

化合物半導体の薄膜作製評価と多元系機能材料研究会
—新機能・新材料を目指して—

Growth and Characterization of Compound Semiconductor Films and
Activities of Professional Group of Ternary and Multinary Compounds
- In Search of New Materials and New Functions -

山梨大学 工学部 電気電子工学科
松本 俊

Takashi Matsumoto
Department of Electrical and Electronic Engineering
University of Yamanashi

Abstract Activities of “Professional Group of Ternary and Multinary Compounds (tagenkei kinouzairyou kenkyukai)” are discussed since its establishment in 1986 in conjunction with “ICTMC”. In the second part, exciton transfer between energy minimum sites in semiconductor nanostructures is studied by using quantum well structures consisted of diluted magnetic semiconductor (DMS) and nonmagnetic semiconductor (NMS).

1. 多元系機能材料研究会

本研究会は1986年に「三元・多元機能性材料研究会」として発足、2004年に「多元系機能材料研究会」と改称、カルコパイライト型半導体等の新材料の探索と新機能の開発をめざして活動を続け、研究会メンバーの成果をまとめた論文集「Ternary and Multinary Compounds in the 21st Century」を2001年に出版した。会発足20周年にあたる2007年には記念誌「20年の歩み」を編集・出版し、併せて「多元系材料、サイエンスからテクノロジーへ」のテーマで記念講演会を開催して本研究会の重要な成果のひとつであるCIGS系太陽電池の進展を議論した。その後の5年間でCIGS系太陽電池がテクノロジーからインダストリーへと開花したのは周知のとおりである。昨今元素戦略の観点からCZTS系太陽電池が注目されるようになり今回の年末講演会ではCZTS系に関するDiscussion sessionが設けられた。このような背景の下、2013年からは「多元系化合物・太陽電池研究会」と改組して新たにスタートすることとなった。

	1st. 1973 Bath
1986 三元・多元機能性材料研究会	4th. 1980 Tokyo
2001 「Ternary and Multinary Compounds in the 21st Century」	9th. 1993 Yokohama
2004 多元系機能性材料研究会	12th. 2000 Hsinchu
2007 20周年記念講演会 「多元材料、サイエンスからテクノロジーへ」	15th. 2006 Kyoto
2012 年末講演会 新潟 「Discussion session on CZTS」	16th. 2008 Berlin
2013 多元系化合物・太陽電池研究会	17th. 2010 Baku
	18th. 2012 Salzburg
	19th. 2014 Niigata

Fig.1 Activities of “Professional Group of Ternary and Multinary Compounds (多元系機能材料研究会)” and “ICTMC”.

本研究会は「三元多元化合物国際会議」(International Conference on Ternary and Multinary Compounds, ICTMC) と密接に連携している。1973に始まり今年で18回を数える同会議の第4、9、15回は本会メンバーが中心となって日本で開催された。第12、17回は海外開催であるが運営やProceedings編集・発行に本会が重要な役割を演じた。次回第19回は2014年9月に新潟市の朱鷺メッセで開催される予定で準

備が進んでいる。

筆者は長年本研究会に参加し、新機能・新現象を目指してカルコパイライト型半導体や wide gap 半導体の薄膜成長・評価とナノ構造作製に従事してきた。本稿では多重量子井戸 (Multi Quantum well, MQW) 構造における励起子の移動現象を報告する。

2. 半導体ナノ構造中の励起移動

2.1 はじめに

半導体ナノ構造のエネルギー極小点間の励起移動は、次世代の光電子ナノデバイスの動作の基礎過程として期待される。従来のデバイスではエネルギーや情報の伝送は電子や正孔の移動が担っている。これらのキャリアは電荷を持ち、その移動は外部電源回路にまで電流を発生させる。一方、半導体結晶中で電子と正孔が結合した励起子 (エキシトン) は電荷を持たず、その移動は電流を伴わずにエネルギーのみが輸送される。筆者らは希薄磁性半導体 (Diluted Magnetic Semiconductor, DMS) と非磁性半導体 (Non-Magnetic Semiconductor, NMS) で構成した MQW 構造を MBE 法で作製し、井戸から井戸へと励起子が移動する現象を調べた¹⁻⁴⁾。

2.2 NMS 井戸と DMS 井戸の基本特性

一連の研究で用いた試料は Zn-Cd-Mn-Se 系量子井戸構造である。ZnSe/ZnCdSe/ZnSe と ZnSe/ZnCdMnSe/ZnSe 単一量子井戸 (Single Quantum Well, SQW) 試料の円偏光分離磁気 PL スペクトルを Fig.2 に示す。前者は NMS 井戸、後者は DMS 井戸を持つ。井戸局在励起子準位は外部印加磁界 B によって up-spin (σ^-) 準位と down-spin (σ^+) 準位に分裂する (Zeeman 効果)。NMS 井戸では低エネルギー側の up-spin (σ^-) 準位に励起子が優先的に分布する結果、 σ^- 円偏光発光が σ^+ 円偏光発光より強くなる。円偏光度 P は

$$P = \{I(\sigma^+) - I(\sigma^-)\} / \{I(\sigma^+) + I(\sigma^-)\}$$

と定義される。 $I(\sigma^+)$ 、 $I(\sigma^-)$ はそれぞれの発光強度である。Fig.2(a) の NMS 井戸は $B=8T$ で 8% の負の円偏光を示す。一方、DMS 井戸では巨大 Zeeman 効果で大きな逆向きの分裂が発生し、大きな正の円偏光が観測される。

Fig.2(b) の DMS 井戸では $B=8T$ で $P=+98\%$ である。

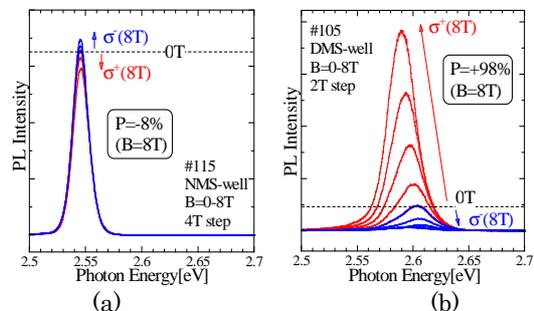


Fig.2 Magneto PL spectra of (a) NMS SQW and (b) DMS SQW.

2.3 DMS-NMS 二重量子井戸

DMS 井戸と NMS 井戸が NMS 障壁層を介して結合した二重量子井戸 (Double Quantum Well, DQW) 構造の磁気 PL スペクトルを Fig.3 に示す。DMS 井戸層、NMS 井戸層、中間障壁層の厚みはそれぞれ 18 Å、88 Å、48 Å、DMS 井戸と NMS 井戸の局在励起子の基底状態のエネルギーはそれぞれ 2.68 eV と 2.45 eV である。この試料を Ar⁺ レーザーの 477 nm (2.60 eV) 光と He-Cd レーザーの 325 nm (3.82 eV) 光で励起したときの PL スペクトルが Fig.3(a) と (b) である。477 nm 励起では NMS 井戸にのみ、325 nm 励起では両井戸に励起子が注入される。2.45 eV の発光ピークが NMS 井戸局在励起子の再結合による発光であり、その円偏光度に再結合時の励起子の spin 状態が反映される。477 nm 励起では NMS SQW 試料と同様に負の円偏光を示すが、325 nm 励起では DMS 的な正の円偏光が観測された。この試料では DMS 井戸からの発光は観測されないが、

反射スペクトルには大きな Zeeman 分裂を伴う励起子遷移による信号が観測される。

NMS 井戸から観測された正の円偏光は以下のように説明される。DMS 井戸に注入された励起子は大きな Zeeman 分裂のために down-spin (σ^+)状態に偏極し、スピン状態を保存して NMS 井戸に移動、基底状態にまでエネルギー緩和したのち、 σ^+ 円偏光を発生して消滅する。この発光が NMS 井戸発光の正円偏光成分に寄与する。一方、直接 NMS 井戸に注入された励起子は up-spin (σ^-)状態に偏極し、 σ^- 円偏光発光をともなって消滅する。Fig.3 (b)の PL スペクトルには両者の足し合わせが観測されている。DMS 井戸と NMS 井戸への励起子注入割合を変化させると NMS 井戸発光の円偏光度が変化する。DMS 井戸からの発光が観測されないのは、DMS 井戸に注入された励起子の発光寿命より移動寿命の方が短いためと考えられる。

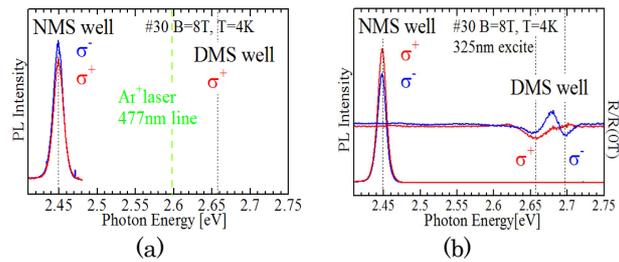


Fig.3 Magneto PL spectra of a DMS-NMS DQW excited by (a)477nm and (b)325nm light. Reflectance spectra are also shown in (b).

2.4 エネルギー緩和機構

DMS 井戸から NMS 井戸への移動は、NMS 井戸での励起子消滅に伴う発光で検出する。移動を完結させるために NMS 井戸局在励起子の基底状態エネルギーを DMS 井戸局在励起子のそれより小さく設定してある。したがって、DMS 井戸でスピン偏極した励起子が NMS 井戸の基底状態に移動するためには何らかのエネルギー緩和機構が必要である。いろいろな井戸幅を持つ ZnSe/ZnCdSe/ZnSe SQW 構造の井戸局在励起子発光の励起スペクトルを Fig.4 に示す。赤矢印は井戸局在励起子の基底状態への LO フォノン支援共鳴励起、青矢印は障壁層励起子の共鳴励起と LO フォノン支援共鳴励起を示す。2.82eV 以上の連続励起帯は障壁層の連続準位への非共鳴励起である。井戸幅の狭い井戸内に励起子を注入する場合には LO フォノンの寄与が大きいことがわかる。

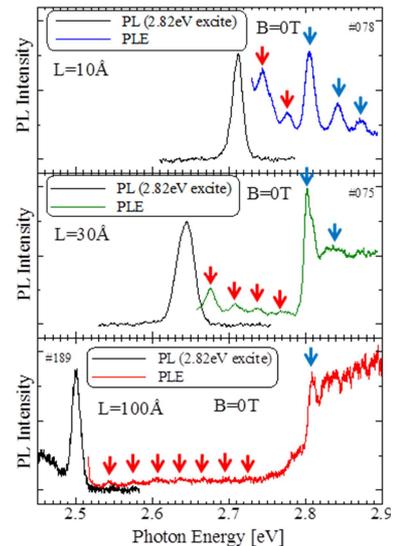


Fig.4 Excitation spectra of PL due to well-localized exciton recombination in SQW with different well width.

2.5 多重量子井戸における励起移動

量子井戸局在励起子の井戸間移現象を明確にするために DMS 井戸と NMS 井戸 1、2、3 を有する試料を作製した。Fig.5 にその構造と各井戸の励起子準位を示す。DMS 井戸と NMS 井戸 1、2 の厚みはそれぞれ 6Å、12Å、15Å で、励起子の基底準位のみが存在してそれらの準位はほぼ 1 LO フォノンエネルギーだけ離れている。NMS 井戸 3 は、厚い ZnSe バッファ層で発生する大量の励起子が NMS 井戸 1、2 に流入するのを防ぐために設けた。DMS 井戸、NMS 井戸 1 および 2 からの磁気 PL スペクトルと各井戸発光の円偏光度の磁界依存性を Fig.6(a)、(b)に示す。三つの発光ピークが、高エネルギー側から DMS 井戸、NMS 井戸 1、NMS 井戸 2 局在励起子の発光である。NMS 井戸 1 の発光の円偏光度は $B=4T$ 以上で正になり $B=7T$ 付近で最大になる。このとき DMS 井戸から NMS 井戸 1 へ σ^+ 励起子が最も効率よく移動することがわかる。

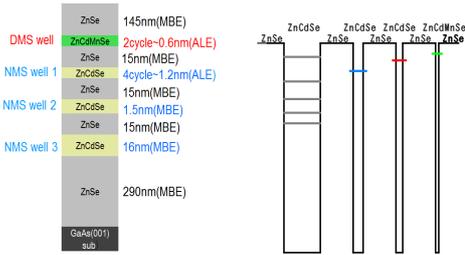


Fig.5 MQW structure and exciton energy levels.

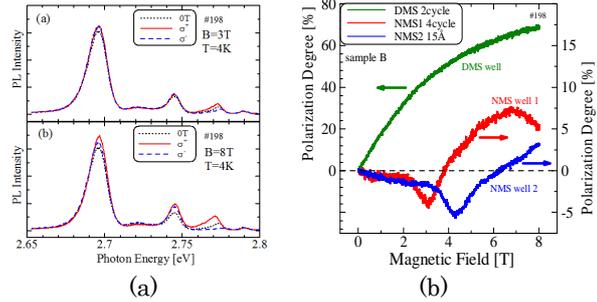


Fig.6 (a) Magneto PL spectra and (b) magnetic field dependence of circular polarization degree of PL from each well.

DMS 井戸の σ^+ 励起子準位が Zeeman シフトしてこの磁界で NMS 井戸 1 の励起子準位とのエネルギー差が 1 LO フォノンエネルギーに等しくなることから、移動現象に LO フォノンが関与することがうかがえる。NMS 井戸 2 からの発光の円偏光度は $B=6T$ 以上で正になり、 $8T$ までにはピークが観測できなかった。NMS2 井戸と DMS 井戸の励起子エネルギーの差が 2LO に近づく $B=8T$ 以上の磁界でピークをとると予想される。また、円偏光度の磁界依存性から DMS 井戸 \rightarrow NMS 井戸 1 と DMS 井戸 \rightarrow NMS 井戸 2 の移動は独立事象であることがうかがえる。

上記の MQW 試料をパルスレーザー ($406nm$, $3.05eV$) で励起したときの $B=8T$ における円偏光分離 PL の減衰特性と円偏光度の時間変化を Fig.7 に示す。いずれの NMS 井戸からの発光も、励起終了後時間経過とともに σ^+ 発光強度が σ^- 発光強度より大きくなり、円偏光度は数百 ps 後には 20% に達する。rate equation 解析から DMS 井戸 \rightarrow NMS 井戸 1、DMS 井戸 \rightarrow NMS 井戸 2 の励起子移動時間としてそれぞれ 260ps、350ps を得た。

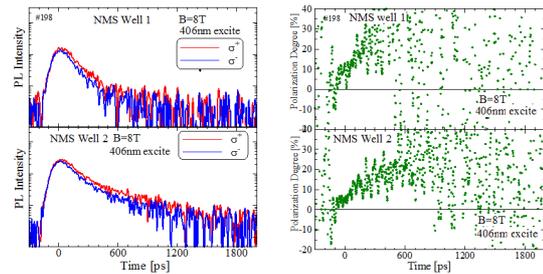


Fig.7 Transient characteristics of intensity and circular polarization degree of PL from NMS well 1 and NMS well 2.

2.6 まとめ

半導体ナノ構造中のエネルギー極小点間の励起子の移動現象について述べた。DMS と NMS で構成した MQW 構造を利用して移動の始点と終点を特定した。移動を完結させるためのエネルギー緩和機構として LO フォノンの関与を示唆した。隣への移動と隣の隣の移動の違いに言及した。

参考文献

- 1) M. Ito, M. Tajima, K. Ohmori, T. Muranaka, Y. Nabetani, T. Kato and T. Matsumoto, J. Korean Phys. Soc. **53**, 2972 (2008).
- 2) K. Ohmori, K. Kodama, T. Muranaka, Y. Nabetani and T. Matsumoto, Phys. Status Solidi C **7**, 1642 (2010).
- 3) T. Matsumoto, K. Ohmori, K. Kodama, M. Hishikawa, S. Fukasawa, F. Iwasaki, T. Muranaka and Y. Nabetani, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 05FC13 (2011).
- 4) T. Matsumoto, F. Iwasaki, M. Hishikawa, S. Fukasawa, T. Muranaka and Y. Nabetani, ICTMC18, P03-P01 (2012).