

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 4 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560301

研究課題名（和文） 高性能緑色域半導体レーザに向けた新ヘテロ材料の開拓

研究課題名（英文） Development of novel heterostructure materials for high performance green-range semiconductor laser diodes

研究代表者

野村 一郎（NOMURA ICHIROU）

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：00266074

研究成果の概要（和文）：高性能緑色半導体レーザのためのクラッド層材料の開拓を進めた。InP 基板上の II-VI 族化合物半導体や従来透明導電膜として使われている酸化インジウムスズ（ITO）について、クラッド層材料としての可能性を調べた。p 側クラッド層に ITO を用いたレーザ構造を提案し、理論解析により良好な光導波特性が得られことを示した。更に、ITO の成膜条件や ITO とのコンタクト層材料について検討し、素子の高性能化に向けた条件を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Novel cladding layer materials were developed to realize high-performance green semiconductor laser diodes (LDs). II-VI compound semiconductors on InP substrates and indium tin oxide (ITO) usually used as a transparent electrode were investigated as the cladding layer materials. New LD structures with ITO p-cladding layers were proposed. From theoretical analysis of the LD structure, it was shown that sufficient optical waveguide could be realized. Deposition conditions of ITO and contact layer materials were investigated, which revealed optimum conditions for high device performances

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
2012 年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：電気・電子材料

1. 研究開始当初の背景

緑色半導体レーザは三原色フルカラーレーザ光源や超小型プロジェクター等への応用が期待され、潜在的な需要は極めて大きい。しかし、未だ実用化に至っていないのが現状である。ごく最近、青色窒化物半導体レーザを基に InGaN 活性層の In 組成を増加させた緑色レーザの発振が報告された。しかし、In 組

成を増加させるとしきい値電流密度が急激に増加してしまう。実際、緑色発振におけるしきい値電流密度は $8\text{kA}/\text{cm}^2$ 以上と高く、消費電力や効率に大きな問題を抱えている。これは In 組成増加による結晶歪、ピエゾ電界及び組成不均一の増加によるもので、未だ解決策は見出されていない。

一方、当該研究代表者は緑色半導体レーザ

の実現に向けInP基板上のII-VI族半導体の材料開拓を独自に進めてきた。その結果、光励起による黄色～緑色域でのレーザ発振に成功し、またLEDの長寿命動作(5000時間)を実証した。光励起発振のデータを基に電流注入におけるレーザのしきい値電流密度を見積もると緑色だけでなく黄色域においても0.5kA/cm²程度となることが予測される。これは窒化物レーザに比べ大幅な性能向上が見込まれるだけでなく、窒化物レーザではおよそ不可能な黄色域においても高性能なレーザが実現できることを示唆している。

II-VI族半導体レーザは、1991年米国での500nm帯青緑色レーザの低温パルス発振を端緒に精力的に研究開発が進められた。しかし、その後素子寿命の問題が解決されず開発は中断されてしまった。一方、研究代表者は1994年から基板を従来のGaAsからInPに替えた新しいII-VI族半導体に着目し、緑色レーザ材料として研究を進めてきた。その結果、MgSe/ZnCdSe超格子(nクラッド)及びBeを添加し結晶の格子強化を施したBeZnSeTe(活性層)、MgSe/BeZnTe超格子(pクラッド)を開発し、これらを用いて長寿命緑色LEDの作製に成功した。これにより先のII-VI族レーザの寿命問題を解決する突破口を見出した。更に、光励起による黄色～緑色レーザ発振に成功し、レーザ材料としての高い潜在能力を示した。

しかし、この材料系では活性層とnクラッド層がタイプIIヘテロ接合となり、これにより生じた障壁が電子注入の妨げとなっている。これまでは障壁を階段状にして緩和するグレーデッド層を活性層とnクラッド層との間に挿入していたが、十分に機能しているとはいえない。また、pクラッド層材料であるMgSe/BeZnTe超格子は抵抗率が高く、クラッド層として必要な膜厚(1 μ m程度)にすると素子抵抗が高くなってしまふ。そこで本研究では、障壁のない良好なタイプI接合が得られる新たなnクラッド層材料や低抵抗のpクラッド層材料(ヘテロ材料)を開拓することでこれまでの問題が解決され、高性能な緑色半導体レーザが実現できると考え着想に至った。

2. 研究の目的

InP基板上II-VI族半導体において新たなクラッド層材料を開拓することで高性能緑色半導体レーザの実現を目指す。

本研究では、活性層とnクラッド層間のタイプIIヘテロ障壁問題を解決するためMgSe/BeZnTe超格子及びMgZnSeTe混晶の検討に着手する。これらは活性層とタイプI接合となり格子整合系であるため良質なnクラッド層になる可能性がある。一方、これらの材料はp形化には有利であるが、n形化については殆ど検討されていない。そこで、変調ドー

ピング等の手法を用い、条件を最適化することでn形化を図る。導電性やキャリア閉じ込め効果、屈折率等多角的に評価し、nクラッド層材料としての可能性を見極める。また、pクラッド層材料としてはこれまでに例のない酸化物質等の異種材料の可能性について検討する。例えば、透明電極材料である酸化インジウムスズ(ITO)は禁制帯幅が広いため可視光において透明で屈折率も低く、また、抵抗率も低いいため電子の注入や光閉じ込めに有利であり、クラッド層としての応用が期待される。これら異種材料はII-VI族層上のエピタキシャル成長が困難であるので、スパッタ等別の手法で成膜する必要がある。ここでは、成膜によりII-VI族に与える影響や界面の結晶性に注意しつつ成膜条件の最適化を行い、クラッド層材料としての可能性を明らかにする。上記の検討により、高性能緑色半導体レーザを実現するために最も適した材料を見極める。

3. 研究の方法

(1) nクラッド層材料の検討

MgSe/BeZnTe超格子のn形ドーピング特性を調べ、条件の最適化を目指す。BeZnTe層またはMgSe層のどちらかに塩素(Cl)を添加する変調ドーピングや超格子全体に添加する均一ドーピング等について検討する。InP基板上に分子線エピタキシー(MBE)法を用いてClドーピングを施しながらMgSe/BeZnTe超格子を成長させ、C-V測定による実効ドナー濃度の見積りや電圧電流測定による導電性の評価を行う。また、二次イオン質量分析(SIMS)によりCl濃度を測定し、フォトルミネッセンス(PL)測定による発光特性の評価も行う。成長温度やVI族/II族供給比等の成長条件やClの供給量を調節してより高濃度のn形キャリアが得られる条件を見出す。更に、研究代表者が独自に開発したドーピング法についても検討する。これはホスト層に高n形ドーピングされた材料(例えばZnSe)の薄膜を一定の間隔で挿入し、全体として高いnキャリア濃度を得るものである。この手法をMgSe/BeZnTe超格子に導入し、効果を調べる。

一方、MgZnSeTe混晶の検討を進める。組成制御及び格子整合条件を把握し、Clドーピングによるn形化について調べる。Clの供給量や成長温度、VI族/II族供給比等を変えながら成長を行い、高濃度ドーピングのための条件を把握する。また、格子整合を保ちながら組成の異なる試料を作製し、バンドギャップやドーピング濃度、結晶性等を評価しながら最適な組成について検討する。

(2) pクラッド層材料の検討

ITO等の透明導電酸化膜のpクラッド層材料としての可能性を探求する。まずはITOをII-VI族半導体層及び石英基板上にスパッタ

法を用いて成膜し、透過率や屈折率、平坦性、導電性、接触抵抗等の特性を評価する。基板温度やガス分圧等を変えて成膜し、条件の最適化を図る。また、イオン等による下部II-VI族層への影響を調べる。ここでは、スパッタによるダメージの低減を目指し、コンカル型スパッタ源の使用も検討する。一方、II-VI族層とのバンドラインナップを X 線分光 (XPS) 測定やヘテロ構造での電圧電流特性により評価し、最適なコンタクト層材料について検討する。

(3) 材料の見極めとレーザへの応用

これまでに得られる知見を基に最適な材料及びその組み合わせを検討する。結晶性、バンドギャップ、吸収係数、屈折率、導電性等材料単体の特性だけでなく、バンドラインナップや活性層等他の層との整合性、更に作製の容易さ、再現性、安定性、歩留まり等も考慮する。実際にレーザを作製し電流注入による発振を目指す。活性層やガイド層の層厚や組成を調整してしきい値電流の低減や高効率化等の高性能化、更に発振波長限界について検討する。また、電極材料を検討し素子の低抵抗化を図ることで連続発振の可能性を調べる。

4. 研究成果

(1) MgSe/BeZnTe 超格子クラッド層の検討

MgSe/BeZnTe 超格子を n クラッド層材料として検討するため、C1 ドーピングによる n 形化及びその特性を調べた。全層均一にドーピングする、また部分的に変調ドーピングを行いながら試料を作製し、SIMS 測定及び PL 測定、C-V 測定により評価した。超格子の全層に均一ドーピングした場合の SIMS 測定による C1 ドーピング濃度は $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上の高濃度であったのに対し、BeZnTe 層のみに変調ドーピングした場合は 10^{16}cm^{-3} 台であった。これより、BeZnTe 層の C1 の取り込みが MgSe 層に比べ低いことが分かった。また、変調ドーピング試料の PL 発光特性はドーピングを施していない試料と同様であったのに対し、均一ドーピングでは超格子からの発光が確認できず、高濃度 C1 ドーピングが発光特性に大きく影響することが示された。一方、これらの試料の C-V 測定からは明瞭な n 形化が確認できなかった。これはドーピングされた C1 原子の活性化率が低かったためと考えられる。

以上の結果を受け、BeZnTe 層に高 n 形ドーピングを施した ZnSe 薄膜層を周期的に挿入する手法を試みた。BeZnTe 層 6 分子層毎に C1 ドープ ZnSe 層を 3 分子層挿入した試料を作製し、C-V 測定を行ったところ n 形化の兆候が示された。次にこの手法をデバイスに応用した。BeZnSeTe 活性層を MgSe/BeZnTe 超格子バリア層で挟み、p クラッド層に N ドープ

MgSe/BeZnTe 超格子、n クラッド層に C1 ドープ MgSe/ZnCdSe 超格子を用い、n 側バリア層と n クラッド層との間に先の BeZnTe/ZnSe 層を挿入した構造を作製した。素子を電流注入により評価したところ、BeZnTe/ZnSe 層のない場合に比べ注入できる電流密度が 5 倍以上 (約 300A/cm^2) に改善し、554nm の黄緑色発光が観測された。これにより BeZnTe/ZnSe 層が活性層へのキャリア注入効率の改善に効果的であることが分かった。

(2) ITO のクラッド層への応用

ITO のクラッド層材料としての可能性を検討した。レーザ構造における p クラッド層の一部を MgSe/BeZnTe 超格子から ITO に替えることで高い光閉じ込めと素子抵抗の低減を目指した。ここでは先ず、理論解析により ITO を p クラッド層に用いた場合の導波路構造や光閉じ込め効果について調べた。その結果、バリア層等の層厚を調整することで高い光閉じ込め係数が得られることが分かった。例えば、活性層厚を 30nm とした場合 10~20% の光閉じ込め係数が求められた。また、光の横方向閉じ込めについて検討した結果、ITO をストライプ状に形成した素子構造において単一横モード制御が可能であることが分かった。次に、コンカル型のスパッタ源を用いたマグネトロンスパッタ法を用いて実際に発光素子上に ITO を成膜し、効果や影響を調べた。発光素子は、図 1 に示したように活性層に BeZnTe/ZnSeTe 超格子、n クラッド層に MgSe/ZnCdSe 超格子、p クラッド層に MgSe/BeZnTe 超格子を用いた構造とした。この素子上に ITO を成膜したものと、比較のために通常の金電極を施したものを作製し、電



図 1 発光素子の構造。

圧電流特性及び発光特性を評価した。ITO 成膜時の基板温度は 300°Cとした。その結果、ITO を成膜した素子の発光特性は金電極のものと同程度であり、図 2 に示したようにピーク波長 580nm 近傍において良好な黄色発光が観測された。しかし、ITO 素子の場合には電流が流れ始める立ち上がり電圧が高いことが分かった。これは ITO 成膜時の加熱 (300°C) やイオン等による影響で II-VI 族結晶と ITO 界面に何らかの高抵抗層が形成されたためと考えられる。以上より、II-VI 族結晶と ITO 界面での問題が残されているものの、ITO をクラッド層に応用する基礎条件は確立されつつあり、緑色レーザの実現に向けて大きな進展が得られた。

(3) ITO 成膜条件の検討

II-VI 族半導体素子上の ITO 膜の高品質化及び素子特性の向上を目指し、成膜条件の最適化を検討した。n 形 ZnCdSe と p 形 BeZnTe により構成された p-n 接合ダイオードに ITO 膜及び金電極を施し、電圧電流特性を評価した。その結果、ITO 成膜時の基板温度を以前の 300°C から 130°C に下げることによって、素子の電圧電流特性における立ち上がり電圧が約 3V 低減し、注入電流は約 9 倍に増加するなど大幅な特性改善が得られた。一方、基板温度 130°C においても 80% 以上の透過率が得られ、抵抗率も $3 \sim 5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であり、ITO 自体においても十分な特性が得られた。また、ITO と接触するコンタクト層材料として ZnTe と ZnSeTe について検討した結果、ZnTe の方が ZnSeTe よりも電圧電流特性の立ち上がり電圧が約 2V 低下し、ITO に対するコンタクト層として適していることが分かった。図 3 に示したように ZnTe コンタクト層上に 130°C で ITO を成膜した素子では 700A/cm^2 以上の電流注入が可能となり、更に ITO の代わりに金電極を

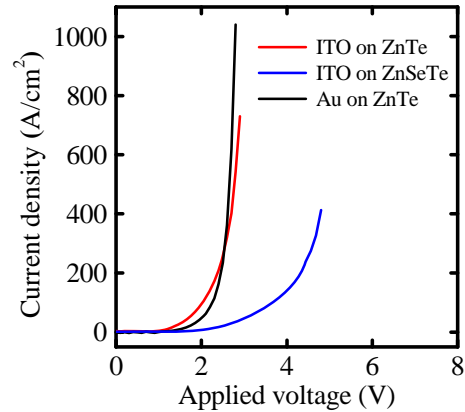


図 3 素子の電圧電流特性。ZnTe コンタクト層上の ITO 膜と金電極素子、及び ZnSeTe コンタクト層上の ITO 膜素子の比較。

施した素子の電圧電流特性と遜色のない特性が得られた。以上より、良好な ITO 透明導電膜の成膜に成功し、レーザへの応用の可能性が示された。

(4) BeZnTe/ZnSeTe 超格子の開発

緑色レーザの活性層材料について検討した。ここでは BeZnTe/ZnSeTe 超格子を提案し、開発を行った。この超格子は従来の BeZnSeTe と同じ構成元素を用いながら、組成や発光波長の制御性を大幅に改善できるという特長を有している。即ち超格子の各層厚を調整するだけで格子整合条件を維持したまま波長制御が可能となる。実際に BeZnTe/ZnSeTe 超格子を作製し PL 発光特性を評価したところ、図 4 に示したようにピーク波長が 489nm~591nm の青色から黄色域において良好な発光特性が得られた。また、従来の BeZnSeTe と比べ 4 倍

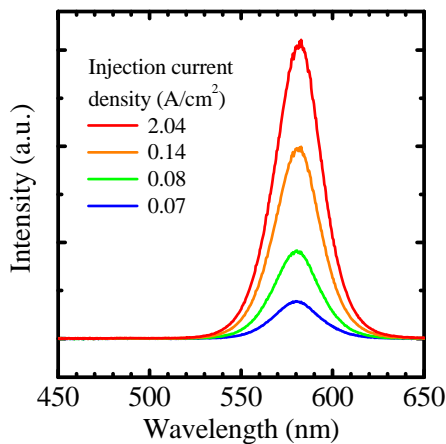


図 2 素子からの発光スペクトル。

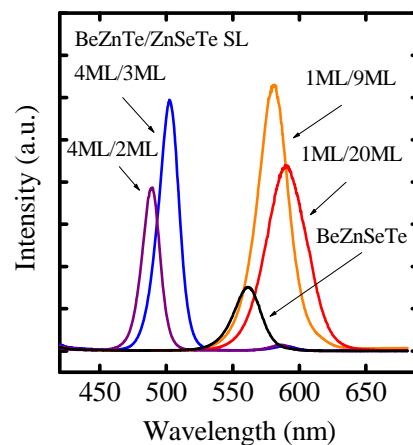


図 4 BeZnTe/ZnSeTe 超格子及び BeZnSeTe の PL スペクトル。

以上の発光強度の増加が確認された。以上より、黄色～緑色域レーザの活性層としてより高品質な材料が見出された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

- ① T. Kobayashi, I. Nomura, K. Murakami, and K. Kishino: "Proposal of BeZnTe/ZnSeTe superlattice quasi-quaternaries on InP substrates for yellow/green light emitting devices," J. Cryst. Growth, 掲載準備中、査読有
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002202481200958X>
- ② I. Nomura, Y. Sawafuji, and K. Kishino: "Photopumped lasing characteristics in green-to-yellow range for BeZnSeTe II-VI compound quaternary double heterostructures grown on InP substrates," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 50, 2011, pp. 031201-1-8. 査読有
DOI:10.1143/JJAP.50.031201

〔学会発表〕(計7件)

- ① 高松真吾, 野村一郎, 小林俊輝, 岸野克巳, "InP 基板上 BeZnSeTe 系 II-VI 族半導体光デバイスにおける ZnSeTe p 側コンタクト層の効果", 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 27p-G19-3, 2013 年 3 月 27 日, 神奈川.
- ② T. Kobayashi, I. Nomura, K. Murakami, and K. Kishino: "Proposal of BeZnTe/ZnSeTe superlattice quasi-quaternaries on InP substrates for yellow/green light-emitting devices," The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE2012), ThB-3-3, September 27, 2012, Nara, Japan.
- ③ 小林俊輝, 村上佳介, 野村一郎, 白石智裕, 高松真吾, 岸野克巳, "InP 基板上 BeZnTe/ZnSeTe 超格子擬似混晶における発光波長制御", 第 73 回応用物理学会学術講演会, 14p-H8-3, 2012 年 9 月 14 日, 松山.
- ④ 村上佳介, 小林俊輝, 野村一郎, 白石智裕, 高松真吾, 岸野克巳, "InP 基板上 ZnCdSe/BeZnTe タイプ II 超格子におけるフォトルミネッセンス発光特性の評価", 第 73 回応用物理学会学術講演会, 14p-H8-4, 2012 年 9 月 14 日, 松山.
- ⑤ I. Nomura and K. Kishino: "Development of II-VI compound semiconductors on InP substrates for green and yellow lasers," The 1st Annual World Congress of Advanced Materials Conference (WCAM-2012), June 8, 2012, Beijing, China.
- ⑥ 小林俊輝, 野村一郎, 村石一生, 村上圭

祐, 岸野克巳, "InP 基板上 BeZnTe/ZnSeTe 超格子擬似混晶の作製と評価", 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 18a-F11-5, 2012 年 3 月 18 日, 東京.

- ⑦ 村石一生, 野村一郎, バディヴェルラメッシュ, 澤藤豊, 岸野克巳, "InP 基板上 BeZnSeTe II-VI 族半導体混晶の発光特性評価", 第 71 回応用物理学会学術講演会, 14p-ZT-2, 2010 年 9 月 14 日, 長崎.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野村 一郎 (NOMURA ICHIROU)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号: 00266074