

# 歪超格子による II-VI 族化合物半導体の物性制御

小長井 誠

東京工業大学工学部 助教授

## 1. はじめに

これまでの半導体超格子の研究は、主に GaAs を中心とする III-V 族化合物半導体に向けられてきた。その結果、HEMT などの超高速電子デバイスや量子井戸型レーザが開発され、すでに実用化の域に達している。しかし、材料開発という点では、すでに基礎研究の対象が III-V 族化合物から II-VI 族化合物へと移行しつつある。特に ZnSe、ZnS、ZnTe などの II-VI 族化合物半導体は、禁制帯幅が大きいいため、青色を中心とした発光素子への応用が期待されている。ところが、II-VI 族化合物半導体は、pn の伝導型制御が難しく、簡単にダイオードすら形成できないのが現状である。そこで、本研究では、超格子構造を採用することにより pn の伝導型制御を行うことを最終的に下記の課題について研究を行なった。

- 1) 分子線エヒタキシー (MBE) 法や原子層エヒタキシー法により ZnSe、ZnTe 超格子を作製する技術を確立する。
  - 2) 超格子の周期や膜厚比を制御することにより禁制帯幅 (発光波長) が赤から青までの可視光域で制御できることを理論ならびに実験両面から明らかにする。また、ZnSe、ZnTe 間の格子不整合が禁制帯幅や膜構造に与える影響を明らかにする。
  - 3) 変調ドーピング法を採用することにより pn の伝導型制御を行なう。
- 以下、これらの課題に関する研究成果の概要を述べる。

## 2. MBE 法による ZnSe - ZnTe 歪超格子の形成と評価

ZnSe、ZnTe 間には、7% の格子不整合があるため、基板上に単純に、10nm 以上の厚さの ZnSe、ZnTe を積層すると欠陥が極めて多量に発生し、到底電子デバイスに応用できるような膜質は得られない。一方、各層厚を数 nm 以下の厚さにすると、ZnSe、ZnTe 各層が伸び縮みし、欠陥の発生なく積層可能となる。本研究では、MBE 法により、各層が数 nm 以下の厚さから成る超薄膜積層膜 (超格子) の作製を行なった。このような膜には、伸び縮み (歪) に対応して応力が生じており、特に歪超格子と呼ばれている。

作製した ZnSe - ZnTe 歪超格子を X 線回折、1000 kV 透過電子顕微鏡による格子像観察、ラマン散乱による歪測定により評価した。その結果、ZnSe、ZnTe 間の 7% の格子不整合に係わらず、各層が 5 nm 以下であれば、転位の発生なく、格子変形により格子不整合が緩和されていることが明らかとなった。これらの結果は、臨界膜厚の理論的考察とほぼ一致した。一方、透過電子顕微鏡を用いて断面を詳細に観察し、その界面状態、原子の配列などを詳細に検討したところ、ZnSe、ZnTe 各層間には、数分子層の厚さの不均一性が存在することが明らかとなった。そこで、

この界面の不均一性の原因を明確にするため、以下の観点で検討を行なった。

- a. ZnSe、ZnTe 間の相互拡散が激しく、成長中に、界面に組成遷移層が形成されることはないか。
- b. 各層の厚さが均一ではなく、界面に凹凸が生じていることはないか。

まず a の項目が、界面の不均一性の原因になるかどうかを判断するため、形成した ZnSe-ZnTe 歪超格子を 500°C の高温域で熱処理し、X線回折により超格子構造が崩れていく様子を観察した。その結果、超格子の成長温度 (350°C) では、相互拡散はほとんど無視できることが明らかとなった。そこで、本研究では、b の要因を取り除くため、あらたに原子層エビタキシー (ALE) 法による超格子の形成技術の確立を試みた。

従来の MBE 法では、各層の厚さは、分子線を遮るシャッタの開閉時間で制御していた。従って、1 分子層オーダの膜厚の不均一が必ず生じてしまう。一方、ALE 法では、1 分子層形成されると、成長が自動的に停止し、それ以後は成長しない。したがって 1 分子層づつ数えながら膜形成することができる。本研究が開始された当時、すでに III-V 族化合物半導体の ALE 法は、多くの研究機関で行われていたが ZnSe-ZnTe 超格子作製のために ALE 法を用いたのは、本研究が最初である。ALE 法では、Zn、Se などのビームを同時に基板に照射するのではなく、Zn、Se、Zn、Se... というように交互に照射する。ここで、Zn 層上には、Zn 原子がほとんど付着せず、同様に Se 層上には Se 原子が付着しないため、ALE 成長が可能となる。

ALE 法で作成した超格子の断面を透過電子顕微鏡で観察したところ、従来の MBE 法で作製したものと比較して明らかに界面急峻性が優れていることが明らかになった。この他、ALE 法を採用したことにより、以下の特徴が見い出された。

- 1) ALE 法では、最適な基板温度を約 60°C 下げることが可能である。
- 2) 構成元素を交互に供給することにより、原子のマイグレーションが促進され、膜質が大幅に向上する (具体的には、超格子の発光効率が MBE 法の 40 倍に向上した)。
- 3) 基板の端から端まで全く同一の厚さの超格子層を得ることが可能である。

### 3. 超格子による禁制帯幅制御

超格子では、周期を一定に保っていても、ZnSe と ZnTe の膜厚比を変えることにより発光波長を大幅に制御することが可能である。本研究では、主に膜厚比による禁制帯幅制御を試みた。また、歪が禁制帯幅に与える効果を解明するため、GaAs、InP、InAs 基板上に超格子を作製した。禁制帯幅は、低温でのフォトルミネッセンスにより評価した。図 1 は、ZnTe と ZnSe の膜厚比 (X) により、発光ピークエネルギーがどのように変化したかを示している。InP 基板の場合を例にとると、x が 0.2 程度では、青色の発光が認められる。x が大きくなるにつれ発光色は緑から黄色、赤へと変化し、x = 0.8 程度で再び橙色に戻る。これらの傾向は、理論的に導かれた量子準位の変化と一致した。また、基板材料による発光色の変化、すなわち量子準位の相違は、基板と超格子層の格子不整によるものであり、これらの結果も理論から予想されるものと一致した。

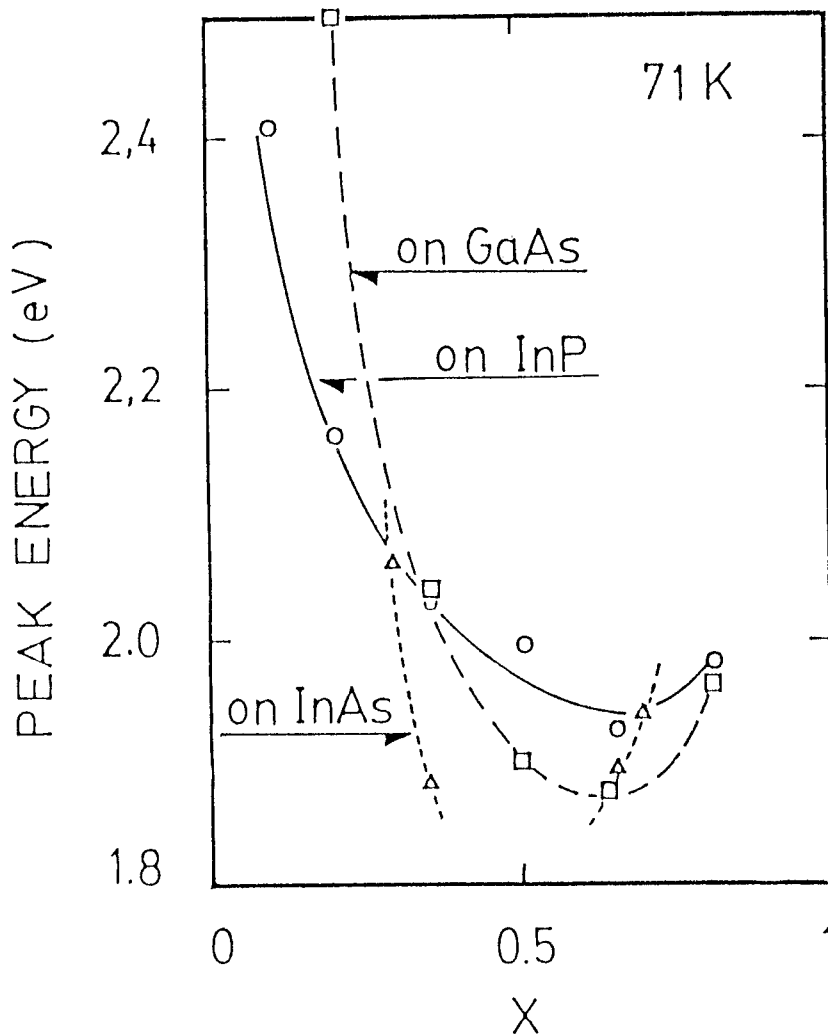
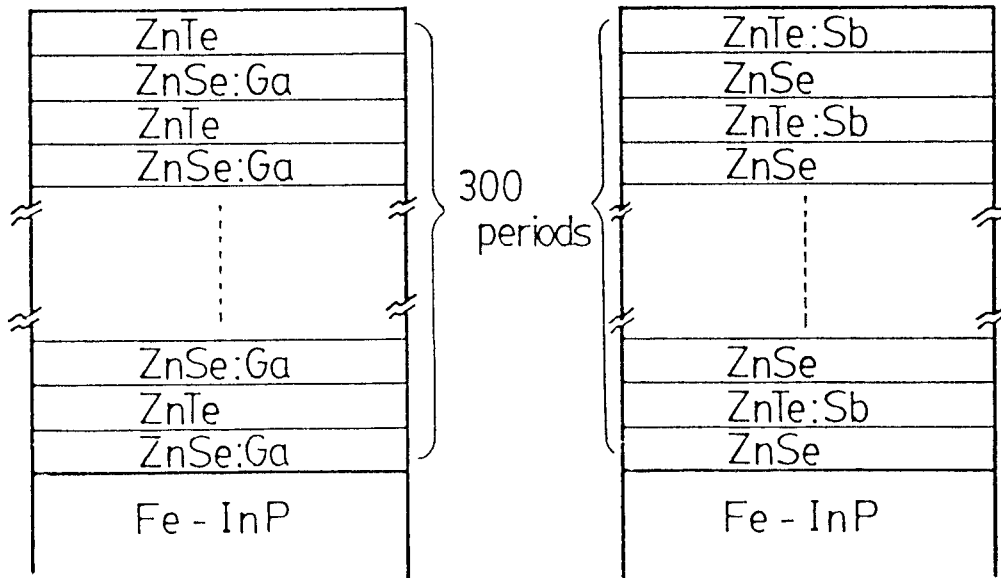


図1 ZnSe-ZnTe 亜超格子のフォトルミネッセンスのピークエネルギー (見かけの禁制帯幅に対応)。ZnSe-ZnTe の1周期は、2 nm 一定。x は ZnTe と ZnSe の膜厚比。x = 0 が ZnSe に対応。

#### 4. 変調ドーピングによる伝導型制御

一般的に ZnSe では、n 形が得られやすく、ZnTe では、p 形が得られやすい。そこで、本研究では、図2に示すように、p 形の ZnSe-ZnTe 超格子を得るために、ZnTe 層のみに p 形不純物をドーピングし、n 形 ZnSe-ZnTe 超格子を得るために、ZnSe 層のみに n 形不純物をドーピングする変調ドーピング法を提案し、伝導型制御、キャリア濃度制御を試みた。p 形不純物には、Sb を、n 形不純物には Ga あるいは Cl を用いた。その結果、MBE 法を用いた場合は、キャリア濃度が低いものの p 形、n 形とも  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$  のキャリア濃度を得ることができた。これまで、ZnSe 単体でも p 形が形成可能との報告が他のグループからも報告されているが、これらのデータに比べ、移動度が高いのが特徴となっている。超格子の採用により、伝導型制御に成功したのは、本研究



(a) n形超格子

(b) p形超格子

図2 ZnSe - ZnTe への変調ドーピング法。

が最初である。また、これらのn形、p形超格子を作製したところ、明確なダイオード特性を得ることができた。

さらに、現在は、ALE法を用いて同様の研究を続けており、n形に対しては、 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 以上のキャリア濃度を得るに至っている。

## 5. おわりに

以上、高柳記念電子科学技術振興財団の研究助成を受けて約2年半の間に行なった研究成果を報告した。本研究が開始された当時は、まだまだII-VI族化合物半導体の研究人口少なかったが、最近、応用物理学会を中心として極めて活発な研究活動が行われている。II-VI族化合物半導体超格子が、この分野では先駆的な研究であったため、世界的にも大きな注目を集め、1987年以来、国際会議で5件の招待講演を行なうという栄誉を頂いた。以下に招待講演を行なった会議の名称を示す。

- 第3回II-VI族化合物半導体国際会議 (1987年、米国)
- 超格子国際会議 (1987年、米国)
- NATOワイドギャップ半導体国際会議 (1988年、西独)
- 材料科学学会 (1989年、米国、予定)
- 第1回原子層エピタキシー国際会議 (1990年、フィンランド、予定)

MBE法を用いて着手したII-VI族化合物超格子の研究は、この研究助成を通してALE法を生み出し、さらに現在は、MBE法に有機金属を導入したMOMBE法によるZnS、ZnSe、ZnTeのALE、超格子の形成へと展開中である。

以上のように、II-VI族化合物半導体という新しい研究領域で大きな成果を収めることができたのは高柳先生ならびに財団各位のご支援によるものであり、ここに心から御礼申し上げます。