

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—

山梨大学 工学部 電気電子工学科 松本 俊

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してきた。最近実用化されて産業界で注目されているCIGS系太陽電池はひとつの重要な成果である。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。

筆者も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。以下では多重量子井戸(MQW)構造における励起子の移動現象を紹介する。

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。筆者らは希薄磁性半導体(DMS)と非磁性半導体(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ている。

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系量子井戸である。ZnSe/ZnCdSe/ZnSeとZnSe/ZnCdMnSe/ZnSe単一量子井戸(SQW)試料の円偏光分離磁気PLスペクトルを図1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

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

と定義される。 $I(\sigma^+)$ 、 $I(\sigma^-)$ はそれぞれの発光強度である。図1(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分裂が発生し、大きな正の円偏光が観測される。図1(b)のDMS井戸では $B=8T$ で $P=+98\%$ である。

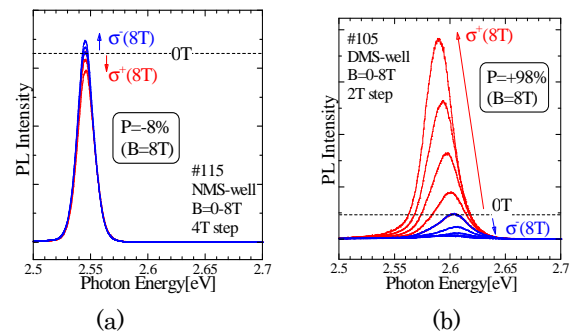


図1 (a)NMS SQWと(b)DMS SQWの磁気PLスペクトル

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(DQW)構造の磁気PLスペクトルを図2に示す。DMS井戸層、NMS井戸層、中間障壁層の厚みはそれぞれ

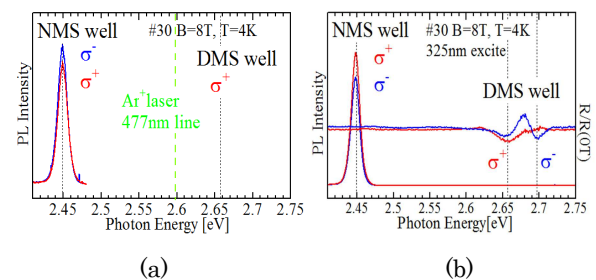


図2 DMS-NMS DQWの磁気PLスペクトル。(a)477nm励起、(b)325nm励起

18Å、88Å、48Å、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 2.68eV と 2.45eV である。この試料を Ar⁺ レーザーの 477nm(2.60eV)光と He-Cd レーザーの 325nm(3.82eV)光で励起したときの PL スペクトルが図 2(a)と(b)である。477nm 励起では NMS 井戸にのみ、325nm 励起では両井戸に励起子が注入される。2.45eV 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、その円偏光度には再結合時の励起子の spin 状態が反映される。477nm 励起では NMS SQW 試料と同様に負の円偏光を示すが、325nm 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ている。

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。図 2(b)で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。

2.4 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。図 3 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 には励起子の基底準位のみが存在し、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。

DMS 井戸、NMS 井戸 1、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図 4 (a)、(b)に示す。三つの発光ピークが各井戸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。この磁界で DMS 井戸の σ^+ 励起子準位と NMS 井戸 1 の励起子準位のエネルギー差が 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 からの発光の正の円偏光度は、DMS 井戸とのエネルギー差が 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。

講演では移動の動特性にも言及する。

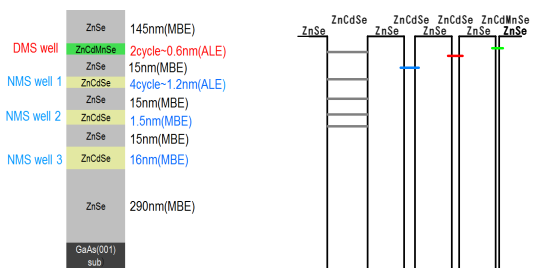


図 3 多重量子井戸構造と励起子エネルギー準位

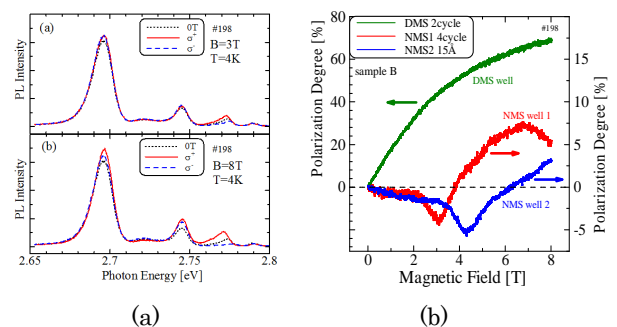


図 4 (a)MQW 構造の磁気 PL スペクトルと (b)円偏光度の磁界依存性