

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420279

研究課題名(和文) タイプ ヘテロ新材料の開拓とデバイス応用に向けた研究

研究課題名(英文) Research on development of new type-II hetero materials and device applications

研究代表者

野村 一郎 (Nomura, Ichirou)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：00266074

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：InP基板上 - 族化合物半導体タイプ ヘテロ材料の特性評価及びデバイス応用を行った。ZnCdSe/BeZnTeヘテロ接合における伝導帯バンド不連続をn-i-nダイオード用いて評価する手法を提案した。ZnCdSe/BeZnTeタイプ 超格子の光吸収特性を光起電力スペクトルの測定により評価し、フォトルミネッセンス特性と比較検討した。レーザにおけるキャリア注入特性を理論解析により検討し、構造の最適化を進め、実験により検証した。MgSe/ZnCdSe共鳴トンネルダイオードを作製し、室温での電圧電流特性において明確な負性抵抗を確認した。

研究成果の概要(英文)：Characterization and device applications of II-VI compound semiconductor type-II hetero materials on InP substrates were proceeded. A method to evaluate conduction band discontinuities of ZnCdSe/BeZnTe hetero junctions using n-i-n diodes was proposed. Optical absorption characteristics of ZnCdSe/BeZnTe type-II superlattices were evaluated by photovoltage spectrum measurements, and compared with photoluminescence characteristics. Carrier injection efficiencies in laser structures were theoretically investigated to optimize the structures, which were experimentally confirmed. MgSe/ZnCdSe resonant tunneling diodes were fabricated, observing clear negative differential resistances in applied voltage versus injection current characteristics at room temperature.

研究分野：化合物半導体の分子線エピタキシャル成長及びデバイス応用

キーワード：InP基板 - 族化合物半導体 タイプ ヘテロ材料 分子線エピタキシー 伝導帯バンド不連続 光デバイス 共鳴トンネルダイオード 負性抵抗

1. 研究開始当初の背景

InP 基板上 II-VI 族化合物半導体は、可視光を含む広い波長帯に対応する光デバイス材料として期待される。特に、レーザや LED においては活性層に結晶歪を用いずに発光波長を幅広く制御できることから、以前の II-VI 族半導体レーザで問題になっていた短い素子寿命を改善する有力な材料/手段であると考えられる。実際、代表者らは当該材料を用いて LED を作製し、黄色～緑色発光に加え 5000 時間以上の長寿命動作を達成した。また、黄色～緑色域での低しきい値光励起レーザ発振に成功し、光デバイス材料としての優れた特性を示してきた。

一方、代表者らは、当該材料の開拓を進めるうち、それらの組合せ、即ちヘテロ結合において幾つかの魅力的な特長を発見するに至った。それは、タイプ構造、大きいバンド不連続、高濃度ドーピング、広い禁制帯幅である。

例えば、ZnCdSe/BeZnTe タイプ超格子では、層厚を変えることで遷移波長を 430nm～690nm に制御できる。これは、1つの材料系で、超格子の層厚を変えるだけで、格子整合を保ったまま可視光全域をカバーする光デバイス材料が得られることを示している。更に、より長波の赤外光にも対応する。他にも、MgSe/ZnCdSe 超格子や MgSe/BeZnTe 超格子は高いドーピング特性を保ったまま広い禁制帯幅が得られ、LED やレーザのクラッド層材料として有望である。

このように、上記超格子材料は次世代の光デバイス材料としての可能性を秘め、可視光 LED や緑色～黄色半導体レーザ、また多色/白色で発光する LED 等への応用が期待される。一方、大きいバンド不連続を利用して、共鳴トンネルダイオードやサブバンド間遷移光デバイスへの発展の可能性もある。以上のように当該ヘテロ材料は多くの応用展開が見込まれ、材料開拓やデバイス応用のための基礎研究が将来の光エレクトロニクスへの発展に大きなブレークスルーをもたらすもの期待される。

2. 研究の目的

本研究では、InP 基板上 II-VI 族化合物半導体タイプヘテロ材料における諸特性の解明及び新物性の発現を目指し、高品質化や物性制御、超格子といった材料開拓を進めると共に、LED、レーザ、共鳴トンネルダイオード等のデバイス応用を試みることで当該材料の優れた特性と様々な発展性を探索することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、分子線エピタキシー(MBE)装置を用いて InP 基板上に ZnCdSe/BeZnTe 等の II-VI 族化合物半導体ヘテロ材料を作製し、特性を評価するとともにデバイス応用について検討する。

材料作製では、先ず(100)InP 基板を II-VI 族用 MBE チャンバーにおいて加熱処理(酸化膜除去)し、その後 InP、InGaAs バッファ層の成長を行う。次に、 II-VI 族用チャンバーにおいて II-VI 族層を成長させる。ここで、ZnCdSe 層や BeZnTe 層は InP 基板に格子整合するように各組成を制御する。具体的な各組成は、ZnCdSe では $\text{Zn/Cd}=0.48/0.52$ 、BeZnTe では $\text{Be/Zn}=0.48/0.52$ である。また、MgSe 層については InP との格子不整合度が小さく(約 0.7%)、疑似格子整合で成長されていると考えられる。従って、上記材料を組み合わせたヘテロ材料においても格子整合又は疑似格子整合により高品質結晶が得られるように条件が設定されている。また、ドーパントとして、n 形には ZnCl_2 、p 形にはラジカル窒素を用いる。

作製した試料については、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)による表面観察、結晶性評価、膜厚測定を行い、また X 線回折装置による結晶性や格子不整合度の評価、及びフォトルミネッセンス(PL)測定による発光特性評価を行う。デバイスに関しては、成長面及び基板面に蒸着法により電極を施した後、電気特性や発光特性等を評価する。以上より得られる実験データと理論解析結果を比較し、現象の解析や解明、また特性向上に向けた検討を行う。

4. 研究成果

本研究で得られた主な成果を以下に示す。

(1) ZnCdSe/BeZnTe ヘテロ接合における伝導帯バンド不連続の評価

ZnCdSe/BeZnTe ヘテロ接合における伝導帯バンド不連続(ΔE_c)を n-i-n ダイオードを用いて評価する手法を提案した。図 1 に示したように、3.8nm 厚のアンドープ i-BeZnTe 層を 300nm 厚の n-ZnCdSe 層で挟んだ構造を作製し、77K において電圧電流特性を測定した。結果を図 2 に示した。図 2 において、電圧が 0.4V 付近から急激に電流が流れるショット

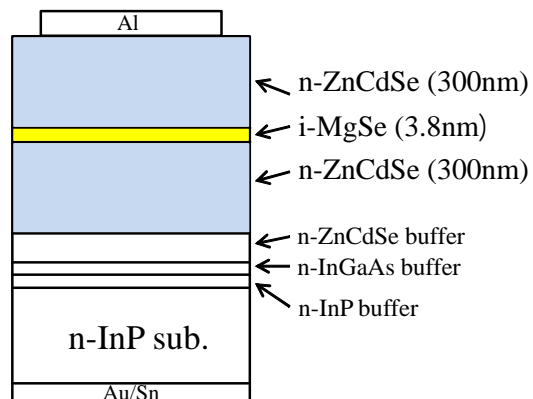


図 1 ZnCdSe/BeZnTe/ZnCdSe n-i-n ダイオードの構造。

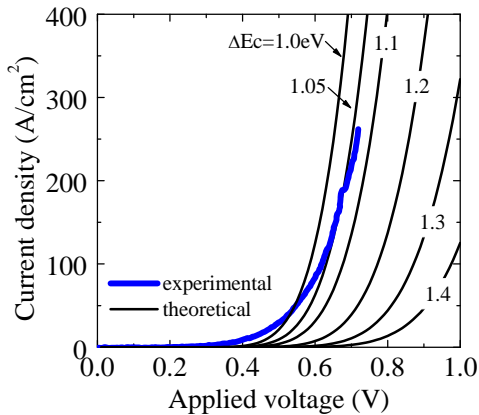


図2 n-i-nダイオードの77Kにおける電圧電流特性の実験値と理論値。

キー性が見られたが、これはi層がバリア層として機能しているためであると考えられる。次に、同構造の電圧電流特性の理論値を計算し、図2の実験結果と合わせて示した。この時、 ΔE_c を変えながら理論計算を行った。実験値と計算値を比較し、両者の一致より、 $\Delta E_c = 1.05 \text{ eV}$ が見積もられた。これにより、ZnCdSe/BeZnTe超格子やデバイス設計における重要なパラメータが明らかになった。また、この手法は他のヘテロ材料にも適用可能で、今後様々な材料のバンド不連続の解明に役立つと期待される。

(2) ZnCdSe/BeZnTe超格子の光吸収特性

ZnCdSe/BeZnTe超格子の光吸収特性を光起電力測定により評価した。測定用のp-i-n素子の構造を図3に示した。1000nm厚のZnCdSe/BeZnTe(7ML/7ML)超格子i層(MLは分子層厚)をn-ZnCdSe(250nm)層とp-BeZnTe(100nm)層で挟んだ構造とした。作製した素子に単色光を照射しながら電極間の光起電力(photo voltage(PV))を測定し、また単色光の波長を変化させながらPVスペクトルを観測した。得られた結果を図4に示した。参考のために同素子のPLスペクトルも示した。

図4のPVスペクトルより、波長780nm近傍から短波長側で明瞭なPVの立ち上がりが見られたが、これが当該超格子の光吸収端によるものと考えられる。また、波長600nm近傍に見られるPVの立ち上がりはZnCdSe層での光吸収端によるものであるが、これと比べ超格子の吸収端は若干なだらかであることが分かった。一方、超格子からのPLスペクトルより、ピーク波長が726nmであることから、超格子の吸収端からおよそ50~60nm短波側で発光することが分かった。以上の様に、当該超格子の光吸収特性が初めて明らかになった。今後は、より詳細な評価を進め、当該超格子の特徴を更に明らかにしていくとともに、デバイスへの応用を検討していく。

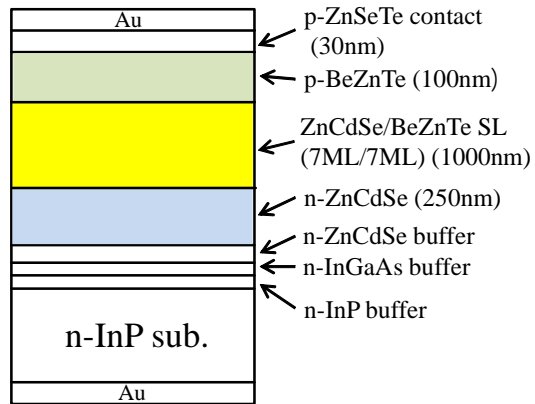


図3 光吸収特性評価用のZnCdSe/BeZnTe超格子p-i-n素子の構造。

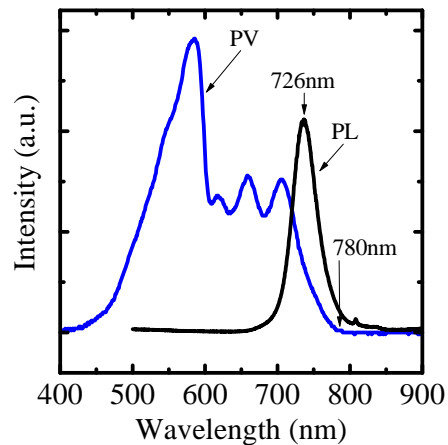


図4 ZnCdSe/BeZnTe超格子p-i-n素子のPVスペクトルとPLスペクトル。

(3) レーザ構造の検討

当該材料を用いた緑色/黄色半導体レーザーの開発を進めた。レーザーの基本構造を図5に示した。BeZnTe/ZnSeTe超格子活性層をMgSe/BeZnTe超格子バリア層で挟み、n側はMgSe/ZnCdSe超格子nクラッド層と電子注入のためのMgSe/ZnCdSeグレーデッド超格子を設け、p側はMgZnSeTe pクラッド層とp-ZnTe/ZnSeTeコンタクト層とした。

まず、この構造において、活性層へのキャリア注入効率の理論解析を行った。図6に理論解析により得られた電子(electron)及び正孔(hole)電流密度のレーザー構造における分布を示した。図6(a)より、印加電圧4.8Vにおいて、nクラッド層(n-clad)に注入された電子はn側バリア層(n-barrier)に到達するまでに1/100程度に減少してしまい、活性層(active)に殆ど注入されないことが分かった。これは、n側バリア層で電子が跳ね返され、活性層への注入を妨げているためである。一方、pクラッド層(p-clad)に注入された正孔は活性層で減少することなく、そのま

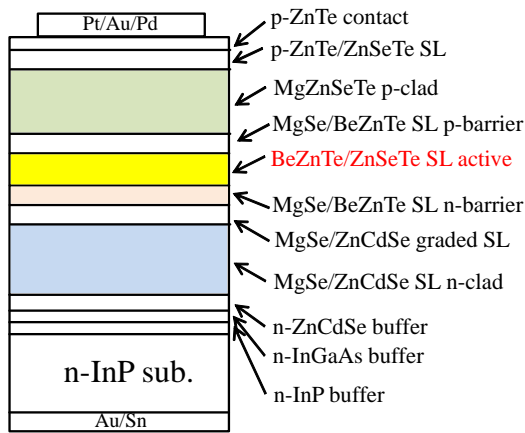


図5 緑色/黄色半導体レーザの基本構造。

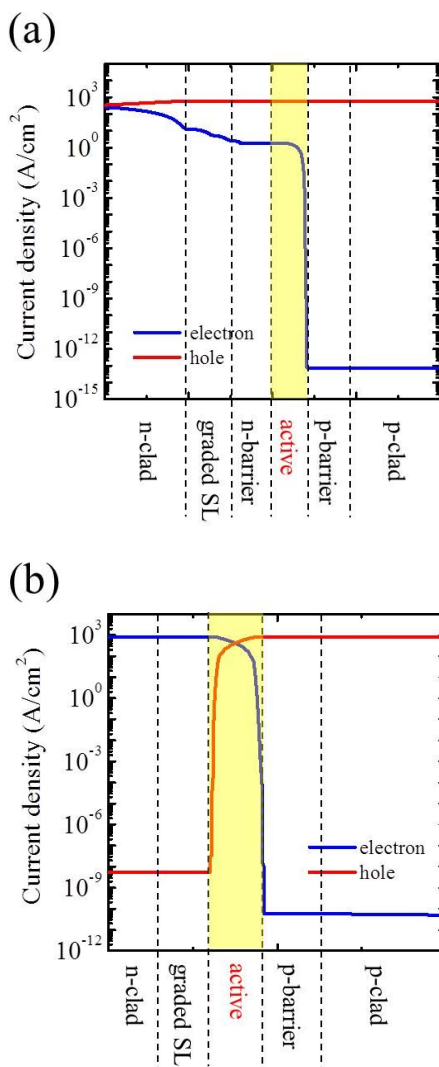


図6 レーザ構造における電子(electron)及び正孔(hole)電流密度分布の理論値。(a)n側バリア層(n-barrier)がある場合、(b)ない場合。

ま活性層を通り抜け、n クラッド層まで到達している。これは、活性層に到達した正孔が

再結合する電子が少ないため、そのまま活性層を通過するためである。これより、電子と正孔は活性層に殆ど注入されず、活性層でのキャリア再結合が起き難いため、発光効率が極めて低くなることが分かった。

そこでこの問題を解決するために、電子の注入を妨げているn側バリア層を除去した構造を提案した。図6(b)にn側バリア層を除去した構造での理論解析結果を示した。図6(b)より、印加電圧2.0Vにおいて、nクラッド層に注入された電子のほぼ全てはそのまま活性層に到達し、そこで急激に減少している。これは即ち、n側バリア層がないため電子の流れが妨げられず、電子が効率よく活性層に注入されることを示している。更に、pクラッド層に注入された正孔は、活性層に注入された電子と再結合するため、結果的に正孔の活性層への注入効率も大幅に改善される。また、n側バリア層を除去することで電子注入が効率良く行われることから、キャリア注入に必要な印加電圧も4.8Vから2.0Vに大幅に低減できることが分かった。

一方、バリア層はレーザ内の光導波にとって重要な要素であるので、本提案のバリア層除去は、活性層近傍での光導波、即ち光閉じ込めに悪影響を及ぼす可能性がある。そこでこのことを確かめるためn側バリア層がある場合とない場合の光電磁界解析を行い、比較検討した。その結果、n側バリア層がある場合の光閉じ込め係数は25.8%で、ない場合は21.7%であった。これより、n側バリア層を除去することで光閉じ込め係数が若干減少し、レーザ特性の低下を招く可能性が示された。しかし、その影響は非常に小さく、それよりもn側バリア層を除去することによるキャリア注入効率の増大効果の方が大きいと、総合的にレーザ特性向上への貢献の方が大きいと考えられる。以上より、n側バリア層のない構造がより最適であることが分かった。

上記の理論解析から得られた結論を実験的に調べるために、実際に図5と同様な構造でn側バリア層がある場合とない場合の発光素子を作製し、評価した。図7に室温での電圧電流特性を示した。図7より、n側バリア層がない場合はある場合と比べ立ち上がり電圧が9V程度低下した。これは、n側バリア層が除去されたため電子の活性層への注入効率が改善されたためであり、理論解析で予測された現象と一致している。また、図8に、n側バリア層がない場合の室温での電流注入(電流密度: 130A/cm²)による発光スペクトルを示した。ピーク波長603nmの単峰性の橙色発光が得られた。一方、n側バリア層がある場合は発光は得られなかった。これは活性層へのキャリア注入効率が非常に低いため、これも先の理論解析から得られた結果と一致していると言える。以上より、n側バリア層のない構造がより最適であることが理論的にも、また実験においても示された。今後

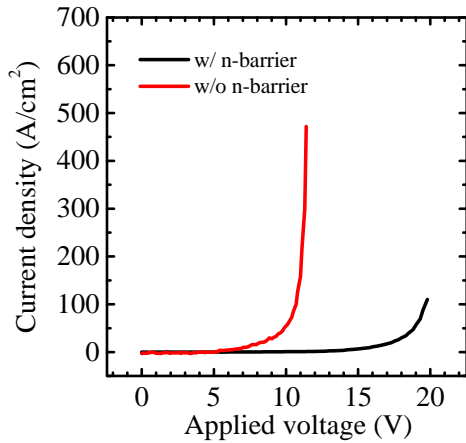


図7 発光素子の室温での電圧電流特性 (n側バリア層がある場合とない場合)

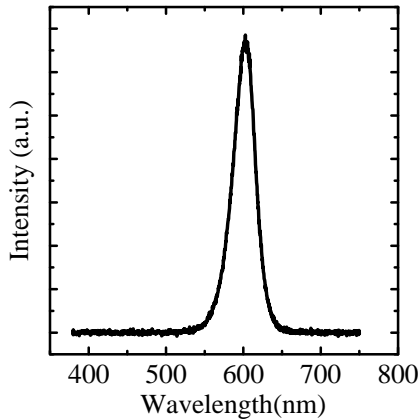


図8 n側バリア層がない場合の発光素子の室温での電流注入 (電流密度: 130A/cm²) による発光スペクトル。

は、更に構造の最適化及び材料の高品質化を進め、レーザの実現を目指す。

(4) MgSe/ZnCdSe ヘテロ接合を用いた共鳴トンネルダイオードの作製

共鳴トンネルダイオード (RTD) は、負性抵抗や超高速応答等の特長を有し、発振器等の電子デバイスに活用されている。また、近年ではテラヘルツ帯発振器における基幹素子として注目されている。一方、MgSe/ZnCdSe ヘテロ接合には 1.2eV 程度の大きな伝導帯バンド不連続が見込まれ、そのデバイス応用が期待される。ここでは当該ヘテロ構造を用いた RTD を作製し、新たなデバイス展開を目指した。

図9に作製した RTD 素子の構造を示した。素子は、1.2nm 厚のアンドープ (un-) ZnCdSe ウェル層を 1.2nm 厚の un-MgSe バリア層で挟んだ二重障壁構造とし、エミッター層及びコ

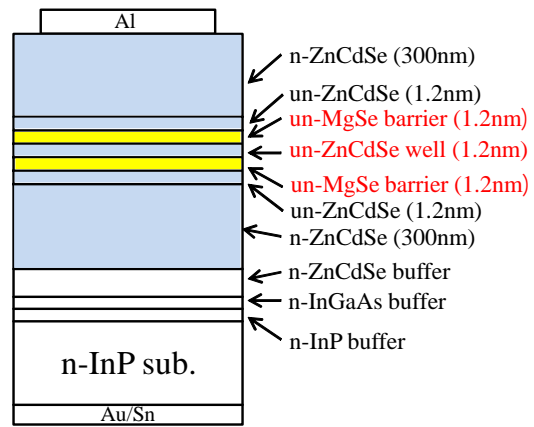


図9 MgSe/ZnCdSe RTD 素子の構造図。

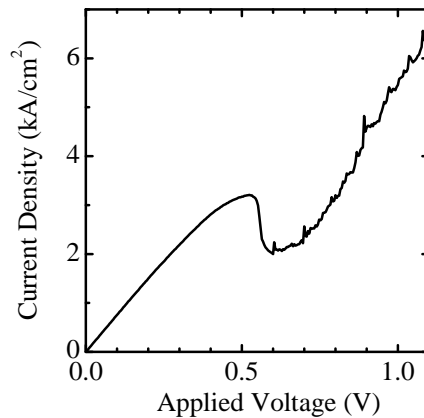


図10 MgSe/ZnCdSe RTD 素子の室温での電圧電流特性。

レクター層には n-ZnCdSe を用いた。成長後のウェハの上部 n-ZnCdSe 層側に Al 電極、InP 基板側に Au/Sn 電極を施し、約 $50 \times 240 \mu\text{m}^2$ の素子に加工した。素子の電圧電流特性を室温において測定した。得られた電圧電流特性の一例を図10に示した。図10より、印加電圧 0.5 ~ 0.6V 近傍において明瞭な負性抵抗が見られ、共鳴トンネル効果が確認された。この時のピーク電流密度は印加電圧 0.524V において 3.21 kA/cm^2 、バレー電流密度は 0.60V において 1.99 kA/cm^2 となり、ピークバレー比は 1.61 であった。これらの値は他の RTD と比べても遜色なく、初期的ながら高い性能が示された。また、上記特性は複数回の測定で安定的に得られ、経時的な劣化は見られなかった。以上の様に、当該材料を用いて初めて RTD の作製に成功した。今後は、ヘテロ界面等の結晶の高品質化や素子構造の最適化を進め、ピーク電流やピークバレー比等の特性向上を目指す。また、テラヘルツ発振器等への応用も検討する。

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3件)

R. Kobayashi, S. Takamatsu, K. Fukushima, K. Kishino, and I. Nomura: “Investigation of yellow/green II-VI compound semiconductor laser diode structures on InP substrates,” *physica status solidi (c)*, Vol. 13, No. 7-9, 2016, pp. 669-672. (査読有) DOI 10.1002/pssc.201510255

K. Fukushima, T. Shiraishi, R. Kobayashi, K. Kishino, and I. Nomura: “Application of indium tin oxide to the p-cladding layers of yellow/green II-VI compound semiconductor laser diode structures on InP substrates,” *physica status solidi (c)*, Vol. 13, No. 7-9, 2016, pp. 665-668. (査読有) DOI 10.1002/pssc.201510254

S. Takamatsu, I. Nomura, T. Shiraishi, and K. Kishino: “Investigation of p-side contact layers for II-VI compound semiconductor optical devices fabricated on InP substrates by MBE,” *Journal of Crystal Growth*, Vol. 425, 2015, pp 199-202. (査読有) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.02.042>

[学会発表](計11件)

石井健太, 小林亮平, 天春良祐, 岸野克己, 野村一郎, “InP 基板上 - 族半導体光デバイスに向けた n 側電流注入構造の検討”, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 17a-513-4, 2017 年 3 月 17 日, パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市).

酒井琢己, 小林亮平, 百瀬優大, 岸野克己, 野村一郎, “InP 基板上 MgSe/ZnCdSe - 族半導体共鳴トンネルダイオードの作製”, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 17a-513-3, 2017 年 3 月 17 日, パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市).

百瀬優大, 小林亮平, 酒井琢己, 岸野克己, 野村一郎, “n-i-n ダイオードを用いた InP 基板上 ZnCdSe/BeZnTe ヘテロ障壁の評価”, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 17a-513-2, 2017 年 3 月 17 日, パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市).

天春良祐, 小林亮平, 岸野克己, 野村一郎, “InP 基板上 - 族半導体レーザに向けたデバイス構造解析”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 13p-D61-5, 2016 年 9 月 13 日, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市).

K. Fukushima, T. Shiraishi, R. Kobayashi, K. Kishino, and I. Nomura: “Application of indium tin oxide to the p-cladding layers of yellow/green II-VI compound semiconductor laser diode structures on InP substrates,” 17th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials (II-VI

2015), September 14th, 2015, Paris (France), MoP-51, pp. 208-209.

R. Kobayashi, S. Takamatsu, K. Fukushima, K. Kishino, and I. Nomura: “Investigation of yellow/green II-VI compound semiconductor laser diode structures on InP substrates,” 17th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials (II-VI 2015), September 14th, 2015, Paris (France), MoP-56, pp. 215-216.

福島浩二, 野村一郎, 白石智裕, 高松眞吾, 小林亮平, 岸野克己, “InP 基板上 - 族半導体レーザのための酸化インジウムスズ p クラッド層の検討”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 13p-A17-8, 2015 年 3 月 13 日, 東海大学湘南キャンパス (神奈川県平塚市).

小林亮平, 野村一郎, 高松眞吾, 白石智裕, 福島浩二, 岸野克己, “InP 基板上 - 族半導体レーザに向けた p クラッド層材料の検討”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 13p-A17-7, 2015 年 3 月 13 日, 東海大学湘南キャンパス (神奈川県平塚市).

T. Shiraishi, I. Nomura, S. Takamatsu, and K. Kishino: “Proposal of applying indium tin oxide to p-cladding layers of green/yellow II-VI compound semiconductor laser diode structures,” 10th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices (ISSLED 2014), December 14th, 2014, Kaohsiung (Taiwan), Mo-P13, pp. 187-188.

高松眞吾, 野村一郎, 白石智裕, 岸野克己, “InP 基板上 II-VI 族半導体光デバイスの p 側電極抵抗低減に向けたコンタクト層及び電極材料の検討”, 第 3 回結晶工学未来塾(2014)「工学における研究者倫理 - 研究者倫理の理解から論文発表まで - 」, 2014 年 11 月 13 日, 学習院創立百周年記念会館 (東京都豊島区).

S. Takamatsu, I. Nomura, T. Shiraishi, and K. Kishino: “Investigation of p-side contact layers for II-VI compound semiconductor optical devices fabricated on InP substrates by MBE,” The 18th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE2014), September 11th, 2014, Flagstaff, Arizona (USA), P109, pp. 709-710.

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・教授

研究者番号: 00266074