The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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 ZnSe－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

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の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（$(CH_3)_2Zn$，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３Ｔｏｒｒ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$2.2\times10^{-3}\Omega\cdot cm$,キャリヤ濃度$6.1\times10^{19}cm^{-3}$,電子移動度$60cm^2/V\cdot sec$といった縮退する領域までドープ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ッヒ・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）≫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（$E_i=10^4$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、実用上充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６００ｎｍ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２．７ｅＶ，３．７ｅＶ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Ｎ[4)]，Ｐ[5)]，Ｌｉ[6)]，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、充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ーが補償されているためと考えられている。　そのキャリヤ補償の原因として、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４２０Ｋ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８７０Ｋ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しう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℃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、螢光体や真性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８５０～１０５０℃程度の温度範囲で熱処理することにより、抵抗率が０．１～１０Ω・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、少数キャリヤ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プ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技術が注目されだしたのは、1978年アメリカXerox社のStutius[29]とフランスCNRSのBlanconnier[30]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（$(CH_3)_2Zn$, DMZ）と硫化水素（H_2S），セレン化水素（H_2Se）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。

$$\begin{cases} (CH_3)_2Zn + H_2Se \rightarrow ZnSe + 2CH_4\uparrow & (2-1) \\ (CH_3)_2Zn + H_2S \rightarrow ZnS + 2CH_4\uparrow & (2-2) \end{cases}$$

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H_2Se，H_2S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H_2Se（H_2S）を分離して導入する方法が取られれる。

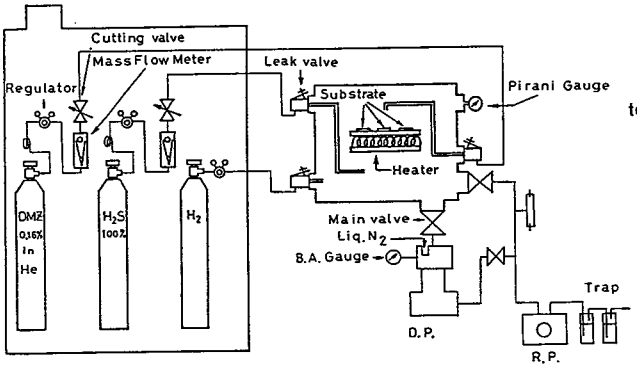
最近では、Ⅵ族の反応ガスとして、ＤＭＺ（ＤＥＺ）ガスとの反応性の低いアルキル化合物であるＤＭＳｅ（$(CH_3)_2Se$）[32),33)]，ＤＭＳ（$(CH_3)_2S$）[33)]，ＭＳｅＨ（CH_3SeH）[34)]，ＭＳＨ（CH_3SH）[35)]やヘテロサイクリック化合物であるC_4H_4Se, C_4H_4S[36),37)]を用いたり、Ⅱ族原料として付加体である（ＤＥＺ・ＤＥＳ）[38),39)]や adduct dimethylzinc (1,4 dioxan)[40)]を用いるなど、気相中での前駆反応（ premature reaction ）を抑制するためにさまざまな方法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－H_2Se，H_2Sを用いた減圧ＭＯＣＶＤ成長を行ない条件の最適化を図った。

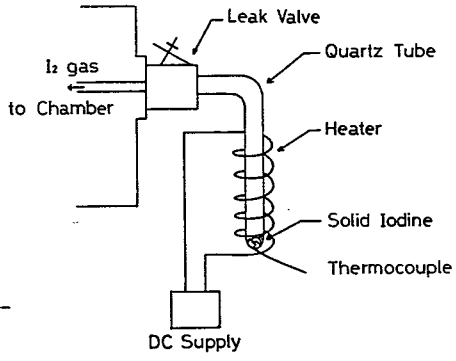
２・２　ＺｎＳの成長

本研究では、アンドープ及びヨウ素ドープ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をキャリヤガスによりバブリングして供給するのではなくて、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２ｃｍの距離から、H_2S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。



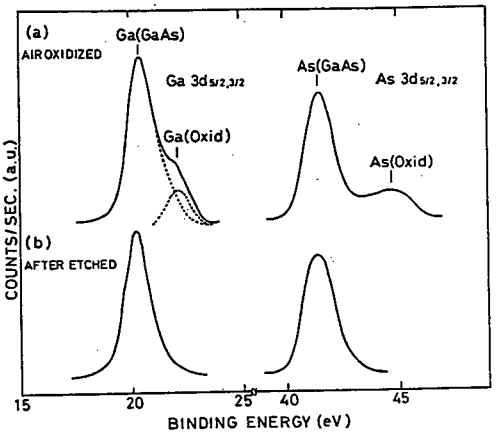
Ｆｉｇ．２・２－１
アンドープ及びヨウ素ドープＺｎＳ成長のためのＭＯＣＶＤ装置の概念図



Ｆｉｇ．２・２－２
I_2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プル中に封入し、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I_2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I_2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（三菱モンサント化成（株）製）を用いた。　ＧａＡｓ(100)面の Etch pit 濃度は 3.1X10^3/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、空気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。　Ｇａ3d$_{5/2,\ 3/2}$，Ａｓ3d$_{5/2,\ 3/2}$と伴に、Ｇａ$_2$Ｏ$_3$，Ａｓ$_2$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.　H_2SO_4：H_2O_2：H_2O＝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$_2$Ｏ$_3$，Ａｓ$_2$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、2.0X10^{-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。　Ｔａｂｌｅ２・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 (7.6X10⁶Ω ·cm) ・Si-doped n-type (2.4X10⁻³Ω·cm)
基板温度		180〜550 ℃
シリンダー中のガスの濃度	DMZ	0.16 % in He
	H_2S	100 %
DMZ流量		7.1×10^{-6} mol/min
H_2S流量		9.0×10^{-5} mol/min
(VI)/(II)比		12.7
(I_2)/(DMZ)比		0.2
HI流量		7.1×10^{-7}〜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。

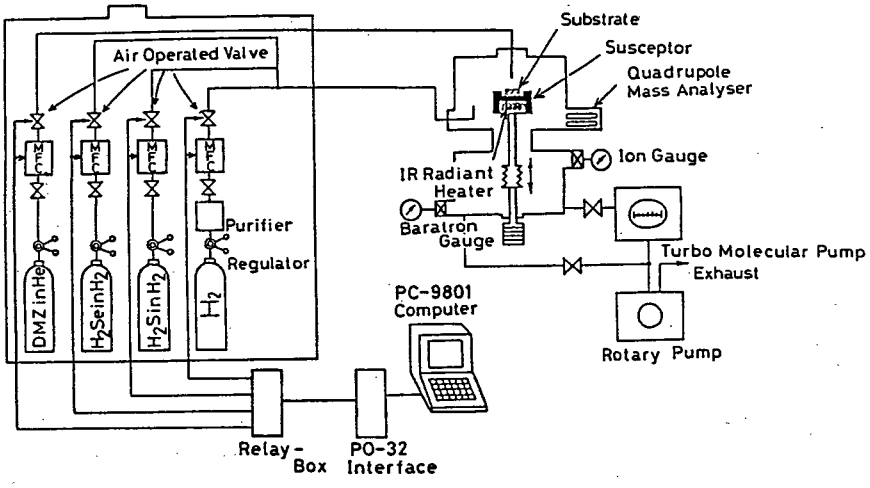


Fig. 2・3−1
ZnSSe混晶及びZnSe−ZnSSe歪超格子成長のためのMOCVD装置の概略図

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 ℃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（±λ/20, λ=2730 Å）範囲内に収まっている。

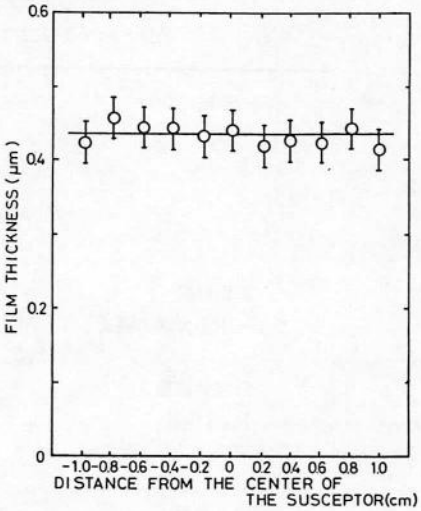


Fig. 2・3－2
エピタキシャルZnSe薄膜の膜厚の面内分布

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。　2μm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。

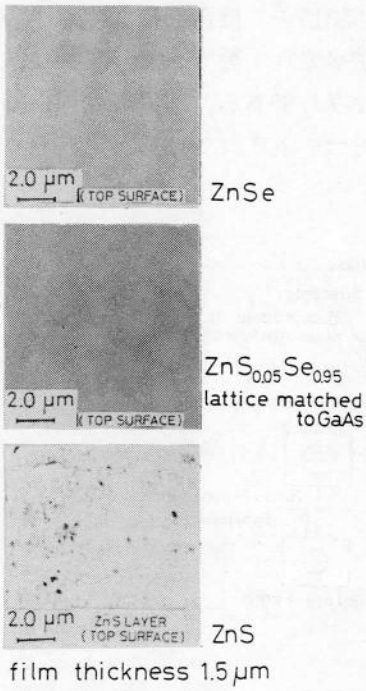
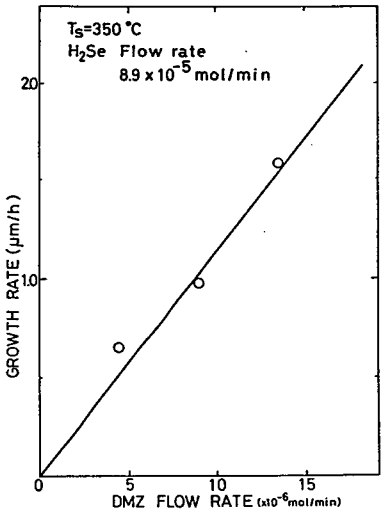


Fig. 2・3－3
ZnSe，$ZnS_{0.05}Se_{0.95}$，ZnSエピタキシャル薄膜の表面モフォロジー

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2Å/secの成長速度となるようにした。

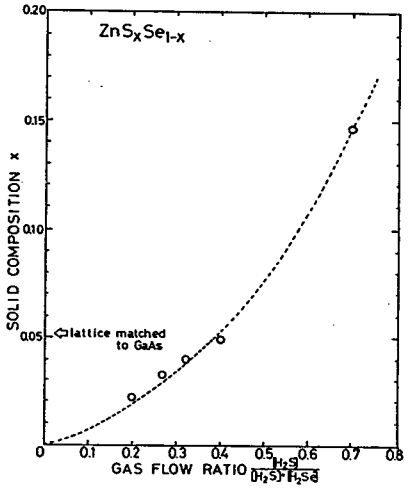
ZnS_xSe_{1-x}混晶は、H_2SとH_2Seガスを任意の割合で混合して供給することにより成長させた。　Fig. 2・3－5に供給モル比R（$R=[H_2S]/\{[H_2S]+[H_2Se]\}$）と混晶比xの関係を示す。　Rの増加と伴にxも増加するが、気相中のSのモル比と比較して固体中に取り込まれるSの量の方がかなり少なくなっている。　これは、H_2Seの方がH_2Sよりも容易に分解されて、DMZと反応するためと考えられる。　従って、x＞0.7の組成で制御するには、H_2Seの流量を非常に少なくしなければならないために、成長は困難と

なる。



Ｆｉｇ．２・３－４

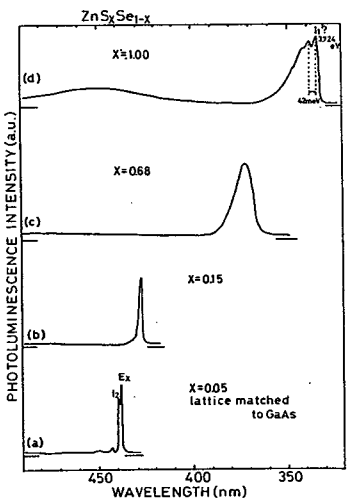
ＺｎＳｅ薄膜の成長速度のＤＭＺ供給量依存性



Ｆｉｇ．２・３－５

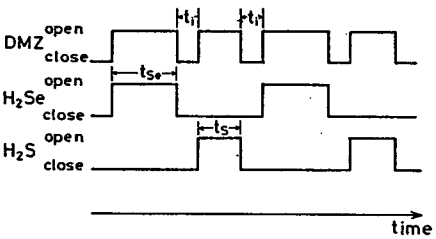
混晶比ｘの［H_2S］／{［H_2S］＋［H_2Se］}比依存性　但し、ＤＭＺの供給量は4.46X10^{-6}mol/minで、Ⅵ／Ⅱ比は２０となるようにしてある。

Ｆｉｇ．２・３－６にＺｎＳ$_x$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。



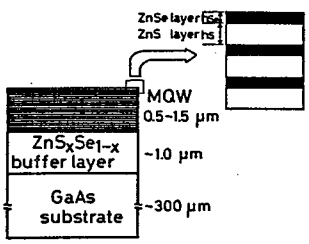
Ｆｉｇ．２・３－６

ＺｎＳ$_x$Ｓｅ$_{1-x}$混晶の４．２Ｋ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－Ｃｄ３２５ｎｍ　レーザー（１．５ｍＷ）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 ($7.6\times10^{6}\Omega\cdot cm$) ・Si-doped n-type ($2.4\times10^{-3}\Omega\cdot cm$)
基板温度		３５０　℃
シリンダ中のガス濃度	ＤＭＺ	１．０　％　ｉｎ　Ｈｅ
	H_2Se	１０．０％　ｉｎ　H_2
	H_2S	１０．０％　ｉｎ　H_2
ＤＭＺの流量		4.46×10^{-6}　ｍｏｌ／ｍｉｎ
H_2Seの流量		$0\sim8.93\times10^{-5}$　ｍｏｌ／ｍｉｎ
H_2Sの流量		$0\sim8.93\times10^{-5}$　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

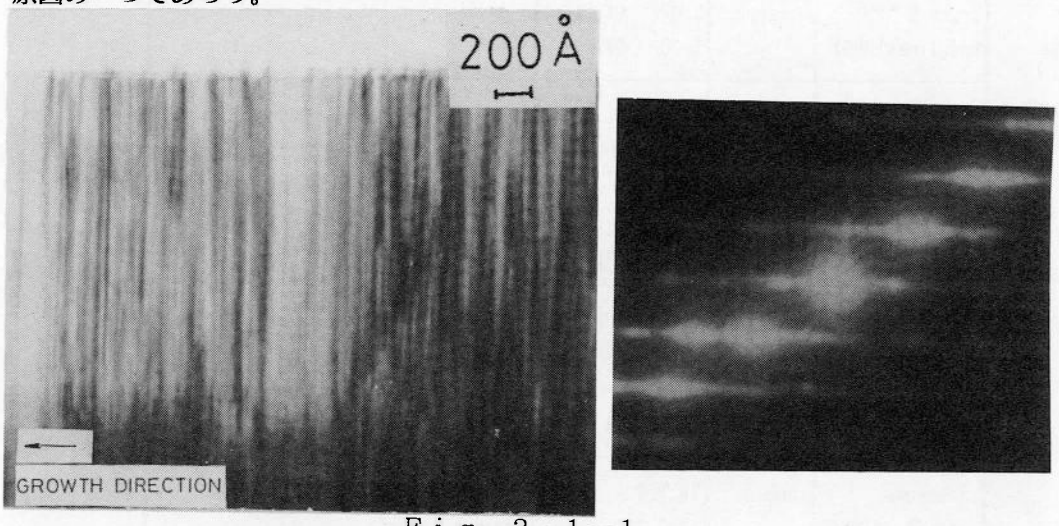
本章では、減圧ＭＯＣＶＤ装置の特徴と、ＺｎＳ薄膜及びＺｎＳｅ－ＺｎＳＳｅ歪超格子の作製方法にいて概説した。　ＤＭＺとH_2Se，H_2Sの組み合わせにおいても成長条件を最適化することにより、鏡面で平坦なエピタキシャル膜を低温において育成することに成功した。　フォトルミネッセンススペクトルの結果から判断して高品質なエピ膜が成長しているものと判断できる。　得られた試料の構造解析，電気的・光学的性質等の詳細な評価は、次章以降で行なう。

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℃）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Ｔs＝１１０℃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３０Å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℃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℃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 & Lempiki (1962) [52]	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 & Sasulina(1966) [53]	hexagonal	3.678 (4.2K) 3.702 (77K)	Hg lamp	DA pair, intrinsic lattice defect
Gezei & Woods (1979) [54]	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 { Ea=0.19 or 0.15 eV
Hoshina & Kawai (1980) [55]	hexagonal	3.764 (77K)	Xe-lamp	DA pair
Taguchi & Yokogawa et. al. (1984) [26]	cubic	I_{ex}:3.801 I_D:3.792 $I\alpha$:3.729 $I\beta$: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

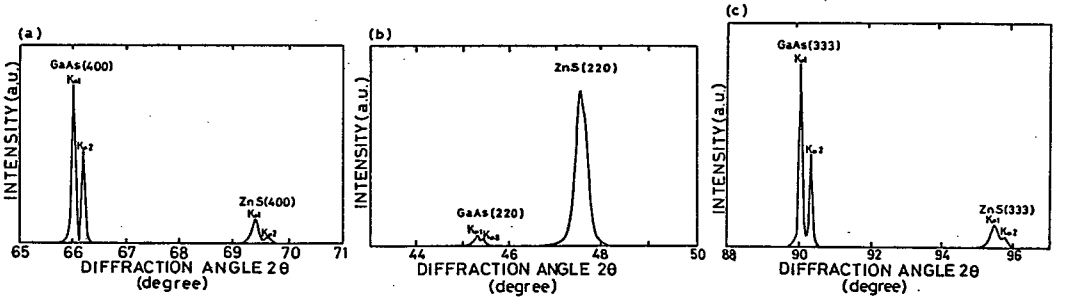
これは、適当な紫外光の励起光源がなく、高品質な単結晶を得ることが困難であったためであると考えられる。　本研究において、Ｈｅ－Ｃｄ　３２５ｎｍ　レーザー（１．５ｍＷ）及びＸｅ－Ｃｌエキシマレーザー（３０８ｎｍ）励起により、４．２ＫにおいてＺｎＳ薄膜の励起子、端発光スペクトルを初めて観測することに成功した[42),56)]。

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20～120Åの径を持つ格子間型Ｆｒａｎｋの転位ループが$5\times10^{17}/cm^{-3}$の密度で分布し、（１１１）Ｂ面上の成長層は数１００から数１０００Å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発光は弱いが、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、ＭＯＣＶＤＺｎＳｅ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、ＭＯＣＶＤＺｎＳ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℃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～２μｍ）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。

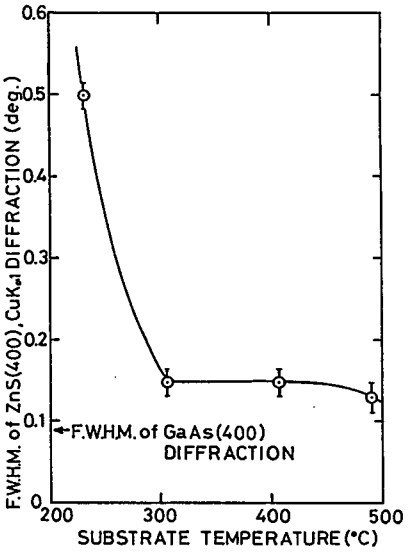


Ｆｉｇ．３・２－１
Ｘ線回折スペクトルの面方位依存性（T_s＝４１０℃，膜厚～２μｍ）

（１００），（１１１）Ｂ面上の膜のスペクトルはＣｕＫα_1，Ｋα_2の２つのピークに分離しており、ＣｕＫα_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℃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℃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～２μｍ）の（４００）回折線の半値幅の基板温度依存性を示す。

T_S＝２２５℃で５．０°であった半値幅が，T_S＝３００℃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)]。

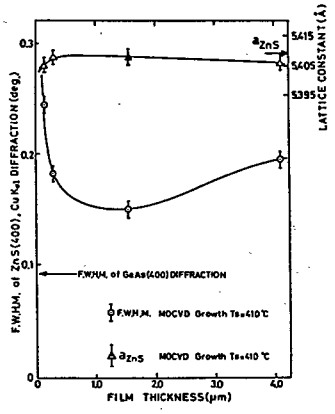


Ｆｉｇ．３・２－２
ＺｎＳ（４００）回折線半値幅の基板温度依存性
（膜厚～２μｍ）

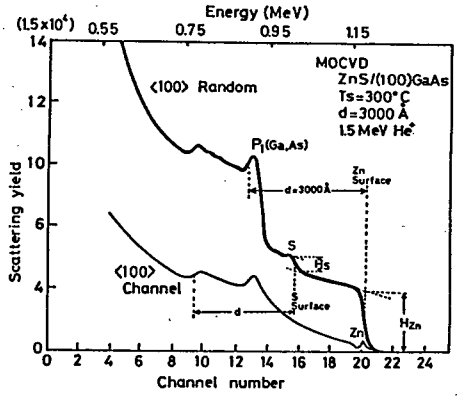
Ｆｉｇ．３・２－３に、ＺｎＳ（４００）回折線の半値幅及び格子定数の膜厚依存性を示す。　膜厚は、０．１４μｍから４．１μｍの範囲で測定している。　半値幅は、膜が非常に薄い段階では大きな値を示すが、膜厚の増加とともに急激に減少し、膜厚約０．３μｍ以上では飽和し、約１．５μｍ以上の膜厚で再び増加する傾向にある。　このことは、格子ミスマッチが大きいために、成長の初期段階でミスフィット転位が発生し、格子不整合に起因した歪が緩和されていることを示している。　膜が薄い段階で結晶性が悪いということは、界面付近で欠陥が多数誘起されていることを示唆している。　一方、格子定数の変化の幅は小さいが（５．４０５～５．４０８Å）、半値幅と逆の傾向で変化する。　バルクＺｎＳの格子定数は、５．４０９３Å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（６．４８×１０$^{-6}$K^{-1}）が、ＧａＡｓ基板のそれ（６．０×１０$^{-6}$K^{-1}）よりも大きいためと考えられる。

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。　＜１００＞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（Ｔｓ＝４１０℃）



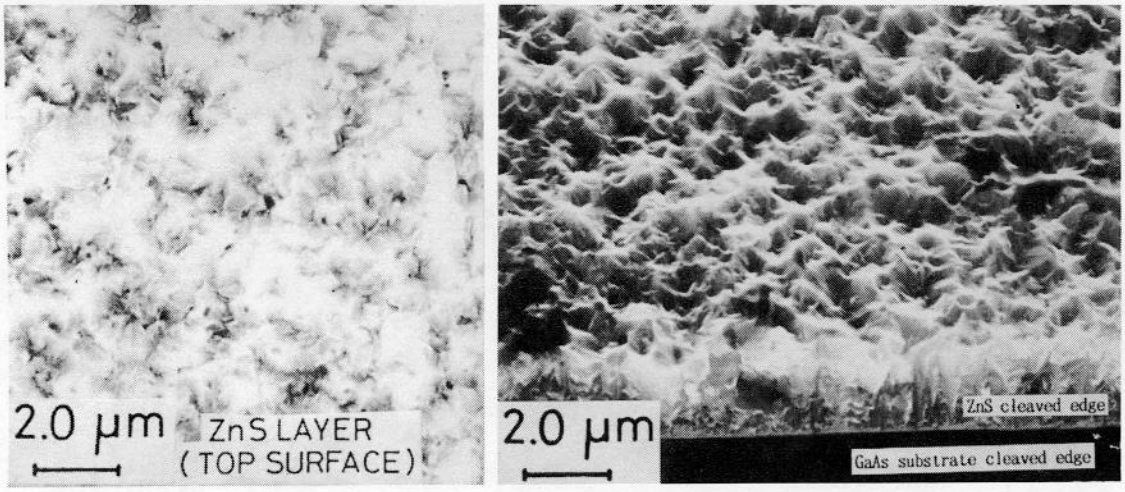
Ｆｉｇ．３・２－４
ＺｎＳ／ＧａＡｓ（１００）（膜厚３０００Å）のラザフォード後方散乱スペクトル

３・２・２　表面モフォロジー

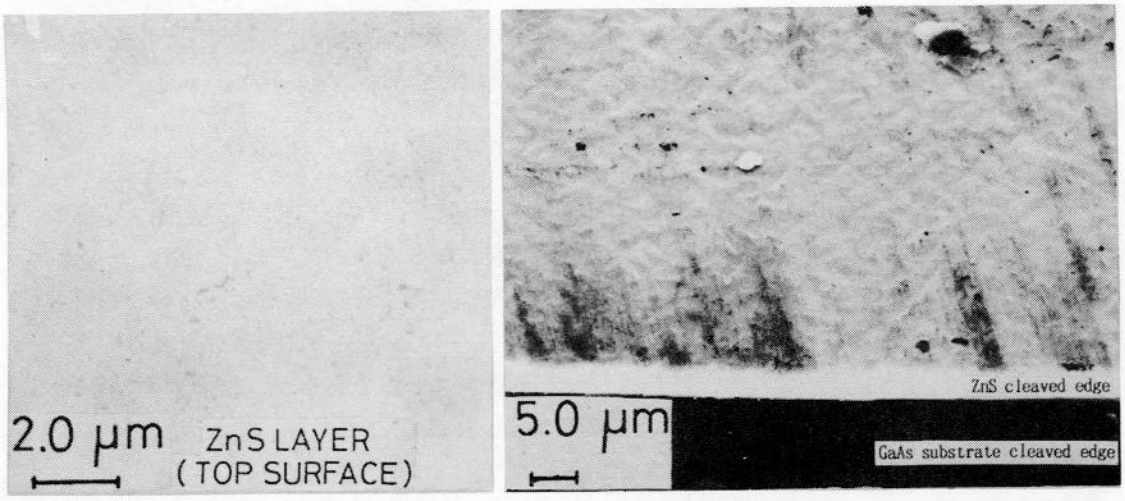
エピタキシャル成長では、表面モフォロジーの良好な単結晶膜を育成するための条件を探すことも重要である。　鏡面成長は、超格子作製のための必須条件でもある。　そこで、基板温度、面方位によって表面モフォロジーがどのように変化するかを走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察した。

Ｆｉｇ．３・２－５にＧａＡｓ（１００）基板上のエピタキシャル膜の表面及び断面モフォロジーを示す。　Ｔｓ＝２２５℃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。　Ｔｓ＝３００℃，Ｔｓ＝４００℃では、表面及び断面は平坦で鏡面である。　一方、Ｔｓ＝５００℃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Ｔｓ＝３００～４００℃であることが分かった。

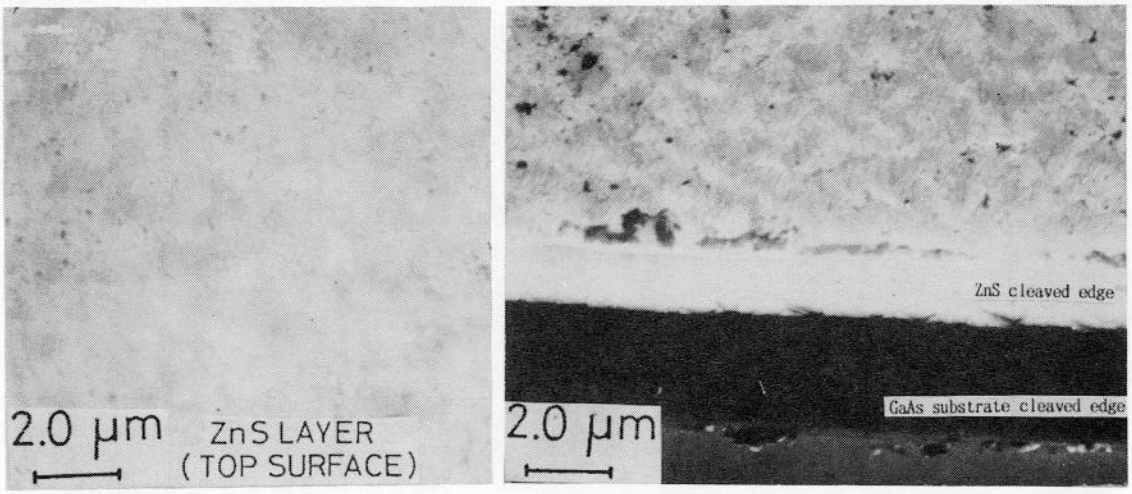
Ｆｉｇ．３・２－６にＴｓ＝４００℃でＧａＡｓ（１１０），（１１１）Ｂ面上に成長させたエピタキシャル膜（膜厚～２μｍ）の表面モフォロジーを示す。　（１１０）表面上の膜は、比較的平坦であるが、（１１１）Ｂ面上の膜は、小さな hillock を持った構造となる。



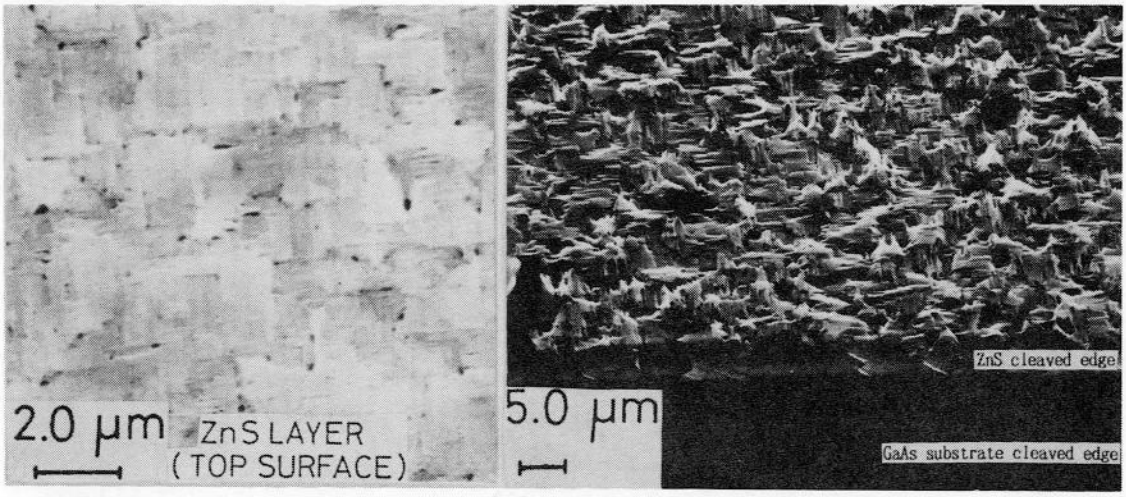
(i) T_s=225℃ on GaAs(100)



(ii) T_s=300℃ on GaAs(100)



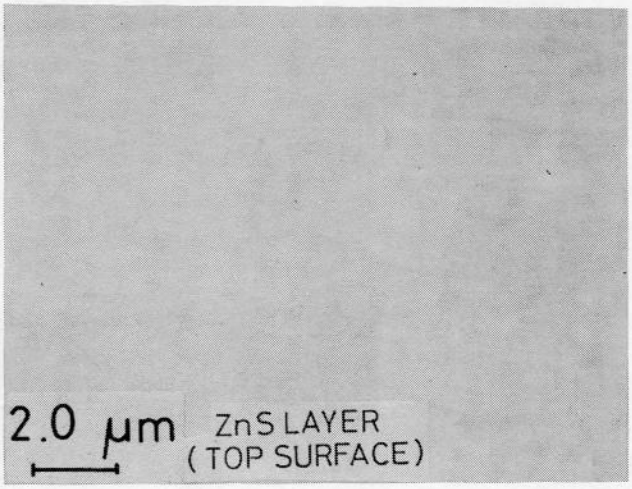
(iii) T_s=400℃ on GaAs(100)



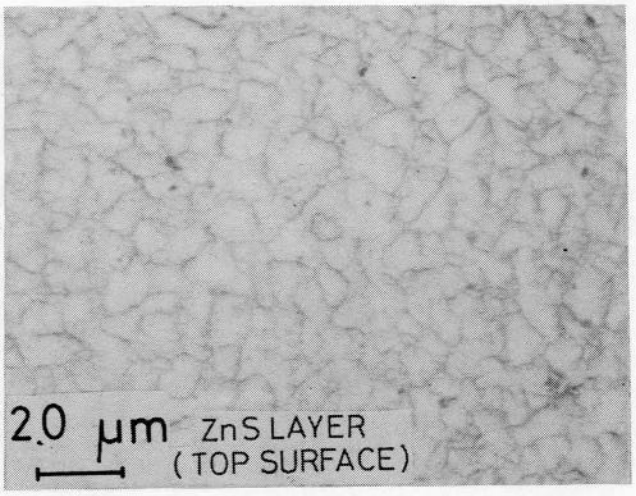
(iv) T_s=500℃ on GaAs(100)

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℃



(ii) on GaAs(111) T_s=400℃

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２．０μｍである。

３・２・３　透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）

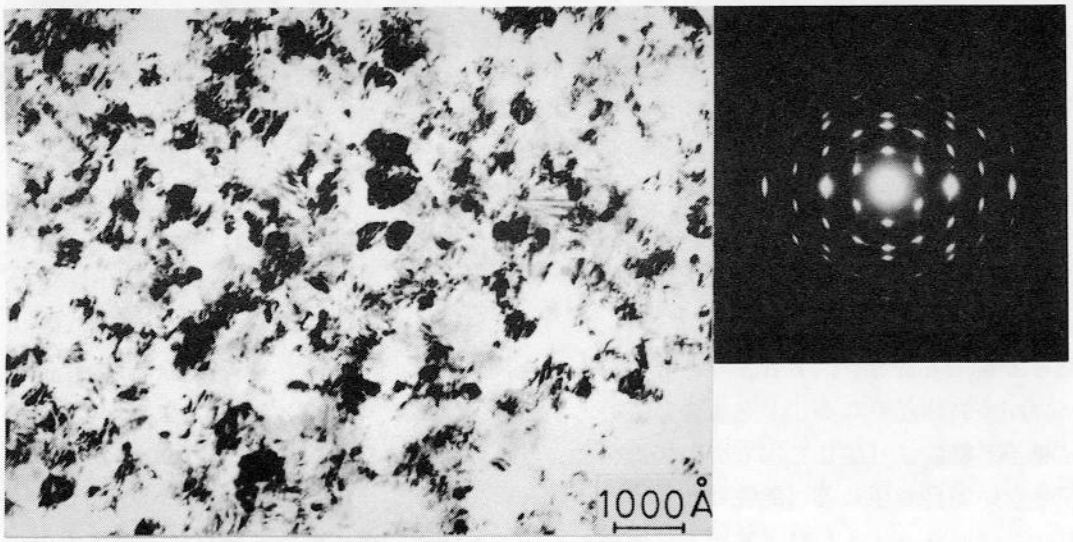
基板と成長層の間の格子不整合、熱膨張係数の差、イオン性の差等により発生する欠陥のミクロな構造を調べる目的でＴＥＭによる観測を行なった。

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２００Å以下の非常に薄い試料が必要であり、試料作製のために～５ＫｅＶ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～１００Å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$2\sim7\times10^{17}cm^{-3}$と見積もっているが[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。

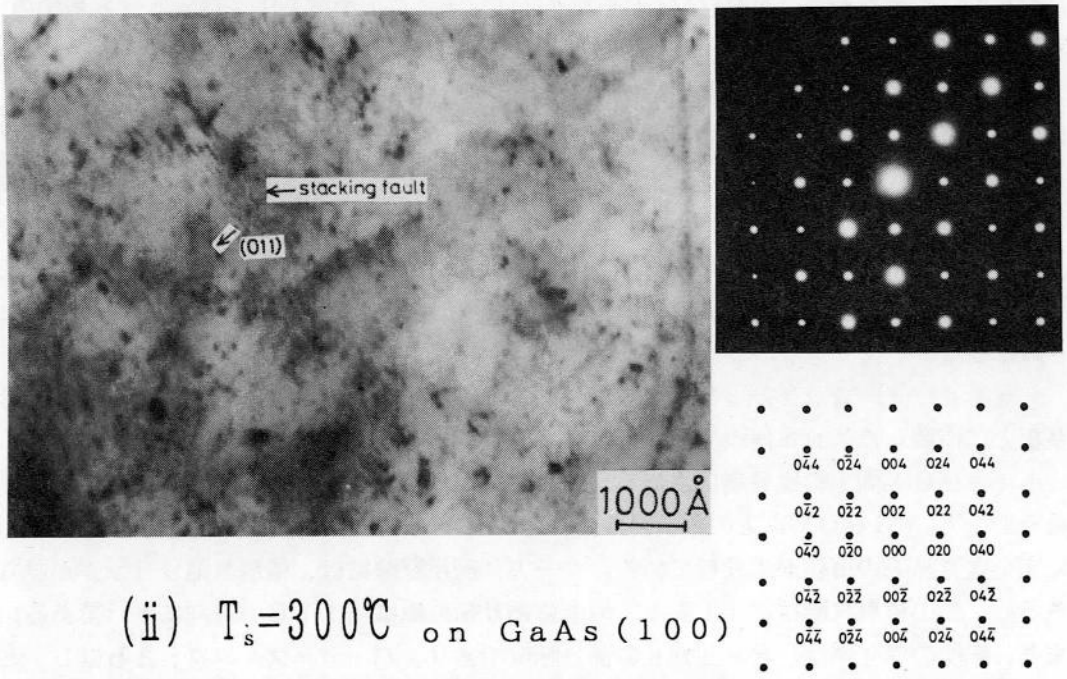
そこで本研究においては、試料作製段階で、成長層中にダメッジが生じにくい方法を選択した。　すなわち、NH_4OH（１）：H_2O_2（２０）の溶液中でＧａＡｓ基板のみを選択的にケミカルエッチングして、成長層のみを取り出し、試料ホルダー（Ｃｕメッシュ）上に固定した。　使用したＴＥＭは大阪大学超高圧電子顕微鏡センターに設置されている加速電圧２ＭｅＶの電子顕微鏡である。　この加速電圧では、電子の速度v_e（$v_e/c=0.98$，ｃは光速度を示す。）とド・ブロイ波長λ_e（$\lambda_e=0.005$Å）を計算するのに特殊相対論に基ずく補正が必要である。　従って、電子の透過度は、通常の１００ＫｅＶ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～４０００Å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。

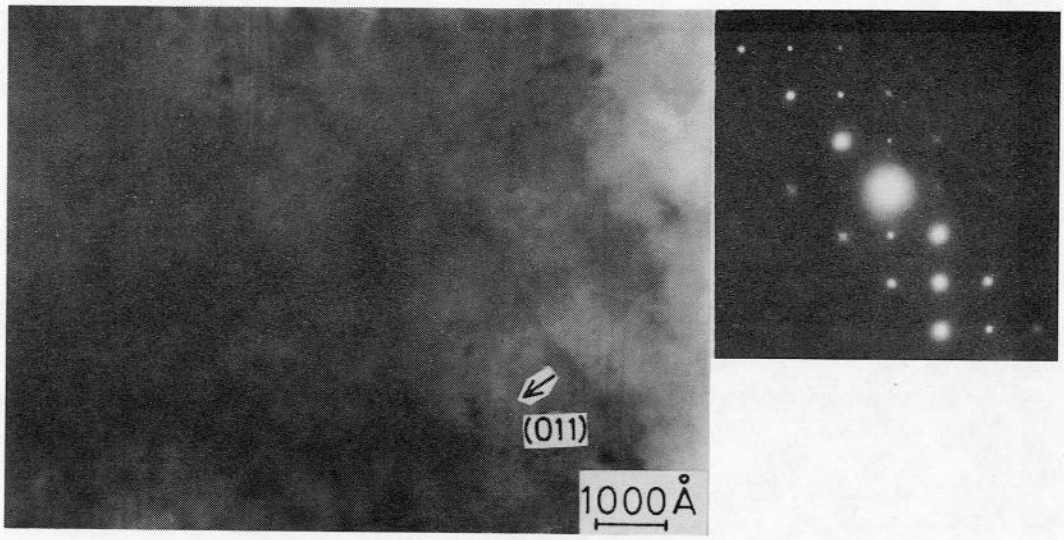
（１００）面上の成長層はT_s＝１８０℃では、（１１１）方向に配向した多結晶であるが、T_s＝３００℃以上の基板温度では（ⅱ）の電子線回折パターンに見られるように完全立方晶系の薄膜が成長している。　一方、明視野像には、積層欠陥フリンジが見られる。　この積層欠陥は、｛１１１｝面上にあり転位線は［１１０］方向に平行である。また、転位のタイプは、Ｆｒａｎｋの部分転位であり、バーガース・ベクトルｂはｂ＝ａ／３［１１１］である。　フリンジの幅は、どれも約４００Åほどである。　（１００）面と積層欠陥面（（１１１）面）とのなす角をθとすると、$\cos\theta=1/\sqrt{3}$となる。



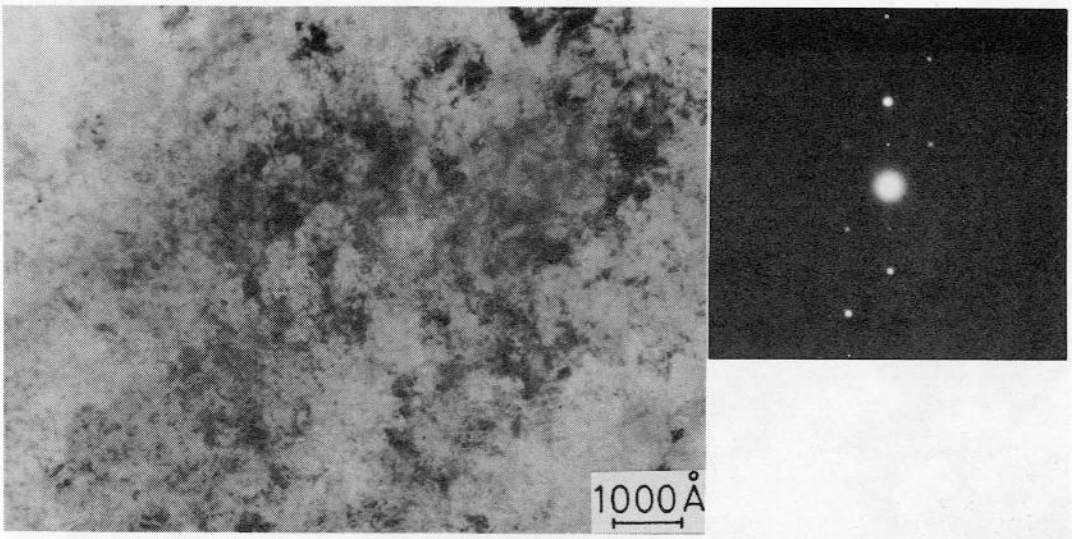
(i) T_s=180℃ on GaAs(100)



(ii) T_s=300℃ on GaAs(100)



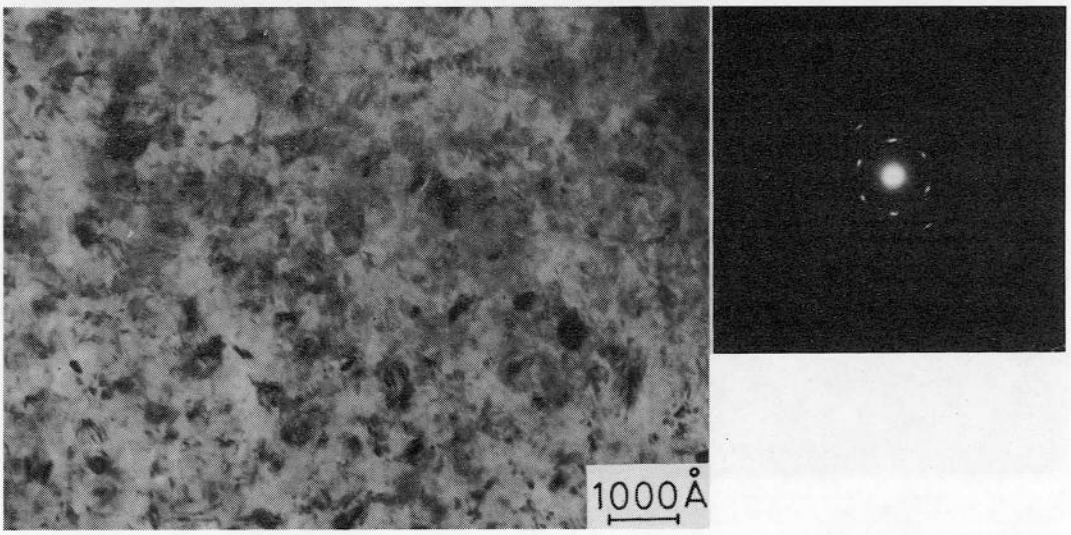
(iii) T_s=400℃ on GaAs(100)



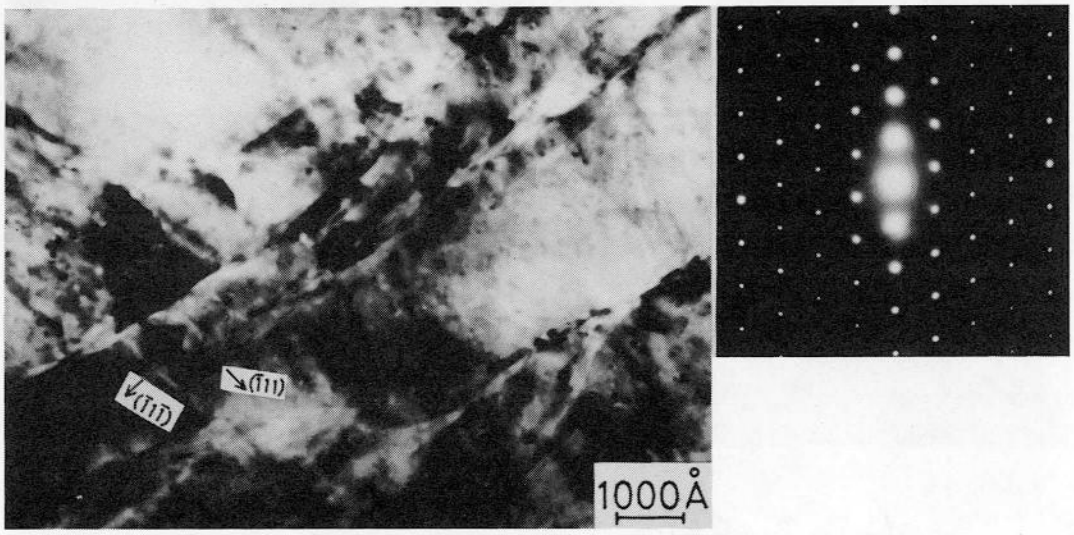
(iv) T_s=550℃ on GaAs(100)

Fig. 3・2−7

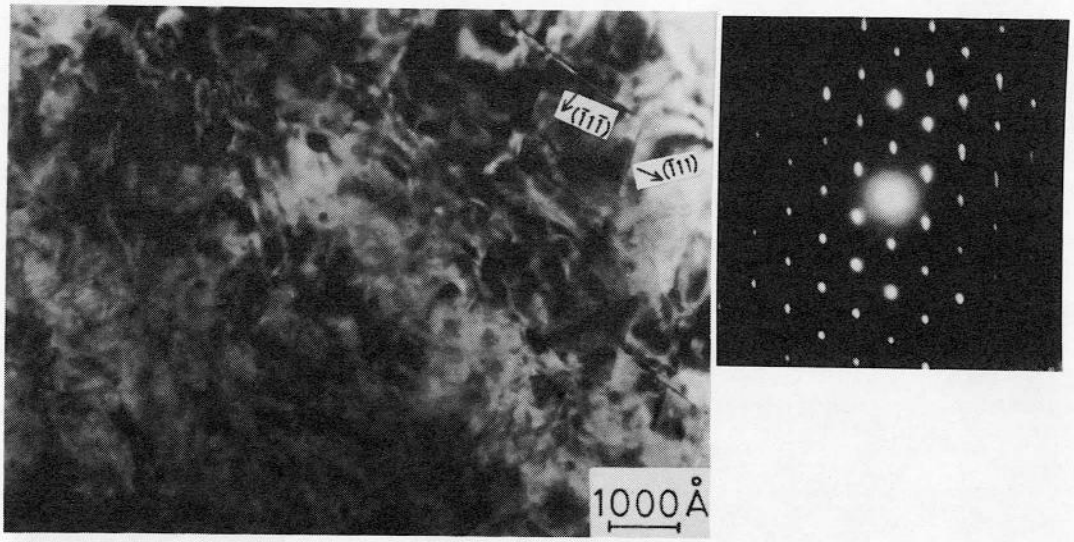
さまざまな基板温度でGaAs（100）に成長させたZnS薄膜のTEM明視野像と電子線回折パターン



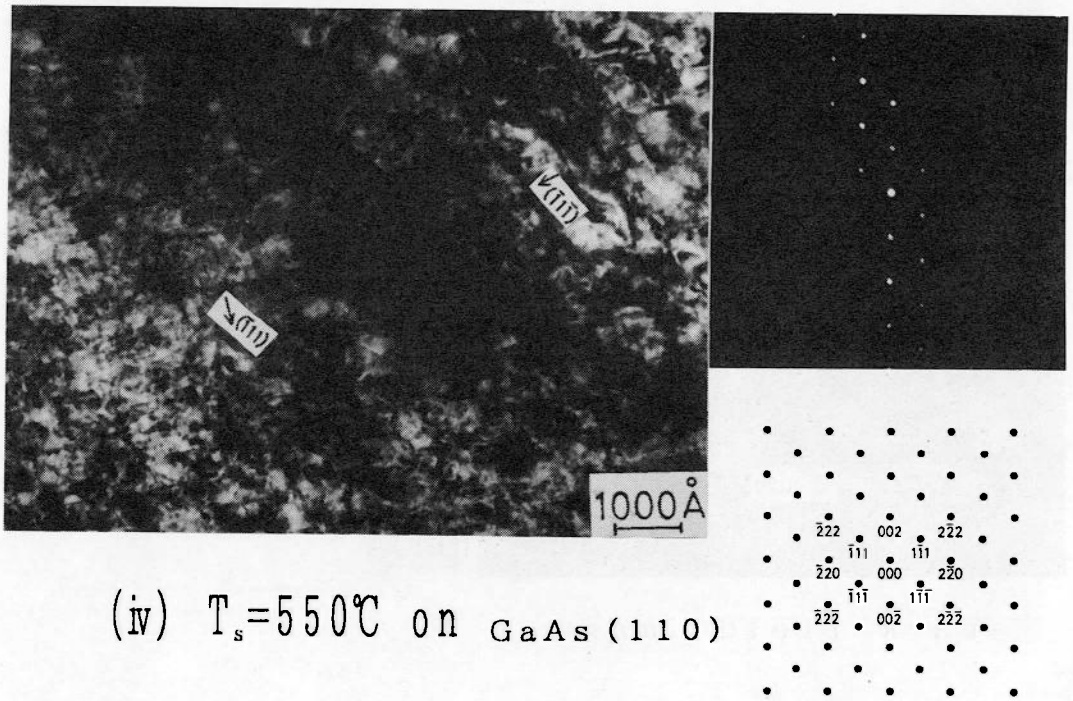
(i) T_s=180℃ on GaAs(110)



(ii) T_s=300℃ on GaAs(110)



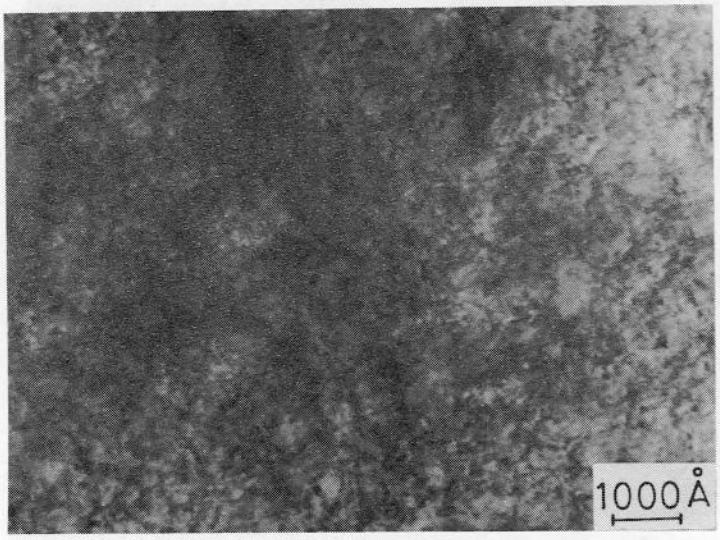
(iii) T_s=400℃ on GaAs(110)



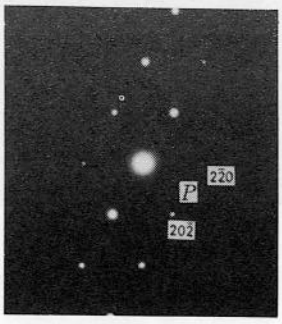
(iv) T_s=550℃ on GaAs(110)

Fig. 3・2−8

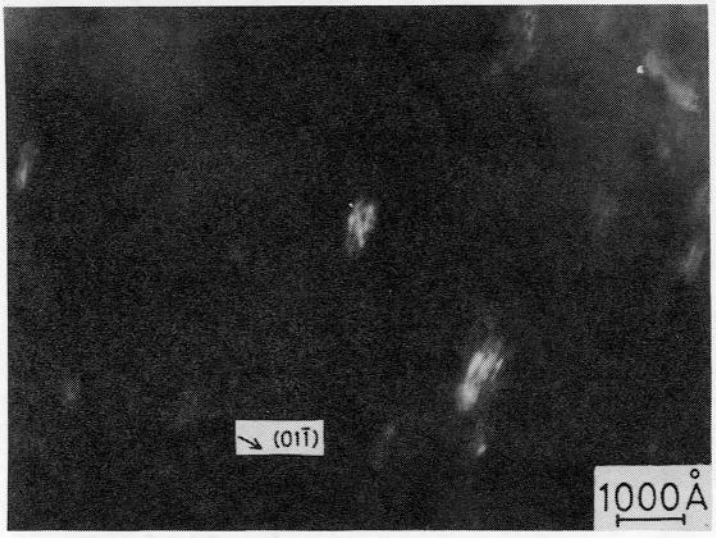
さまざまな基板温度でＧａＡｓ（１１０）に成長させたＺｎＳ薄膜のＴＥＭ明視野像と電子線回折パターン



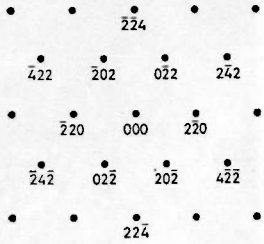
bright field image



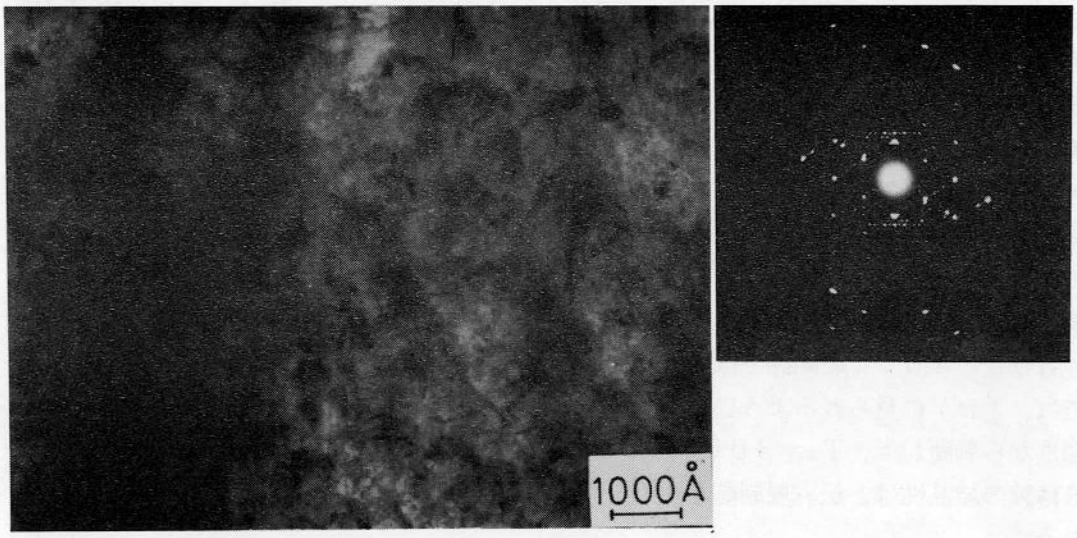
$P\ \frac{1}{3}(4\bar{2}\bar{2})$



dark field image



(i) T_s=400℃ on GaAs(111)B



(ii) T_s=550℃ 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／ｃｏｓθ≒７００Å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１×１０^{13}ｃｍ$^{-3}$である。　成長層中には、このほかに直径約１００Å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２×１０^{15}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、Ｔｓ＝３００～４００℃の範囲ではそれほど変化が見られないが、Ｔｓ＝５５０℃での成長層では、（ⅳ）に見られるように積層欠陥、転位ループ密度どもに約一桁増加する。　転位密度から判断して、Ｔｓ＝３００～４００℃で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充分に満たしているものと考えられる。

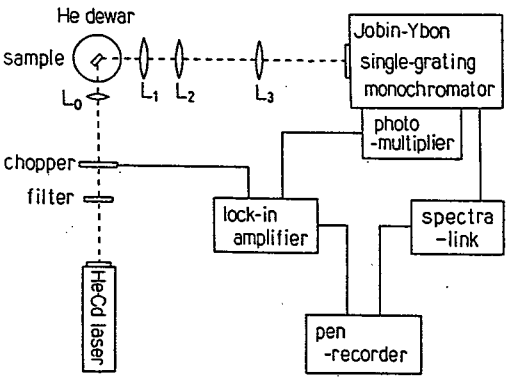
（１１０）面上に作製した成長層も、Ｆｉｇ．３・２－８に示すように（１００）面上のものと同様にＴｓ＝１８０℃では（１１１）方向に配向した多結晶となり、Ｔｓ＝３００℃以上でエピタキシャル成長する。　明視野像に、長さ２０００Å～１μｍのすじが多数観測されるが、この場合、入射電子ビームの方向［１１０］⊥積層欠陥面（（$\bar{1}$１１）、（１$\bar{1}$１）、（$\bar{1}$１$\bar{1}$）、（１$\bar{1}\bar{1}$）］の条件が満たされるので、すじ一本が一つの積層欠陥面に対応する。　（ⅱ）、（ⅲ）に示すように、積層欠陥密度は、基板温度が高くなるとともに増加する。

Ｆｉｇ．３・２－９には、Ｔｓ＝４００℃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１×１０^{14}ｃｍ$^{-3}$，転位ループ密度は、約１×１０^{16}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，３２５ｎｍ，出力１．５ｍＷ又は２０ｍＷ）を用いた。　レーザー光は、１５０Ｈｚのチョッパで断続し、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。

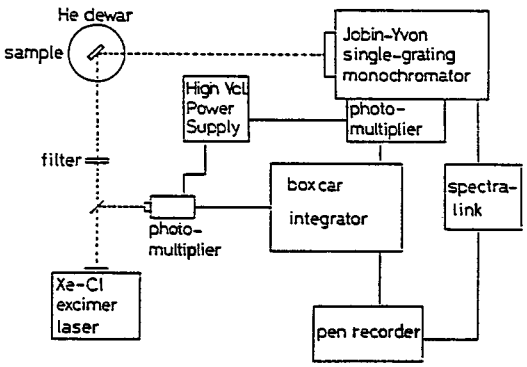


Ｆｉｇ．３・３－１
定常励起によるフォトルミネッセンス測定装置図

分光器は、焦点距離１ｍのシングル・グレーティングであり（Jobin-Ybon 社製）、回折格子は１２００本／ｍｍ、逆分散は０．８ｎｍ／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、チョッパからの１５０Ｈｚ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。

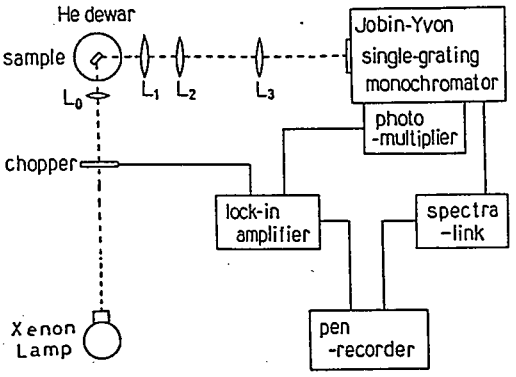
ＺｎＳのバンドギャップは、４．２Ｋで３．８４ｅＶであり、Ｈｅ－Ｃｄレーザーでは帯間励起ができない。　そこで、Ｘｅ－Ｃｌエキシマレーザー（ＮＤＣ社製　ＥＸ－８７　３０８ｎｍ，パルス幅１５ｎｓｅｃ，繰り返し５Ｈｚ）を用いて、フォトルミネッセンスの時間分解スペクトルを測定した。　なお、レーザーの最大出力は２５０ＫＷであるが、高密度励起効果による、ピークエネルギーのシフトやブロードニングを避けるために、できるだけ低い励起密度（約４００Ｗ／ｃｍ^2）で測定を行なった。　Ｆｉｇ．３・３－２にその測定システムを示す。　測定は、定常発光測定と同様に、試料からの発光を分光器を通して光電子増倍管に導き、それからの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２μｓｅｃのゲ



Ｆｉｇ．３・３－２
Ｘｅ－Ｃｌエキシマー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

ートパルスを内蔵の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のものと同じである。

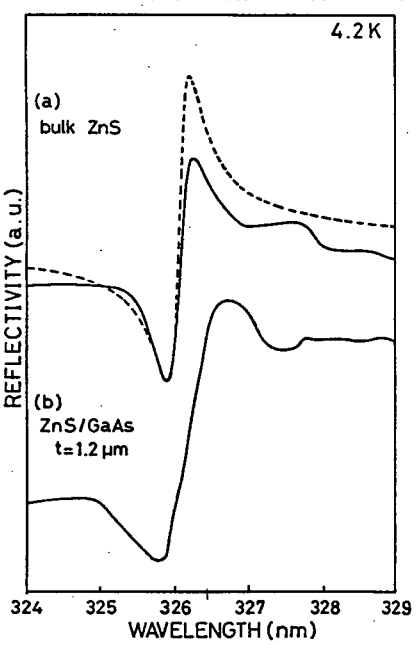


Ｆｉｇ．３・３－３
反射スペクトルの測定装置図

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（ｈΓ）として、$4\pi\beta=1.05\times10^{-2}$，$h\Gamma=3.1$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、３．７９９ｅＶ，縦型自由励起子（upper polariton）エネルギーは、３．８０３ｅＶ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１．２μｍ）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３．７９７～３．７９８ｅＶ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$a\perp_{ZnS}$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、

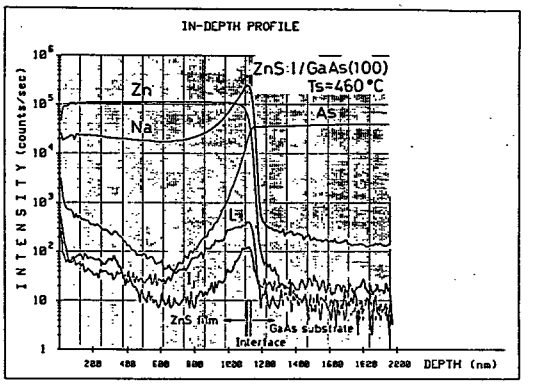
$$\varepsilon_{ZnS}=(a_{ZnS}-a\perp_{ZnS})/a_{ZnS} \qquad (3\cdot3-1)$$

Ｘ線スペクトルによる結果から、膜厚が１．２μｍのときの$a\perp_{ZnS}$＝５．４０７Åであるから、$\varepsilon_{ZnS}=4\times10^{-4}$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ティングが～１．０ｍｅＶ、バンドギャップは～１．５ｍｅＶ小さくなり、実験結果をうまく説明することができる[64]。

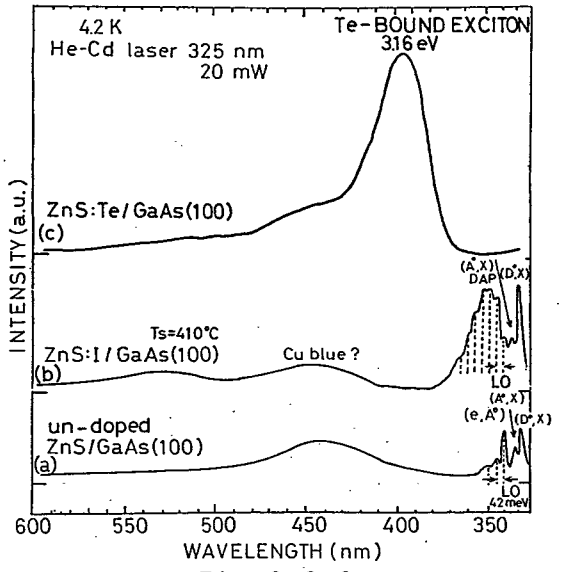
３・３・３　励起子及び端発光

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０．３μｍほどの領域では、Ｎａ，Ｌｉなどの不純物がパイルアップし、基板からのＡｓの拡散も大きい。　一方、Ｘ線回折の測定結果から、０．３μｍ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。



Ｆｉｇ．３・３－５
ＳＩＭＳによるＺｎＳ：Ｉ成長層の不純物の深さ方向分布



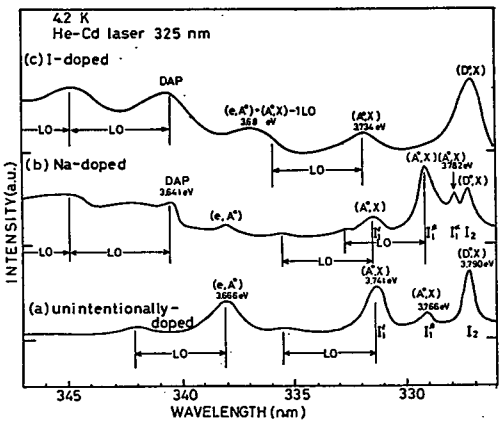
Ｆｉｇ．３・３－６
Ｔｓ＝４１０℃の条件でＧａＡｓ（１００）基板上にエピタキシャル成長させたアンドープＺｎＳ，ＺｎＳ：Ｉ，ＺｎＳ：ＴｅのＰＬスペクトル

従って、ＰＬの測定には、歪が小さく、純度の高い１～２μｍの膜厚の試料を用いた。

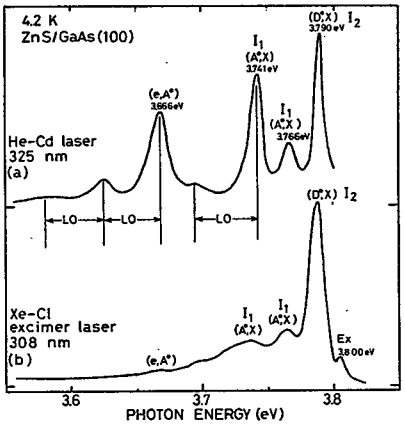
Ｆｉｇ．３・３－６（ａ）はアンドープＺｎＳの４．２ＫにおけるＰＬスペクトルである。　４４０ｎｍ付近にＣｕ－ｂｌｕｅと考えられる発光が観測されるが、それ以外の深い準位に関与した発光は見られず、３２５～３５０ｎｍ付近に励起子発光および端発

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（３２５ｎｍ）のエネルギーは、３．８１ｅＶであり帯間励起できていないが、４．２Ｋ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。　（D^0，Ｘ）線（中性ドナーに束縛された励起子発光）は、３．７９０ｅＶに観測される。　一方、３．７６６ｅＶと３．７４１ｅＶにピークを持つ発光（$I_1\beta$，$I_1\gamma$）は、ＬＯ（縦光学）フォノンレプリカを伴っており、（A^0，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、３．８００ｅＶ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（３２５ｎｍ）定常励起及びＸｅ－Ｃｌエキシマーレーザー（３０８ｎｍ）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)]。

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

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

ここで、E_gはバンドギャップ（３．８４０ｅＶ）、E_{ex}は自由励起子の束縛エネルギー（４０ｍｅＶ）、$\gamma_D(\sigma)$，$\gamma_A(\sigma)$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、０．３９m_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、

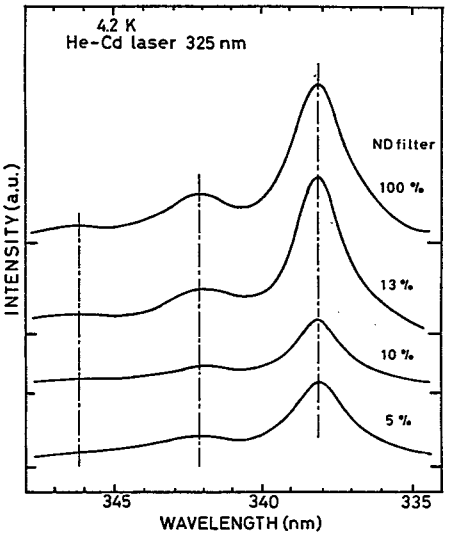
$$E_{ex}=e^2\mu_{ex}/2\hbar^2\varepsilon_0^2 \qquad (3-3)$$

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

の関係から、$m_h^*=0.39m_0$と計算される。　ただし、eは電子の電荷、ħ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、３．７９０ｅＶ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、$E_D=0.10$ｅＶと計算される。　この値は、有効質量から予想される準位０．０７６ｍｅＶ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０．２８ｅＶ，０．４９ｅＶと計算され、有効質量近似で取り扱えないような深い準位である。　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$I_1{}^d$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。

３．６６６ｅＶ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、０．１７４ｅＶ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。



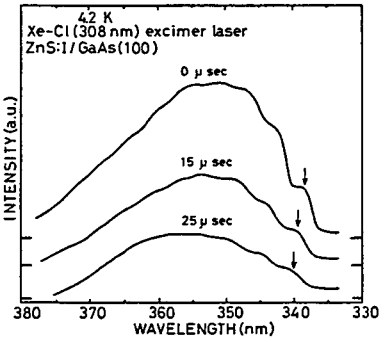
Ｆｉｇ．３・３－９
３．６６６ｅＶにゼロ・フォノン線を持つ発光帯のＰＬスペクトルの励起光強度依存性

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。　ドナー不純物としてヨウ素をドープした成長層（T_S＝４１０℃）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３．７３４ｅＶに$I_1\delta$（（A^0, Ｘ））が現われる。　一方、３．６４１ｅＶ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

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。

$$E_{DAP}=E_g-(E_D+E_A)+E_C \qquad (3-5)$$

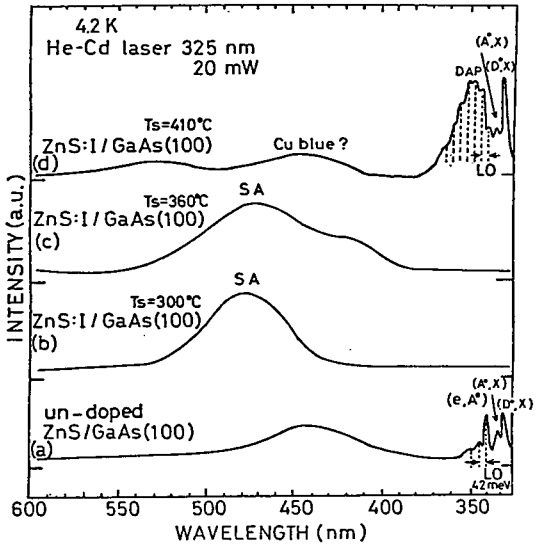
ここにE_Cは、クーロン項と呼ばれ、イオン化ドナー－アクセプター間のクーロンエネルギーを表す。　ＤＡＰ発光に関与する不純物準位として、E_D＝０．１０ｅＶ，E_A＝０．１７４ｅＶとすると、E_C＝７７ｍｅＶと計算され、バルクＺｎＳ：ＩのＤＡＰ発光のクーロン項（４０ｍｅＶ）よりもかなり大きい。



Ｆｉｇ．３・３－１０

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

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

ヨウ素ドープＺｎＳのＰＬスペクトルの基板温度依存性

T_S＝４１０℃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＝３００～３６０℃では、バンド端の発光は完全に消失し、４８０ｎｍ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（$(I_S^+)^e-(V_{Zn}^{2-}-I_S^+)^h$）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℃以上で急激に減少するために、T_S＝４１０℃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Na_2SeとＳを入れて真空封入し、ＺｎＳ側を５００℃、Na_2Se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、３．７８２ｅＶに（A^0，Ｘ）線（I_1a）と、３．６４１ｅＶにゼロ・フォノン線を持つＤＡＰ発光が、新た

に観測される。　なお、$I_1\alpha$線は、Ｎａをドープしたバルク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＝０．１５ｅＶ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]。

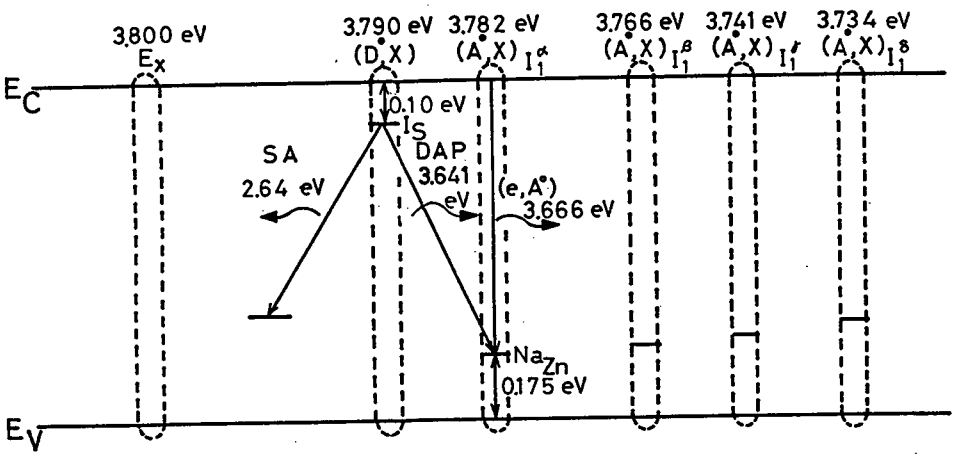
一方、$(CH_3)_2Te/H_2S$のモル比を10^{-4}として、極微量のＴｅを添加した膜では、Ｆｉｇ．３・３－６（ｃ）に見られるように、３２０－３６０ｎｍ付近の発光は消失し、３．１６ｅＶにＴｅによるアイソエレクトロニック束縛励起子発光が、２．８ｅＶ付近にＴｅ－Ｔｅ ｐａｉｒ によるものと推測されている励起子発光が観測される[67]、[68]。　これら励起子の発光強度は非常に強いことから、Ｔｅ不純物は、紫色領域での発光中心として有望であろうと考えられる。

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Ｔａｂｌｅ３・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。

Ｔａｂｌｅ３・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？	dislocation ?
	３．７３４	$(A^0, X)\ I_1\delta$	０．５５？	
	３．１６	isoelectronic		Te_S
	２．８０	bound exciton		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}

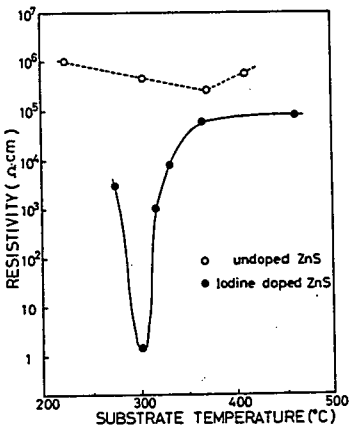


Ｆｉｇ．３・３－１２
エピタキシャルＺｎＳ薄膜の４．２Ｋにおける発光遷移モデル

３・４　電気的性質

３・４・１　基板温度依存性

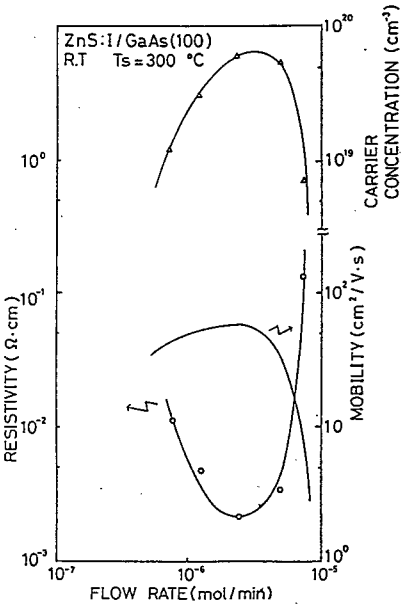
Ｆｉｇ．３・４－１にアンドープ及びヨウ素ドープＺｎＳの比抵抗率の基板温度依存性を示す。　アンドープ膜では、T_s＝２２５～４１０℃の範囲で、比抵抗率は約10^6Ω・ｃｍでほぼ一定である。　これに対して、ヨウ素ドープ膜では，T_s＝３００℃で１Ω・ｃｍ（電子濃度　約$10^{17}cm^{-3}$）の低抵抗ｎ型伝導となる。　しかしながら、同一条件でヨウ素を添加（（I_2）／（ＤＭＺ）＝０．２）しているにも係わらず、低抵抗になる温度範囲は非常に狭い。　ＳＩＭＳ分析から膜中に取り込まれるヨウ素の量が、温度上昇とともに減少していることが分かっており、T_s＝３００℃以上での比抵抗率の上昇は、このことが原因であろうと考えられる。　一方、T_s＝３００℃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℃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}～10^{20}）まで高濃度に不純物をドープ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
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

Ｆｉｇ．３・４－２は、T_s＝３００℃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２．５×10^{-6}ｍｏｌ／ｍｉｎのときに最大電子濃度６．１×10^{19}ｃｍ$^{-3}$（そのときの移動度６０ｃｍ^2／Ｖ・ｓｅｃ、比抵抗率２．２×10^{-3}Ω・ｃｍ）となり縮退する領域までドープされる。　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２．５×10^{-6}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]。

Ｔａｂｌｅ３・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(Ω·cm)	電子濃度(cm^{-3})	特長
Ａｌ	$(CH_3)_3Al$	３×10^{-2}	８×10^{18}	(DEZ·DES) 付加体使用 偏析現象？[39]
Ｃｌ	ＨＣｌ	２×10^{-1}	？	メモリー効果[70] 結晶性悪化
Ｉ	I_2	５×10^{-1}	２×10^{17}	メモリー効果なし[42]
Ｉ	C_2H_5I	２×10^{-2}	６×10^{18}	〃[71]
Ｉ	ＨＩ	２×10^{-3}	６×10^{19}	〃[72] 高濃度ドープ可
Ａｌ	Ａｌ	５×10^{-2}	１×10^{19}	ＭＢＥ成長

ＭＯＣＶＤ成長ＺｎＳのドナー不純物としては、Ｔａｂｌｅ３・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。　$(CH_3)_3Al$をドーパントとして用いる場合、高濃度にドープするためには、ＺｎソースとしてＤＥＺ・ＤＥＳの付加体を用いなければならず、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$6.1\times10^{19}cm^{-3}$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＝３００～４００℃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４．２Ｋ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，価電子帯のブロッホ関数を$\phi_C(r)$，$\phi_V(r)$とするとそれぞれ、

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

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

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

$$E_h(k_x,k_y:n)=\hbar^2/2m_h^*\|(k_x^2+k_y^2)+E_{zh}(n) \qquad (4-4)$$

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。

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

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。

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

ここに$m_w\perp^*$，$m_b\perp^*$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ッ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、

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

を解くことによって与えられる。

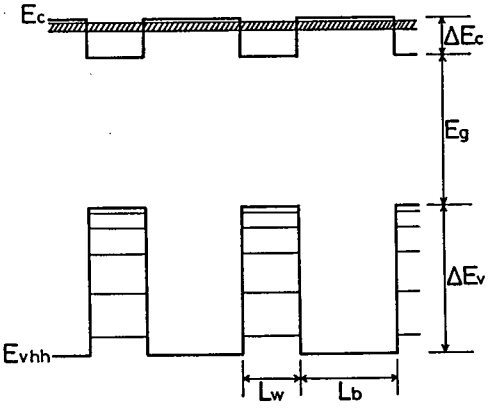
ここで、

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

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

$-1\leqq$左辺$\leqq 1$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、$\Delta E_C=0.06$eV，$\Delta E_V=0.82$eV，$L_b=50$Å，$L_w=30$Å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、

$$\langle\Psi_e(r)|p|\Psi_h(r)\rangle=\langle\phi_{ne}(z)|\phi_{nh}(z)\rangle\times\langle\phi_c|p|\phi_a\rangle \qquad (4-10)$$

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

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

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，

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

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、

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

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子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。

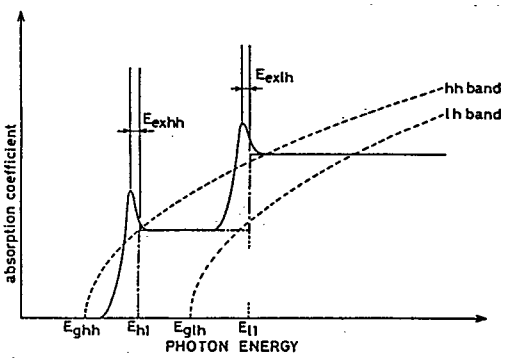


Fig. 4・2−2
ZnSe−ZnS超格子において観測される吸収スペクトルの模式図

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（$L_w \to 0$）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、

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

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。

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

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

$$H_{KEr_{e-h}}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} \qquad (4-17)$$

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

但し、μは励起子の換算質量で次式により定義される。

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

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、

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

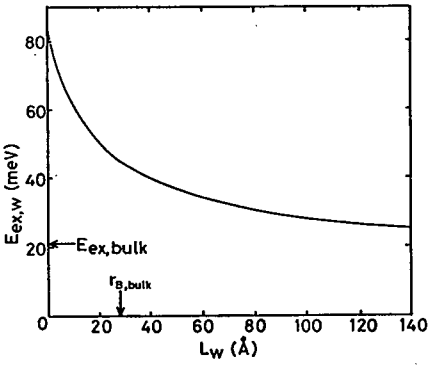
を用い、

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

と仮定する。　$1/\alpha_{1s}$は励起子の広がりの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、

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

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。　$L_w\to\infty$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、$L_w\to 0$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族物質が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、ＺｎＳｅ－ＺｎＭｎＳｅ[76]，ＺｎＳｅ－ＺｎＴｅ[77),78)]，ＺｎＳｅ－ＺｎＳ[66),77),79),80)]，ＣｄＳ－ＺｎＳ[81),82)]，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$E_{ex,w}=4E_{ex,bulk}=84meV$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$L_w<r_B$としなければならず、バルクＺｎＳｅでは、$r_B=28Å$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]。

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

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Γ_{ph}＝４ｍｅＶ[87]，ＧａＩｎＡｓ－ＡｌＩｎＡｓ系の量子井戸ではΓ_{ph}＝９ｍｅＶ[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に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Γ_{ph}＝４０ｍｅＶ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－ＣｄＭｎＴｅ[91]やＺｎＳｅ－ＺｎＭｎＳｅ[76]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く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ッヒ・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

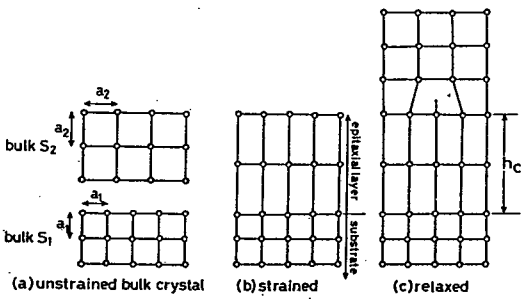
ヘテロエピタキシャル成長の場合には、基板と成長層の間に格子定数、熱膨張係数、イオン性等の差が存在する。　イオン性の差は、界面での化学結合の性質を決める要因になり[94]、熱膨張係数の差は、エピタキシャル層の膜厚が大きい場合や成長温度が高い場合は、特に問題となるが、この中でも格子定数の差（ミスマッチ）は、歪の主要な原因である。

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、

$$m=(a_1-a_2)/a_1\times 100\ (\%) \qquad (5-1)$$

で定義される。

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



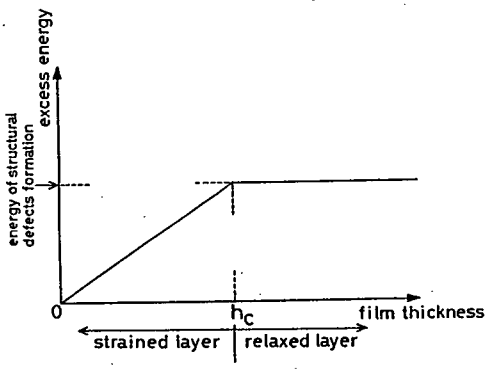
Ｆｉｇ．５・２－１
ヘテロエピタキシャル成長における格子変形モデル

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]。

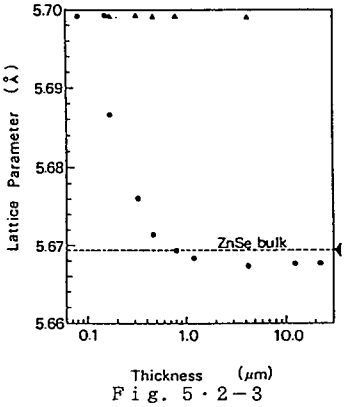
$$\varepsilon = 2G((1+\nu)/(1-\nu))m^2h \qquad (5-2)$$

ここで、Ｇは剪断定数、νはポアッソン比を示す。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１００Å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１５００Å程度であることが分かる。　また、１μｍ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

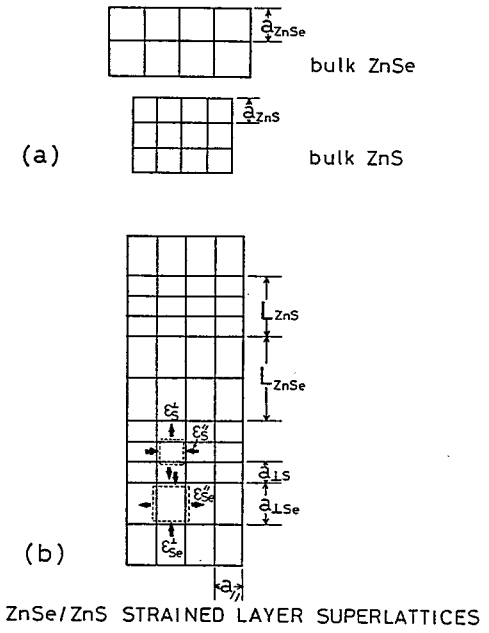


Ｆｉｇ．５・２－３
ＧａＡｓ（１００）基板上にエピタキシャル成長させたＺｎＳｅの界面に垂直な格子定数と膜厚の関係

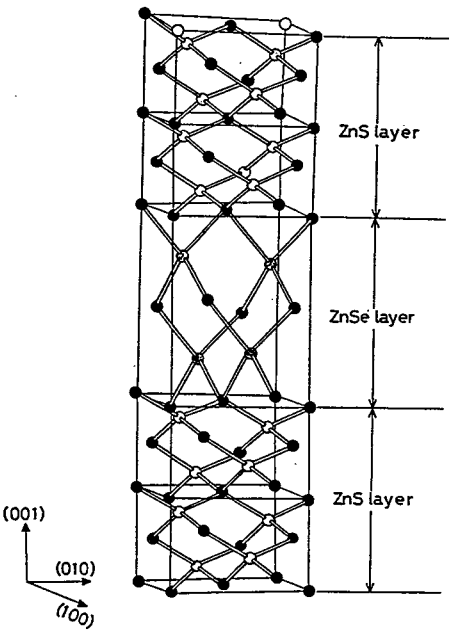
ヘテロ接合デバイスの応用上で、ミスフィット転位は、試料の電気的、光学的な性質に悪影響をもたらすものと考えられ、研究の初期には、比較的ミスマッチの小さな系（ＧａＡｓ／Ｇｅ，ＧａＡｓ／ＧａＡｌＡｓ，ＺｎＳｅ／Ｇｅ，ＺｎＳｅ／ＧａＡｓ，ＺｎＳＳｅ／ＧａＡｓ）での研究が盛んに行なわれた[97]。　１９７４～１９７６年になって、ＭａｔｔｈｅｗｓとＢｌａｃｋｅｓｌｅｅは比較的大きなミスマッチの系でも、各層の膜厚を臨界膜厚以内として超格子構造を作製すれば、ミスフィット転位のない良質なヘテロ界面が実現できることを明らかにした[98]。　これは、超格子構造では各層に加わる伸び及び縮みの応力が、互いに相殺しあい、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－ＧａＰ[100]，ＧａＡｓ－ＩｎＡｓ[101]，ＧａＳｂ－ＡｌＳｂ[102]等の系で、Ⅱ－Ⅵ族では、ＣｄＴｅ－Ｚｎ

Ｔｅ[103]，ＺｎＴｅ－ＺｎＳｅ[78]，ＺｎＴｅ－ＺｎＳ[104]，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]。

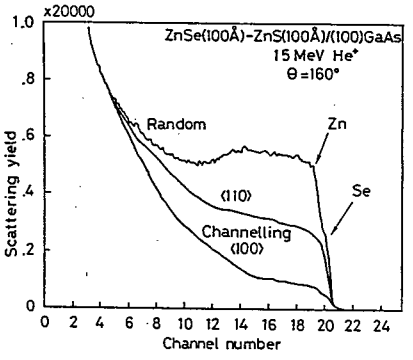


Ｆｉｇ．５・２－４
ＺｎＳｅ－ＺｎＳ歪超格子モデル

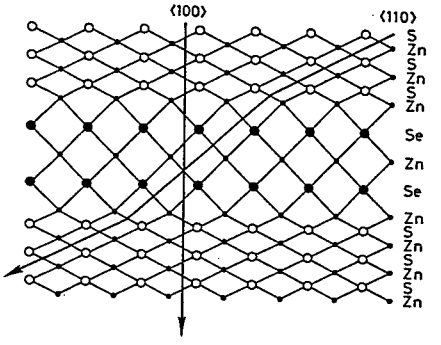


Ｆｉｇ．５・２－５
ＺｎＳｅ－ＺｎＳ歪超格子のボンドモデル

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>チャンネリングのＲＢＳスペクトル



Ｆｉｇ．５・２－７
歪超格子構造におけるチャンネ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、チャンネリングの効果は<１１０>方向の方が大きいが、Ｆｉｇ．

５・２－６に見られるようにＺｎＳｅ－ＺｎＳ歪超格子（$L_b=L_w=100$Å）では、＜１１０＞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、＜１１０＞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。

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

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$\varepsilon_h \geqq \varepsilon_I$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$\varepsilon_I=\varepsilon_h$

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

ＺｎＳｅ（a_0=5.6687Å，ν=0.376）における（５－４）式の関係をＦｉｇ．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=1500Å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200Å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

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

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

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

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、

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

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=500Å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

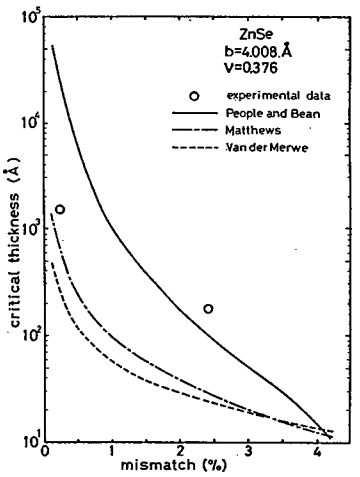
i_{1-x}／Ｓｉの系においては、３つのうちでｓｃｒｅｗタイプの転位を発生させるために必要なエネルギーが最も小さいとして評価を行なった結果、臨界膜厚は

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

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=2.5μm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。

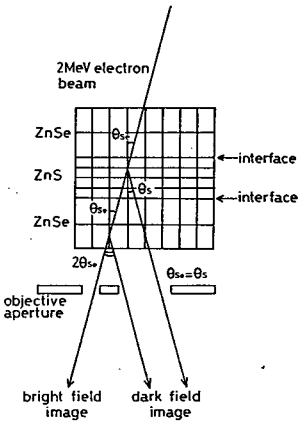
このように、系によって適用できる理論が異なる理由は、物質の組合せによって界面に発生する転位のタイプが異なるためである。　したがって、臨界膜厚の値を理論的に評価するためには、ミスフィット転位の種類と自己エネルギーの値を正確に見積もる必要があるものと考えられる[109]。



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。



Ｆｉｇ．５・２－９
ＺｎＳｅ－ＺｎＳ歪超格子の平面ＴＥＭ観察の模式図

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。

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、バーガースベクトルbが次の条件を充たしているときに発生する[62]。

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

従って、この系のミスフィット転位は$b = 1/2a_0$［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（$\varepsilon\parallel_{Se}$）とＺｎＳ中の引っ張り応力（$\varepsilon\parallel_{S}$）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、Ｏｓｂｏｕｒｎ[110]やＭｉｌｅｓ[83]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、フリースタンディング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。

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

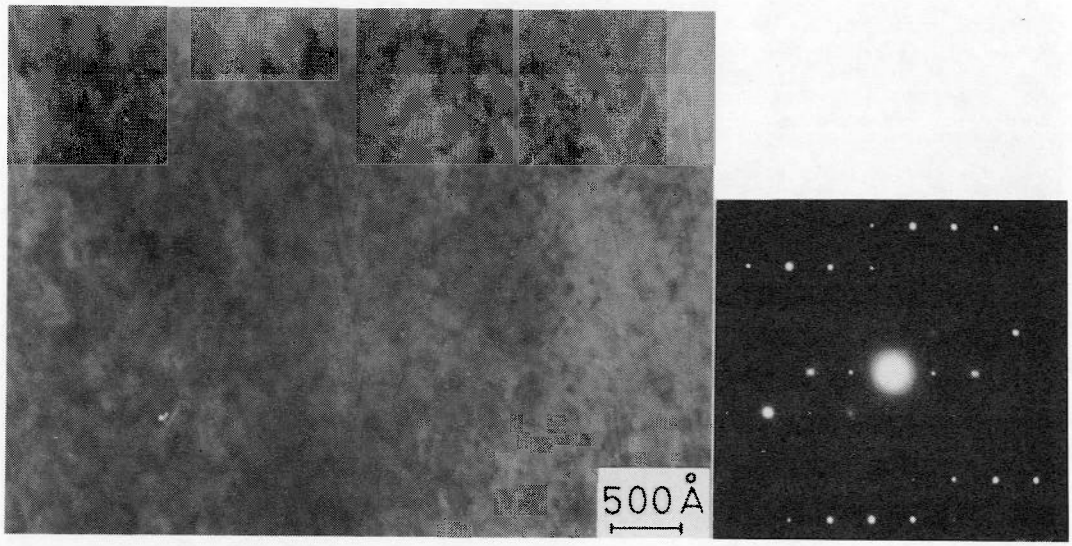
ここに$f_1 = (a_{ZnS} - a_{ZnSe}) / a_{ZnS}$（層間のミスマッチ）、$G_{ZnSe}$，$G_{ZnS}$は各層の剪断定数、$L_{ZnSe}$，$L_{ZnS}$は各層の厚さである。$f_1$，$h_{ZnSe}$，$h_{ZnS}$は物質固有の値であるから$a\parallel$は$L_{ZnS}/L_{ZnSe}$により決定されることが分かる。また、歪と弾性定数の関係から次の式が成立する。

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

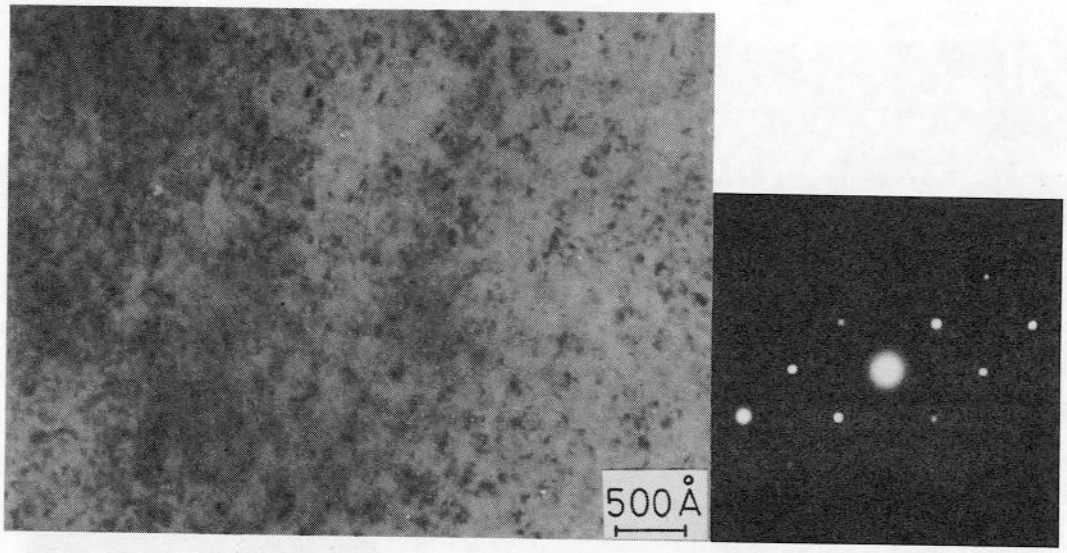
$$\Delta a\perp = a\perp - a_{bulk} \qquad (5-12)$$

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

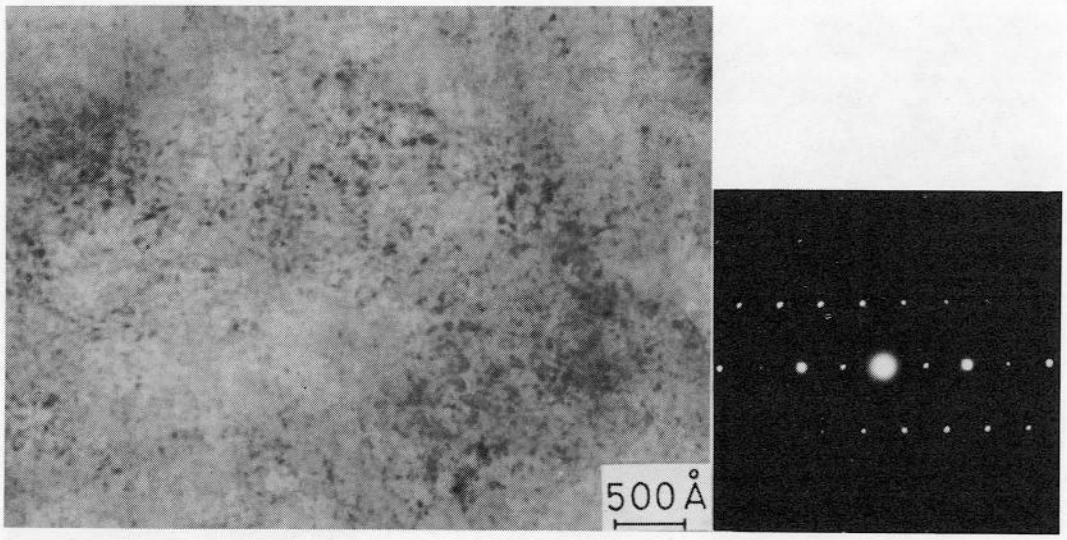
ただし、C_{11}，C_{12}は弾性スティフィネス定数、a_{bulk}はバルクの格子定数を示す。従



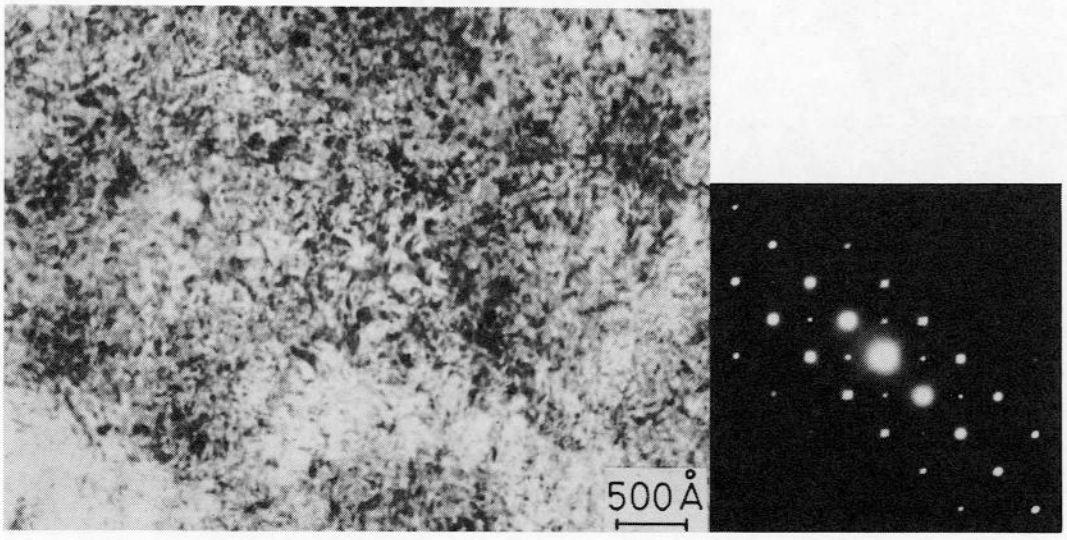
(i) ZnSe(22Å)-ZnS(20Å) 100cycle



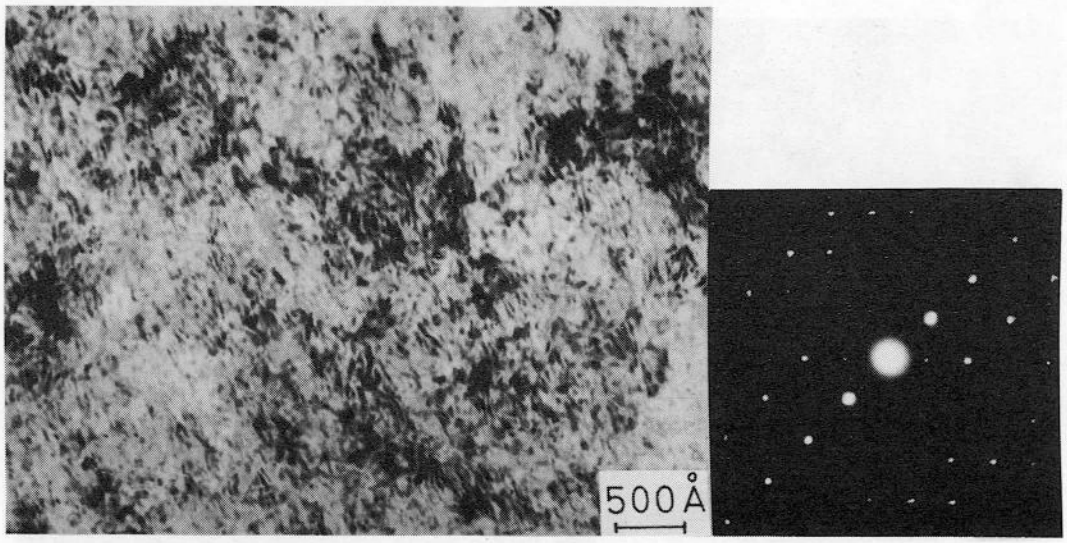
(ii) ZnSe(100Å)-ZnS(100Å) 20cycle



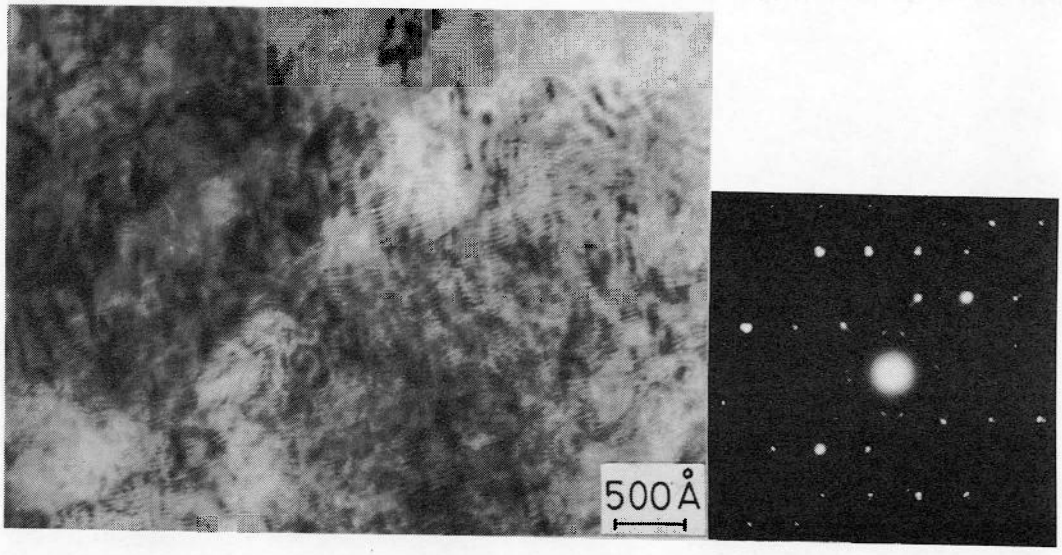
(iii) ZnSe(150Å)-ZnS(150Å) 14cycle



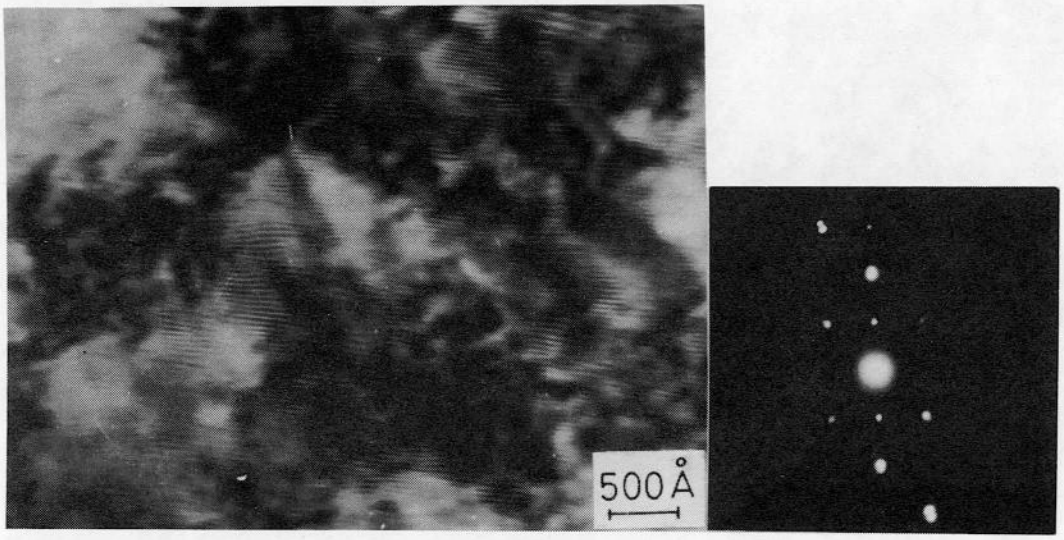
(iv) ZnSe(200Å)-ZnS(200Å) 10cycle



(v) ZnSe(350Å)-ZnS(350Å) 6cycle



(vi) ZnSe(500Å)-ZnS(500Å) 4cycle

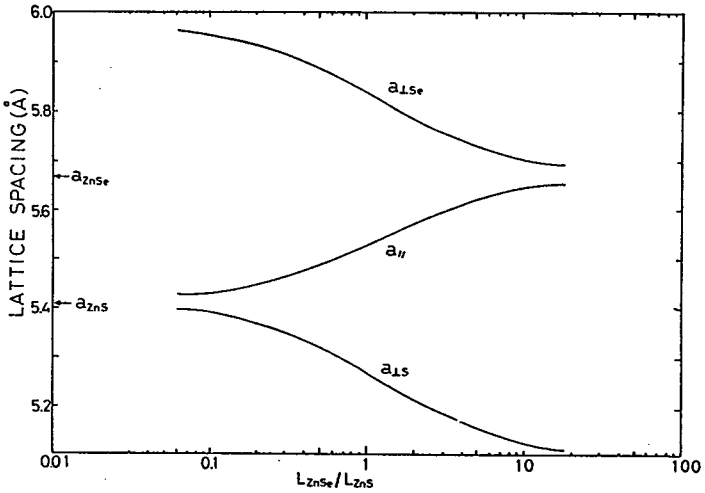


(vii) ZnSe(2000Å)-ZnS(2000Å) 1cycle

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$a_{\perp ZnSe}$と$a_{\perp ZnS}$の値が求まる。　L_{ZnS}/L_{ZnSe}と$a_{\parallel}$, $a_{\perp ZnSe}$, $a_{\perp ZnS}$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_{ZnSe}, a_{ZnS}）と膜厚比（h_{ZnSe}/h_{ZnS}）の関係

$L_{ZnSe}=L_{ZnS}$のとき$a_{\parallel}$=5.533Å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、$m_e=(a_{ZnSe}-a_{\parallel})/a_{ZnSe}$=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。

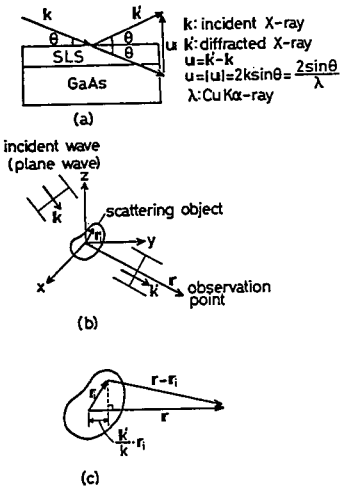
$$u=|u|=2k\sin\theta=2\sin\theta/\lambda \qquad (5-14)$$

ただし、λは、Ｘ線の波長（ＣｕＫα線、1.5405Å）である。　入射波を平面波$\exp(2\pi ik\cdot r)$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、

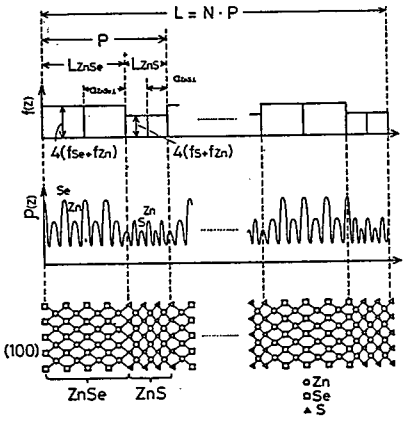
$$\Psi(r)=\int f(r_i)\frac{\exp(2\pi ik|r-r_i|)}{|r-r_i|}\exp(2\pi ik\cdot r_i)\,dr_i \qquad (5-15)$$

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

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



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軸に取ってある。　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、

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

観測されるＸ線の強度Ｉ（ｕ）は、

$$I(u)=\Psi(r)\Psi^*(r)$$

$$=\frac{1}{r^2}\left|\int f(r_i)\exp(-2\pi i u\cdot r_i)\,dr_i\right|^2$$

$$=\frac{1}{r^2}F(u)F^*(u) \qquad (5-18)$$

但し、

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

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（$\theta_n-\theta_{n-1}$）から超格子の周期を見積もることができる。

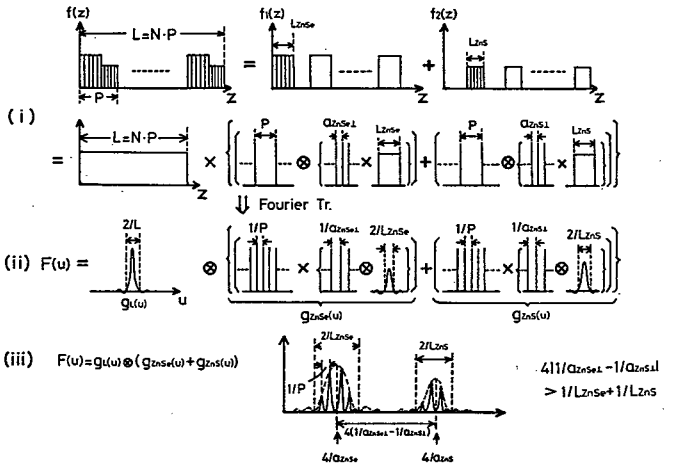
$$\Delta u=\frac{1}{\lambda}(\sin\theta_n-\sin\theta_{n-1})=\frac{1}{P} \qquad (5-20)$$

即ち、

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

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、

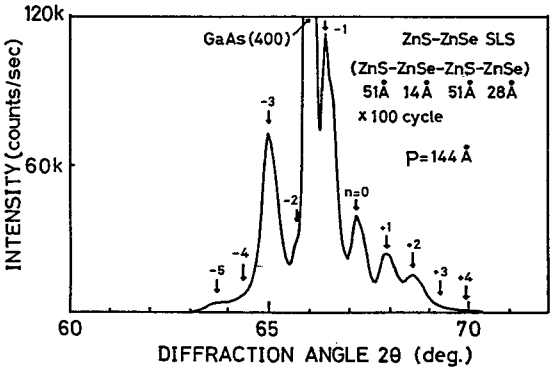
$$d_0 = \frac{(L_{ZnSe}a_{ZnSe} + L_{ZnS}a_{ZnS})}{P}\ \frac{1}{4} \qquad (5-22)$$



Ｆｉｇ．５・２－１４

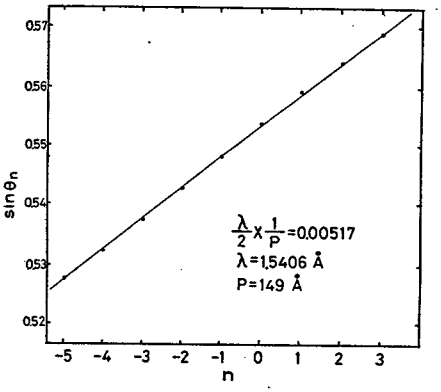
X線散乱強度分布関数ｆ（ｚ）の各周期関数への分解とそのフーリエ変換

（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

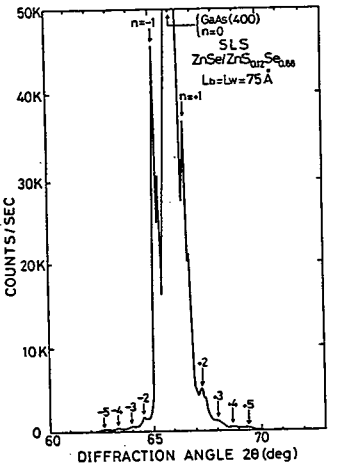
ＺｎＳ（５１Å）－ＺｎＳｅ（１４Å）－ＺｎＳ（５１Å）－ＺｎＳｅ（２８Å）で１００周期積層した歪超格子の（４００）近傍のＸ線回折スペクトル



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－sinθ$_n$の関係が得られ、傾きからＰ＝１４９Åと計算される。　この事から、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
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・２－１７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・２－１４に示すようにｆ（ｚ）は、和（＋）積（×）畳み込み積分（⊗）を用いて、周期Ｐ，$a^{\perp}_{ZnSe}$，$a^{\perp}_{ZnS}$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。

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

但し、

$$g_L(u)=\frac{\sin\pi uL}{\pi u} \qquad (5-24)$$

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

$$g_{ZnSe}(u)=\sum_n \delta\left(u-\frac{n}{P}\right)\frac{h_{ZnSe}\cdot\sin\pi\left(u-4/a^{\perp}_{ZnSe}\right)}{\pi\left(u-4/a^{\perp}_{ZnSe}\right)}\times 4\left(f_{Se}+f_{Zn}\right) \qquad (5-26)$$

$$g_{ZnS}(u)=\sum_{n}\delta\left(u-\frac{n}{P}\right)\frac{h_{ZnS}\cdot\sin\pi\left(u-4/a^{\perp}_{ZnS}\right)}{\pi\left(u-4/a^{\perp}_{ZnS}\right)}\times$$

$$4(f_s+f_{Zn})\times\exp(-\pi iuP)\qquad(5-27)$$

ここで、Lは超格子の積層膜厚（L＝N×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）・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、$4|1/a^{\perp}_{ZnS}-1/a^{\perp}_{ZnSe}|>1/L_{ZnSe}+1/L_{ZnS}$の条件が満たされているときはEN（u）はu＝$4/a^{\perp}_{ZnSe}$に中心を持つ$|g_{ZnSe}(u)|$とu＝$4/a^{\perp}_{ZnS}$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$a^{\perp}_{ZnSe}$, $a^{\perp}_{ZnS}$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}＝28．8Å，L_{ZnS}＝27．4Å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、Table5・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、$a\perp_{ZnSe}$＝5.75Å，$a\perp_{ZnS}$＝5.34Å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]。

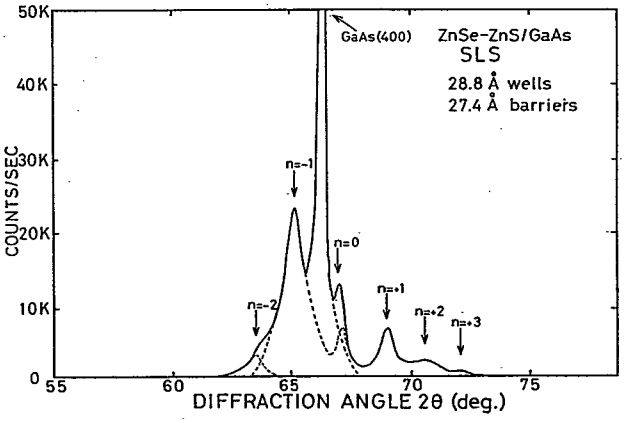


Fig. 5・2－18

ZnSe（28．8Å）－ZnS（27．4Å）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

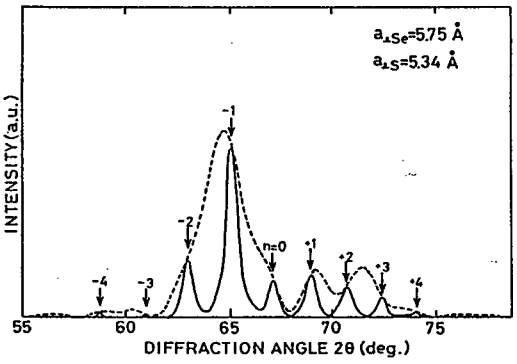
Table 5・2－1

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 refrection n	Peak 2θ (deg.)	Peak intensity (experimental value)	Peak intensity (theoretical value)		
			$a_{\perp Se}$=5.84 Å $a_{\perp S}$=5.27 Å	$a_{\perp Se}$=5.75 Å $a_{\perp S}$=5.34 Å	$a_{\perp Se}$=5.6687 Å $a_{\perp S}$=5.4093 Å
-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

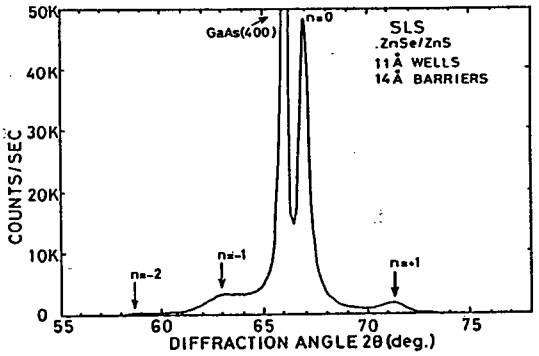
Ｆｉｇ．５・２－１９に運動学理論によって計算された回折スペクトルを示す。

Ｆｉｇ．５・２－２０に示すＸ線回折スペクトルは、L_{ZnSe}＝１１Å，L_{ZnS}＝１４Å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＝±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_{ZnSe}＝５．７５Å，a_{ZnS}＝５．３４Å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ＥＮ（２θ）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、理論の両面でさま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（クローニッヒ・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]電気的評価、（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（ΔＥｃ）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を見積もることにする。

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]。

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

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

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^a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_{Vmax}及びE_{Cmin}の差により与えられる。（5－27）、（5－28）式に示すように、E_{Vmax}は、$E_p{}^a$の、E_{Cmin}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・ptheory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、0.97eV，band-to-band 発光ならば、1.20eV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・ウオール・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スペクトルにおけるバンド端の発光波長をクローニッヒ・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。

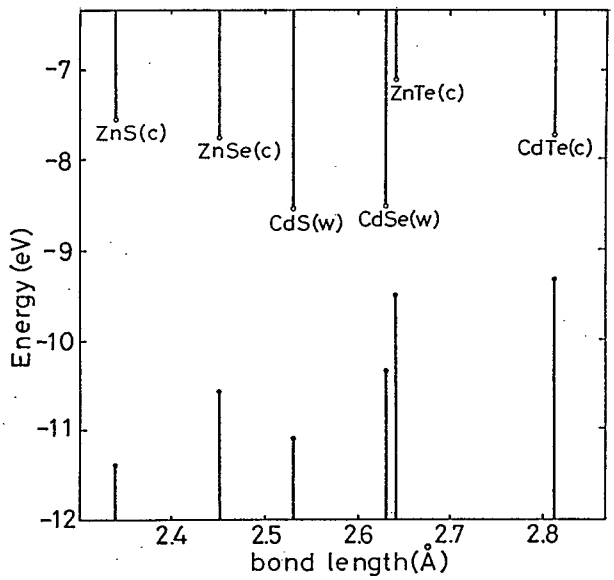


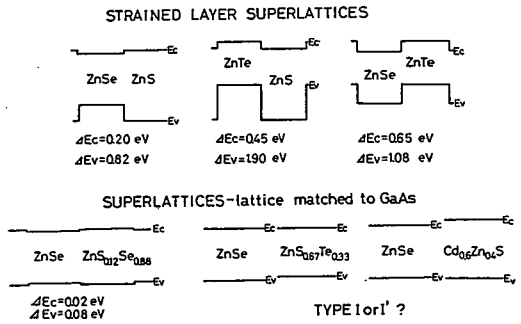
Fig. 5・3－1

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。

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１００ｍｅＶ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。



Ｆｉｇ．５・３－２
超格子のエネルギーバンドダイヤグラム
歪超格子系（ＺｎＳｅ－ＺｎＳ，ＺｎＴｅ－ＺｎＳ，ＺｎＳｅ－ＺｎＴｅ）とＧａＡｓ基板に整合した系（ＺｎＳｅ－$ZnS_{0.12}Se_{0.88}$，ＺｎＳｅ－$ZnS_{0.67}Te_{0.33}$，ＺｎＳｅ－$Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$）を示す。

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１００Å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、ＺｎＳｅ－$ZnS_{0.12}Se_{0.88}$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１０００Å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、ＺｎＳｅ－ZnS_xSe_{1-x}歪超格子において、障壁層の混晶比ｘを$0.12 \leqq x \leqq 1$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、ＺｎＳｅ－$ZnS_{0.67}Te_{0.33}$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７７Ｋで$1 \times 10^4 cm^2/V \cdot sec$，４．２Ｋで$3 \times 10^5 cm^2/V \cdot sec$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、$\Delta E_C = 0.2 \sim 0.6$ 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、ZnS_xTe_{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$ZnS_{0.67}Te_{0.33}$／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。

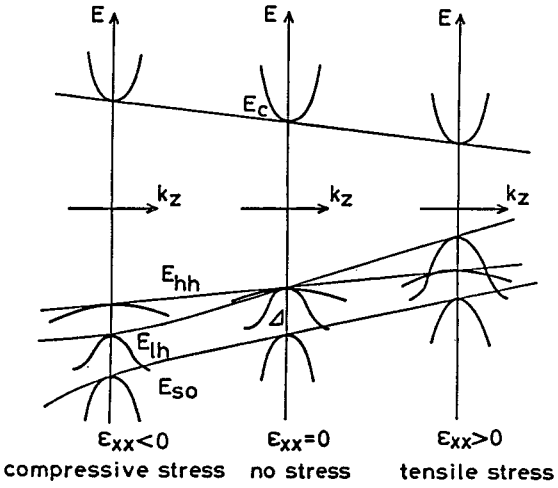
また、最近になって高品質な立方晶$Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$をＧａＡｓに格子整合して成長させることに成功したとの報告もあり[139]、ＺｎＳｅ－$Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$の組み合わせにおいても格子整合した系が実現できる可能性がある。　しかしながら、バンドオフセット

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＝±3／2（hh），±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。



Fig．5・4－1
歪超格子中の各層のバンド構造

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]。

$$H_{strain} = -(a^c - a^v)(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) - 3b[(L_x^2 - 1/3L^2)\varepsilon_{xx} + c.p.)] - \sqrt{3}d[(L_xL_y + L_yL_x)\varepsilon_{xy} + c.p.] \qquad (5-31)$$

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、

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon = (a^{\prime\prime} - a_{bulk}) / a_{bulk}$$
$$\varepsilon_{zz} = -\nu\varepsilon \qquad (5-32)$$
$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0$$

従って、

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

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

（５－３３）式のハミルトニアン行列は、

$$H_{ij}=\begin{array}{c} \begin{array}{ccc} hh & lh & SO \\ |3/2,3/2\rangle & |3/2,1/2\rangle & |1/2,1/2\rangle \end{array} \\ \begin{vmatrix} -E_H-E_S & 0 & 0 \\ 0 & -E_H+E_S & \sqrt{2}E_s \\ 0 & \sqrt{2}E_S & -E_H-\Delta \end{vmatrix} \end{array} \qquad (5-34)$$

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。

$$E_H=(a^c-a^v)(2-\nu)\varepsilon \qquad (5-35)$$

$$E_S=-b(1+\nu)\varepsilon \qquad (5-36)$$

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。

$$\Delta(E_C-E_{hh})=E_H+E_S$$
$$=2(a^c-a^v)S\varepsilon-bS'\varepsilon \qquad (5-37)$$

$$\Delta(E_C-E_{lh})=E_H+\Delta/2-E_S/2-1/2(\Delta^2+2\Delta E_S+9E_S^2)^{1/2} \qquad (5-38)$$

$$\Delta(E_C-E_{SO})=E_H+\Delta/2-E_S/2+1/2(\Delta^2+2\Delta E_S+9E_S^2)^{1/2} \qquad (5-39)$$

ここで、

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

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

もし、$\Delta>E_S$ならば、

$$(\Delta^2+2\Delta E_S+9E_s^2)^{1/2}$$
$$=(\Delta+E_S)\{1+8E_s^2/(\Delta+E_S)^2\}$$
$$\fallingdotseq\Delta+E_S+4E_S^2/\Delta \qquad (5-42)$$

が成り立つから、

$$\Delta(E_C-E_{lh})=2(a^c-a^v)S\varepsilon+bS'\varepsilon-2b^2(S')^2\varepsilon^2/\Delta \qquad (5-43)$$

$$\Delta(E_C-E_{SO})=2b^2(S')^2\varepsilon^2/\Delta \qquad (5-44)$$

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（$a_{\parallel}$）の関数として次式で与えられる。

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

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

Ｆｉｇ．５・４－３に障壁幅L_b=50Å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_{ex}	(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、ΔE_c=0.82eV, ΔE_v=0.20eV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にとれば、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。

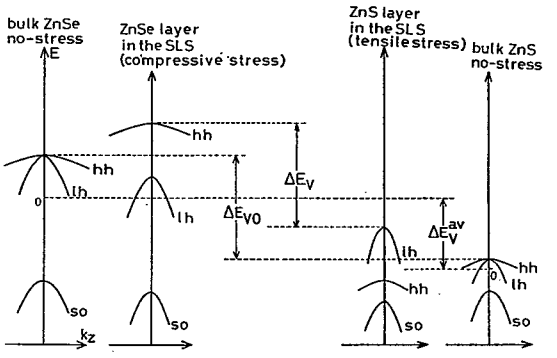


Fig. 5・4−2
歪超格子中のZnSe, ZnS各層のバレンスバンドのシフト
歪が加わっても、バレンスバンドの重心のエネルギー差ΔE_v^{av}は変化しないものと仮定している。

$$E_{hh}=1/3\Delta-E_s \qquad (5-47)$$

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

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

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。

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

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

ここで、ΔE_gは両層間のバンドギャップの差を表す。

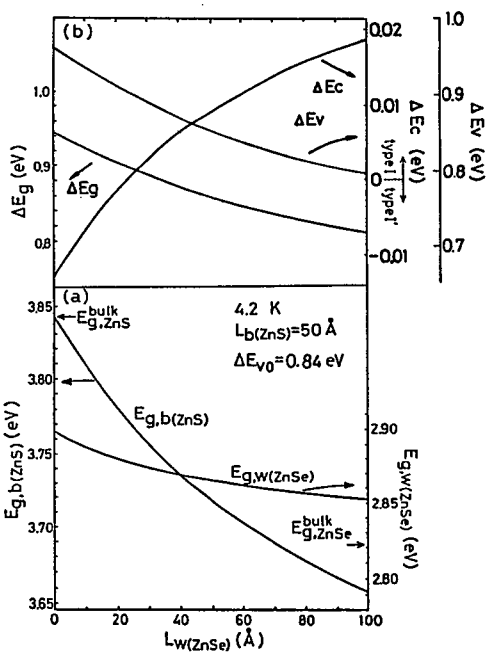
$$\Delta E_g=E_{g,b(ZnS)}-E_{g,w(ZnSe)} \quad (5-53)$$

Ｔａｂｌｅ５・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$a_{\parallel}$の関数として次式のように表すことができる。

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

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

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=50ÅにおいてΔE_c=10meV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<20Å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、ΔE_{v0}=0.84eV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、ΔE_{v0}<0.83eVではタイプ変化は生じなくなりΔE_{v0}>0.85eVではすべての井戸幅でタイプＩ’のバンド構造となる。



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５０Å一定としてある。

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ッヒ・ペ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、ΔE_{v0}=0.79～0.84eV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、ΔE_v>>ΔE_cのため歪の大きさによっては、タイプ変化が

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。

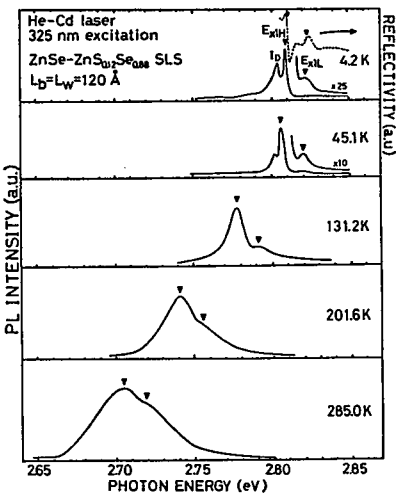
次に、歪による価電子帯の分裂を明らかにするために、反射，吸収，励起スペクトルの測定を行ない、サブバンドの準位を同定する。

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　フォトルミネスセンス（ＰＬ），反射スペクトル

Ｆｉｇ．６・２－１に$ZnSe-ZnS_{0.12}Se_{0.88}$（$L_b=L_w=120$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∥は、5.653Åとなり、ＧａＡｓ基板に整合しいるため、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（$L_b=L_w=120$Å）のフォトルミネッセンススペクトルの温度依存性

$$E_{x1H}=E_{gw,hh}+E_C(n=1)+E_{V,hh}(n=1)-G_{ex,hh} \qquad (6-1)$$

$$E_{x1L}=E_{gw,lh}+E_C(n=1)+E_{V,lh}(n=1)-G_{ex,lh} \qquad (6-2)$$

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。

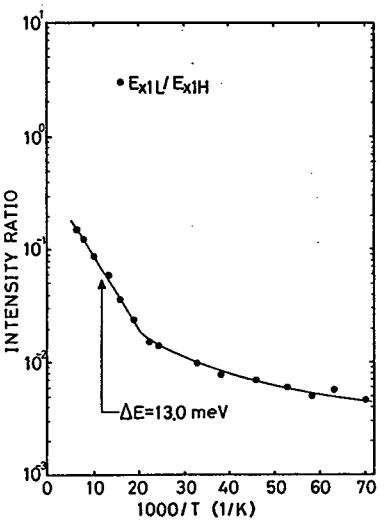
ここでは、L_w=120Åと比較的広いためn=1の価電子帯のレベル$E_{v,hh}$(n=1)，$E_{v,lh}$(n=1)は無視できるほど小さいものと考えられる。　また、hh-excitonとlh-excitonの束縛エネルギー$G_{ex,hh}$と$G_{ex,lh}$の差も小さいものと考えれば、２つの発光ピークエネルギーの差は、価電子帯のｈｈ，ｌｈバンド間のエネルギー分裂の間隔に対応する。
したがって、

$$\Delta E = E_{x1L} - E_{x1H}$$
$$\fallingdotseq E_{gw,lh} - E_{gw,hh}$$
$$= 2bS'\varepsilon_{xx} \qquad (6-3)$$

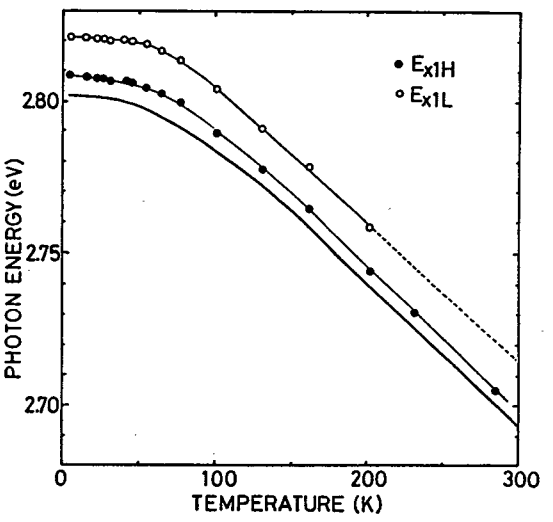
b＝−1.2eV，S’＝2.21，ε_{xx}＝−0.0027を代入すると、ΔＥ＝14meVとなり実験値とほぼ一致する。

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。　$E_{x1L}/E_{x1H} \propto \exp(-\Delta E/k_BT)$と仮定すればその活性化エネルギーΔＥはΔＥ＝13ｍｅＶと計算され２つのバンド間のスプリッティングとほぼ一致している。

Ｆｉｇ．６・２−４にはＺｎＳｅ−$ZnS_{0.12}Se_{0.88}$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。



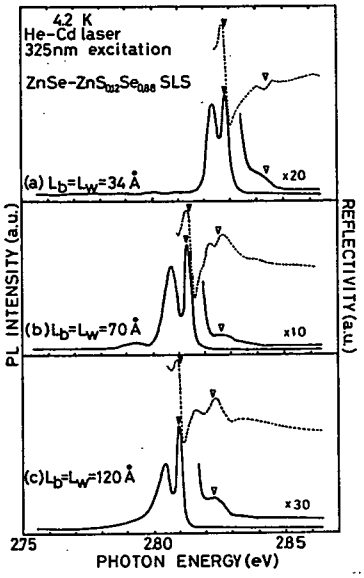
Ｆｉｇ．６・２−２
n=1−hh−exciton（E_{x1H}）とn=1−lh−exciton（E_{x1L}）の発光強度比と温度の逆数の関係



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＝34〜120Å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

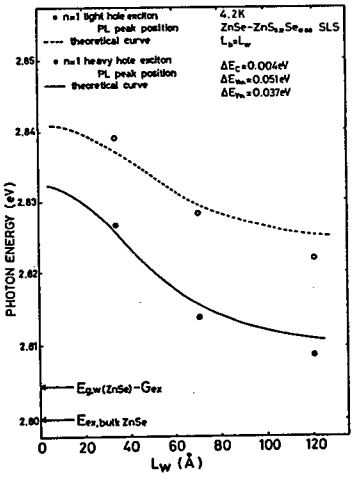
正孔（１ｈ）の有効質量が異なれば、（６－１）、（６－２）式の$E_{v,hh}$（n=1)と$E_{v,lh}$(n=1)の量子レベルのエネルギーも異なるため、ΔＥは井戸幅とともに変化するはずであるので、この場合、重い正孔と軽い正孔の有効質量はほぼ等しいものと考えられる。　量子井戸構造における価電子帯の分散関係は非等法的で非常に複雑となり、正孔の有効質量はバルクのそれとまったく異なった値となる[150),151),152)]。　実際、ＧａＡｓ－ＧａＡｌＡｓ系の超格子では重い正孔と軽い正孔の超格子面内の有効質量の大小関係がバルクの場合と比較して逆転していることが知られている[150)]。E_{ex1H}とE_{ex1L}の発光ピークエネルギーをクローニッヒ・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、$\Delta E_c=0.004$eV, $\Delta E_{Vhh}=0.051$eV, $\Delta E_{Vlh}=0.037$eV, $m^*_{hhZnSe}=m^*_{lhZnSe}=0.50m_0$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、$G_{ex,hh}=G_{ex,lh}=21$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Ｔａｂｌｅ６・２－１に示す。



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

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 (eV)	m_e^*	m_{hh}^*	m_{lh}^* (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 lh 2.841	0.16	0.50	0.50
	ＺｎＳ$_{0.12}$Ｓｅ$_{0.88}$ （$L_b=L_w$）	lh 2.881 hh 2.896	0.19	0.50	0.50

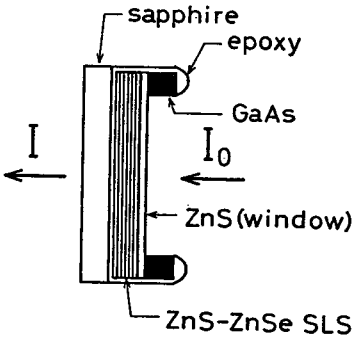


Ｆｉｇ．６・２－５
ｎ＝１－ｈｈ－ｅｘｃｉｔｏｎ（E_{x1H}）及びｎ＝１－ｌｈ－ｅｘｃｉｔｏｎ（E_{x1L}）の発光ピークエネルギーの井戸幅依存性　実線と点線はクローニッヒ・ペニーモデルによる理論曲線である

6・3　ZnSe－ZnS歪超格子の光学的性質

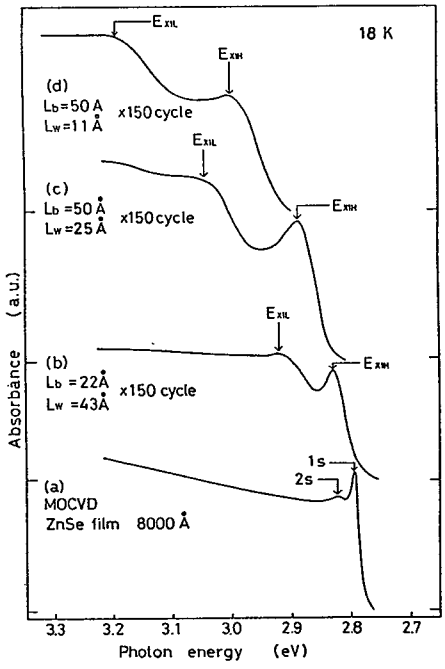
6・3・1　吸収スペクトル

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。

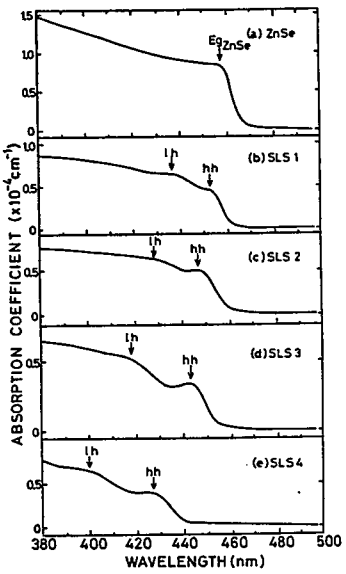


Fig．6・3－1
吸収スペクトル測定サンプル
GaAs基板のみが、H_2O_2（20）：NH_4OH（1）の溶液により選択的にエッチングされる

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18Kにおける吸収スペクトルを示す。　ZnSe薄膜では、2.798eVに1Sの2.783eV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・3－2
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18K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Ｔａｂｌｅ６・３－１に示してある

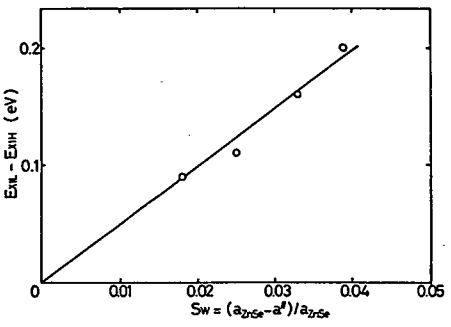
れていることが分かる。　Ｆｉｇ．６・３－３に示すように階段状のスペクトルは室温においても観測される。hh-exitonとlh-excitonのスプリッティングは歪による価電子帯の縮退の分裂が原因である。　Ｔａｂｌｅ６・３－１に各超格子の井戸層の歪S_w（$S_w=(a_{ZnSe}-a_{\parallel})/a_{ZnSe}$）を、Ｆｉｇ．６・３－４に$S_w$と$\Delta E=E_{x1H}-E_{x1L}$の関係を示す。　ΔＥは$S_w$にほぼ比例して増加しており、（６－３）式の関係で表されることから、この系においても重い正孔と軽い正孔の有効質量はほぼ等しいものと考えられる。直線の傾きからｂ＝１．１２ｅＶと見積もられるが、この値はバルクのディフォーメイションポテンシャル（ｂ＝１．２ｅＶ）[142]とほぼ一致している。

Ｆｉｇ．６・３－５、－６に$L_{b(ZnS)}$＝５０Å，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ーニッヒ・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ΔE_{V0}=0.84eV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Ｔａｂｌｅ６・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（21meV)を仮定している。$m_{hhZnSe}^*=0.50m_0$（ＺｎＳｅ－$ZnS_{0.12}Se_{0.88}$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。　$m_{hhZnSe}^*=1.00\sim1.44m_0$（$m_{hhZnSe}^*=1.44m_0$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、$m_{hhZnSe}^*=m_{hhZnS}^*=1.44m_0$と仮定し、Δ$E_{V0}$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。　Δ$E_{V0}$=0.80～0.84eV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）　$S_w=(a_{ZnSe}-a_{\parallel})/a_{ZnSe}$で定義され、（５－１０）式により計算される。

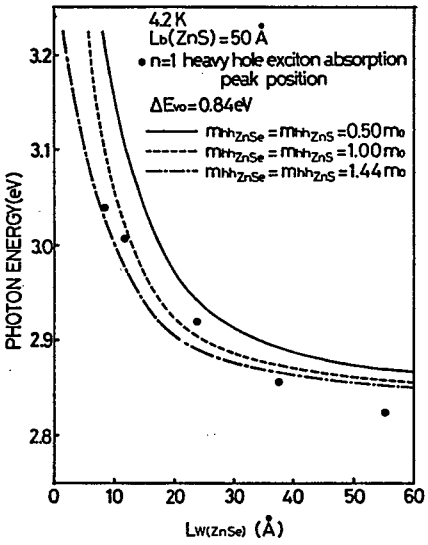
sample	well thickness L_{ZnSe} (Å)	barrier thickness L_{ZnS} (Å)	L_{ZnSe}/L_{ZnS}	S_w
SLS 1	43	22	1.95	0.018
SLS 2	28	27	1.04	0.025
SLS 3	25	50	0.50	0.033
SLS 4	11	50	0.22	0.039



Ｆｉｇ．６・３－４

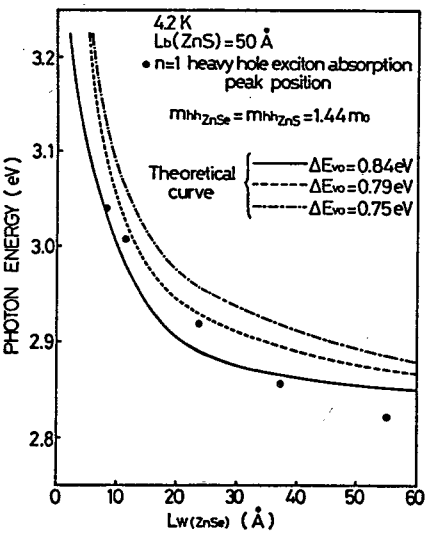
井戸層に加わる歪S_wとE_{x1L}, E_{x1H}間のスプリッティングエネルギーの関係

とき実験データとの一致は良い。　これらの結果から、$m_{hhZnSe}^*=1.00\sim1.50m_0$，$\Delta E_{v0}=0.77\sim0.85$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、$\Delta E_v>>\Delta E_c$であることが明らかとなった。　クローニッヒ・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_{x1H}）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、ΔE_{v0}＝０．８４ｅＶ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



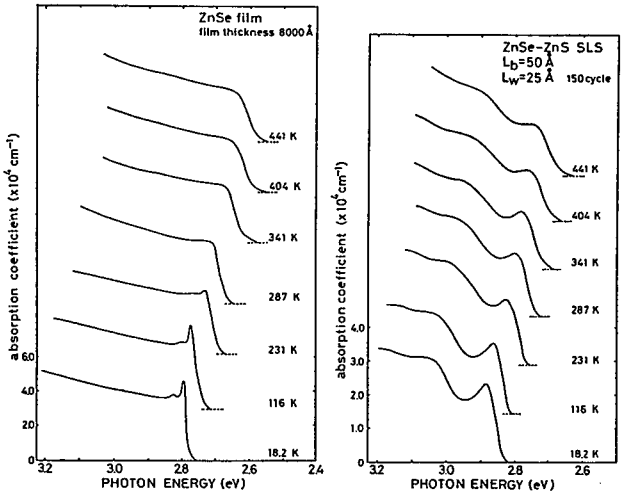
Ｆｉｇ．６・３－６

ｎ＝１－ｈｈ－ｅｘｃｉｔｏｎ（E_{x1H}）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$m_{hhZnSe}^*=m_{hhZnS}^*=1.44m_0$としさまざまな$\Delta E_{v0}$を仮定したときに計算される理論曲線

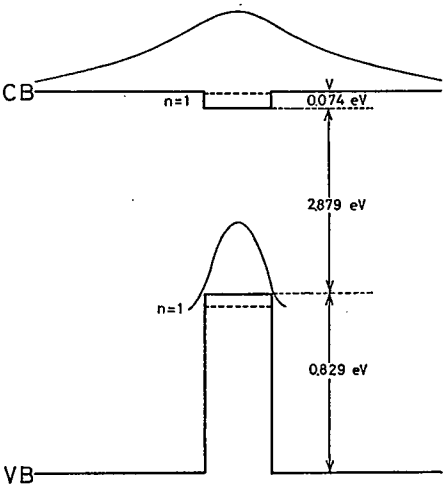
タイプＩのバンド構造が実現されていることから、$r_B\geqq L_W$の条件下で２次元的な励起子のふるまい、即ち井戸幅減少に伴う励起子結合エネルギーの増大が期待できる[75]。ここにr_Bは励起子のボーア半径を表しバルクＺｎＳｅでは２８Åである。　Ｆｉｇ．６・３－７（ａ）にＺｎＳｅ薄膜の（ｂ）にＺｎＳｅ－ＺｎＳ（L_b=50Å，L_w=25Å）歪超格子の吸収スペクトルの温度依存性を示す。　ＺｎＳｅ薄膜では室温（287K付近）で励起子構造が見られなくなるのに対してＺｎＳｅ－ＺｎＳ超格子では、400K付近まで励起子吸収が観測される。　従って、超格子構造（$r_B\geqq L_w$）では励起子の束縛エネルギーがバルクのそれ（21meV)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=50Å，L_w=20Å，ΔE_{v0}=0.77eV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。　$r_B\geqq L_w$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く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＝５０Å，L_w＝２５Å）の吸収係数の温度依存性

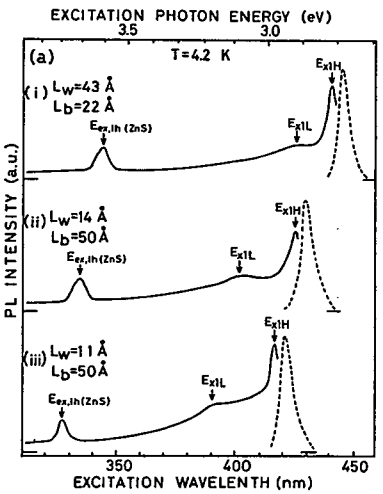


Ｆｉｇ．６・３－８
L_b＝５０Å，L_w＝２０Åのときの超格子のバンド図、ｎ＝１のレベル及び電子，正孔の波動関数

６・３・２　励起スペクトル

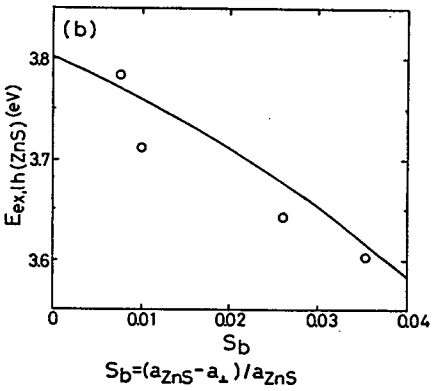
Ｆｉｇ．６・３－９にさまざまな井戸幅、障壁幅で作製したＺｎＳｅ－ＺｎＳ歪超格子の励起スペクトルを示す。　励起スペクトルとは、ＰＬスペクトル（Ｆｉｇ．６・３－９に点線で示す。）のピークエネルギーでの発光強度が励起光波長とともにどのように変化するかを表したスペクトルである。

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30～40meV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４．２Ｋ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_{1hh}の100～200meV高エネルギー側にはサブバンド（E_{1lh}）が観測される。 $E_{1lh}-E_{1hh}$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_{1lh}はn=1のlight hole exciton 状態であるものと考えられる[159]。 一方、E_{1lh}バンドよりもさらに高エネルギー側のピーク（$E_{ex,lh(ZnS)}$）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（$S_b=(a_{ZnS}-a_{ZnS})/a_{ZnS}$）と$E_{ex,lh(ZnS)}$の関係を示す。 （５－１１），（５－４２）式により$E_{ex,lh(ZnS)}$の大きさは次式により与えられる。



Ｆｉｇ．６・３－１０

ＺｎＳ障壁層の歪S_bとＺｎＳ－ｌｈ－ｅｘｃｉｔｏｎ（$E_{ex,lh(ZnS)}$）エネルギーの 関係 破線は（５－２４）式のスピン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

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

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のスピン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。

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れば、井戸幅L_wは連続的な値ではなく単原子層$a_{\perp ZnSe}/2$（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、

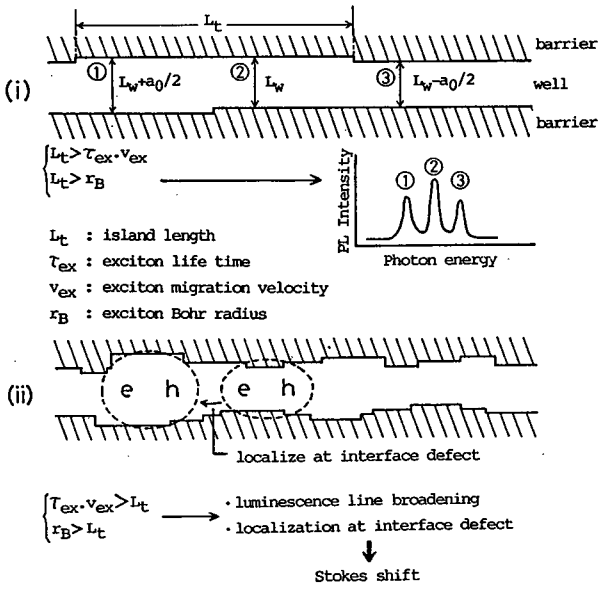
$$\begin{cases} L_t > \tau_{ex} v_{ex} \\ L_t > r_B \end{cases} \qquad (6-5)$$

の関係が成立するものとすれば、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、

$$\begin{cases} L_t < \tau_{ex} V_{ex} \\ L_t \leqq r_B \end{cases} \qquad (6-6)$$

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)]。

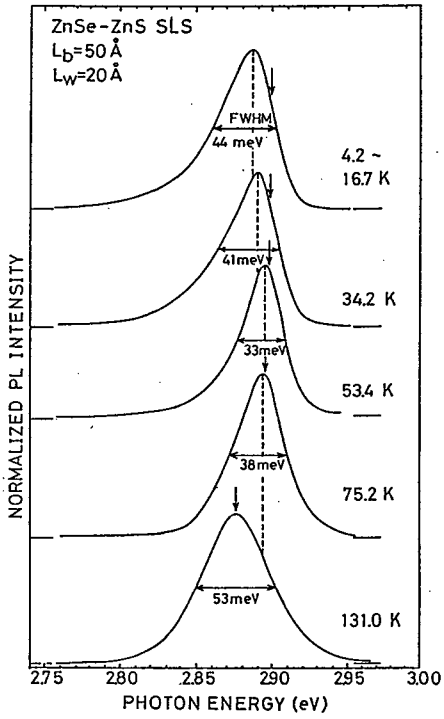


Ｆｉｇ．６・３－１１
量子井戸構造におけるヘテロ界面の不均一モデル

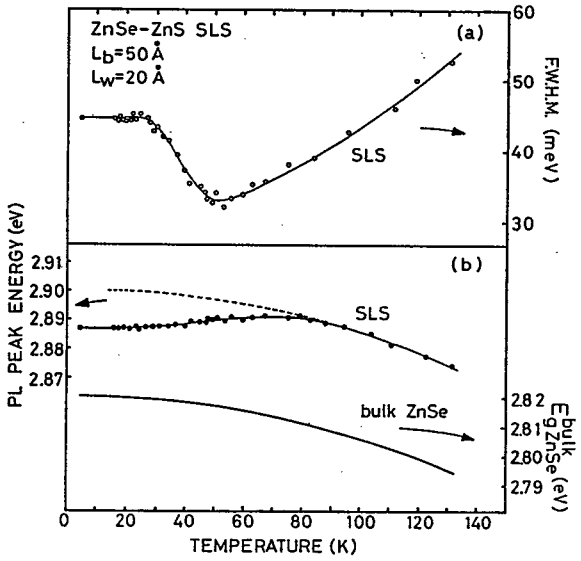
Ｆｉｇ．６・３－１２にはＺｎＳｅ－ＺｎＳ歪超格子（L_b=50Å，L_w=20Å）のＰＬスペクトルの温度依存性を、Ｆｉｇ．６・３－１３には発光のピークエネルギー及び半値幅の温度依存性を示す。　4.2～16.7Ｋでは、発光のピークエネルギーは２．８８７ｅＶ、半値幅は約４４ｍｅＶである。　また、そのスペクトルの形状は非対称であり、低エネルギー側に裾をひいたものとなっている。　発光の半値幅は25Ｋ付近から温度の増加とともに急激に減少し50Ｋ付近で約３２ｍｅＶの極小値となり、それ以上の温度で緩やかに増加する。　この不規則な温度変化は、温度上昇とともにスペクトルの形状が対称なガウス型に近づくくことから判断して、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。

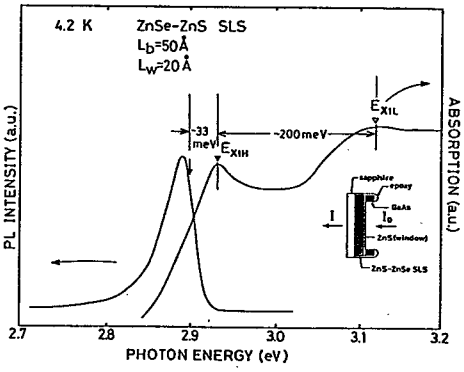


Ｆｉｇ．６・３－１２
ＺｎＳｅ－ＺｎＳ歪超格子（L_b＝５０Å，L_w＝２０Å）のフォトルミネッセンスの温度依存性



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３３ｍｅＶ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れば、Ｆｉｇ．６・３－５のE_{x1H}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。

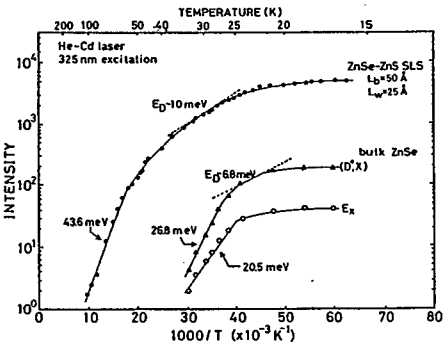


Ｆｉｇ．６・３－１４
ＺｎＳｅ－ＺｎＳ歪超格子（L_b＝５０Å，L_w＝２０Å）の４．２Ｋにおけるフォトルミネッセンスと吸収スペクトル

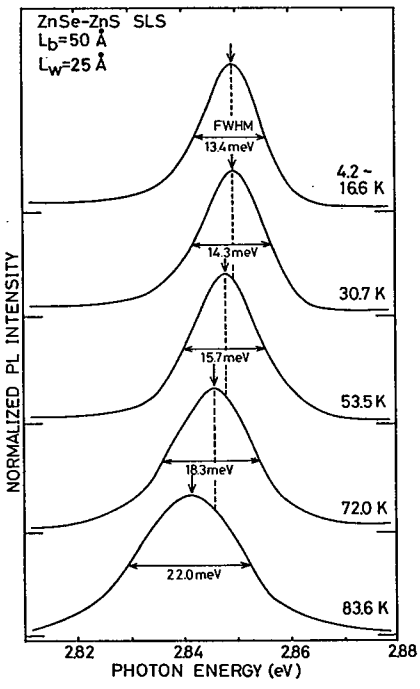
ストークスシフトの原因としては、井戸幅のゆらぎの他に不純物の効果等も考えられる。 特に、低温における裾発光帯は中性ドナー等に束縛された励起子も関与しているものと考えられる[165]。 一般に、量子井戸中の不純物準位はバルクのそれと比較して大きくなる傾向にあるが不純物の場所により変化するため[166]一義的には決まらない。 従って現段階では、井戸幅のゆらぎの効果と不純物の効果を分離して評価することは困難である。 Ｆｉｇ．６・３－１５には、発光ピーク強度の温度依存性を示す。70Ｋ以上での発

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43．6meVと計算されバルクの自由励起子の結合エネルギー（21meV）の約2倍の大きさが見積もられる。

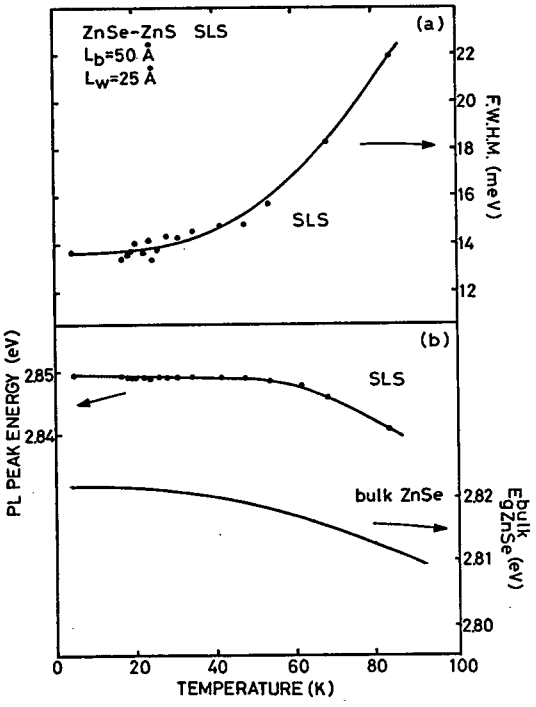
このように、超格子ヘテロ界面の平坦性や純度に関して改善の余地があることが明らかにされたため、成長条件の最適化が行なわれた。 その結果、最近では非常に高品質の試料が作製できるようになっている[167]。 Fig．6・3−16，−17にその一例（L_b=50Å，L_w=25Å）を示す。 低温（4.2〜16.6K）における発光の半値幅は13．4meVであり、スペクトルの形状も左右対称である。



Fig．6・3−15
ZnSe−ZnS歪超格子（L_b=50Å，L_w=20Å）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°，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=50Å，L_w=25Å）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、

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

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

１６．８ｍｅＶ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ずけられる。

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 （$E_{ex,lh(ZnS)}$）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＝５０Å，L_w＝２５Å）では４００Ｋ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（$r_B \geqq L_w$）では、励起子の束縛エネルギーがバルクのそれ（２１ｍｅＶ）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

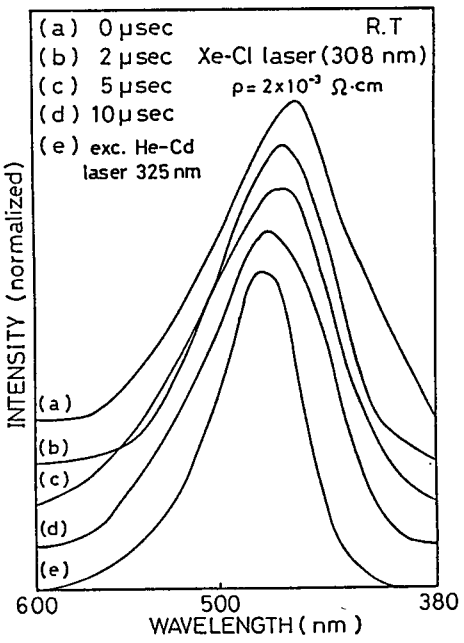
７・１　緒言

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。

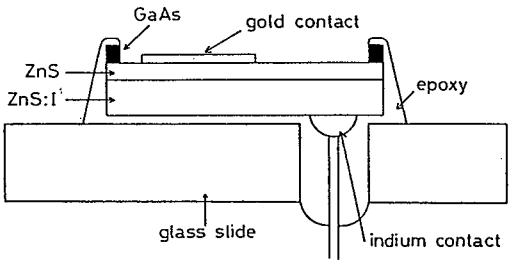
７・２　ＭＩＳ型青色発光ダイオードの試作

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（$(I_S^+)^e$）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10^6Ω・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１０～10^{-3}Ω・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、H_2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

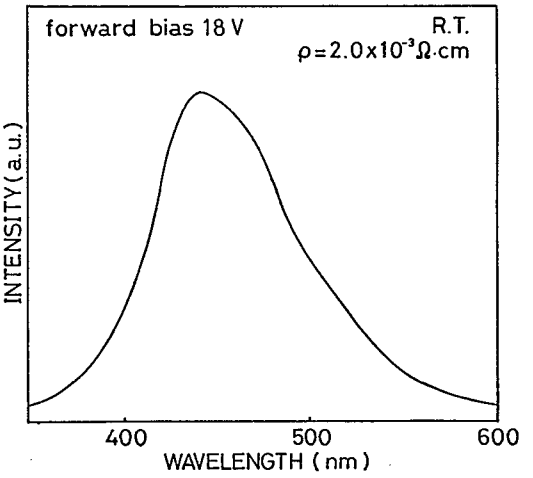


Ｆｉｇ．７・２－１
ＺｎＳ：Ｉ薄膜（$\rho=2\times10^{-3}\Omega\cdot cm$）の時間分解発光スペクトル

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、H_2O_2（２０）：NH_4OH（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_{Zn}－I_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)]。



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

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、キャリヤ濃度のみならず、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。

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、どの程度キャリヤ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)]。

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

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。

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

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

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

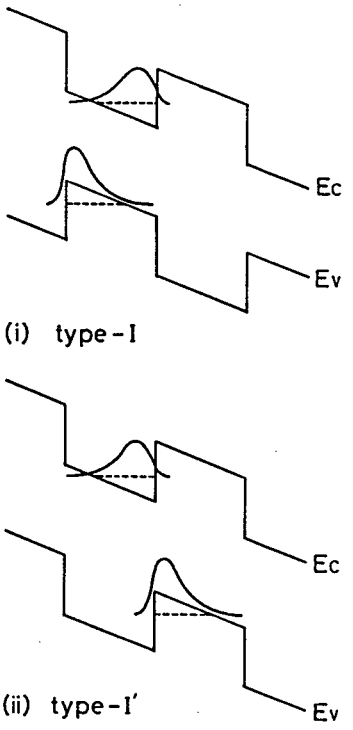
ここに、z_e，z_hは電子及び正孔の井戸に垂直方向での座標を表し、ｒは井戸に平行な面内での電子－正孔間の距離を表す。　また、$V_e(z_e)$，$V_h(z_h)$は電子，正孔の量子井戸ポテンシャルを示し、H_{KEze}，H_{KEzh}，H_{KEreh}及び$V_{e-h}(r, z_e, z_h)$は（４－１５）～（４－１８）式で定義される。

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。　光学遷移に関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、

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

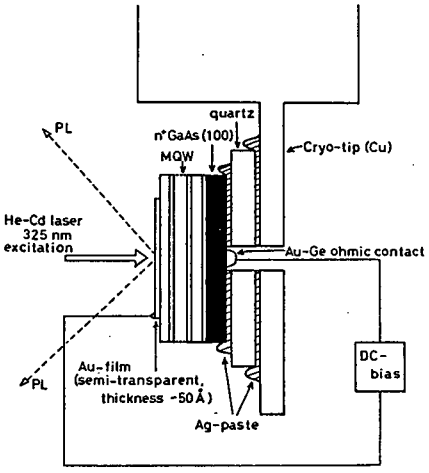
で定義されるが、電界の増加とともに波動関数の変形が大きくなり無電界時に許容遷移則

（ｉ＝ｊ，Δｎ＝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子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]やどの程度キャリヤ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（Δｎ≠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]。

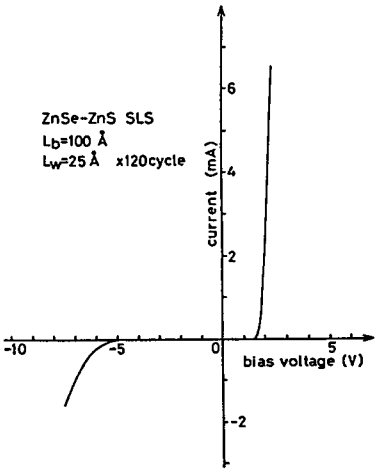


Ｆｉｇ．７・３－１
電界印加時の量子井戸構造、量子準位及び波動関数の形状

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（１～２μｍの膜厚）を低抵抗ｎ－ｔｙｐｅのＧａＡｓ（１００）基板（Ｓｉドープ，$2.4\times10^{-3}\Omega\cdot$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℃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５０Å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１．３６ｅＶ，２．００ｅＶ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＝２５Åと一定とし、L_b＝５０Å，７５Å，１００Åと変化させ

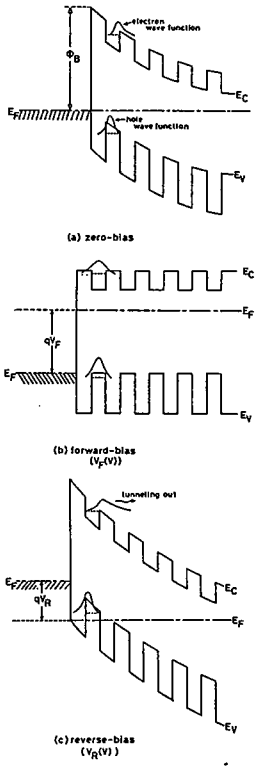


Ｆｉｇ．７・３－２
フォトルミネッセンスの電界依存性測定のための試料の模式図



Ｆｉｇ．７・３－３
Ａｕ－ＺｎＳｅ－ＺｎＳ超格子（L_b=100Å，L_w=25Å）ショットキダイオードのＩ－Ｖ特性

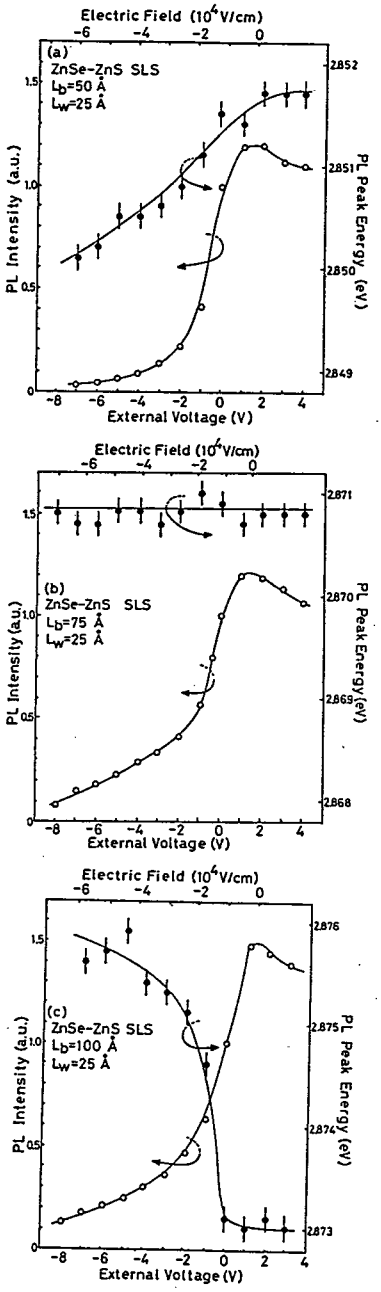
たときのＺｎＳｅ－ＺｎＳ超格子のＰＬ発光強度とピークエネルギーの印加電圧依存性を示す。　いずれの場合も順方向バイアス１．５Ｖ付近で発光強度が最も強いのは、この電圧付近でフラットバンドとなるためである。　約１．５Ｖ以上の順方向バイアスで若干発光強度が減少するが、これは伝導電子との衝突のために励起子が解離する効果が働いているためであると考えられる。　一方１．５Ｖ以下のバイアスで急激に発光強度が減少するのは量子井戸に電界が加わったためであり、先に述べたように励起子の振動子強度が減少する効果とキャリア（この場合はおそらく電子）がトンネル効果によりとなりの層に抜け出す効果の二つが原因である。　Ｆｉｇ．７・３－６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・３－４
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$E_i \fallingdotseq E_{ex}/8er_B$で与えられる[180]。　E_{ex}＝２１ｍｅＶ，r_B＝２８Åを代入すれば、E_i＝１．０×１０^{4}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、１．０×１０^{4}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倍安定であるということができる。　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]。

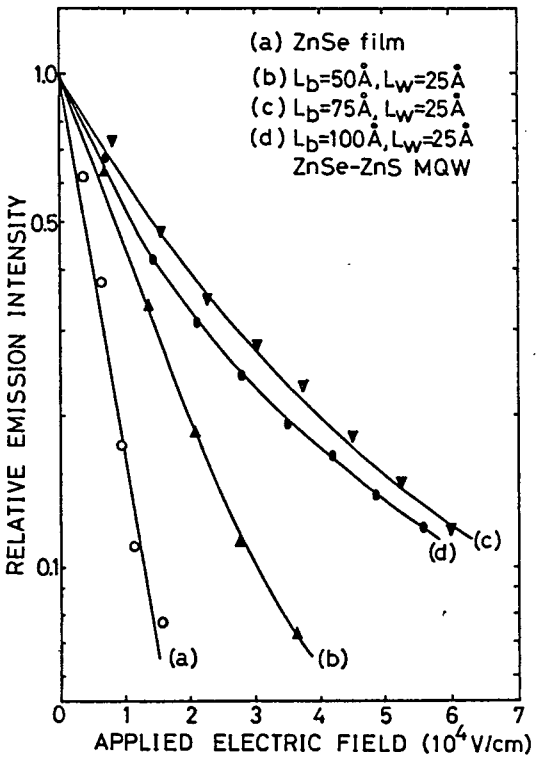
一方、発光ピークエネルギーの電界依存性はＦｉｇ．７・３－７に示すように試料によって異なっている。
L_b＝５０Å，L_w＝２５Åでは、電界の増加とともにピークエネルギーは徐々に低エネルギー側にシフトする。　これは、通常のn_e＝n_h＝１のシュタルクシフトの傾向と一致している。　シフトの大きさは６．０×１０^{4}Ｖ／ｃｍの電界で１．５ｍｅＶ程度である。これに対して、L_b＝７５Å，L_w＝２５Åの超格子では、ピークエネルギーの電界依存性はほとんど観測されない。　またL_b＝１００Å，L_w＝２５Åの試料では、電界の印加により高エネルギー側（６．０×１０^{4}Ｖ／ｃｍの電界で３．０ｍｅＶ程度）にシフトする。



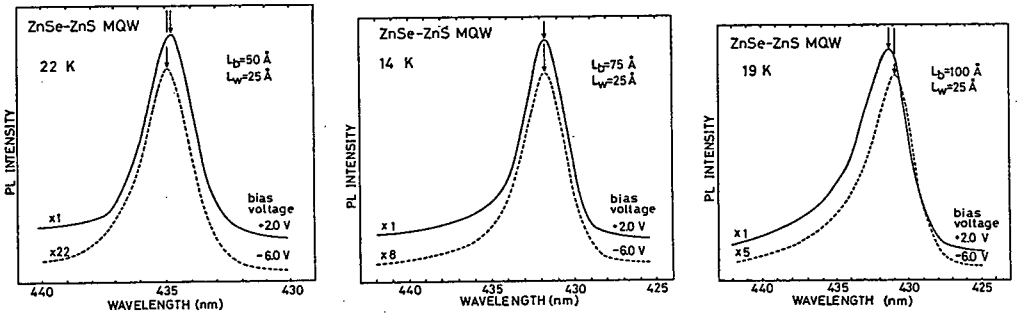
Ｆｉｇ．７・３－５
種々のＺｎＳｅ－ＺｎＳ歪超格子のＰＬ発光強度とピークエネルギーのバイアス電圧依存性

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の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

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ー正孔を発生させ、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）アバランシェブレー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、Ｔａｂｌｅ７・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

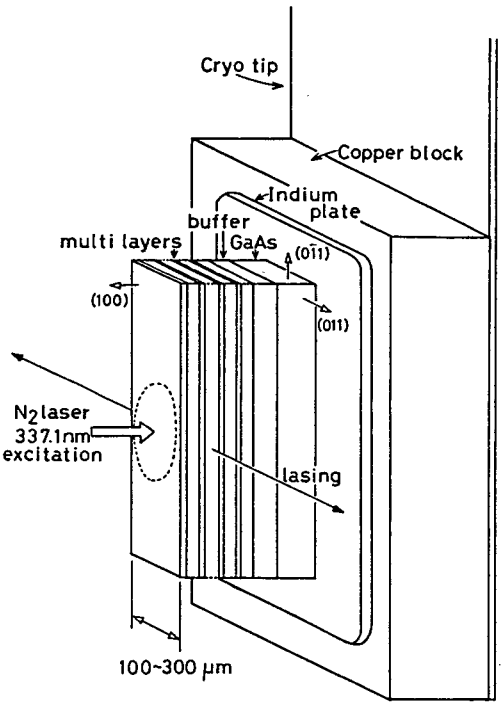
各種II－VI族半導体材料におけるレーザー発振の報告例

	material	Growth method	lasing line (ev)	excitation method
バルク結晶	$Hg_xCd_{1-x}Te$	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_xSe_{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.)	3.82 (4.2K)	e-beam[191]
		melt(hex. and cub.)	3.76 (80K)	e-beam[192]
薄膜	$Hg_{1-x-y}Cd_xMn_yTe$/ $Hg_{1-x}Mn_xTe$	isothermal VPE 基板は, bridgman	0.22～0.23 (77K)	p-n junction[193]
	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) 2.742 (100K)	optical*
量子井戸構造	$Cd_{1-x}Mn_xTe$-CdTe	MBE	1.62 (25K)	optical[197]
	$Cd_{0.25}Zn_{0.75}Te$-ZnTe	MBE	2.06 (310K)	e-beam[198]
	ZnSe-$Zn_{1-x}Mn_xSe$	MBE	2.73～2.78(5.5K)	optical[199]
	ZnSe-$ZnS_{0.19}Se_{0.81}$	MBE	2.73 (100K) 2.61 (300K)	e-beam[196]
	ZnSe-ZnS_xSe_{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。



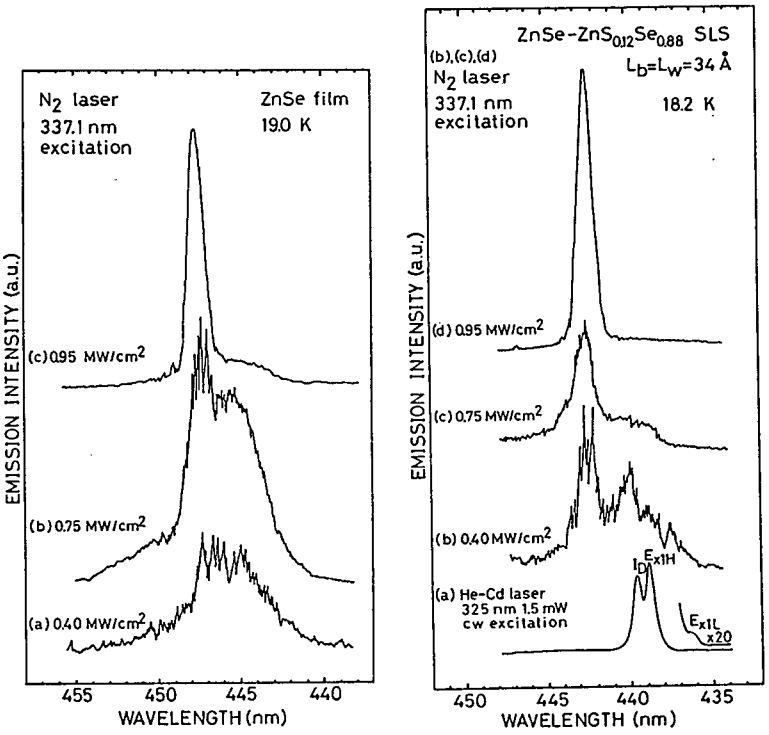
Ｆｉｇ．７・４－１
光励起によるＺｎＳｅ－ＺｎＳＳｅ超格子レーザー素子の構造

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３５０μｍの基板を裏面から研磨し、５０μｍ程度にする。　次に（０１１）面でへき開を行なって、幅１００～３００μｍ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介してクライオチップ上に固定される。　高密度励起は、N_2レーザー（３３７．１ｎｍ）光を超格子表面に、直径５０～２００μｍ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（$L_b=L_w=34$Å）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／cm^2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。

Ｔａｂｌｅ７・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

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１２０Ｋ、超格子構造ではこれより高く、２００Ｋ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$_w$＝３４Å）の発光スペクトルの励起密度依存性

Ｔａｂｌｅ７・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_b (Å)	L_w (Å)	t (μm)	$h\nu_{spont}$ (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（$(CH_3)_2Zn$，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３Ｔｏｒｒ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クエ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℃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、０．３μｍ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＝３００～４００℃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＝３００～４００℃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$1\times10^{13}cm^{-3}$，Ｆｒａｎｋ転位ループ密度は、約$2\times10^{15}cm^{-3}$であり、伝導度制御するために充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０．２～１．０μｍ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１．２μｍ）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、ヨウ素をドープした膜では、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$2.2\times10^{-3}\Omega\cdot cm$，電子濃度$6.1\times10^{19}cm^{-3}$，移動度$60cm^2/V\cdot sec$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ッヒ・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１５０Å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）≫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．ＺｎＳｅ－ＺｎＳ$_{0.12}$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＝３４～１２０Å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・Ｐモデルによって解析した結果、ΔE_C＝０．００４ｅＶ，ΔE_{Vhh}＝０．０５１ｅＶ，ΔE_{Vlh}＝０．０３７ｅＶ，m_{hhZnSe}＝m_{lhZnSe}＝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_{hhZnSe}≒m_{lhZnSe}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・Ｐモデルにより解析した結果、ΔE_{V0}＝０．７７～０．８５ｅＶ，m_{lhZnSe}＝m_{hhZnSe}＝１．００～１．４４m_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（２８７Ｋ）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＝５０Å，L_w＝２５Å）では、４００Ｋ付近まで励起子構造が観測された。従って、超格子構造（$r_B \geqq L_w$）では、励起子の束縛エネルギーがバルクのそれ（２１ｍｅＶ）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（$E_{ex,lh(ZnS)}$）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$E_{ex,lh(ZnS)}$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のスピン軌道分裂エネルギーΔが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10^4Ｖ／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、辻毅一郎教授、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 Anglea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圧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H_2Se，H_2S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、栗巣賢一氏、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)「ZnS_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 papaers 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. Oikkonen 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. Pashley 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:IEEE 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) 7 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. Bebbs 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.Biefield, 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.Picket 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 :Sold 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」：栗巣賢一、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.Burrus: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　Ｖｏｌ．２１　Ｎｏ．８　（１９８６）　１２５．
173)T.H.Wood,C.A.Burrus,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.Burrus,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

7101.
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. Kolodziejski, R. L. Gunshor and J.-W. Wu:Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 578
178)J.-W. Fu and A. V. Nurmikko:Phys. Rev. B36 (1987) 4902.
179)"Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions andTheir Applications":B. L. S harma Plenum Press (1988)
180)J. D. Dow and D. Redfield:Phys. Rev. B1 (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. Vauilov 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) (edit ed 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 (198 2) 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. Kolodziejski, R. L. Gunshor, M. Yamanishi a

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 H_2S 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ＺｎＳｅ－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）　H_2S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　栗巣賢一　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 H_2S 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 Inten. 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)