

最近の技術から

II-VI 族青色発光ダイオード

右田 雅人

(株)日立製作所中央研究所 〒185 国分寺市東恋が窪 1-280

1. ま え が き

II-VI 族ワイドバンドギャップ半導体による発光ダイオードの研究は近年著しい進歩を遂げている。これらの半導体材料は、構成元素の組成により、禁制帯幅を 1.5 ~ 3.8 eV の範囲で変えることができる。しかも、直接遷移型のバンド構造を持つので、高効率の短波長可視発光素子材料としての応用が期待できる。しかし、同一組成の材料に対して、p と n の両方の伝導型を付与することが難しく、なかでも、青色発光ダイオードの材料として期待されている ZnSe では、p 型伝導性の制御が困難であった。しかし、最近、分子線エピタキシー (MBE) や有機金属化学気相蒸着法 (MOCVD) などの高性能のエピタキシー技術を用いた結晶成長が行われるようになり、低抵抗の p 型伝導性結晶が、比較的再現性良く作製できるまでになっている。

2. p 型 ZnSe 結晶の成長

II-VI 族化合物半導体では、II 族サイトを置換した I 族元素の Li, Na, K や、VI 族サイトを置換した V 族元素の N, P, As, Sb などがアクセプタの候補である。これらのうちで、Li が最もよく研究され、比抵抗で数 $\Omega \cdot \text{cm}$ の p 型 ZnSe が作られている¹⁻⁴⁾。現在、最も抵抗の低いものでは、 $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、キャリア濃度で $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の値が報告されている²⁾。しかし、Li は、ZnSe の結晶格子中で拡散しやすいうえ、格子間に入ると逆にドナーとして働く性質があるために、電気的な安定性に問題を残している。その他の I 族元素に関しては、アクセプタとして良好に作用したと述べられた報告例は筆者の知る限りない。一方、V 族元素では、P と As は、深い準位を形成しやすい傾向があり、現在のところ、有効なアクセプタには成りえていない。また Sb については、研究例が少なく、ともに今後の研究を待たねばならない。それに対して、N は、PL 測定から、ZnSe 中で約 0.1 eV の比較的浅いアクセプタ準位を作ることが知られていた⁵⁾。最近、原料にジメチル亜鉛、セレン化水

素、アンモニアを用いた MOCVD 法で比抵抗 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 、キャリア濃度 10^{14} cm^{-3} 台のものが⁶⁾、またガスソース MBE 法では、比抵抗 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 、キャリア濃度 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ^{7,8)} のものが作製された。一方、MBE 法でも、結晶中に取り込まれにくい窒素原子を、中性ラジカルビームにして成長中にドーピングする手法により、キャリア濃度 $4.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ⁹⁾ および $3.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ¹⁰⁾ の p 型伝導性膜が作製されている。また、GaAs 基板と格子整合する窒素ドーピング p 型 $\text{ZnSe}_{0.06}\text{Se}_{0.94}$ が MOCVD 法で作製され、キャリア濃度 $7.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ¹¹⁾ の値が報告されている。

3. ZnSe 青色 LED

LED 発光が報告された素子の構造と製法を表 1 にまとめる。これらの素子の中で、窒素ドーピング ZnSe を p 型層に用いた素子に、最近、目覚ましい進歩がみられる。MBE による ZnSe の成長中に、窒素イオンを打ち込んで作製された #4 の素子は、77 K 下において 446 nm と 459 nm に電流注入による青色発光が観測されている。#5 の素子は、室温においても電流注入発光を呈し、77 K 下では 1 mA (5 V 印加時) の定常電流通電時から発光を開始し、5 mA (13 V 印加時) 通電時に 40 cd/m^2 の輝度が得られている。しかし、450 nm のバンド端発光以外にも、窒素アクセプタ-残留ドナー対発

表 1 ZnSe 青色発光ダイオードの構造および製法一覧

素子番号	電極/素子構造	製法	文献
#1	Au/p-ZnSe : Li/n-ZnSe : Ga	TDM-CVP*	1)
#2	Au/p-ZnSe : Li, N/n-ZnSe : Al/n-GaAs	MOCVD	2)
#3	Au/p-ZnSe : O/n-ZnSe : Ga/n-GaAs	MBE	12)
#4	Au/p-ZnSe : N/n-ZnSe : Ga/n-GaAs	MBE	13)
#5	Au/p-ZnSe : N/n-ZnSe/n-GaAs	ガスソース MBE	14)
#6	Au/p-ZnSe : Li/n-ZnSe : Cl/n-GaAs	MBE	4)
#7	Au/p-ZnSe : Li/ZnSe _{0.9} Te _{0.1} /n-ZnSe : Cl/n-GaAs	MBE	4)
#8	Au-Cr/n-ZnSe : Cl/p-ZnSe : N/p-GaAs	MBE	10)

* 蒸気圧制御温度差法

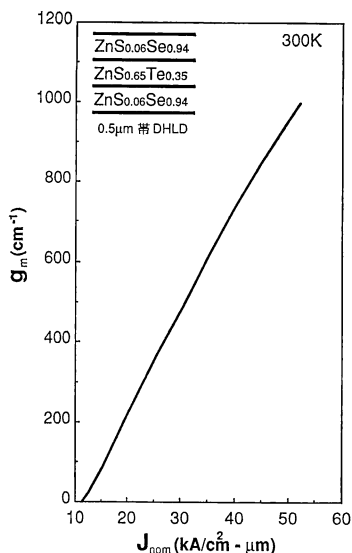


図1 0.5 μm 帯 DHLD の規格化電流密度と最大利得係数との相関

光、および SA 発光なども観測され、残留不純物の除去が課題である¹⁵⁾。#8 の素子では、室温下においても不純物による深い準位からの発光が抑えられており、青色発光 (465 nm/22 V, 20 mA 通電時) のみが観測されている。一方、Li をアクセプタに用いたものでは、#7 の素子が、ダブルヘテロ (DH) 構造の緑色 LED (室温下での電流注入発光ピーク 516 nm) として注目される。

4. II-VI 族青色半導体レーザー

II-VI 族半導体材料は、電子線やレーザー光照射によって、比較的容易にレーザー光を取り出すことができるので¹⁶⁾、0.4~0.5 μm 帯短波長可視半導体レーザー (LD) 材料として期待される。レーザー光を電流注入によって発生させるには、良質の p-n 接合を形成することが重要であるが、それ以外にも、キャリアおよび発生した光を有効に閉じ込める DH 構造を作製して、発振の閾値を下げる必要がある。基板に GaAs (1 0 0) を用いた場合、DH 構造の条件を満たす材料系として、 $\text{Zn}_{0.06}\text{Se}_{0.94}/\text{Zn}_{0.65}\text{Te}_{0.35}/\text{Zn}_{0.06}\text{Se}_{0.94}$ (発振波長 520 nm) や、 $\text{Zn}_{0.39}\text{Cd}_{0.61}\text{S}/\text{Zn}_{0.06}\text{Se}_{0.94}/\text{Zn}_{0.39}\text{Cd}_{0.61}\text{S}$ (発振波長 460 nm) が考えられる。これらのほかにも、活性層に歪超格子を用いたものなども DH 構造の候補に挙げられる。一例として、計算から求めた、最初の構造に対する規格化電流密度 (J_{nom}) と最大利得係数 (g_m) との相関を図 1 に示す¹⁷⁾。最大利得係数の値 $g_m=200 \text{ cm}^{-1}$ が室温レーザー発振の目安であるので、図 1 の結果は、20 $\text{kA}/\text{cm}^2\cdot\mu\text{m}$ (注入キャリア密度の値に換算して、約

$5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) の J_{nom} 値を達成できれば、現行の III-V 族半導体レーザーに匹敵する性能の短波長可視 II-VI 族半導体レーザーの実現が可能であることを示している。

5. む す び

II-VI 族材料を用いた青色発光ダイオードの研究現状と 0.4~0.5 μm 帯短波長可視半導体レーザー実現の可能性について概観した。紙面の都合で、p 型 ZnSe に対するオーミック電極とその形成条件、製造原料の純度、アクセプタの活性化率の問題など、青色発光ダイオードを作製するために解決しなければならない、幾つかの重要な課題の説明を省略した。別の機会に譲りたい。本小論が II-VI 族発光素子研究の一助となれば幸いである。

文 献

- 1) J. Nishizawa, K. Itoh, Y. Okuno and F. Sakurai: J. Appl. Phys., **57** (1985) 2210.
- 2) T. Yasuda, I. Mitsuishi and H. Kukimoto: Appl. Phys. Lett., **52** (1988) 57.
- 3) J. E. Potts, H. Cheng, J. M. DePuydt and M. A. Hasse: J. Cryst. Growth, **101** (1989) 425.
- 4) J. Ren, B. Sneed, K. Bowers, J. W. Cook, Jr., J. F. Schetzina and R. M. Kolbas: Abstracts of Sixth International Conference on Molecular Beam Epitaxy, PIV-31 (1990).
- 5) P. J. Dean, W. Stutius, G. F. Neumark, B. J. Fitzpatrick and R. N. Bhargava: Phys. Rev. B., **27** (1983) 2419.
- 6) A. Ohki, N. Shibata and S. Zembutsu: Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988) L909.
- 7) A. Taike, M. Migita and H. Yamamoto: Appl. Phys. Lett., **56** (1990) 1989.
- 8) M. Migita, A. Taike, M. Shiiki and H. Yamamoto: J. Cryst. Growth, **101** (1990) 835.
- 9) K. Ohkawa, T. Karasawa and T. Mitsuuyu: Abstracts of Sixth International Conference on Molecular Beam Epitaxy, PIII-21 (1990).
- 10) R. M. Park, M. B. Troffer, C. M. Rouleau, J. M. DePuydt and M. A. Haase: Appl. Phys. Lett., **57** (1990) 2127.
- 11) I. Suemune, K. Yamada, H. Masato, T. Kanda, Y. Kan and M. Yamanishi: Jpn. J. Appl. Phys., **11** (1988) L2195.
- 12) K. Akimoto, T. Miyajima and Y. Mori: Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) 1531.
- 13) K. Akimoto, T. Miyajima and Y. Mori: Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) L528.
- 14) M. Migita, A. Taike and H. Yamamoto: J. Appl. Phys., **688** (1990) 80.
- 15) M. Migita, A. Taike and H. Yamamoto: J. Cryst. Growth, **111** (1991) 776-781.
- 16) S. Colak, B. J. Fitzpatrick and R. N. Bhargava: J. Cryst. Growth, **72** (1985) 504;あるいは C. A. Zmudzinski, Y. Guan and P. S. Zory: IEEE Photon. Technol. Lett., **2** (1990) 94 などを参照のこと。
- 17) 大歳 創, 右田雅人, 大家 彰: 未発表。

(1990年12月13日受理)