

ホットウォール法によるp-n不純物添加ZnTe,ZnSe薄膜及び超格子の作製と評価

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2012-01-17 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 榊原, 慎吾 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.11501/3093939

電子科学研究科

GD
K
93
静岡大学附属図書館

0002513117 R

静岡大学博士論文

ホットウォール法による
p-n不純物添加 ZnTe、ZnSe薄膜
及び超格子の作製と評価



1994年3月

静岡大学大学院電子科学研究科
電子材料科学専攻

榊原 慎吾

概 要

ホットウォール法により、GaAs基板上へp-n不純物ドーパZnTe薄膜およびZnSe薄膜を作製し、伝導型の制御を試みた。作製した薄膜の評価は、X線回折法、フォトルミネッセンス法(PL)、Van der Pauw法、2次イオン質量分析法(SIMS)を用いて行った。さらに、pn不純物ドーパZnTe-ZnSe超格子およびZnSe-ZnS超格子を作製し、同様の方法で評価を行った。

また、ZnSeのpn接合素子を作製し、電流(I)-電圧(V)特性および発光特性により評価を行った。

(1) ZnTe薄膜

ZnTe薄膜は、アンドープでp型伝導を示すため、ZnTe薄膜へのp型不純物ドーパは、比較的容易に達成できると考えられる。本研究では、p型のドーピング材料として、リチウムリン(Li₃P)、水素添加リチウムリン(Li₃P+H₂)およびアンモニア(NH₃)の3種類を用いた。その結果、Li₃Pドーパで正孔密度(p) = 3.7 × 10¹⁵ cm⁻³、抵抗率(ρ) = 20 Ω · cmのp型ZnTe薄膜が得られた。Li₃PドーパZnTe薄膜は、SIMS分析により、ドーパ層中で酸素(O)が多く検出された。Oは、ZnTe中で深いレベルを形成し、伝導型制御の障害となることが分かっており、Li₃PへH₂を添加することにより、Oは、ほとんど検出されない程度に減少した。その結果、p = 8.1 × 10¹⁶ cm⁻³、ρ = 3.1 Ω · cmの、より高い正孔密度を得ることができた。しかし、発光デバイスへ応用するには、さらに高い正孔密度が望ましい。そこで、ZnTe層内で浅く安定なアクセプタレ

ヘル形成が期待できる窒素 (N) ドープを試みた。

その結果、 $p = 1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\rho = 1.8 \Omega \cdot \text{cm}$ の低抵抗高正孔密度のp型ZnTe薄膜が得られた。ZnTe中におけるNアクセプタの活性化エネルギー (E_A) は、PL特性より51 meV、正孔密度の温度依存性より40 meVと初めて求められた。

さらに、SIMS分析により、ZnTe中のNの存在を初めて確認した。

一方、ZnTe薄膜へのn型ドーピングは、ドーピング材料としてZnCl₂を用いた。作製した塩素 (Cl) ドープZnTe薄膜は、PL特性によりClの束縛励起子発光が観測され、SIMS分析によりClの存在が認められた。この結果より、ZnTe中へClが取り込まれていることは確認されたが、抵抗が大きくホール効果測定には至らなかった。

(2) ZnTe-ZnSe超格子

前述したNドープZnTe薄膜の成長条件を用い、ZnTe層のみにNをドープしたZnTe-ZnSe超格子を作製し評価を行った。X線回折では、超格子構造に伴うサテライトパターンが数多く観測され、周期性の良い超格子の形成が確認された。さらに、PL測定では、量子井戸間遷移による発光が観測された。電気的特性は、Van der Pauw法により、 $p = 2.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\rho = 0.08 \Omega \cdot \text{cm}$ が得られた。この値は、現在までで最も高い正孔密度であり、正孔注入層として十分応用可能と考えられる。

(3) ZnSe薄膜

ZnSe薄膜はZnTe薄膜と異なり、アンドープでn型伝導を示し、不純物ドープによるp型制御は、比較的困難であると考えられている。その理由は、アクセプタをドーピングしても、空孔や格子間原子により自己補償されてしまうからである。

本研究では、格子間原子になると浅いドナー準位を形成することが知

られているLiに代わり、Nをp型不純物として用いることにより、 $p = 2.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\rho = 0.86 \Omega \cdot \text{cm}$ の低抵抗、高正孔密度のp型ZnSe薄膜を得た。また、それらのPL特性では、Nに束縛された励起子発光、ドナー・アクセプタ(DA)ペア発光および、そのフォノン発光が観測され、MBEと同程度の良質な結晶性であることが示された。この発光の光子エネルギーより、ZnSe中でのNの活性化エネルギー(E_A)は、 $E_A = 95 \text{ meV}$ と求められ、報告されている値と良い一致を示した。さらに、SIMS分析によりZnSe薄膜中のNの存在が明らかになった。

一方、ZnSe薄膜へのn型ドーピングは、ZnTe薄膜成長同様、ドーピング材料としてZnCl₂を用いた。作製した塩素(Cl)ドーブZnSe薄膜は、ZnCl₂のドーピング温度により、電子密度(n) $= 8.4 \times 10^{14} \sim 2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で変化した、さらに、それらのPL特性において、Clの束縛励起子発光が観測され、良質な結晶が得られていることが分かった。また、SIMS分析により、膜中のClの存在が確認された。

(4) ZnSe-ZnS超格子

電子密度 10^{19} cm^{-3} 程度が得られるClドーブZnSe薄膜の成長条件を用い、ZnSe層のみにClをドーブしたZnSe-ZnS超格子を作製し評価を行った。X線回折では、ZnTe-ZnSe超格子同様、超格子構造形成に伴うサテライトパターンが観察された。PL特性では、タイプI型超格子特有の量子井戸間遷移が支配的な発光が観測され、電気的特性では、 $n = 7.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\rho = 0.34 \Omega \cdot \text{cm}$ を示し、現在までの所、最も低抵抗で高電子密度のn型ZnSe-ZnS超格子が得られた。

(5) p n接合ダイオード

Nドープp型ZnSeとClドープn型ZnSeのpn接合素子を作製した。電流(I) - 電圧(V)特性は $V_f = 3\text{ V}$ の良好な整流性を示し、室温と77 Kで青緑色の発光を確認した。

目次

概要

第1章 序論	1
1-1 はじめに	1
1-2 ZnTe薄膜	3
1-3 ZnSe薄膜	4
1-4 (Zn、S、Se、Te)系超格子	5
第2章 薄膜および超格子の作製と評価方法	8
2-1 薄膜および超格子の作製	8
2-1-1 ZnTe薄膜およびZnTe-ZnSe超格子の作製	8
2-1-2 ZnSe薄膜およびZnSe-ZnS超格子の作製	11
2-2 薄膜および超格子の評価方法	14
第3章 ZnTe薄膜およびZnTe-ZnSe超格子	17
3-1 ZnTe薄膜のp型制御	17
3-1-1 Li ₃ PドープZnTe薄膜	17
3-1-2 H ₂ 添加Li ₃ PドープZnTe薄膜	21
3-1-3 NドープZnTe薄膜	31
3-2 ZnTe薄膜のn型制御	44
3-3 ZnTe-ZnSe超格子の伝導型制御	47
第4章 ZnSe薄膜およびZnSe-ZnS超格子	55
4-1 ZnSe薄膜のn型制御	55
4-2 ZnSe薄膜のp型制御	64
4-3 ZnSe-ZnS超格子の伝導型制御	69
4-4 ZnSe薄膜のpn接合ダイオード	75
第5章 結論	80
謝辞	84
参考文献	85
論文目録	90

第1章 序論

1-1 はじめに

ZnTe、ZnSeおよびZnSをはじめとするワイドギャップII-VI族半導体は、短波長可視領域から紫外域に対応する直接遷移のバンド構造を持つため、この領域における新しい光デバイス材料としての期待が高まっている。それらの応用としては、発光ダイオード(LED)および半導体レーザー(LD)が代表的である。特にZnSeは、バンドギャップが室温で約2.7 eVを示し、約460 nmの青色領域光に匹敵するため、近年、伝導型制御の研究が盛んに行われている。それにもかかわらず、今のところ、n型と比較してp型制御は、まだ十分とは言えない。しかし、ここ2~3年で着実に進歩しているのは確かである。

これらの技術を用い、フルカラー表示素子へ応用可能な青色LEDの研究も盛んに行われている。ZnSeを用いたpn接合ダイオードの電流注入による室温青色発光は、西沢ら¹⁾により初めて達成された。このLEDは蒸気圧制御法により作製され、p型ドーパントとしてLi、n型ドーパントとしてGaが用いられた。その後、MOCVD²⁾およびMBE³⁾により、室温での青色発光が確認されている。これらの発光特性は、バンド端近傍の青色領域での発光が支配的な特性が得られている。しかし、ダイオードの立ち上がり電圧や発光測定時の電流が大きい事など、オーム性接触やpn接合形成に起因する問題が残されており、まだ十分良好な特性とは言えない。

一方、現在の光情報処理分野で用いられている半導体レーザーは、情報量が増大することにより、用いる波長の短波長化が重要な課題となっている。その応用範囲は、CD-ROM、レーザープリンターおよび計測機器等、非常に幅広い分野に広がって行くと考えられている。半導体レーザーの主流であるIII-V族半導体では、現在、600 nm前後が短

波長化の限界とされており、さらに短波長化を追求するには、ワイドギャップ半導体であるII-VI族半導体に頼らざるを得ない状況となっている。現在、注入型半導体レーザーの実現には、LED同様、伝導型制御が重要な課題となっている。

これと並行して、将来のレーザー動作を目指した光励起によるレーザー発振特性の検討も進められてきた。ZnSe系では、1988年Glassら⁴⁾により、600nmの波長ではあるが、初めて、室温レーザー発振が報告された。青色波長帯での室温発振は、1990年以降、相次いで報告されており、⁵⁻⁹⁾ レーザーの構造は、大きく3種に分かれている。伝導帯のオフセットが大きい系としては、井戸層/障壁層の組合せで、ZnCdSe/ZnSe⁶⁾、ZnSe/ZnMnSe¹⁰⁾があり、価電子帯のオフセットが大きい系としては、ZnSe/ZnSSe⁷⁾がある。次に、伝導帯と価電子帯双方のオフセットが大きい系としては、ZnCdSe/ZnSSe⁸⁾、ZnSe/ZnMgSSe⁹⁾がある。

一方、注入型のレーザーでは、ZnSe/ZnSSeでZnCdSeの単一量子井戸を用いた構造で、1991年Chengら¹¹⁾により初めて、77Kにおいて490nmのパルス発振が確認された。これにより、ZnSe系の半導体が、短波長レーザー材料として有望である事が立証され、多くの研究機関で青色領域での注入型レーザーの研究が活発に行われるようになった。最近になって、77Kにおける447nmの連続発振¹²⁾、および、室温における498nmのパルス発振、523nmの連続発振¹³⁾、の報告がソニー(株)より行われている。

1-2 ZnTe 薄膜

ZnTeは、室温でのバンドギャップが2.26 eVであるため、緑色発光デバイスへの応用が期待されている。ZnTe薄膜は、アンドープでp型伝導を示すため、アクセプタをドーピングしてのp型制御は、n型制御より比較的容易と考えられている。GaAs基板上へ、ヘテロエピタキシャル成長させた場合は、リン(P)ドーピングにより¹⁴⁾正孔密度(p) = $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、ヒ素(As)ドーピングにより¹⁵⁾ $p = 10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、アンチモン(Sb)ドーピングにより¹⁶⁾ $p = 10^{14} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、のp型ZnTe薄膜が分子線エピタキシー(MBE)法により得られている。最近になって、Hanら¹⁷⁾は、MBE法によるZnSeへの窒素(N)ドーピングと同様に、Nプラズマを用いてZnTe薄膜へのNドーピングを行い、初めて $p = 9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の高正孔密度のp型ZnTe薄膜を得た。この値は、現在までで最も大きい正孔密度となっている。これらの結果より、NがZnSe同様、ZnTe中でも有効なアクセプタとなりうることを示されたが、PL特性において束縛励起子発光線が観測されていないため、結晶性は良いとは言えなかった。P型ZnTe薄膜を、p型ZnSeへのオーミックコンタクトを取るための目的で使用するのであれば、結晶性はそれほど問題にはならないが、発光素子の正孔注入層として用いる場合は、結晶性のさらなる向上が望まれる。Hanらの報告と前後して、著者らは¹⁸⁾、ホットウォール法を用い、正孔密度が 10^{17} cm^{-3} 以上で、しかもそのPL特性において束縛励起子発光を示す良質のNドーピングp型ZnTe薄膜作製に初めて成功した。つまり、p型ZnSe薄膜への、単なるオーミックコンタクトとして用いるだけでなく、発光デバイスの正孔注入層として十分な結晶性と正孔密度を持った良質なp型ZnTe薄膜を得たということである。今後は、この有望なNアクセプタを用い結晶性を良好に保ち、正孔密度をさらに大きくすることが期待される。

一方、ZnTeのn型制御はドナーとしてガリウム(Ga)¹⁹⁾、アルミニウム(Al)²⁰⁾、塩素(Cl)²¹⁾等をドーピングして試みられている。それらの中で、最も良い結果が得られた塩素ドーピングZnTe薄膜のPL特性において、Clに束縛された励起子発光スペクトルは得られているが、現在まで、ホール測定可能な低抵抗ZnTe薄膜は得られていない。

1-3 ZnSe薄膜

ZnSeはZnTeよりバンドギャップが大きく、室温で約2.7 eVを示すため、ZnTeより発光波長が短い青色発光デバイスへの応用が期待されている。GaAs基板上へ、ヘテロエピタキシャル成長した高品質なアンドープZnSe薄膜が、MBE^{22) 23)}やMOCVD²⁴⁾により作製された。ZnSeは構成元素の蒸気圧が高く、結合のイオン性が強い事により、欠陥が生じ易く自己補償効果が強く起こるため、不純物をドーピングしての伝導型制御は比較的困難と考えられている。特にSeが抜け易いためアンドープでn型になり易く、アクセプタをドーピングすることによる低抵抗p型ZnSe薄膜作製は困難である。ZnSeのp型制御では、アクセプタとしてリチウム(Li)やPを用いた報告が行われているが^{1), 25) - 29)}、 10^{16} cm^{-3} オーダーの正孔密度が限界であった。また、酸素(O)ドーピングにより、 $p = 1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ を得たという報告もある³⁾。しかしNは、ZnSe中で浅いアクセプタとなることが分かり³⁰⁾、さらにNの有効なドーピング法として、大川ら³¹⁾によりラジカルドーピング法が発表され、 10^{18} cm^{-3} オーダーの高い正孔密度を持ち、p型伝導を示すNドーピングZnSe薄膜がMBEで得られるようになった。³²⁾ HWE法では、NH₃の熱分解により生じたNをZnSe薄膜成長途中でドーピングし、 $p = 2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を得た報告が、著者らにより行われている。³³⁾

一方、ドナードーピングn型ZnSe薄膜はp型と比べ、比較的容易に低抵抗で高電子密度のものが得られている。従来、研究されてきたドナー不純物は、インジウム(In)³⁴⁾、Ga³⁵⁾、Al³⁶⁾等のIII族元素をドナー不純物として用いた研究が報告されている。しかし、電子密度は 10^{18} cm^{-3} オーダーの前半が限界であり、さらに高ドーピングにすると結晶性の劣化と共に電子密度が低下してしまった。高い電子密度と結晶性の良さを兼ね備えたn型ZnSe薄膜は、ZnCl₂を不純物源として用いたVII族元素のClドーピングにより、初めて達成された。³⁷⁾最近では、MBE法を用い、Clドーピングにより、最高 10^{20} cm^{-3} オーダーの電子密度が報告されている。³⁸⁾しかし、 10^{20} cm^{-3} オーダーの電子密度を示す薄膜では、PL特性において束縛励起子発光は得られていないため、現在までのところ、深いレベルの発光を伴ってはいるが、PL特性で束縛励起子発光を示す結晶性良好なn型ZnSe薄膜の電子密度の上限は、 10^{19} cm^{-3} オーダー前半である。著者らは、HWE法でドナーのドーピング材料として上記同様ZnCl₂を用い、Clドーピングによりn型ZnSe薄膜を作製した。その結果、電子密度は 10^{19} cm^{-3} オーダーであり、PL特性において深いレベル発光が無く束縛励起子発光が支配的なn型ZnSe薄膜を得ることに、初めて成功した。³⁹⁾

1-4 (Zn、S、Se、Te)系 超格子

ZnTe-ZnSe超格子の電子構造は、電子と正孔が空間的に分離されるタイプII超格子となるため、キャリアのライフタイムが長くとれ、キャリア注入層に適していると考えられる。さらに、既に述べたように、ZnTeはp型になり易い半導体である事より、その超格子は、青色付近のLEDやLDの正孔注入層として期待される。⁴⁰⁾

アンドープZnTe-ZnSe超格子は、HWE⁴¹⁾やMBE⁴²⁾で作

製され、電気的特性が報告されている。しかし、著者の知る限り伝導型制御を期待した不純物ドーパド ZnTe-ZnSe 超格子の報告は非常に少なく、正孔密度 10^{13} cm^{-3} オーダーの Sb ドープ p 型超格子⁴³⁾と、電子密度 10^{16} cm^{-3} オーダーの Cl ドープ n 型超格子⁴⁴⁾を MBE で作製した報告があるだけであった。最近になって、HWE 法により、N ドープで $p = 2.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の高正孔密度 p 型 ZnTe-ZnSe 超格子が得られ、従来より正孔密度で 5 桁程度改善された報告が著者らにより行われた。¹⁸⁾

一方、ZnSe-ZnS 超格子の電子構造は、ZnTe-ZnSe 超格子と異なり、電子と正孔が同一層内に閉じ込められる、タイプ I 超格子となるため、青色付近での短波長半導体レーザーダイオードの活性層として有望であると同時に、ZnSe 層と ZnS 層の膜厚比により、室温で $2.7 \text{ eV} \sim 3.5 \text{ eV}$ 付近までバンドギャップを変化させることが可能なため、クラッド層としても期待されている。

アンドープ ZnSe-ZnS 超格子は、GaAs 基板上へ HWE⁴¹⁾、MOCVD⁴⁵⁾ および MOMB E⁴⁶⁾ により、作製されている。いずれの報告も、その PL 特性では、タイプ I 超格子特有の量子井戸間遷移による発光が支配的なスペクトルを示している。この超格子について、p 型および n 型の伝導型制御に成功した例は、報告されていなかった。しかし、最近になって、著者らは、HWE 法を用い Cl ドープにより、 $n = 7.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の高電子密度 n 型 ZnSe-ZnS 超格子の作製に成功した。³⁹⁾ 次は、高正孔密度 p 型 ZnSe-ZnS 超格子が期待される。

本論文は、次の構成からなる。第 1 章の序論に続き、第 2 章で薄膜および超格子の作製方法と各種特性の評価方法について述べる。第 3 章では、ホットウォール法により作製した各種不純物ドーパド ZnTe 薄膜の結晶性を評価し、その最適ドーパド条件を用いて作製した ZnTe-Zn

Se超格子へのドーピング結果を示す。第4章では、ZnSeへNをドーピングしたp型ZnSe薄膜と、Clをドーピングしたn型ZnSe薄膜の結晶性の評価結果を示す。さらに、それらの最適ドーピング条件を用いて作製したZnSe-ZnS超格子へのドーピング結果を示す。最後に、ZnSe薄膜のpn接合ダイオードを作製し、電気的特性と光学的特性の評価結果を示す。第5章は結論である。

第2章 薄膜および超格子の作製と評価方法

2-1 薄膜および超格子の作製

2-1-1 ZnTe 薄膜および ZnTe-ZnSe 超格子の作製

図2-1に、本研究で ZnTe 薄膜および ZnTe-ZnSe 超格子の作製に用いたホットウォールエピタキシー装置の概略図を示す。P型不純物ドープ ZnTe 薄膜及び ZnTe-ZnSe 超格子の作製には、不純物源として Li_3P 、 $\text{Li}_3\text{P} + \text{H}_2$ および NH_3 を用いた。ZnTe と ZnSe および Li_3P は、図のように、それぞれ3つの独立したホットウォール炉 (HWE-1、HWE-2、HWE-3) により供給されている。装置は、基板をセットするスライディング・ヘッド部、蒸発材料を基板まで安定に運ぶウォール部、蒸発材料がセットされるソース部およびリザーバー部から構成されており、各部の温度は、コントローラーにより独立に制御されている。 Li_3P ドープ時の H_2 ガスと窒素 (N) 添加用の NH_3 ガスは、石英管を介して、それぞれ Li_3P ドープ管と ZnTe 成長管へ直接導入されている。それらのガス流量は、マスフローコントローラーにより独立に制御され、成長中の H_2 ガス流量は $0.8 \text{ sccm} \sim 8.8 \text{ sccm}$ で変化させ、 NH_3 ガスは 1.2 sccm で一定とした。

成長方法は、 Li_3P ドープ ZnTe 薄膜では、ZnTe を 10 秒間成長後、成長中断 (フリップーフロップ法⁴⁷⁾) を経てヘッド部を Li_3P 炉上へ移動させ 1 秒間ドープする選択ドーピング法 (プレーナドーピング) により作製した。 NH_3 ガスを用いた N ドープ ZnTe 薄膜成長時は、 NH_3 ガスが石英管を介して直接 ZnTe 炉内へ導入されているため、炉内で NH_3 の熱分解により得られた N が膜内に常時取り込まれる連続ドーピング法を用いた。尚、N ドープ ZnTe 薄膜の作製は、ZnTe 炉上にヘッドを静止させる方法とフリップーフロップ法の 2 通りの方法で行った。

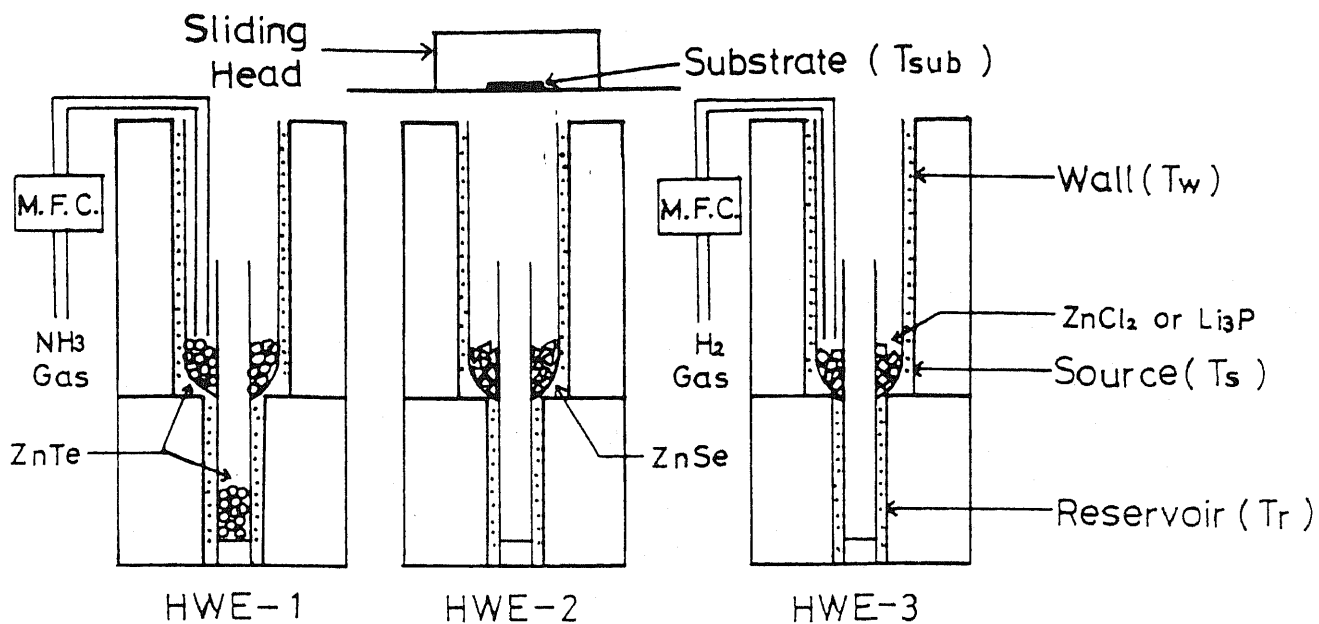


Fig. 2-1 Schematic diagram of the HWE system used to prepare ZnTe films and ZnTe-ZnSe SL's.

NH_3 gas was introduced from the outlet of HW furnace to the bottom of the source area of HWE-1 so as to sufficiently crack the NH_3 gas.

$ZnCl_2$ and Li_3P materials were placed in the source part of HWE-3.

一方、n型不純物ドーパZnTe薄膜及びZnTe-ZnSe超格子の作製には、不純物源としてZnCl₂を用い、図2-1で示したホットウォール炉（HWE-3）において、Li₃Pに代えZnCl₂を用いる事により行った。したがって、成長方法はLi₃Pドーパ時と同様に選択ドーピング法により行った。

不純物ドーパZnTe-ZnSe超格子の作製は、p型制御とn型制御共に、前述の方法によりドーパされたZnTe層を所定膜厚成長させた後、ZnSe炉上へ基板をスライドさせ、アンドーパZnSe層を成長させる操作を所定回数繰り返すことにより行った。¹⁸⁾したがって、作製した超格子は、全てZnTe層のみに不純物をドーパした変調ドーパ超格子である。

成長に用いた基板は、半絶縁性（Crドーパ）、p型（Znドーパ）およびn型（Siドーパ）のGaAs（100）基板を用いた。全ての基板について、有機溶剤による脱脂洗浄を行い、H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O = 3 : 1 : 1（50℃～60℃）中で1分間のエッチング後、イオン交換水で流水洗浄を行い、Arガスによる吹き付け乾燥後、スライディング・ヘッド部のステンレスマスク上にセットし、系を排気した。さらに、成長を行わない状態で、580℃、30分間の熱処理による自然酸化膜除去後、各種成長温度まで下げた。基板温度は、ホットウォール炉からの熱放射の影響で200℃以下でのコントロールができないため、200℃から300℃とした。尚、基板温度の上限は、膜の成長可能な温度の上限で決定されている。蒸発材料は、多結晶ZnTe（純度5N）、ZnSe（純度5N）、ZnCl₂（純度3N）およびLi₃P（純度3N）を用いた。蒸発材料のZnTeは、Li₃Pドーパ時はソース部へ、NH₃ドーパ時はリザーバー部へセットされた。この理由は、NH₃を熱分解させるためにソース部を高温にする必要があり、蒸発材料をソース部へセットすると成長レートが独立に制御できなくなるためである。¹⁸⁾

他方、蒸発材料の $ZnSe$ は、常にソース部へセットされた。

ホットウォール炉の各部の温度条件を、表 2-1 に示す。まず $ZnTe$ 炉については、 Li_3P ドープ時は、ウォール部 $470^\circ C$ 、ソース部 $480^\circ C$ とし、成長レートは約 $2 \text{ \AA} / \text{sec}$ で一定とした。 NH_3 ドープ時は、薄膜中に取り込む N 濃度は成長レートに依存すると考えられるため、ウォール部 $600^\circ C$ 、ソース部 $800^\circ C$ 、リザーバー部 $630^\circ C \sim 700^\circ C$ で成長レートは $2 \text{ \AA} / \text{sec} \sim 7 \text{ \AA} / \text{sec}$ で行った。 $ZnSe$ 炉については、ウォール部 $590^\circ C$ 、ソース部 $705^\circ C$ で成長レートは、約 $2 \text{ \AA} / \text{sec}$ で一定とした。ドープ管 (HWE-3) は、 Li_3P ドープ時は $350^\circ C \sim 500^\circ C$ で変化させ、 $ZnCl_2$ ドープ時は、 $150^\circ C$ で一定とし、ウォール部及びソース部は、常に同一温度設定とした。

2-1-2 $ZnSe$ 薄膜および $ZnSe-ZnS$ 超格子の作製

図 2-2 に、本研究で $ZnSe$ 薄膜および $ZnSe-ZnS$ 超格子の作製に用いた、ホットウォールエピタキシー装置の概略図を示す。 $ZnSe$ および ZnS は、それぞれ 2 つの独立したホットウォール炉 (HWE-1、HWE-2) により供給されている。 n 型薄膜成長時には、 $ZnSe$ 炉のリザーバー部より、常時 n 型不純物の Cl が供給される連続ドーピング法で用いたため、 $ZnTe$ 薄膜成長時のようなドーピング用のホットウォール炉は設けられていない。³⁹⁾ その他の装置の構造、各部の温度制御方法および NH_3 ガス流量設定 (1.2 sccm) は、2-1-1 で述べた $ZnTe$ 薄膜成長時と同様である。

$ZnSe$ 薄膜の成長は、 N ドープ時および Cl ドープ時共、連続ドーピング法を用い $ZnSe$ を 10 秒間成長後、1 秒間の成長中断を経て、再度 $ZnSe$ を 10 秒間成長させる操作を所定回数繰り返すフリップフロップ法を用いた。さらに、不純物ドープ $ZnSe-ZnS$ 超格子の作製は、前述の方法でドーピングされた $ZnSe$ 層を所定膜厚成長させた後、

	ウォール部	ソース部	リザーバー部	成長レート
ZnTe炉 (Li ₃ P&ZnCl ₂ ドーブ時)	470℃	480℃	————	2Å/sec
ZnTe炉 (NH ₃ ドーブ時)	600℃	800℃	630℃ ~ 700℃	2Å/sec ~ 7Å/sec
ZnSe炉	590℃	705℃	————	2Å/sec
Li ₃ P炉	350℃ ~ 500℃	350℃ ~ 500℃	————	————
ZnCl ₂ 炉	150℃	150℃	————	————

(基板温度 = 200~300℃)

Table 2-1 Temperature conditions for each parts of the hot wall furnaces shown in Fig. 2-1.

These conditions were used for the growth of the doped ZnTe films and ZnTe-ZnSe SL's.

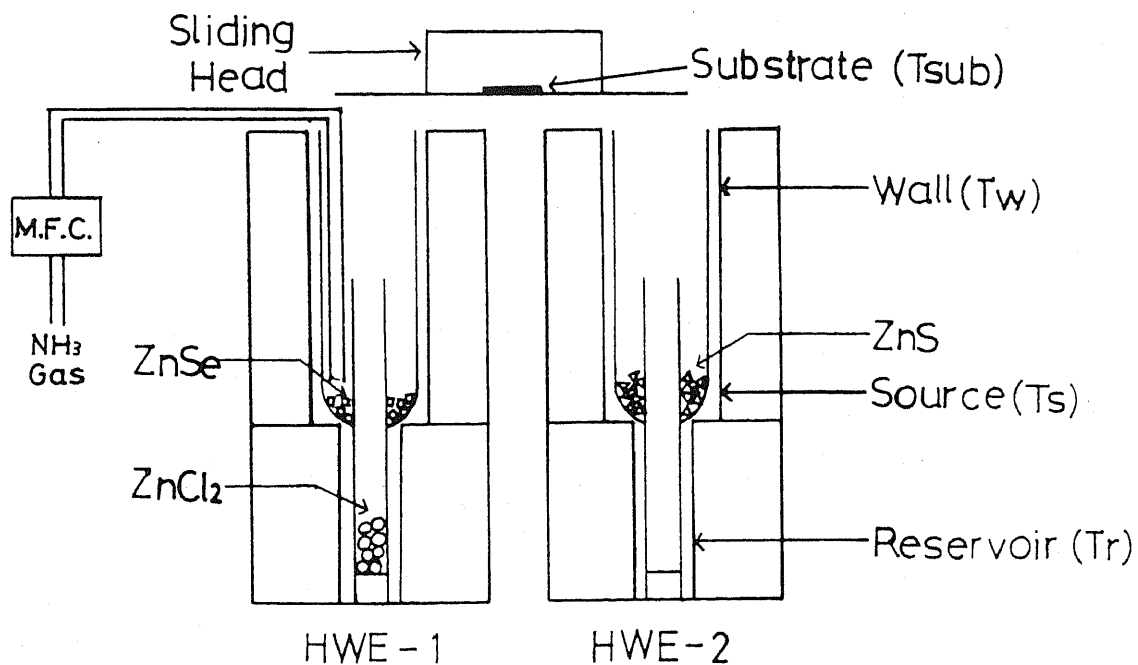


Fig. 2-2 Schematic diagram of the HWE system used to prepare ZnSe films and ZnSe-ZnS SL's.

NH₃ gas was introduced from the outlet of HW furnace to the bottom of the source area of HWE-1 so as to sufficiently crack the NH₃ gas.

ZnCl₂ material was placed in the reservoir part of HWE-1.

ZnS 炉上へ基板をスライドさせ、アンドープ ZnS 層を成長させる操作を所定回数繰り返すことにより行った。³⁹⁾したがって、この超格子も ZnSe 層のみへ不純物がドーピングされている変調ドーピング超格子である。

成長に用いた基板および基板の処理は、上述した ZnTe 薄膜成長時と全く同様である。基板温度は、240°C から 380°C の間で行った。尚、基板温度は装置と成長材料に依存するため、前述した ZnTe 成長時とは若干異なっている。蒸発材料は、多結晶 ZnSe (純度 5N)、ZnS (純度 5N) および ZnCl₂ (純度 3N) を用いた。蒸発材料の ZnSe および ZnS は、ソース部へセットされ不純物源の ZnCl₂ は、リザーバー部へセットされた。

ホットウォール炉の各部の温度条件を、表 2-2 に示す。まず ZnSe 炉については、ウォール部 600°C、ソース部 650°C ~ 700°C とし、成長レートは 1 Å/sec ~ 2 Å/sec とした。ZnS 炉については、ウォール部 650°C、ソース部 700°C でやはり成長レートは約 2 Å/sec で一定とした。ZnCl₂ 温度 (HWE-1 リザーバー部) は、140°C ~ 200°C で変化させた。

2-2 薄膜および超格子の評価方法

作製した薄膜の膜厚は、光学的反射スペクトル法を用いて測定した。薄膜および超格子の結晶性は、X線回折法とフォトルミネッセンス (PL) 法により評価を行った。X線回折法による評価は、薄膜で X線 (400) 回折ロッキングカーブの半値幅 (FWHM) を用い、超格子で X線回折パターンのサテライトピークで行った。PL 特性の測定は 4.2 K で行い、励起光源として He-Cd レーザー (325 nm、14 mW) を用いた。電気的特性の測定は室温において Van der Pauw 法を用い、電極は蒸着により形成し p 型には Au ドット、n 型には In ドットを用い、水素雰囲気中で 200°C 10 分の熱処理を行いオーミック

	ウォール部	ソース部	リザーバー部	成長レート
ZnSe炉	600℃	650℃ ~ 700℃	140℃ ~ 200℃ (ZnCl ₂ ドーブ時ON)	1Å/sec ~ 2Å/sec
ZnS炉	650℃	700℃	-----	2Å/sec

(基板温度 = 240~380 °C)

Table 2-2 Temperature conditions for each parts of the hot wall furnaces shown in Fig. 2-2.

These conditions were used for the growth of the doped ZnSe films and ZnSe-ZnS SL's.

クコンタクトとした。さらに、2次イオン質量分析法（SIMS）により薄膜中の元素分析を行った。

ZnSeのpn接合ダイオードの評価は、カーブトレーサーを用いた電流-電圧特性とエレクトロルミネッセンス（EL）法により行った。

第3章 ZnTe 薄膜および ZnTe-ZnSe 超格子

3-1 ZnTe 薄膜の p 型制御

3-1-1 Li₃P ドープ ZnTe 薄膜

作製した Li₃P ドープ ZnTe 薄膜の、Li₃P 炉温度と X 線 (400) 回折ロックアップカーブの半値幅 (FWHM) の関係を図 3-1 に示す。半値幅は、Li₃P 炉温度が 375°C を超えると、基板温度 (T_{sub}) によらず急激に増加する。これら薄膜の成長は、作製方法で述べたように、ZnTe を 10 秒間成長後、一定時間 (1 秒間) のドープを行っているため、Li₃P 炉温度を上げることは、Li₃P の蒸発量を増加させる事であり、すなわち ZnTe 薄膜へのドーピング量が増加する。その結果、過剰ドープとなり結晶性が劣化したものと思われる。

これら薄膜の特性を、さらに詳しく調べるためにバンド端近傍における PL 測定結果を図 3-2 に示す。ここでは基板温度は 280°C で一定とし、X 線半値幅が大幅に変化する Li₃P 炉温度 375°C と 400°C の場合について比較した。基板温度 200°C についても同様の測定を行ったが、Li₃P 炉温度を 400°C とした時、束縛励起子発光が全く見られなかったため、ここでは省略する。図 3-2 で、両スペクトルとも 2.37 eV 付近に束縛励起子発光線 (I₁) が観測されている。I₁ 線のフォトンエネルギーより、Hayne's の式⁴⁸⁾ を用い、アクセプタの活性化エネルギー (E_A) を計算すると約 100 meV となり、報告されている Zn 空孔の活性化エネルギーとほぼ等しい値が得られた。⁴⁹⁾ このスペクトルは、アンドープ ZnTe 薄膜でも観測されており、その起源は、Zn 空孔に間違い無いと思われるが、この結果だけでは断定できない。さらに 2.36 eV 付近に観測される束縛励起子発光線は、報告されている Ga により取り込まれた深いアクセプタを起源とする発光線と一致する。⁵⁰⁾ 後ほど述べるが、この発光線は基板温度の低い 200°C のものでは観測されていない事から、この Ga は成長中に GaAs 基板より、オ

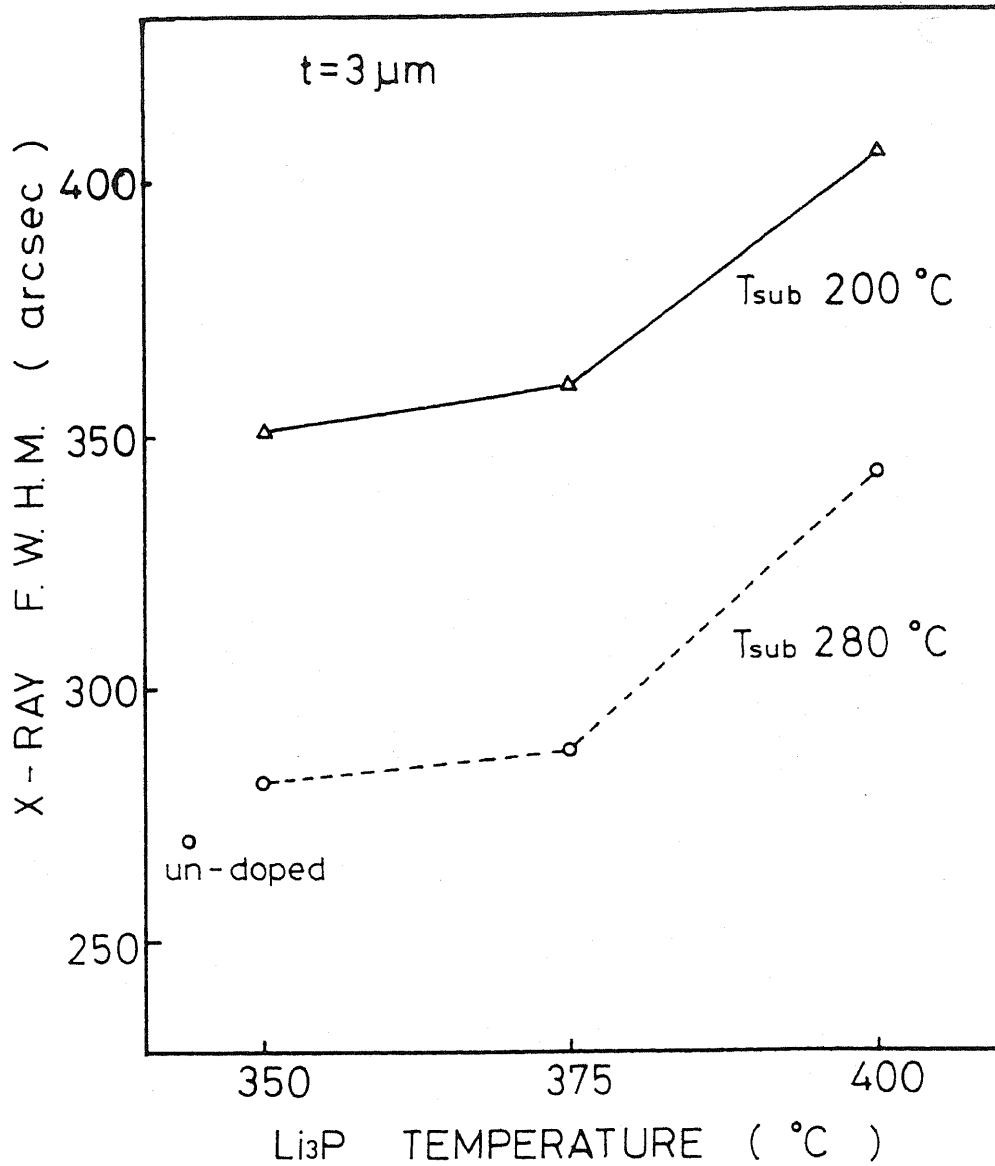


Fig. 3-1 FWHM of the (400) diffraction from X-ray rocking curves for Li₃P doped ZnTe films with the substrate temperature of 200°C and 280°C as a function of the Li₃P temperature.

The thickness of the films is constant at 3.0 μm.

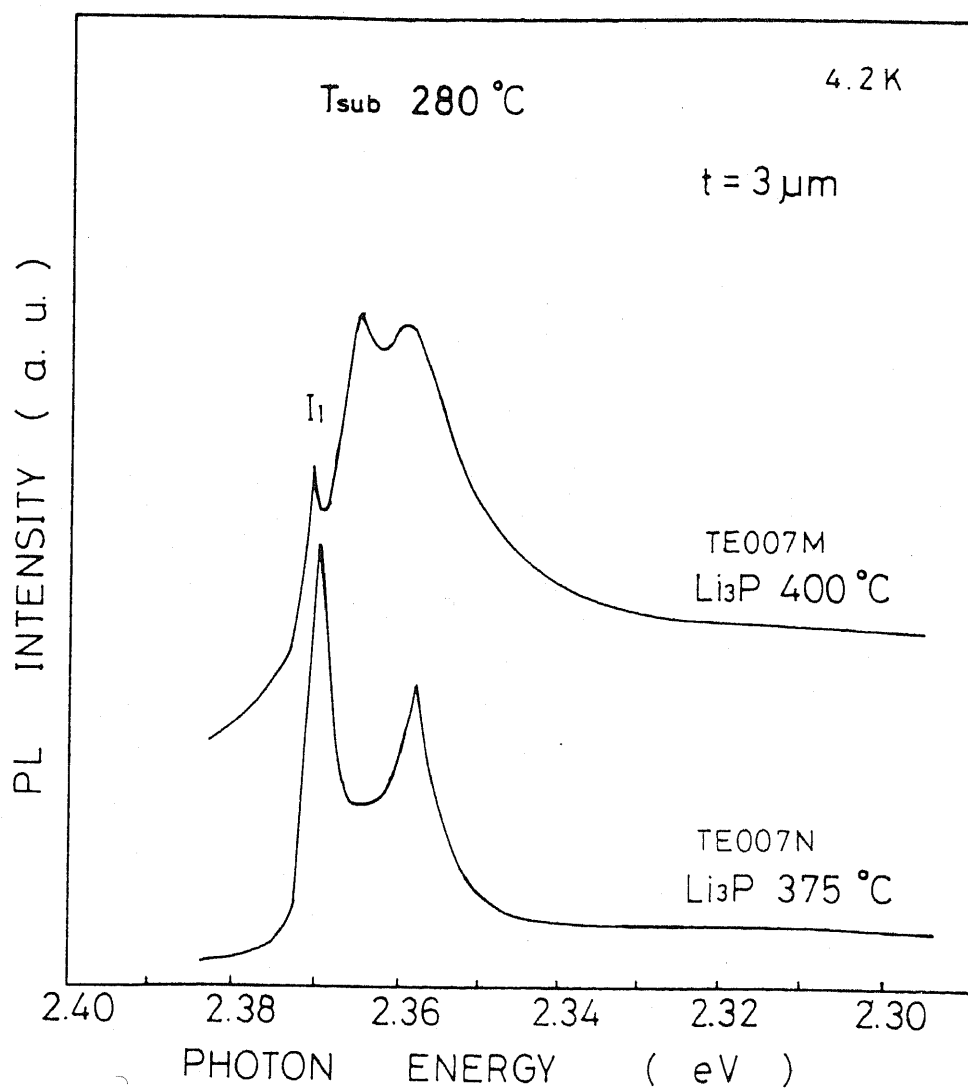


Fig. 3-2 PL spectra for Li₃P doped ZnTe films grown at different Li₃P temperatures with constant substrate temperature of 280°C.

ートドーピングされたものと考えられる。さらに、 Li_3P 炉温度 400°C にだけ観測される、 2.365 eV 付近の発光線より、活性化エネルギーを Hayne's の式から計算すると約 150 meV になり、文献より、対応するアクセプターは Cu ということになるが⁵¹⁾、装置内で Cu は用いていないため断定はできない。これら薄膜の抵抗率は、全て約 $10^4\ \Omega \cdot \text{cm}$ と大きく、その PL スペクトルは、 Li および P に起因した束縛励起子発光やドナー・アクセプター (DA) 発光が観測されていない。したがって、これらの結果には Li および P のドーピングされている様子がほとんど現れていない。

基板温度 200°C 、 Li_3P 炉温度 375°C では、唯一 Hall 測定可能な低抵抗 ZnTe 薄膜が得られ、その電気的特性は、正孔密度 (p) $= 3.7 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ 、抵抗率 (ρ) $= 20.0\ \Omega \cdot \text{cm}$ となった。この薄膜の PL 特性を図 3-3 に示す。新たに 2.32 eV 付近と 2.33 eV 付近に DA 発光と思われる発光線が観測され、膜中にドナーおよびアクセプターがドーピングされたことを示している。この発光のエネルギーより、次式の関係を用いてアクセプタの活性化エネルギーを計算した。⁵²⁾

$$E_A = E_g - (E_{DA} + E_D) + e^2 / 4\pi\epsilon r \quad (3-1)$$

ここで、 E_D はドナーの活性化エネルギー (18.7 meV ⁵³⁾)、 E_g は ZnTe のバンドギャップ、 E_{DA} は DA 発光線のエネルギー、 $e^2 / 4\pi\epsilon r$ はドナーとアクセプタ間のクーロンエネルギー (12 meV) である。⁵⁴⁾ 計算の結果、 $E_A = 55\text{ meV}$ 、 66 meV となり、文献より、それぞれ Li と P に対応しているものと思われる。⁵¹⁾ さらに図 3-2 同様、 2.37 eV 付近に束縛励起子発光線 (I_1) は観測されているが、 2.36 eV 付近の Ga により取り込まれた深いアクセプタを起源とする

束縛励起子発光は観測されていない。これは基板温度を下げたことにより、基板からのオートドーピングが減少したためと思われる。さらに、 2.365 eV 付近の深いアクセプターによる発光も観測されていない。

これらの結果より、 2.365 eV 付近の発光は、 Li_3P 炉温度が高い場合に取り込まれるアクセプターが深いレベルを形成するものと考えられ、基板温度には依存しないものと思われる。さらに基板温度 200°C 、 Li_3P 炉温度 375°C の条件で作製した薄膜は、膜中に取り込まれた Li および P が有効なアクセプタとなり、 p 型で低抵抗の結晶性良好な ZnTe 薄膜が形成できたことが確認された。

3-1-2 H_2 添加 Li_3P ドーパ ZnTe 薄膜

前節では、 Li_3P ドーパにより、 10^{15} cm^{-3} オーダーの正孔密度を持った良質な p 型 ZnTe 薄膜が得られる事を示し、さらに高い正孔密度を得るため、 Li_3P 炉温度を上昇させドーパ量を増加させたが、結晶性が大きく劣化してしまいドーパントが有効なアクセプタとして寄与しない事を述べた。

本節では最初に、その原因を探るために行った二次イオン質量分析法(SIMS)による、 Li_3P ドーパ ZnTe 薄膜の分析結果を図3-4に示す。分析に使用した試料は、表面より、 Li_3P ドーパ ZnTe /アンドーパ ZnTe /GaAs基板の3層構造になっている。この図より、アンドーパ層内でほとんど検出されない酸素が、ドーパ層内ではドーパントの Li と共に急激に増加していることが分かる。この酸素混入の原因が何であるかは特定できないが、 Li_3P ソース中に含まれていたか、あるいは石英管と Li の反応により発生したかの、どちらかと考えられる。酸素は ZnTe 中で深いレベルを作り、伝導型制御の障害となることが分かっている。そこで、この酸素を除去するために、石英管を通して Li_3P ソース管中へ直接水素(H_2)を送り込み、 H_2 添加 Li_3P ド

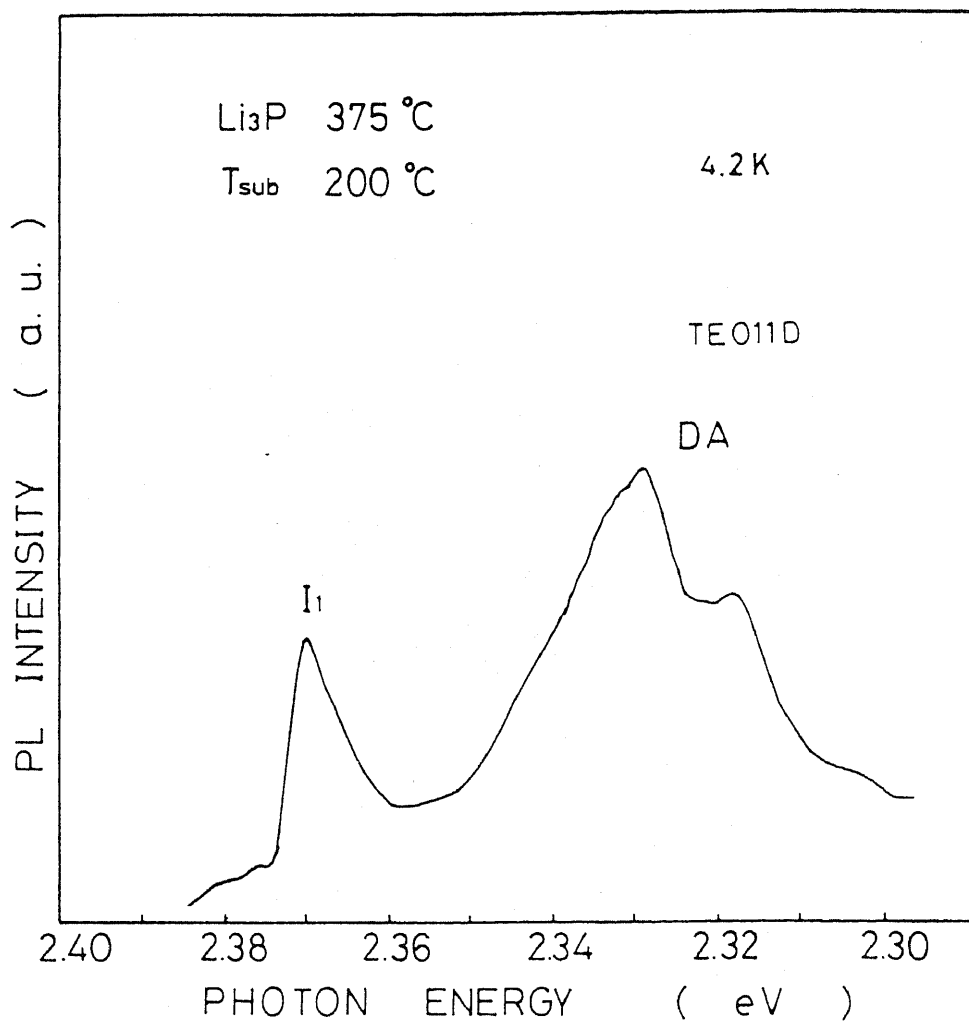


Fig. 3-3 PL spectrum for Li₃P doped ZnTe film with the Li₃P temperature of 375°C and the substrate temperature of 200°C.

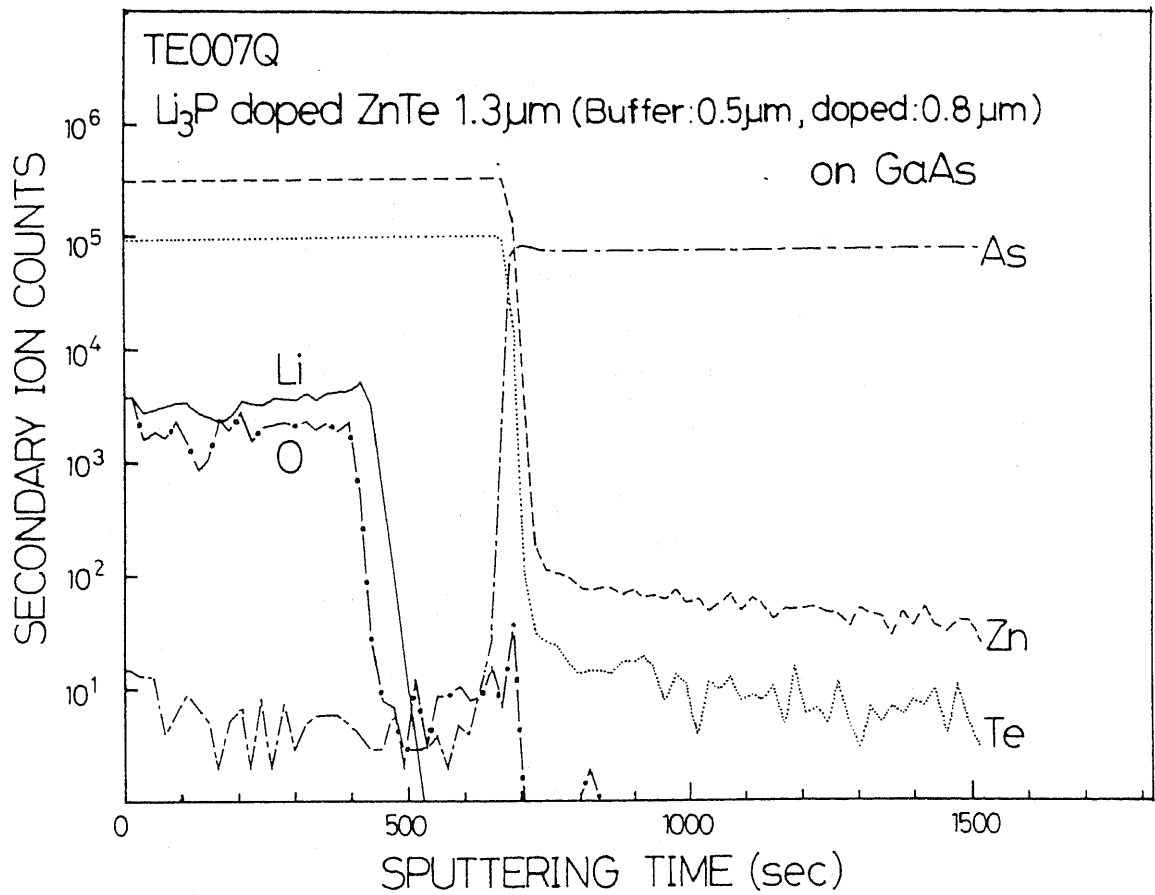


Fig. 3-4 Depth profiles by SIMS analysis for the Li_3P doped ZnTe films grown on GaAs substrate with unappending H_2 gas.

ープZnTe薄膜を作製した。作製した薄膜のSIMS分析結果を図3-5に示す。試料の構造は、表面よりLi₃PドーピングZnTe/GaAs基板の2層構造になっており、この図でLiの検出されているZnTe層中での酸素は、ほとんど検出されないほど減少しており、H₂添加効果が現れていると考えられる。

次に薄膜中の酸素減少の効果が結晶性へ、どのように反映しているかを見るために、X線(400)回折ロックアップカーブの半値幅(FWHM)を測定した。図3-6に半値幅とH₂流量との関係を示す。この図で、基板温度は、200℃、280℃各々についてLi₃P炉温度を375℃、400℃、450℃と変化させた場合について示した。各H₂流量と真空度との関係は、流量0.8 sccmで 4×10^{-6} Torr、流量1.9 sccmで 1×10^{-5} Torr、流量8.8 sccmで 5×10^{-5} Torrとなり、これ以上の流量は、拡散ポンプへの負荷が大きくなりすぎるため、本実験では行わなかった。図3-6よりH₂流量の増加に伴い半値幅は徐々に減少し、1.9 sccmで極小値を取った後、増加傾向を示している。したがって、この流量範囲では、1.9 sccmがH₂流量の最適値と判断し、今後の実験では、全てH₂流量を1.9 sccmで一定とした。さらに、この図より、基板温度が高い時は、低い時より結晶性が良い傾向にあり図3-1の結果と一致している。次に、基板温度200℃および280℃の各々について、X線ロックアップカーブ半値幅のLi₃P炉温度依存性を図3-7と図3-8に示す。これら薄膜の膜厚は、全て1.5 μmで一定とした。基板温度に関わらず、Li₃P炉温度を上昇させドーピング量を増加させると、H₂添加を行わない場合は、半値幅が増加し結晶性の劣化が観測された。しかし、H₂添加を行った場合は、Li₃P炉温度の上昇に伴う半値幅の増加少なくなり、結晶性劣化を抑えた状態でのドーピング量の増加が期待できる。尚、Li₃P炉温度500℃については、基板温度およびH₂添加の有無によらず、成長したZnTe薄

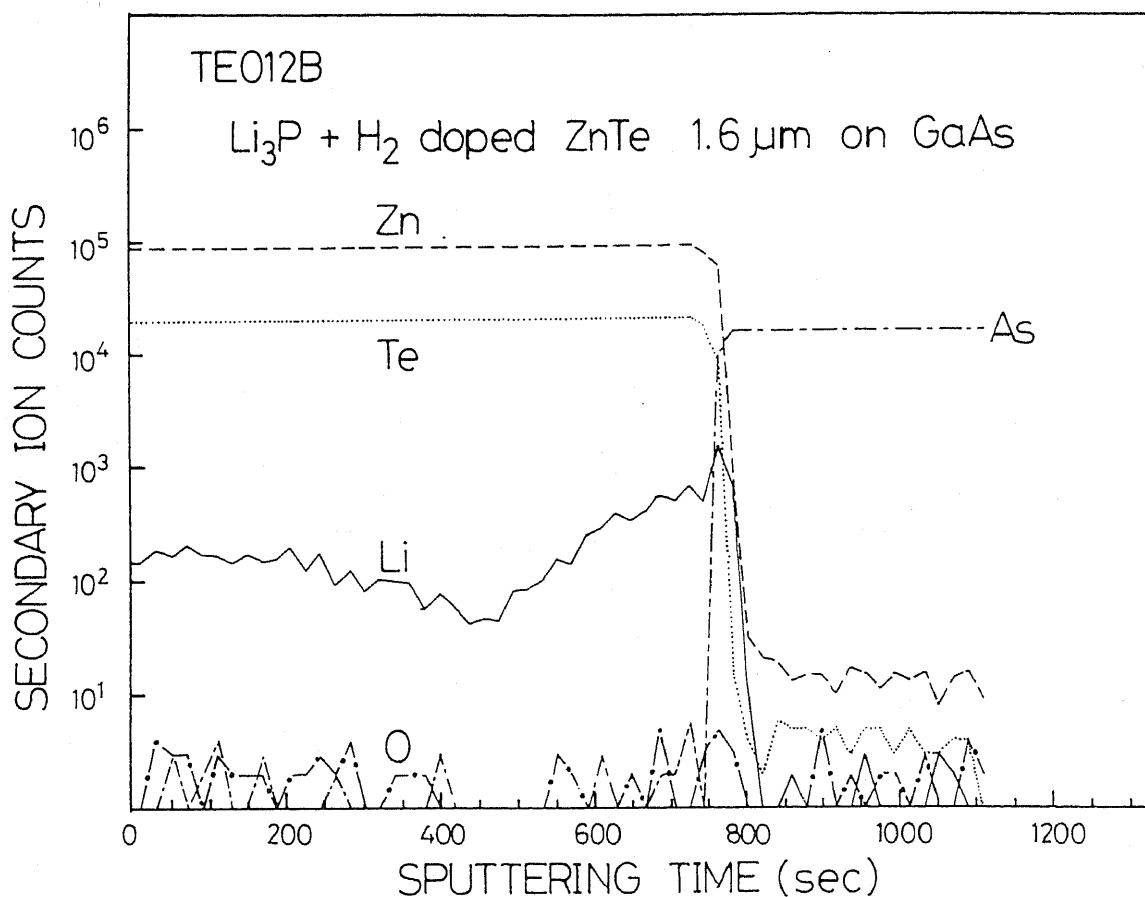


Fig. 3-5 Depth profiles by SIMS analysis for the Li_3P doped ZnTe films grown on GaAs substrate with appending H_2 gas.

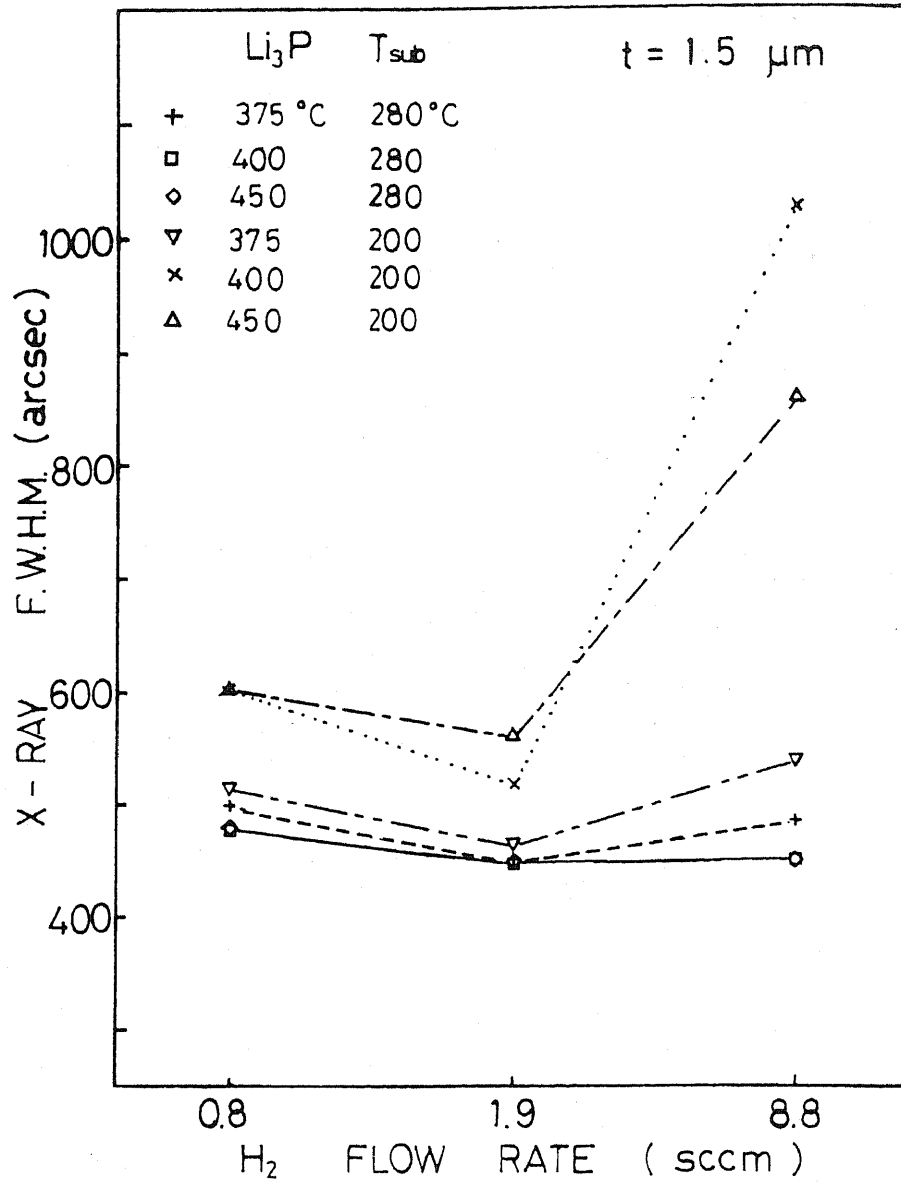


Fig. 3-6 FWHM of the (400) diffraction from X-ray rocking curves for Li_3P doped ZnTe films with appending the H_2 gas as a function of the flow rate of H_2 gas.

The thickness of the films is constant at $1.5 \mu\text{m}$.

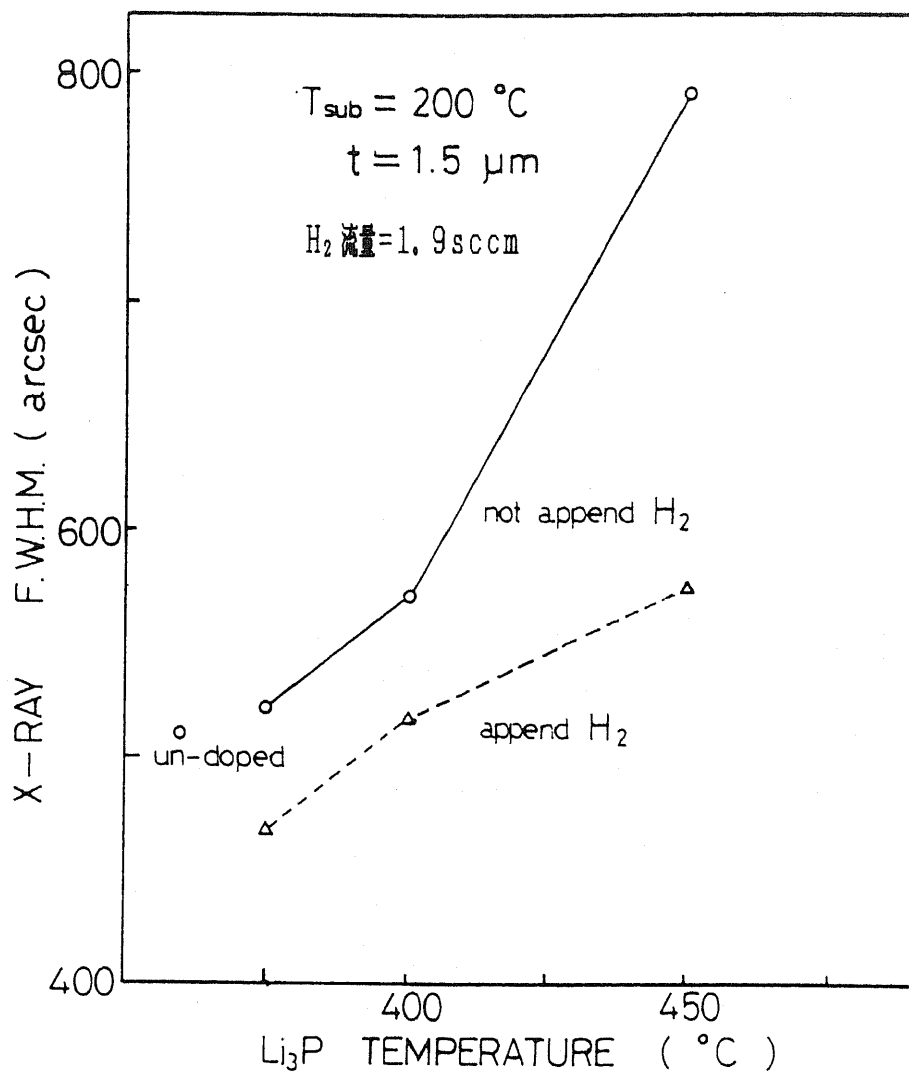


Fig. 3-7 FWHM of the (400) diffraction from X-ray rocking curves for Li_3P doped ZnTe films grown by appending H_2 gas and unappending H_2 gas with the substrate temperature of 200°C as a function of the Li_3P temperature.

The thickness of the films is constant at $1.5\mu\text{m}$.

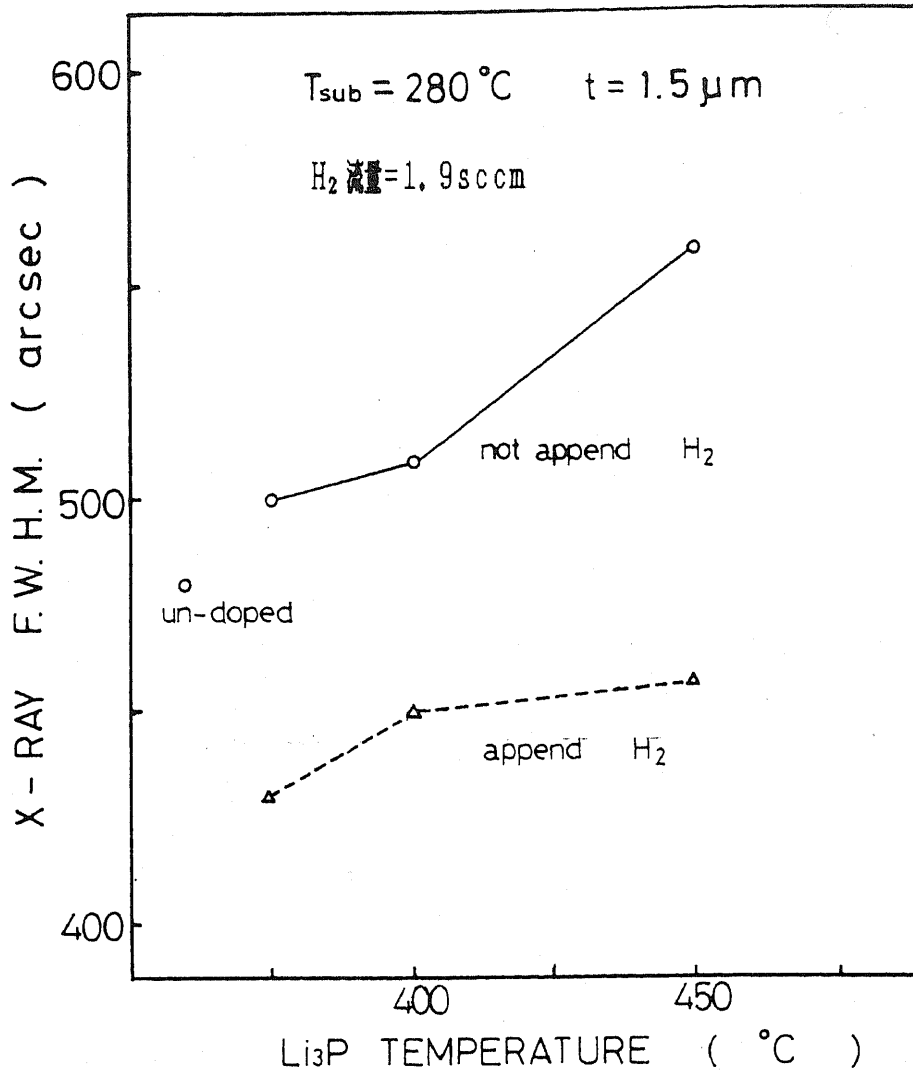


Fig. 3-8 FWHM of the (400) diffraction from X-ray rocking curves for Li₃P doped ZnTe films grown by appending H₂ gas and unappending H₂ gas with the substrate temperature of 280°C as a function of the Li₃P temperature.

The thickness of the films is constant at 1.5 μm.

膜の表面モロロジーが悪化し、それに伴い半値幅が急激に増加した（全て1200 arcs以上）。

これらの薄膜中で最も抵抗が小さくなった基板温度200°C、Li₃P炉温度450°CでH₂添加を行った時の電気的特性は、正孔密度（p）= $8.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率（ ρ ）= $3.1 \Omega \cdot \text{cm}$ を示し、H₂添加を行わないものと比較して、正孔密度で1桁以上の増加、抵抗率で約1桁の低減化が達成できた。この薄膜のPLスペクトルと3-1-1で述べた基板温度200°C、Li₃P炉温度375°CでH₂添加を行わない場合のPLスペクトルを図3-9に示す。ここでは、酸素を起源とするdeepの発光を観測するため、広いエネルギー範囲で測定を行った。両スペクトルとも、2.37 eV付近のI₁発光線および2.32 eV~2.33 eV付近のDAペア発光線が観測されている。H₂添加を行ったものは高ドーピングになっているにも関わらず、I₁線が支配的なPLスペクトルとなっており、結晶性は良好であることが分かった。ここで注目すべき事は、1.90 eV付近の深いレベルの発光は、H₂添加を行わない場合には現れるが、H₂添加を行った場合にはPLスペクトルを拡大しても観測されないという、明らかな違いが出ていることである。この発光の起源が酸素であることはよく知られており、¹⁶⁾ H₂添加によるZnTe膜中への酸素取り込みの抑制効果が、先ほどのSIMS分析結果と同様にPL特性からも確認できた。

これらのPL測定結果より、H₂雰囲気でのLi₃Pドーピングを行うことで、結晶性を大きく劣化させない状態で、より多くのLiおよびPを膜中に取り込むことが可能となり、その結果、上記の様な低抵抗高正孔密度のp型ZnTe薄膜が得られたと考えられる。

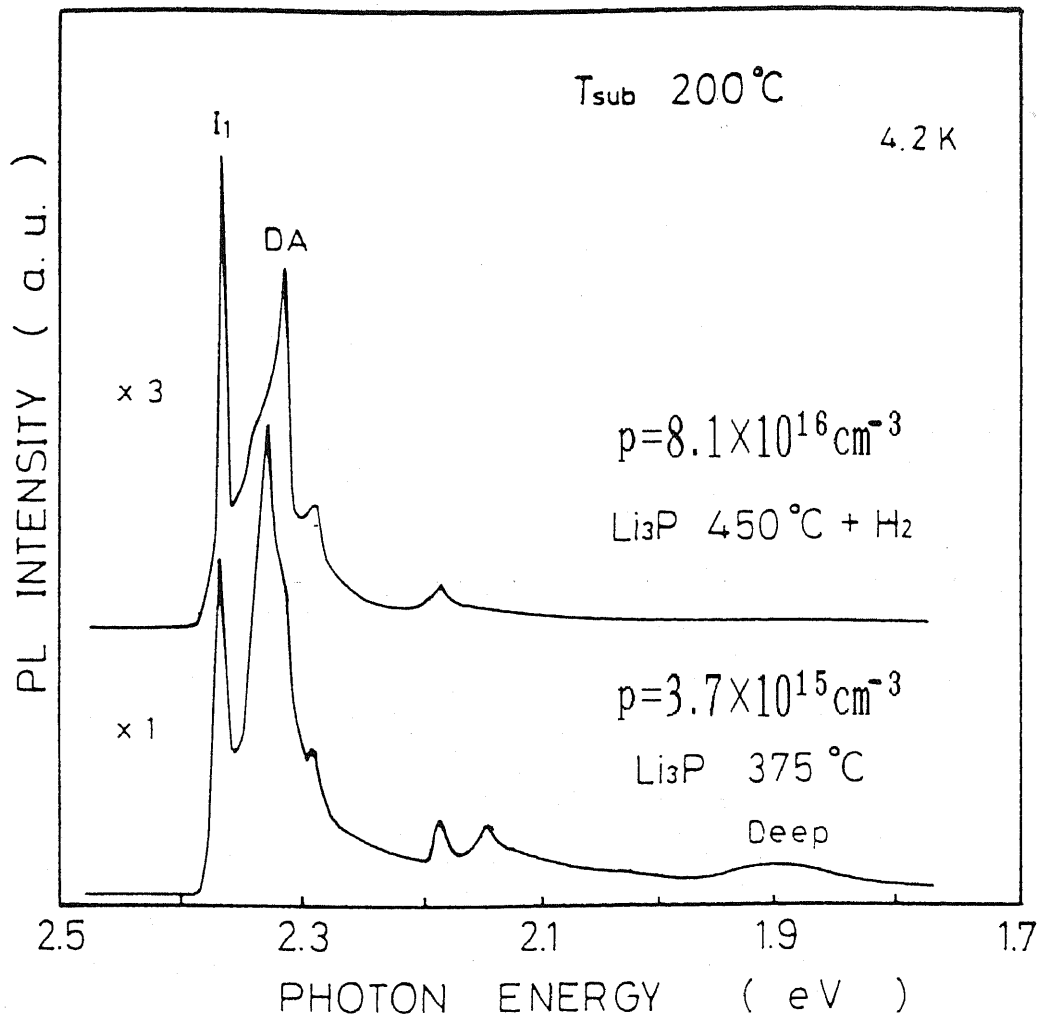


Fig. 3-9 PL spectra for Li_3P doped ZnTe films with appending H_2 gas and unappending H_2 gas.

3-1-3 Nドーピング ZnTe 薄膜

H₂雰囲気中でのLi₃Pドーピングにより、 10^{16} cm^{-3} オーダーの正孔密度を持った、p型ZnTe薄膜を得ることができた。しかし、発光デバイスの正孔注入層への応用を考えると、さらに高い正孔密度が要求される。そこで、ZnSeで行われている、NH₃のクラッキングによる窒素(N)ドーピング法^{54) 31)}を用い、NドーピングZnTe薄膜成長を試みた。成長中のNH₃流量は多いほど、より低抵抗のZnTe薄膜が得られた。しかし、本実験では真空度に対するポンプの排気能力の制限により、1.2 sccm (一定)とした。したがって、ドーピング量の制御は成長レートにより行った。

図3-10にX線ロックアップカーブ半値幅の成長レート依存性を示す。基板温度は、3-1-1で既に述べたように、基板からのGaオートドーピングを抑えるため、200°Cで一定とした。成長レートの低いところでは、レートの上昇と共に半値幅は減少し、約4.5 Å/sec付近で最小となり、その後は、レートを上昇させてもほぼ横ばいで一定となっている。これは、レートの低いところでは、過剰ドーピング状態となるため結晶性が劣化し、その結果、半値幅の増加を引き起こしたためと考えられる。さらに、我々の作製したアンドーピングZnTe薄膜については、図中波線で示されているが、570 arcsecとかなり大きい値を示している。これは、GaAs基板とZnTe間の格子不整合が約7%と大きいいため、成長したZnTe薄膜の膜厚が薄い場合、基板の影響を大きく受けるためと思われる。GaAs基板上へHWE法によりエピタキシャル成長したアンドーピングZnTe薄膜の、X線ロックアップカーブ半値幅の成長膜厚依存性は、Sitterら⁵⁵⁾により報告されており、5 μm以上の膜厚で半値幅107 arcsecが得られている。この結果は、MBE法等を含めた現在までの報告の中で、最も小さい値となっている。この報告の中で、成長膜厚2 μmでの半値幅は約600 arcsecを

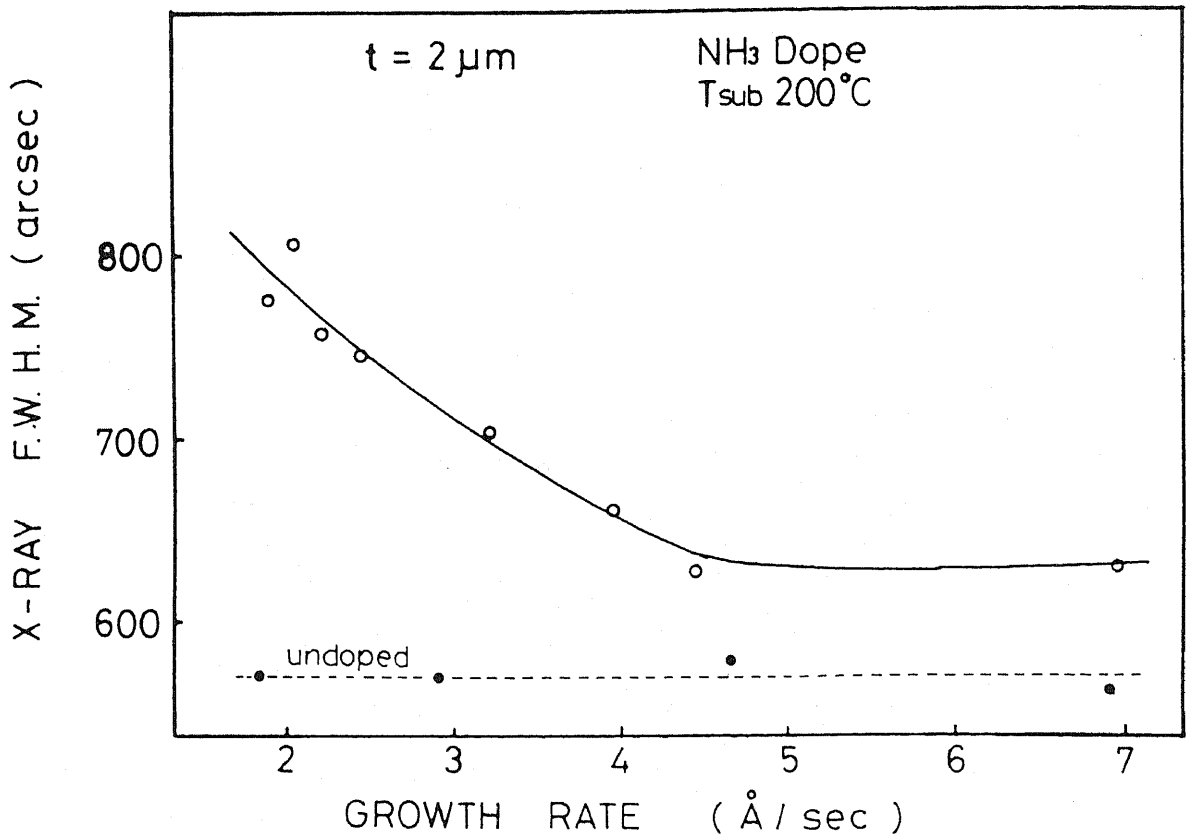


Fig. 3-10 FWHM of the (400) diffraction from X-ray rocking curves for N doped ZnTe films grown at the substrate temperature of 200°C as a function of the growth rate.

The thickness of the films is constant at $2.0 \mu\text{m}$.

示し、我々の作製したアンドープZnTe薄膜（膜厚 $2\mu\text{m}$ ）の値 570arcsec とほぼ一致している。したがって我々の作製した薄膜は、かなり結晶性の良いものと考えられる。

前述したX線半値幅の成長レート依存性は、基板温度を Li_3P ドープZnTe薄膜成長時の最適温度である、 200°C で一定として作製している。ここで、NドープZnTe薄膜成長時の最適基板温度を確認するため、X線ロッキングカーブ半値幅の基板温度依存性を測定したところ、図3-11のようになった。半値幅は、 200°C から基板温度が増加するに従い減少し、 $240^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ 付近で極小値を取り、その後、さらに温度が上昇すると急激に増加している。これは、基板温度の低いところでは、Zn原子やTe原子が正規の格子位置に落ち着く前に、十分動き回ることができないため結晶性が悪化していると考えられ、高いところでは、Zn原子やTe原子の再蒸発による格子欠陥やGaAs基板からのGaオートドーピングにより結晶性が悪化しているものと思われる。次に、PL特性の基板温度依存性を図3-12に示す。この図でアンドープのものは、基板温度 200°C で成長している。全て、 2.37eV 付近の I_1 線が支配的なPLスペクトルとなっているが、基板温度 300°C では、PL強度が小さく、各発光線の半値幅が大きいスペクトルを示しており、結晶性が悪化している事が分かる。さらに、基板温度 250°C では基板温度が高いときにみられる、 2.36eV 付近のGaオートドーピングによる発光が観測されている。これらの結果より、やはり基板温度は、 Li_3P ドープ時と同様、 200°C がNドープZnTe薄膜成長においても最適であると考えられる。

図3-13に基板温度を 200°C で一定とした時の、電気的特性と成長レートとの関係を示す。電気的特性はVan der Pauw法を用い測定した。この図より、成長レートが減少するに従い、正孔密度が増加し抵抗率および移動度が減少する高ドープ状態となっていることが

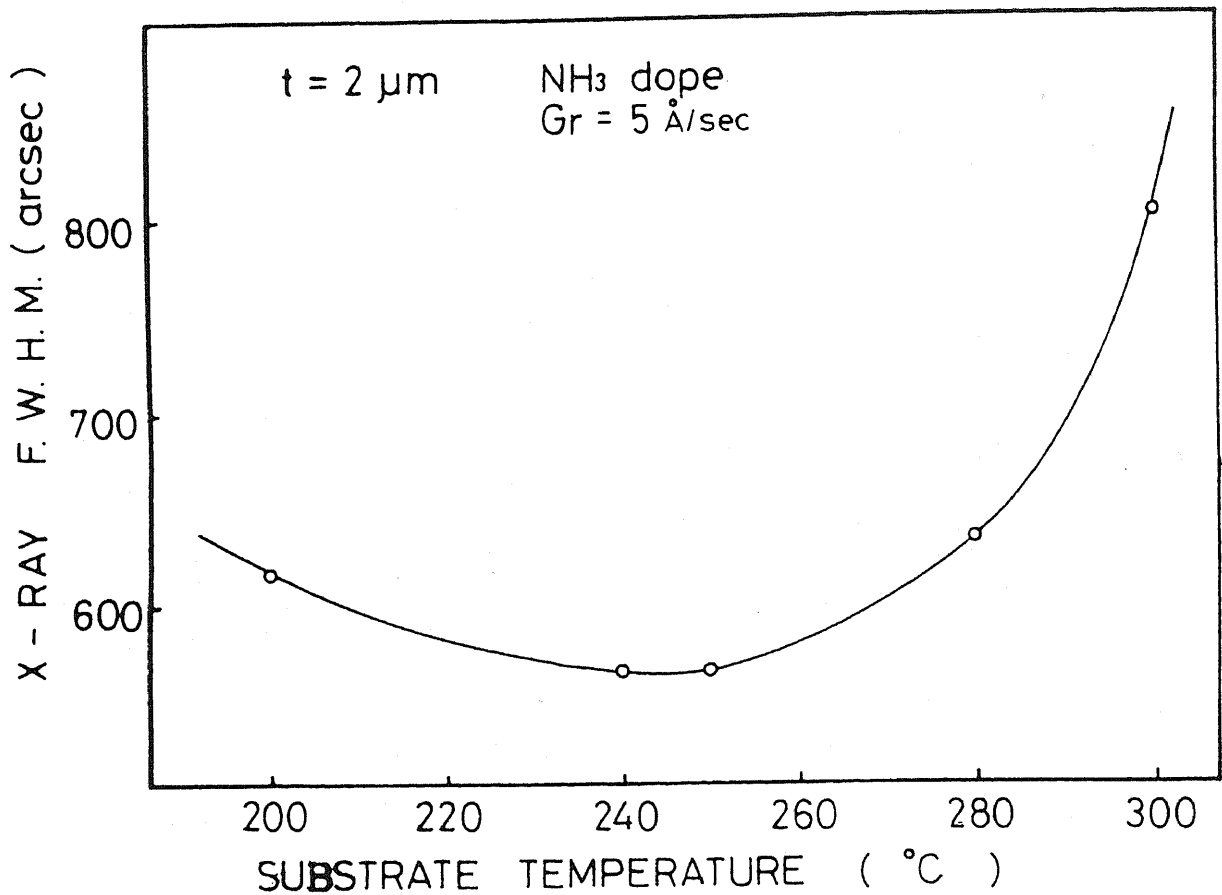


Fig. 3-11 FWHM of the (400) diffraction from X-ray rocking curves for N doped ZnTe films grown at the growth rate of $5 \text{ \AA}/\text{sec}$ as a function of the substrate temperature.

The thickness of the films is constant at $2.0 \mu\text{m}$.

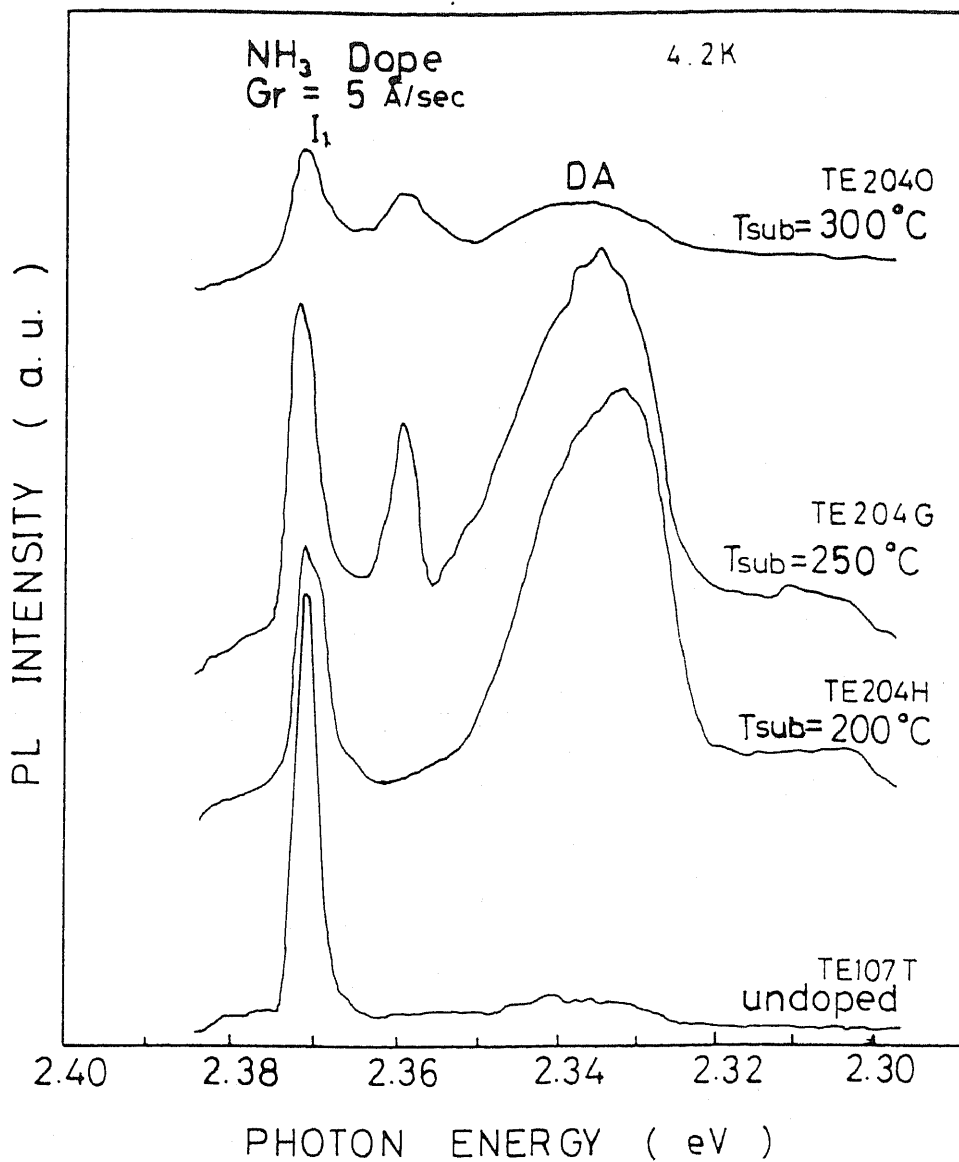


Fig. 3-12 PL spectra for the undoped film and for the N doped ZnTe films grown at different substrate temperatures with constant growth rate of 5Å/sec.

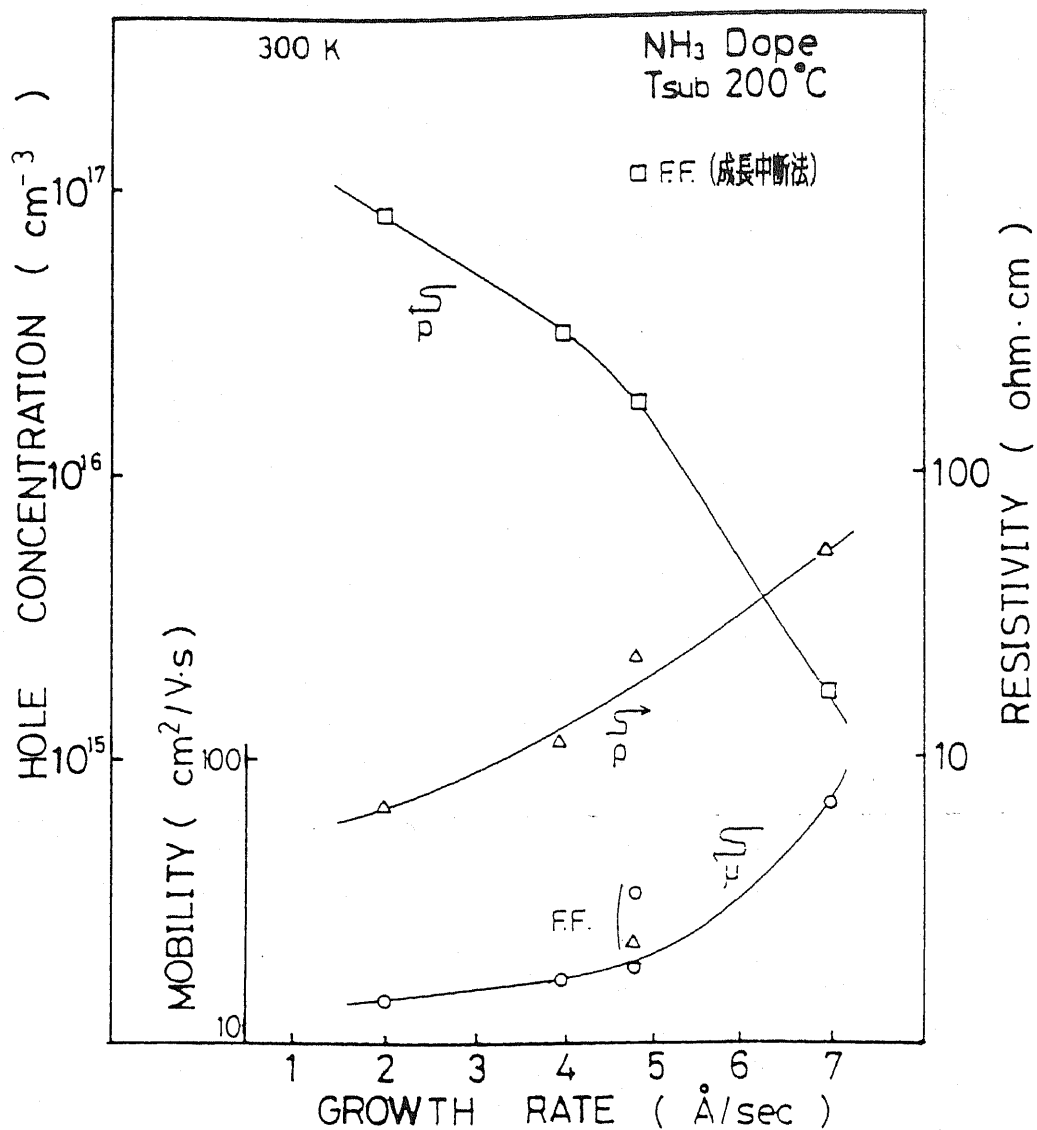


Fig. 3-13 The dependence of the electrical properties on the growth rate for the N doped ZnTe films on GaAs(100) at the substrate temperature of 200°C and the NH₃ flow rate of 1.2sccm.

The N doped ZnTe films grown by flip-flop growth method are indicated by "F. F."

分かる。我々は、成長レートを変化させることにより、正孔密度を $1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 8.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の制御に成功した。これら各成長レートでの、バンド端近傍の PL 特性を図 3-14 に示す。成長レート $5 \text{ \AA}/\text{sec}$ と $7 \text{ \AA}/\text{sec}$ の薄膜については、 I_1 線が観測されており、結晶性の良いことが分かる。しかし、成長レート $2 \text{ \AA}/\text{sec}$ については、全体にブロードなスペクトルとなり、過剰ドーピングのため結晶性が劣化していることが推察される。したがって、本実験で結晶性を大きく劣化させない状態でのドーピングの限界は、成長レート $5 \text{ \AA}/\text{sec}$ と考えられる。

次に、膜中の N の存在を確認するために SIMS 分析を行った。図 3-15 にその結果を示す。分析した試料の構造は表面より、N ドープ ZnTe / アンダードーピング ZnTe / GaAs 基板の多層構造となっている。N はイオンになりにくい元素なので $(\text{TeN})^-$ イオンを測定するのが通常であるが、 $(\text{TeN})^-$ イオンの質量数は、TeO や TeC の干渉を受けるため、ここでは $(\text{CsN})^+$ イオンを選択した。この図より明らかに、アンダードーピング層からドーピング層への中で、この二次イオン検出量の増加がみられ、N の存在が確認された。

以上の結果より、我々の装置で N ドープ ZnTe 薄膜を作製するための最適条件が明らかになった。(基板温度 200°C 、成長レート約 $5 \text{ \AA}/\text{sec}$) この最適成長条件を用い、さらにフリップフロップ法を取り入れたところ、より低抵抗で高い正孔密度を持った、N ドープ ZnTe 薄膜が得られた。図 3-16 に、その PL スペクトルを示す。 $2.33 \text{ eV} \sim 2.35 \text{ eV}$ 付近のブロードな発光線が支配的なスペクトルとなっている。この発光線の起源を特定するために、フォトンエネルギーの励起光 (He-Cd レーザー) 強度依存性を測定したところ、図 3-17 で示すようなスペクトルが得られた。図で、励起光強度を増すと高エネルギー側へスペクトルが移動していることより、この発光線は、D

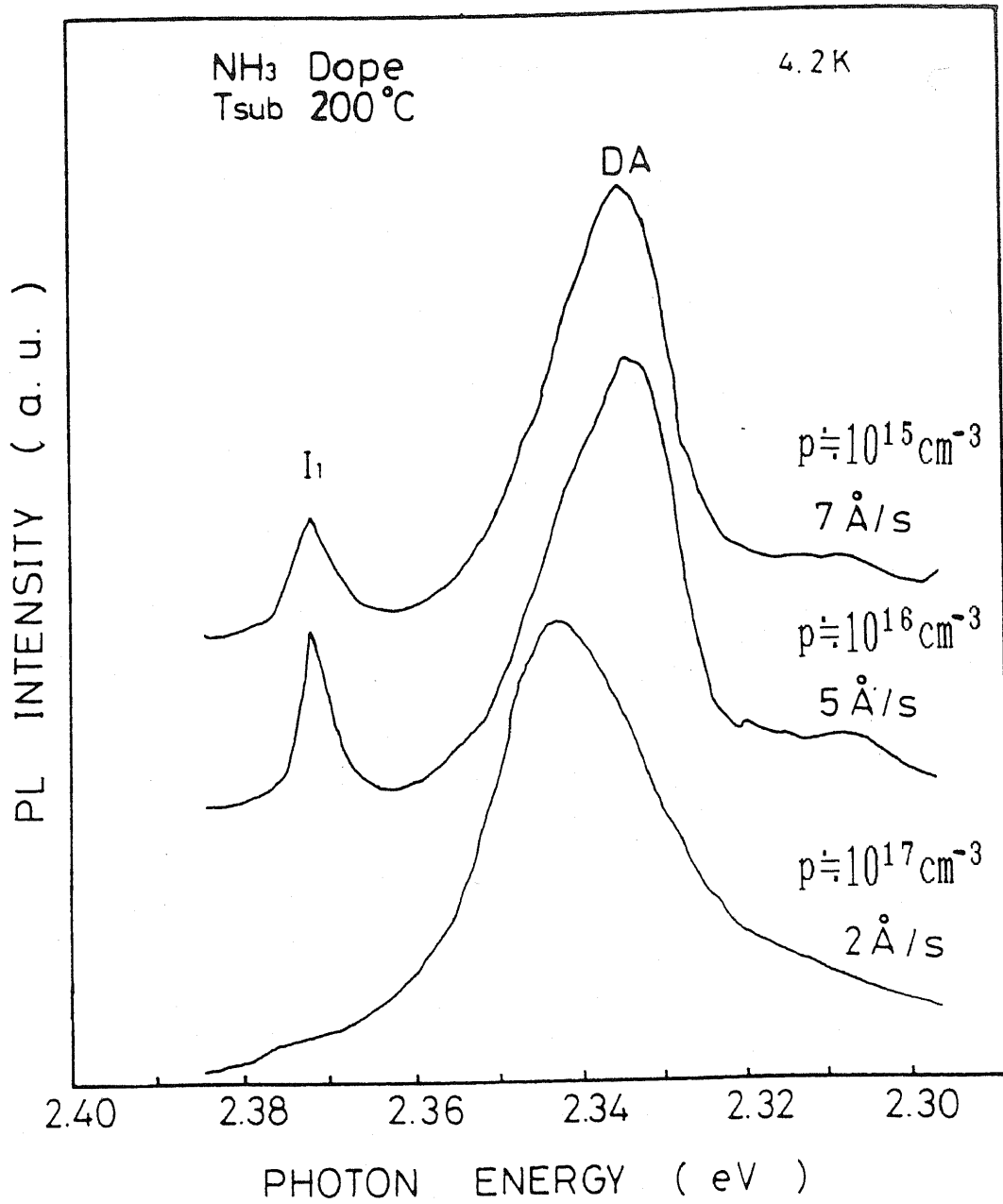


Fig. 3-14 PL spectra for N doped ZnTe films grown at different growth rates with constant substrate temperature of 200°C.

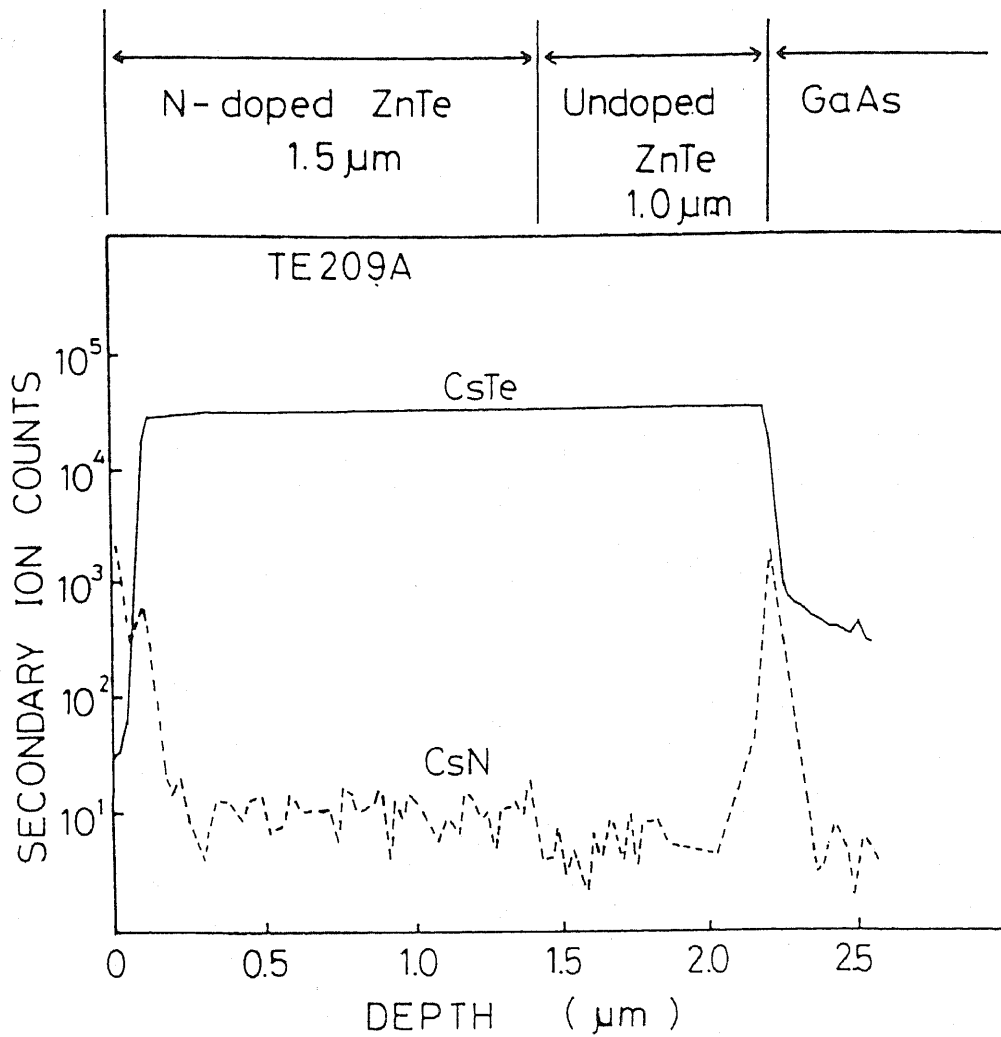


Fig. 3-15 Depth profile of the N doped ZnTe (1.5 μm) /undoped ZnTe (1.0 μm) /GaAs substrate structure by SIMS analysis.

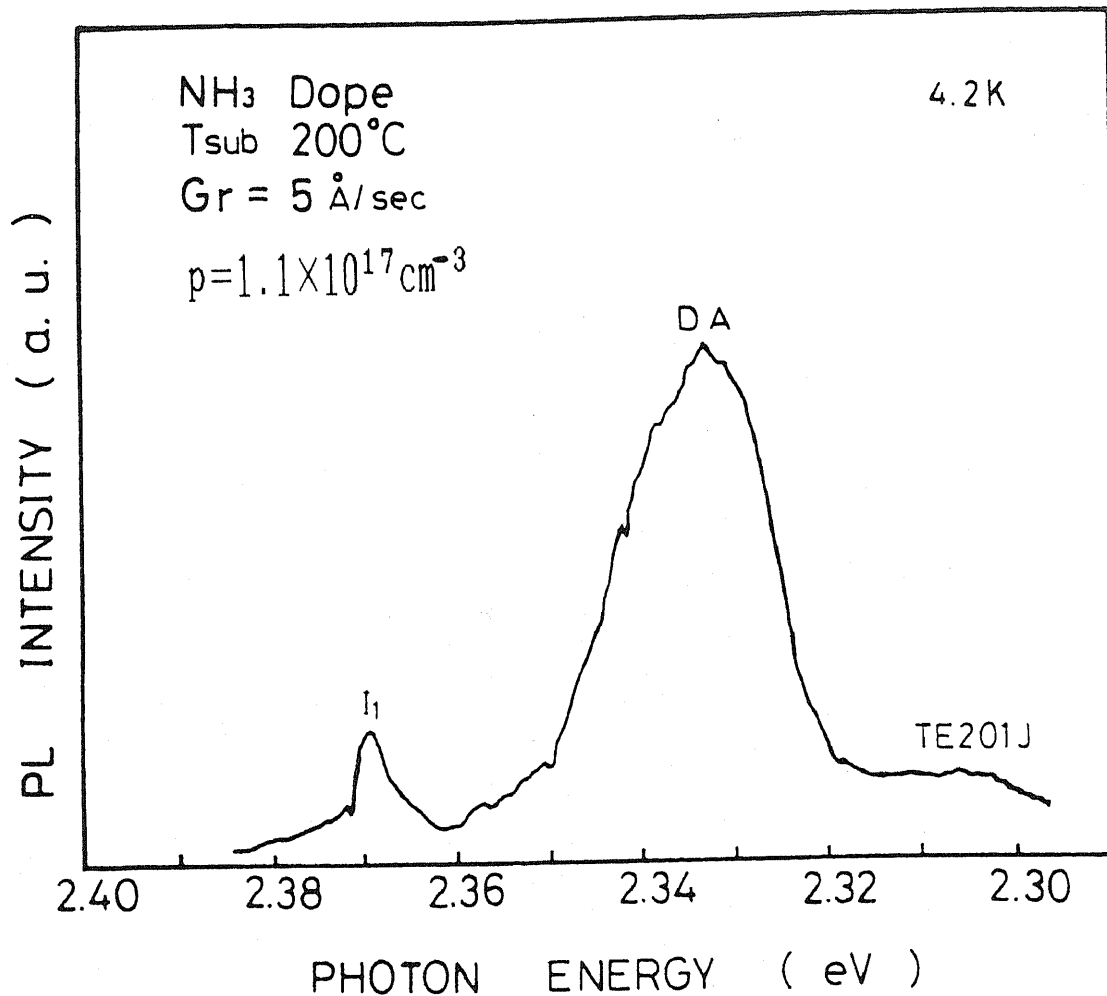


Fig. 3-16 PL spectrum for N doped ZnTe film grown by using the flip-flop growth method.

The growth rate and substrate temperature were 5Å/sec and 200°C, respectively.

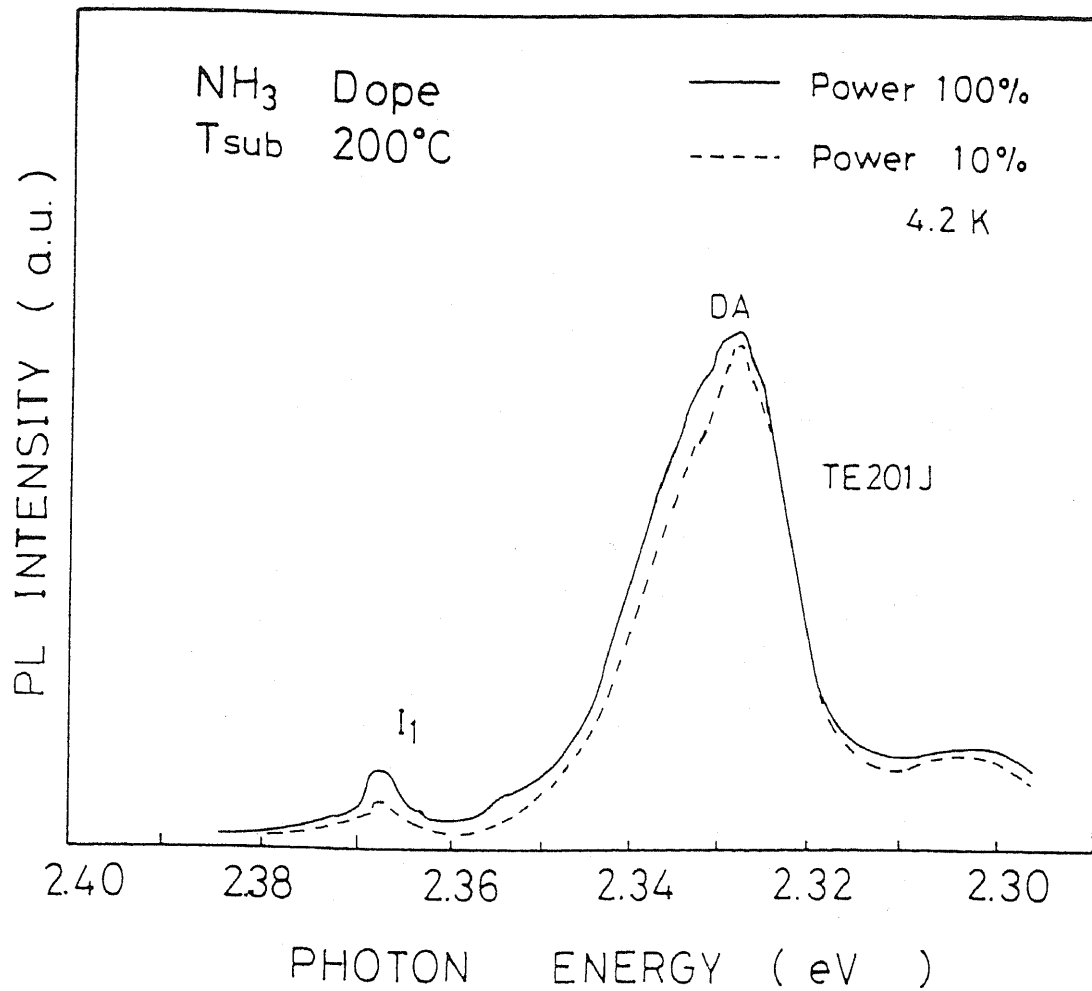


Fig. 3-17 PL spectra for N doped ZnTe films excited by the different laser power.

A発光であると考えられる。⁵⁶⁾ このDA発光線の光子エネルギーより、(3-1)式を用いNアクセプターの活性化エネルギー(E_A)を求めたところ、 $E_A = 51 \text{ meV}$ となった。さらに、正孔密度の温度依存性を測定したところ、図3-18のようになり、この傾きから求めたアクセプターの活性化エネルギーは、約 40 meV とPLより求めた値に近いものが得られた。この薄膜の電気的特性は、Van der Pauw法により測定され、図3-13でFF(フリップ・フロップ法)で示したように、正孔密度(p) = $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度(μ) = $33 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、抵抗率(ρ) = $1.8 \Omega \cdot \text{cm}$ となった。このように 10^{17} cm^{-3} オーダーの正孔密度を持ち、そのPLスペクトルで束縛励起子発光線を示す結晶性良好なp型ZnTe薄膜は、現在までのところ、この結果以外に報告されていない。さらに、ZnTe中のNの活性化エネルギーの値およびZnTe中のSIMS分析によるNの存在確認についても、本報告が最初であり、現在のところ他に報告されていない。

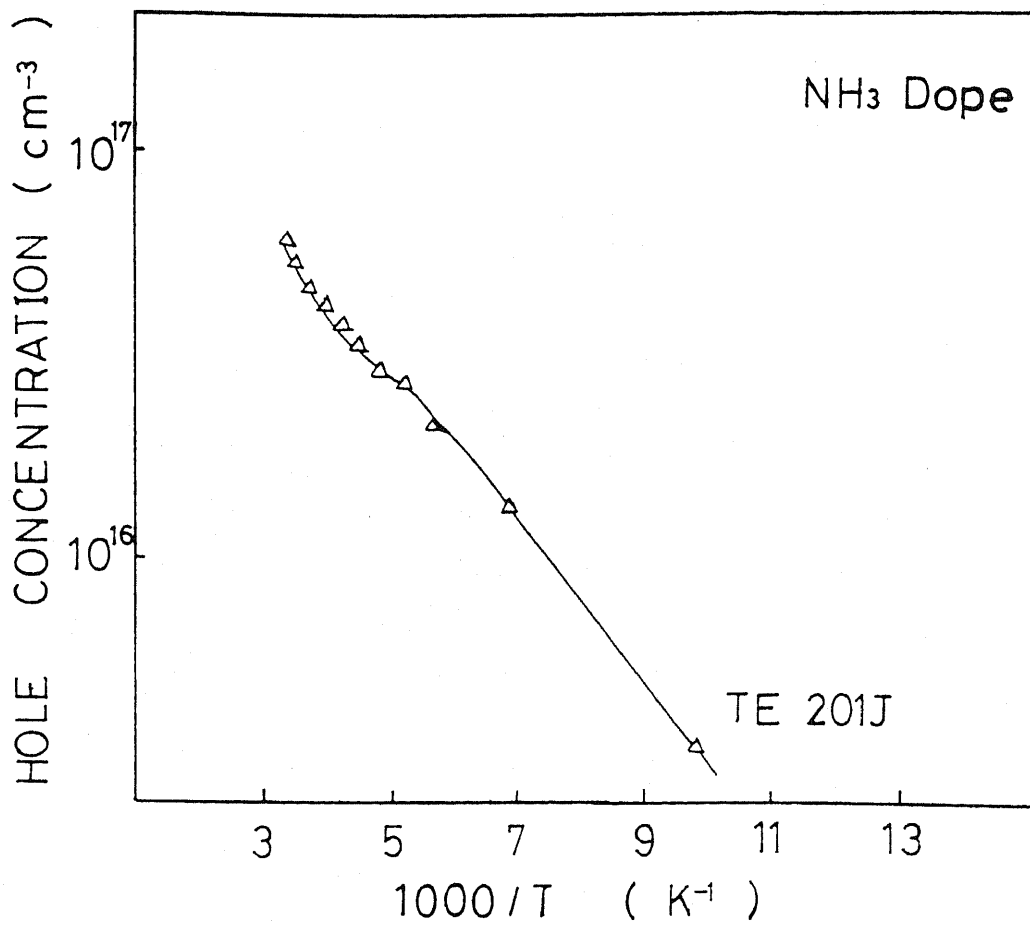


Fig. 3-18 The dependence of the hole concentration for N doped ZnTe films on the temperature.

3-2 ZnTe 薄膜の n 型制御

低抵抗 n 型 ZnTe 薄膜を得るために、n 型 ZnSe 薄膜成長で広く用いられている $ZnCl_2$ を不純物源として、選択ドーピング法により成長を行った。基板温度は $200^\circ C$ で、ドーピング時間は ZnTe を 10 秒成長毎に 1 秒ドープを 1 サイクルとして、このサイクルを希望膜厚が得られるまで繰り返した。その結果得られた、膜厚 $2.8 \mu m$ の Cl ドープ ZnTe 薄膜の PL 特性を図 3-19 に示す。アンドープでは、 $2.37 eV$ 付近の Zn 空孔に束縛された励起子発光が支配的なスペクトルになっている。⁴⁹⁾ 一方、 $ZnCl_2$ ドープでは、 $2.35 eV$ 付近の深いアクセプタに束縛された励起子発光と $2.33 eV$ 付近の DA 発光が支配的であり、 $2.38 eV$ 付近の自由励起子による発光と $2.372 eV$ 付近の Cl ドナーに束縛された励起子発光を伴った発光スペクトルとなっており、報告されている Cl ドープ ZnTe 薄膜の発光スペクトルとほとんど一致している。²¹⁾ この PL スペクトルにより Cl ドナーと深いアクセプタが同時にドープされたことが分かった。Cl に束縛された励起子発光線の光子エネルギーから、Hayne' s の式⁴⁸⁾ により Cl の活性化エネルギーを計算すると $42 meV$ となり、ドナーとしては文献値 ($18.7 meV$) より大きめの値となった。⁵³⁾

膜中の Cl の存在を明らかにするために、SIMS 分析を行ったところ、図 3-20 に示す結果が得られた。Cl ドープ ZnTe 薄膜中の Cl のカウント数は、GaAs 基板中と比較して 2 桁以上大きくなっていることより、Cl がドープされていることが確認できた。さらに、成長膜中で酸素が多く含まれていることが分かり、これが深いレベルを作るため、伝導型制御の障害になっている可能性があり、 Li_3P ドープの際に用いた H_2 ガス添加等による対策が必要と思われる。作製した Cl ドープ ZnTe 薄膜は全て、抵抗が下がらなかったため、Van der Pauw 法による測定ができず電気的特性は得られなかった。

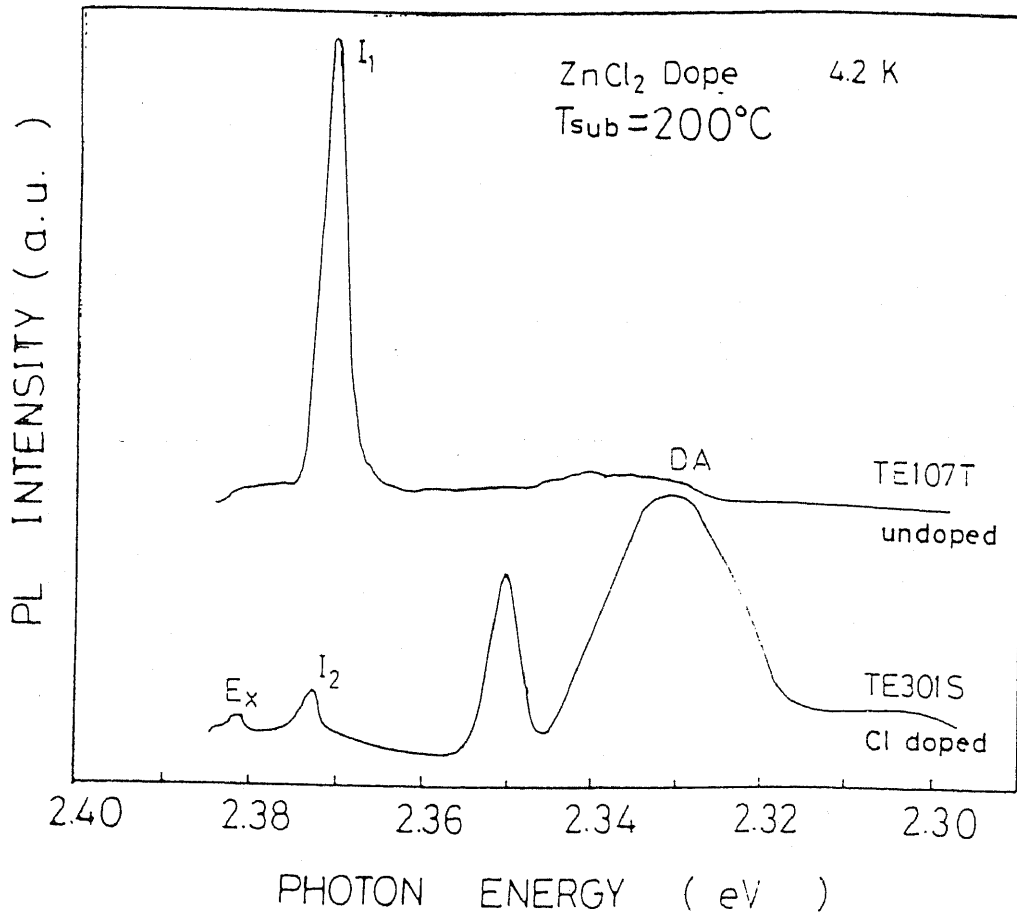


Fig. 3-19 PL spectrum for Cl doped ZnTe film grown at the substrate temperature of 200°C.

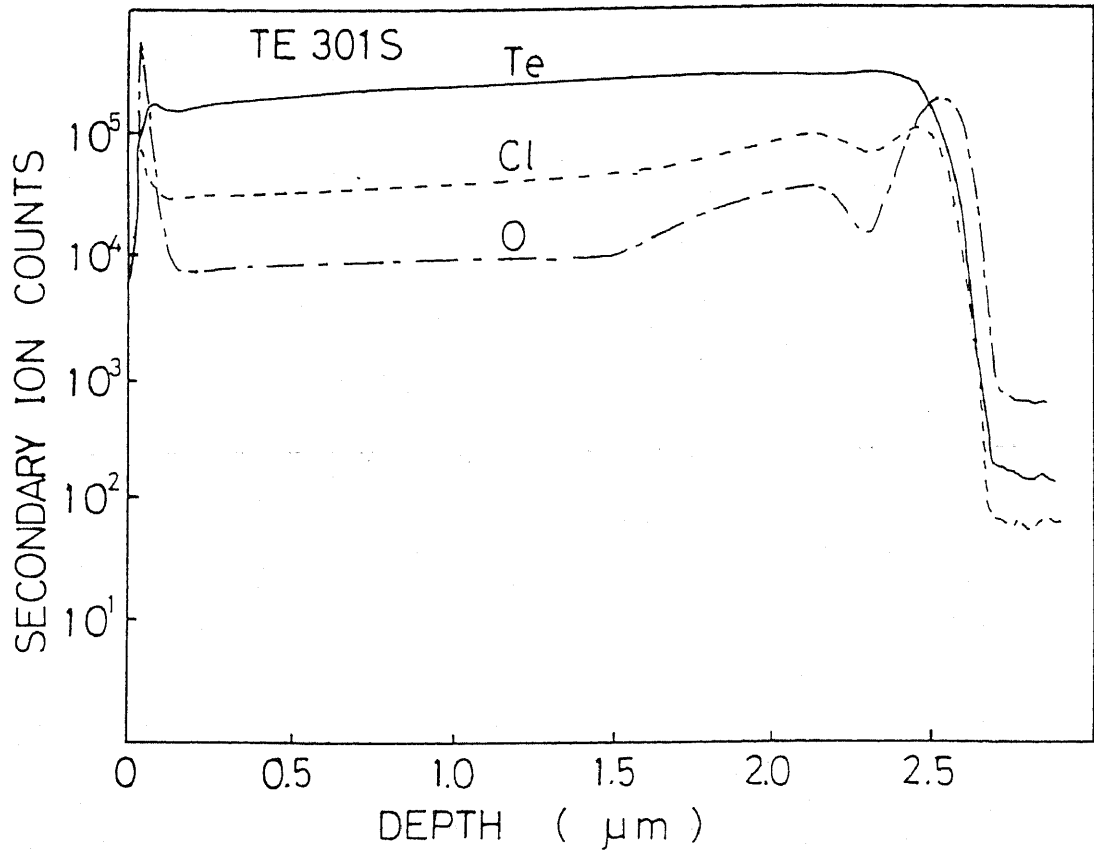


Fig. 3-20 Depth profiles of the Cl doped ZnTe film grown on GaAs substrate by SIMS analysis.

3-3 ZnTe-ZnSe超格子の伝導型制御

ここまで、結晶性良好な低抵抗のp型およびn型ZnTe薄膜を得るために、作製した薄膜の各種特性を評価することにより最適成長条件を求めてきた。しかしながら、ZnTeへのn型ドーピングについては低抵抗のものが得られず、さらなる条件最適化が必要という結果となった。本節では、p型ZnTe薄膜で低抵抗化が達成できた最適成長条件を用い、p型ZnTe-ZnSe超格子を作製し評価した結果について報告する。

まず作製方法について述べる。Li₃Pドーピング超格子はZnTe薄膜作製時と同様、選択ドーピング法で行った。最初に所望のZnTe層厚の半分のアンドープZnTe層を成長した後、ヘッド部をスライドさせ成長を1秒間中断した後、Li₃P炉上へスライドさせてLi₃Pドーピングを行う。その後、再度ヘッド部をスライドさせ、残った半分の層厚のアンドープZnTe層を成長させる。続けて、ヘッド部をスライドさせ、所望の厚さのアンドープZnSe層を成長させる。ここまでのサイクルが超格子の1周期となる。超格子全体の厚さは、このサイクルを何回繰り返すかで決定される。他方、Nドーピング超格子の場合、ZnTe層に関してはLi₃Pドーピング超格子の場合と異なり連続ドーピングであるため、ZnTe層は半分に分けず1度に成長を行った。この点を除けば、他の成長方法は同様である。したがって、これらの超格子は全てZnTe層のみにドーピングされた変調ドーピング超格子となっている。

図3-21(a)(b)に作製した超格子のX線回折パターンを示す。この超格子は、Li₃Pドーピングしたもので(a)はZnTe(90Å)-ZnSe(10Å)の300周期、(b)はZnTe(30Å)-ZnSe(10Å)の750周期の超格子である。両パターン共にX線サテライトピークが多数観察され、周期性の良い超格子構造が確認された。

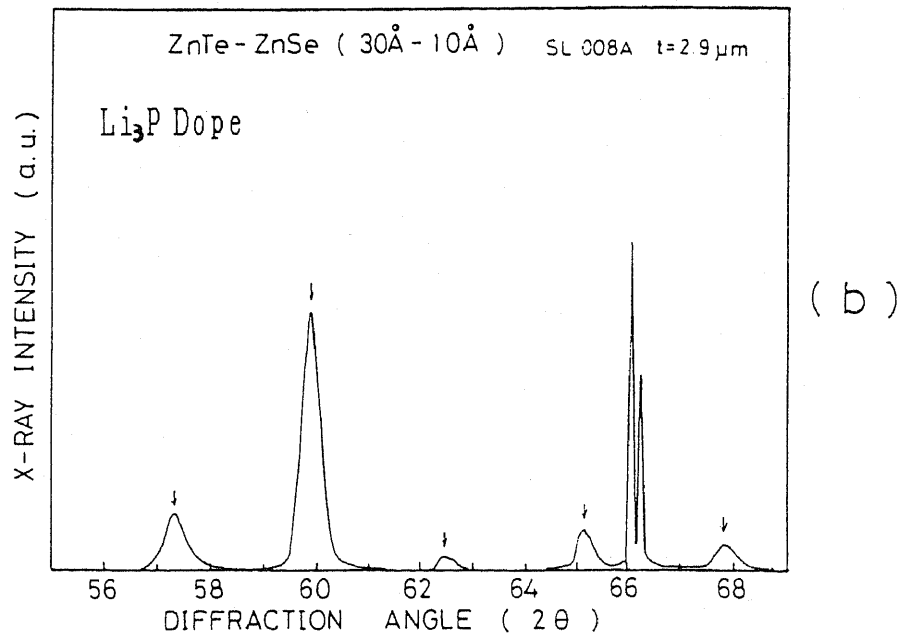
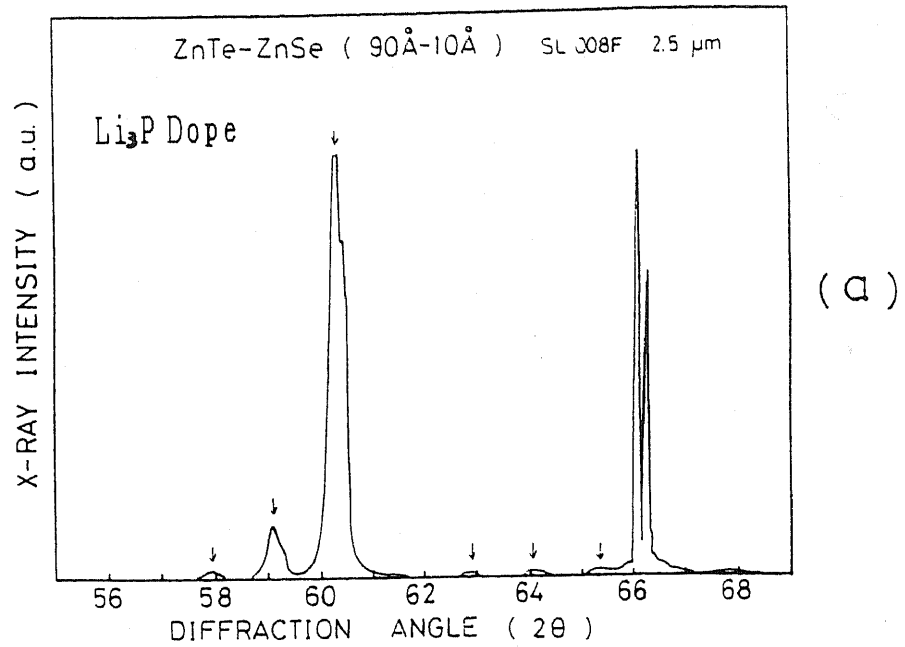


Fig. 3-21 The satellites of the X-ray diffraction pattern for the Li₃P doped ZnTe-ZnSe SL's with the period length of 100Å(a) and 40Å(b).

サテライトピーク位置から超格子の1周期を計算したところ、それぞれ予定の周期と良い一致を示した。さらに、 H_2 雰囲気中で Li_3P をドーブした超格子および N をドーブした超格子についても、同様なX線サテライトピークが多数観測され超格子構造および周期が確認された。

次に、 N ドーブ超格子のPL特性を図3-22(a)(b)に示す。

(a)は $ZnTe(90\text{\AA})-ZnSe(10\text{\AA})$ の200周期、(b)は $ZnTe(40\text{\AA})-ZnSe(10\text{\AA})$ の500周期の超格子である。図3-22(a)では 2.42 eV 付近に、図3-22(b)では 2.48 eV 付近に、弱いバンド端発光線が観測された。これらの発光線は同じ層構造を持つアンドープの超格子でも観測されており、その起源は量子バンド間遷移に関係したものと考えられる。したがって、この発光線のエネルギー位置は、超格子構造の周期に依存している。⁵⁷⁾ Envelope-function-approximation(EFA)法を用いその発光位置を計算すると、 $ZnTe(90\text{\AA})-ZnSe(10\text{\AA})$ では約 2.42 eV 、 $ZnTe(40\text{\AA})-ZnSe(10\text{\AA})$ では約 2.48 eV となり、本実験結果と良い一致を示した。⁵⁸⁾ さらに、両スペクトルとも 1.90 eV 付近に、欠陥等で形成された深いレベルによるものと思われる強い発光が観測されている。これらの発光特性は、 $ZnTe-ZnSe$ 超格子がタイプII超格子であるため、超格子中で電子と正孔が別々の層(量子井戸)に閉じ込められていることにより、その波動関数のオーバーラップが小さくなり、そのため量子レベル間遷移の発光より深いレベルの発光が支配的になるためと考えられる。

次に、これらのp型超格子の電気的特性を表3-1に示す。ここまでのまとめとしてp型 $ZnTe$ 薄膜も併記した。表中、 N ドーブ超格子では正孔密度(p)= $2.3 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率(ρ)= $0.07\ \Omega \cdot \text{cm}$ を示し、この正孔密度の値は、p型超格子として現在まで報告されている最も大きい値より、5桁程度大きくなっている。⁴³⁾ さらに、この

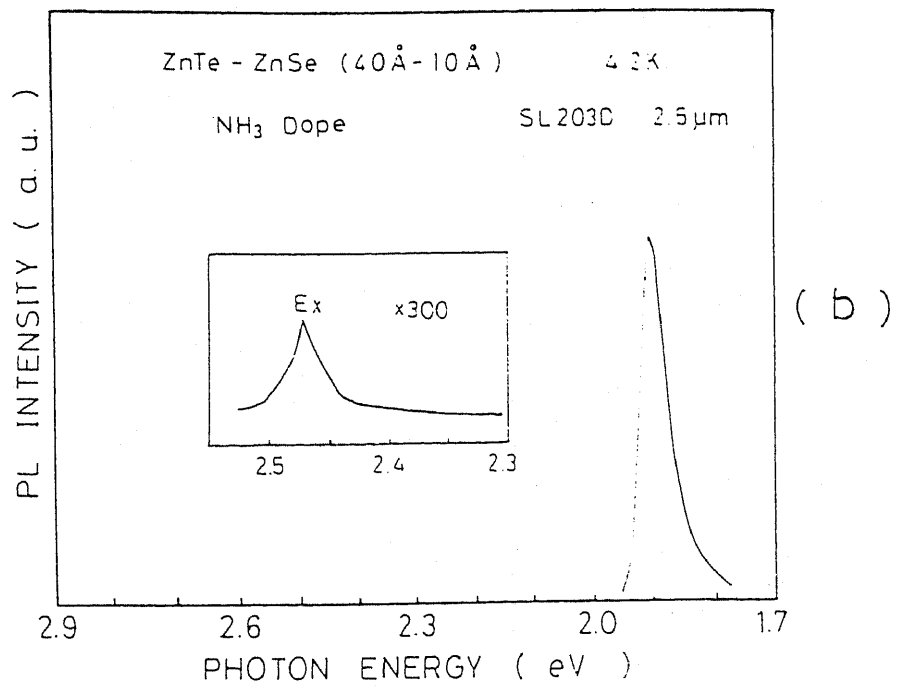
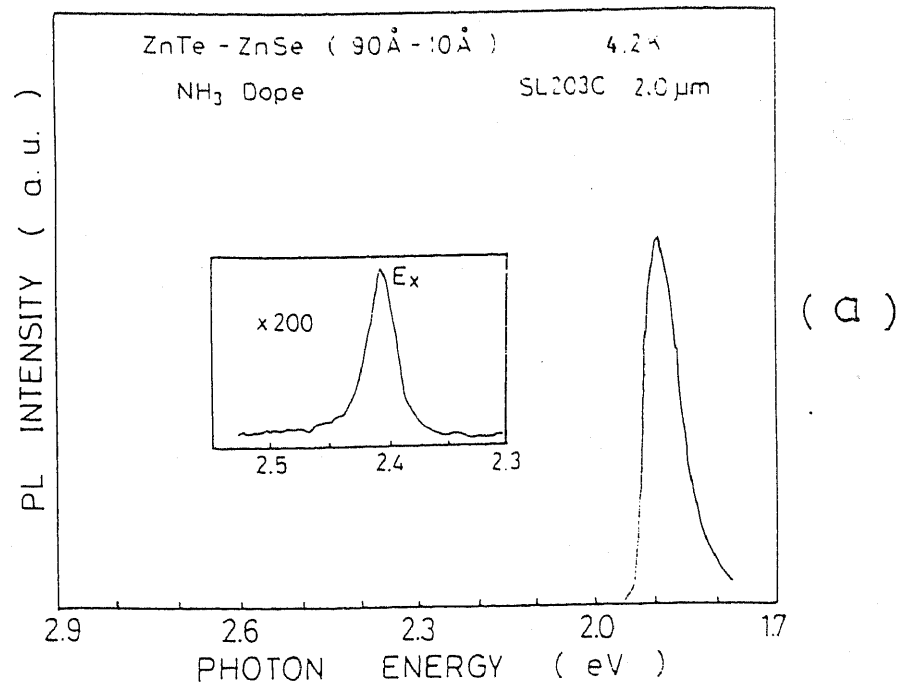


Fig. 3-22 PL spectra for N doped ZnTe-ZnSe SL's with the period length of 100Å(a) and 50Å(b).

(a) P-type ZnTe-ZnSe SL's

サンプル名	ドーパント	p (cm^{-3})	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	その他
SL008C	Li, P	4.0×10^{16}	8.6	(30A-10A) \times 600 層 375°C (Li ₃ P)
SL011H	Li, P (H ₂)	2.1×10^{17}	8.3	(30A-10A) \times 750 層 450°C (Li ₃ P)
SL203D	N ₂	2.3×10^{18}	0.07	(30A-10A) \times 500 層

(b) P-type ZnTe films

サンプル名	ドーパント	p (cm^{-3})	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	その他
TE011D	Li, P	3.7×10^{15}	20	375°C (Li ₃ P)
TE012G	Li, P (H ₂)	8.1×10^{16}	3.1	450°C (Li ₃ P)
TE201J	N ₂	1.1×10^{17}	1.1	

Table 3-1 Electrical results of the p-type ZnTe-ZnSe SL's (a) and the p-type ZnTe films (b).

表より、同一条件でドーピングを行っているにも関わらず、超格子はZnTe薄膜より正孔密度で1桁程度大きくなっている。さらに、このNドーピング超格子の77Kにおける正孔密度は $2.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と、室温の測定値より約1桁程度の減少に留まっている。これらの事を考え合わせると、超格子中でのアクセプタの活性化エネルギーは、ZnTe中より小さくなっているのではないかと考え、超格子中でのNアクセプタの活性化エネルギーを求めるために、図3-23に示す正孔密度の温度依存性を測定した。この傾きより計算されたアクセプタの活性化エネルギーは、10meVとかなり小さくなった。高い正孔密度によるアクセプタの非局在化により、活性化エネルギーが小さくなっているように見える事も考えられるが、非局在化が起こっていたとしても、この程度の正孔密度(10^{17} cm^{-3})では、それほど進行しているとは考えにくく、何らかの原因で超格子中の活性化エネルギーがZnTe中より小さくなった事によるものと考えられる。

超格子中で活性化エネルギーが小さくなる原因としては、以下に示す2通りが考えられる。第一に、ZnTeにかかる歪により $J = 3/2$ バンドでの縮帯が解け $M_j = \pm 3/2$ と $M_j = \pm 1/2$ の2つのバンドに分かれる。歪を受けたZnTeにおける $M_j = \pm 3/2$ バンドの有効質量は $0.2 m_0$ になり、歪を受けないZnTe中の $0.6 m_0$ に対し約 $1/3$ になる。もしアクセプタの活性化エネルギーが水素原子モデルで近似できるとすれば $-m^*/n^2$ で表され、有効質量の減少によりZnTe中のアクセプタ準位の約 $1/3$ になるというものである。尚、有効質量の計算式には次式を用いた。⁵⁹⁾

$$1/m^* = 3 (1/m_1 + 1/m_2 + 1/m_3)$$

ここで、 m_1 、 m_2 、 m_3 は藤安らの論文値⁴⁰⁾を用いた。

第2に考えられるのは、アクセプタ不純物であるNの拡散効果である。III-V族の変調ドーピングGaAlAs-GaAs超格子に見られる現象と

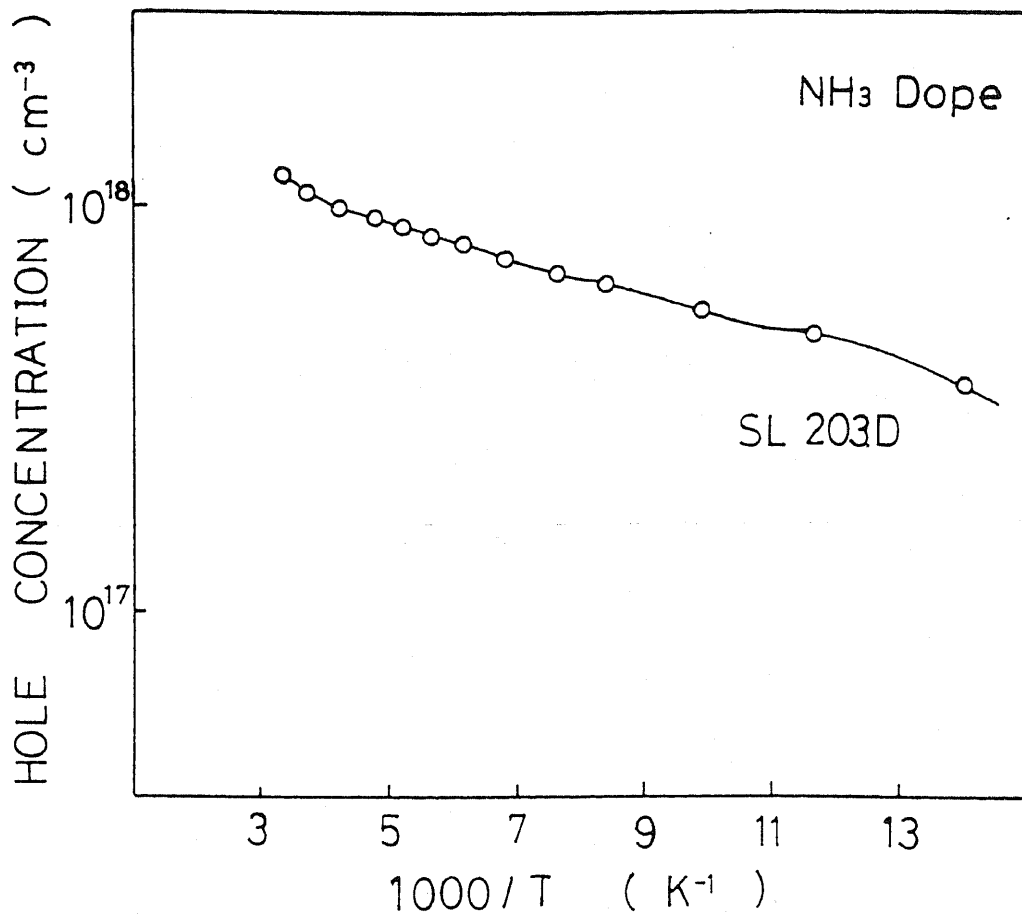


Fig. 3-23 The dependence of the hole concentration for N doped ZnTe-ZnSe SL's on the temperature.

同様、アクセプタ不純物の一部が $ZnTe - ZnSe$ 超格子中で、正孔にとってバリアー層になっている $ZnSe$ 層内へ拡散し、その拡散したアクセプタ不純物はバリアー層内で、どのような温度でも全てイオン化することができるためと考えられる。⁶⁰⁾

一方、 $ZnTe - ZnSe$ 超格子の n 型制御は、 Cl をドーピングすることにより試みたが $ZnTe$ 薄膜同様抵抗が下がらず、現在まで、 n 型伝導を示す超格子は得られていない。

第4章 ZnSe薄膜およびZnSe-ZnS超格子

4-1 ZnSe薄膜のn型制御

ZnSe薄膜のn型制御は、Clをドーピングすることにより行った。図4-1へ基板温度280°Cで膜厚を1.2 μ mで一定とした時の、ZnCl₂温度とX線(400)回折ロックンクカーブの半値幅(FWHM)との関係を示す。ZnCl₂温度を上昇させることは、ZnCl₂の蒸発量を増加させることになるため、温度上昇と共に過剰ドーブとなり半値幅が増加して結晶性が劣化している。基板温度を280°Cとした理由は、後ほど詳しく述べるが、アンドープZnSe薄膜で最も結晶性の良い膜が得られた温度であったためである。GaAs基板上へのZnSe薄膜成長において、X線ロックンクカーブ半値幅の成長膜厚依存性はすでに報告されており、4.9 μ mの膜厚で95 arc secが得られている。³⁴⁾ この値は、現在までで最も小さい値である。この報告では、1.2 μ m膜厚ZnSe薄膜の半値幅は約200 arc secとになっており、図4-1中波線で示した、我々の作製したアンドープZnSe薄膜の値とほぼ一致した。したがって、我々の作製したZnSe薄膜は、歪の影響を考慮すれば、かなり結晶性の良いものと考えられる。このことは、次に述べるPL特性でも確認されている。

次に、ZnCl₂温度とPL特性との関係を図4-2に示す。ZnCl₂温度200°Cを除けば、Clに束縛された励起子発光(I₂)が支配的なPLスペクトルを示し結晶性良好である事が分かる。ZnCl₂温度200°Cでは束縛励起子発光が消え、低エネルギー側の発光が支配的になっている。この事は、Clの過剰ドーブによる結晶性劣化によるものと思われる。図中の低エネルギー側の発光は、SA(self-activated)発光と呼ばれ、発光中心はZn空孔と最近接位置にあるドナーの複合欠陥と考えられている。⁶¹⁾

これらのPL特性より、ZnCl₂温度は180°C付近が良質の薄膜が

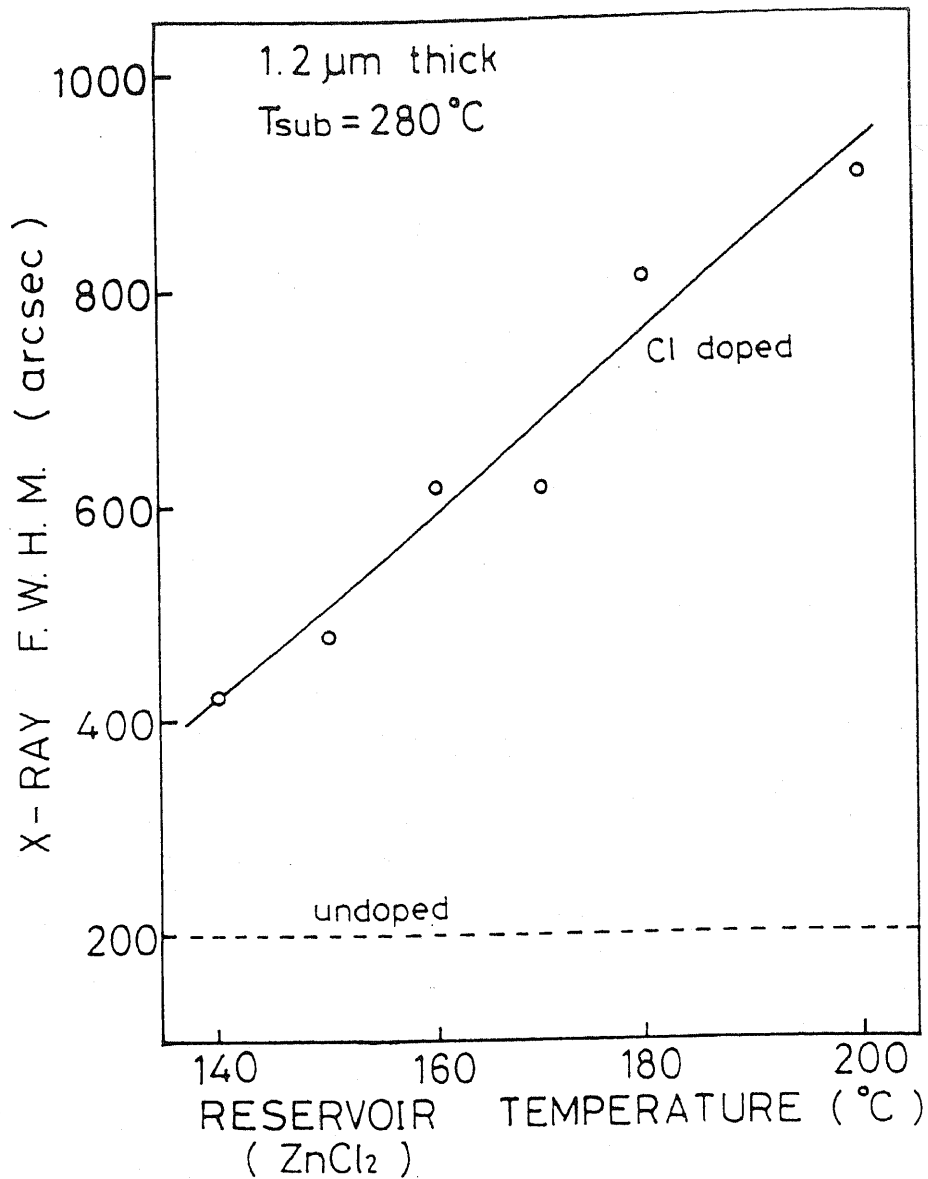


Fig. 4-1 FWHM of the (400) diffraction from X-ray rocking curves for Cl doped ZnSe films grown at the substrate temperature of 280°C as a function of the reservoir temperature.

The dashed line indicates FWHM of the undoped ZnSe films grown by HWE. The thickness of the films is constant at $1.2\mu\text{m}$.

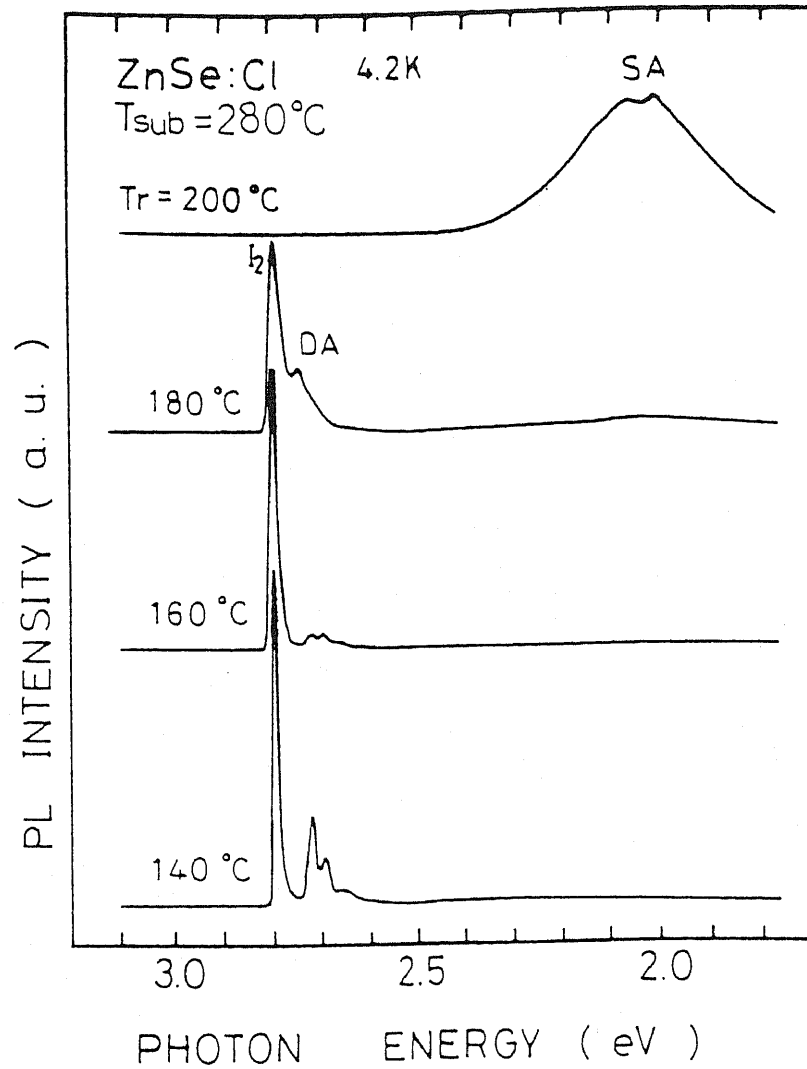


Fig. 4-2 PL spectra for the Cl doped ZnSe films grown at different reservoir temperatures with constant substrate temperature of 280°C.

得られるドーピングの限界と考えられるため、そのドーピング温度で作製したClドープZnSe薄膜のX線ロックアップカーブ半値幅と基板温度との関係を図4-3に示す。図中波線で示したアンドープ膜は、280°C付近で極小値を取り、その後基板温度上昇と共に増加している。この理由は第3章でZnTe薄膜についてすでに述べたが、基板温度の低いところでは、原子が十分に動き回れないためであり、高いところでは、原子の再蒸発による欠陥等の発生や基板からのGaオートドーピングによるものと考えられている。⁵⁴⁾一方、ClドープZnSe薄膜では、全体としてアンドープのものより半値幅が大きくなっており、特に低温部での差が大きい。これは基板温度が低いことによりClの再蒸発が抑制され、膜中のClドーピング量が増加するためと考えられる。これらの関係をさらに詳しく調べるために測定したPL特性と基板温度との関係を図4-4に示す。これらのスペクトルでは、膜中の複合欠陥により生ずるSA発光は、基板温度280°C~320°Cでは現れておらず、この温度範囲では、比較的良質な結晶が得られていることが確認された。さらに、その温度範囲でのDA発光は280°Cから観測されており、基板温度の上昇と共に発光強度が増加していることが分かる。この事より、Cl以外のドナーまたはアクセプターが膜中に取り込まれており、基板温度の上昇と共にその量が増加しているためと考えられる。原因はZnTe薄膜形成時同様、GaAs基板からのGaオートドーピングが考えられるが特定はされていない。これらの結果より、基板温度の最適値は280°C付近と考えられる。

ZnSeにおけるClの活性化エネルギーは、これらPLスペクトル中のI₂発光線の光子エネルギー(2.795 eV)より求められ26.7 meVとなり、報告されている値と良い一致を示した。⁶²⁾ Clドナーの活性化エネルギーは、次式の関係を用いて計算した。⁶³⁾

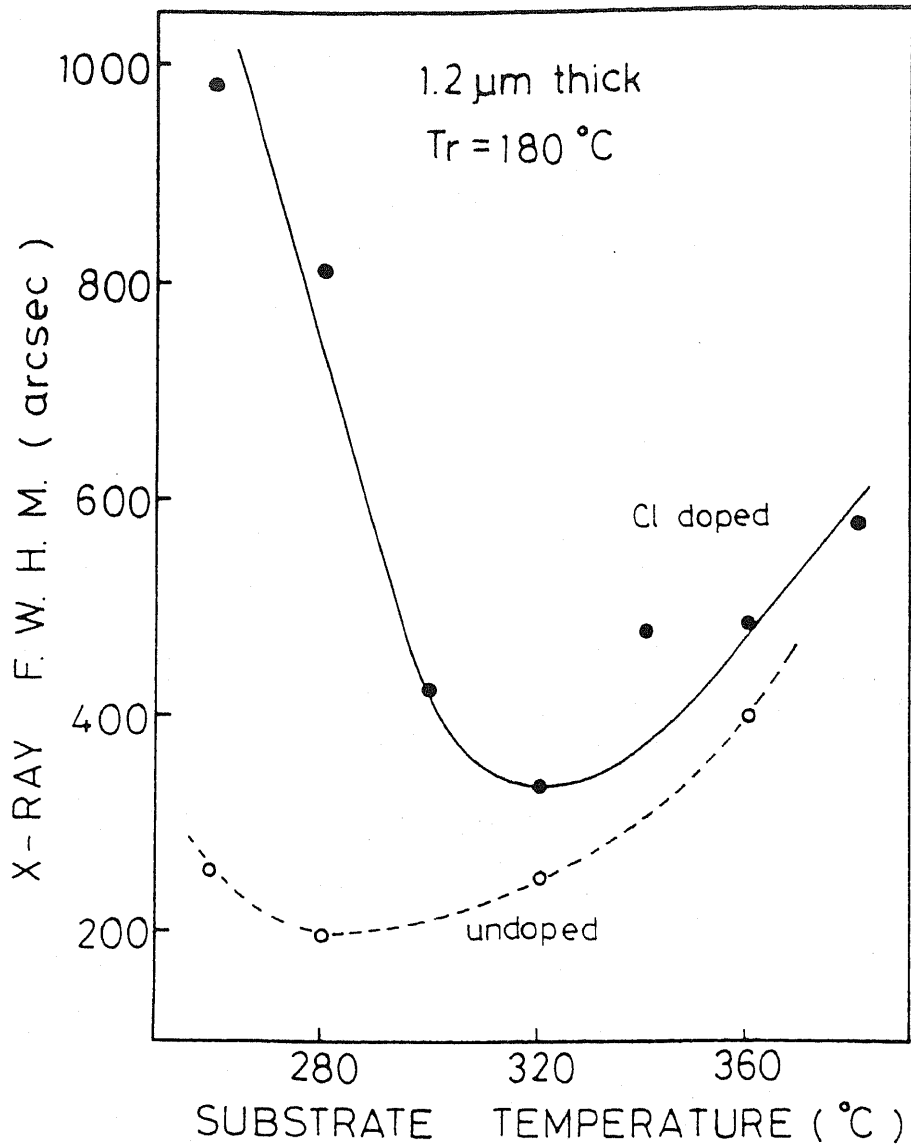


Fig. 4-3 FWHM of the (400) diffraction from X-ray rocking curves for Cl doped ZnSe films grown at the reservoir temperature of 180°C as a function of the substrate temperature.

The dashed line indicates FWHM of the undoped ZnSe films grown by HWE. The thickness of the films is constant at $1.2\mu\text{m}$.

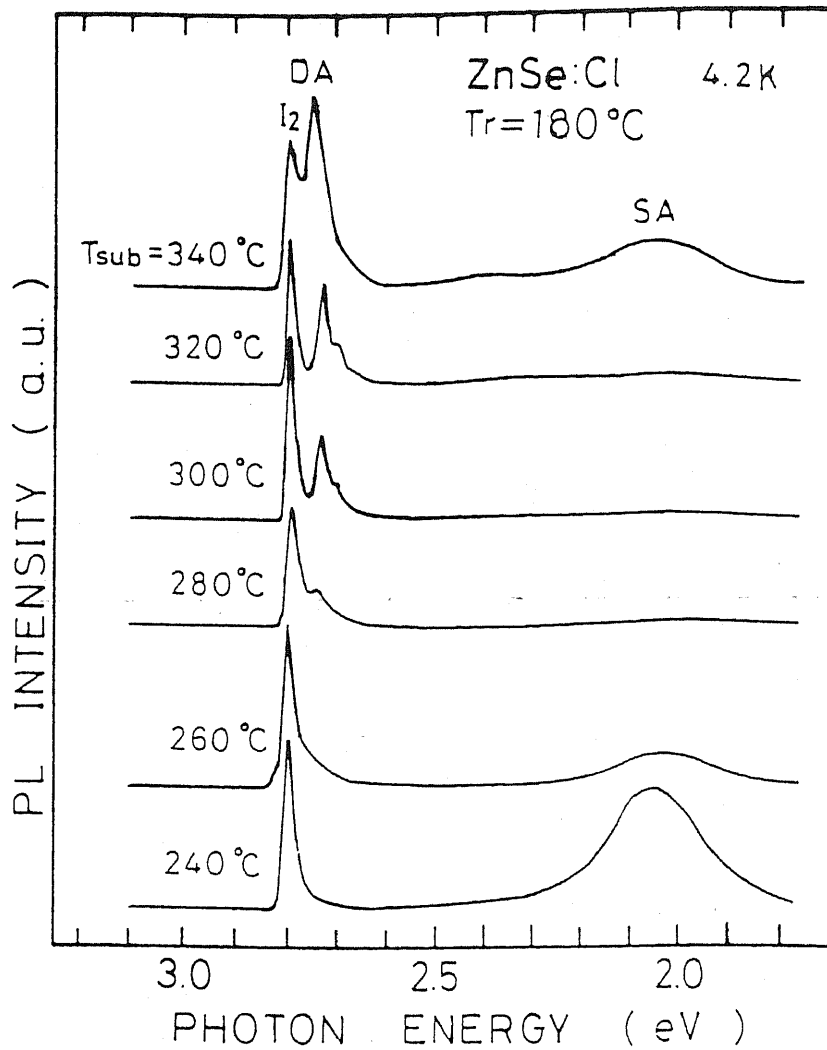


Fig. 4-4 PL spectra for the Cl doped ZnSe films grown at different substrate temperatures with constant reservoir temperature of 180°C.

$$E(I_2) = E_g - E_{ex} - 0.15 E_D \quad (4-1)$$

ここで、 $E(I_2)$ は I_2 発光線の光子エネルギー、 E_g は $ZnSe$ のバンドギャップ ($E_g = 2.82 \text{ eV}$)、 E_{ex} は自由励起子の束縛エネルギー ($E_{ex} = 21 \text{ meV}$)⁶⁴⁾、 E_D はドナーの活性化エネルギーである。

膜中のドナーが Cl であることを確認するために、 $GaAs$ 基板上に作製した Cl ドープ $ZnSe$ 薄膜について、SIMS 分析を行い図 4-5 で示す結果が得られた。分析した試料は表面より Cl ドープ $ZnSe$ / $GaAs$ 基板の 2 層構造になっており、 As イオンと Se イオンは、それぞれ $GaAs$ 基板と $ZnSe$ 成長層を示している。 Cl イオンは基板から成長層の間で 2 桁以上の増加がみられ、成長層内に Cl が多く含まれていることが明らかになった。成長層表面付近で Cl が大きく減少しているのは、ホットウォール炉からの熱放射により、成長層表面温度が高くなるため、 Cl が再蒸発したものと考えられる。さらに、成長層中で酸素が多く検出されており、伝導型制御の妨げとなる可能性があるため、ロードロック機構の採用等による対策が必要と考えられる。

基板温度を 280°C で一定とし、 $ZnCl_2$ 温度によりドーピング量を変化させた時の、電気的特性を図 4-6 に示す。 $ZnCl_2$ 温度を $140^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$ とすることで電子密度は $8.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \sim 2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率は $10.2 \Omega \cdot \text{cm} \sim 0.03 \Omega \cdot \text{cm}$ での制御が可能であった。レーザーダイオードおよび発光ダイオードへの応用を考えた場合、 10^{19} cm^{-3} オーダーの電子密度は電子注入層として十分であると考えられる。さらに、移動度については電子密度 $10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ では、MBE により作製されたものとほとんど同程度であるが、 10^{18} cm^{-3} 以上では報告されている値より小さい。^{34) 37)} これは、 Cl ドナーを補償するアクセプターが多量に混入し活性化率が低下したためと考えられる。その 1 つの例として、先ほどの SIMS 分析

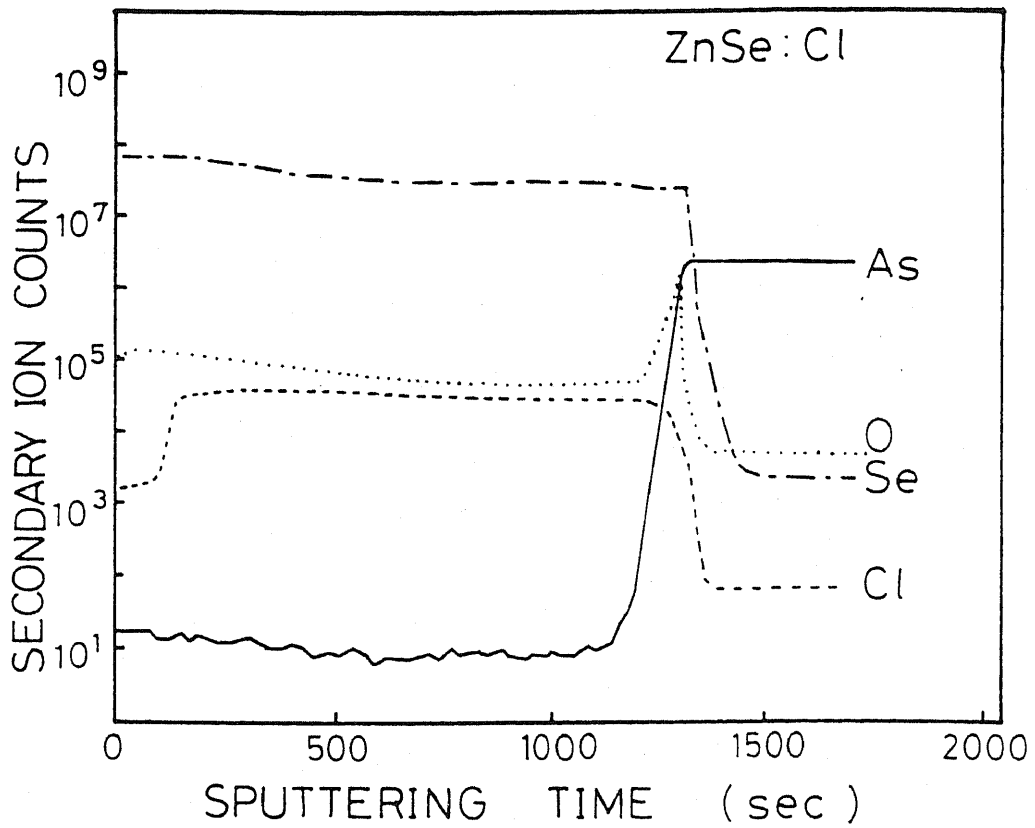


Fig. 4-5 Depth profiles of the Cl doped ZnSe film grown on GaAs substrate by SIMS analysis.

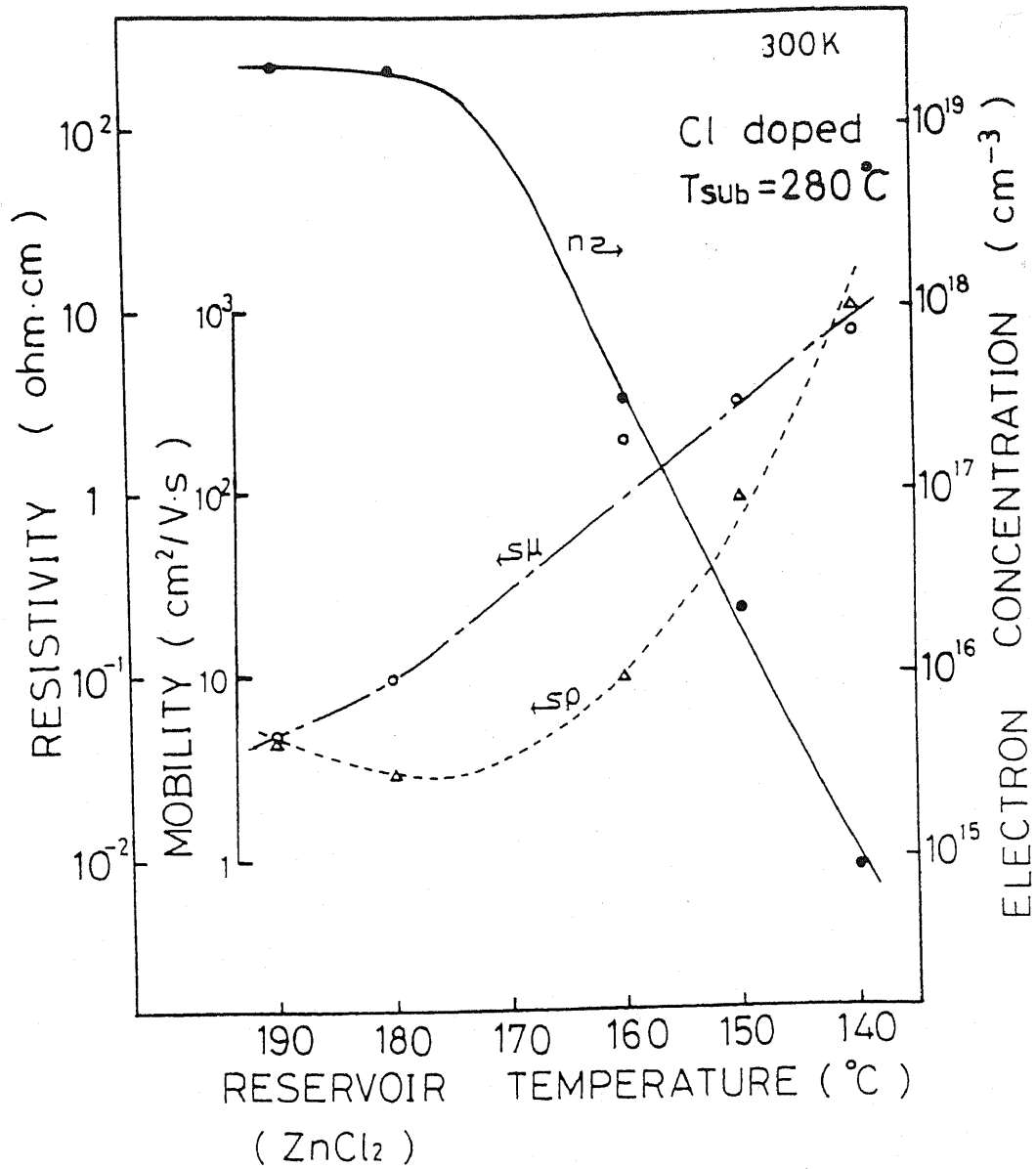


Fig. 4-6 The dependence of the electrical properties on the reservoir temperature for the Cl doped ZnSe films on GaAs(100) at the substrate temperature of 280°C .

でも述べたように、成長層中に含まれている酸素の混入があげられる。

4-2 ZnSe 薄膜の p 型制御

P 型 ZnSe 薄膜成長には、ZnTe 薄膜成長と同様、NH₃ガスの熱分解により生じた窒素 (N) をアクセプタ不純物として用いた。基板温度設定は、前節で述べた様に、n 型 ZnSe 薄膜作製時の最適条件である 280°C とした。ZnSe 炉ソース部の温度は、NH₃ガスの熱分解効率が温度に依存することを考慮して、650°C ~ 700°C とした。図 4-7 に作製した N ドープ ZnTe 薄膜の PL 特性を示す。上のスペクトルは、ソース温度 660°C で成長レート 1.0 Å/sec のもの、下のスペクトルは、ソース温度 680°C で成長レート 1.8 Å/sec である。両スペクトルとも 2.3 eV 付近の Cu グリーンと呼ばれている、深いアクセプタ準位と浅いドナー準位間の再結合による発光が支配的なスペクトルとなっている。⁶⁵⁾ この深い準位の発光は、結晶性と密接に関わっており、これらの発光に代わり束縛励起子発光が支配的な PL スペクトルを示す結晶性良好な薄膜を得ることが今後の課題である。

次に、バンド端近傍における PL スペクトルを図 4-8 に示す。上のスペクトルは、図 4-7 同様、成長レート 1.0 Å/sec で、下のスペクトルは、1.8 Å/sec に対応している。上のスペクトルは、N に束縛された励起子発光 (I₁) が支配的となっている。一方、下のスペクトルは、I₁ も観測されているが、DA 発光が支配的な PL スペクトルとなっており、LO フォノン発光も観測されていることより、比較的結晶性の良いことが分かった。この DA 発光の光子エネルギーより、N の活性化エネルギーを (3-1) 式を用いて計算すると、E_A = 95 meV となった。尚、この計算では、E_D = 26.7 meV (Cl を想定)、E_g = 2.82 eV (ZnSe のバンドギャップ)、クーロンエネルギーは ZnTe 同様 12 meV を用いた。さらに、I₁ 発光の光子エネルギー

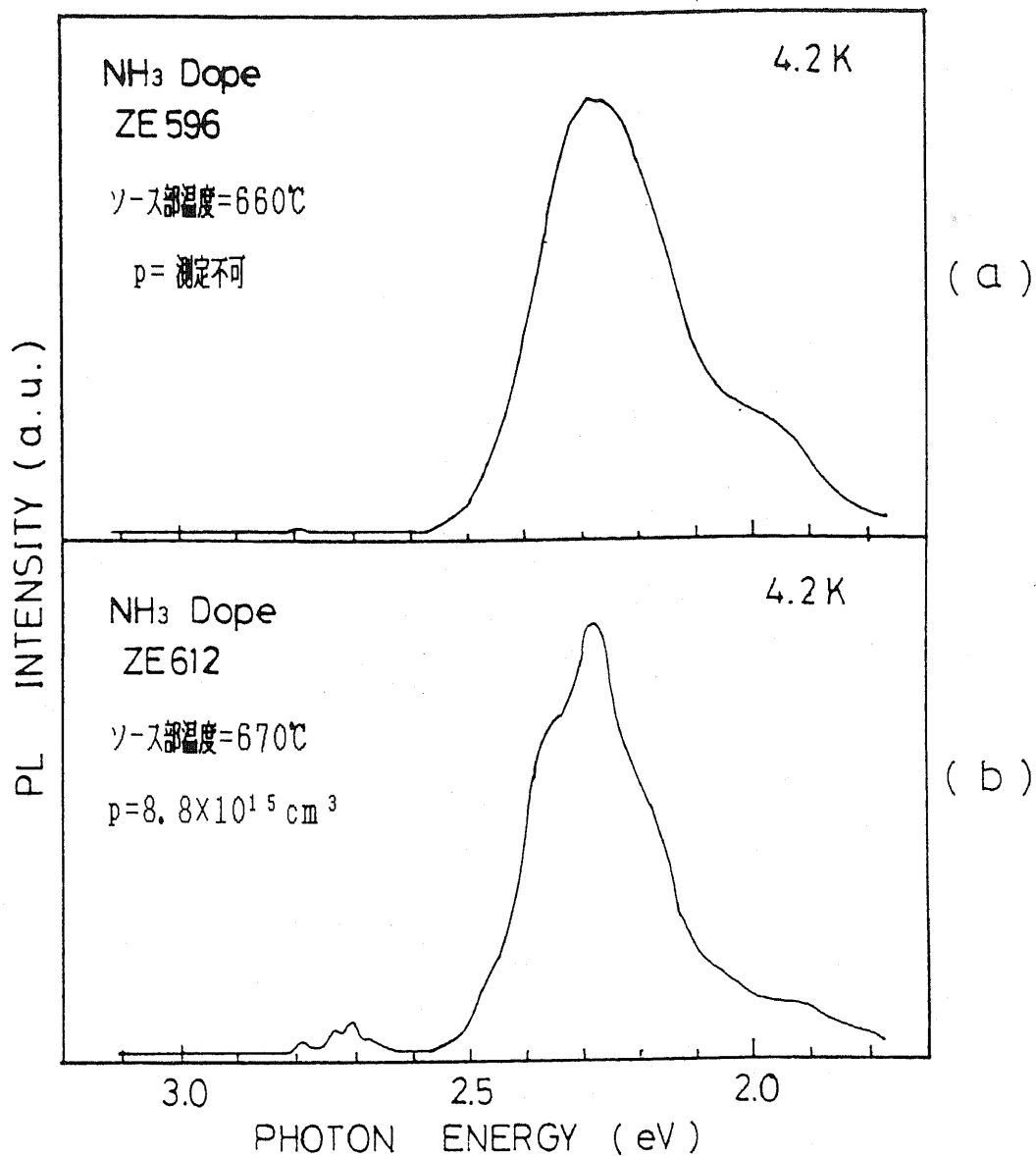


Fig. 4-7 PL spectra for the N doped ZnSe films which indicate low hole concentration (a) and high hole concentration (b).

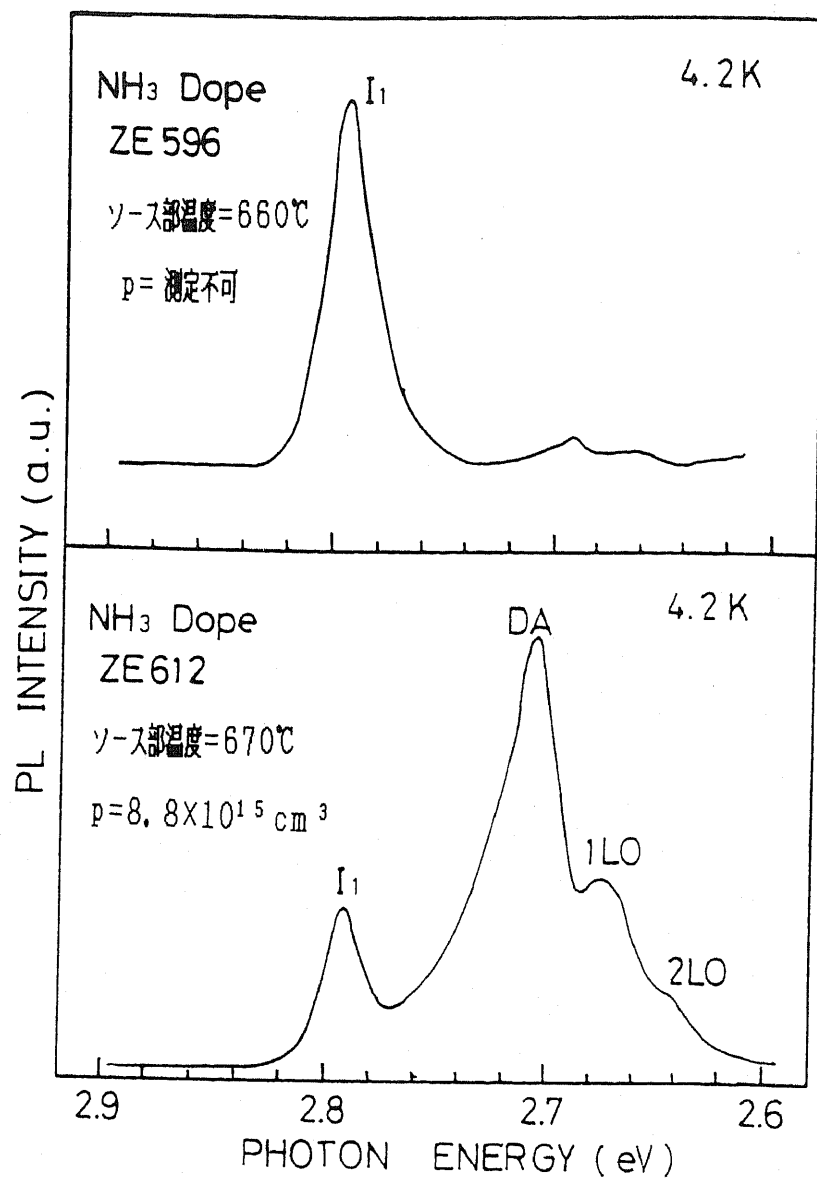


Fig. 4-8 PL spectra near the band-edge for the N doped ZnSe films with high resistivity (a) and low resistivity (b).

ギーより E_A を求めると、次式より⁶⁶⁾、

$$E(I_1) = E_g - E_{ex} - 0.08 E_A \quad (4-2)$$

$E_A = 90 \text{ meV}$ となった。ここで、 $E(I_1)$ は、 I_1 発光の光子エネルギー、 E_{ex} は、自由励起子の束縛エネルギー ($E_{ex} = 21 \text{ meV}$)⁶⁴⁾ である。DA 発光および I_1 発光の光子エネルギーより求められた E_A は、報告されている値 ($100 \pm 15 \text{ meV}$) と良い一致を示した。
30)

作製した N ドープ ZnSe 薄膜の電気的特性を表 4-1 に示す。ZE 596 と ZE 615 は、それぞれソース温度設定 660°C と 680°C であり、それ以外は全て 670°C である。ZE 596 以外は抵抗が下がりホール効果測定が可能であった。ソース温度 680°C 以上の温度についても実験を行ったが、成長レートがソース温度上昇に伴い大きくなるため、作製した ZnSe 薄膜の結晶性が著しく低下してしまった。表中の ZE 615 は、我々の作製した薄膜中で最も低抵抗となり、正孔密度 (p) = $2.35 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率 (ρ) = $0.86 \Omega \cdot \text{cm}$ 、移動度 (μ) = $31 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示した。これらの電気的特性と先ほどのバンド端近傍の PL 特性を比較すると、抵抗の下がっていない ZE 596 は、 I_1 発光が支配的であり、下がった ZE 615 は、DA 発光が支配的な PL スペクトルを示していることが分かった。表で示した残りの薄膜についても、程度の違いこそ多少有るが、DA 発光が支配的な PL スペクトルになった。これらの現象は、吉川ら⁶⁵⁾ により発表されているものと一致している。

SAMPLE NAME	成長率 (/s)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	p (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)
ZE596	0.9	—	—	—
ZE601	1.4	44	7.7×10^{15}	18
ZE603	1.5	49	3.3×10^{15}	39
ZE604	1.5	33	3.8×10^{15}	49
ZE606	1.5	32	2.4×10^{16}	8.2
ZE608	1.5	31	5.3×10^{15}	38
ZE609	1.6	27	6.8×10^{16}	3.4
ZE610	1.5	32	5.2×10^{15}	38
ZE611	1.5	40	6.6×10^{15}	24
ZE612	1.5	12	8.8×10^{15}	61
ZE615	1.8	0.86	2.4×10^{17}	31

Table 4-1 Electrical results of the N doped p-type ZnSe films.

4-3 ZnSe-ZnS超格子の伝導型制御

ZnSe薄膜への不純物ドーピングにより、n型では、電子密度 10^{19} cm^{-3} オーダーのもの、p型では、正孔密度 10^{17} cm^{-3} オーダーのものが得られることを、前節まで述べた。本節では、それらの成長条件により作製した不純物ドーピングZnSe-ZnS超格子について述べる。

作製方法を以下に述べる。最初に、ZnSe層を成長させた後、ヘッド部をZnS炉上へ移動させ、アンドープZnS層を成長させる。このサイクルが超格子の1周期となり、これを何回繰り返すかで超格子全体の厚さが決定される。ここで、n型超格子作製時はClドーピングZnSe層を用い、p型超格子作製時はNドーピングZnSe層を用いた。このn型およびp型ZnSe層の成長条件は、それぞれ前述した最適条件を用いた。したがって、これらの超格子は全てZnTe-ZnSe超格子同様、ZnSe層のみにドーピングされた変調ドーピング超格子となっている。

まず最初に、Clドーピングn型ZnSe-ZnS超格子について述べる。図4-9に膜厚約 $2.2 \mu\text{m}$ で1周期中のZnS層厚を 10 \AA 一定とし、ZnSe層厚を 20 \AA 、 40 \AA 、 80 \AA と変化させた超格子のX線回折パターンを示す。全てのX線回折パターンでサテライトピークが数多く観測され、周期性の良い超格子の形成が確認された。さらに、サテライトピークの位置より計算された超格子の周期は、予定の周期と良く一致した。次に、これら超格子のバンド端近傍におけるPLスペクトルを図4-10に示す。上からZnSe(80 \AA)-ZnS(10 \AA) $\times 250$ 周期、ZnSe(60 \AA)-ZnS(10 \AA) $\times 320$ 周期、ZnSe(20 \AA)-ZnS(10 \AA) $\times 750$ 周期の超格子で膜厚は全て約 $2.2 \mu\text{m}$ である。各々のスペクトルで支配的な発光(E_x)は、SLN47で約 2.82 eV 、SLN48で約 2.84 eV 、SLN50で約 2.88 eV と、超格子1周期中のZnSe層とZnS層の膜厚比に依存している。その上、 E_x の光子エネルギーは全て、ZnSeにおけ

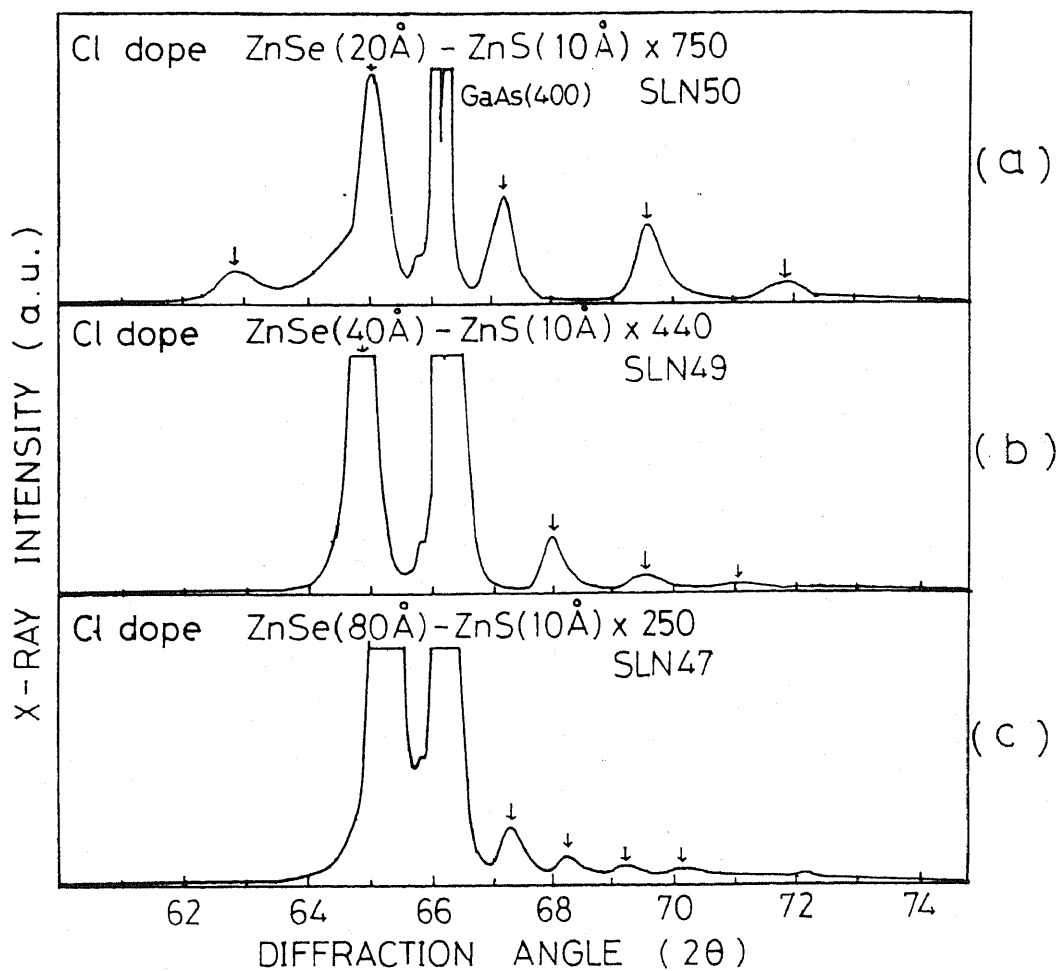


Fig. 4-9 The satellites of the X-ray diffraction pattern for the Cl doped ZnTe-ZnSe SL's with the period length of 30Å(a) and 50Å(b) and 90Å(c).

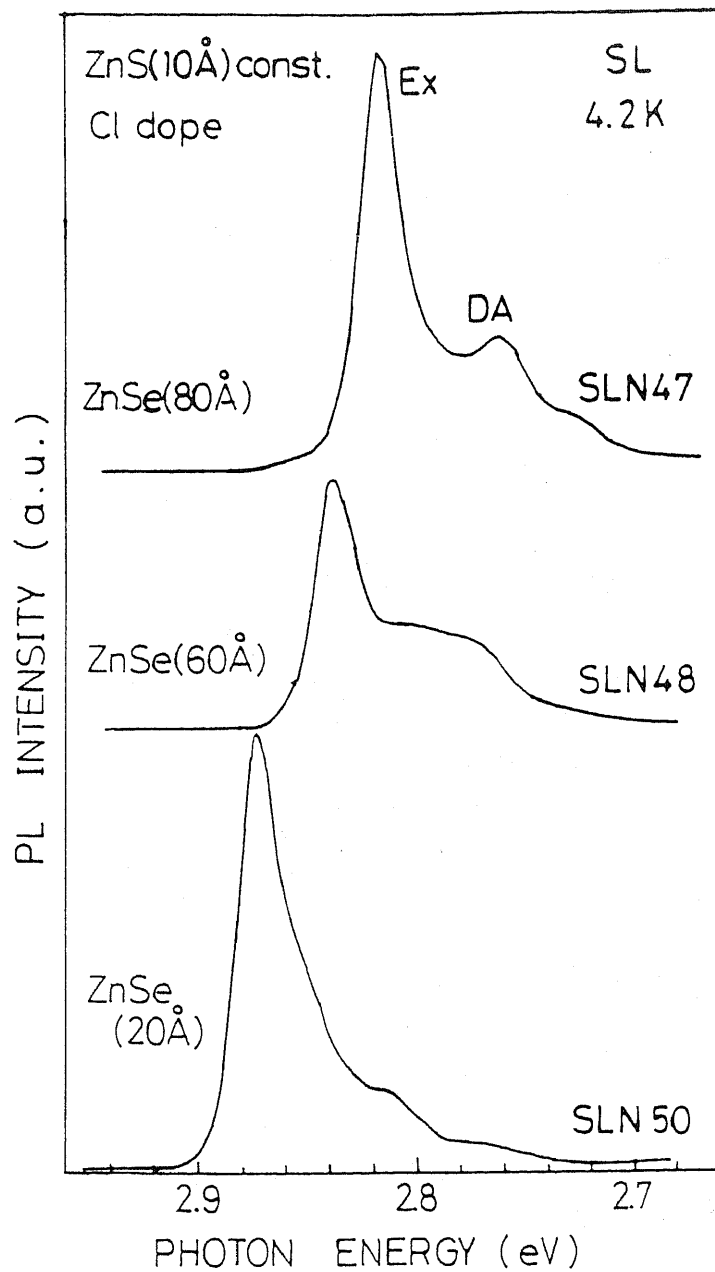


Fig. 4-10 PL spectra for the Cl doped ZnSe-ZnS SL's of different period length.

The ZnSe layer thickness of one SL period was 80Å, 60Å and 20Å with constant ZnS thickness of 10Å.

る自由励起子による発光のエネルギーより大きいため、この発光は超格子の量子井戸間遷移によるものと考えられる。一方、全てのスペクトルで、 E_x より低エネルギー側に観測されている、発光強度が弱く半値幅の大きい発光は、アンドープの超格子では観測されていないためD Aペア発光と考えられる。⁶⁷⁾

図4-11で、1周期中のZnS膜厚を10 Åで一定とした時のZnSe膜厚と E_x のエネルギーとの関係を示す。先ほど述べたように、ZnSe膜厚の減少に伴いエネルギーが増加している事が分かる。この傾向は、ZnSe-ZnS超格子1周期中のZnSe膜厚と発光エネルギーシフトの関係として報告されているものと一致している。⁴⁵⁾ 図中、波線で示したカーブはZnTe-ZnSe超格子と同様に、EFA法⁵⁸⁾を用い量子井戸のバンド端を計算した結果について示した。 E_x と計算値の差は、量子井戸励起子の束縛エネルギーによるものと考えられ、III-V族化合物では、このエネルギーは井戸幅が小さくなるに従い大きくなる事が報告されている。⁶⁸⁾ したがって、図4-10でZnSe膜厚の減少に伴い、しだいに E_x と計算値の差が大きくなってゆくのは、励起子の束縛エネルギーの増加によるものと考えられる。

表4-2に示すように、ClドープZnSe-ZnS超格子の電気的特性は、超格子1周期中のZnS膜厚10 Å、20 Å、40 Åについて、それぞれZnSe膜厚を変化させた超格子を作製し測定を行った。超格子1周期中のZnSe膜厚が薄い超格子では、抵抗が大きいためVander Pauw法による測定ができなかった。この表より、超格子1周期中のZnSe層とZnS層の膜厚比を変えることにより、電子密度は $4.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \sim 7.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率は $0.34 \Omega \cdot \text{cm} \sim 190 \Omega \cdot \text{cm}$ で変化するn型ZnSe-ZnS超格子が得られた。現在までのところ、著者らの報告³⁹⁾以外に、ホール効果測定が可能な低抵抗ZnSe-ZnS超格子はn型、p型共に得られていない。

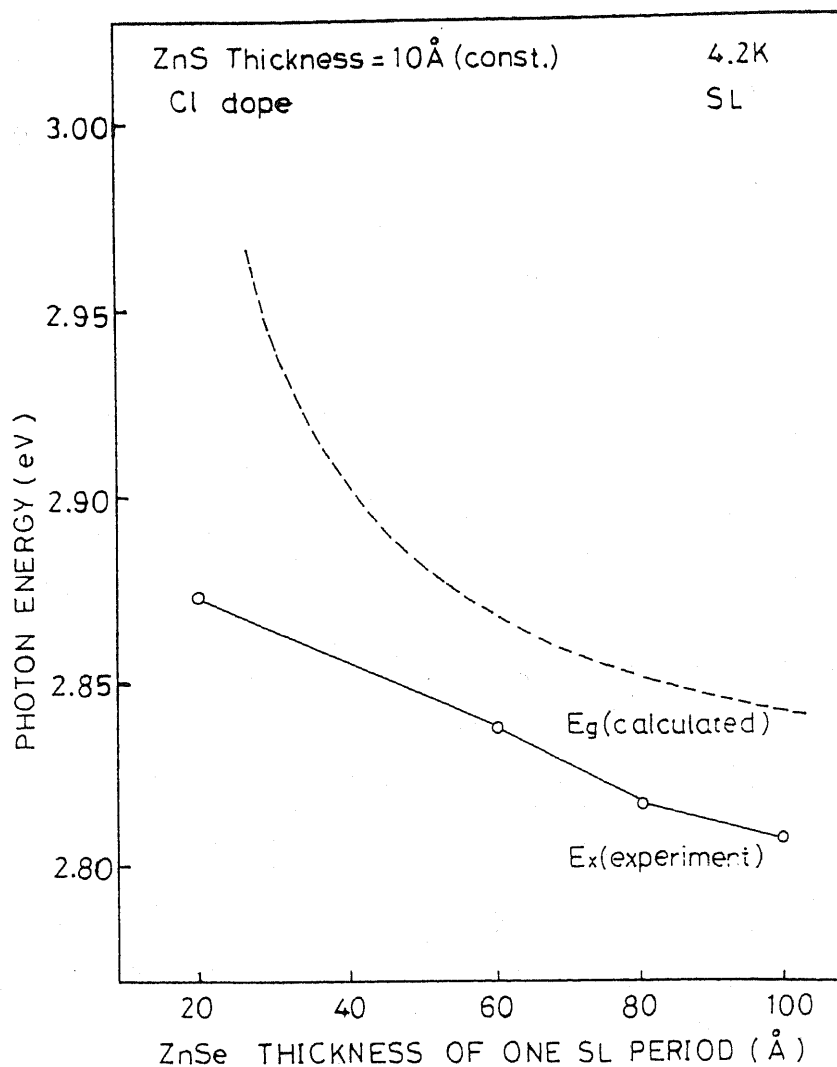


Fig. 4-11 PL photon energy of free exciton dependence for the N doped ZnSe-ZnS SL's on the ZnSe thicknesses of one SL period with constant ZnS thickness of 10Å of one SL period.

The dashed line shows the energy gap of the ZnSe-ZnS SL's calculated by EFA method.

ZnS 10 Å (const.)

SAMPLE NAME	周期 (Å) (ZnSe-ZnS)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)
SLN46	(100-10) × 220	0.34	7.1×10^{17}	26
SLN47	(80-10) × 250	1.7	1.3×10^{17}	29
SLN48	(60-10) × 320	—	—	—
SLN49	(40-10) × 250	230	2.4×10^{16}	1.1
SLN50	(20-10) × 750	—	—	—

ZnS 20 Å (const.)

SAMPLE NAME	周期 (Å) (ZnSe-ZnS)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)
SLN52	(100-20) × 180	10	3.6×10^{15}	170
SLN53	(80-20) × 220	—	—	—
SLN54	(60-20) × 270	140	1.7×10^{15}	27
SLN55	(40-20) × 360	—	—	—
SLN56	(20-20) × 550	—	—	—

ZnS 40 Å (const.)

SAMPLE NAME	周期 (Å) (ZnSe-ZnS)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)
SLN57	(100-40) × 160	140	7.1×10^{14}	65
SLN58	(80-40) × 180	190	4.9×10^{14}	67
SLN59	(40-40) × 270	—	—	—

Table 4-2 Electrical results of the Cl doped n-type ZnSe-ZnS SL's.

一方、ZnSe-ZnS超格子のp型制御は、低抵抗p型ZnSe薄膜が得られた条件を用い、前述したClドープZnSe-ZnS超格子作製と同様の方法で、NドープZnSe層とアンドープZnS層を用いた変調ドープの超格子を作製したが、抵抗の低いものが得られずホール効果の測定には至らなかった。

4-4 ZnSe薄膜のpn接合ダイオード

図4-12に、作製したZnSe薄膜のpn接合ダイオードの構造図と77Kでの電流(I)-電圧(V)特性を示す。正孔密度 10^{18} cm^{-3} オーダーのp型GaAs基板上へ、Nドープp型ZnSe薄膜を約2 μm 成長後、Clドープn型ZnSe薄膜を約2 μm 成長し、pn接合を形成した。成長表面と基板裏面のオーミックコンタクトは、インジウム(In)を用いた。成長条件は、Nドープp型ZnSe薄膜成長時は、 10^{17} cm^{-3} オーダーの正孔密度が得られた成長レート(約 $1.8 \text{ \AA}/\text{sec}$)を用い、Clドープn型ZnSe薄膜成長時は、 10^{19} cm^{-3} オーダーの電子密度が得られたZnCl₂温度(180°C)を用い、基板温度については双方共に280°Cとした。図4-12のI-V特性は、良好な整流特性を示し、順方向は3V付近から立ち上がり($V_f \sim 3 \text{ V}$)、逆方向は20V付近でブレイクダウンした。この結果は、MOMBEで作製されたZnSe、pn接合ダイオードのI-V特性と良い一致を示している。⁵⁴⁾

作製したpn接合ダイオードの、77Kにおける発光スペクトルを図4-13に示す。530nm付近の緑色付近の発光が支配的ではあるが、460nm付近の青色領域での発光が弱いながら現れている。我々の作製したpn接合ダイオードは、n型に比べp型のキャリア密度が2桁ほど小さいため、電流を注入したときの電子と正孔の再結合は、p型ZnSe内で起きていると考えられる。したがって、これらのpn接合ダイ

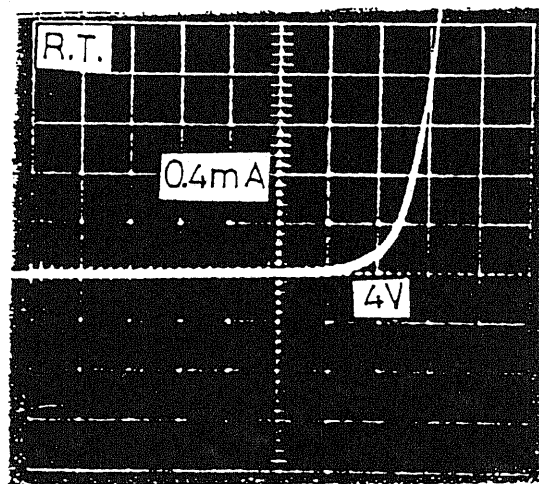
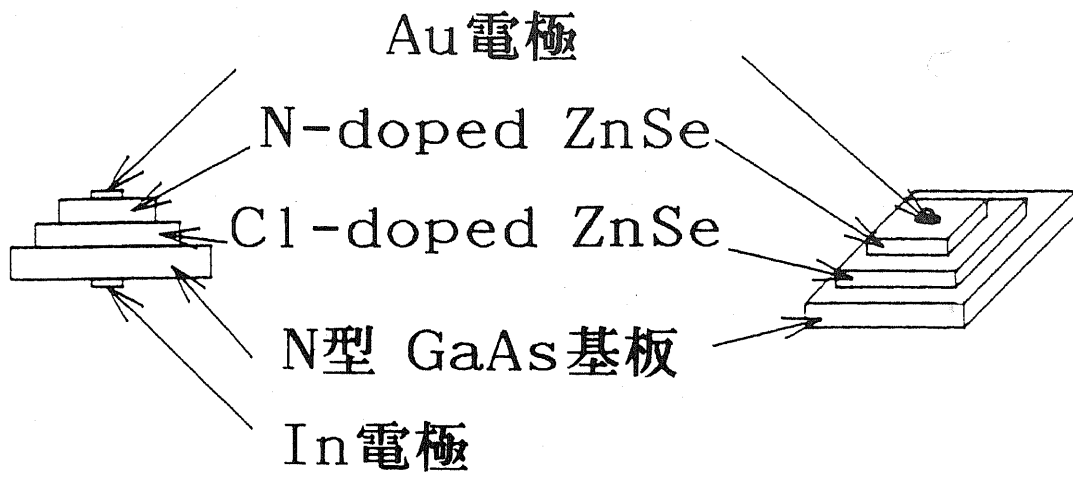


Fig. 4-12 Schematic diagram of the ZnSe pn-junction structure prepared by HWE system with the current-voltage characteristics at room temperature.

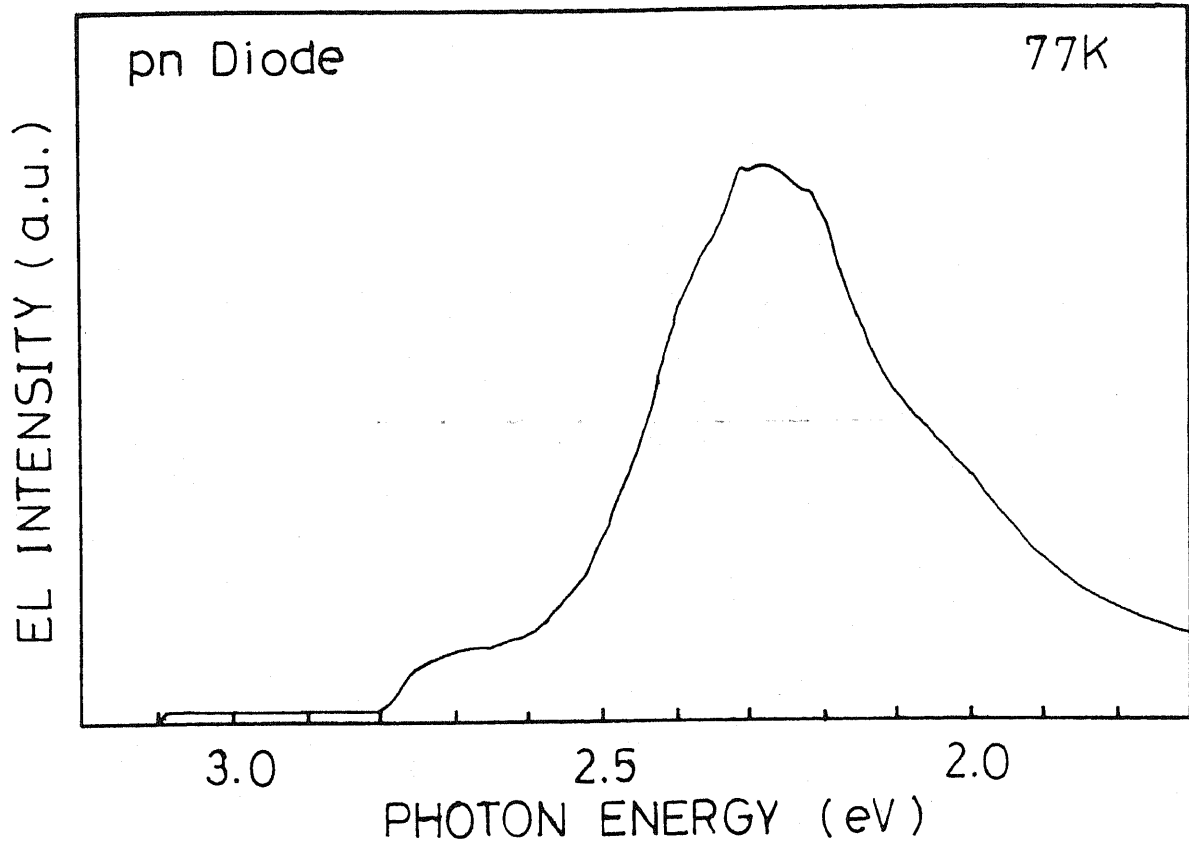


Fig. 4-13 Dc EL spectrum from the device structure shown schematically in Fig. 4-12.

オードにおけるEL特性は、p型ZnSeのPL特性に依存しているのではないかと考え、pn接合ダイオード作製で用いたp型ZnSe薄膜と同一条件で作製した図4-7下図のZE612のPLスペクトルと、図4-13の発光特性とを比較したところ、良い一致がみられた。したがって、pn接合ダイオードの発光特性を改善するには、Nドープp型ZnSe薄膜の結晶性改善が重要である事が分かった。

ここで、p型ZnSe薄膜形成時のソース温度を上昇させる事により、NH₃の熱分解を促進させたpn接合ダイオードを作製したところ、図4-14に示すように77Kと室温で青緑色の発光を示した。77Kでの発光は、先ほどのスペクトルと比較して2.7eV付近の青色が強くなっており、室温でも青緑色発光が得られていることより（図4-13で示したpn接合ダイオードでは室温での発光は観測されなかった）良質なpn接合ダイオードになっていることが確認された。

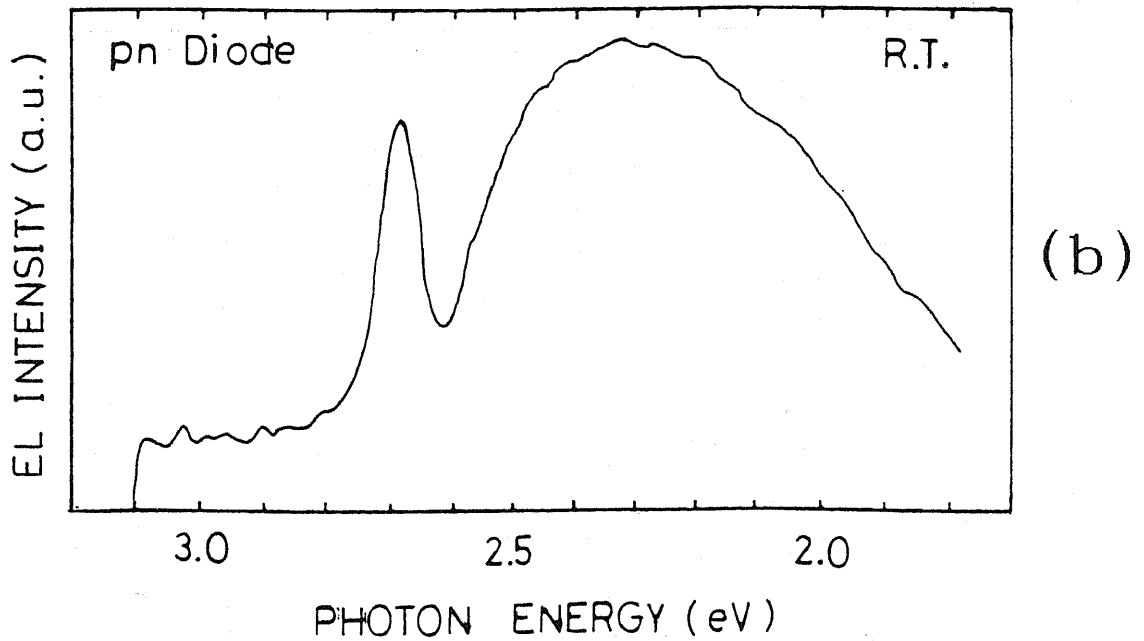
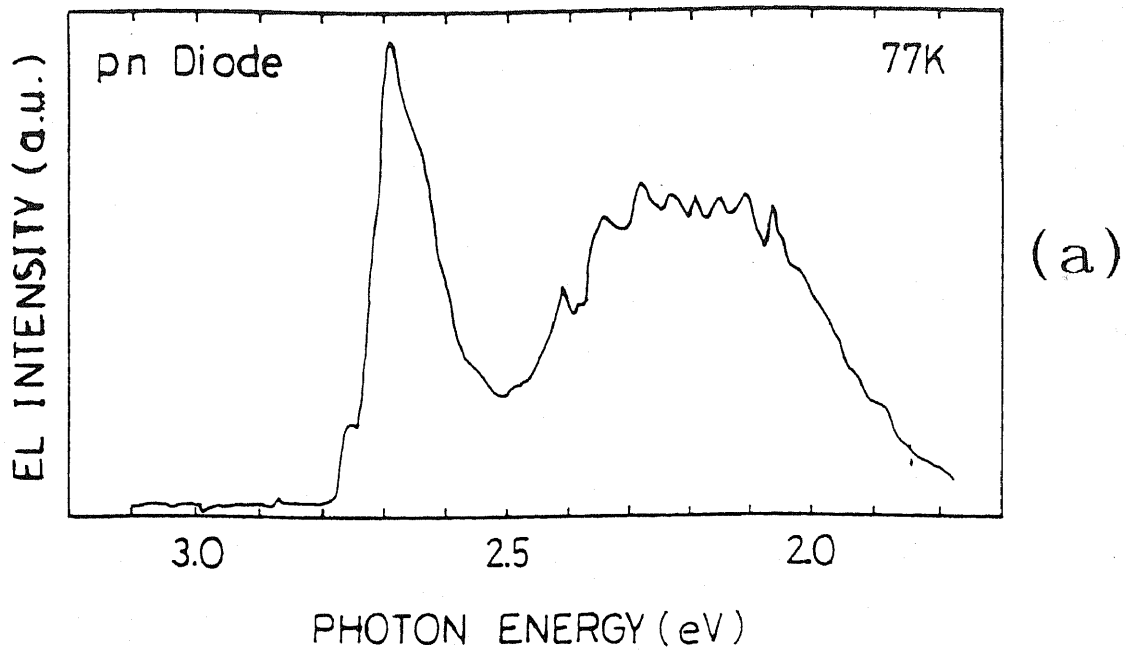


Fig. 4-14 Dc EL spectrum from the device structure shown schematically in Fig. 4-12 measured at 77K (a), and room temperature (b).

第5章 結論

ホットウオールエピタキシー法により、GaAs(100)基板上へ伝導型制御を目的として不純物ドーパZnTe薄膜、ZnSe薄膜、ZnTe-ZnSe超格子およびZnSe-ZnS超格子を作製した。本研究では、ZnTe薄膜およびZnTe-ZnSe超格子のp型不純物として、リチウムリン(Li₃P)および窒素(N)、n型不純物として塩素(Cl)を用い、ZnSe薄膜およびZnSe-ZnS超格子のp型不純物としてN、n型不純物としてClを用いた。

Li₃PドーパZnTe薄膜では、SIMS分析によりドーパ層内で酸素が多く含まれている事を明らかにした。Li₃PのドーピングをH₂雰囲気で行うことにより、正孔密度(p) = $8.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率(ρ) = $3.1 \Omega \cdot \text{cm}$ の酸素をほとんど含まない、良質な低抵抗p型ZnTe薄膜を得ることができた。さらにPL特性から、Li及びPの活性化エネルギー(E_A)は、それぞれ55 meVと66 meVと求められた。

また、NH₃の熱分解により生じたNをドーピングすることにより、 $p = 1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の高い正孔密度を示すNドーパZnTe薄膜が得られた。それらのPL特性は、束縛励起子発光線(I₁)が観測され、結晶性の良いことが分かった。P型ZnTe薄膜で正孔密度が 10^{17} cm^{-3} オーダーを示し、しかもI₁線が観測される良質の結晶は、報告されていない。薄膜中の窒素は、窒素が単体でイオン化しにくいために、(CsN)⁺イオンを検知する事で、SIMS分析により確認した。ZnTe中におけるNの活性化エネルギーは、PL特性と正孔密度の温度依存性より、それぞれE_A = 51 meVと40 meVと初めて求められた。

ZnTe薄膜へのn型ドーパントは、n型ZnSe薄膜成長で行われているZnCl₂の熱分解によるClを用いた。PL特性では、Clドナ

ーに束縛された励起子発光とDAペア発光が観測され、SIMS分析からも膜中のClの存在が明らかにされたが、ホール効果測定可能な低抵抗の膜は得られなかった。同時に、SIMS分析により、ドーパ層中で酸素が多く含まれていることが分かり、それが低抵抗薄膜が得られない理由と考えた。

一方、ZnSe薄膜へのn型ドーピングは、前述したZnTe薄膜同様、ドナー不純物としてClを用いたところ、電子密度(n) = $2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\rho = 0.03 \Omega \cdot \text{cm}$ の低抵抗、高電子密度のn型ZnSe薄膜が得られた。このように高い電子密度を持ちながら、X線ロックアップカーブの半値幅は200 arcsecと小さく、PL特性は励起子発光が支配的なスペクトルとなっており、結晶性良好である事が分かった。低エネルギー側での発光が無い、束縛励起子発光が支配的なPLスペクトルを示し、電子密度が 10^{19} cm^{-3} オーダーの、高電子密度n型ZnSe薄膜は本報告が最初である。さらに、膜中のClは、SIMS分析により存在が確認された。

P型ZnSe薄膜の作製では、NH₃ガスの熱分解により生じたNをアクセプタとしてドーピングを試みたところ、 $p = 2.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\rho = 0.9 \Omega \cdot \text{cm}$ が得られ、MBEで報告されている値と同程度の電気的特性が得られた。しかし、これら薄膜のPLスペクトルは、深いアクセプタ準位に関係した低エネルギー側の発光が支配的で、今後、結晶性の改善が必要であることが分かった。さらに、高正孔密度を示すNドーパZnSe薄膜は、そのPLスペクトル中に、DA発光とフォノン発光が観測される事を明らかにした。さらに、ZnSe中におけるNアクセプタの活性化エネルギーは、DA発光およびI₁発光の光子エネルギーより、それぞれ95 meV、90 meVと求められ、報告されている値($100 \pm 15 \text{ meV}$)と一致した。

ZnTe薄膜における最適成長条件を用い、Li₃P、NおよびClを

ZnTe層のみに選択ドーピングした、変調ドーブZnTe-ZnSe超格子を作製した。作製された超格子は、X線回折パターンのサテライトピークが多数観測され、周期性の良い超格子構造が確認された。また、それらのPL特性で量子バンド間の遷移による発光が観測され、その発光エネルギーは、EFA法で算出した値とほぼ一致した。P型ZnTe-ZnSe超格子での正孔密度は、Nドーブが最も大きく、室温で $p = 2.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。この正孔密度は、現在まで報告されているp型ZnTe-ZnSe超格子の値より、5桁程度大きくなっている。超格子中におけるNアクセプタの活性化エネルギーは、正孔密度の温度依存性より求められ10meVとなった。これらの事より、超格子中でのNの活性化エネルギーは、見かけ上ZnTe中よりかなり小さくなっており、そのために、このように低抵抗で高正孔密度の超格子が得られたものと考えられる。尚、ClドーブZnTe-ZnSe超格子については、ホール効果測定可能な低抵抗のものが無く電気的特性は得られなかった。

さらに、ZnSe薄膜における最適成長条件を用い、ClおよびNをZnSe層のみに選択ドーピングした変調ドーブZnSe-ZnS超格子を作製した。X線回折で周期性のよい超格子構造が確認された。PLスペクトルは、量子井戸間遷移による発光(E_x)が支配的であり、 E_x のフォトンエネルギーは、超格子1周期中のZnSe層とZnS層の膜厚比に依存していることを示した。観測された E_x のフォトンエネルギーは、EFA法により計算された量子井戸間のエネルギー差より小さく、実測値と計算値の差が励起子の束縛エネルギーであると考察した。さらに、 E_x より低エネルギー側に、DA発光と思われる発光が観測されていることを示した。N型で低抵抗なZnSe-ZnS超格子が初めて得られ、 $n = 7.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を示した。

これら薄膜作製技術を応用して、ZnSe薄膜によるpn接合ダイオ

ードを作製した。I - V特性は良好な整流特性を示し、順方向は3 V付近から立ち上がり ($V_f \sim 3 \text{ V}$)、逆方向は20 V付近でブレイクダウンした。さらに、室温と77 Kで青緑色の発光を確認した。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、ご指導下さいました藤安洋教授に心から感謝致します。

本論分の審査をしていただくと共に、適切なお意見とご助言を下さいました、福家俊郎教授、助川徳三教授、福田安生教授、石田明広助教授に深く感謝致します。

本研究を遂行するにあたり、ご協力頂きました石野健英技官、疋田京子助手、韓国 牧園大学 崔鎔大博士に深く感謝致します。

また、光学特性では桑原弘教授、立岡浩一博士に大変お世話になり深く感謝いたします。

本研究はヤマハ株式会社から静岡大学大学院電子科学研究科博士課程への社会人留学においてなされたものであり、留学の機会を与えて下さいました、取締役 奥村隆俊氏に心から感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、絶大なるご協力を頂いた、ヤマハ株式会社 電子デバイス事業部プロセス開発室 堀田正彦室長に深く感謝致します。さらに、御支援頂いた横井勝之技師、日比野三十四主任、楊 桓主任、田上文保氏、出口美奈氏に感謝致します。技術企画部 技術情報室 大木幹夫主事には、社外技術情報の検索において御協力いただきました。心から感謝いたします。

試作素子のホール効果測定は、日本バイオラッド・ラボラトリーズ株式会社の測定装置により行われました。協力していただいた半導体計測システム事業部 渡辺英治氏に感謝致します。

本研究にご協力頂きました、静岡大学工学部 電子工学科藤安・石田研究室、原一都氏、増尾浩樹氏、深沢保夫氏、天野典保氏、藤本幸輝氏、山田雅史氏、志村高広氏、大林誠氏ら学生諸氏に感謝致します。

最後に、本研究を温かく見守ってくれた、父 正、母 せつ子、家庭を支えてくれた、妻 博子、長女 花梨、二女 くるみ に感謝します。

参考文献

- 1) J. Nishizawa, K. Itoh, Y. Okuno and F. Sakurai :
J. Appl. Phys. 57 , (1985) 2210
- 2) T. Yasuda, I. Mitsuhashi and H. Kukimoto :
Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 57
- 3) K. Akimoto, T. Miyajima and Y. Mori :
Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L531
- 4) A. M. Glass, K. Tai, R. B. Bylisma, R. D. Feldman, D. H. Olson
and R. F. Austin : Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 834
- 5) C. A. Zmudzinski, Y. Guan and P. S. Zory :
IEEE Photonics Technol. Lett. 2 (1990) 94
- 6) H. Jeon, J. Ding, A. V. Nurmikko, H. Luo, N. Samarth,
J. K. Furdyna, W. A. Bonner and R. E. Nahory :
Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2413
- 7) K. Nakanishi, I. Suemune, Y. Fujii, Y. Kuroda and M. Yamanishi :
Appl. Phys. Lett. 51 (1991) 1401
- 8) Y. Kawakami, S. Yamaguchi, Yi-hong Wu, K. Ichino, Sz. Fujita
and Sg. Fujita : Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L605
- 9) H. Okuyama, F. Hiei and K. Akimoto :
Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L340
- 10) T. C. Bonsett, M. Yamanishi, R. L. Gunshor, S. Datta
and L. A. Kolodziejwski : Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 499
- 11) M. A. Hasse, J. Qiu, J. M. Depuydt and H. Cheng :
Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 1272
- 12) H. Okuyama, T. Miyajima, Y. Morinaga, F. Hiei, M. Ozawa
and K. Akimoto : Elec. Lett. 28 (1992) 1798
- 13) ソニー(株) : 日刊工業新聞、1993年5月5日、朝刊(77K)
ソニー(株) : 日刊工業新聞、1993年7月9日、朝刊(室温)
- 14) Y. Hishida, H. Ishii, I. Toda and T. Niina :
J. Cryst. Growth 95 (1989) 517

- 15) F. S. Turco-Sandroff, M. J. S. P. Brasil, R. E. Nahory and R. J. Martin : Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 688
- 16) R. D. Feldman, R. F. Austin, A. Sher : J. Cryst. Growth 118 (1992) 295
- 17) J. Han, T. S. Stavrinos, M. Kobayashi and R. L. Gunshor : Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 840
- 18) S. Sakakibara, N. Amano, K. Ishino, A. Isida and H. Fujiyasu : Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 4703
- 19) 西尾光弘、小川博司 : 日本結晶学会誌、Vol. 11、No. 1、(1984) 36
- 20) A. Seki, M. Kakehi, M. Okazaki, N. Kitamura and T. Wada : Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 918
- 21) Y. Hishida, T. Toda and T. Yamaguchi : J. Cryst. Growth 117 (1992) 396
- 22) T. Yao : J. Cryst. Growth 72 (1985) 31
- 23) R. M. Park, H. A. Mar and N. M. Salansky : J. Vac. Sci. Technol. B3 No.6 (1985) 1637
- 24) S. Fujita, Y. Matsuda and A. Sasaki : J. Cryst. Growth 68 (1984) 231
- 25) A. Yoshikawa, S. Muto, S. Yamaga and H. Kasai : Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L260
- 26) J. E. Potts, H. Cheng, J. M. Depuydt and M. A. Hasse : J. Cryst. Growth 101 (1990) 425
- 27) T. Yao and Y. Okada : Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 821
- 28) M. A. Hasse, H. Cheng, J. M. Depuydt and J. E. Potts : J. Appl. Phys. 67 (1989) 448
- 29) H. Mitsuhashi, A. Yahata, T. Uemoto, A. Kamata, M. Okajima, K. Hirahara and T. Beppu : J. Cryst. Growth 101 (1990) 818
- 30) R. N. Bhargava : J. Cryst. Growth 59 (1982) 15

- 31) K. Ohkawa, T. Karasawa and T. Mitsuyu :
 Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L152
- 32) M. A. Hasse, J. Qiu, J. M. Depuydt and H. Cheng :
 Appl. Phys. Lett. 30 (1991) L152
- 33) 藤本幸輝、榊原慎吾、楊桓、渡辺英治、石野健英、石田明広、藤安洋 :
 第54回応用物理学会学術講演会、30a-HB-4 (1993)
- 34) T. Matsumoto, T. Iijima and H. Goto :
 J. Cryst. Growth 99 (1990) 427
- 35) J. Lilja, M. Toivonen, M. Hovinen and M. Pessa
 Mater. Lett. 9 (1990) 396
- 36) W. Stutius : Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 352
- 37) K. Ohkawa, T. Mitsuyu and O. Yamazaki :
 J. Appl. Phys. 62 (1987) 3216
- 38) Z. Zhu, K. Takebayashi and T. Yao :
 Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 415
- 39) S. Sakakibara, K. Fujimoto, N. Amano, K. Ishino, A. Ishida
 and H. Fujiyasu : Jpn. J. Appl. Phys. (submitted)
- 40) H. Fujiyasu and K. Mochizuki : J. Appl. Phys. 57 (1985) 2960
- 41) H. Fujiyasu, K. Mochizuki, Y. Yamazaki, M. Aoki, A. Sasaki
 H. Kuwabara, Y. Nakanishi and G. Shimaoka :
 Surf. Sci. 174 (1986) 543
- 42) M. Kobayashi, N. Mino, H. Katagiri, R. Kimura, M. Konagai
 and K. Takahashi : J. Appl. Phys. 60 (1986) 773
- 43) M. Kobayashi, S. Dosho, A. Imai, R. Kimura, M. Konagai and
 K. Takahashi : Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 1602
- 44) S. Dosho, Y. Takemura, M. Konagai and K. Takahashi :
 J. Appl. Phys. 66 (1989) 2597
- 45) T. Yokogawa, M. Ogura and T. Kajiwara :
 Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 1702

- 46) A. Taike, N. Teraguchi and M. Konagai :
Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L989
- 47) H. Fujiyasu, A. Ishida, H. Kuwabara, S. Shimomura, S. Takaoka
and K. Murase : Surf. Sci. 142 (1984) 579
- 48) R. E. Halsted and M. Aben : Phy. Rev. Lett. 14 (1965) 64
- 49) J. R. Fischer : J. Appl. Phys. 44 (1973) 1708
- 50) W. Kuhn, H. P. Wagner, H. Stanzl, K. Wolf, K. Worle, S. Lankes,
J. Bets, M. Worz, D. Lichtenberger, H. Leiderer, W. Gebhardt
and R. Triboulet : Semicon. Sci. Technol. 6 (1991) A105
- 51) N. Magnea, D. Beusahel, J. Pautrat and J. C. Pfister :
Phy. Status Solidi (b) 94 (1979) 627
- 52) F. Williams : Phys. Stat. Sol. 25 (1968) 493
- 53) S. Nakashima, T. Hattori and Y. Yamaguchi :
Solid State Commun. 25 (1978) 137
- 54) M. Migita, A. Taike, M. Shiiki and H. Yamamoto :
J. Cryst. Growth 101 (1990) 835
- 55) E. Abramof, K. Hingerl, A. Peseknd and H. Sitter :
Semicon. Sci. Technol. 6 (1991) A80
- 56) D. G. Thomas, J. J. Hopfield and W. M. Augustyniak :
Phy. Rev. 140 (1965) A202
- 57) H. Yang, A. Ishida and H. Fujiyasu :
J. Appl. Phys. 65 (1989) 2838
- 58) Bastard and J. A. Brum :
IEEE Quantum Electronics QE-22 (1986) 1625
- 59) S. M. Sze : Physics of Semiconductor Devices
(John Wiley & Sons, New York, 1969) p.29
- 60) I. Suemune : J. Appl. Phys. 67 (1990) 2364
- 61) K. M. Lee, L. S. Dang and G. D. Watkins :
Solid State Commun. 35 (1980) 527

- 62) G. Hitier, Thesis Paris VI (1980)
- 63) R. R. Sharma and S. Rodrigues : *Phy. Rev.* 159 (1967) 647
- 64) G. E. Hite, D. T. F. Marple, M. Aven and B. Segall :
Phys. Rev. 156 (1967) 850
- 65) 松本繁之、登坂裕之、長竹剛、吉田孝、小林正和、吉川明彦 :
第40回応用物理学関係連合講演会、31p-ZN-7 (1993)
- 66) R. R. Sharma and S. Rodrigues : *Phy. Rev.* 153 (1967) 823
- 67) H. Kuwabara, H. Fujiyasu, H. Shimizu, A. Sasaki and S. Yamada :
J. Cryst. Growth 72 (1985) 299
- 68) S. Tarucha, H. Okamoto, Y. Iwasa and N. Miura :
Solid State Comm. 52 (1984) 815

論文目録

A. 発表論文

- 1) Characteristics of Nitrogen-doped ZnTe Films and ZnTe-ZnSe Superlattices Grown by Hot Wall Epitaxy :
S. Sakakibara, N. Amano, K. Ishino, A. Ishida, H. Fujiyasu
Jpn. J. Appl. Phys. 32(1993)4703
- 2) ホットウォール法による ZnTe、ZnTe-ZnSe 超格子への p 型ドーピング :
榊原慎吾、天野典保、石田明広、藤安洋
静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 No. 14 (1993) 15
- 3) Characteristics of Chlorine-doped ZnSe Films and ZnSe-ZnS Superlattices Grown by Hot Wall Epitaxy :
S. Sakakibara, K. Fujimoto, N. Amano, K. Ishino, A. Ishida, H. Fujiyasu
Jpn. J. Appl. Phys. (in print)
- 4) X-ray Diffraction Analysis of ZnS/ZnSe Superlattices Prepared by Hot Wall Epitaxy
A. Ishida, Y. D. Choi, K. Fujimoto, S. Sakakibara, H. Fujiyasu
J. Appl. Phys. (submitted)
- 5) Characterization of ZnS/ZnSe Superlattices Grown by Hot Wall Epitaxy :
Y. D. Choi, T. Sugimoto, S. Sakakibara, K. Ishino, A. Ishida, H. Fujiyasu
静岡大学工学部研究報告(submitted)

B. 口頭発表

- 1) Li、P ドープ ZnTe-ZnSe 超格子 (III)
榊原慎吾、増尾浩樹、楊桓、石野健英、石田明広、藤安洋
第 51 回応用物理学会学術講演会 (1990) 27a-W-6
- 2) P 型 ZnTe、ZnTe-ZnSe 超格子
榊原慎吾、深沢保夫、楊桓、石野健英、石田明広、藤安洋
第 52 回応用物理学会学術講演会 (1991) 10a-ZD-3

- 3) HWE法によるP型ZnSe及びpn接合ダイオード
深沢保夫、榊原慎吾、楊桓、石野健英、石田明広、藤安洋
第52回応用物理学会学術講演会(1991)10p-ZD-14
- 4) P型ZnTe, ZnTe-ZnSe超格子(II)
榊原慎吾、天野典保、楊桓、石野健英、石田明広、藤安洋
第53回応用物理学会学術講演会(1992)16a-SM-13
- 5) 不純物添加ZnTe, ZnTe-ZnSe超格子(II)
榊原慎吾、藤本幸輝、楊桓、渡辺英治、石野健英、石田明広、藤安洋
第54回応用物理学会学術講演会(1993)30a-HB-5
- 6) 不純物添加ZnSe, ZnSe-ZnS超格子(II)
藤本幸輝、榊原慎吾、楊桓、渡辺英治、石野健英、石田明広、藤安洋
第54回応用物理学会学術講演会(1993)30a-HB-4
- 7) 新型硫黄源による SrS:Ce薄膜EL素子
楊桓、田上文保、日比野三十四、横井勝之、堀田正彦、榊原慎吾、藤安洋
第54回応用物理学会学術講演会(1993)27a-ZP-9
- 8) HW法による不純物添加ZnSe薄膜及びpn接合素子の作製
榊原慎吾、藤本幸輝、大林誠、楊桓、渡辺英治、石野健英、石田明広、藤安洋
第41回応用物理学関係連合講演会(1994年3月)発表予定