく得られる技術の確立が必要であるとされている¹⁶⁸⁾。これを実現するためには、キャリア濃度のみならず、Zn空孔の関与したSA中心の濃度を制御し結晶性をそこなわない範囲でこれを大きくする必要がある。従って、II-VI比や基板温度等の成長条件を変化させることにより、どの程度、これが可能かを今後明らかにすることが必要であるものと考えている。このことが、ZnSのバンド端発光を利用した素子が、将来実現可能かどうかの鍵ともなっている。

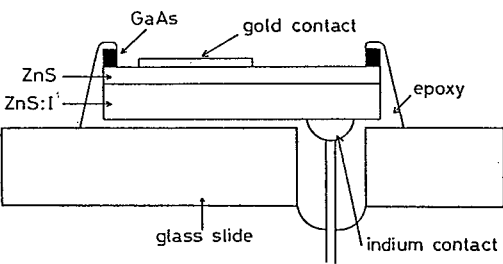


Fig. 7・2-2
ZnS:I 薄膜を発光層とするMIS型発光ダイオードの構造

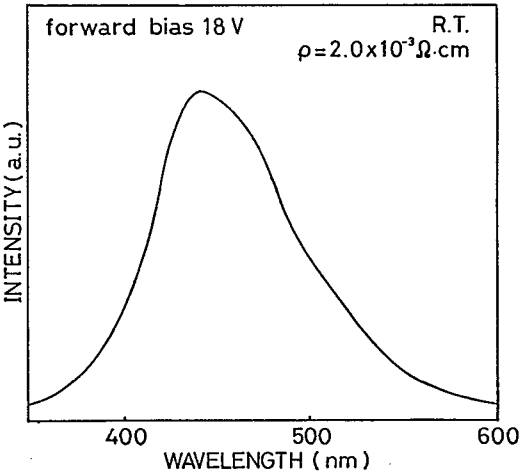


Fig. 7・2-3
順方向バイアス18Vを印加したときの発光特性

7・3 ZnSe-ZnS超格子におけるシュタルク効果

タイプIのバンド構造を持つ量子井戸では、電子、正孔がともに井戸に捉われておりこれに垂直に電界を加えても容易に解離せず励起子に関連した発光、吸収、屈折率などの光学特性を広範囲に制御することができる。この効果は、バルクの3次元系と比較して非常に顕著であり量子閉じこめシュタルク効果 (Quantum Confined Stark Effect 略してQCSE) と呼ばれている^{171), 172)}。過去数年間に、GaAs-GaAlAs系を代表とするⅢ-V族量子井戸構造でQCSEに関する研究が急速に進展し電界による吸収スペクトルの変化を利用した光変調器¹⁷³⁾、光双安定素子の試作¹⁷⁴⁾等の応用上興味深い事実が明らかにされている。これら応用上の目的とは別にQCSEは、印加電界が直接量子井戸中の電子及び正孔の波動関数を変化させるために、どの程度キャリアが井戸中に局在しているかを評価するための手段ともなる¹⁷⁵⁾。本節では、電界印加時における量子井戸中での量子状態を概説した後、ZnSe-ZnS超格子の励起子発光の電界効果に関して得られた結果を述べる。

量子井戸に垂直に電界Fが加わった場合、励起子のハミルトニアンは次式により与えられる¹⁷¹⁾。

$$H = H_e + H_h + H_{e-h} \quad (7-1)$$

ただし、 H_e , H_h は量子井戸中の電子、正孔のエネルギーレベルを、 H_{e-h} は電子-正孔間に働くクーロンエネルギーを表すハミルトニアンであり、次式により定義される。

$$H_e = H_{KEze} + V_e(z_e) - eFz_e \quad (7-2)$$

$$H_h = H_{KEzh} + V_h(z_h) + eFz_h \quad (7-3)$$

$$H_{e-h} = H_{KEreh} + V_{e-h}(r, z_e, z_h) \quad (7-4)$$

ここに、 z_e , z_h は電子及び正孔の井戸に垂直方向での座標を表し、 r は井戸に平行な面内での電子-正孔間の距離を表す。また、 $V_e(z_e)$, $V_h(z_h)$ は電子、正孔の量子井戸ポテンシャルを示し、 H_{KEze} , H_{KEzh} , H_{KEreh} 及び $V_{e-h}(r, z_e, z_h)$ は(4-15)～(4-18)式で定義される。

H_e , H_h の固有値 E_{1e} , E_{1h} は電子及び正孔の量子準位を、 H_{e-h} の固有値 E_{ex} は励起子の結合エネルギーを表す。電界を印加することにより E_{1e} は減少し、 E_{1h} は増加するため実効エネルギーギャップ($E_{1e} - E_{1h}$)は減少する。一方、 E_{ex} は電界を印加するにともなって電子と正孔が空間的に分離するため減少する。励起子状態の変化はこの二つの相反する効果の和で表すことができるが、一般に前者の効果のほうが大きく電界の印加とともに励起子発光及び吸収ピークは低エネルギー側にシフトする。光学遷移に参与する振動子強度は、電子の*i*番目のバンドの波動関数を $\phi_{ie}(z)$ 、正孔の*j*番目のバンドを $\phi_{jh}(z)$ としたとき、

$$|M_{ij}|^2 = |\langle \phi_{ie}(z) | \phi_{jh}(z) \rangle|^2 \quad (7-5)$$

で定義されるが、電界の増加とともに波動関数の変形が大きくなり無電界時に許容遷移則

($i=j$, $\Delta n=0$) を満たしていた準位間の光学遷移の振動子強度は減少する。バンドオフセットや障壁層の厚さが小さい場合には、電子や正孔がトンネル効果で抜け出すために、この効果はさらに助長され、吸収や発光スペクトルにおける励起ピークの減少として観測される¹⁷⁵⁾。一方、Fig. 7・3-1 (ii) に示すようにタイプ I' のバンド構造では、電界によって電子と正孔の波動関数の重なりが大きくなり振動子強度は増加するものと考えられる。実際、ZnSe-ZnTe系の超格子構造でこのことが確認されており、タイプ I' であることの一つの証拠とされている¹⁷⁶⁾。このように外部電界による発光強度の変化を測定することによりバンド構造の判定¹⁷⁶⁾やどの程度キャリアが量子井戸内に局在しているかを評価することができる^{177), 178)}。電界を印加したことにより生じるもうひとつの重要な現象は、無電界時の禁制遷移 ($\Delta n \neq 0$) が許容遷移となるという点である。この現象を利用した光電流分光法により、GaAs-GaAlAs系の量子井戸構造の価電子帯のサブバンドが明らかにされ、 hh , lh の有効質量が評価された¹⁵⁷⁾。

Fig. 7・3-2 にフォトルミネッセンス・スペクトルの外部電界効果測定のための試料の構造を示している。以下にその作製手順を示す。ZnSe-ZnS (1~2 μm の膜厚) を低抵抗 n -type の GaAs (100) 基板 (Si ドープ, $2.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) 上に成長させる。次に基板裏面に Au-Ge 合金を蒸着した後、 H_2 気流中 480°C で 15 分間熱処理してオーミック電極とする。超格子表面には、膜厚 50 Å の半透明な Au を蒸着してショットキ電極とする。試料に対する電界の印加は、二つの電極間に直流バイアスを印加することにより行なう。Fig. 7・3-4 にゼロ・バイアス、順方向バイアス、逆方向バイアス印加時における超格子のバンド図を示す。電界の強度は逆方向バイアスを増加させるとともに大きくなる。一方、順方向バイアス V_F が、 $V_F > \Phi_B$ (Φ_B はショットキ障壁の高さ) のときにはフラットバンドとなる。Au-ZnSe 及び Au-ZnS の Φ_B はそれぞれ 1.36 eV, 2.00 eV と報告されている¹⁷⁹⁾。従って、Au-ZnSe-ZnS 超格子のショットキ障壁の高さは、この中間に位置するであろうと予想される。Fig. 7・3-5 に $L_w = 25 \text{ \AA}$ と一定とし、 $L_b = 50 \text{ \AA}$, $75 \text{ \AA}$, $100 \text{ \AA}$ と変化させ

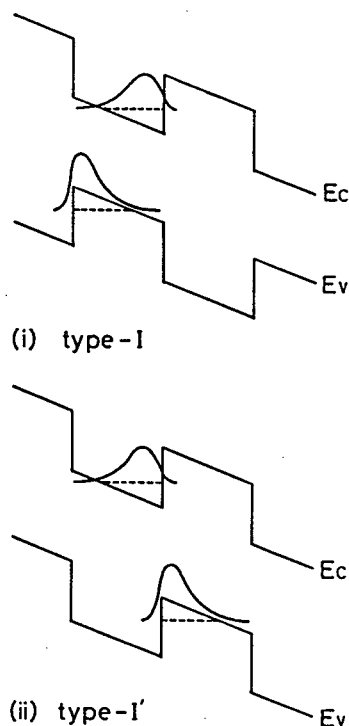


Fig. 7・3-1
電界印加時の量子井戸構造、量子準位及び波動関数の形状

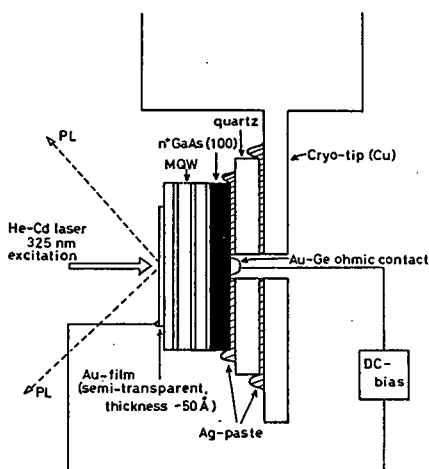


Fig. 7・3-2

フォトルミネッセンスの電界依存性測定のための試料の模式図

たときのZnSe-ZnS超格子のPL発光強度とピークエネルギーの印加電圧依存性を示す。いずれの場合も順方向バイアス1.5V付近で発光強度が最も強いのは、この電圧付近でフラットバンドとなるためである。約1.5V以上の順方向バイアスで若干発光強度が減少するが、これは伝導電子との衝突のために励起子が解離する効果が働いているためであると考えられる。一方1.5V以下のバイアスで急激に発光強度が減少するのは量子井戸に電界が加わったためであり、先に述べたように励起子の振動子強度が減少する効果とキャリア（この場合はおそらく電子）がトンネル効果によりとなりの層に抜け出す効果の二つが原因である。 Fig. 7・3-6 にZnSe及び種々のZnSe-ZnS超格子の励起子発光強度と印加電界の関係をセミログプロットして

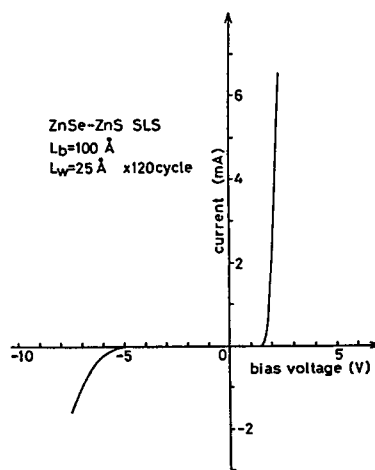


Fig. 7・3-3

Au-ZnSe-ZnS超格子 ($L_b=100\text{Å}$, $L_w=25\text{Å}$) ショットキダイオードのI-V特性

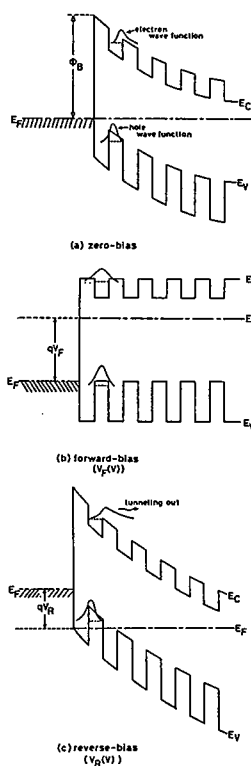


Fig. 7・3-4

Au-ZnSe-ZnS超格子ショットキダイオードの (a) 無バイアス, (b) 順方向バイアス, (c) 逆方向バイアス 印加時のバンド構造の変化と電子及び正孔の波動関数

ある。ZnSeの自由励起子のイオン化電界 E_i は、理論的には $E_i \doteq E_{ex}/8e r_B$ で与えられる¹⁸⁰⁾。 $E_{ex}=21\text{ meV}$, $r_B=28\text{ \AA}$ を代入すれば、 $E_i=1.0 \times 10^4\text{ V/cm}$ と計算される。実験によれば、ZnSeの励起子の発光強度は(a)に示すように、 $1.0 \times 10^4\text{ V/cm}$ の電界において無電界時の約 $1/10$ に低下している。これに対して、(b), (c), (d)に見られるように、超格子構造ではZnSe単体の場合よりも励起子が電界に対して安定であることが分かる。比較のために発光強度が $1/e$ となるときの印加電界を基準にすれば、超格子ではバルクよりも2~4倍安定であるといえることができる。このことから、少なくともこの三つの構造においては、電子及び正孔の波動関数がポテンシャル障壁により井戸内に捉えられている効果が働いているということが、すなわちタイプIのバンド構造が実現されていることが明らかになった¹⁵⁹⁾。

一方、発光ピークエネルギーの電界依存性はFig. 7・3-7に示すように試料によって異なっている。

$L_b=50\text{ \AA}$, $L_w=25\text{ \AA}$ では、電界の増加とともにピークエネルギーは徐々に低エネルギー側にシフトする。これは、通常の $n_e=n_h=1$ のシュタルクシフトの傾向と一致している。シフトの大きさは $6.0 \times 10^4\text{ V/cm}$ の電界で 1.5 meV 程度である。これに対して、 $L_b=75\text{ \AA}$, $L_w=25\text{ \AA}$ の超格子では、ピークエネルギーの電界依存性はほとんど観測されない。また $L_b=100\text{ \AA}$, $L_w=25\text{ \AA}$ の試料では、電界の印加により高エネルギー側($6.0 \times 10^4\text{ V/cm}$ の電界で 3.0 meV 程度)にシフトする。

ピークエネルギーのずれを定量的に議論するためには、(7-1)式のハミルトニアン固有値を求め実験値とのずれを明らかにする必要がある。有限なポテンシャル障壁の場合は、これを解析的に解くことができないため

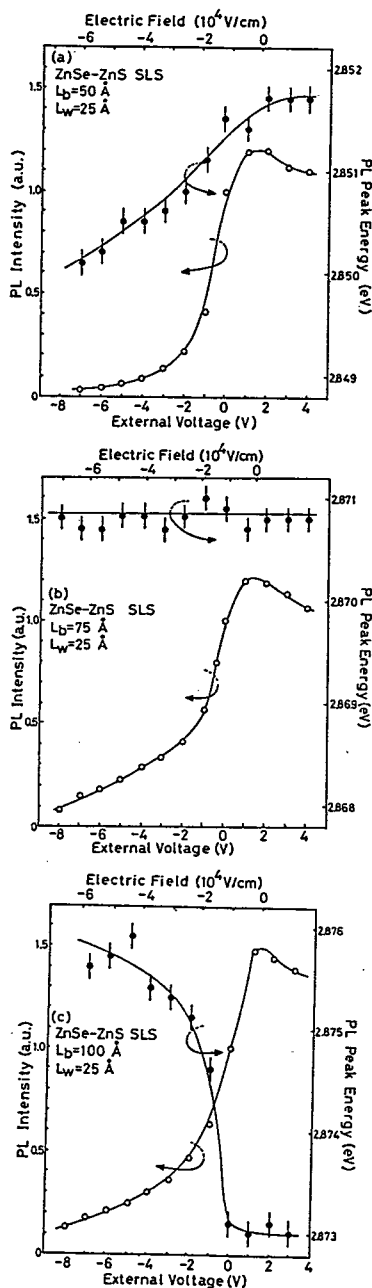


Fig. 7-3-5
種々のZnSe-ZnS歪超格子のPL発光強度
とピークエネルギーのバイアス電圧依存性

に複雑な数値計算と近似が必要でありこの系に対してはまだ行なわれていない。しかしながら、いずれにしてもこの現象を説明するためには $n_e = n_h = 1$ 間の許容遷移以外の遷移過程を考慮に入れなければならないものと考えている。すなわち、この系では、価電子帯のオフセットが小さいために、電界を加えることにより隣り合った井戸間の光学遷移が許容遷移となる。この発光が、 $n_e = n_h = 1$ の許容遷移の発光スペクトル帯の高エネルギー側のかたに重なることとなりピークエネルギーの挙動を複雑なものにしているものと考えられる。

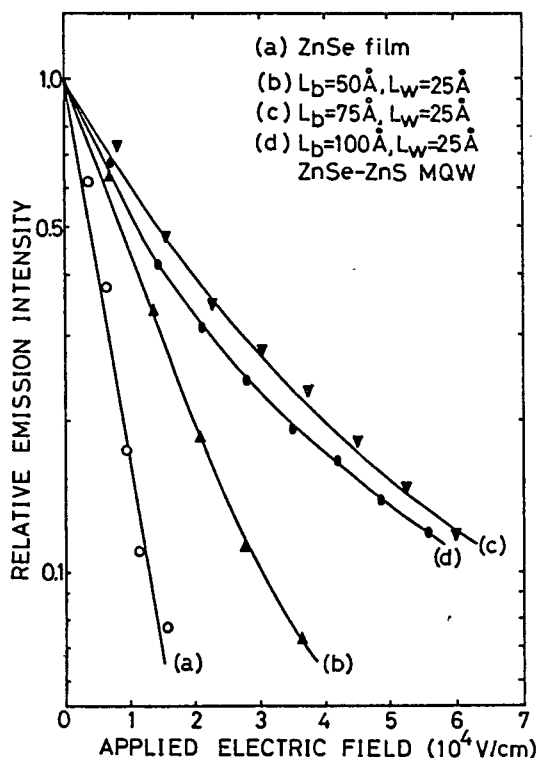


Fig. 7-3-6

ZnSe 薄膜及び種々の ZnSe-ZnS 歪超格子の励起子発光強度と印加電界の関係

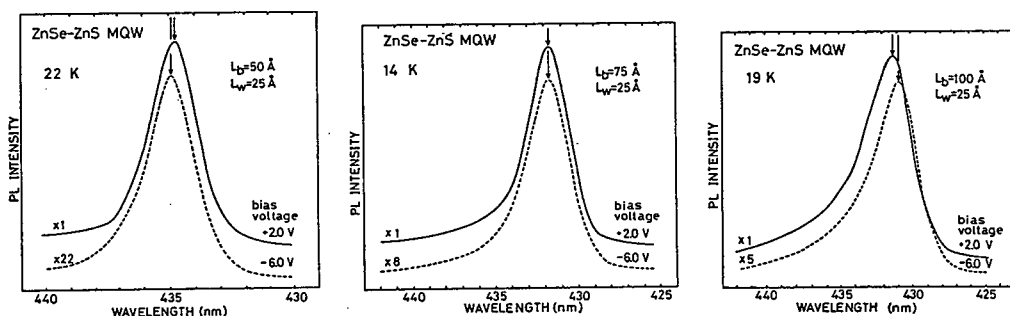


Fig. 7-3-7

種々の ZnSe-ZnS 歪超格子の順方向及び逆方向バイアス印加時における PL スペクトル

7・4 光ポンピングによるレーザー発振

現在、半導体レーザーは光エレクトロニクスの分野で中心的な役割を果たしているがその研究の歴史は1962年GaAsにおいて誘導放出が初めて確認されたことに¹⁸¹⁾端を発している。その後、さまざまな半導体材料でレーザー発振が確認され、発振波長は遠赤外から^{182)、193)}紫外にまで^{190)、191)、192)}いたっている。レーザー発振を得るためには、活性領域に高密度の電子-正孔を発生させ、反転分布を実現させる必要があるがそのための手法として、(i)pn接合の順方向バイアスによる過剰キャリアの注入(ii)電子ビーム照射による高密度電子正孔対の生成(iii)光ポンピングによる高密度励起(iv)アバランシェブレイクダウンにおける衝突イオン化による高密度キャリアの生成が考えられている²⁰⁰⁾。GaAs, AlAs, InAs, InP等のIII-V族化合物は、p, n両伝導制御が可能であり、(i)の方法による素子の研究、開発が重点的に行なわれてきた。この構造では、ガスレーザーやガラスレーザー等の他のレーザーと比較して素子を小型化できるという利点を有する。現在では、pn接合の均一性を高め、ダブルヘテロ接合や量子井戸構造を採用することにより単一モードでの安定した発振が室温で実現されている。その結果、これらの半導体レーザーが光通信や光磁気ディスクなどへ用いられ実用化されている²⁰¹⁾。

これに対して、II-VI族化合物半導体は、CdTe系以外は単一の伝導型しか得られないために(ii)や(iii)の方法による素子が試作されている。1966年には、すでにほとんどすべてのII-VI族化合物のバルク結晶においてレーザー発振が確認されたが、素子の形状、効率、発振温度等の問題から実用化にはいたらず、その後の研究の中心はGaAs等のIII-V族化合物に移行していった。しかしながら、これらの材料系での開発が成熟した現在、発光体に関する研究は発振波長拡大に向かっている。特に短波長化の動きが盛んであるが、III-V族材料を用いた場合には、室温での発振波長がAlGaInP系材料での600nm前後と目算されている¹⁾。そこで、より短波長領域での動作が期待できるZnS, ZnSe, CdS等のII-VI族化合物半導体材料が再度注目され始めている。特に、ZnSe, CdS高品質バルク結晶において電子線励起により室温において高出力(～5W)のレーザー発振が達成され^{186)、189)}、大画面のプロジェクションタイプのTVへの応用が期待されている。また、薄膜においてもMBE法やMOCVD法により超格子や量子井戸構造が実現され、特性改善をめざして種々のレーザー素子が試作されている。ZnSeを量子井戸層とする構造は現在、ZnSe-ZnMnSe系⁷⁶⁾とZnSe-ZnSSe系⁶⁶⁾の2つが実現されている。ZnSe-ZnMnSe量子井戸構造は、パデュー大学のグループにより精力的な研究がなされ、Table 7・4-1に示すように光ポンピングによる誘導放出が80K以下の温度において確認されている¹⁹⁹⁾。この構造の特徴的なことは、価電子帯のオフセットが伝導帯のオフセットと比較して非常に小さいこと、井戸層に引っ張り応力が加わるために発振波長がバルクZnSe

Table 7・4-1

各種Ⅱ-VI族半導体材料におけるレーザー発振の報告例

	material	Growth method	lasing line (ev)	excitation method
バルク結晶	Hg _x Cd _{1-x} Te	Bridgman	0.30~0.33 (12K)	optical ¹⁸²⁾
	CdTe		1.58	e-beam ¹⁸³⁾
	CdSe	vapour-grown	1.82 (4.2K)	e-beam ¹⁸⁴⁾
	CdS		2.50	optical ¹⁸⁵⁾
			2.36 (300K)	e-beam ¹⁸⁶⁾
	CdS _x Se _{1-x}	vapour-grown	1.80~2.50	e-beam ¹⁸⁷⁾
	ZnSe	melt	2.77 (20K)	optical ¹⁸⁸⁾
		zone-melting and recrystalization	{ 2.75 (100K) 2.61 (300K)	e-beam ¹⁸⁹⁾
	ZnO	vapour-grown	3.30 (120K)	e-beam ¹⁹⁰⁾
	ZnS	vapour-grown(hex.) melt(hex. and cub.)	3.82 (4.2K) 3.76 (80K)	e-beam ¹⁹¹⁾ e-beam ¹⁹²⁾
薄膜	Hg _{1-x-y} Cd _x Mn _y Te/ Hg _{1-x} Mn _x Te	{ isothermal VPE 基板上, bridgman	0.22~0.23 (77K)	¹⁹³⁾ p-n junction
	ZnSe/GaAs	MBE	2.780 (16K)	e-beam ¹⁹⁴⁾
		MBE	2.60 (300K)	e-beam ¹⁹⁶⁾
	ZnSe/GaAs	MOCVD	2.767 (16K)	e-beam ¹⁹⁵⁾
	ZnSe/GaAs	{ MOCVD	2.768 (16K)	optical*
			2.742 (100K)	
量子井戸構造	Cd _{1-x} Mn _x Te-CdTe	MBE	1.62 (25K)	optical ¹⁹⁷⁾
	Cd _{0.25} Zn _{0.75} Te-ZnTe	MBE	2.06 (310K)	e-beam ¹⁹⁸⁾
	ZnSe-Zn _{1-x} Mn _x Se	MBE	2.73~2.78(5.5K)	optical ¹⁹⁹⁾
	ZnSe-ZnS _{0.19} Se _{0.81}	MBE	2.73 (100K)	e-beam ¹⁹⁶⁾
			2.61 (300K)	
	ZnSe-ZnS _x Se _{1-x}	{ MOCVD	2.78~2.80 (18K)	
			2.75~2.78(100K)	optical*

* our results

よりも低エネルギー側に位置することである。

一方、著者が開発したZnSe-ZnSSe系の超格子構造では、バンドオフセットの大小関係や井戸層に加わる歪がZnSe-ZnMnSe系と比較して逆の傾向にあるため、発振波長、しきい値、偏光特性などの面でこれとは異なった特性が期待できる。本章においてはこの系を用い世界で初めて光ポンピングによるレーザー発振が実現されたことを述べる。

Fig. 7・4-1にレーザー素子の構造を示す。レーザー素子は以下に示す手順により作製される。GaAs(100)上にZnSe-ZnSSe超格子を作製した後、厚さ350 μ mの基板を裏面から研磨し、50 μ m程度にする。次に(011)面でへき開を行なって、幅100~300 μ mの短冊状の形状にする。2つの平行なへき開面は

非常に平坦であり、ファブリペロー共振器として働く。レーザー素子はインジウムプレートを通じてクライオチップ上に固定される。高密度励起は、N₂レーザー(337.1nm)光を超格子表面に、直径50~200 μ mの範囲でフォーカスすることにより実現している。

Fig. 7・4-2(i), (ii)にZnSe薄膜及びZnSe-ZnS_{0.12}Se_{0.88}超格子($L_b=L_w=34\text{\AA}$)のへき開端面からの発光スペクトルの励起密度依存性を示す。ZnSe薄膜、ZnSe-ZnS_{0.12}Se_{0.88}超格子ともに約0.8MW/cm²以上の励起密度で、発光強度が急激に上昇し発光半値幅が狭くなることから誘導放出光となっていることが確認された。レーザー発振波長は自由励起子発光と比較していずれも約30meV低エネルギー側に位置する。ZnSeにおけるレーザー発振の機構は(i)LOフォノンを介した自由励起子の再結合²⁰²⁾(ii)exciton-exciton間の非弾性散乱²⁰³⁾(iii)多体効果²⁰⁴⁾等の諸説があるが、いまだに明らかにされていない。一方、ZnSe-ZnSSe超格子に関してはその機構はまったく未知である。今後、発振特性改善のための条件を明らかにするためにもこの問題に関する検討を進める必要がある。

Table 7・4-2に、種々の試料におけるレーザー発振のピークエネルギーを示す。超格子構造では、障壁層の硫黄の組成x, 井戸幅、障壁幅を変化させることにより

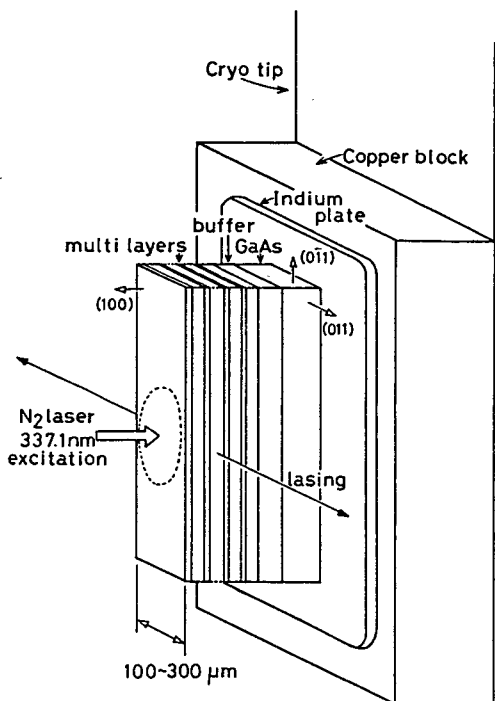


Fig. 7・4-1
光励起によるZnSe-ZnSSe超格子レーザー素子の構造

発振波長をある程度制御することができる。 現在、レーザー発振はZnSe薄膜では120 K、超格子構造ではこれより高く、200 K程度まで確認されている。

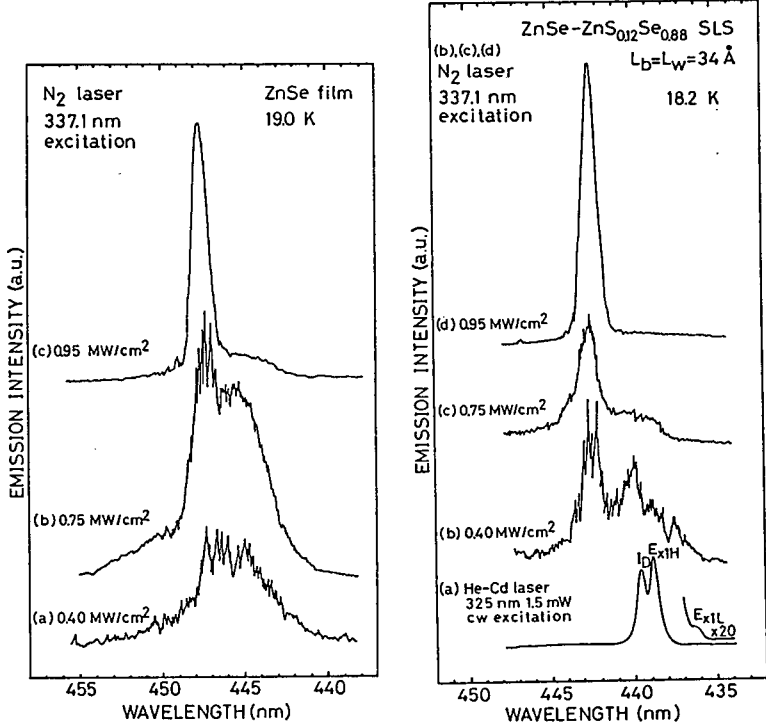


Fig. 7.4-2
ZnSe薄膜及びZnSe-ZnS_{0.12}Se_{0.88}超格子 ($L_b=L_w=34 \text{ \AA}$) の発光スペクトルの励起密度依存性

Table 7.4-2
ZnSe薄膜及びZnSe-ZnSSe超格子の励起子発光及びレーザー発振のピークエネルギー

sample	x	$L_D \text{ (}\text{\AA}\text{)}$	$L_W \text{ (}\text{\AA}\text{)}$	t (μm)	$h\nu_{\text{spont}}$ (eV) at 18.0 K	lasing line (eV)	
						18.0 K	100 K
ZnSe film	---	---	---	1.76	2.799 E_{ex} 2.795 I_x	2.768	2.742
SL 48	0.12	121	121	1.21	(2.821 E_{x1L}) 2.808 E_{x1H} 2.802 I_D	2.778	2.748
SL 49	0.12	34	34	1.36	(2.842 E_{x1L}) 2.827 E_{x1H} 2.822 I_D	2.800	2.776
SL 64	0.20	40	70	1.65	2.825 E_{x1H} 2.820 I_D	2.790	2.771

7・5 結言

ZnSの応用として、ヨウ素添加低抵抗n型ZnS:I層を用いたMIS型ダイオードを試作し、バルクZnS同様SA発光を利用した青色発光を得ることができた。

ZnSe-ZnSSe歪超格子のフォトルミネッセンスのシュタルク効果に関する研究の結果、量子井戸中の励起子がバルクZnSe中の励起子のイオン化電界(約 10^4 V/cm)の4~5倍程度まで外部電界に対して安定であることが明らかとなった。

ZnSe-ZnSSe歪超格子において、光ポンピングによる青色レーザー発振に初めて成功した。

以上の結果から、ZnS薄膜及びZnSe-ZnSSe歪超格子が光電子デバイスとして有望であることが示された。

第8章 結論

本論文では、第2章から第7章にわたり、減圧MOCVD法によりGaAs基板上にヘテロエピタキシャル成長させたZnS薄膜及びZnSe-ZnSSe歪超格子の構造解析と光物性研究を行ない、数多くの新しい知見を得た。以下に、得られた結果を要約して述べる。

第2章では、減圧MOCVD装置の特徴とZnS薄膜及びZnSe-ZnSSe歪超格子の作製方法について述べた。すなわち、

1. II族原料としてジメチル亜鉛 ($(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$, DMZ), VI族原料として H_2Se , H_2S を用いた減圧MOCVD装置を設計し開発した。
2. II族原料とVI族原料の前駆反応を低減するために、成長を3 Torr以下の減圧下で行ない、DMZガス・ノズルと基板間の距離及びVI族原料ガスのノズルの位置の最適化を行なった。その結果、300℃程度の基板温度で、1インチ・サセプタ上に、鏡面で均一なエピタキシャル膜を成長させることができた。
3. ZnSe及びZnSの結晶成長速度は、II族原料の供給量により律速されていることが分かった。
4. マスフロー・コントローラーのピエゾバルブと空気圧作動弁のバルブの開閉のシーケンスをコンピューターにより制御することにより、界面が急峻なZnSe-ZnSSe超格子を作製することができた。

第3章では、ZnSエピタキシャル膜の結晶性の面方位依存性を調べ、高品質立方晶成長層を育成するための条件を明らかにした。次に、ZnS成長層のバンドギャップ中に形成される準位を明らかにするために、さまざまな不純物を添加し、バンド端発光の変化を評価した。また、ドーパントとして、ヨウ素を用いることによりn型伝導制御に成功した。すなわち、

1. GaAsを基板とした場合、 $T_s=250^\circ\text{C}$ 以上で、各面方位基板上にZnSをエピタキシャル成長させることができるが、X線回折線の半値幅から判断して、(100), (111)B, (110)面の順で結晶性が優れていることが分かった。
2. ZnS/GaAs(100)エピタキシャル膜の結晶性をX線回折及びラザフォード散乱スペクトルにより評価した。その結果、格子ミスマッチが4.3%と比較的大きいために、成長の初期段階でミスフィット転位が発生し、界面付近の結晶性は良好なものとは言えないが、0.3 μm 以上の膜厚では、格子不整合に起因した歪が緩和し、結晶性も大幅に改善され、積層欠陥等の転位密度の少ない高品質な立方晶結晶が成長することが明らかにされた。
3. 表面モフォロジーが成長条件によりどのように変化するかを、SEM観察により評価

した。その結果、GaAs(100)基板上に $T_s=300\sim400^\circ\text{C}$ の範囲で、鏡面かつ平坦なエピタキシャル膜が成長することを明らかにした。

4. TEM観察の結果、 $T_s=300\sim400^\circ\text{C}$ の範囲でGaAs(100)基板上に育成したZnS薄膜の積層欠陥密度は、約 $1\times10^{13}\text{cm}^{-3}$ 、Frank転位ループ密度は、約 $2\times10^{15}\text{cm}^{-3}$ であり、伝導度制御するために十分な結晶性であることが分かった。一方、GaAs(110)基板上に成長したZnSは、界面に垂直な面内に、長さ0.2~1.0 μm の大きな積層欠陥が、GaAs(111)B面上のものは、界面に平行な面内での双晶や積層欠陥が多数存在しており、結晶性は、いずれの面上のものも(100)面上のものより劣っている。この結果は、X線回折の結果と一致している。
5. 4.2Kにおける反射スペクトル測定の結果、ZnS/GaAs(100)(膜厚1.2 μm)の横型自由励起子(lower polariton)線はバルクよりも1~2meV低エネルギー側の3.797~3.798eVに位置することが明らかとなった。これは、ZnS成長層中に、成長層と基板との間の熱膨張係数の差に起因した、若干の引っ張り応力が加わっているためと考えられる。
6. He-Cd(325nm)cwレーザー励起により、4.2KにおけるMOCVD-ZnSの束縛励起子及び端発光を観察することに初めて成功した。その結果、無添加膜では、3.790eVに(D^0 , X)発光、3.766eVと3.741eVに(A^0 , X)発光、3.666eVにゼロ・フォノン線を持つ(e , A^0)発光が観測された。一方、ヨウ素をドーブした膜では、3.641eVにゼロ・フォノン線を持つDAP発光が、Naを熱拡散した膜では、3.782eVにNaアクセプターレベルが関与した(A^0 , X)発光が観測された。
7. エキシマー・レーザーを用いた帯間励起による結果から、自由励起子発光は3.800eVに位置することが明らかにされた。次に、自由励起子発光のエネルギーを基準にして、各束縛励起子発光に関与するドナー、アクセプターのイオン化エネルギーを有効質量近似により評価した。その結果、3.790eVに位置する(D^0 , X)線のドナーのイオン化エネルギーは、0.10eV、3.782eVに観測される(A^0 , X)線のNaアクセプターのイオン化エネルギーは、0.15eVと計算される。一方、3.734, 3.741, 3.766eVに観測される(A^0 , X)線は、有効質量近似で取り扱えないような深いアクセプター準位に関与した発光であることが明らかとなった。
8. ドーパントとして、ヨウ素(I)を用いることにより、n型伝導度制御がなされ、比抵抗率 $2.2\times10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 、電子濃度 $6.1\times10^{19}\text{cm}^{-3}$ 、移動度 $60\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ といった縮退する領域まで添加することに成功した。n型ドーパントとしては、過去、ClやAlが試みられてきたが、ヨウ素を用いた場合、高い移動度を示しながら高濃度までドーピングが可能であり、制御性も高いことから、ドナー性

不純物として最も適したドーパントであることが示された。

第4章では、タイプIのバンド構造を持つZnSe-ZnSSe超格子の二次元的な電子構造と光学的性質について概説した。すなわち、

1. ZnSe量子井戸内に形成されるミニバンドと量子準位をクローニツヒ・ペニー(K・P)モデルにより解析し、その模式図を示した。
2. 量子井戸中の電子と正孔の光学遷移の選択則から、ZnSe-ZnS超格子において観測される吸収スペクトルは、 $n_e = 1 - n_{hh} = 1 (E_{1H})$ と $n_e = 1 - n_{lh} = 1 (E_{1L})$ の光学遷移に対応した二段の階段状になることを示した。
3. ZnSeを量子井戸とする構造では、二次元的な極限において非常に大きな励起子結合エネルギーが実現される可能性があり、励起子の光学遷移を利用した素子への応用が期待されることを示した。将来、II-VI族化合物超格子を光電子デバイスとして応用するためには、数原子層という極めて薄い層における励起子と界面の電子状態の関係や、励起子のLOフォノンによる散乱解離過程等の基礎物性研究が重要であることを指摘した。

第5章では、ZnSe-ZnS歪超格子における、各層の格子定数とバンド構造の変化について評価した。すなわち、

1. TEM観察により、ZnSe-ZnS積層構造における臨界膜厚が150 Å程度であり、臨界膜厚以内の積層で、整合した界面が実現できることを明らかにした。
2. 弾性体モデルにより、ZnS中の引っ張り応力とZnSe中の圧縮応力のつりあいを解析し、界面に平行および垂直な面での格子定数の変化を評価した。
3. X線回折スペクトルにおいて観測される衛星反射ピークの位置から、ほぼ設計通りの周期でZnSe-ZnSSe歪超格子が積層できることが分かった。
4. 衛星反射ピークの強度比を運動学理論により解析した結果、界面に垂直な格子定数がZnSe層では伸び、ZnS層では縮むと仮定したときに実験データとの一致が良いことが明らかとなった。この結果は、歪超格子の格子変形モデルが妥当であることを示すものである。
5. HarrisonのLCAO理論により、種々のII-VI族化合物(ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe)の価電子帯の頂上のエネルギーを計算し、各物質の組合せにおいて形成されるバンド構造のタイプを予想した。
6. 一軸性歪のために生ずるバンド構造の変化を変形ポテンシャルを用いて解析し、各層のバンドギャップ及びバンドオフセットの歪み依存性を評価した結果、ZnSe-ZnS界面においてはタイプIのバンド構造が形成されるが、伝導帯のオフセットが小さく、 L_b (障壁層) $\gg$ L_w (井戸層)の条件下でタイプI'へのタイプ変化が生じる可能性があることを示した。

第6章においては、 ZnSe-ZnSSe 歪超格子の光学的性質を、フォトルミネッセンス、反射、吸収、励起スペクトルにより評価した。すなわち、

1. $\text{ZnSe-ZnS}_{0.12}\text{Se}_{0.88}$ ($L_b=L_w$) 超格子の E_{x1H} と E_{x1L} の発光ピークエネルギーの差は、 $L_b=L_w=34\sim120\text{\AA}$ の範囲で一定であることから、超格子構造においてはバルクの場合と異なり、重い正孔と軽い正孔の有効質量がほぼ等しくなっていることが示された。各励起子発光のピークエネルギーを $K\cdot P$ モデルによって解析した結果、 $\Delta E_c=0.004\text{ eV}$, $\Delta E_{vhh}=0.051\text{ eV}$, $\Delta E_{v1h}=0.037\text{ eV}$, $m_{hh\text{ZnSe}}=m_{1h\text{ZnSe}}=0.50m_0$ としたとき実験データを比較的良く説明できることが分かった。
2. 化学エッチング法で GaAs 基板を除去することによって、 ZnSe-ZnS 歪超格子の吸収スペクトルを測定することに初めて成功した。その結果、 E_{x1H} と E_{x1L} の吸収ピークエネルギーの差は、井戸層に加わる歪み(S_w)にほぼ比例して増加することから、 ZnSe-ZnS 歪超格子構造においても、 $m_{hh\text{ZnSe}}\doteq m_{1h\text{ZnSe}}$ となっている事が明らかにされた。さらに、吸収ピークエネルギーの井戸幅依存性を $K\cdot P$ モデルにより解析した結果、 $\Delta E_{v0}=0.77\sim0.85\text{ eV}$, $m_{1h\text{ZnSe}}=m_{hh\text{ZnSe}}=1.00\sim1.44m_0$ 程度と見積もられた。従って、第5章で予想したように、この系では基本的にはタイプIのバンド構造であるが、 $\Delta E_v\gg\Delta E_c$ となっていることが明らかにされた。
3. 吸収スペクトルの温度依存性を測定した結果、 MOCVD-ZnSe 膜では、室温付近(287 K)で励起子構造が見られなくなるのに対して、 ZnSe-ZnS 歪超格子($L_b=50\text{\AA}$, $L_w=25\text{\AA}$)では、 400 K 付近まで励起子構造が観測された。従って、超格子構造($r_B\geq L_w$)では、励起子の束縛エネルギーがバルクのそれ(21 meV)よりも大きくなっていることが明らかにされた。
4. E_{x1H} 発光の励起スペクトルにおいて、 ZnS 障壁層の light-hole-exciton 状態($E_{ex,1h(\text{ZnS})}$)に対応するピークが観測された。 ZnS 障壁層に加わる歪(S_b)と $E_{ex,1h(\text{ZnS})}$ ピーク・エネルギーの関係を変形ポテンシャルを用いて解析した結果、 ZnS のスピンの軌道分裂エネルギー Δ が 0.072 eV と比較的小さいために、2次の摂動を取り入れなければ実験データを説明することができないことが明らかにされた。
5. ストークス・シフトの大きさ及び発光線の半値幅とピーク・エネルギーの温度依存性から、界面の急峻性に関して知見が得られた。その結果、 MOCVD 成長の条件が最適化された高品質な ZnSe-ZnS 歪超格子では、界面における井戸幅のゆらぎが単原子層程度であることが示された。

第7章では、光電子デバイスへの応用として、いくつかのタイプの素子を試作し、その特性の評価を行なった。

1. ZnSの応用として、低抵抗n型ZnSを発光層とするMIS型ダイオードを試作し、SA発光を利用した青色発光を得ることができた。
2. ZnSe-ZnSSe超格子を用いたMIS型ダイオードに逆方向バイアスを印加する事により、フォトルミネッセンスの電界効果に関する研究を行なった。その結果、量子井戸中の励起子が、バルクZnSe中の励起子のイオン化電界（約 10^4 V/cm）の4～5倍程度まで外部電界に対して安定であることが明らかにされ、タイプIのバンド構造となっていることが実証された。
3. ZnSe-ZnSSe歪超格子において、光ポンピングによるレーザー発振に初めて成功した。超格子構造では、ZnSe薄膜より高い温度でレーザー発振させることができ、障壁層の硫黄の組成、井戸幅、障壁幅を変化させることにより発振波長をシフトさせることができることを明らかにした。

以上の結果から、II-VI族ワイドギャップ半導体ZnSe、ZnSは青色LEDや青色半導体レーザー等の光電子デバイス材料として非常に有望であることが示され、本研究で得られた成果が半導体工学の中で最も重要な分野である光エレクトロニクスの発展に貢献を果たしたものと結論できる。

謝辞

本論文を結ぶにあたり、御懇切な御指導、御鞭撻を賜りました大阪大学平木昭夫教授に心から御礼申し上げます。

大阪大学田口常正講師には、本研究を直接に御指導いただき、研究の遂行、論文の作成にあたり、御懇篤な御教示と御支援ならびに、大学院における研究生活を通じ、公私にわたり常に心暖まる励ましと数多くのご助言を頂きました。ここに衷心より深く感謝します。

本論文につき、御指導と励ましのお言葉を頂きました大阪大学白藤純嗣教授、同産業科学研究所中島尚男教授に深く感謝の意を表します。

著者が大阪大学大学院工学研究科に在学中、御指導を賜りました大阪大学藤井克彦教授、松浦虔士教授、鈴木胖教授、辻穀一郎教授、村上吉繁教授、黒田英三教授、山中龍彦教授、加藤義章教授に感謝します。

京都大学の藤田茂夫教授と藤田静夫助手には、II-VI族ワイドギャップ半導体研究に関する国内、国外の学会において数多くの御助言と御支援を頂き、研究を進める上で勇気づけられました。ここに心より感謝致します。North Western 大学（アメリカ）のB. Wessels教授とはZnS薄膜のn型伝導制御に関して、Coventry 工科大学（イギリス）のB. Ray教授、Hull大学（イギリス）のJ. E. Nicholls教授、J. J. Davies教授（現、East Anglia大学）、J. Fourier大学（フランス）のH. Mariette教授とは、ZnSe-ZnSSe歪超格子に関して有益な討論ができました。ここに深く感謝します。

TEMの使用の便宜を与えてくださいました大阪大学超高压電子顕微鏡センターの藤田広志教授ならびにセンター職員の方々、X線回折装置及びSEMの使用に際しお世話になった大阪大学産業科学研究所材料解析センター田中高紀技官をはじめとする担当の方々に感謝します。三菱化成（株）の渡辺経俊企画開発部長には、研究生活の御支援をして頂き、三菱モンサント化成（株）の藤田尚徳博士にはGaAs単結晶基板を、日本酸素（株）の角田龍爾部長と松本功氏には有機金属ガスを、製鉄化学（株）の八田正和部長にはH₂Se、H₂Sガスを、それぞれ提供して頂きました。ここに御礼申し上げます。

諸先輩、第五講座の諸氏諸兄には一方ならぬ御支援を頂きました。横川俊哉氏（現、松下電器）、草尾幹氏（現、住友電工）、川野敏史氏（現、三菱化成）、上田敏之氏（現、富士通）、木戸口勲氏（現、松下電器）、寺田敏行氏（現、新日本製鉄）、浅尾吉昭氏（現、東芝）、佐々木得人氏（現、日本電気）、沢田昭弘氏（現、松下電器）、吹田宗義氏（現、三菱電機）、速水俊一氏（現、ミノルタ）、村瀬隆氏（現、日本電装）には、研究生活において終始懇切な御支援を頂きました。ここに感謝します。

大学院前期課程2年に在学中の江川満氏、川津善平氏、栗巢賢一氏、世古口麻紀さん同1年に在学中の遠藤康行氏、小野寺力氏、山田陽一氏をはじめとする諸氏と伊藤利道助手、大寺洋技官甲斐五月事務補佐員をはじめとする職員の方々には、研究を遂行するにあ

たり、また論文を作成するにあたり御助言と御支援を頂きました。特に、川津善平氏には、第3章で述べたZnS薄膜のn型伝導度制御の共同研究者として多大の協力を賜りました。ここに心より感謝致します。

最後に、本研究は父と母の理解と援助により完成することができたことを付記し深く感謝する。

参考文献

- 1) I. Hino, S. Kawata, A. Gomyo, K. Kobayashi and T. Suzuki: Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 557.
- 2) 例えば、「ワイドギャップ半導体—青色発光ダイオードへの応用—」
藤田茂夫 応用物理 (54) 1985 39.
- 3) 例えば、「II—VI族化合物半導体の発光に関連した格子欠陥」
田口常正 応用物理 (54) 1985 28.
- 4) P. J. Dean, W. Stutius, G. F. Neumark, B. J. Fitzpatrick and R. N. Bahargava: Phys. Rev. B 27 (1983) 2419.
- 5) T. Yao and Y. Okada: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 821.
- 6) C. Werkhoven, B. J. Fitzpatrick, S. P. Herko and R. N. Bahargava: Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 540.
- 7) Y. Yamada, T. Taguchi and A. Hiraki: to be published in Proc. Int. Conf. on Shallow Impurities of Semiconductors, Inst. Phys. Conf. Ser. 58 (1988)
- 8) G. Mandel: Phys. Rev. 134 (1964) A1073.
- 9) R. S. Title, G. Mandel and F. F. Morehead: Phys. Rev. 136 (1964) A300.
- 10) G. Mandel, F. F. Morehead and P. R. Wagner: Phys. Rev. 136 (1964) A826.
- 11) K. M. Lee, Le. Si. Dad and G. D. Watkins: Solid State Commun. 35 (1980) 527.
- 12) 松浦興一、岸田悟、鶴見一郎: 電子通信学会技術研究報告 SSD79-113 (1979)
- 13) R. N. Bahargava: J. Cryst. Growth 59 (1982) 15.
- 14) G. F. Neumark and S. P. Herko: J. Cryst. Growth 59 (1982) 189.
- 15) 西澤潤一、伊東一臣、奥野保男、桜井史敏: 応用物理学会応用電子物性分科会研究報告 No. 401 (1983) 20.
- 16) J. Nishizawa, R. Suzuki and Y. Okuno: J. Appl. Phys. 59 (1986) 2256.
- 17) A. Ohki, N. Shibata, K. Ando and A. Katui: J. Cryst. Growth 93 (1988) 692.
- 18) T. Yasuda, I. Mitsuishi and H. Kukimoto: Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 57.
- 19) M. Aven and H. H. Woodbury: Appl. Phys. Lett. 1 (1962) 53.
- 20) H. Katayama, S. Oda and H. Kukimoto: Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 697.
- 21) N. B. Lukyanchikova, G. S. Pekar, N. W. Tkachenko, H. M. Shin and M. K. Sheinkman: Phys. Status Solidi a41 (1977) 299.
- 22) T. Taguchi, T. Yokogawa, S. Fujita, M. Satoh and Y. Inuishi: J. Cryst. Growth 59 (1982) 317.
- 23) T. Koda and S. Shionoya: Phys. Rev. 136 (1964) A541.
- 24) K. Era, S. Shionoya and Y. Washizawa: J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 1827.
- 25) K. Era, S. Shionoya, Y. Washizawa and H. Ohmatsu: J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 18

43.

- 26) T. Taguchi, T. Yokogawa and H. Yamanishi: Solid State Commun. 49 (1984) 550.
- 27) 例えば, "The Special Issue on Physics and Applications of Semiconductor Quantum-Well Structures": IEEE J. of Quantum Electron. QE-22 (1986) 1609-1921.
- 28) H. M. Manasevit: Appl. Phys. Lett. 12 (1968) 156.
- 29) W. Stutius: Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 656.
- 30) P. Blanconnier, M. Cerclet, P. Henoc and A. M. Jeans-Louis: Thin Solid Films 55 (1978) 375.
- 31) S. Fujita, T. Yodo, Y. Matsuda and A. Sasaki: J. Cryst. Growth 71 (1985) 169.
- 32) O. U. Bogdankevich, L. A. Zuravlev, A. D. Konovalov, P. I. Kunznetsov, G. A. Meerovich, V. B. Novikov, Yu. V. Petreushenko, U. N. Ularyuk and V. V. Shemet: Soviet J. Quantum Electron. 13 (1983) 632.
- 33) A. Kamata, K. Hirahara, M. Kawachi and T. Beppu: Extended Abstracts of the 17th Conf. on Solid State Devices and Materials, Tokyo (1985) 233.
- 34) Sz. Fujita, T. Sakamoto, M. Isemura and Sg. Fujita: J. Cryst. Growth 87 (1988) 581.
- 35) Sg. Fujita, M. Isemura, T. Sakamoto and N. Yoshimura: J. Cryst. Growth 86 (1988) 263.
- 36) P. J. Wright, R. J. M. Griffiths and B. Cockayne: J. Cryst. Growth 66 (1984) 26.
- 37) B. Cockayne, P. J. Wright, M. S. Skolniek, A. D. Pitt, J. O. Williams and T. L. NG: J. Cryst. Growth 72 (1985) 17.
- 38) S. Sritharan and K. A. Jones: J. Cryst. Growth 66 (1984) 231.
- 39) T. Yasuda, K. Hara and H. Kukimoto: J. Cryst. Growth 77 (1986) 485.
- 40) P. J. Wright, B. Cockayne, A. J. Williams, A. C. Jones and E. D. Ornell: J. Cryst. Growth 84 (1987) 552.
- 41) Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki: Tech. Reports. Osaka University Vol. 136 No. 1857 (1986) 335.
- 42) Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki: J. Vac. Sci. & Technol. B5 (1987) 1171.
- 43) Z. Kawazu, Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki: to be published in Proc. Intern. Conf. defects in Semiconductors Budapest, August (1988)
- 44) 「有機金属気相法 (MOCVD) による $ZnSe-ZnSSe$ 歪超格子の作製と工学的性質」 川上養一、田口常正、平木昭夫: 固体物理 Vol. 23 No. 7 (1988) 22.
- 45) 「 $Zn_{1-x}S_xSe_{1-x}$ 高完全度単結晶の作製と格子欠陥制御に関する研究」 黄錫珉 1983年度 博士論文 (東北大学)
- 46) 例えば、Proc. Int. Conf. on II-VI Semiconductors August (1987) Monterey: related papers are published in J. Cryst. Growth 86 (1988).
- 47) A. Kamata, T. Uemoto, M. Okajima, K. Hirahara, M. Kawachi and T. Beppu: J. Cryst. Growth

- 86 (1988) 285.
- 48) N. Shibata, A. Ohki and S. Zembutsu: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L251.
 - 49) H. Cheng, J. M. DePuydt, J. E. Potts and T. L. Smith: Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 147.
 - 50) Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki: Surf. Sci. 168 (1986) 571.
 - 51) V. P. Tannien, M. Oikonen and T. O. Tuomi: Phys. Status. Solidi. a67 (1981) 573.
 - 52) H. Samelson and A. Lempicki: Phys. Rev. 125 (1962) 901.
 - 53) E. F. Gross and L. G. Sasulina: Soviet Phys. Solid State 8 (1966) 696.
 - 54) S. Gezei and J. Woods: J. Appl. Phys. 51 (1979) 1866.
 - 55) T. Hoshina and H. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 267.
 - 56) Y. Kawakami, A. Sawada, K. Kurisu, Z. Kawazu, T. Taguchi and A. Hiraki: J. Luminescence 40&41 (1988) 147.
 - 57) F. A. Ponce, W. Stutius and J. G. Werthern: Thin Solid Films 104 (1983) 137.
 - 58) K. Yoneda, T. Toda, Y. Hishida and T. Nijima: J. Cryst. Growth 67 (1984) 125.
 - 59) S. Fujita, Y. Tomomura and A. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L583.
 - 60) D. Lilley, D. M. R. Kay and C. N. W. Litting: J. Matter. Sci. 10 (1975) 1317.
 - 61) A. G. Cullis, N. G. Chew and J. L. Hutchison: Ultramicroscopy 17 (1985) 203.
 - 62) "Electron Microscopy of Thin Films": P. B. Hirsh, A. Howie, R. B. Nicholson, P. W. Pashl ey and M. J. Whelan London Buterworths (1965).
 - 63) 沢田昭弘: 昭和62年度 大阪大学修士論文
 - 64) "Symmetry and strain-induced effects in Semiconductors": G. L. Bir and G. E. Pikus New York Wiley (1974)
 - 65) R. R. Sharma and S. Rodoriguez: Phys. Rev. 159 (1967) 649.
 - 66) Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki: J. of Cryst. Growth 89 (1988) 331.
 - 67) T. Fukushima and S. Shionoya: J. Phys. Soc. Jpn. 12 (1973) 549.
 - 68) F. J. Bryant, D. M. Standta and P. R. Jaffery: Solid State Commun. 37 (1981) 625.
 - 69) 川津善平: 昭和63年度 大阪大学修士論文
 - 70) S. Yamaga, A. Yoshikawa and H. Kasai: J. Cryst. Growth 86 (1988) 252.
 - 71) 「ヨウ化エチルを用いた低抵抗ZnS膜の成長」: 山賀重來 吉川明彦 昭和63年度秋季応用物理学会講演予稿集 (富山大学)
 - 72) 「Al添加低抵抗ZnSホモエピタキシャル膜のMBE成長」: 北川雅彦 友村好隆 鈴木章 中島重夫 昭和63年度春季応用物理学会講演予稿集 (法政大学)
 - 73) L. Esaki: IEEE J Quantum Electron. QE-22 (1986) 1611.
 - 74) G. Bastard, E. E. Mendenz, L. L. Chang and L. Esaki: Phys. Rev. B26 (1982) 1974.
 - 75) S. Tarucha, H. Okamoto, Y. Iwasa and N. Miura: Solid State Commun. 52 (1984) 815.
 - 76) L. A. Kolodziejskii, R. L. Gunshor, N. Otuka, S. Datta, W. M. Becker and A. V. Nurmikko: IEE E Journal Quantum Electron. QE22 (1986) 1666.

- 77) H. Fujiyasu, A. Ishida, H. Kuwabara, S. Shinohara and H. Murase: *Surf. Sci.* 142 (1984) 579.
- 78) M. Kobayashi, N. Mino, H. Katagiri, R. Kimura, M. Konagai and K. Takahashi: *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 296.
- 79) S. Fujita, Y. Matsuda and A. Sasaki: *Appl. Phys. Lett.* 47 (1985) 579.
- 80) T. Yokogawa, M. Ogura and T. Kajiwara: *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 702.
- 81) H. Fujiyasu, T. Sasaya, M. Katayama, K. Ishina, A. Ishida, H. Kuwabara, Y. Nakanishi and G. Shimaoka: *Appl. Surf. Sci.* 33/34 (1988) 854.
- 82) Y. Endoh, Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki: *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L2199.
- 83) R. Miles, G. Y. Wu, M. B. Johnson, T. C. McGill, J. P. Faurie and S. Sivananthan: *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 1383.
- 84) H. Mathieu, J. Allegre, A. Chatt, P. Lefebvre and J. P. Faurie: *Phys. Rev.* B38 (1988) 7740.
- 85) X.-C. Zhang, S.-K. Chang, A. V. Nurmikko, L. A. Kolodziejski, R. L. Gunshor and S. Datta: *Phys. Rev.* B31 (1985) 4056.
- 86) "Semiconductor and Semimetals": H. B. Bebb and E. H. Williams, Academic New York Vol. 8 (1972) 256.
- 87) J. Lee, E. S. Koteles and M. O. Vassell: *Phys. Rev.* B33 (1986) 5512.
- 88) J. S. Weiner, D. S. Chemla, D. A. B. Miller, T. H. Wood, D. Sivco and A. Y. Cho: *Appl. Phys. Lett.* 46 (1985) 619.
- 89) R. P. Stanley, J. Hegarty, R. D. Feldman and R. F. Austin: *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 1417.
- 90) J. K. Furdya: *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 7637.
- 91) A. V. Nurmikko, R. L. Gunshor and L. A. Kolodziejski: *IEEE J. Quantum Electron.* QE22 (1986) 1785.
- 92) A. V. Nurmikko: *Surf. Sci.* 196 (1988) 632.
- 93) Y. Hefetz, J. Nakahara, A. V. Nurmikko, L. A. Kolodziejski, R. L. Gunshor and S. Datta: *Appl. Phys. Lett.* 47 (1985) 989.
- 94) W. A. Harrison, E. A. Kraut, J. P. Waldrop and R. W. Grant: *Phys. Rev.* B15 (1978) 4402.
- 95) J. H. Van der Merwe: *J. Appl. Phys.* 34 (1962) 123.
- 96) 「ZnSe/GaAs 界面の歪」: 八百隆文、岡田安正、松井進、石田興太郎 第3回結晶工学シンポジウム 講演予稿集 昭和61年 (学習院大学)
- 97) "Semiconductor Heterojunctions": B. L. Sharma and P. K. Purohit Pergamon Press (1974).
- 98) J. M. Matthews and A. E. Blakeslee: *J. Cryst. Growth* 32 (1975) 265.
- 99) R. People: *IEEE J. Quantum Electron.* QE22 (1986) 1696.

- 100)P.L.Gourly and R.M.Biefeld:Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 751.
- 101)W.D.Laiding, J.W.Lee, P.K.Chiang, L.W.Simpson and S.M.Bedair:J. Appl. Phys. 54 (1983) 6382.
- 102)P.Voisin, C.Delande, M.Voos, L.L.Chang, A.Segmüller, C.A.Chang and L.Esaki:Phys. Rev. B30 (1984) 2276.
- 103)G.Monfroy, S.Sivananthan, X.Chu, J.P.Faurie, R.D.Knox and J.L.Staudenmann:Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 152.
- 104)N.Teraguchi, Y.Takemura, R.Kimura, M.Konagai and K.Takahashi:J. Cryst. Growth 93 (1988) 720.
- 105)Y.Kawakami, T.Taguchi and A.Hiraki:Nucl. Instr. and Meth. B33 (1988) 603.
- 106)J.W.Matthews and A.E.Blakeslee:J. Cryst. Growth 27 (1974) 118.
- 107)S.T.Picraux, G.W.Arnold, D.R.Myers, L.R.Dawson, R.M.Biefeld, I.J.Fritz and T.E.Zipperian:Nucl. Instr. and Meth. B7 (1985) 453.
- 108)R.People and J.C.Bean:Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 322.
- 109)T.Yokogawa, H.Sato and M.Ogura:Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 1678.
- 110)G.C.Osbourn:IEEE J. Quantum Electron. QE22 (1986) 1677.
- 111)J.W.Matthews, A.E.Blakeslee and S.Mader:Thin Solid Films 33 (1976) 253.
- 112)M.A.Tischler, T.Katsuyama, N.A.El-Masry and S.M.Bedair:Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 294.
- 113)P.L.Gourley, R.M.Biefeld and L.R.Dawson:Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 482.
- 114)"Characterization of epitaxial films by X-ray diffraction"—Advances in X-ray Analysis Vol.129:A.Segmüller Plenum Press.
- 115)M.Quillec, L.Goldstein, G.Le Roux, J.Burgeat and J.Primot:J. Appl. Phys. 55 (1984) 2904.
- 116)Y.Kawakami, T.Taguchi and A.Hiraki:Appl. Surf. Sci. 33/34 (1988) 1059.
- 117)G.Ji, D.Huang, U.K.Reddy, H.Unlu, J.S.Henderson and H.Morkoc:J. Vac. Sci. & Technol. B5 (1987) 1346.
- 118)Y.Takahashi and Y.Horikoshi:Inst. Phys. Conf. Ser. No.63 Chap.3 p263.
- 119)H.Kroemer, Wu-Yi Chen, J.S.Harris and D.D.Edwall:Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 295.
- 120)A.D.Katnai and G.Margaritondo:Phys. Rev. B28 (1983) 1944.
- 121)R.L.Anderson:Solid State Electron. 5 (1962) 341.
- 122)W.R.Frensley and H.Kromer:Phys. Rev. B16 (1977) 2642.
- 123)W.E.Pickett and M.L.Cohen:Phys. Rev. B18 (1978) 939.
- 124)W.A.Harrison:J. Vac. Sci. & Technol. 14 (1977) 1016.
- 125)"Electronic Structure and the Properties of Solids"—The Physics of Chemical

- Bond: W.A. Harrison W.H. Freeman and Company, San Francisco (1980).
- 126) J. Tersoff: Phys. Rev. B30 (1984) 4874.
 - 127) J.O. McCaldin, T.C. McGill and C.A. Mead: Phys. Rev. Lett. 36 (1976) 56.
 - 128) J. Tersoff: Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 2755.
 - 129) S.H. Wei and A. Zunger: Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 144.
 - 130) S.H. Wei and A. Zunger: Phys. Rev. B37 (1988) 8958.
 - 131) Y. Rajakarunarayake, R.H. Miles, G.Y. Wu and T.C. McGill: J. Vac. Sci. & Technol. B6 (1988) 1354.
 - 132) 「ホットウォール法によるⅡ－Ⅵ族およびⅣ－Ⅵ族化合物半導体超格子作製とその物性」: 藤安洋 邑瀬和生 固体物理 21 (1986) 469.
 - 133) H. Fujiyasu and K. Mochizuki: J. Appl. Phys. 57 (1985) 2960.
 - 134) M. Kobayashi, S. Dosho, A. Imai, R. Kimura, M. Konagai and K. Takahashi: Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 1602.
 - 135) R.H. Miles, J.O. McCaldin and T.C. McGill: J. Cryst. Growth 85 (1987) 188.
 - 136) H.E. Ruda: Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 35.
 - 137) R. Hill and D. Richardson: J. Phys. C: Solid State Physics 6 (1973) L115.
 - 138) M. Nakao, S. Yoshida and S. Gonda: Solid State Commun. 49 (1984) 663.
 - 139) 「 CH_3SH を用いたOMVPE成長CdS/GaAsの作製と評価」: 林茂生 豊田孝 丸尾誠史 藤田静夫 藤田茂夫 昭和63年度 秋季応用物理学会講演予稿集 (富山大学)
 - 140) P. Voisin: Surf. Sci. 168 (1986) 546.
 - 141) J.C. Hensel and G. Feher: Phys. Rev. 129 (1963) 1041.
 - 142) A. Blacha, H. Presting and M. Cardona: Phys. Stat. Sol. b126 (1984) 11.
 - 143) Y. Asao, S. Hayamizu, Y. Yamada and T. Taguchi: Proc. Mat. Res. Soc. Symp. 102 (1988) 143.
 - 144) D. Berlincourt, H. Jaffe and L.R. Shiozawa: Phys. Rev. 129 (1963) 209.
 - 145) W.X. Ni, J. Knall and G.V. Hansson: Phys. Rev. B36 (1987) 7744.
 - 146) R. People and J.C. Bean: Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 538.
 - 147) H. Mariette, F. Dal'bo, N. Magnea, G. Lentz and H. Tuffigo: to be published in Phys. Rev. B38 (1988)
 - 148) C.G. Van de Walle and R. Martin: Phys. Rev. B34 (1986) 5621.
 - 149) C.G. Van de Walle: Proc. Mat. Res. Symp. 102 (1988) 565.
 - 150) T. Ando: J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 1528.
 - 151) R.C. Miller, D.A. Kleinman and A.C. Gossard: Phys. Rev. B29 (1984) 7085.
 - 152) 「超格子の正孔のバンド構造」: 安藤恒也 固体物理 21 (1986) 508.
 - 153) J.L. Merz, H. Kukimoto, K. Nassau and J.W. Shiever: Phys. Rev. B6 (1972) 545.

- 154)M.Cardona:J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 1543.
- 155)P.Lawaetz:Phys. Rev. B4 (1971) 3460.
- 156)Y.Kawakami,T.Taguchi and A.Hiraki:J. Cryst. Growth 93 (1988) 714.
- 157)Y.Yamanaka,T.Fukunaga,N.Tsukada,K.I.L.Kobayashi and M.Ishii:Appl. Phys. Lett . 48 (1986) 840.
- 158)G.Bastard,C.Delande,M.H.Meynadier,P.M.Frijlink and M.Voos:Phys. Rev. B29 (1984) 7042.
- 159)Y.Kawakami,T.Taguchi and A.Hiraki:to be published in Proc. 19th Conf. on the Physics of Semiconductors Warsaw (1988)
- 160)C.Weisbuch,R.Dingle,A.C.Gossard and W.Wiegman:Solid State Commun. 38 (1981) 709.
- 161)C.Delalande,M.H.Meynadier and M.Voos:Phys. Rev. B31 (1985) 2497.
- 162)R.Sauer,T.D.Harris and W.T.Tsang:J. Appl. Phys. 62 (1987) 3374.
- 163)D.Bimberg,J.Christen,T.Fukunaga,H.Nakajima,D.E.Mars and J.N.Miller:J. Vac. Sci. & Technol. B5 (1987) 1191.
- 164)L.Goldstein,Y.Horikoshi,S.Tarucha and H.Okamoto:Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 1489.
- 165)R.C.Miller,A.C.Gossard,W.T.Tsang and O.Munteann:Phys. Rev. B25 (1982) 7871.
- 166)G.Bastard:Phys. Rev. B24 (1981) 4714.
- 167)Y.Kawakami and T.Taguchi:to be published in J. Vac. Sci. & Technol. B (1989)
- 168)「MOCVD法によるZnS青色発光ダイオードの作製と発光機構」:栗巢賢一、川津善平、川上養一、田口常正、平木昭夫 日本学術振興会光電相互変換第125委員会 第126研究会 <EL国内ワークショップ>資料 27p
- 169)A.P.C.Jones,A.W.Brinkman,G.J.Russel,J.Woods,P.J.Wright and B.Cockayne:Semicond. Sci. Technol. 1 (1986) 44.
- 170)A.P.C.Jones,A.W.Brinkman,G.J.Russel,J.Woods,P.J.Wright and B.Cockayne:J. Cryst. Growth 79 (1986) 729.
- 171)D.A.B.Miller,D.S.Chemla,T.C.Damen,A.C.Gossard,W.Wiegmann,T.H.Wood and C.A.Burrows:Phys. Rev. B32 (1985) 1043.
- 172)「量子井戸構造におけるルミネッセンスの電界効果」:山西正道 固体物理 V o 1 . 21 No. 8 (1986) 125.
- 173)T.H.Wood,C.A.Burrows,D.A.B.Miller,D.S.Chemla,T.C.Damen,A.C.Gossard and W.Wiegmann:Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 16.
- 174)D.A.B.Miller,D.S.Chemla,T.C.Damen,T.H.Wood,C.A.Burrows,C.Gossard and W.Wiegmann:IEEE J. Quantum Electron. QE21 (1985) 1462.
- 175)E.E.Mendez,G.Bastard,L.L.Chang,L.Esaki,H.Morkoc and R.Fisher:Phys. Rev. B26

- 176) H. Yang, H. Fujiyasu, Y. Wu, A. Ishida and H. Kuwabara: *J. Luminescence* **40&41** (1988)
- 177) Q. Fu, A. V. Nurmikko, L. A. Kolodziejewski, R. L. Gunshor and J. -W. Wu: *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 578
- 178) J. -W. Fu and A. V. Nurmikko: *Phys. Rev. B* **36** (1987) 4902.
- 179) "Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications": B. L. Sharma Plenum Press (1988)
- 180) J. D. Dow and D. Redfield: *Phys. Rev. B* **1** (1970) 3358.
- 181) R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys and R. O. Carlson: *Phys. Rev. Lett.* **9** (1962) 366.
- 182) I. Melngailis and A. J. Strauss: *Appl. Phys. Lett.* **8** (1966) 179.
- 183) V. S. Vaulov and E. L. Nolle: *Soviet Physics-Doklady* **10** (1966) 827.
- 184) C. E. Hurwitz: *Appl. Phys. Lett.* **8** (1966) 121.
- 185) "Physics of Quantum Electronics": N. G. Basov New York McGraw-Hill (1966) (edited by P. L. Kelley) 411.
- 186) J. R. Packard, W. C. Tait and G. H. Dierssen: *Appl. Phys. Lett.* **19** (1971) 338.
- 187) C. E. Hurwitz: *Appl. Phys. Lett.* **8** (1966) 243.
- 188) I. M. Catalano, A. Cingolani, M. Ferrara and M. Lugara: *Solid. State Commun.* **43** (1982) 371.
- 189) S. Colak, B. J. Fitzpatrick and R. N. Bhargava: *J. Cryst. Growth* **72** (1985) 594.
- 190) F. H. Nicol: *Appl. Phys. Lett.* **9** (1966) 13.
- 191) C. E. Hurwitz: *Appl. Phys. Lett.* **9** (1966) 116.
- 192) V. I. Kozolovskii, Yu. V. Korosterin, A. S. Nasibov, Ya. K. Skayarskii and P. V. Shapkin: *Soviet J. Quantum Electron.* **14** (1984) 420.
- 193) P. Becla: *J. Vac. Sci. & Technol.* **A6** (1988) 2725.
- 194) J. E. Potts, T. L. Smith and H. Cheng: *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 7.
- 195) J. E. Potts, T. L. Smith, H. Cheng, B. Yang and B. W. Wessels: *J. Cryst. Growth* **86** (1988) 935.
- 196) D. A. Cammack, R. J. Dalby, H. J. Cornelissen and J. Khurgin: *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 3071.
- 197) R. N. Bicknell, N. C. Giles, J. F. Schetzina, N. G. Anderson and W. D. Laiding: *Appl. Phys. Lett.* **46** (1985) 238.
- 198) A. M. Glass, K. Tai, R. M. Bylsma, R. D. Feldman, D. H. Olson and R. F. Austin: *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 834.
- 199) R. N. Bylsma, W. M. Becker, T. C. Bonsett, L. A. Kolodziejewski, R. L. Gunshor, M. Yamanishi and

- nd S.Datta:Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 1039.
- 200)K.Weiser and J.F.Woods:Appl. Phys. Lett. 7 (1965) 223.
- 201)例えば、「半導体レーザーの基礎」：応用物理学会編 オーム社
- 202)I.M.Catalano,A.Cirgolani and A.Minafra:Phys. Rev. B8 (1973) 1488.
- 203)V.P.Gribkovski,E.P.Kuokstis and G.P.Yablovski:Sov. J. Quantum. Electron. 11 (1981) 539.
- 204)K.Era and D.W.Langer:J. Luminescence 1/2 (1970) 514.

研究業績

I. 発表論文

- (1) "Characterization of epitaxial ZnS films fabricated by sputtering in controlled H₂S vapor"
Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki
Surf. Sci. 168 (1986) 571.
- (2) "Evaluation of interface defects and the effect of iodine impurity in low resistivity metal-organic chemical-vapor deposition-grown ZnS films on GaAs"
Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki
J. Vac. Sci. & Technol. B5 (1987) 1171.
- (3) "Excitonic and edge emission in MOCVD-grown epitaxial films and bulk crystal of ZnS"
Y. Kawakami, A. Sawada, K. Kurisu, Z. Kawazu, T. Taguchi and A. Hiraki
J. Luminescence 40&41 (1988) 147.
- (4) "Characterization of the interface of ZnSe-ZnS strained-layer superlattice by MeV transmission electron microscopy and ion-channeling"
Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki
Nucl. Instr. and Meth. B33 (1988) 603.
- (5) "Interface characteristics and excitonic emission in ZnSe-ZnSSe superlattices fabricated by Low-pressure MOCVD"
Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki
Appl. Surf. Sci. 33/34 (1988) 1059.
- (6) "Excitonic and edge emissions in MOCVD-grown ZnS films and ZnSe-ZnS superlattices"
Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki
J. Cryst. Growth 89 (1988) 331.

- (7) "Effects of strain and temperature on excitonic emissions in ZnSe-ZnSSe strained-layer superlattices fabricated by Low-pressure MOCVD"
J. Cryst. Growth 93 (1988) 714.
- (8) "Structural defects and crystallinity of epitaxial ZnS films by 3MeV transmission electron microscope studies"
Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki
Proc. Intern Sympo. on "Behavior of Lattice Imperfections in Material- In Situ Experiments with HVEM" held in Osaka (1985) 147.
- (9) "Heavy-Hole and Light-Hole excitons in ZnSe-ZnS_{0.12}Se_{0.88} and ZnSe-ZnS Strained-Layer Superlattices"
Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki
to be published in Proc. 19th Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors (1988)
- (10) "Linewidth of excitonic emission and Stark effect in ZnSe-ZnS strained -layer superlattice"
Y. Kawakami and T. Taguchi
to be published in J. Vac. Sci. & Technol. B (1989).

II. その他の発表論文

- (1) "Transmission electron microscope and photoluminescence studies of ZnS crystalline films grown by Low-pressure MOCVD"
Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki
Tech. Rep. Osaka Univ. 36 (1986) 335.
- (2) "Preparation and X-ray analysis of ZnS-ZnSe strained-layer superlattices by Low-pressure MOCVD"
Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki
Tech. Rep. Osaka Univ. 38 (1988) 109.

(3) ”有機金属気相法 (MOCVD) による $\text{ZnSe}-\text{ZnSSe}$ 歪超格子の作製と
光学的性質”

川上養一 田口常正 平木昭夫

固体物理 23-7 (1988) 20.

学会発表

I. 国内

応用物理学会

- (1) RFスパッタZnS薄膜の構造解析と発光スペクトル
川上養一 上田敏之 田口常正 平木昭夫 4月 1985 青山学院大学
- (2) H₂Sガスを用いたRFスパッタZnS:Mn薄膜の発光スペクトル
川上養一 田口常正 平木昭夫 10月 1985 京都大学
- (3) 減圧MOCVD法によるZnS薄膜のフォトルミネッセンスと構造解析
川上養一 田口常正 平木昭夫 3月 1986 日本大学
- (4) 減圧MOCVD法によるZnS薄膜のPLとTEMによる評価
川上養一 田口常正 平木昭夫 9月 1986 北海道大学
- (5) 減圧MOCVD法によるZnSTeのフォトルミネッセンスと構造解析
川上養一 田口常正 平木昭夫 4月 1987 早稲田大学
- (6) ハイドライド系ガスを用いた減圧MOCVD法によるZnSe-ZnSSe超格子の作製
川上養一 田口常正 平木昭夫 10月 1987 名古屋大学
- (7) 減圧MOCVD法によるZnSe-ZnSSe超格子の光学的性質
川上養一 田口常正 平木昭夫 3月 1988 法政大学
- (8) 減圧MOCVD法によるZnSe-ZnSSe超格子の光学的性質 II
川上養一 田口常正 平木昭夫 10月 1988 富山大学

電気学会

- (9) プラズマを用いて作製したZnS薄膜のTEM観察とエピタキシャル界面の構造
川上養一 田口常正 平木昭夫 電気学会材料研究会 2月 1986

応用物理学会結晶工学シンポジウム

- (10) 減圧MOCVD法によるZnSの欠陥評価とヨウ素添加効果
川上養一 田口常正 平木昭夫 7月 1986 学習院大学

電子通信学会

- (11) ZnS MOCVD膜と単結晶の束縛励起子と端発光スペクトルの性質
沢田昭弘 川上養一 川津善平 栗巢賢一 田口常正 平木昭夫
3月 1987 京都大学

日本真空協会

- (12) 減圧MOCVD法によるZnS/ZnSe超格子作製と光学的性質
川上養一 田口常正 平木昭夫 5月 1987 関西支部

II. 国際学会

- (1) "Characterization of epitaxial ZnS films fabricated by sputtering in controlled H₂S vapor"
Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki
Intern. Conf. on the Formation of Semiconductor interfaces
June 1985 Marseille (France)
- (2) "Structural defects and Crystallinity of epitaxial ZnS films by 3MeV Transmission Electron Microscopy Studies"
Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki
Intern. Sympo. on Behavior in Lattice Imperfections in Materials
November 1985 Osaka (Japan)
- (3) "Evaluation of interface defects and the effect of iodine impurity in low-resistivity metal-organic chemical-vapor deposition-grown ZnS films on GaAs"
Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki
14th Intern. Conf. on the Physics and Chemistry of Semiconductor Interfaces
January 1987 Salt Lake City (USA)
- (4) "Excitonic and edge emissions in MOCVD grown ZnS films and ZnSe-ZnSSe superlattices"
Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki
Third Intern. Conf. on II-VI Compounds
July 1987 Monterey (USA)

- (5) "Interface characteristics and excitonic emissions in ZnSe-ZnSSe superlattices fabricated by Low-pressure MOCVD"
Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki
4th Intern. Conf. on Solid Films and Surfaces
August 1987 Hamamatu (Japan)
- (6) "Effects of strain and temperature on excitonic emissions in ZnSe-ZnSSe strained-layer superlattices fabricated by Low-pressure MOCVD"
Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki
4th Intern. Conf. on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy
May 1988 Hakone (Japan)
- (7) "Heavy-Hole and Light-Hole Excitons in ZnSe-ZnS_{0.12}Se_{0.88} and ZnSe-ZnS Strained-Layer Superlattice"
Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki
19th Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors
August 1988 Warsaw (Poland)

