

外 94-40

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

Growth of thin film II-VI compound
semiconductor heterostructures and
characteristics of optical excitation

II-VI族化合物半導体のヘテロエピタキシャル
薄膜積層構造の成長と光励起特性に関する研究

申請者

柄 沢 武

Takeshi Karasawa

1994年12月

カルコゲナイト系のII-VI族化合物半導体のエネルギーギャップは可視光、特に緑色から青色にかけてのいわゆる短波長領域に相当する値を有している。また、そのエネルギーバンド構造は直接遷移型であり、光吸収、発光の効率は高い。これらの性質ため、青色発光素子への応用の可能性が指摘されてきた。一方、今日の各種素子の基本構成は異なる材料の積層であり、複数の異種半導体、半導体層と絶縁層および電極層との積層、異なる伝導型を有する半導体どうしの積層など多岐にわたっている。これらの積層をミクロなレベルで眺めた場合、それらの境界面において規則的な結合が形成されていないものから、すべての原子が規則的な結晶格子を形成する単結晶にいたるまでその結晶学的性質も多様である。

II-VI族化合物半導体では材料物性に起因する様々な制約、たとえば、素子作成が可能な品質の基板となるバルク単結晶が得られていないこと、伝導型制御が困難であることなど多くの課題があり、実用的な素子作成には至っていなかった。その利用のために必要な優れた結晶性を得るには異なる物質上での単結晶、すなわちヘテロエピタキシャル成長させた人工的な薄膜としての利用を要する。また、実際の素子作成には複数種類の組み合せによる積層構造の形成を必要としている。材料の性質はその原子、分子の配列、組み合わせにより決まり、ますます薄層化しており、界面、表面での平坦性を要求される。薄膜形成手段、特に分子線エピタキシー法(MBE法)等の発展により結晶成長の制御性が向上し、条件によっては原子配列の完全な薄膜単結晶の成長も可能になりつつある。しかし、各種の人工的な積層構造を所望の物性を有するように作製することは必ずしも容易ではない。

本研究のねらいはII-VI族化合物半導体を用いた薄膜人工積層構造材料の作製に関し、その形成にかかわる物理的現象のミクロな立場から把握、それらの材料系の評価および利用可能性の探究である。上述のように応用の困難であった材料系を利用して薄膜単結晶およびそれらの積層構造を作成し所望の物性を得るために、成長過程および薄膜材料物性のミクロな立場からの理解を試みた。また、格子歪みを有する材料系もあることから、結晶構造制御性に関する課題および物性との関連の把握をめざした。そこで、結晶成長過程と構造との相関、および結晶構造と物性との関連に関する知見を求め、成長表面原子層の挙動、ミクロな格子歪みの影響、格子整合性および材料組成などの観点から理解するために超高真空中においてin-situ(その場)観察手段を利用しつつ結晶成長を行い、作製した薄膜および積層構造材料の結晶性、歪分布、発光特性の総合的な評価などを行なった。また、作成の安定化、簡素化のための要素技術として化合物原料による方法で初めて多重積層構造の成長を行った。さらに、これらの材料系利用の可能性を探るためにレーザー構造の試作と光励起特性の評価を行なった。

第1章で本研究の背景を、続く第2章で実験方法などについてまとめた後、第3章では超格子の成長表面原子層の挙動と結晶構造に関し電子線回折法の応用に

より得られた知見について述べた。結晶成長過程は薄膜と下地材料との組み合わせや形成条件により大きく変化するため、成長様式、吸着層の形成過程等についてある程度個別の検討をするうえ、歪みを有する系に関しては無歪み系に比較して未知な点が多くあった。そこで格子歪を有する超格子構造成長(ZnTe-ZnS)においてその成長表面原子層の動的振る舞いと結晶性との関連を、反射高速電子線回折(RHEED)を用いて調べた。エピタキシャル成長において飛来する原子は下層の原子配置により規定される格子位置に付着する成長モード(1)が予測されるが、原子種により異なる大きさの表面格子を形成する成長モード(2)も存在することがみいだされた。超格子の平均格子定数が基板に極めて近い場合には成長するにつれモード(1)からモード(2)へ移り変わり、かつ成長後の結晶は全体として転移の無い状態となる成長が可能などを示した。また、超格子の平均格子定数が基板のものと異なり、最終的には全体が格子緩和を起こすような条件での成長においては表面格子は基板により規定されるものから積層構造自体の格子によるものへと移行するが、その移行点はいわゆる結晶欠陥発生の臨界膜厚とは異なるものであることが見いだされた。

第4章では原子層エピタキー法によるヘテロ積層構造成長における自己制御機構について述べた。単一原子層ずつの成長を可能にするものとして期待されている原子層エピタキシー法(ALE法)による超格子構造の成長はほとんど試みられておらず、その利用にあたっては各種材料への適用の研究を必要とする。そこで、分子サイズの異なる材料の組み合せによる歪超格子構造のALE成長機構への影響評価を行った。その結果、他の成長条件が同一であっても作製しようとする積層構造により完全なモノレーヤー成長とはならない場合があり、従来言われるような積層のために飛来する物質と生成される物質との蒸気圧の差による自己制御機構を利用した成長メカニズムではないことを見い出した。さらに、圧縮応力をうける層の成長においては基板との格子不整合にリニアに依存した付着係数を有するサブモノレーヤー成長となる独特の自己制御機構であることを解明した。

第5章ではヘテロ構造成長にあたえる下地層種と応力の影響について述べた。同様の積層構造であっても異なる結晶あるいは素子構造の部分として形成する場合も多いため、基板上以外での成長に関する理解が必要となる。材料系による相異および格子歪みによる影響を調べるためにZnS-ZnTe系のALE成長をZnSeおよびZnTeエピタキシャル層上にて行い、GaAs基板上と比較した。その結果、これらの系では飛来する原子の付着は下地物質(GaAsとZnSe)の相異にはほぼ無関係に格子不整合にのみリニアに依存すること、および無歪み状態であればモノレーヤー成長となることを解明した。また、異なるII-VI族物質上(ZnTeとZnSe)では同様のリニアな関係でありながら依存度が異なることを見いだし、ALE法による結晶成長過程が材料物性および目的とする積層構造自身の両者に依存するプロセスで

あることを明らかにした。

第6章では化合物原料MBE法について説明し、この方法による初めての混晶系および多重量子井戸の成長とそれらの光学的特性について述べた。混晶層の利用により物性値を連続的に変え得るため素子作成上重要な要素技術である。しかし、従来のMBE法では元素原料を用いているため低温の制御を必要とし、制御に要する時間が長く、すべての分子線強度を耐えず所定の値に維持するのは容易ではなく、多元混晶の組成変動をおさえるのは困難を伴う。さらに、分子線源の数も多く、装置的に制約要因となってしまう。そこで化合物原料のみにより成長させる新規な方法をはじめてZnS-ZnCdS系材料の成長に導入し、その有効性を検証した。分子線強度は高温での制御であるため調整の応答が早くかつ安定性が良く、3元混晶を2原料のみから成長可能であることが示された。また、多重量子井戸の作成も可能となり、積層構造の制御性および結晶性も良好であることが、蛍光スペクトル特性のピーク位置が井戸層厚に依存したバンド端近傍からの発光が主体であることから裏付けられた。

第7章では混晶を有する系および歪超格子についてこれら積層構造内部の応力分布に関し述べた。複雑化している積層構造の相異が各層間の関係および下地基体（基板またはエピタキシャル層）との関係に与える影響を把握するために超格子および多重量子井戸構造を作製し、評価した。ZnS-ZnTe超格子ではZnS層について歪みの指標となるRaman散乱のピークが応力に応じてシフトしており、この傾向はモデル計算とも合致している。構成要素の一方であるZnTeエピタキシャル層上ではZnS層が引っ張り応力を受け、それによるピークシフトが見られる。ZnSにCdを添加したZnCdS混晶層を有するZnS-ZnCdS超格子では混晶層のピークとしてZnSとCdSを反映する2ピークが存在し、かつ、この両者が応力に対してペアで同一方向のピークシフトをするという独特のものであることが明かとなった。

第8章では混晶層を用いたバンドギャップ制御とダブルヘテロ構造のレーザーについて述べた。格子定数とバンドギャップを独立に制御し、格子整合系で短波長のレーザーを作成するために4元混晶の使用を試みた。このような性質を利用するには母結晶を乱さず充分な量の元素を導入し、かつ、この元素は母結晶物質内において電気的に中性でなければならない。そこで化合物原料MBE法を一部取り入れ、Mnを含むZnMnSSe4元混晶を成長させ、バンドギャップおよび格子定数を制御できることを確認した。さらにZnMnSSe混晶をクラッド層、ZnSeを活性層とした格子整合系でのダブルヘテロ構造を作製し、77Kにおける蛍光スペクトル特性および光励起特性を評価した。ZnSeからのバンド端発光が主であるような良好な結晶が得られ、パルス紫外光励起特性では77Kにおいて純青色(447nm)のレーザー発振を確認した。

第9章では、以上のことまとめた。