

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 22 日現在

機関番号：15101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560010

研究課題名(和文) ZnO/ZnMgO系量子井戸によるシュタルク効果型光変調器の開発

研究課題名(英文) Development of Stark modulator using ZnO/ZnMgO quantum wells

研究代表者

阿部 友紀 (ABE, Tomoki)

鳥取大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20294340

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、励起子結合エネルギーの大きいZnO系量子井戸における励起子効果を最大限に活用することによって、光変調器を実現することである。  
我々は、c面サファイア基板上に1nm程度のMgOバッファ層を成長した後に0極性ZnOバッファを成長して、バッファ層の高品質化を行った。紫外透明導電膜であるPEDOT:PSSとZnO/ZnMgO量子井戸のショットキ型光変調器を作製し、20meVのシュタルクシフトを得た。また、透過型光変調器として波長370nm(3.35eV)において光変調動作を確認した。  
さらに、電解液でZnO表面にコンタクトをとることにより2Vという低電圧動作も確認した。

研究成果の概要(英文)： We have studied quantum confined Stark effect (QCSE) of ZnO/ZnMgO quantum wells. The optical modulator devices are grown on sapphire substrate and we used PEDOT:PSS film as Schotky transparent film formed by ink-jet method. We obtained good crystal quality by using very thin 3nm MgO buffer on c-plane sapphire, and by using this buffer technique we obtained 20meV reverse Stark shift in UV region by applying a reverse voltage of 7V.  
Secondly we have studied about low voltage operation possibility of optical modulator using ZnO/ZnMgO quantum wells. We used electro-chemical electrode as a Schotky contact to ZnO surface, and we obtained 20meV reverse Stark shift by small reverse bias of 2V.  
These results shows that ZnO/ZnMgO quantum wells have a good potential for UV optical modulator.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：量子閉じ込めシュタルク効果 ZnO/ZnMgO量子井戸 透過型光変調器 シュタルクシフト

1. 研究開始当初の背景

紫外線領域にバンドギャップをもつ ZnO 系 II-VI 族ワイドギャップ半導体は、新しい短波長光波帯における半導体レーザー(LD)、高感度固体光検出素子材料として活発に研究が展開されている。これらの光デバイスは将来の高速・大容量のデジタル光記録・記憶システム構築へのキー・デバイスとなるものである。新しい光波帯を真に実用的な波長帯に拡大するもう一つのキー・テクノロジーは、室温で高速動作可能な固体光スイッチ素子、光変調器の開発である。この光スイッチ素子に求められる高速性は室温動作下で 100GHz 以上の高速応答で、現在までに GaAs, InP 系 III-V 族化合物半導体量子井戸の低次元励起子を利用した研究が進められている。励起子に注目する最大の利点は、電界により励起子による光吸収係数を高速・高コントラストに制御しうる(量子閉じ込めシュタルク効果)点である。

本研究で進める ZnO 系 II-VI 族半導体は上述したように、ワイドバンドギャップの半導体結晶で、室温でも解離しない大きな励起子結合エネルギー(60meV 以上, GaAs の 10 倍以上, GaN の 2 倍)を有している。また外部電界による量子井戸の励起子光吸収係数の変化がより顕著に発生するため、室温で高効率動作可能な高速光スイッチ素子実現の可能性を有している。このような高効率光変調器が短波長で実現すると、プラスチック光ファイバー (PMMA) で低損失領域である短波長帯を利用した新たな図 1 のような光データバスの実現が期待される。

一方、GaN 系 LD を用いて Blu-Ray Disk などの高密度光記録システムが実現されているが、光ディスクへの高速書き込みには LD を高速パルス駆動する必要がある。この LD 駆動速度には限界があるため、高速光パルスの生成には 400nm 領域での超高速光変調器が必要となる。また、さらに記録速度を上げるためには、図 2 のように、光源を並列化した光変調器により変調し記録する必要がある。

光源の短波長化と並行して、現在の単層あるいは複数層の光記録を打破する超高密度光記録方式として、近接場光記録・ホログラム記録など従来の光ディスク記録とは原理を異にする新しい光記録方式の実用化も必要とされている。例えば、近接場光記録では波長の 10 分の 1 程度の記録スポットで記録が可能であり、テラビット/inch<sup>2</sup> 級の記録密度の可能性が示されているが、その記録ビットの書き込みには超高速光変調器が要求される。また、ホログラム記録は並列化により同時にメガビット級の読み書きが可能であるが、それに必要な空間光変調器の動作速度は非常に遅いという問題がある。

応募者らは 1998 年から II-VI 族 ZnSe/ZnMgSSe 単一量子井戸および結合量子井戸へ電界を印加した際の励起子遷移エ

ネルギーの理論計算(有限要素解析)および、透過型光変調器の作製を行い、ワイドギャップ半導体による高速光スイッチへの有効性を示してきた。また、これらの基礎研究を実用素子として展開するため、2007 年には ZnSe/ZnMgSSe 非対称結合量子井戸による導波型光変調器により実用変調度 90% (10dB) を実現した。さらに、ZnO の MBE 成長およびその理論計算を行い(業績 13, 14, 16), 次世代短波長光デバイス材料として期待される ZnO の基礎成長技術を確立してきた。

以上の研究実績をもとに、励起子のもつ光学的非線型性を大いに利用した超高速の新光機能デバイス(光変調器、光スイッチ等)の可能性を探ろうと考えたのが本研究である。

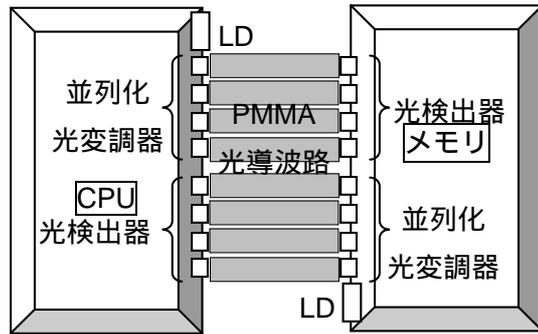


図1: 光データバス

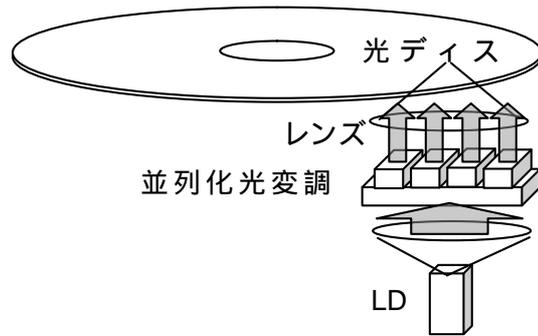


図2: 並列化光変調器による光記録

2. 研究の目的

本研究の目的は、励起子結合エネルギーの大きい ZnO 系 II-VI 族化合物半導体量子井戸における励起子効果(量子閉じ込めシュタルク効果)を最大限に活用することによって、超高速の光変調器を実現することである。

そのために、まず ZnO/ZnMgO 多重量子井戸(従来の量子井戸、二重結合量子井戸、階段量子井戸)を高抵抗層(i 層)にもつショットキ型光変調素子を本研究の開発目標とする。さらに、p 型 ZnO の作製技術が確立次第 PIN 型光変調素子を実現する。

目標動作波長:

本研究で扱う ZnO は紫外線 370nm に相当するバンドギャップを有している。したがって、ZnO を光変調器に用いた場合、量子井戸化を

行うとして 350~400nm が動作波長のターゲットとなる。この動作波長帯は、現在の BluRay ディスクに使用されている 405nm 紫色 LD から、次世代光ディスク用紫外線光源として開発が活発に行われている 350nm 前後の LD の波長帯である。したがって、本研究で 350~400nm 帯の超高速光変調器が実現されれば、これらの LD 光源を用いて超高速光通信、光記録などが期待される。

#### 吸収係数変化の増大：

本研究で目的とする II-VI 族化合物半導体量子井戸は、非常に大きな励起子効果に伴う振動子強度の増大(大きな吸収係数)により、電界に対する非常に大きな吸収係数変化が期待される。さらに本研究では、量子井戸構造を結合二重量子井戸、階段量子井戸とすることで吸収係数変化の向上を図る。それによる素子面積の微小化が可能になれば、素子容量低減に伴う超高速光変調動作(100GHz 以上)の実現が可能になるものと考ええる。

#### 高品質量子構造の作製：

実用開発は急峻な量子井戸構造の作製と電氣的に活性な欠陥(ミクロ・マクロ欠陥)の制御にかかっている。本研究では、MBE 法による超格子作製技術により欠陥制御に取り組む。

### 3. 研究の方法

本研究計画で目標とする光変調器は、量子閉じ込めシュタルク効果を用いた電界による強度変調型である。デバイス構造はサファイア基板に、n-ZnMgO(クラッド)、高抵抗活性層として ZnO(井戸層)/ ZnMgO(障壁層)多重量子井戸層(MQW)、p 型または高抵抗 ZnMgO(クラッド)を順次積層したものであり、本計画では、以下に示す 3 年計画で光変調器の研究開発を行う。

1 年目は、本研究の基盤となる ZnO/ZnMgO 量子井戸の設計を行い、最適 MBE 成長条件で作製した量子井戸における光学特性の電界依存性を精密に調べる。

2 年目以降は、透過型、反射型、導波型の 3 種類の光変調デバイスを実現する。

#### 平成 23 年度

平成 23 年度は、以下の基礎技術を確立する。

##### (1) 量子井戸構造の設計

本研究では量子井戸構造として従来の量子井戸、結合二重量子井戸、階段量子井戸を用いる。有限要素法による予備検討では、結合二重量子井戸において 50kV/cm 程度(外部電圧-3V 程度)電界印可時に従来の量子井戸に対して 2 倍近くの吸収係数変化が生じると予測している。本計画では、さらにクーロン相互作用を考慮に入れた励起子吸収スペクトルの理論シミュレーション(有限要素解析)により、本研究で特徴的な励起子効果を含めたデバイス設計を行う。

##### (2) ZnO/ZnMgO 量子井戸の作製

MBE 成長条件(VI/II 比、成長温度、成長初期過程の制御(Zn 照射条件))を最適化すること

により、無添加 ZnO/ZnMgO 多重量子井戸層(光変調層)の貫通転位密度を  $1 \times 10^6/\text{cm}^2$  以下に低減する。この条件では変調デバイス(0.5mm<sup>2</sup>)あたり転位が 10 本以下となり、転位による高電界動作時のリーク電流を無視し得るレベルとなる。

上述した最適 MBE 成長条件で作製した量子井戸構造の発光スペクトル、光電流スペクトルの電界依存性と、理論シミュレーション結果の比較を行うことにより、光変調器に最適(低電圧動作、大きな吸収係数の変化)な量子井戸構造を決定する。特に、本研究で用いる結合二重量子井戸は電界による吸収係数の急峻な変化が期待されるため、光学特性の精密な電界依存性を調べる。

#### 平成 24 年度以降

本研究でターゲットとする光変調デバイスは、面型(透過、反射)および導波型の光変調器である。以下に、透過型光変調器について述べる。

#### 透過型：

光をデバイス上部から透過させる図 3 のような透過型光変調器を作製する。本構造は最も基礎的なデバイス構造であるとともに、2 次元集積化を行うことで空間光変調器としても動作可能なデバイス構造である。透過型では表面反射率の低減が必要であるため、並行して表面無反射膜(SiO<sub>2</sub>, SiN<sub>x</sub>)の最適化を行う。本構造では p-ZnMgO/n-ZnMgO のダイオード構造が最終目標であるが、現在研究を進行している PEDOT:PSS/n-ZnMgO ショットキーダイオード構造でデバイス開発を進め、デバイスレベルでの p-ZnMgO の実現後に pn ダイオード構造のデバイスを作製する。

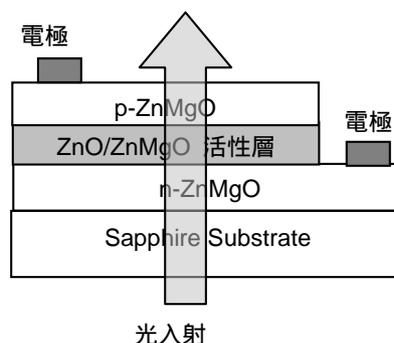


図 3：透過型光変調器

### 4. 研究成果

図 4 に試料構造を示す。試料は Mg 組成比 20%、井戸幅 30 Å、障壁幅 100 Å とした ZnO/ZnMgO 単一量子井戸構造を 10 周期積層させた多重量子井戸構造である。また、濃度比 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 2 : 300 のエッチャントを用いて試料をエッチングし、ショットキー膜として有機透明導電膜 PEDOT : PSS を塗布することで、試料へバイアスを印加し、評価を行った。

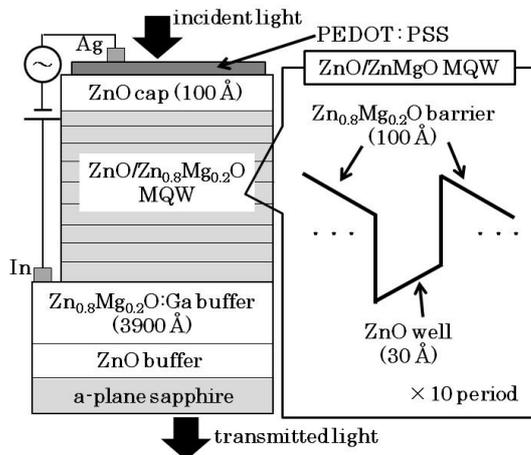


図 4：光変調器の構造

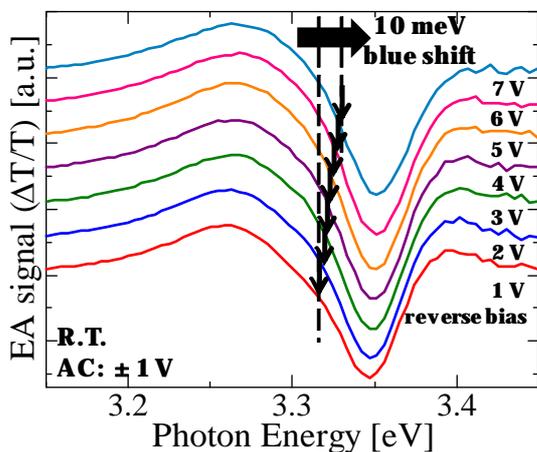


図 5 EA(電界変調吸収スペクトル)

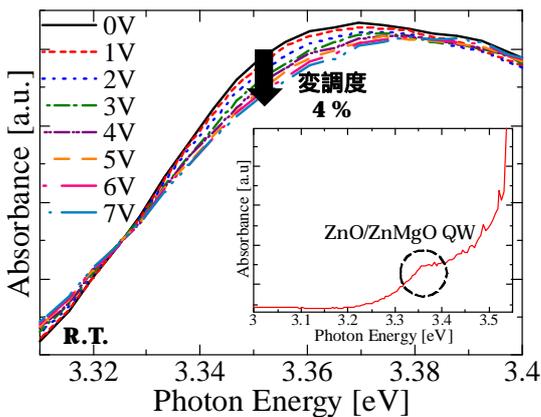


図 6 吸収度スペクトル(逆バイアス印可)

図 5 に EA 測定結果を示す。図中の矢印 ( ) は, Aspnes の理論式を用い, フィッティングで求めた励起子遷移エネルギー位置である。図 5 より, 逆バイアスを印加する毎に, 励起子遷移エネルギーがブルーシフトした。シフト量は逆バイアス 1 V 印加時を基準とし, 最大 10 meV となった。

図 6 に光透過測定から求めた各逆バイアスに対する吸収度を示す。図 5 から最も吸収係数変化が大きかった 3.35 eV 付近で吸収度を比較すると 0 V と 7 V 間で約 4 % の変調度とな

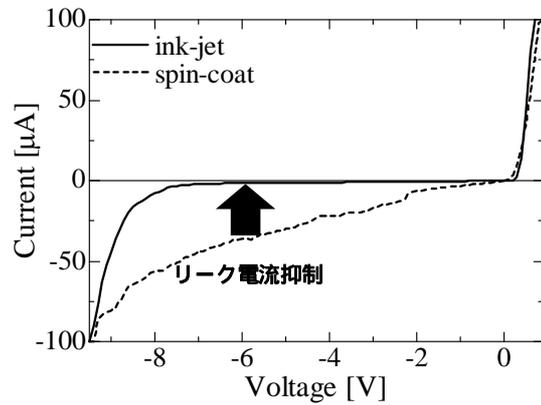


図 7 I-V 測定結果(インクジェット法)

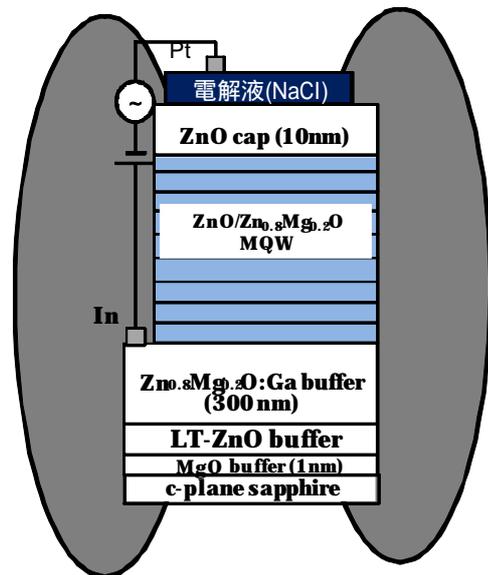


図 8 電解液型光変調器の構造

った。図 5,6 の結果は, 外部電界によって試料内の piezoelectric field が打ち消され, 量子閉じ込め Stark 効果が減少した効果だと考えられる。しかし, 本実験では, 僅かなシフト量と変調度しか得られなかった。

#### 【リーク電流抑制】

PEDOT : PSS の塗布方法を改善するため, 従来のスピコート法から, リフトオフが無いインクジェット法を用いた。図 7 にインクジェット法を用いた試料の I-V 測定結果を示す。従来法と比較すると, 逆方向のリーク電流は抑制され, 8 V までバイアスを印加できた。これより, より良質なショットキー特性が得られたと考えられる。

次に, ZnO および ZnMgO エピタキシャル膜の高品質化を図るために MgO バッファ成長の基礎技術を確立した。具体的には, 図 8 の p ように c 面サファイア基板の上に 1nm 程度の MgO バッファ層を成長したのちに 0 極性 ZnO バッファ層を成長した。この複合バッファ層を成長後にアニールを行ってバッファ層の高品質化を行い, Ga ドープ n 型 ZnMgO 層を形

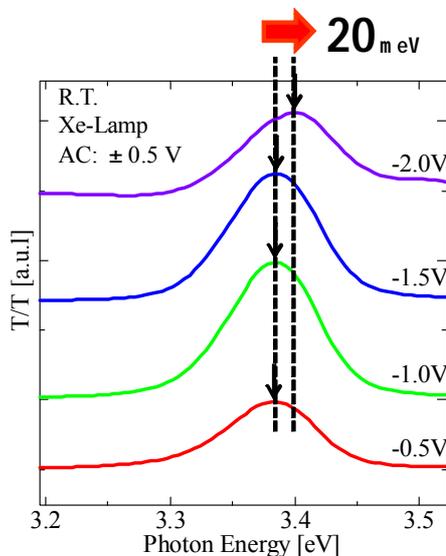


図9：電解液型電界変調吸収スペクトル

成した。ZnO/ZnMgO 量子井戸を成長したところ、X線回折半値幅は従来のa面サファイア基板上の素子と比較して数分の1程度に減少し、量子井戸の品質が改善された。

最後に、図8の構造にて電解液による電圧印可を行うことにより、図9のように2Vという低電圧動作で16meVを得ることに成功し、低電界で大きなシュタルクシフトが得られるという理論値との整合性が確認された。

以上の結果により、ZnO/ZnMgO 量子井戸が次世代光ディスク用として開発が進められている350~400nm帯の紫外光変調器に応用可能であることを見出した。

#### 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5件)(すべて査読あり)

[1] T. Abe, N. Ikadatsu, R. Inoue, T. Fujimoto, K. Tanaka, A. Tazue, Y. Inagaki, M. Ebisu, H. Kasada and K. Ando, “Low dark current and stable ultraviolet avalanche photodiode of organic (PEDOT:PSS)-inorganic (ZnSSe) hybrid junction structure”, phys. stat. sol. (c), published on line Mar. 25 (2014)

[2] T. Masamoto, K. Noda, T. Maejima, R. Natsume, T. Matsuo, A. Akiyama, T. Yukue, S. Hiroe, T. Abe, H. Kasada, Y. Harada and K. Ando, “Fermi-level pinning by carrier compensating midgap donor defect band in homoepitaxially grown p-type ZnO by MBE”, phys. stat. sol. (c), published on line Mar. 31 (2014)

[3] K. Sato, T. Abe, R. Fujinuma, K. Yasuda, T. Yamaguchi, H. Kasada and K. Ando, “Stark effect of ZnO thin film and ZnO/ZnMgO quantum

wells”, phys. stat. sol. (c), 9, pp.1801-1804 (2012)

[4] Y. Inagaki, M. Ebisu, M. Otsuki, N. Ayuni, T. Shimizu, T. Abe, H. Kasada and K. Ando, “New ultraviolet avalanche photodiodes (APDs) of organic (PEDOT: PSS) -inorganic (ZnSSe) hybrid structure”, phys. stat. sol. (c), 9, pp.1852-1855 (2012)

[5] K. Fujiwara, A. Ishii, T. Abe, and K. Ando, “Growth mechanisms of ZnO(0001) investigated using the first-principles calculation”, J. Appl. Phys., 112, 64301 (2012).

〔学会発表〕(計14件)

#### 国際会議

[1] T. Abe, N. Ikadatsu, R. Inoue, T. Fujimoto, K. Tanaka, A. Tazue, Y. Inagaki, M. Ebisu, H. Kasada and K. Ando, “Low dark current and stable ultraviolet avalanche photodiode of organic (PEDOT:PSS)-inorganic (ZnSSe) hybrid junction structure”, The 16th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials, Nagahama Japan, Sept. 9, 2013.

[2] T. Masamoto, K. Noda, T. Maejima, R. Natsume, T. Matsuo, A. Akiyama, T. Yukue, S. Hiroe, T. Abe, H. Kasada, Y. Harada and K. Ando, “Fermi-level pinning by carrier compensating midgap donor defect band in homoepitaxially grown p-type ZnO by MBE”, The 16th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials, Nagahama Japan, Sept. 10, 2013.

[3] K. Sato, T. Abe, R. Fujinuma, K. Yasuda, T. Yamaguchi, H. Kasada, and K. Ando, “Stark effects of ZnO thin film and ZnO/ZnMgO quantum wells”, The 15th International Conference on II-VI Compounds, Mayan Riviera, Mexico, August 23, 2011.

[4] T. Maejima, K. Ando, K. Katoh, M. Takazaki, R. Natsume, T. Masamoto, T. Matsuo, A. Akiyama, T. Ohno, K. Fujino, H. Nakamura, Y. Yamazaki, J. Yoshikawa, T. Abe, and H. Kasada, “Local-strain induced structural-instability of nitrogen acceptor and its influence on p-type conduction-control in homo-epitaxially grown ZnO by MBE”, The 15th International Conference on II-VI Compounds, Mayan Riviera, Mexico, Aug. 25, 2011.

[5] Y. Inagaki, M. Ebisu, M. Ohtsuki, N. Ayuni, T. Shimizu, T. Abe, H. Kasada, and K. Ando, “New ultraviolet avalanche photodiodes (APDs) of organic (PEDOT:PSS) – inorganic (ZnSSe) hybrid structure”, The 15th International Conference on II-VI Compounds, Mayan Riviera,

Mexico, Aug. 23, 2011.

## 国内学会

[6] 井上亮一, 稲垣雄介, 筏津教行, 藤本健, 田中健太, 田末章男, 阿部友紀, 笠田洋文, 安東孝止, インクジェット法による有機無機ハイブリッド型 ZnSSe 系紫外 APD 光検出器の開発～表面保護膜による長寿命化と集積化に向けて～, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 03 月 17～20 日, 青山学院大学

[7] 野田佳佑, 政本卓也, 木寺亮太, 松尾拓郎, 廣江伸哉, 秋山彰雅, 行衛孝明, 奥山彰浩, 阿部友紀, 笠田洋文, 安東孝止, “MBE 法により成長した高抵抗 p 型 ZnO:N 薄膜の精密評価～N<sub>2</sub>(O)を起源とする double donor の検証～”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 03 月 17～20 日, 青山学院大学

[8] 井上亮一, 稲垣雄介, 筏津教行, 藤本健, 田中健太, 田末章男, 阿部友紀, 笠田洋文, 安東孝止, インクジェット法による有機無機ハイブリッド型 ZnSSe 系紫外 APD 光検出器の開発～表面保護膜による素子劣化の抑制～, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 09 月 16～20 日, 同志社大学

[10] 廣江伸哉, 松尾拓郎, 木寺亮太, 秋山彰雅, 行衛孝明, 政本卓也, 野田佳佑, 阿部友紀, 笠田洋文, 安東孝止, 奥山彰浩, “RS-MBE 法を用いたホモエピタキシャル成長 N ドープ ZnO 薄膜の p 型伝導制御～NO+O<sub>2</sub> 混合ガスによる成長～”, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 09 月 16～20 日, 同志社大学

[11] 安田圭佑, 山口拓也, 佐藤耕輔, 本山達也, 阿部友紀, 笠田洋文, 安東孝止, “ZnO/ZnMgO 量子井戸のシュタルク効果による光変調動作の検証”, 第 73 回応用物理学会秋季学術講演会, 2012 年 09 月 11～14 日, 愛媛大学

[12] 政本卓也, 前島隆之, 野田佳佑, 加藤晃司, 夏目龍, 松尾拓郎, 廣江伸哉, 秋山章雅, 行衛孝明, 阿部友紀, 笠田洋文, 安東孝止, “MBE 成長した N doped ZnO 薄膜の精密評価～高抵抗 ZnO:N の挙動～”, 第 73 回応用物理学会秋季学術講演会, 2012 年 09 月 11～14 日, 愛媛大学

[6] 夏目龍, 加藤晃司, 高崎正欣, 松尾拓郎, 秋山章雅, 前島隆之, 政本卓也, 原田宣明, 阿部友紀, 笠田洋文, 安東孝止, “RS-MBE 法を用いたホモエピタキシャル成長 N ドープ ZnO 薄膜の p 型伝導制御～ポストアニール効果による N の活性化～”, 第 72 回応用物理学会秋季学術講演会, 2011 年 8 月 31 日, 山形大学

[13] 前島隆之, 加藤晃司, 高崎正欣, 夏目龍, 政本卓也, 松尾拓郎, 秋山章雅, 原田宣明, 阿部友紀, 笠田洋文, 安東孝止, “ZnO ホモエピタキシャル成長薄膜中の N アクセプタの構造不安定性～局所格子歪と p 型伝導制御の影響～”, 第 72 回応用物理学会秋季学術講演会, 2011 年 8 月 31 日, 山形大学

[14] 佐藤耕輔, 藤沼諒, 安田圭佑, 山口拓也, 阿部友紀, 笠田洋文, 安東孝止, “ZnO/ZnMgO 量子井戸の励起子シュタルク効果の検証”, 第 72 回応用物理学会秋季学術講演会, 2011 年 9 月 1 日, 山形大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

阿部友紀 (ABE, Tomoki)  
鳥取大学・工学研究科・准教授  
研究者番号: 20294340

### (2) 研究分担者

安東孝止 (ANDO, Koshi)  
鳥取大学・工学研究科・教授  
研究者番号: 60263480

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: