

令和元年6月10日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04337

研究課題名(和文)量子ドット超格子による高信頼性黄色半導体レーザーの実現

研究課題名(英文)Yellow semiconductor laser of high reliability using quantum dot super-lattice

研究代表者

秋本 良一(Akimoto, Ryoichi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・上級主任研究員

研究者番号：30356349

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：活性層に量子ドットを導入することにより、信頼性の高いII-VI族半導体レーザーを実現することを目的として研究を行った。CdSe量子ドット層を導入した利得ガイド型のレーザーダイオードを作製し、波長510～530 nmでレーザー発振することを確認した。素子の信頼性について量子井戸型との比較研究を行った。量子ドット素子では活性層の劣化が比較的抑制されており、量子ドットが素子の劣化対策に対して有効であることが明らかになった。量子ドット超格子構造のドット層数を増加させることにより、発光波長を550 nmまで長波長化することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、II-VI族半導体レーザーにおいて、信頼性に関する課題を克服する糸口を示したことである。つまり活性層に量子ドットを導入することにより、発光再結合するキャリアと点欠陥サイトを意図的に分離することが、欠陥発生を抑制することに有効であること示した。一方、社会的な意義として、将来、各種分析機器や非侵襲の治療や医療診断への応用が期待される黄色半導体レーザー実現に向けて、基盤となる技術的知見を獲得したことである。

研究成果の概要(英文)：Impact of quantum dot active layer has been investigated aiming at II-VI-based laser diodes of high reliability. Lasing in emission wavelength of 510-530 nm has been demonstrated in gain-guided laser devices with CdSe quantum dot active layers. It has been shown that quantum dot device is more durable for degradation of the active layer than quantum well devices. Device emission wavelength shifts to 550nm, with increasing the number of quantum dot layer in the superlattice structure.

研究分野：光エレクトロニクス

キーワード：半導体レーザー 量子ドット II-VI族半導体

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

可視波長帯の半導体レーザーは、1990年代半ばまでは InGaAlP 系材料を用いた赤色波長帯が実用化されていたが、InGaN 系窒化物半導体材料の実用化によって、2000年代には青色波長帯が利用可能となった。最近では、波長 530nm 付近の緑色波長の高出力室温連続発振が報告されるようになっており、光の三原色による半導体レーザーの実用化は目前である。しかしながら、波長 560~590nm の黄色波長帯の半導体レーザーは研究レベルの報告はあるものの、実用化という点では未踏波長帯となっている。

これまで検討されてきた黄色波長帯の半導体レーザー用の材料として、III-V 族、窒化物、II-VI 族半導体が上げられる。III-V 族では InGaAlP 系材料を用いたものがある。光ディスク向けに実用化された 650nm 付近の赤色半導体レーザーの材料である。材料の組成を調整して禁制帯幅を広げ、赤色波長帯から短波長化するアプローチが試みられており、77K で 580nm 付近の電流注入による連続発振が報告されているが、室温での連続発振の報告はない。一方、青色レーザーの材料である InGaN 系の場合は、In 組成比を大きくすることにより長波長化できる。課題は、長波長化に伴って GaN 基板との格子不整合、非混和性、圧電分極等の問題が顕在化し、しきい電流密度が増加することである。530nm 付近の緑色レーザーのしきい電流密度は、実用化されている青色や赤色レーザーに比べると数倍大きい。さらに長波となる黄色波長帯については、LED 発光の報告はあるが、レーザー発振の報告は無い。

本研究代表者は、2008 年より緑~黄色半導体レーザー実現のために BeZnCdSe 系 II-VI 族材料に着目し、研究を進めてきた。II-VI 族化合物半導体は素子の寿命が数百時間と短いことが最大の課題である。これは、この材料系がイオン性結合の結晶であるため、他の材料系に比べて結晶結合が脆弱であり、転位や結晶欠陥が増殖しやすいことに一因があると考えられる。しかし本材料系は、半導体レーザーにおいて可視域で現在未踏となっている波長帯をカバーできる材料であり、寿命の課題が改善できれば実用化を大きく前進でき、一気に魅力的な材料系になると考えられる。

2. 研究の目的

これまでの研究をさらに推し進め、緑~黄色波長帯で高信頼性半導体レーザーを実現するために、CdSe 量子ドットを活性層に導入したレーザーを試作しその効果を検証する。図 1 に示すように量子ドットに期待される特筆すべき効果は、電流注入されたキャリアが量子ドットへ局在して発光するため、結晶成長中に活性層にとりこまれる点欠陥の存在するサイトとキャリアが空間的に分離されることである。この特徴により、上述の量子井戸で観測されたキャリアの再結合発光中に誘起される欠陥の自己増殖・伝搬効果が抑制できる。光励起や電流注入した素子の寿命測定からこの効果を検証する。また InAs 系量子ドットで報告されているように、電子の空間的な閉じ込めが 2 次元から 0 次元へと変化するために、振動子強度・励起子束縛エネルギーが増大し、電流しきい値密度の逓減効果が期待できる。この効果によるレーザーの信頼性への寄与も検証する。

さらに、黄色波長帯のレーザーの実現に向けて、量子ドット超格子を検討する。ここでは CdSe 量子ドット層を多層化し、層間の電子的な結合を制御することにより、キャリアの閉じ込め効果を緩和して長波長化を試みる。また CdSe 量子ドット層を多層化した場合、GaAs 基板に対する CdSe の格子不整合は+7%であり、圧縮歪が蓄積されて結晶欠陥が発生することが予想される。これを回避するために CdSe 量子ドット層間のスペーサー層に引張り歪を有する BeZnSe を用いて、歪補償を行い、レーザーの高信頼性に資する高品質な結晶を実現する。

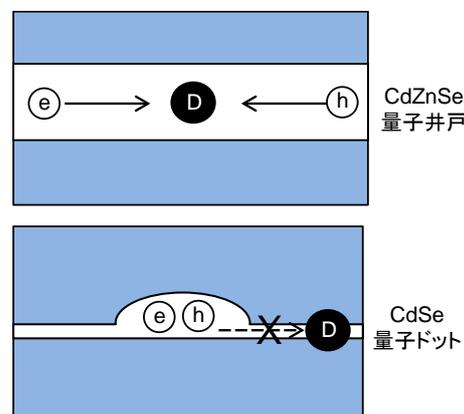


図 1：量子井戸（上）と量子ドット（下）に捕獲されたキャリア(e, h)と点欠陥(D)の位置関係。量子ドットでは、捕獲されたキャリアは点欠陥と空間的に分離されている。

3. 研究の方法

図 2 に作製した利得ガイド型のレーザー素子の構造を示す。結晶成長は分子線エピタキシー法により行い、III-V 成長室と II-VI 成長室が超高真空搬送室で接続された構成をもつ成長装置を用いた。まず(001)面 n-GaAs 基板上に n-GaAs バッファ層を成長し原子レベルで表面を平坦化した後、基板を II-VI 成長室へ搬送し、レーザー層構造の結晶成長を行った。P 型ドーピングは、窒素プラズマ源による窒素ドーピングを行い、n 型ドーピングは ZnCl₂ を用いて塩素をドーピングした。

レーザー構造は、活性層を BeZnSe ガイド層で挟んだ分離閉じ込めヘテロ(SCH)構造とした。活性層として CdSe を 2.5 原子層(mono-layer: ML)供給することにより量子ドット形成した。また比較のために BeZnCdSe 量子井戸を活性層とする試料も作製した。n 型クラッド層は BeMgZnSe:Cl (E_g=2.85eV) を採用した。p 型クラッド層として、BeMgZnSe/ZnSe 短周期超格子構

造 (SPSL) を採用した。SPSL 層では、比較的高いキャリア濃度 ($\sim 1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$) が得られる ZnSe 層に変調窒素ドーピングを施している。SPSL 層のキャリア濃度は $2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 、 E_g は 2.79 eV であり、p 型クラッド層として必要十分な特性を持つ。p 型オーム電極層として、 $10^{19} \sim 10^{20} / \text{cm}^3$ の高濃度 p 型ドーピングが可能な BeTe 層を最上部に配置し、p+-BeTe オーム電極層と BeZnMgSe クラッド層の価電子帯を連続的に接続するために、ZnSe/BeTe 疑似組成傾斜超格子による p コンタクト層を導入した。

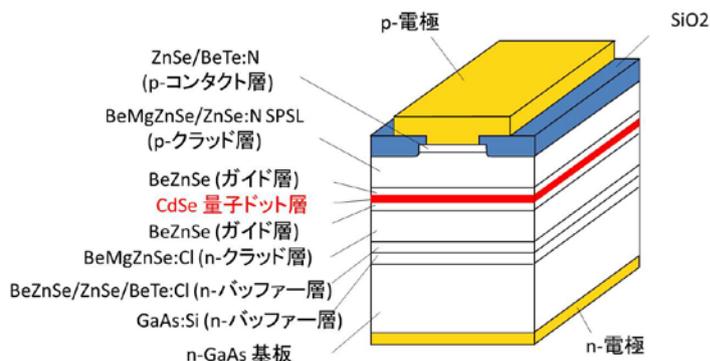


図 2 : 利得ガイド型素子の模式図

利得ガイド型の導波路を形成するにあたり、レーザ素子に注入する電流の横方向への広がりを抑制するために、ドライエッチングにより高電導層である p 型コンタクト層をストライプ状に加工した。絶縁膜として SiO_2 を化学気相法で堆積した後、ドライエッチングにより SiO_2 膜に電流注入用のトレンチを形成した。その上部に電極用金属膜を成膜した。ストライプ幅は $2 \sim 20 \mu\text{m}$ で変化させた素子を作製した。裏面に n 型電極を形成し、劈開により素子を切り出した。特性評価の際の素子の温度は室温である。

利得ガイド型の導波路を形成するにあたり、レーザ素子に注入する電流の横方向への広がりを抑制するために、ドライエッチングにより高電導層である p 型コンタクト層をストライプ状に加工した。絶縁膜として SiO_2 を化学気相法で堆積した後、ドライエッチングにより SiO_2 膜に電流注入用のトレンチを形成した。その上部に電極用金属膜を成膜した。ストライプ幅は $2 \sim 20 \mu\text{m}$ で変化させた素子を作製した。裏面に n 型電極を形成し、劈開により素子を切り出した。特性評価の際の素子の温度は室温である。

4. 研究成果

① I-LV 特性

活性層として CdSe 量子ドット層を 2 層分 (CdSe 2.5ML/BeZnSe 3nm/CdSe 2.5ML) 積層したレーザ素子 (共振器長 $500 \mu\text{m}$, ストライプ幅 $10 \mu\text{m}$) を作製した。パルス電流励起 (パルス幅 $1 \mu\text{s}$, 繰り返し 1 kHz) の条件で測定を行った。図 3 (a) に光強度と電圧の注入電流依存性 (I-LV 特性) を示す。電流しきい値 112 mA (密度 2.24 kA/cm^2) においてレーザ発振することを確認した。図 3 (b) に発振しきい値前後の電流を注入したときの、発光スペクトルを示す。発振波長は 530 nm である。比較のために、同程度の発光波長をもつ BeZnCdSe 量子井戸 (厚み 7 nm) を活性層とする素子を作製し I-LV 特性を測定した。電流しきい値は、 66 mA (1.32 kA/cm^2) であり、量子ドット試料と比較すると約 59% 小さい。一方、IV 特性は、量子ドットと量子井戸の素子はほぼ同じ曲線にあり、活性層以外の層のドーピング濃度や電極のオーミック性などの電気的特性はほぼ同じ条件の素子である。また光導波路の光閉じ込め特性もほぼ同じと考えられる。したがって I-L 特性の違いは活性層の違いに起因するものであり、現時点では電流しきい値について量子ドットの優位性は確認できなかった。ただし量子井戸の厚み 7 nm に対して、量子ドットの実効的な厚みは 1.5 nm ($0.75 \text{ nm} \times 2$ 層) であり、実効的な利得が小さい。このため、電流しきい値が上がっており、量子ドットの閉じ込めによる利得増大効果がまだ発揮されていない可能性がある。今後、さらに積層数を増やすことにより、量子ドットの効果を見極める必要がある。

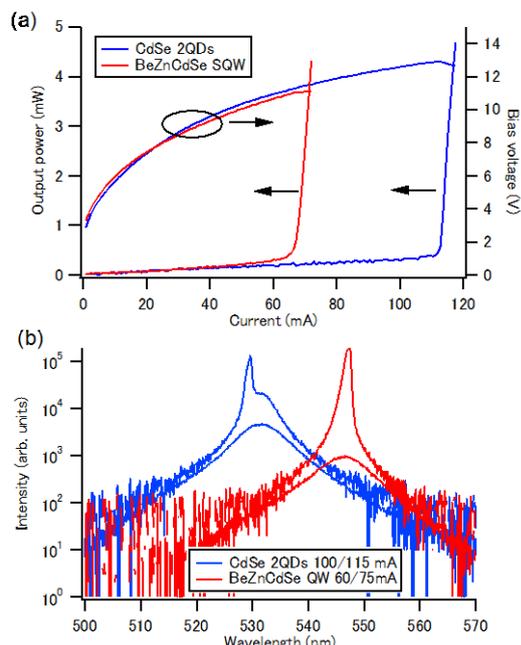


図 3 : 量子ドットおよび量子井戸を活性層とする素子の (a) 電流-光強度・電圧特性 (I-LV) と (b) 電流しきい値前後の発光スペクトル

② 信頼性

上記の量子ドットと量子井戸を活性層とする素子 (共振器長 $500 \mu\text{m}$, ストライプ幅 $20 \mu\text{m}$) の連続通電状態における信頼性について測定を行った。まず、電流しきい値以下の比較的低い電流領域 (直流 10 mA (100 A/cm^2)) における発光強度の時間変化を比較した。図 4 (a) に示すように、量子ドット素子では初期のアニール効果による発光強度の増強とその後の減少を経て、200 分後に発光強度は一定値に達し、その後 1000 分以上一定値を保つ。初期の発光強度の増強は、光アニール効果により結晶成長中の点欠陥が減少していく過程であると考えられる。初期の発光

強度増加に応じて、電圧が下がる様子も観測された。一方、量子井戸素子においても、通電開始後に同様な発光強度の増加およびその後は減少へと転じることが観測された。しかし量子ドット素子と振る舞いが異なり、発光強度の減少は急激に発生し 10 分以内にほぼ消光しており、活性層が完全に劣化したと考えられる(図 4(b))。劣化にともない素子の電圧が急上昇しており、活性層が欠陥の発生により高抵抗化したことが示唆される。以上の比較より、量子ドットは電流注入時の欠陥の発生が、量子井戸に比べて抑制されていることが示された。

次に高い動作電流領域であるレーザ発振状態における信頼性の比較を行った。連続発振条件では、いずれの素子も劣化が秒単位で急速に進行し定量的な比較が困難なため、劣化が比較的緩やかに進行するパルス電流励起(パルス幅 $1 \mu\text{s}$ 、繰り返し 1kHz)での比較を行った。素子を動作させる電流値を電流しきい値の 10%増しに設定し、レーザ光強度の時間変化を測定した。連続通電に伴い素子の劣化が徐々に進行するため電流しきい値が上昇し、レーザ光強度の減少が生じる様子が観測された(図 5(a))。電流しきい値が動作電流値を上回った時点で、発振が停止する。その後、素子の I-L 特性を測定し新たな電流しきい値を決定し、同様に 10%増しの動作電流条件において連続通電する。以下数回同じ手順を繰り返した。図 5(b)は、レーザ光強度の減少レートを、通電試験に用いた電流値(初期の電流しきい値で規格化)に対してプロットしたものである。量子井戸素子では、レーザ光強度の減少レートが通電試験を繰り返すたびに増加している。これは、欠陥の発生数が自己増殖的に増えることを示唆している。一方、量子ドット素子においては、減少レートが減少した後、一定値で推移していることが示された。劣化の物理過程が量子井戸とは大きく異なることが示唆される。

以上、低～高電流域における、量子ドットと量子井戸を活性層とする素子の信頼性を比較した結果、量子ドット素子の方が信頼性が高いことが明らかになった。冒頭の図 1 に示されたように、量子ドットにキャリアが局在することにより、欠陥との光反応が抑制されていることが示唆される。

③長波長化

単層の CdSe 量子ドット層(2.5ML 供給)の発光波長は $510\sim 530\text{nm}$ の緑色波長域である。これを多層化し層間の電子的な結合を促進することにより、キャリアの閉じ込め効果を緩和して、黄色波長域へ長波長化することを検討した。ドット層間に挿入するスペーサ層として基板に格子整合した BeZnSe を用いた。2 層ドット構造において、スペーサ層が 1nm より薄くすると、ドット層間の電子的な結合が生じることが分かった。次にスペーサ層を 1nm に固定し、ドット層数を増加させたときの効果を調べた。図 6 はフォトルミネセンスのドット層数依存性を示す。層数の増加に応じて発光波長は長波長化しており、4 層の試料において 550nm まで長波長化することを確認した。一方、層数が 3 以上になると発光強度が急激に減少しており、格子緩和による欠陥の発生することが示唆された。

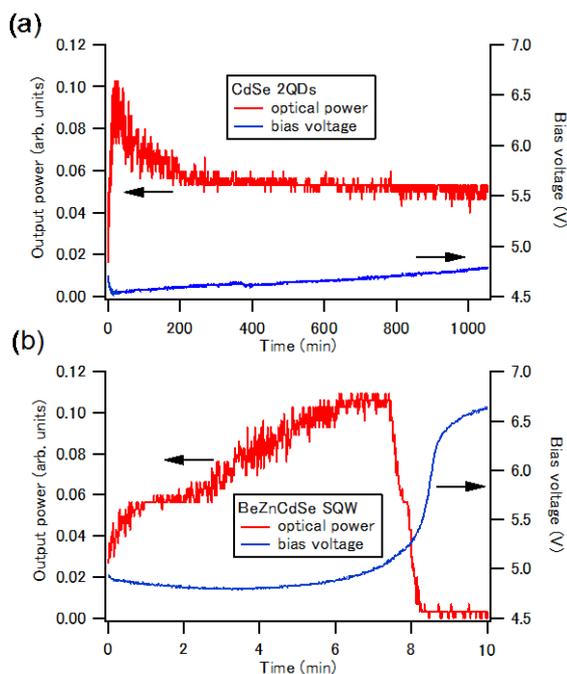


図 4 : LED モード動作時($100\text{A}/\text{cm}^2$)の素子の発光強度および電圧の時間変化。(a) 量子ドット素子 (b) 量子井戸素子。

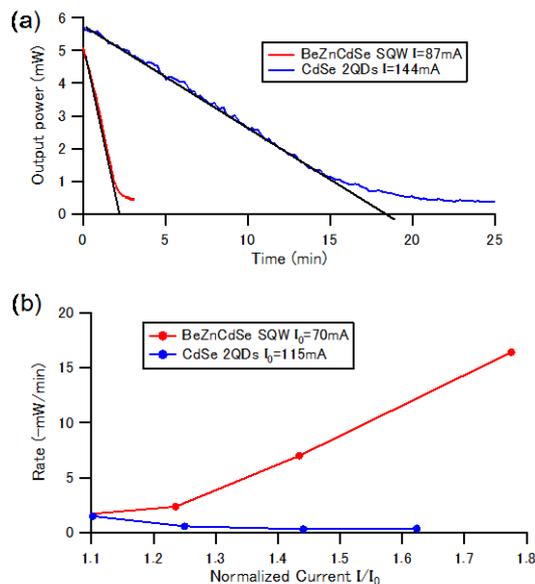


図 5 : (a) 通電試験時(規格化動作電流 1.25 付近)のレーザ発振した量子ドット素子と量子井戸素子の発光強度の時間変化を示す。発光強度の時間変化より、減衰レートを評価した(黒線)。(b) レーザ強度の減衰レートの、規格化した動作電流値依存性。

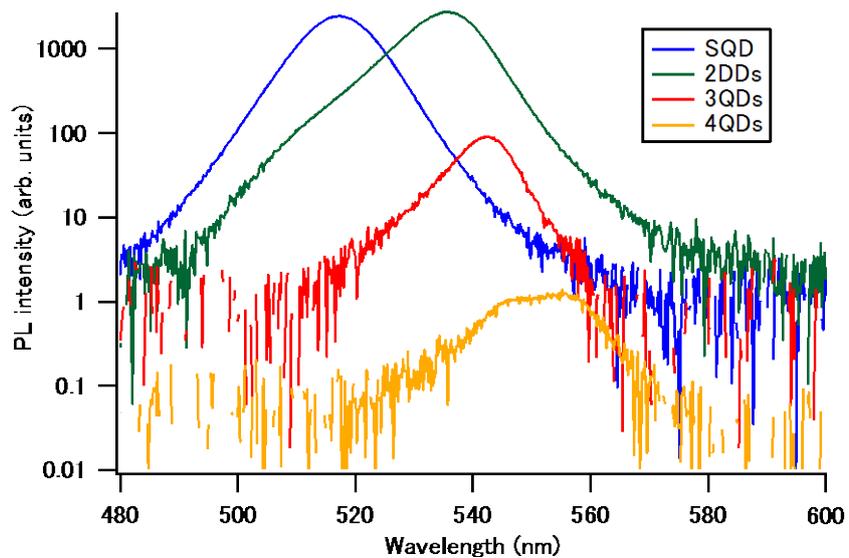


図6：量子ドット超格子を活性層とする試料のフォトルミネセンス。量子ドットの層数依存性を示す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 1 件）

Ryoichi Akimoto, “Recombination-Enhanced Effect in Green/Yellow Luminescence from BeZnCdSe Quantum Wells Grown by Molecular Beam Epitaxy”, JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS, 査読有, Vol. 47, No. 8, pp. 4226-4233, DOI: 10.1007/s11664-018-6090-3