

Control of crystalline structures of II-VI oxide materials by metalorganic molecular-beam epitaxy

(有機金属分子線エピタキシー法による
II-VI族酸化物結晶の構造制御に関する研究)

学位論文内容の要旨

高速の光情報処理や高密度光記録などへの応用に関連して、超高速・非線形光デバイスや短波長半導体レーザなどの研究が活発化している。応答速度の高速化や非線形性の増大には励起子効果の活用が有効であり、酸化物半導体が注目されている。酸化物は半導体の中では最も大きな励起子束縛エネルギー60meVを持ち、室温での熱エネルギーの2倍以上と大きいことから、励起子効果に基づく低しきい値短波長半導体レーザ、高速の光スイッチデバイスなどの高性能デバイスを室温で動作させる最有力な半導体材料と考えられている。

しかし酸化物半導体に関しては従来透明導電膜としての研究が中心であり、多結晶膜やアモルファス膜としての研究が多く、上記の新しい研究分野を展開するには結晶構造などの物性制御に関する研究が不十分であった。酸化物半導体は通常ウルツ鉱構造となることが多く、他の多くの半導体が立方晶（閃亜鉛鉱構造）となるために構造的な不整合を生じる。またウルツ鉱構造はヘテロ構造で生じる内部電界によって励起子の解離が起こりやすく、励起子効果の特徴を発揮しにくい系でもある。さらに酸化物半導体はn型伝導度制御は容易であるが、p型伝導度制御は非常に困難であり、昨今の大きな研究テーマとなっている。

本論文では、II-VI族酸化物の結晶構造制御の研究を進め、その代表的な半導体結晶であるZnOについて、p型伝導度制御が可能であることを示している。特にその中心的な課題は、

(i) 通常ウルツ鉱構造が安定なZnOを他の多くの半導体と共通な閃亜鉛鉱構造を持つように制御する研究、(ii) これまで単結晶構造の報告されていないCdOを単結晶構造となるように制御し、酸化物量子構造を形成する研究、(iii) これら酸化物半導体の発光特性、発光効率の研究、(iv) ZnOへのアクセプタードーピングによるp型伝導度制御の研究、である。

以下に本論文の構成を示す。

第1章では、序章として本研究の背景、目的、本論文の構成について述べている。

第2章では、酸化物半導体の成長方法について述べ、特に本論文で提案した水を酸素供給原料として用いる結晶成長法と従来の酸素プラズマを用いる方法との比較検討をおこす。

第3章では閃亜鉛鉱構造を持つGaAs基板を用いた閃亜鉛鉱構造ZnOの成長について述べる。特に、界面にZnS層を挿入してGaAs表面の酸化を防ぐことが重要であることを示し、これによって世界でも初めて閃亜鉛鉱構造ZnOの実現に成功したことを示す。

第4章ではこれまで単結晶構造の報告がないCdOについて、岩塩構造の単結晶層が実現できることを示す。CdOは単一層で閃亜鉛鉱構造にすることは困難であるが、2nm程度の薄い層構造にすることによって閃亜鉛鉱構造も実現できることを示す。

第5章では、ZnOならびにCdO層の発光特性について検討する。閃亜鉛鉱構造ZnOから自由励起子発光が支配的で欠陥に基づく深い準位からの発光が低く抑えられた発光スペクトルが得られることを示す。またCdO/ZnOヘテロ構造からも400nm付近に明るい発光が観測できることを示す。

第6章ではZnO層の電気伝導特性について議論する。アクセプターとして窒素を取り上げ、その添加効果を検討する。従来の酸素プラズマによって成長したZnOではn型伝導を示すのに対し、本論文で提案した水を用いた成長では明瞭にp型反転することを示す。これまでもp型ZnOの報告があるが、これまでの報告では再現性が乏しく、その詳細なアクセプター添加効果は議論されていない。本研究では十分な再現性が得られており、添加効果の詳細を明らかにしている。

第7章では、本研究における成果を総括し、今後の展望について述べている。

最後に、著者はII-VI酸化物半導体であるZnOならびにCdOの結晶構造制御を実現し、これによって室温でバンド端から明るく光る発光特性を得るとともに、独自の結晶成長法を提案して初めて再現性のよいp型伝導度制御に成功し、酸化物半導体の強い励起子効果を用いた高性能光デバイスへの応用に関する有益な知見を得た。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 末 宗 幾 夫

副 査 教 授 陽 完 治

副 査 教 授 笹 木 敬 司

副 査 教 授 小野寺 彰 (理学研究科)

副 査 助教授 田 中 悟

学 位 論 文 題 名

Control of crystalline structures of II-VI oxide materials by metalorganic molecular-beam epitaxy

(有機金属分子線エピタキシー法による

II-VI族酸化物結晶の構造制御に関する研究)

高速の光情報処理や高密度光記録などへの応用に関連して、超高速・非線形光デバイスや短波長半導体レーザなどの研究が活発化している。応答速度の高速化や非線形性の増大には励起子効果の活用が有効であり、酸化物半導体が注目されている。酸化物は半導体の中では最も大きな励起子束縛エネルギー60meVを持ち、室温での熱エネルギーの2倍以上と大きいことから、励起子効果に基づく低しきい値短波長半導体レーザ、高速の光スイッチデバイスなどの高性能デバイスを室温で動作させる最有力な半導体材料と考えられている。

しかし酸化物半導体に関しては従来透明導電膜としての研究が中心であり、多結晶膜やアモルファス膜としての研究が多く、上記の新しい研究分野を展開するには結晶構造などの物性制御に関する研究が不十分であった。酸化物半導体は通常ウルツ鉱構造となることが多く、他の多くの半導体が立方晶（閃亜鉛鉱構造）となるために構造的な不整合を生じる。またウルツ鉱構造はヘテロ構造で生じる内部電界によって励起子の解離が起りやすく、励起子効果の特徴を発揮しにくい系でもある。さらに酸化物半導体はn型伝導度制御は容易であるが、p型伝導度制御は非常に困難であり、昨今の大きな研究テーマとなっている。

本論文では、II-VI族酸化物の結晶構造制御の研究を進め、その代表的な半導体結晶であるZnOについて、p型伝導度制御が可能であることを示している。特にその中心的な課題は、

(i) 通常ウルツ鉱構造が安定なZnOを他の多くの半導体と共通な閃亜鉛鉱構造を持つように制御する研究、(ii) これまで単結晶構造の報告されていないCdOを単結晶構造となるように

制御し、酸化物量子構造を形成する研究、(iii)これら酸化物半導体の発光特性、発光効率の研究、(iv)ZnO へのアクセプタードーピングによる p 型伝導度制御の研究、である。

以下に本論文の構成を示す。

第 1 章では、序章として本研究の背景、目的、本論文の構成について述べている。

第 2 章では、酸化物半導体の成長方法について述べ、特に本論文で提案した水を酸素供給原料として用いる結晶成長法と従来の酸素プラズマを用いる方法との比較検討をおこなっている。

第 3 章では閃亜鉛鉱構造を持つ GaAs 基板を用いた閃亜鉛鉱構造 ZnO の成長について述べている。特に、界面に ZnS 層を挿入して GaAs 表面の酸化を防ぐことが重要であることを示し、これによって世界でも初めて閃亜鉛鉱構造 ZnO の実現に成功したことを示している。

第 4 章ではこれまで単結晶構造の報告がない CdO について、岩塩構造の単結晶層が実現できることを示している。CdO は単一層で閃亜鉛鉱構造にすることは困難であるが、2nm 程度の薄い層構造にすることによって閃亜鉛鉱構造も実現できることを示している。

第 5 章では、ZnO ならびに CdO 層の発光特性について検討している。閃亜鉛鉱構造 ZnO から自由励起子発光が支配的で欠陥に基づく深い準位からの発光が低く抑えられた発光スペクトルが得られることを示し、CdO/ZnO ヘテロ構造からも 400nm 付近に明るい発光が観測できることを示している。

第 6 章では ZnO 層の電気伝導特性について議論している。アクセプターとして窒素を取り上げ、その添加効果を検討している。従来の酸素プラズマによって成長した ZnO では n 型伝導を示すのに対し、本論文で提案した水を用いた成長では明瞭に p 型反転することを示している。これまでも p 型 ZnO の報告があるが、これまでの報告では再現性が乏しく、その詳細なアクセプター添加効果は議論されていない。本研究では十分な再現性が得られており、添加効果の詳細を明らかにしている。

第 7 章では、本研究における成果を総括し、今後の展望について述べている。

これを要するに、著者は II-VI 酸化物半導体である ZnO ならびに CdO の結晶構造制御を実現し、これによって室温でバンド端から明るく光る発光特性を得るとともに、独自の結晶成長法を提案して初めて再現性のよい p 型伝導度制御に成功し、酸化物半導体の強い励起子効果を用いた高性能光デバイスへの応用に関する有益な知見を得たものであり、光エレクトロニクスの分野に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。