

氏名・（本籍）	楊	桓（中国）
学位の種類	工	学 博 士
学位記番号	工博甲第	4 9 号
学位授与の日付	平成 2 年 3 月 2 3 日	
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当	
	電子科学研究科	電子材料科学専攻
学位論文題目	ZnTe-ZnSe Strained-layer Superlattices.	
	(ZnTe-ZnSe 歪超格子)	
	(委員長)	
論文審査委員	教 授 福 家 俊 郎	
	教 授 山 田 祥 二	教 授 藤 安 洋
	教 授 萩 野 實	教 授 助 川 徳 三

論 文 内 容 の 要 旨

ZnTe, ZnSe を始めとする II-VI 族化合物半導体は広いバンドギャップをもち、可視域とくに ZnSe は青色発光ダイオードないしレーザ材料として非常に注目を集めている。これらの化合物半導体の作製に関する研究はホットウォール、分子線エピタキシー、MOCVD などの方法で盛んに行われている。しかし現在のところ、これらの物質の p, n 両極性のキャリア制御が非常に難しいため、実用に耐えうる特性はまだ得られていない。例えば、ZnTe は p 型のみを示し、ZnSe の低抵抗 n 型は得られたものの、p 型 ZnSe はまだ研究中である。そこで、ZnTe と ZnSe 超格子という形で組み合わせることによって、p, n 両極性のキャリア制御の可能性を期待することができる。また、超格子への変調ドーピングにおいて、歪んだ格子と井戸ポテンシャルのため、II-VI 族化合物へのドーピングによく見られる不純物原子の移動や析出、あるいは不純物導入による格子欠陥の発生が押えられ、結晶の高品質を保ちながらのドーピングが期待される。

バルク状態では、ZnTe と ZnSe の格子定数が 7 % 以上異なるため、ZnTe-ZnSe 超格子は歪超格子となる。この格子不整合はふつうの歪超格子におけるものをはるかに超えたものであり、この超格子系では、果たしてコヒーレント成長が可能なのか、そして歪みはどのように超格子の物性に影響を及ぼすか、などが興味を引くところである。

本研究ではホットウォール法により ZnTe-ZnSe 歪超格子を GaAs(001) 基板上に作製し、その結晶性、光物性及び電気特性を評価した。ZnTe, ZnSe 単結晶の評価に関しては、ノマルスキー顕微鏡観

察, RHEED, 二結晶X線回折及びフォトルミネセンス測定などの方法が用いられた。

超格子周期に起因するサテライトピークが低角度及び高角度「004」X線回折で観測され、又、7%という大きな格子不整合にもかかわらず短周期の ZnTe-ZnSe 超格子においてもX線源の CuK α 1, K α 2 線によるサテライトピークの分離が見られ、超格子の各層にある格子が均一に歪んでいることが判明した。

超格子における格子歪を直接評価する簡便でかつ非破壊的な手段として、超格子へき開面 (110) の X線回折を提案し試みた。コヒーレント成長が行われた超格子においては、面内方向にある ZnTe 層と ZnSe 層は同じ格子定数になるように歪むはずである。〔440〕X線回折ではそれに対応する回折ピークが弱いながら観測され、その格子定数が予想どうり数%程度に大きく歪んでいることが分かった。X線回折から見積もった格子歪みの度合は透過電子顕微鏡の格子像からの結果とよく一致した。

ZnTe-ZnSe 歪超格子の周期性はラマン散乱の低波数領域における音響フォノンの折り返しモードの観測及び透過電子顕微鏡による格子像写真においても確認された。ラマン散乱においては二次の折り返しモードが観測され、これは II-VI 族超格子ではベストデータであるが、超格子の周期にはまだ数%のゆらぎがあることも示唆している。

以上の構造解析により、ZnTe-ZnSe 歪超格子がコヒーレント成長するための臨界膜厚が 10 Å 程度であると評価した。

光物性評価として、He-Cd レーザ(325nm)を励起光源とし、ZnTe-ZnSe 超格子のフォトルミネセンス測定を行った。この超格子系の発光スペクトルはふつうシャープなバンド端発光と強いディープレベルによる発光とからなり、前者は正孔、電子対によるエキシトン発光であり、後者は ZnTe 層に混入した酸素やテルルのトラップセンターによる発光であると考えられる。ZnTe-ZnSe 超格子のバンド構造がタイプ II であるため、電子と正孔はそれぞれ ZnSe 層と ZnTe 層に束縛され、その再結合による発光は実空間では間接遷移になるため弱くて観測されにくい。本研究でこの超格子サブバンド間の電子正孔対による発光線を初めて観測した。共鳴ラマン散乱の測定においても、LO フォノン線のこの発光による共鳴エンハンスメントが観測され、シャープな発光線はバンド端による発光であることが確認された。

また、用いた GaAs 基板を化学エッチング法で部分的に取り除き、ZnTe-ZnSe 歪超格子のみの透過スペクトルの測定に成功し、上記のバンド端発光の同定と共に室温でエキシトンの励起状態による吸収も観測された。観測されたバンド端発光及びその励起状態のエネルギー準位と理論計算よく一致し、その計算に取り入れた歪効果が妥当であることが証明された。以上の結果から、ZnTe-ZnSe 歪超格子はタイプ II の歪超格子であり、その価電子帯不連続が 0.50eV 位であることが判明した。

超格子におけるキャリアの振る舞いを調べるために、ピコ秒分光の実験を行い、タイプ II 超格子の特徴と思われるエキシトン発光における遅延時間の増大を初めて観測した。また成長方向に電界をかけた場合のフォトルミネセンス測定において、エキシトン発光線の強度増大及びブルーシフトが観測され、この結果も ZnTe-ZnSe 超格子がタイプ II であることを支持した。

伝導型制御のため、p型ドーパントを ZnTe 膜及び ZnTe-ZnSe 超格子に成長中に添加した。現在の

ところ、Sb, As, Li によるドーピング及び Li, p の同時ドーピングを試みた。その結果、ドーピングによる結晶性の劣化はほとんど見られなかったものの、抵抗率の低減は十分ではなかった。両方ともアクセプタになりうる Li, P の同時ドーピングを行ったサンプルでは、ホール効果の測定を行い、正孔濃度が $5 * 10^{15} \text{cm}^{-3}$ (移動度 $80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) の ZnTe 膜が得られたことが分かった。今後の課題としては、さらに低抵抗の p 型 ZnTe-ZnSe 超格子の試作が挙げられる。