

分子線エピタキシー法による量子デバイス開発に関する研究

代表研究者 くまざきけんじ 熊崎賢次 (40歳)

北海道工業大学教養部物理学教授、工博

略歴 昭和47年 北大大学院修士課程修

昭和47年 北海道工業大学講師

昭和57～ 西独マックスプランク

58年 研究所客員研究員

昭和59年 現職



共同研究者 北海道工業大学応用電子工学科助教授、工博 今井和明 (40歳)

北海道工業大学電気工学科助教授、工博 棚橋研二 (40歳)

北海道工業大学電気工学科講師 川尾博昭 (36歳)

北海道工業大学教養部数学講師、工博 西口規彦 (30歳)

研究目的

赤色系の固体発光素子は比較的容易に良質の結晶成長が可能のためデバイス化は著しく進展している。しかし、青色系発光素子の開発は非常に遅れ、緑から青にかけての発光素子の出現が産業界からの強い要請となっている。開発の遅れの理由は、青色のバンド・ギャップに対応する亜鉛カルコゲナイド ($ZnS, ZnSe, ZnTe$) 結晶中の残留不純物による結晶の高抵抗化および格子欠陥による自己補償効果のためのドーピング法による $p-n$ 接合の困難さのためである。これらの問題点を一挙に解決すべく考案された結晶成長法が分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy、略して MBE) 法である。この方法によると、結晶育成が高真空中で行われるため不純物の混入が極めて少なく、また育成時の温度を通常バルク結晶成長時の温度より可成低く出来るため原子の熱拡散がおさえられ組成のずれも少なく、しかも超低速度での結晶成長が出来るため原子レベルで物質を制御でき、良質の単結晶が育成出来る。我々の研究では、 $ZnSe$ に MBE 法を適用することによって、これらの化合物特有の不純物と格子欠陥を制御し良質の結晶を育成すると共に量子効果を用いた高効率・高輝度の青色・緑色発光量子デバイスの開発を目的としている。そのために本研究では、デバ

イスの基礎になるMBE-ZnSe膜に注目し、最適結晶成長条件と発光量子デバイスの評価を偏光解析法・ルミネッセンス法・ラマン散乱法による測定で、また基板と結晶との格子不整合をラザフォード後方散乱法による測定で明らかにすることを目的としている。

実験方法

結晶基板として(100)面でスライスされたGaAsを硫酸系腐食液中で処理し、高真空中で熱処理して用いた。ZnSe膜はZnとSeのセルを加熱し、分子線強度を監視しながら約 8×10^{-10} Torrの真空下で同時蒸着した。基板温度は190°Cから350°Cまで変化させた。膜厚と屈折率はエリプソメーターによりHe-Neレーザー光を光源として入射角60~70°で測定した。ルミネッセンスおよびラマン散乱スペクトルはHe-CdおよびArイオンレーザーを光源としてダブルモノクロメーターで測定した。ラザフォード後方散乱は北大工学部の装置を共同利用した。

研究結果と考察

(1) 結晶モホロジーの観察

試料は基板温度200°Cから良好なRHEED像が観測され、ZnSe膜の単結晶化が確認された。190°CでもRHEED像は見られたが一部わずかにDebyeリングがみられ、多孔質になっていると思われた。なお200°Cから良質なZnSe膜の単結晶化が確認されたが、この温度は他の報告と比較しても最低温度である。また顕微鏡観察では平坦で一様な面が観測された。

(2) 成長速度と屈折率の分子線強度依存性

膜厚は0.15 μm から0.35 μm であり、膜中に転位を含んでいることが予想された。基板温度300°Cでの成長速度の分子線強度比 $J_{\text{zn}}/J_{\text{se}}$ 依存性は図1(a)に示すように、比の増加に対して成長速度も増加し、比が1付近で一定値になった。これは通常のII-VI族化合物に見られる傾向である。しかし、屈折率の分子線強度依存性は図1(b)に見られるように、比が0.98で17%の増加が見られた。一方、分子線強度比 $J_{\text{se}}/J_{\text{zn}}$ 依存性も比が1.03で24%の大きな増加を示した。比が1でなく数%ずれているのは、基板温度300°CでのSeの蒸気圧がZnのそれよりも約2桁大きいためである。基板温度を変化させてもSeとZnの蒸気圧差は変わらないため、両者のこのピーク位置は余り変化することはないと思われる。Wagnerの複合誘電体現象論によると、屈折率の2乗である誘電率は結晶の充填率と関係し、誘電率の大きい方が充填率が高い、即ち結晶性が良いと予想される。ZnSeのバルクの誘電率はHe-Neレーザーの波長633nmで

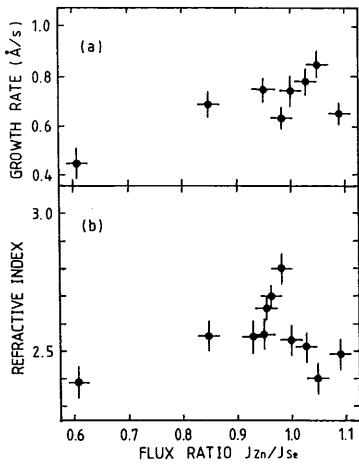


図 1. 成長速度(a)と屈折率(b)の分子線強度依存性

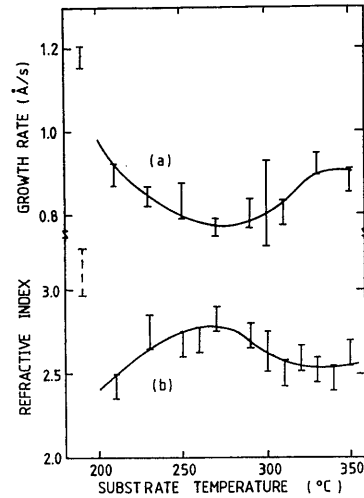


図 2. 成長速度(a)と屈折率(b)の基板温度依存性

2.6であり、我々のMBE膜の方が10%から20%大きく、MBE膜の方がバルク結晶より充填率が高いことが確認された。屈折率の異常に大きな増加の原因としてはいくつかの原因が考えられるが、バンド中の不純物レベルの生成が有力である。すなわちビーム強度比が1付近では結晶性が良いためにこのレベルは出来にくく、比が1からずれると結晶性が悪いためにこのレベルが出来易くしかも633nmで光学活性すると考えられる。この原因はフォトルミネッセンスの測定からもほぼ確認できている。屈折率の分子線強度比依存性の異常は他に報告例がなく、未知の分野ではあるが、新しい結晶成長機構の一部を示唆しているようにも思われる。今後の大きな課題である。

(3) 成長速度と屈折率の基板温度依存性

成長速度と屈折率の基板温度依存性はそれぞれ図2の(a)と(b)に示した。この時のビーム強度比はいずれも1である。成長速度は全体として低温側で大きく高温側で小さくなっているが、約270°Cで極小値を示した。この傾向は低温度で分子の付着係数が大きく、高温では付着係数が小さくなるという薄膜成長の一般論で説明できるが、我々はその間に結晶が最も成長し易い基板温度の存在があることをII-VI化合物で初めて明らかにした。一方、屈折率の基板温度依存性は成長速度の基板温度依存性と相補的に約270°Cで極大値を示した。これは先に説明したように、この温度で充填率が高く、従って結晶性が良くなることを裏付けている。従来の報告例では基板温度を約350°Cとする実験例が多かったが、我々の成長温度における極小値の存在確認の結果から、より低温度で成長可能であることが明らかになった。

(4) ラザフォード後方散乱(RBS)スペクトルの基板温度依存性

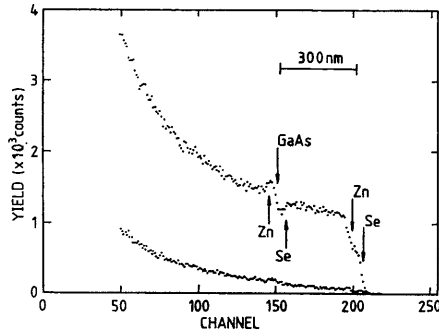


図3. ラザフォード後方散乱スペクトルの1例

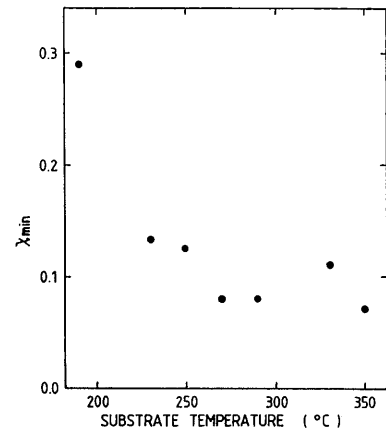


図4. ラザフォード後方散乱スペクトルの1例

図3にはヴァンデグラフ型加速器を利用した1 MeVの He^+ イオンのRBSスペクトルの1例を示す。この時の基板温度は270°Cである。横軸はパルス高分析器のチャンネル数で試料の深さに相当する。縦軸は後方散乱してきたイオンの収量である。収量が少ない方はイオンの入射方向を試料の $\langle 001 \rangle$ 軸に一致させた時のスペクトルで、多い方は $\langle 001 \rangle$ から数度傾けたランダム方向のスペクトルである。ランダム方向では高速イオンは結晶の周期性を全く反映しないから、この方向の適当な深さから後方散乱してきたイオンの収量を1に規格化し、同じ場所でのアラインド(今の場合 $\langle 001 \rangle$ チャンネル軸方向)のランダム収量に対する割合を X_{\min} と定義すると、 X_{\min} は結晶の不完全性を表す目安となる。 X_{\min} の基板温度依存性を図4に示す。測定範囲内で、基板温度が270°Cと350°Cの時 X_{\min} が最小になっている。RBS測定の結果は両温度で基板結晶との格子不整合が最も少なくなることを示している。また先の屈折率による結晶性の評価とも一致し、最適成長基板温度は約270°Cであることを示している。350°Cの時にも X_{\min} が最小になっているのは、一般に高温では付着係数が小さくなるが結晶性が良くなるためと考えられる。

(5) フォトルミネッセンスの分子線強度および試料温度依存性

試料温度90Kでのフォトルミネッセンスのスペクトルの1例を図5に示す。試料の成長条件は、基板温度300°C、分子線強度比1.0である。445nmにはバンド端に相当する鋭い青色の発光が見られる。この発光波長は測定試料温度を増加させると長波長側へ、測定温度を減少させると短波長側へ移動した。477nmにもブロードな青緑色の発光が認められる。青緑色の発光はバンド中の不純物によるものと考えられる。バンド裾の広がりも複数の不純物によるものである。560nm付近の小さいがブロードな赤色

の発光はSA発光である。この発光はバルク結晶で強くみられ、その原因はCuなどの自己活性不純物と格子欠陥との複合欠陥によると考えられている。我々のMBE結晶ではこの赤色のSA発光強度はほとんど認められなく、不純物や格子欠陥が極めて少ないことが明らかとなった。発光スペクトルの成長温度依存性の測定からは、青色から緑色の発光波長とその発光強度の変化も認められた。これは発光波長と発光強度を同時に制御可能であることを示している。

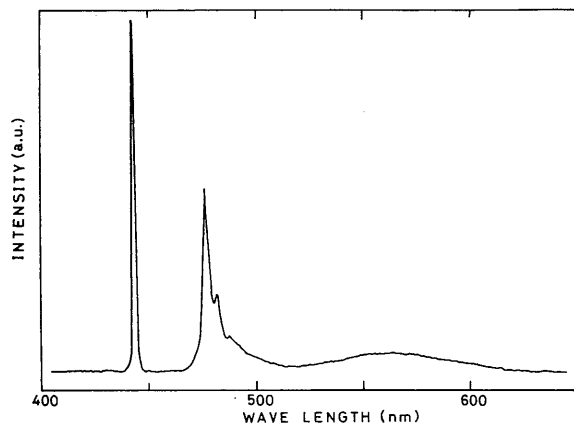


図5. フォトルミネッセンス・スペクトルの1例

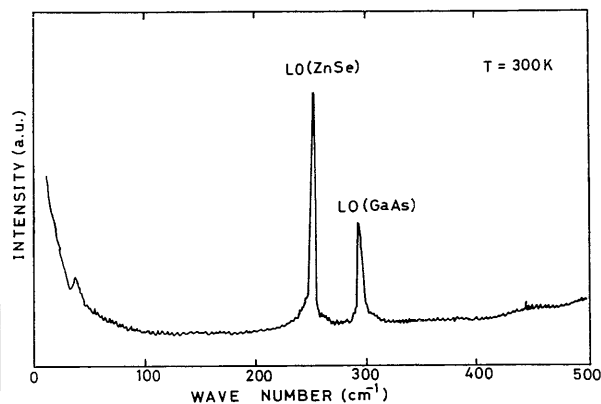


図6. ラマン散乱スペクトルの1例

(6) ラマン散乱スペクトルの測定

図6には300Kでのラマン散乱スペクトルの1例を示す。ZnSeの面は(100)で、Arイオンレーザーを光源とし、偏光板は使用していない。ZnSeのLOは 253cm^{-1} に見られ、この値はバルク結晶の値(250cm^{-1})より1.2%大きい。これは格子定数の小さなGaAs上にMBE-ZnSe膜がエピタキシー成長し、そのためにZnSeが小さく歪んでいるからである。膜が薄いためにGaAsのLOも 295cm^{-1} に見られる。他に歪によるバンド分割によるピーク(50cm^{-1} 付近)やアクセプターに起因するピーク(500cm^{-1} 付近)などのエレクトリック・ラマン散乱も予想されるが、測定が高温のために見られなかった。尚時間的制約のため測定できなかったが、ラマン散乱光の膜厚・基板温度特性からは種々の光学的性質の変化が期待でき、今後の興味ある課題になると思われる。

結論

本研究では、分子線エピタキシー法によって極めて良質の人工結晶ZnSeを育成し、青色・緑色発光素子開発実現の目度を主として光学的手法により示した。要約すると以下の通りである。

(1) 従来分子線強度比を1.0とするのが良質の結晶を得るための条件とされていたが、我々はSeの分子線強度比をZnのそれより数%大きくすることにより格子欠陥の極めて少ない良質の結晶が育成出来ることを見いだした。この強度比1.0からのわずかなずれの原因はSeとZnの大きな蒸気圧差によるものである。

(2) 基板温度は約350℃とするのが従来の実験の多数であったが、主として屈折率の精密測定により最適結晶成長のための基板温度は約270℃であることを見いだした。この温度で基板と結晶との格子不整合による歪を十分に除去できる。また基板温度が約200℃から良質の単結晶膜が得られたが、これは現在最も低温の成長温度である。

(3) 上記の最適結晶成長条件下で育成した試料を用いることにより青色および緑色に発光させることができ、現在大きな課題とされている幅の広い赤色のSA発光をほぼ完全に制御できた。発光波長と発光強度は試料の成長温度と環境温度により同時に制御可能とした。発光波長と発光強度の同時制御は超格子構造の周期を変化させる方法が一般的であるが、我々の方法でも可能であることも示した。

今後の課題と展望

我々はMBE-ZnSeのフォトルミネッセンスによる青色と緑色の発光に成功したが、今後の課題として、時間の制約上作製の出来なかったZnSe-ZnTe超格子構造薄膜による高効率・高輝度の青色・緑色発光量子デバイスの開発が残されている。また屈折率の分子線強度比依存性で見られた異常は他に報告例がなく、MBE法による同時蒸着成長の新しい結晶成長メカニズムに関する問題を含み、今後の興味ある課題となると思われる。

〈付記〉

共同研究者は当初4名であったが、川尾博昭電気工学科講師は昭和62年2月に死亡し、西口規彦教養部講師は昭和62年6月に北海道大学へ転出した。

関連した研究発表

A 口頭発表

1) MBE法によるZnSe膜の屈折率

川尾(道工大)、松本(道工大)、今井(道工大)、熊崎(道工大)
応用物理学会(1987年春季)31aZB2 昭和62年3月 早大

2) 微少ギャップ半導体の遠赤外反射スペクトル III熊崎(道工大)

応用物理学会(1987年春季)29aX6 昭和62年3月 早大

3) MBE法によるZnSe膜の屈折率 II

岩原(道工大)、今井(道工大)、熊崎(道工大)
応用物理学会(1987年秋季)18aX6/I 昭和62年10月 名大

- 4) MBE-ZnSe/GaAsの基板温度とRBSXmin
今井(道工大)、熊崎(道工大)、芳賀(北大)、阿部(北大)
応用物理学会(1987年秋季)18aX5/I 昭和62年10月 名大
 - 5) Optical Damping Constants in Narrow Gap Semiconductors
K.Kumazaki and N.Nishiguchi
6th Intern. Conf. Fourier Transform Spectroscopy
Aug.24-28, 1987, Tech. Univ., Vienna,Austria
 - 6) Far Infrared Reflection Spectra of Layered Semiconductors
K.Kumazaki,N.Nishiguchi and K.Imai
6th Intern. Conf. Fourier Transform Spectroscopy
Aug.24-28,1987, Tech. Univ., Vienna, Austria
- B 論文発表
- 1) Optical Damping Constant due to Free Carriers in Narrow Gap Semiconductors
K.Kumazaki
Solid State Communications vol.64,No.4,567-571 (1987) .
 - 2) Optical Damping Constants in Narrow Gap Semiconductors
K.Kumazaki and N. Nishiguchi
Mikrochimica Acta vol. I / 1 - 6 (1988).
(Proc. 6th Intern. Conf. Fourier Transform Spectroscopy, Aug.24-28, 1987, Tech. Univ.,
Vienna, Austria).
 - 3) Far Infrared Reflection Spectra of Layered Semiconductors
K. Kumazaki, N. Nishiguchi and K. Imai
Mikrochimica Acta vol. I / 1 - 6 (1988).
(Proc. 6th Intern. Conf. Fourier Transform Spectroscopy, Aug.24-28, 1987, Tech. Univ.,
Vienna, Austria) .
 - 4) 分子線エピタキシー法により育成したZnSe薄膜の最適結晶成長条件
川尾博昭・今井和明・熊崎賢次
北海道工業大学研究紀要 第16号、1988年3月 p.159-167
 - 5) Refractive Index Anomaly in MBE-ZnSe Films
K. Kumazaki and K. Imai
J. Crystal Growth (投稿中)
 - 6) Optimal Crystal Growth Condition of ZnSe Grown by Molecular Beam Epitaxy Method
K. Imai, K. Kumazaki, T. Haga and Y. Abe
J. Crystal Growth vol.91 p617-622 (1988)
 - 7) Raman Scattering of Znse grown by Molecular Beam Epitaxy K.Kumazaki and K.Imai
Proc.Intern.Conf.Raman Spectroscopy, Calcutta, (1988) (印刷中).