

氏名	Park 朴	Kwang 光	Soon 淳
授与学位	博士（工学）		
学位授与年月日	平成5年3月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項		
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻		
学位論文題目	ZnSe _{1-x} Te _x ヘテロエピタキシャル成長に 関する研究		
指導教官	東北大学教授 古川 吉孝		
論文審査委員	東北大学教授 古川 吉孝	東北大学教授 西澤 泰二	東北大学教授 石田 清仁
	東北大学教授 須藤 建	東北大学助教授 石田 清仁	

論文内容要旨

第1章 序 論

II-VI族化合物半導体はバンドギャップが広いので、半導体としても、また絶縁体としてもその応用が期待される材料である。とりわけ ZnSe_{1-x}Te_x は X=0.46 で InP と格子整合するため、MISFET の絶縁膜として応用の可能性を有している。ところで、化合物半導体では近年高温成長の欠点を克服するため、低温成長 (MOCVD, MBE) の研究が盛んになされているが、ZnSe_{1-x}Te_x についての研究は今のところ極めて少なく、また、テルルが関与している MOCVD 成長では原料としての熱分解が複雑なため、成長機構に不明な点が多い。一方、応用面から見ると、成長膜と基板との界面の性質 (界面準位密度など) は半導体デバイスの性能を左右することがよく知られている。

本論文は、これらのことをふまえ、熱力学的ならびに速度論的考察により MOCVD における ZnSe_{1-x}Te_x の反応機構を解明し、さらに、成長膜と InP との界面特性を調べることを目的とした。

第2章 MOCVD による ZnSe_{1-x}Te_x 膜の成長

本研究では、H₂ あるいは Ar をキャリアガスとし、減圧あるいは常圧のもと、基板温度 400°C で成長させた。膜の組成は EPMA 分析で、膜厚は干渉色の変化を観察することによって測定した。

ZnSeTe を MOCVD により成長させると、キャリアガスの種類、成長圧力などに関係なく膜の組成はテルルリッチになることが明らかになった (図1と2)。

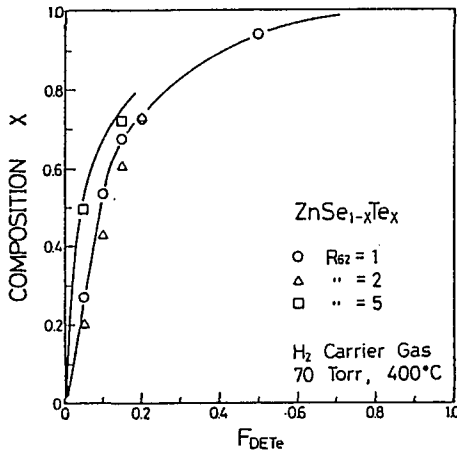


図1. F_{DETe} に対する膜組成の変化
(H_2 キャリヤガス, 減圧)

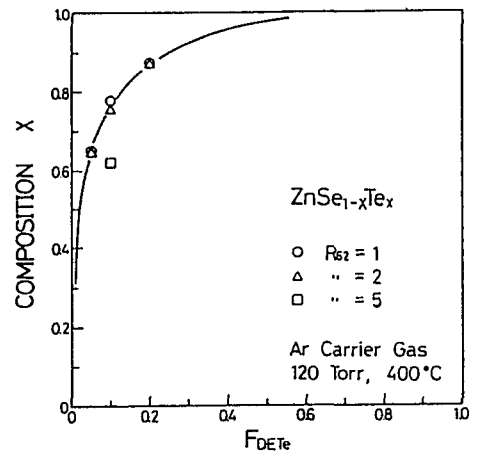


図2. F_{DETe} に対する膜組成の変化
(Ar キャリヤガス, 減圧)

このような $ZnSeTe$ の MOCVD 成長に対しても SVDF が適応できるとすると、その反応は主として、タイプ I の反応、すなわち、 H_2 キャリヤガスでは式 (1)、Ar キャリヤガスでは式 (2) のような反応でなければならない (図 3)。

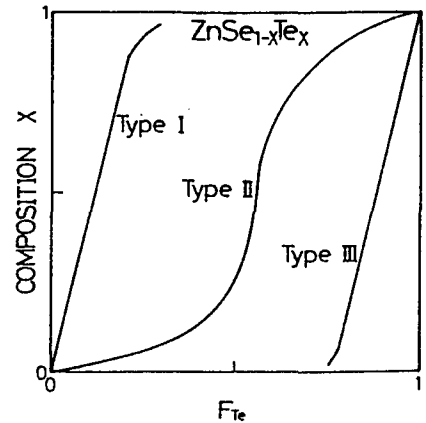
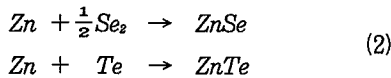
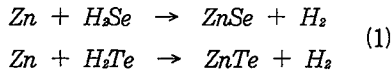


図3. 反応形態による分配状態の分類

本章では、このような反応がどのようにして起きるかに対して我々のモデルを提案した。そのモデルでは有機金属の付着率がその分解生成物、たとえば、 Te_2 、 H_2Te 、 H_2Se 、 Zn などより著しく大きいこと、結晶成長は主として、基板表面ならびに表面直上の有機金属の分解により発生した H_2Te 、 H_2Se 、 Zn により行われるということを仮定している。このモデルによれば本実験の実験結果は定量的に説明できることがわかった。

成長速度は、 H_2 キャリヤガスの場合、 F_{DETe} に対して nonlinear (図 4) に、また、Ar キャリ

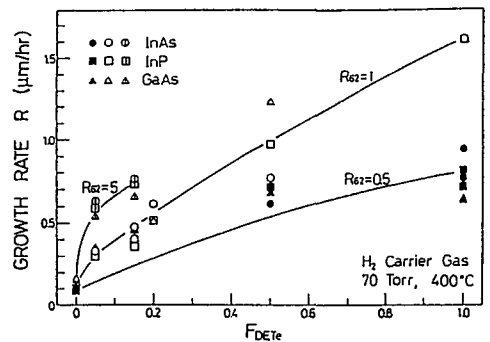


図4. F_{DETe} に対する成長速度の変化
(H_2 キャリヤガス, 減圧)

ヤガスでは linear (図5) に増加することがわかった。また、 F_{DETe} を一定に保って R_{s2} を増加させると成長速度は nonlinear に増加することがわかった。そして、ZnSe に比べて ZnTe の方が成長速度が速いことが明らかになった。

さらに、我々のモデルで成長速度式を立てた。この式は本実験結果をほぼ矛盾なく説明できることがわかった。しかし、このモデルでは H_2 キャリヤガスで成長速度が F_{DETe} に対して nonlinear になることの説明はできないが、それは水素ラジカルの影響と思われる。常圧と減圧での成長状況の差は $X=1$ のとき、最も大きくなる。それは常圧の場合、DETe の基板までの到達率が小さいことによる。そのため、常圧より減圧成長の方が膜の組成がよりテルルリッチになる。

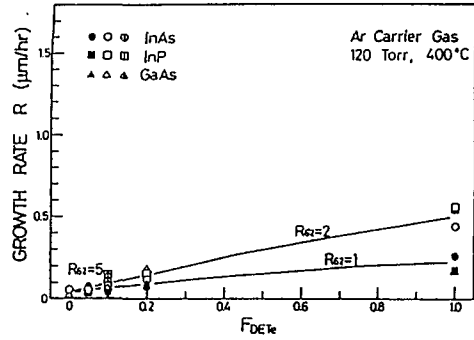


図5. F_{DETe} に対する成長速度の変化 (Ar キャリヤガス, 減圧)

第3章 減圧 MOCVD により成長した $ZnSe_{1-x}Te_x$ 膜の評価

膜の評価は PL 測定で行った。PL 測定用の試料として、N, P 形の InP 基板上に、一定膜厚 (約 0.13 と 0.5 μm) でエピ膜を成長させた。

PL 測定は He-Ne レーザで 77 K で行った。ここで、繰り返し測定で光学系の安定性を調べた。その結果、本実験では約 25% の誤差範囲であった。

as etched InP 基板の PL 測定で N 形では I_1, I_2, I_3 ピークが認められ、P 形では I_1, I_2 ピークのみ認められる (図6)。

N 形基板の場合、成膜によって I_1 強度が著しく低下し、そのピークエネルギーは $X=1$ をのぞきバンドーバンド間遷移を示す。これは、成膜に際してアクセプタが導入され表面でのキャリヤ濃度が減少するためと考えられる。as etched InP 基板では伝導帯-Zn 準位間遷移による発光が認められる。この I_2 ピークは、成膜後、その位置が低エネルギー側 (1.353eV) に移動し、強度も著しく減少する。これは I_1 ピークの現象をもたらすアクセプタと同一アクセプタ (充満帯上 60meV) と伝導帯間遷移によるものと考えられる。かりに成膜によってアクセプタ表面準位 (60meV) に加え、1.2eV のところにドナー表面準位が導入されるとすると DAP によるピークが 1.14eV から若干高い一丁目に現れることになる (I_3 ピーク)。そして、その表面準位濃度が X の増加とともに減少すると、PL 測定結果をすべて矛盾なく説明できることがわかった。

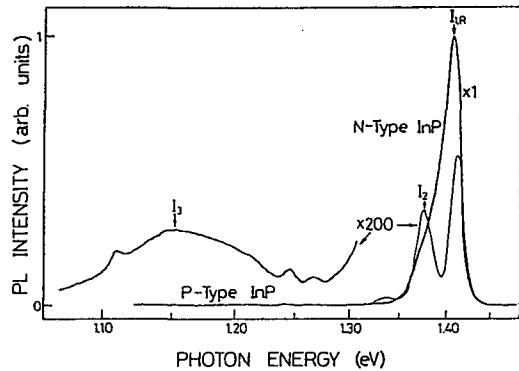


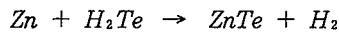
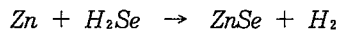
図6. as etched InP 基板の PL 特性

基板と膜の格子整合の効果は明確には認められない。一方、予期に反し ZnTe/InP の光学特性は比較的的良好であった。また、基板と膜の格子定数の不整合による表面準位への影響は明確ではなかった。

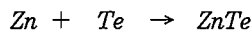
第 4 章 総 括

本研究において求めた結果を以下にまとめる。

- (1) MOCVD による $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ のエピタキシャル成長に SVDF 理論が適応できるとすると、主に、タイプ I の反応、すなわち、 H_2 キャリヤガスでは



また、Ar キャリヤガスでは、



のような反応にしたがって成長すると考えられる。

- (2) 以上のような反応で $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の成長モデルを提案した。
- (3) H_2 キャリヤガスでの成長速度の nonlinear 性は水素ラジカルの影響と思われる。
- (4) 成膜により表面アクセプタおよびドナー準位が導入され、その表面準位濃度が X の増加とともに減少するとすると、PL 測定結果をすべて矛盾なく説明できることがわかった。
- (5) 基板と膜の格子整合の効果は明確には認められない。一方、予期に反し ZnTe/InP 界面の光学特性は比較的的良好である。

審査結果の要旨

II-VI族化合物半導体はバンドギャップが広いので、半導体としても、また絶縁体としてもその応用が期待される材料である。とりわけ $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ は $X=0.46$ で InP と格子整合するため、MISEET の絶縁膜として応用の可能性を有している。ところで、化合物半導体では近年高温成長の欠点を克服するため、低温成長 (MOCVD, MBE など) の研究が盛んになされているが、 $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ についての研究は今のところ極めて少なく、また、テルルが関与している MOCVD 成長では原料としての有機テルルの熱分解が複雑なため、成長機構に不明な点が多い。一方、応用面から見ると、成長膜と基板との界面の性質 (界面準位密度など) は半導体デバイスの性能を左右することがよく知られている。

本論文は、これらのことをふまえ、熱力学的ならびに速度論的考察により MOCVD における $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の反応機構を解明し、さらに、成長膜と InP との界面特性を調べた成果をもとめたものであり、全編 4 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、減圧と常圧 MOCVD による $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ヘテロエピタキシャル成長について述べている。この章では H_2 あるいは Ar ガスをキャリアガスとして用いて成長した結果を熱力学的に考察することによって、 $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の MOCVD における成長機構を解明し、テルルは H_2Te または Te の形で結晶成長に関与することを示した。 H_2Te , Te は極めて不安定な化学種であり、気相中に安定に存在するとは考えられない。この点を考慮して新たに結晶成長モデルを提案した。そしてこのモデルを用いることにより成長速度と結晶組成というまったく異なる物理量の実験結果を同時に定量的に説明することに成功している。

第 3 章では減圧 MOCVD により成長した $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 膜と基板 (InP) との界面特性について述べている。界面の評価はおもに PL 測定で行い、PL 強度とピークフォトンエネルギーの考察により、組成 X に依存したドナーとアクセプタ準位の発生を明らかにしている。

第 4 章は総括である。

以上要するに本論文は、MOCVD による $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ヘテロエピタキシャル成長について、熱力学的および速度論的考察によって成長機構を明らかにし、そのヘテロ界面での光学的特性についても有用な知見を得たもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。