

氏 名	いち の くに お 市 野 邦 男
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1371 号
学位授与の日付	平成 6 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 電 気 工 学 専 攻
学位論文題目	Molecular beam epitaxy and characterization of heterostructures with ZnCdSSe quaternary alloys for light-emitting devices (発光素子用 ZnCdSSe 四元系ヘテロ構造の分子線エピタキシーと評価に対する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 藤 田 茂 夫    教 授 佐 々 木 昭 夫    教 授 松 波 弘 之

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、将来の光情報処理関連分野などにおいて大きな技術的展開が期待される半導体発光デバイスの発光波長短波長化に関する研究結果を纏めたものである。すなわち、ZnCdSSe系II-VI族半導体を発光波長の短波長化を可能とする材料として取り上げ、短波長化の指針となるデバイス構造設計を行うとともに、これらの結晶成長と物性評価、ならびに発光デバイスの製作と特性に関する研究を通じて、ZnCdSSe系四元混晶材料が、発光デバイスの短波長化に有用であることを示したもので、6章から構成されている。

第1章は序論で、本研究の背景、目的および本論分の各章の内容概要を述べている。すなわち、近年のZnSeやZnS系II-VI族半導体の発光デバイス材料として位置づけた研究状況について述べ、発光の短波長化に対する諸課題を挙げるとともに、それらに対する解決策としてZnCdSSe四元混晶の導入を提案し、本研究の目的と位置づけを明らかにしている。

第2章では、発光デバイスの短波長化に不可欠なヘテロ構造設計に対する検討を行っている。まず現時点で利用し得るII-VI族二元化合物半導体の基本的な物性パラメータから、ZnCdSSe四元混晶の物性パラメータを推定し、これらのパラメータをもとにして、デバイス構造設計を行っている。すなわち、青/青緑色発光デバイスに対しては、GaAs基板上のZnSe系ヘテロ構造を提案するとともに、より短波長の紫外/近紫外発光デバイスの開発に向けては、GaP基板上ZnS系ヘテロ構造を提案し、それぞれに対して発光デバイスの基本的構造設計を行っている。ZnCdSSe四元混晶を用いることにより、前者においては設計の自由度を拡大することが可能であることを示し、後者においては発光デバイスに必要なキャリア閉じ込め構造が作製可能であることを示している。

第3章では、GaAs基板上ZnSe系ヘテロ構造について、有機金属分子線エピタキシャル成長と評価を行っている。その結果、二元系ZnSe、三元系ZnSSeと同様、閃亜鉛鉱型構造をもつ高品質ZnCdSSe四

元混晶エピタキシャル層が得られることを示している。さらに、ZnCdSSeを用いてダブルヘテロ構造および多重量子井戸構造を作製し、70 Kにおいて光励起により波長 447-466 nm のレーザ発振を得ている。これにより、ZnCdSSeを用いた多層ヘテロ構造が、実際にデバイスへの応用を可能とする高い潜在性をもつことを示している。

第4章では、GaP基板上ZnS系ヘテロ構造について、ガスソース分子線エピタキシャル(GSMBE)法による成長と評価を行っている。その結果、原料供給量の変化により組成制御が可能であることを示している。さらに、ZnCdSSe/ZnSSeダブルヘテロ構造を試作し、キャリア閉じ込め構造が実際に得られていることを実験的に示している。他方、この成長法では、GaP基板上的ZnS系結晶の品質が十分でないという問題点を指摘している。

第5章では、GaP基板上ZnS系構造について、単体固体硫黄原料を用いた分子線エピタキシャル(MBE)成長と評価を行っている。成長技術が未確立なこの材料系の成長に対して、反射高エネルギー電子線回折その場観察により成長過程を詳しく調べ、高温成長ZnSバッファ層の導入が、ZnS結晶の品質改善に寄与することを見だしている。さらに、多層構造デバイス作製のために、三元、四元混晶の成長条件を検討している。一方、塩化亜鉛を原料として、n型不純物である塩素の添加を試み、ZnS、ZnSSeについて、低抵抗n型伝導を実現できることを示している。また、マイクロ波励起窒素プラズマによる窒素アクセプタの添加を試みたが、p型伝導度制御には至っておらず、成長層の低欠陥濃度化に向けた成長条件、不純物添加条件の検討が必要なことを指摘している。以上の結果を踏まえて、ZnCdSSe/ZnSSe量子井戸構造を用いたMIS(metal-insulator-semiconductor)構造の発光ダイオードを試作し、液体窒素温度において、波長 391 nm の強い近紫外発光を得、この材料系が紫外/近紫外領域での発光材料として高いポテンシャルをもつことを明らかにしている。

第6章では、各章で得られた結果をまとめて本論文の結論としている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、光メモリの高密度化等に必要な半導体発光デバイスの短波長化という課題に対して、ZnCdSSe系半導体四元混晶材料の導入を提案し、発光デバイスの設計とそれに基づくエピタキシャル成長とその評価、および短波長発光デバイス作製に関する研究結果をまとめたもので、得られた成果の主なものは以下の通りである。

1. ZnCdSSe系四元混晶の物性パラメータの推定値をもとにして、この四元混晶系を構成材料としたヘテロ構造を設計し、青/青緑色ならびに紫外/近紫外の発光デバイス構造を提案して、この四元混晶の利用が、発光デバイス設計の自由度の拡大と、発光デバイスに必要なキャリアの効果的閉じ込め構造に寄与することを示した。

2. 青/青緑色発光用ヘテロ構造に関して、GaAs基板上に閃亜鉛鉱構造のZnCdSSe四元混晶層、およびそれを含む多層構造の作製条件を得、この多層構造から70 Kにおいて光励起による発振波長 447-466 nm のレーザ発振を得た。

3. 紫外/近紫外発光用ヘテロ構造に関しては、高効率発光に必要なキャリア閉じ込め構造が、GaP基

板上に構築可能なことを示した。しかしながら、その発光効率は成長層の結晶性により制限され、成長条件の再検討が必要なことを指摘した。

4. 単体硫黄原料を用いた分子線エピタキシーの基礎的成長条件を明らかにした。とくに GaP 基板上の ZnS 系エピタキシャル成長層の品質改善に、高温成長 ZnS バッファ層が有効であることを示した。これらの結果を基にして、GaP 基板上の ZnCdSSe / ZnSSe 量子井戸構造を用いた MIS (metal-insulator-semiconductor) 構造の発光ダイオードを作製し、77 K において波長 391 nm の強い近紫外発光を得ている。

以上、本論文は短波長発光デバイス用材料として、II-VI 族半導体 ZnCdSSe 四元混晶を提案し、デバイス構造を設計するとともに、実際に分子線エピタキシー技術により発光デバイスを作製し、その有用性を示したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成6年2月2日、論文内容と関連する事項について試問を行った結果、合格と認めた。