.....
 原 著 論 文 (6)

ZnSe-ZnS 歪超格子の欠陥生成と界面の安定性

世古口 麻 紀*・田 口 常 正

大阪大学工学部電気工学科 〒565 大阪府吹田市山田丘 2-1

(1989 年 3 月 20 日 受理)

Defect Creation and the Stability of Hetero-Interfaces in ZnSe-ZnS Strained-Layer Superlattices

Maki SEKOGUCHI* and Tsunemasa TAGUCHI

Faculty of Engineering, Osaka University
2-1, Yamadaoka, Suita-shi, Osaka 565

(Received March 20, 1989)

Photoluminescence (PL) and X-ray diffraction measurements have been performed to investigate the effects of thermal annealing and ion irradiation on the interface properties of low-pressure MOCVD-grown ZnSe-ZnS strained-layer superlattices (SLSs). It is shown from the evaluation of PL linewidth that a fluctuation of the heterointerface between the ZnSe well and the ZnS barrier layers can be completely controlled within one monolayer. In the present SLS, the interface characteristics are retained against annealing in H₂ atmosphere up to 580°C and no additional strain was observed. On the other hand, N⁺-ion irradiation and the subsequent annealing studies reveal that irradiation-induced defects quench the photoluminescence bands and consequently the fluctuation at the interface takes place. The results of Ar⁺-ion irradiation also suggest that such defects generation causes an additional fluctuation of the interface from about one monolayer to two monolayer.

1. はじめに

ワイドギャップ II-VI 族化合物半導体である閃亜鉛鉱構造の ZnSe と ZnS の間には、4.5% の格子不整合が存在する。しかし、臨界膜厚 (100 Å)¹⁾ 以下では、その格子不整合によって発生する内部応力により (成長方向に対して横方向に ZnSe は圧縮応力を、ZnS は張力をうける)、各層が相互に伸び縮み、格子不整合が吸収された歪超格子を形成するため、ミスフィット転位の少ない良質なエピタキシャル膜を得ることができる。

この系の歪超格子は電子と正孔がバンドギャップの狭い層に閉じ込められたタイプ I のバンド構造に属しており、井戸層である ZnSe は圧縮応力の大きさに応じてバ

ンドギャップが変化するため、この井戸層の厚さ (L_w) と障壁層である ZnS の厚さ (L_b) の組み合わせを選ぶことにより、自由に量子単位間の遷移エネルギーを変化させることができる。そのため、ZnSe-ZnS 歪超格子は、青色発光素子、短波長レーザー、光導波路²⁾ 等の応用が期待されている新しい光・電子デバイス材料である。これまで、ホットウォールエピタキシー (HWE) 法³⁾、有機金属気相法 (MOCVD)^{4,5)}、ガスソース MBE 法 (MOMBE)⁶⁾ により、多重量子井戸構造を持つ歪超格子が作製されている。

量子井戸構造で、2 次元的な励起子の閉じ込めが起こるための条件は、励起子のボーア半径 (r_B) が L_w よりも小さいことが要求される。バルク ZnSe では自由励起子の r_B は約 28 Å であり、薄い L_w が必要となることがわかる。また、その場合、井戸層と障壁層とのヘテロ界面の電子状態もこの励起子発光に大きな影響を与える

第 8 回表面科学講演大会 (1988 年 12 月 2, 3 日) にて発表。

* 現所属 東北大学電気通信研究所

〒980 宮城県仙台市片平 2-1-1

と思われる。

例えば、井戸幅や界面のゆらぎが励起子の発光・吸収の遷移エネルギーとその半値幅に変化を生じさせると同時に、界面における欠陥は励起子をトラップする。そのため、単原子層単位で膜厚を制御し、高品質な薄膜を育成しなければならない。従って、ZnSe-ZnS 歪超格子において、ヘテロ界面の状態とその光学的性質に与える影響を調べることは極めて重要である。

本研究では、まず、減圧 MOCVD 法により育成した ZnSe-ZnS 歪超格子における井戸幅および界面のゆらぎが励起子の発光遷移エネルギーに与える影響を実験的に調べ、界面のゆらぎを評価した。さらに、熱エネルギーを加えることによって井戸層と障壁層の相互拡散が起こり、その結果、歪超格子の混晶化や合金化が生じる可能性がある。したがって、ヘテロ接合の安定性を把握しておかなければならない。特に、GaAs 基板上に ZnSe 薄膜を作製した場合には、界面における欠陥や転位が相互拡散に大きく関与していることが知られている^{7,8)}。そのため、熱処理効果を調べることによって、歪超格子の界面の安定性が評価できるものと考えられる。特に、デバイス作製の際の電極付けにおいては、膜を成長温度の 350°C より高い約 500°C に加熱するため、そのような基礎データは必要不可欠である。

最後に、歪超格子中での欠陥生成について述べる。II-VI 族化合物半導体は、III-V 族と比べてイオン性が強いいため固有欠陥や外因性欠陥が生じやすいが、歪超格子で欠陥や不純物が作る準位について、これまで明らかになっていない。しかしながら、III-V 族歪超格子では、その構造を不純物拡散法やイオン注入法などで破壊することによって、素子の埋め込みや量子細線の作製を可能にしている。II-VI 族歪超格子でも、このような応用上の興味から欠陥やそれを介した拡散現象の研究が必要である。本研究においては、N⁺ および Ar⁺ イオンの照射を行い、歪超格子での欠陥生成、特に欠陥導入後の界面の安定性を調べた。

2. 実験方法

ZnSe-ZnS 歪超格子の成長は、DMZ ((CH₃)₂Zn), H₂Se, H₂S ガスを原料とした減圧 MOCVD 法 [UL-VAC 製, TiN コーティング Al チェンバー] で、GaAs (100) just 基板上に行なった。成長温度は 350°C であった。実験装置および成長条件は、光学的性質と併せて文献 9) に述べられているのでここでは詳述しない。

N⁺, Ar⁺ イオン照射は加速エネルギー 50 keV で室温において行なわれた。イオンと歪超格子の相互作用が、従来の化合物半導体とどのような違いがあるのかは

Table 1 The growth parameters of ZnSe-ZnS strained-layer superlattices.

Sample	Well width (Å)	Barrier width (Å)	Periods
A	11	51	150
B	14	21	240
C	37	38	130
D	70	70	71

明らかではないが、約 0.1~0.5 μm の深さ程度までイオンが照射されていると考えられる。今回、照射実験に用いた試料は全て 1 μm 前後の膜厚であり、入射イオンは歪超格子全体に影響を及ぼしているわけではない。フォトルミネッセンス (PL) においては、励起光の侵入深さが約 0.2 μm であるので、照射された範囲を見ているが、X線回折では照射されている部分とされていない部分とを同時に測定することになる。今回、照射実験に用いた歪超格子試料は 4 種類であり、Table 1 にそれらのパラメーターを示している。

PL 測定は、励起光源として He-Cd レーザー (325 nm), 分光器は 1 m のシングル・グレーティング (Jobin-Yvon 社製) で逆分散が 0.8 nm/mm のものを用いた。全ての測定は 4.2 K で行なわれた。X線回折装置は、理学電機(株)の RAD-RB ディフラクトメーターで、特性 X線は CuKα 線 (1.5405 Å) で、最大強度は 7.5 kW である。水素気流中での熱処理は、全て MOCVD チェンバー (約 20 Torr) 内で 30 分間ずつ行なわれた。

3. 実験結果と考察

3.1 歪超格子の励起子発光線の半値幅

2次元超格子構造では、階段状の状態密度をもち電子および正孔のエネルギー分布幅が狭いことから、PL の発光線の半値幅がバルク結晶と比べて狭くなることが期待される。しかし実際には、井戸幅のゆらぎ、井戸層と障壁層のヘテロ接合界面における構造欠陥、励起子とフォノンとの相互作用等の影響により半値幅は広がっている¹⁰⁾。特に III-V 族超格子で最近問題となっているのは、井戸層と障壁層とのヘテロ界面のゆらぎである。これには 2 つのゆらぎが考えられる。1 つは、各井戸層の幅が異なっているというもので、各々に対応したエネルギーの発光線が重なり合うため、その結果として半値幅が広がる (Fig. 1(a))。しかし、製膜技術の向上によって、これはそれ程問題ではなくなってきている。もう 1 つは、界面における凸凹、即ち島や谷の存在である (Fig. 1(b))。これらの凸凹の大きさが励起子のボーア半径と同程度のとき、1 つの井戸層内でそのゆらぎに対応した

Fig. 1 A schematic illustration for the fluctuation of the well width (a) and at the interface (b). $a_0/2$ shows one-monolayer thickness.

エネルギーで光学遷移が起こるために、半値幅が広くなる。従って、半値幅の評価を行なうことにより、歪超格子の膜厚制御と界面状態の情報を得ることができる。現在まで報告されている ZnSe-ZnS 歪超格子のフォトルミネッセンスの励起子発光線の半値幅は、50 meV 前後のもので⁶⁾、発光スペクトルの形状は低エネルギー側に尾を引く非対称なものであった。フォトルミネッセンスの温度依存性と励起スペクトルのストークスシフトから、このピークは、 $n=1$ 状態の自由励起子発光と $n=1$ 状態の束縛励起子発光が重なって、1つのピークを成していることが検証された¹¹⁾。今回、単一のピークから成る半値幅が最も狭い (15 meV) 高品質な ZnSe-ZnS 歪超格子を用い、障壁層の厚さを一定にし、井戸幅のみを変化させたところ、井戸幅が狭くなるにつれ発光エネルギーが大きくなる量子効果が得られた。この結果から、半値幅 ΔH の井戸幅依存性は¹⁰⁾,

$$\Delta H = (dE/dL_w) \times \Delta L_w \quad (1)$$

より求めることができる。ここで、 E は発光エネルギー、 ΔL_w は井戸幅のゆらぎである。 (dE/dL_w) は、井戸幅が dL_w 異なるときに生ずるエネルギーの変化分で、エネルギーの井戸幅依存性の曲線の傾きに相当する。超格子の遷移エネルギーは井戸幅 L_w の 2 乗の逆数に依存しているから、 ΔH は L_w の 3 乗の逆数に依存する。従って、井戸幅が狭くなる程、そのゆらぎによって生ずる発光エネルギーの差は大きくなり、半値幅が広がってゆることがわかる。つまり、各井戸幅に対する半値幅の広がり調べることによって、井戸幅の均一性や界面のゆらぎの様子を把握することができる。

$L_0=70 \text{ \AA}$ 一定として、6 種類の異なる L_w の ZnSe-ZnS 歪超格子を作製した。発光エネルギーの井戸幅依存性を **Fig. 2** に示す。これを用いて (1) 式から、 ΔL_w を一原子層、二原子層と仮定した場合の、半値幅の井戸幅依存性の曲線が **Fig. 3** である。また同時に半値幅の実験結果も示している。ZnSe-ZnS 歪超格子としては狭い半値幅が実現されており、井戸幅が狭くなるにつれ、半値幅のブロードニングが起きている。半値幅の値自身はこれらの計算結果よりも大きいものとなっているが、こ

Fig. 2 Well width dependence of PL (4.2 K) exciton peak energies.

Fig. 3 Well width dependence of PL exciton linewidth. ● shows the experimental results and the calculated curves are assumed that the fluctuation of the well width is (a) two monolayer and (b) one monolayer.

れは、実際の ZnSe-ZnS 歪超格子の半値幅の広がりに不純物などが影響を及ぼしているためと考えられる。しかし、 $L_w=51 \text{ \AA}$ と $17 \text{ \AA}$ の試料で温度依存性を測定したところ、いずれも、単一の自由励起子発光から成るピークであり、このブロードニングの原因は、界面のゆらぎによって生ずるエネルギーのゆらぎの大きさが井戸幅の値によって異なるために起きていると考えることができる。従って、ここでは、半値幅の値そのものではなく井戸幅に対する半値幅の広がり具合を用いて議論を行なう。この場合、実験結果から、界面のゆらぎは $\Delta L_w=2.0 \text{ \AA}$ である。これは一原子層の値よりも小さいが、そのことからこの ZnSe-ZnS 歪超格子では井戸幅そのものがゆらいでいるというよりは界面に凸凹が生じていることが推察される。

Fig. 4 Probability distribution of fluctuation in well size P as a function of $(\delta L_w/\delta_1)$ for $r_b = 28 \text{ \AA}$ and for values of δ_2 equal to (a) $2.5 \text{ \AA}$, (b) $5 \text{ \AA}$, (c) $10 \text{ \AA}$, and (d) $20 \text{ \AA}$.

そこで次に, Fig. 1(b) に示したように, 界面にゆらぎが生じている場合を考える。このままではエネルギーのゆらぎを見積もれないので, 界面の凸凹を平均的な井戸幅のゆらぎに置き換えて考えてみる。そこで, パラメーターを次のように想定する¹²⁾。一つは島や谷の高さであり, これを δ_1 とする。これに対し, 一つの島や谷の大きさ (テラスの長さ) を δ_2 とおく。島と谷と平坦な領域の横方向の長さを $\delta_{2a}, \delta_{2b}, \delta_{2c}$ とし, 全体の領域に対する各々の密度を C_a^0, C_b^0, C_c^0 , 励起子のボーア半径 r_b の範囲でのゆらぎの密度を C_a, C_b, C_c とする。各井戸幅におけるゆらぎの分布確率は,

$$P(C_a, C_b, C_c; r_b) = \exp \left\{ - \left(\frac{r_b}{\delta_{2a}} \right)^2 C_a \ln \left(\frac{C_a}{C_a^0} \right) + \left(\frac{r_b}{\delta_{2b}} \right)^2 C_b \ln \left(\frac{C_b}{C_b^0} \right) + \left(\frac{r_b}{\delta_{2c}} \right)^2 C_c \ln \left(\frac{C_c}{C_c^0} \right) \right\} \quad (2)$$

である。一方, ゆらぎを考慮に入れた実際の井戸幅は,

$$L_w = \Delta L_w + \delta_1 \{ (C_a - C_a^0) - (C_b - C_b^0) \} \quad (3)$$

である。これから

$$\Delta L_w/\delta_1 = C_a - C_b \quad (4)$$

となる。ここで島と谷だけを考慮に入れ, その凸凹の高

Table 2 The interface fluctuation which fits with the experimental results.

δ_1 (monolayer)	δ_2 (Å)
2	5
1	7.5
1	10
0.5	20

さや大きさおよび密度が全部等しいと仮定して, $C_a^0 = C_b^0 = 0.5$, $\delta_{2a} = \delta_{2b} = \delta_2$ とする。バルク ZnSe は $r_b = 28 \text{ \AA}$ であるから, (2) および (4) 式から, δ_2 を様々に仮定した場合の (2.5, 5, 10, 20 Å), $\Delta L_w/\delta_1$ に対する P が Fig. 4 のように求まる。例えば, $P = 0.5$ となるとき $\Delta L_w/\delta_1$ なる井戸幅のゆらぎ (δ_1 は任意に設定する) に対応するエネルギーが, 歪超格子のフォトルミネッセンスの励起子発光線の半値幅に相当する。そこで Fig. 2 の曲線の傾きと, Fig. 4 の結果から, 半値幅の広がりの実験値と近い界面のゆらぎの状態は, Table 2 に示すようになった。III-V 族の GaAs-GaAlAs 超格子では, ボーア半径が $250 \text{ \AA}$ と ZnSe に比べて非常に大きいため, 井戸幅が狭いとき厳密な議論のために各井戸幅に対する励起子の結合エネルギーの変化を考慮に入れなければならない。これに対して, ZnSe-ZnS 歪超格子においては, 本研究で用いた井戸幅の範囲では, それ程大きな影響はないと考えられる。

以上のように, 減圧 MOCVD 法によって, ZnSe-ZnS 歪超格子を原子層オーダーで作製することが可能であることを示した。このような薄膜結晶成長を可能とすることによって, 初めて熱処理や照射損傷によって引

Fig. 5 X-ray diffraction satellite peaks (a) and the variation of their intensities normalized to GaAs (400) $K\alpha_2$ peak intensity (b) before and after annealing.

き起こされる現象を、純粋に歪超格子という特殊な条件下でとらえることができると思われる。

3.2 熱処理効果

ZnSe を GaAs 基板上にエピタキシャル成長し (成長温度 300°C) 熱処理を行なうと、350 から 500°C では、ひずみやルミネッセンスの変化および膜と基板との相互拡散がみられた⁷⁾。これとは対照的に、ZnSe-ZnS 歪超格子では、580°C での熱処理においても、ルミネッセンスのピーク位置、半値幅、発光強度の変化は起こらず、不純物拡散や構成元素の熱解離による欠陥等が関与した新しい発光線も現われなかった¹³⁾。500°C での熱処理による影響を X 線回折で調べたところ (Fig. 5(a)), 高次のピークが保たれていた。また Fig. 5(b) に示したように、超格子の周期構造によるサテライトピークの強度を、基板の GaAs (400) の $\text{CuK}\alpha_2$ のピーク強度で規格化した結果、各ピークの強度は一定であり、歪超格子中のひずみや界面の急峻性等が変わっていないことが確かめられた。

一般に、Ⅲ-V 族超格子においては、高温での熱処理を施しても界面は安定に保たれるが、熱拡散法やイオン注入法等で不純物や欠陥を導入すると、これらが熱エネルギーによって結晶中を動き回るため低温処理で合金化や混晶化が起きる。一方、GaAs 上の ZnSe が熱処理によって相互拡散を起こすのに対し、基板とのマッチングをとった ZnSSe ではそれが起きていないことから¹⁴⁾、

格子不整合による接合界面での欠陥やミスフィット転位などを介して原子の拡散がおきる可能性が大きい。しかしながら、ZnSe-ZnS 歪超格子は基板とフリースタンディングに成長していると考えられており、また歪超格子構造であるから、井戸層と障壁層の界面や結晶中には転位が生じていない。従って、歪超格子では拡散を促進するような欠陥が少ないため、熱的に安定であると考えられる。

3.3 イオン照射効果

3.3.1 N^+ イオン照射

試料 A, B, C, D に照射量 $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ で N^+ イオン照射を行なった。照射後、全部の試料ともフォトルミネッセンスは消失した。350 および 500°C での熱処理後も、フォトルミネッセンスは回復しなかった。一方、以前に ZnSe 薄膜に Ar^+ イオンを照射したところ¹⁵⁾、ルミネッセンスが消失したが、熱処理後に、深い準位の発光は残ったものの、励起子発光は回復した。従って、歪超格子の場合に、ルミネッセンスの発光強度が回復しなかった原因としては、照射によって導入された格子間原子の集合体や転位ループ等が非発光中心として深い準位を形成し、全ての発光をクエンチしている可能性が大きいと思われる。

Fig. 6(a) は試料 D の X 線回折の結果である。サテライトピークは as-grown と N^+ イオン照射後とは変化しなかったが、500°C の熱処理によって $n = \pm 2$ の

Fig. 6 X-ray diffraction satellite peaks (a) and the variation of their intensities (b) before and after N^+ -ion irradiation, and subsequent annealing.

高次のピークがつぶれていっている様子がわかる。また Fig. 6(b) から、照射後にピークの強度が大きく減少していることがわかる。前節 3.2 からこの変化は、熱処理の効果だけによるものではなく、 N^+ イオンの照射によって生成された欠陥を介して起こる拡散が界面の急峻性を失わせていることが推測される。しかし、サテライトピーク自身がまだ残っていることから、ZnSe と ZnS が相互拡散することによる混晶化は全く起こっていない。

また、Fig. 6(a) から明らかなように、X線のサテライトピーク位置は、照射後および熱処理後も変化せず、全体的な超格子構造はかわっていないことがわかる。Picraux らは¹⁶⁾ GaAsP-GaP および InGaAs-GaAs 歪超格子に Be イオンの注入を行ない、X線サテライトピークに変化が生じたことを報告している。GaAsP-GaP 歪超格子では GaAsP は圧縮応力を、GaP は引っ張り応力を受けている。それが照射後、ピーク位置がシフトし、横方向の圧縮応力によって格子の広がりが生じ、GaAsP には as-grown の2倍の圧縮応力がかかり、GaP の張力はほぼ緩和され、熱処理後には再び最初のピーク位置に戻っていく。しかしながら、ZnSe-ZnS 歪超格子ではこのようなピーク位置の変化がなかったことから、照射後および熱処理後も、ひずみが一定に保たれていることがわかった。

以上から、ZnSe-ZnS 歪超格子の N^+ イオン照射と、その後の熱処理効果は、界面ゆらぎを生じさせるが、ひずみや超格子構造そのものは保たれており、III-V 族と比較しても構造的に安定であることがわかった。

3.3.2 Ar^+ イオン照射

試料 A, B, C, D に照射量 2×10^{14} , 2×10^{15} , 2×10^{16} cm^{-2} で Ar^+ イオン照射を行なった。照射量が多くなるにつれ、X線サテライトピーク ($n = -2$) が明瞭でなくなっていることが、Fig. 7(a) からわかる。また Fig. 7(b) に示すように、サテライトピークの強度も照射量が増すに従って減少し、界面における欠陥が照射量に伴って増加していると考えられる。一方、ピーク位置は、 N^+ イオン照射のときと同様一定であり、このことからひずみの変化は起こっておらず、歪超格子の構造が保たれていることがわかる。上述したように、X線回折の結果は照射された部分とされていない部分との情報を含んでいるため、 N^+ および Ar^+ イオンの各々の照射効果を比較することは困難である。

照射量が 2×10^{15} , $2 \times 10^{16} cm^{-2}$ の場合、フォトルミネッセンスは完全に消失した。Fig. 8 に $2 \times 10^{14} cm^{-2}$ の照射試料 A のフォトルミネッセンススペクトルを示す。照射前 (a), as-grown でみられる強い自由励起子発光線は、照射後 (b), 発光強度が弱くなり深い準位の発光が相対的に強くなっている。この深い準位からの発光は、界面の欠陥などが関与していると考えられるが、詳細は不明である。同様の変化が他の3つの試料でもみられた。

励起子発光線を拡大したものが Fig. 9(a) と (b) である。as-grown (a) では、半値幅が $\Delta H = 27 meV$ と狭く、ピークの形状も対称的である。Fig. 3 から試料 A も界面のゆらぎが約一原子層であることが推定できる。しかしながら、照射後 (b), 発光ピーク位置は全く変わ

Fig. 7 X-ray diffraction satellite peaks (a) and the variation of their intensities (b) before and after Ar^+ -ion irradiation.

Fig. 8 PL spectra obtained at 4.2 K of ZnSe-ZnS SLS before (a) and after (b) Ar⁺-ion irradiation.

Fig. 9 Excitonic emission obtained at 4.2 K of ZnSe-ZnS SLS before (a) and after (b) Ar⁺-ion irradiation.

Fig. 10 Separation of PL linewidth into two half width at half maximum (HWHM) (a) ; short wavelength side (ΔH_s) and a long wavelength side (ΔH_l). The variations of HWHM are shown in (b).

らなかった。ひずみの大きさによって超格子の2次元励起子準位は変化するから、発光エネルギーが一定ということになる。これは上で述べた、X線回折の結果とも一致する。一方、照射後は半値幅は39.8 meVと約1.5倍広くなり、ピークの形状も低エネルギー側へすそをひいた非対称的なものとなっている。ここで便宜的に、**Fig. 10(a)**のようにピークの半値幅を、長波長側と短波長側との2成分に分けて考える。短波長側の線幅 ΔH_s は(b)で明らかのように、照射後も大きな変化は示していない。これとは対照的に、長波長側の線幅 ΔH_l は照射後に10 meV以上広がっている。

このような照射による付加的な半値幅の広がり原因として、次のようなことが考えられる。一つは、界面の構造欠陥によるもので、照射によって格子位置からはじき出された井戸層と障壁層の接合面の原子により、その界面でのゆらぎが増えたとするものである。すでに**Fig. 3**で示したように、as-grownでの井戸幅のゆらぎは一原子層程度であり、界面での凸凹の大きさの影響を強く受けている。

まず、照射により井戸幅のゆらぎの大きさが変化したとすると、(1)式から、井戸幅のゆらぎの寄与だけによる半値幅の変化の大きさは、井戸幅の変化の大きさに比例することがわかる。as-grownおよび照射後の半値幅と井戸幅のゆらぎを各々、 $\Delta H(0)$, $\Delta H(1)$, $\Delta L_w(0)$, $\Delta L_w(1)$ とくと、

$$(\Delta H(0) - \Delta H(1)) = (dE/dL_w) \times (\Delta L_w(0) - \Delta L_w(1)) \quad (5)$$

であるから、ブロードニングを起こした半値幅の値を用いて、この式と**Fig. 2**から、照射後の井戸幅のゆらぎは約二原子層に増えていることがわかった。

もう一つは、ピークの長波長側が広がり、かつピーク位置は変化していないことから、照射によって導入された欠陥に束縛された励起子による発光が自由励起子発光線の低エネルギー側に新たに生じ、これが自由励起子発光線と重なって単一の半値幅の広がった発光線として出現したという考え方が妥当である。もし、フォトルミネッセンスの温度依存性の測定が可能であるならば、照射後、このピークが単一のものであるか、あるいは自由励起子発光線と束縛励起子発光線とが重なったものであるかが識別できる。しかしながら、照射後の発光強度が微弱であったため、温度依存性の測定を行なうことが不可能であった。そのため、低照射量から変化を追っていく必要があると思われる。

4. ま と め

減圧 MOCVD 法によって, ZnSe-ZnS 歪超格子の界面を原子層オーダーで制御することが可能であることを示し, 歪超格子の格子欠陥の研究を遂行することができた。ZnSe-ZnS 歪超格子の熱処理および照射効果から, (100) 方向に積層した界面特性は, 約 600°C の熱処理に対しても非常に安定であり, 相互拡散は起こっていないことがわかった。

本研究では, 照射欠陥が歪超格子の光学的性質に与える影響を解明するため, 4.2 K でのフォトルミネッセンス形状の変化をブロードニングという形でとらえ, 歪超格子中の励起子発光線が界面状態の変化に対して非常に敏感であることを示した。

今後, 界面制御された歪超格子中での欠陥の生成および拡散のプロセスや, ヘテロ界面のゆらぎや欠陥準位が2次元励起子に及ぼす影響をより詳細に解明してゆくために, 電子線や γ 線を用いて結晶性を保ちながら低照射量から点欠陥を導入してゆくことも興味深いと考えられる。

三菱モンサント化成(株)の藤田尚徳氏には GaAs 単結晶基板を, 日本酸素(株)の角田龍爾部長と松本 功氏には有機金属ガスを, 製鉄化学(株)の八田正和所長には H₂Se, H₂S ガスをそれぞれ提供して頂き, 深く感謝申し上げます。また本研究の一部は, 文部省科学研究費(重点領域研究 No. 626048983)の援助によりました。最後に, 平木昭夫教授と, 研究上の御助言を頂きました川上養一博士に心より感謝致します。

文 献

- 1) Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki: J. Cryst. Growth **89**, 331 (1988).
- 2) T. Yokogawa, M. Ogura and T. Kajiwarra: Appl. Phys. Lett. **52**, 120 (1988).
- 3) H. Kuwabara, H. Fujiyasu, H. Shimizu, A. Sasaki and S. Yamada: J. Cryst. Growth **72**, 299 (1985).
- 4) S. Fujita, Y. Matsuda and A. Sasaki: Appl. Phys. Lett. **47**, 955 (1985).
- 5) Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki: Appl. Surf. Sci. **33/34**, 1059 (1988).
- 6) A. Taike, N. Teraguchi, M. Konagai and K. Takahashi: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L 989 (1987).
- 7) M. Sekoguchi, S. Hayamizu, T. Murase, T. Taguchi and A. Hiraki: J. Lumi. **40 & 41**, 838 (1988).
- 8) M. Sekoguchi, T. Murase and T. Taguchi: Proc. Mat. Res. Symp. (1989) to be published.
- 9) Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki: Tech. Rep. Osaka Univ. **38**, 109 (1988).
- 10) D. F. Welch, G. W. Wicks and L. F. Eastman: Appl. Phys. Lett. **46**, 991 (1985).
- 11) Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki: J. Cryst. Growth **93**, 714 (1988).
- 12) J. Singh, K. K. Bajaj and S. Chaudhuri: Appl. Phys. Lett. **44**, 805 (1984).
- 13) M. Sekoguchi, T. Taguchi and A. Hiraki: Nucl. Instrum. Methods **37**, 728 (1989).
- 14) N. Maung and J. O. Williams: J. Crys. Growth **86**, 629 (1988).
- 15) M. Sekoguchi, T. Taguchi and A. Hiraki: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L 699 (1988).
- 16) S. T. Picraux, G. W. Arndt, D. R. Myers, L. R. Dawson, R. M. Biefeld, I. J. Fritz and T. E. Zipperian: Nucl. Instrum. Methods **B 7/8**, 453 (1985).