

機関番号：30108

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560013

研究課題名 (和文) 二重サブバンドを利用した光駆動光変調

研究課題名 (英文) Light modulation driven by light of dual sub-bands

研究代表者

今井 和明 (IMAI KAZUAKI)

北海道工業大学・創生工学部・教授

研究者番号：40001987

研究成果の概要 (和文)：

Type-II である ZnSe-ZnTe 超格子に二重サブバンド (DSB) 構造を持たせると光強度の変調効果を示す。この超格子はその構造に依存するものの、例えば 8 K において 1.8 と 2.1 eV に 2 つの基底状態を持つ。基板部分の約 1 mmφ を取り除かれた資料は He-Ne レーザー光 (1.96 eV) を吸収されながらも透過する。その部分に 1.96 eV より大きなエネルギーのレーザー光を照射すると、透過していた He-Ne レーザー光の等価強度が 10 % ほど増加する。

研究成果の概要 (英文)：

Type-II ZnSe-ZnTe superlattices with DSB structure show light modulation effects. The superlattices consist of two kinds of period and have two fundamental states at, for instance, 1.8 and 2.1 eV that depend on the structure at 8 K. The samples the substrates of which are removed a part (about 1 mmφ) transmit a little the light of the He-Ne laser (1.96 eV). The intensity of the transmitted light increases by about 10 % under exposure to laser lights the photon energy of which is higher than 1.96 eV.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009 年度	700,000	210,000	910,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：半導体、ZnSe-ZnTe 超格子

1. 研究開始当初の背景

本研究は、特殊な構造の超周期超格子を持つ二重サブバンド (Dual Sub-Band: DSB) を利用した「光駆動による光変調デバイス」の開発を目標に、まずはその DSB の有効性と光変調の機構を明らかにしようとするものである。特に、二種類の周期の type-II のバンド構造を持つ ZnSe-ZnTe 超格子を組み合わせて、さらに超周期構造を持たせた素子を育成し、

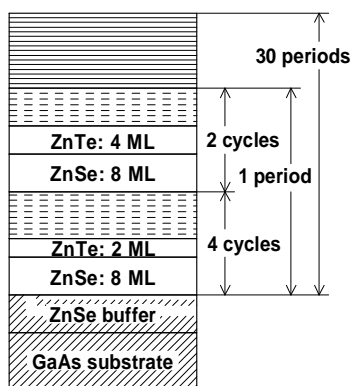
素子を持つ H レベルと L レベルの二重サブバンド (DSB) を積極的に利用して透過光強度を変調しようとするものである。我々はこの超周期超格子が光 up-conversion 効果を持つことを見出し、その機構について解明した。これを報告した 06 年 MBE 国際会議では、時間分解測定による各過程の明確化をしてはどうかとの示唆を受けた。また、L から H レベ

ルへの励起に相当する赤外光を同時照射すれば、H レベルの発光効率が上がるのではないかと、との示唆も受けた。この後者のサジェストと、up-conversion 効果を見るための PL 測定中に遭遇した、PL ピークの奇妙な減少が本研究課題を申請するトリガーである。

2. 研究の目的

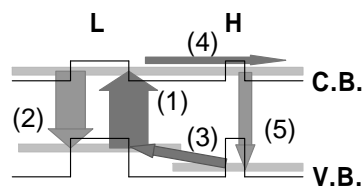
本研究課題は光 up-conversion 効果を示す試料が持つ DSB を利用するものであるので、

DSB の特徴を理解するため、この効果のメカニズムを簡単に説明する。DSB 超格子の一例を図に示す。図の例は ZnSe 8 mono layer (ML) と ZnTe 2 ML を交互に 4 層



重ねた $(8, 2)_4$ 単周期超格子と $(8, 4)_2$ を単位として、それを 30 層重ねた超周期超格子 $[(8, 2)_4, (8, 4)_2]_{30}$ である。ZnSe-ZnTe 超格子の場合、価電子帯のオフセットが伝導帯のそれに比べて大きく、主として p 型である ZnTe の厚さがサブバンド間のギャップの大きさを決める。この試料は 2 種類のバンドギャップを持つ。これが DSB の由来である。2 種類のギャップを作る ZnTe 部分は、ひとつが He-Ne レーザー光 (633nm, 1.96eV) より大きいギャップ (H) となるよう薄く、もう一つは小さく (L) なるように厚く堆積させる。

育成した試料のバンド構造の模式図を左下に示す。



を越えて電子が励起され、(2) L の発光を示す。これは通常の photoluminescence (PL) である。(3) 同時に H 領域の電子が(1)の過程で L 領域に作られた正孔へ励起される。(4) また(1)の過程で励起された電子が L から H へ拡散する。(5) この電子が(3)で作られた正孔と再結合し、up-convert された発光を示す。このメカニズムを、2 本の発光ピークに対してその発光強度と発光エネルギーの励起光強度依存系統的に調べ、確定した。

同一物質内に状態密度の大きい 2 つの基底状態があれば、その準位間の遷移を利用していろいろな新しい機能を持たせたデバイス

が可能であることは容易に予想される。II-VI 族半導体の系 (ZnSe-ZnTe) で特殊に設計された超格子を GaAs (001) 上に MBE 成長した試料は DSB の存在を示す光 up-conversion 効果を明瞭に現した。この DSB の存在を利用して、超格子を通過する光の強度を外部から超格子へ照射する光で変調するのが本研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) 光透過試料の作成方法

本研究では free standing な試料を得るため、基板である GaAs の一部を取り外した。これは GaAs 基板上に育成したデバイスを用いる際の一般的な手段となり得るので、以下に透過試料の作製方法を詳述する。従来 GaAs 基板を腐食する化学エッチャントとして $6\text{NH}_3 + 1\text{H}_2\text{O}_2$ が使用されてきたが、育成したエピタキシャル膜の材料である ZnSe および ZnTe も腐食してしまい試料の再現性に問題があるため、本研究では、ZnSe および ZnTe を腐食しない $7\text{H}_2\text{O}_2 + 1\text{N-NaOH} + 12\text{H}_2\text{O}$ の化学エッチャントを使用した。具体的には：

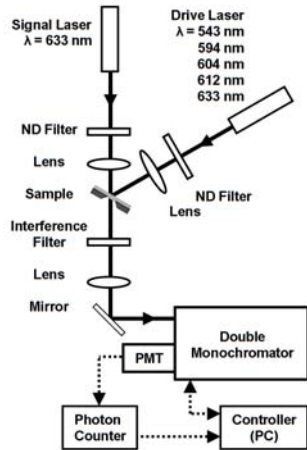
- ① GaAs 基板を十分薄くするため、プレパラート上に育成した試料面を蜜蝋で取り付け、紙やすり #800 ~ #1500 により、試料の総厚が 0.2 mm になるまで削る。このとき、薄膜成長時についた In を削り落とす。
- ② プレパラートから基板を取り外し、アセトン、超純水での洗浄により蜜蝋を取り除く。
- ③ 粉末 X 線試料ホルダー (2 mm 深) 上に穴を開ける面を上面にして置き、1 mmφ のテーパ穴のあいたガラス板を置く。マニキュアによりガラス板と粉末 X 線試料ホルダーを接着し、洗濯バサミにより固定する。
- ④ 実体顕微鏡下で上述のエッチャントを注射器で吹きかけ、GaAs 基板を腐食する。
- ⑤ GaAs 基板を取り除き、光の透過を確認した後、超純水によりエッチングを停止する。
- ⑥ アセトンによりマニキュアを溶かし、粉末 X 線試料ホルダーから試料を取り出す。
- ⑦ 超純水により洗浄する。

(2) 光透過測定方法

本研究課題では前年度まで透過光の光量測定を Si フォトダイオード (S2386-K) とロックインアンプにより行ってきた。しかし数%以下の微量な光量変化の観測にはやや限界があった。そこで最終年度は、モノクロメーターと光電子増倍管を使用したフォトンカウンティングシステムを使用して光量測定を行った。

透過光測定の光学配置図を図に示す。試料を透過した He-Ne レーザー光 (1.96 eV, 10 mW) はモノクロメーター (JY U-1000) を介してフォトンカウンティングシステム (C-1230) へ入射する。我々はこの光を透過信号光と呼ぶ。光軸

には光強度を可変する ND フィルターとレーザー波長に対応した干渉フィルター、集光レンズを配置する。レーザー光を直接光電子増倍管へ導く配置であるため、ND フィルターにより 1/10000 倍まで減光して試料へ入射させた。制御光として、波長可変型 He-Ne レーザー光



(1.96 - 4, 2.03 - 2.5, 2.05 - 0.5, 2.09 - 0.6, 2.28 eV - 0.3 mW) を透過信号光の軸から外して試料を透過させた。

予備測定として、試料を配置したまま透過信号光を遮断し、光子数をカウントしながら制御光の強度と発振波長を可変して光子カウンタが反応しないことを確認した。これにより、制御光を全くカウントしておらず、制御光を逃がす光学配置は十分機能していると判断した。

4. 研究成果室温における透過信号光強度の制御光波長依存性を図 4.1 に示す。制御光非照射時の透過信号光強度を 100 % とし、波長可変型レーザーの出力は波長によって異なるため、図の縦軸はレーザー



図 4.1 透過信号光強度の制御光エネルギー依存性

出力から算出した光子数で規格化した。制御光の光子数を完全に抑制しているにも関わらず、制御光を透過させることにより信号光強度の増加が観測された。つまり、光による透過光強度変調がなされたと言える。透過信号光強度の増加は、制御光エネルギーの増加に伴い上昇する傾向がみられる。また、昨年度に得られた透過光強度の増幅は最大 101.5 % であったが、試料育成方法に改善を加えた本年度の試料では 108 % への

増幅を達成していることが分かる。

制御光エネルギーの 2.05 eV での効率特に大きい。8 K での 2.2 eV (H レベル) の PL ピークは、室温において 2.05 eV まで遷移していることが過去の研究からわかっているが、この準位と制御光が共鳴しているように見える。この H レベルの準位は、H レベルのサブバンドを形成する (2, 2) の超格子構造の ZnTe 層厚の制御により変えることができる。よって、層厚制御により任意の波長の光によってスイッチのように選択的に信号光を透過させる微小デバイスを作ることができる可能性を示唆する。

図 4.2 は透過信号光強度の制御光 (2.05 eV、0.5 mW) 強度依存性を示す。制御光強度の制御には ND フィルターを使用した。制御光強度の増加に伴う透過信号光強度の増加は直線的である。これにより、フォトン

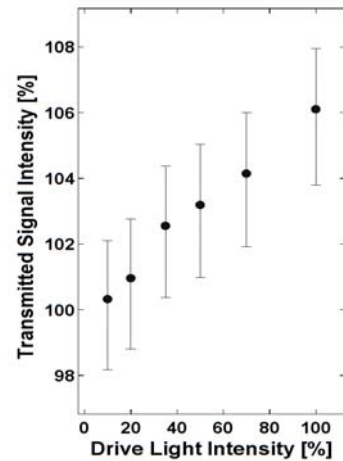


図 4.2 透過信号光強度の制御光強度依存性

数による規格化が妥当であることが確認できる。また、制御光強度が 100 % となった時の透過信号光強度の変化も直線的であることから、この時も制御光によって励起されるキャリアの飽和は起こっていないものと考えられる。

我々は単周期の ZnSe-ZnTe/GaAs 超格子、ZnSe/GaAs、及び ZnTe/GaAs エピ層にも同じ測定を行ったが、これらの試料における制御光照射による透過光の強度変化は観測されなかった。これは、この現象が DSB 構造特有のものであることを意味する。本研究の試料において、1.96 eV のレーザーは L レベルのキャリアを励起させることができるが、H レベルのキャリアを励起させることはできない。2.05 eV 以上のエネルギーを持つレーザーは室温において H レベルに励起させることができる。Free standing の超格子には 10^{15} cm^{-3} の電子が基底状態にあると見積もることができる。制御光の光子数は基底状態にある電子と同程度であり、信号光によって L レベルに励起される電子数は制御光の照射によって減少する。そのため信号光強度は制御光の露出によって増加すると考えられる。しかしながら、この簡単なメカニズムは単周期の超格子及び単結晶エピタキシャル膜が制御光照射に

よる透過光強度変化を示さない理由を説明できない。また、透過信号光の強度が、1.96 eV の制御光照射の場合で著しい変化を見せない理由を L レベルにいるキャリアの大部分が透過信号光によって既に励起されており、飽和吸収の状態にあるからだと考えた。しかしこれでは 2.03 eV の H レベル未満のエネルギーを持つ制御光で信号光強度が増加する理由を説明できない。

以下に本研究課題を通して得られた知見をごく簡単にまとめる。

ZnSe-ZnTe DSB 超格子の研究を行うにあたり、まず我々が新たに見出した 280 °C という低温の成長条件下で育成した ZnSe 及び ZnTe の構造解析と光学的評価を行った。作製した ZnSe の HRXRD 測定結果よりロッキングカーブ半値全幅が平均 290 arcsec と非常に高い結晶性を持つことがわかった。ZnSe の PL 測定結果より、外来性不純物や格子空孔等の欠陥に起因する発光強度が非常に小さく、バンド端に明瞭な発光ピークが観測され、良好な光学的特性を持つことがわかった。総じて、非常に良質な ZnSe エピタキシャル膜の成長条件を得た。

ZnSe と同様、成長温度を 280 °C とする ZnTe 成長条件模索の結果、得られた成長条件で作製した試料の評価を行った。ZnTe の HRXRD 測定結果、格子定数 6.10 Å とバルク ZnTe と一致したものの、回折ピークのロッキングカーブ半値全幅が平均して 700 arcsec 前後とやや結晶性が低いことがわかった。また PL 測定の結果、0 による等電子トラップに形成された束縛励起子による発光がバンド端近傍の発光と比べて強く、あまり良い光学的特性はもたないことがわかった。近年作製してきた ZnTe 試料の中では最も結晶性及び光学的特性の良い試料ではあったが、ZnSe-ZnTe 系超格子に関する研究を円滑に進めるため、今後とも ZnSe と同様の成長温度での条件最適化が必要である。また ZnTe の成長には、基板との界面に約 1500 Å の ZnSe 緩衝層を挿入した。その結果、PL プロファイルには格子緩和転移に起因する Y-Line が現れず、ZnSe 緩衝層が十分に内部応力を緩和することがわかった。

次に得られた成長条件を元に作製した ZnSe-ZnTe DSB 超格子の作製とその光学的評価を行った。その結果、4 結晶 X 線回折スペクトルからは結晶学的周期構造が確認された。また PL スペクトルより、結晶内に 2 つのサブバンドが存在する DSB 構造をもつこと、長波長の短波長への波長変換効果を示すことが確認された。

光透過測定の結果、制御光の回り込みを完全に抑制しているにも関わらず、制御光を透過させることにより ZnSe-ZnTe DSB 超格子を透過する光の強度増加が観測された。つまり、

光による透過光強度変調がなされたと言える。これにより、単一素子でありながら、全光信号型の光強度変調デバイスとして機能する可能性を示した。

従来、ZnSe-ZnTe DSB 超格子によって行う透過光強度の増加は、従来は最大 102 %程度であったが、本研究では 106.1 %への効率アップを達成した。

H レベルのエネルギーと同等のエネルギーをもつ制御光の照射時に特に透過光強度が増大することを観測した。H レベルの準位は、H レベルのサブバンドを形作る単周期超格子構造の ZnTe 層厚の制御により変えることが出来る。以上より、層厚制御により任意の波長の光によってスイッチのように選択的に信号光を透過させる微小デバイスを作ることが出来る可能性を示した。

L レベル以上 H レベル未満で透過信号光と同じ 1.96 eV のエネルギーを持つ制御光照射時にも、透過信号光の強度が著しい変化を見せないことを観測した。これにより、L レベルにいるキャリアが既に透過信号光によってほぼ全て励起されていること、及び透過光強度の増加は H レベルにいるキャリアを励起することにより起こる現象である可能性を示した。

しかしながら、これらの現象が生じるプロセスには不明な点があり、その効率もまだまだ低いものである。スイッチングプロセスの解明、及びまだまだ未完成である作製プロセスが完成されれば、スイッチング効率は大きく改善すると予想され、この系による光スイッチングは非常に有望である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

1. 高橋和也、一戸善弘、本間一臣、今井和明、鈴木和彦、澤田孝幸、木村信行、木村尚仁，“MBE-ZnSeTe混晶の光学的評価”，北海道工業大学研究紀要，査読無，vol. 38, pp. 97-102 (2010).
2. 本間一臣、一戸善弘、高橋和也、山本泰輔、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁，“光透過型ZnSe-ZnTe超格子の評価について”，北海道工業大学研究紀要，査読無，vol. 38, pp. 137-142 (2010).
3. 山本泰輔、本間一臣、澤田孝幸、今井和明、木村尚仁，“RF-MBE InN膜成長における窒素プラズマ照射の影響”，北海道工業大学研究紀要，査読無，vol. 38, pp. 143-148 (2010).
4. 本間一臣、共 佳、一戸善弘、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚

- 仁, “ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 結晶基板上へのZnSe の MBE 成長”, 北海道工業大学研究紀要, 査読無, vol. 37, pp. 219-222 (2009).
5. 共 佳、一戸善弘、本間一臣、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁, “MBE-ZnTe/GaAsの水素による表面処理”, 北海道工業大学研究紀要, 査読無, vol. 37, pp. 279-283 (2009).
 6. K. Kyoh, Y. Ichinohe, K. Honma, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki, K. Imai, H. Saito and Yu. V. Korostelin, “The de-oxidation of a ZnTe surface by hydrogen treatment”, J. Cryst. Growth, 査読有, vol. 311, pp. 2096-2098 (2009).
 7. Y. Ichinohe, K. Kyoh, K. Honma, T. Sawada, K. Suzuki, No. Kimura, Na. Kimura and K. Imai, “Optical properties of ZnSe on GaN (0001) grown by MBE”, J. Cryst. Growth, 査読有, vol. 311, pp. 2106-2108 (2009).
 8. H. Saito, S. Nakagawa, M. Ohishi and K. Imai, “MBE growth of GaN and AlN using ammonia cluster ion beam - Dependence on cluster energy and growth temperature”, phys. stat. sol. (c), 査読有, vol. 6, pp. 5440-5443 (2009).
 9. T. Sawada, K. Takahashi, K. Imai, K. Suzuki, N. Kimura, and K. Kitamori, “Influence of surface preparation and i-AlGa_N thickness on electrical properties of i-AlGa_N/GaN heterostructures”, phys. stat. sol. (c), 査読有, vol. 5, pp. 1695-1698 (2008).
 10. T. Karita, K. Suzuki, Y. Ichinohe, S. Seto, T. Sawada and K. Imai, “MBE growth of ZnSe films on lattice matched $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ substrate”, J. Korean Phys. Soc., 査読有, vol. 53, pp. 150-153 (2008).
 11. G. Shigaura, M. Kanamori, Y. Ichinohe, K. Kyoh, K. Honma, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki and K. Imai, “Photoluminescence of periodic alloy of ZnSeTe grown by MBE”, J. Korean Phys. Soc., 査読有, vol. 53, pp. 179-182 (2008).
 12. G. Shigaura, Y. Ichinohe, M. Kanamori, K. Kyoh, K. Honma, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki and K. Imai, “Photoluminescence of modulation doped ZnSe:Te grown by MBE”, J. Korean Phys. Soc., 査読有, vol. 53, pp. 2901-2904 (2008).
1. 中川駿一郎、齊藤 博、大石正和、今井和明, “Arクラスターイオンビームを用いたSi (111) 表面清浄化”, 第71回応用物理学会学術講演会, 平成22年9月14日, 長崎市.
 2. 高橋和也、山本泰輔、阿部 誠、木村尚仁、木村信行、澤田孝幸、鈴木和彦、今井和明, “ZnSe-ZnTe DSB構造混晶の光による光スイッチングについて”, 第71回応用物理学会学術講演会, 平成22年9月14日, 長崎市.
 3. 山本泰輔、澤田孝幸、今井和明、木村尚仁, “RF-MBE法によるGa_Nバッファ層上In_N膜の成長”, 第71回応用物理学会学術講演会, 平成22年9月14日, 長崎市.
 4. 中川駿一郎、齊藤 博、大石正和、今井和明, “炭化したSi(111)基板上へのGa_NのMBE成長”, 第71回応用物理学会学術講演会, 平成22年9月14日, 長崎市.
 5. K. Takahashi, K. Honma, T. Yamamoto, M. Abe, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada, K. Suzuki, K. Imai, “Light switching driven by light of ZnSe-ZnTe dual sub-band superlattices”, The 16th Int’ l. Conf. on MBE, Aug. 2010, Berlin, Germany.
 6. 高橋和也、一戸善弘、本間一臣、今井和明、鈴木和彦, “MBE-ZnSeTe混晶の高濃度Teドーブ”, 第57回応用物理学関係連合講演会, 平成22年3月19日, 平塚市.
 7. 中川駿一郎、齊藤 博、大石正和、今井和明, “ガスクラスターイオンビームを用いて表面清浄化したSi (111) 上へのGa_N薄膜成長”, 第57回応用物理学関係連合講演会, 平成22年3月19日, 平塚市.
 8. 本間一臣、一戸義弘、高橋和也、山本泰輔、今井和明、木村尚仁、木村信行、澤田孝幸、鈴木和彦, “光透過型ZnSe-ZnTe DSB超格子の評価”, 第70回応用物理学会学術講演会, 平成21年9月8日, 富山市.
 9. 一戸義弘、本間一臣、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁, “ZnSe-ZnTe歪超格子のエネルギーバンド”, 第70回応用物理学会学術講演会, 平成21年9月8日, 富山市.
 10. 齊藤 博、中川俊一郎、大石正和、今井和明, “アンモニアクラスターイオンビームを用いたGa_NのMBE成長 ―クラスターエネルギー依存性―”, 第70回応用物理学会学術講演会, 平成21年9月8日, 富山市.
 11. 一戸善弘、共 佳、本間一臣、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁, “ZnSe-ZnTe超格子の波長変換効果と電子バンド構造”, 第56回応用物理学関

[学会発表] (計 17 件)

- 係連合講演会, 平成 21 年 3 月 30 日, つくば市.
12. 齊藤 博、中川俊一郎、大石正和、今井和明, “アンモニアクラスターイオンビームを用いたGaNのMBE成長—膜厚依存性—”, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 平成 21 年 3 月 30 日, つくば市.
 13. 共 佳、一戸善弘、本間一臣、今井和明、澤田孝幸、鈴木和彦、木村信行、木村尚仁, “ZnTeの水素による表面処理 III”, 第 69 回応用物理学学会学術講演会, 平成 20 年 9 月 4 日, 春日井市.
 14. 齊藤 博、大石正和、今井和明, “アンモニアクラスターイオンビームによるGaNのMBE成長—クラスターエネルギー依存性—”, 第 69 回応用物理学学会学術講演会, 平成 20 年 9 月 5 日, 春日井市.
 15. K. Imai, K. Kyoh, Y. Ichinohe, K. Honma, Na. Kimura, No. Kimura, T. Sawada and K. Suzuki, “De-oxidation of ZnTe surface by hydrogen treatment”, The 15th Int’ l. Conf. on MBE, Aug. 2008, Vancouver, Canada.
 16. Y. Ichinohe, K. Kyoh, K. Honma, T. Sawada, K. Suzuki, No. Kimura, Na. Kimura and K. Imai, “Optical properties of ZnSe on GaN (0001) grown by MBE”, The 15th Int’ l. Conf. on MBE, Aug. 2008, Vancouver, Canada.
 17. H. Saito, M. Ohishi and K. Imai, “Molecular beam epitaxial growth of GaN using ammonia cluster ion beam as a nitrogen source”, 2nd Int’ l. Symposium on Growth of III-Nitrides ISGN-2, July 8th, 2008, Izu, Japan.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今井 和明 (IMAI KAZUAKI)
北海道工業大学・創生工学部・教授
研究者番号：40001987

(2) 研究分担者

木村 信行 (KIMURA NOBUYUKI)
北海道工業大学・創生工学部・教授
研究者番号：10204984
澤田 孝幸 (SAWADA TAKAYUKI)
北海道工業大学・創生工学部・教授
研究者番号：40113568
鈴木 和彦 (SUZUKI KAZUHIKO)
北海道工業大学・創生工学部・教授
研究者番号：30226500