



研究ノート

# ワイドギャップ半導体 ZnSe の赤外分光

中 田 博 保\*

## Infrared Spectroscopy of Wide-Gap Semiconductor ZnSe

Key Words : ZnSe, Infrared, Impurity, FTIR

### 1. はじめに

最近街頭で青色発光素子を用いた広告塔を良く見かけるようになってきた。GaNと呼ばれる半導体でできていて、赤色と遜色なく光っている。日亜化学におられた中村修二さんが開発されたものである。GaNの発光ダイオードが開発されるまでは大企業がそろってZnSeを材料にしたLEDを開発しようとしたのぎをけずった。しかし製品になるようなものはできなかった。最近になってようやくZnSeを用いた白色の発光ダイオードが住友電工により開発され携帯電話の光源としてまさに世に出ようとしている。永年の技術の積み重ねによるものであるが、我々は住友電工で作られた非常に良質のZnSeを用いて最近実験を行い、これまでに見られなかったいくつかの新しい事実を見い出した。その内の一つはZnSeという材料を特徴づける重要な定数である有効質量である。もう一つは赤外吸収において二つの不純物を同時に励起するというプロセスである。これらを中心としてZnSeの実験について紹介する。

半導体中で電子は結晶格子の影響を受けながら運動をするが、有効質量という概念を用いるとあたかも結晶格子のない様な空間を運動していると考えることができる。そこで半導体中の電子を扱う時最も基本的な定数が有効質量である。しかしながらこ

の有効質量を決めるのはそんなに容易ではない。まず不純物や格子振動によってあまり電子が散乱されるような状況ではとても決定できない。そこで良質の試料を低温にして測定する必要がある。我々の研究室ではサイクロトロン共鳴という手法でこの有効質量を決定してきた。ZnSeについては80年代に電子の有効質量が大山等により正確に決定された<sup>1)</sup>。一方半導体中には電子以外にもう一つ正孔と呼ばれる正の電荷を持った電子のぬけがらのようなものが存在する。ZnSeではその正孔が2種類あり軽い正孔、重い正孔と呼ばれている。大山らは重い正孔の質量を測定するとともにその異方性がほとんどないことを見い出した<sup>2)</sup>。

### 2. ZnSeの赤外吸収

今回用いた手法である赤外吸収はNTT基礎研におられた山田省二さんたちによって初めてZnSe中のドナー不純物に適用された<sup>3)</sup>。我々も同様の実験をいくつかの種類のドナーに対しておこなっていた<sup>4)</sup>。ある時研究室の学生であった山田耕市君が古いフーリエ分光器に手を加えて使えるようにした後、正孔



\*Hiroyasu NAKATA  
 1951年1月9日生  
 1978年大阪大学理学研究科・博士課程・物理学専攻修了  
 現在、大阪大学大学院・理学研究科・物理学専攻、助教授、理学博士、半導体物理学  
 TEL 06-6850-5757  
 FAX 06-6850-5764  
 E-Mail nakata@phys.wani.osaka-u.ac.jp

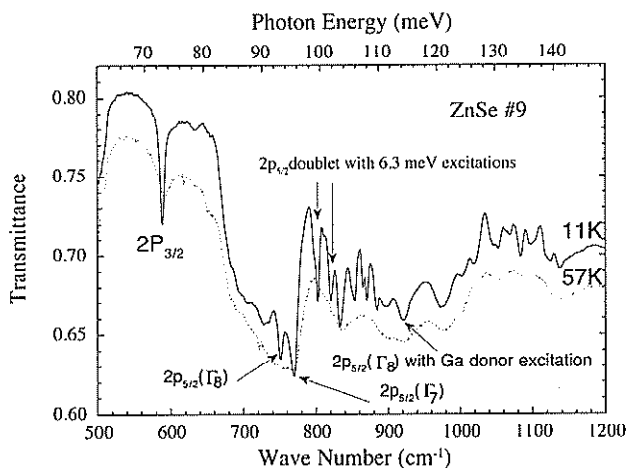


図 1

の束縛状態であるアクセプタの吸収を測定しようと言いだした。私はこれまで観測例がないしあまり乗り気ではなかったが、若い人の意見に押されて、実験をおこなった。その結果図1に示すように赤外吸収が観測された<sup>5)</sup>。この試料は非常に良質でサイクロトロン共鳴の信号がでていて、発光の測定をするとp型のものであった。ZnSeはp型が作りやすく活性窒素というものを使って作られていたが、この試料は不純物のドーピングをしなくてもp型であった。早速過去の文献を調べて発光の実験結果と比較してみるとどうやら不純物の種類はLiらしいということがわかった。赤外吸収ではLiアクセプタの基底状態から励起状態へ正孔が遷移する過程が観測されている。基底状態は $1S_{3/2}$ という状態で下付きは全角運動量を表している。一方励起状態のほうは数多くの状態がある。エネルギーの高い所では吸収線の線幅が広がっていて、Fano共鳴と呼ばれる一種の量子干渉状態が観測されている。イオン化エネルギーの大きな不純物-深い不純物ではこれまでも観測されているが、このように多くの構造が観測されることは珍しい<sup>6)</sup>。

励起状態のほうは選択則からP状態が観測される。その内でも2P状態が主であるが、アクセプタの2P状態は一種のスピン軌道相互作用により3つの状態 $2P_{1/2}$ ,  $2P_{3/2}$ ,  $2P_{5/2}$ にまず分裂する。 $2P_{5/2}$ の状態はさらに立方対称性の結晶場により $2P_{5/2}\Gamma_7$ と $2P_{5/2}\Gamma_8$ に分裂する。 $1S_{3/2}$ から $2P_{3/2}$ への遷移は最も低エネルギー側に観測されるため容易に同定できる。他のピークはかなり難しいが、 $2P_{5/2}$ の2重項が最も強く観測されることが多いので、吸収強度の強いピークを $2P_{5/2}$ 2重項と同定した。他に明確なピークは赤外吸収とともにLOフォノンを放出し $2P_{3/2}$ 励起状態へ遷移する過程に対するもので $2P_{3/2}+LO$ と表記したものである。

$2P$ 状態のピーク位置と重い正孔の(111)方向のサイクロトロン質量からBaldereschiとLipariの計算結果を用いて正孔の有効質量を特徴づける定数であるLuttinger定数を求めることができた<sup>7)</sup>。結果は有効質量の異方性が8%と非常に小さくサイクロトロン共鳴の観測結果と一致するものであった。ZnSeのLuttinger定数についてはこれまで多くの報告例があるが、今回かなり信頼できる値が出せたと考えている。

### 3. 磁場下での赤外吸収

他のピークの同定は磁場の印加の助けを借りなければ困難であった。筑波にある金属材料技術研究所の今中さんたちの協力で15Tまでの磁場中での測定が可能になった。その結果、主量子数が高いもの程磁場依存性が強いので容易に3Pや4Pのピークが図2のように同定された。またドナー様のモデルを用いると $2P_{3/2}$ のピーク位置の磁場変化から先に求めたLuttinger定数の内 $\gamma_1$ の値の正当性がわかった。

かなりの数のピークがこのように決まったがまだいくつかのピークは決まらなかった。 $2P_{5/2}$ 2重項の6.3meVだけ高エネルギー側に $2P_{5/2}\Gamma_7+donor$ と $2P_{5/2}\Gamma_8+donor$ が観測されている。これらのピークは温度の上昇に伴いすぐに消滅することからイオン化エネルギーの小さい励起が関与していると考えた。この励起をイオン化エネルギーの非常に小さいドナーの1Sから2Sへの遷移と考えた。このドナーの2S状態が有効質量近似に従うとすればイオン化エネルギーは13.5meVとなりこの値はLiが格子間に入ったときに生成されるドナーのイオン化エネルギーに近い。結果としてこれらのピークは赤外光が吸収されてLiアクセプタが $1S_{3/2}$ から $2P_{5/2}$ へ遷移するとともに近くのLiドナーも1Sから2Sへと同時に

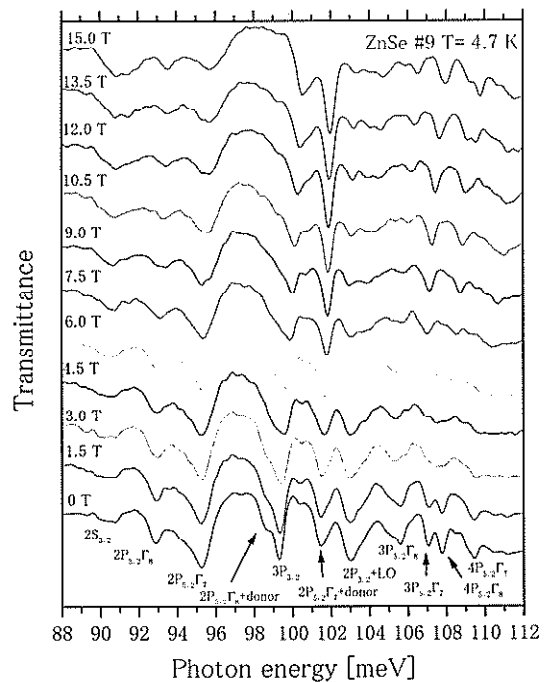


図2 0～15TにおけるZnSeの透過率

励起される過程ではないかと考えた。こう考えると113meVと120meVに観測されている大きなピークがGaドナーの同時励起によるものとして解釈できる。

ドナーとアクセプタの同時励起はドナー電子とアクセプタ正孔の間のクーロン相互作用によると考えられるが、よく似た過程としてドナーアクセプタ再結合による発光がある。これは不純物を含む半導体ではよく観測される。

#### 4. ま と め

II-VI族半導体のアクセプタの赤外吸収を初めて観測した。量子干渉効果の一種であるFano共鳴を見出し、正孔の有効質量に関係したLuttinger定数を導出した。さらにドナーとアクセプタの同時励起過程を実験的に初めて明らかにした。今後この系では赤外のレーザー開発がドイツのグループとの共同で計画されており、直接デバイスの応用の可能性もある。最後に実際に実験を行ってくれた山田耕市君、板崎優君に感謝するとともに、多くの助言をいただいた大山忠司先生や試料の提供に尽力して下さった原田義之君に感謝します。強磁場下の実験につい

ては金材技研の今中康貴氏、竹端寛治氏、高増正氏に感謝します。また住友電工には良質の試料の提供をしていただき重ねてお礼申し上げます。

#### 参 考 文 献

- 1) T. Ohyama, E. Otsuka, T. Yoshida, M. Isshiki and K. Igaki, Jpn. J. Appl. Phys. 23 L382 (1984).
- 2) T. Ohyama, K. Sakakibara, E. Otsuka, M. Issiki and K. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 26 L136 (1987).
- 3) K. Saito, S. Yamada, A. Ohki and K. Ando, Jpn. J. Appl. Phys. 30 L74 (1991).
- 4) H. Nakata, R. Komeda, T. Ohyama and E. Otsuka, Modern Physics Lett. B 8 653 (1994).
- 5) H. Nakata, K. Yamada, and T. Ohyama, Appl. Phys. Lett. 74 3480 (1999).
- 6) H. Nakata, K. Yamada, and T. Ohyama, Phys. Rev. B60 13269 (1999).
- 7) A. Baldereschi and N. O. Lipari, Phys. Rev. B9 1525 (1974).

