

氏名	船 戸 充
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学位記番号	論工博第 3517 号
学位授与の日付	平成 12 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	Control of Interface Properties in ZnSe-GaAs Heterovalent Heterostructures Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy 有機金属気相成長による ZnSe-GaAs 価電子不整合ヘテロ構造の界面物性制御

論文調査委員 (主査) 教授 藤田茂夫 教授 松波弘之 教授 松重和美

### 論文内容の要旨

近年の半導体デバイスの基本的な構造は、異なる半導体を積層したヘテロ構造から成り立っている。従来のヘテロ構造は、結晶品質向上のために GaAs-Al(Ga)As 系に代表されるように III-V 族なら III-V 族のみで構成された、いわゆる価電子整合系ヘテロ構造である。これに対して、II-VI 族、III-V 族、IV 族など異なる族の半導体材料を積層した価電子不整合系ヘテロ構造は、界面に電荷の過不足を持った結合が形成されることによって界面双極子が生じるため、界面双極子ベクトルの制御に基づいた界面物性の制御性という新機能付加の可能性があり、その機能を応用した新しい光電子デバイス開拓が期待される。

本論文は、価電子不整合の効果のみを抽出するのに適した材料系として、準格子整合系で価電子不整合系である II-VI 族半導体 ZnSe と III-V 族半導体 GaAs によるヘテロ構造を研究対象とし、良質な価電子不整合系ヘテロ構造の有機金属気相エピタキシャル成長 (MOVPE) による作製技術の確立と、電荷の過不足を持った結合を利用した界面物性の制御、とくに界面におけるバンド不連続の制御を達成することを目的として行った研究を纏めたもので、以下の 7 章から成っている。

第 1 章は序論であり、従来の格子整合系かつ価電子整合系ヘテロ構造に対して、価電子不整合系ヘテロ構造は、材料・構造設計において高い自由度を持つとともに界面物性の制御が可能という特徴を持たし得ることで新しい機能を有するヘテロ構造への展開が期待できることを述べて、本論文の位置付けと目的を明確にしている。

第 2 章では、原子レベルで平坦な成長を可能とする 2 次元成長を得ることが、界面での結合、従ってバンド不連続量を制御しようとする本研究の立場から、極めて重要であるとの認識の基に、GaAs 基板上への ZnSe の MOVPE に関して詳述している。ZnSe の成長形態は主に成長温度  $T_g$  に依存し、 $T_g = 450^\circ\text{C}$  のとき、ZnSe 表面を原子レベルで平坦にすることに成功している。またこの温度では、Zn と Se、いずれの原料を先に供給して成長を開始しても、初期の核形成過程に変化が生じるものの、いずれの場合にも 2 次元成長が維持できることを確認し、ZnSe の原子レベル成長制御条件を確立している。

第 3 章では、GaAs 上に ZnSe を成長したヘテロ構造では、界面での原料の切り替えシーケンスの制御によりバンド不連続が制御できることを明らかにしている。すなわち、ZnSe 成長を Se 原料で開始すると価電子帯不連続は 0.6 eV となり、一方、Zn 原料で成長を開始すると、Zn 原料の先行時間の増加に伴い価電子帯不連続も増加し最終的に 1.1 eV に近づくことを実験的に示している。界面の構造的・光学的評価から、界面には界面双極子が形成されており、それが作る界面極近傍での強電界がバンド不連続制御の要因であることを明らかにしている。

第 4 章では、ZnSe 上での GaAs の成長に関して述べている。GaAs の成長形態は、ZnSe 表面での Ga 原子のマイグレーションによって決定されていることを明らかにしている。すなわち、高温成長でマイグレーションを活性化する成長条件下では、成長形態はボルマー・ウェーバー型の 3 次元成長を示すこと、逆にマイグレーションを抑制すると原子レベルでの 2 次元成長を示すことを実験的に明確にしている。

第 5 章では、ZnSe 上に GaAs を成長したヘテロ構造のバンド不連続の制御について述べている。ZnSe が砒素原料雰囲気

中でエッチングされるという特性を利用して、価電子帯不連続量のエッチング時間依存性を調べ、不連続量が 0.6 eV と 1.1 eV の間で周期的に変動することを観測している。この現象は、エッチングの進行によって Zn と Se 原子が交互に ZnSe 表面に現れたためであり、原子レベルで平坦な表面の維持とあわせて、界面原子配置の非常に高い精度での制御が達成されている可能性を指摘している。

第 6 章においては、以上の結果を ZnSe-GaAs 量子構造作製に応用した結果を述べている。すなわち、構造的に優れた量子構造を、界面でのバンド不連続を制御しながら作製し、その制御が量子構造の物性に与える影響を光吸収測定によって評価している。その結果、GaAs 井戸層の両側のバンド不連続量の差を大きくした場合、光吸収端が低エネルギー・シフトすることを観測し、このシフトがバンド不連続の差によって井戸内に電界が形成されることにより生じていることを理論的な検討結果より考察している。一方、ZnSe も障壁層幅を小さくしたときは、光吸収特性が界面双極子間での電荷移動によって決定されることを実験的に見出している。これらの結果は、界面制御によって量子構造の物性が制御できるという、価電子整合系ヘテロ構造にはない、価電子不整合系ヘテロ構造に特有の特性を持たし得ることを示している。

第 7 章は結論であり、本研究で得られた結果を纏めて要約するとともに、価電子不整合系ヘテロ構造の今後課題と展望について論じている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、準格子整合系である II-VI 族半導体 ZnSe と III-V 族半導体 GaAs とのヘテロ構造において、構成材料間の価電子の不整合性を利用した界面制御を通じて、ヘテロ構造の特性を決定する上で重要なバンド不連続量を人為的に制御すること、さらにその制御性を量子井戸構造の光物性制御に応用することを目的として行われた研究結果を纏めたもので、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 有機金属気相成長法による GaAs 基板上への ZnSe エピタキシャル成長層の成長形態を広い成長条件にわたって検討した結果、GaAs と ZnSe の界面での原子レベル制御に適した原子レベルで平坦な表面形態を持つ ZnSe 成長層を得ることに成功している。

2. GaAs 上に ZnSe を成長させたヘテロ構造において、ヘテロ界面での原料切り替えシーケンスの検討により、0.6 から 1.1 eV までの価電子帯バンド不連続量の制御を達成している。また、構造的・光学的評価から、この制御性が界面での原子配置制御に基づいていることを明らかにしている。

3. ZnSe 上に GaAs を成長させたヘテロ構造においても、成長形態の成長条件依存性の検討から原子レベルで平坦な界面を有する最適成長条件を得るとともに、バンド不連続量の制御を実現している。

4. 原子レベルで制御された界面および表面を有する ZnSe 上 GaAs および GaAs 上 ZnSe の成長形態を利用して、ZnSe と GaAs の極薄膜を交互に積層した多重量子構造を初めて有機金属気相成長法によって作製して優れた構造的特性を実現するとともに、各界面でのバンド不連続量の制御による量子構造のバンド構造変調を試み、それを、光吸収特性の測定により検証している。

以上を要するに本論文は、準格子整合系かつ価電子不整合系である II-VI 族半導体 ZnSe と III-V 族半導体 GaAs からなる価電子不整合半導体ヘテロ構造を作製し、従来のヘテロ構造では実現できないバンド不連続量の人為的制御を価電子の不整合性に着目して実現するとともに、それを活かした量子構造の光学的特性制御の可能性を示したものであり、得られた成果は学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 12 年 2 月 1 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。