

|            |       |        |        |       |
|------------|-------|--------|--------|-------|
| 電子・情報 工学専攻 | 学籍番号  | 973339 | 指導教官氏名 | 若原 昭浩 |
| 申請者氏名      | 三崎 貴生 |        |        | 吉田 明  |

論文要旨(博士)

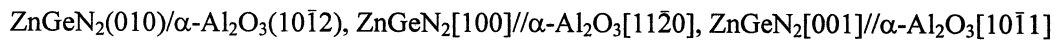
|      |                                        |
|------|----------------------------------------|
| 論文題目 | ZnGeN <sub>2</sub> 半導体の結晶成長と光学特性に関する研究 |
|------|----------------------------------------|

(要旨 1, 200字程度)

II-IV-V<sub>2</sub>族化合物半導体は、III-V族化合物のIII族原子をII族とIV族原子とで置き換えることにより得られる。この置換により、II族とIV族原子が超格子的な構造を形成するために結晶の対称性が低下することにより、バンド構造や非線形光学特性などのIII-V族化合物とは異なる特性が期待される。実際に、V族がII-IV-As<sub>2</sub>やII-IV-P<sub>2</sub>などの化合物は、非線形光学特性に関する研究が盛んに行われている。しかしながら、II-IV-N<sub>2</sub>化合物については粉末やセラミックに関する研究がほとんどで、半導体の観点からの研究はほとんど行われていない。そのため、II-IV-N<sub>2</sub>化合物の半導体としての物性はほとんど明らかになっていないのが現状である。本研究ではII-IV-N<sub>2</sub>多元化合物半導体の開発を目的として、第一原理計算により格子定数、バンドギャップ等の物性を調べて、デバイス応用への可能性を検討した。また、II-IV-N<sub>2</sub>化合物のZnGeN<sub>2</sub>に注目し、実際にその作製と評価を行った。

最初に密度汎関数法に基づく第一原理計算を行った。II族にMgとZn、IV族にSiとGeを用いたPna2<sub>1</sub>構造でのII-IV-N<sub>2</sub>化合物は、III族窒化物のAlNやGaNと非常に近い格子定数であることが分かった。このことにより、AlNやGaN上へのエピタキシャル成長の可能性も考えられる。また、この化合物の組合せによりIII族窒化物と格子整合したヘテロ構造の作製も可能である。ZnGeN<sub>2</sub>は直接遷移型のバンド構造をもち、またGaNとの可視光領域における屈折率差が0.3~0.5と大きく、光導波路型デバイスへ応用が考えられることから、デバイス応用の可能性がある材料としてZnGeN<sub>2</sub>に注目して、その成長および評価を行なった。

ZnGeN<sub>2</sub>の成長にはマイクロ波により励起した窒素を用いるリモートプラズマ励起有機金属気相成長法を使用してα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上への直接成長を行なった。II族原料にはC<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn(DEZn: diethylzinc)、IV族原料には(CH<sub>3</sub>)GeH<sub>3</sub>(MMGe: monomethylgermane)を用いた。α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上へのZnGeN<sub>2</sub>直接成長において、単結晶を得るためには成長温度およびDEZn/MMGe比が大きく影響していることが分かった。成長温度が低いと結晶化されず、成長温度が高くてもZnの最蒸発のためDEZn過剰の状態では成長を行なわないと単結晶を得ることができない。本研究では、成長温度775°C、DEZn/MMGe比3においてα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10 $\bar{1}$ 2)基板上に単結晶ZnGeN<sub>2</sub>を成長することに成功した。この単結晶ZnGeN<sub>2</sub>の反射高速電子線回折およびX線回折の結果を詳細に解析したところ、斜方晶系の空間群Pna2<sub>1</sub>構造をもつことが分かった。ZnGeN<sub>2</sub>とα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10 $\bar{1}$ 2)基板とのエピタキシャル関係は、



となっており、格子不整合度はZnGeN<sub>2</sub>[100]において12.9%、ZnGeN<sub>2</sub>[001]において1.2%となっている。

光反射・透過率より吸収係数を求め、吸収係数とエネルギーの関係より、ZnGeN<sub>2</sub>は直接遷移型のバンド構造をもつことが分かり、また、バンドギャップエネルギーは2.9~3.3eVと推測された。フォトルミネッセンス測定において単結晶ZnGeN<sub>2</sub>から低温において自由励起子および束縛励起子遷移からの発光が3.3eV付近に、欠陥に起因する発光が1.9eV付近に観測された。ラマン散乱の測定においては、ZnGeN<sub>2</sub>がPna2<sub>1</sub>構造をもつことから、活性振動モードとしてA<sub>1</sub>(z)、A<sub>2</sub>、B<sub>1</sub>(x)、B<sub>2</sub>(y)があり、本研究の測定においては振動モードA<sub>2</sub>によるラマン散乱を299cm<sup>-1</sup>に観測した。これまで、多結晶によるラマン散乱の報告はあったが、単結晶によりその振動モードまで測定したのは初めてである。2~120eVにおける反射率の測定から、Kramers-Kronig解析を行い、ZnGeN<sub>2</sub>の光学定数を算出した。光学定数については理論計算により求めており、実験値と計算値との比較を行い、ほぼ同じ値が得られていた。