

最近の技術から

MOVPE による II-VI 族半導体レーザーに向けて

藤田 静雄・藤田 茂夫

京都大学工学部電気工学教室 〒606-01 京都市左京区吉田本町

1. ま え が き

現在のところ、II-VI 族半導体レーザーはすべて分子線成長法 (MBE) により作製されている。しかしながら、極薄膜の成長技術として MBE と競合してきた、有機金属気相成長法 (MOVPE) においても、レーザーをはじめ光デバイスへの応用に向けた突破口を切り拓いていくことは、選択成長の可能性があり、超高真空を必要としない、といった MOVPE の特徴を反映したデバイス作製技術を確認しようという点で意義が深い。ZnSe 系半導体は、p 型伝導を得ることが困難である。しかし、MBE により、プラズマ化された窒素をドーピングすることで、p 型伝導が得られるようになったことが、MBE によって半導体レーザーを作製しようの大きなきっかけを与えたと考えられる。したがって、MOVPE においても、低抵抗の p 型伝導を得ることが、光デバイス作製へ向けた重要な引金となろう。ここでは、p 型伝導の実現・制御に焦点をあて、現在の MOVPE が持つ問題点、現状と将来の課題に関して述べる。

2. MOVPE によるアクセプタドーピング

ZnSe 系の II-VI 族半導体の MOVPE では、現在のところ、Li と N を同時にドーピングすることで、最も高い正孔密度 $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ が得られている¹⁾。しかし、ここでは、Li が拡散しやすいという問題を解決することが課題であろう。MBE で成功を収めたように N のみをドーピングした場合、最近までは、 $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の正孔密度に留まっていた^{2,3)}。今年になり、 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ という有効アクセプタ密度が報告されたが⁴⁾、これは成長後の熱処理により初めて得られた値で、熱処理を行わない場合には高抵抗である。

MOVPE において p 型伝導が得られにくい理由として、水素パッシベーションが提案されている⁵⁾。これは、アクセプタ原料の多くが、 NH_3 などのように水素との結合を含むことから、アクセプタが水素で不活性化するというモデルである。これを低減するには、アクセプタ

原料をより分解させるか、アクセプタと水素との結合を持たない原料を選ぶことが必要であろう。

3. 光 MOVPE 法によるアクセプタドーピング

II-VI 族半導体の MOVPE では、成長層の禁制帯幅よりエネルギーの高い光の照射によって、数～数十%という高い量子収率で成長反応が促進される⁶⁾。この機構として、成長層表面に生成した過剰キャリアが吸着種の分解に寄与する光触媒反応が提案されているが、これは同時にドーピングに対しても有用な効果をもたらさるものとわれわれは考えている。その理由を以下にあげる。

- (1) 低温成長により、欠陥生成や相互拡散が抑制され、またドーパントの付着係数が増す。
- (2) 過剰キャリアが存在する強い非熱平衡状態下では、熱力学的な過程に起因する欠陥の生成が抑制され、ドーパントの活性化率が高まると期待される⁷⁾。
- (3) 適当なアクセプタ原料を選択すれば、光触媒反応によりその分解促進が可能となろう。そのため、水素パッシベーションに対しても、有効な効果を持ち得る。

このような期待のもとに、アクセプタ原料としてターシャリブチルアミン ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, t-BNH₂) を用い、p 型伝導に向けて行った実験結果を以下で示す⁸⁾。

ZnSe の成長は、ジエチル亜鉛 (DEZn)、ジメチルセレン (DMSe) を原料とした。流量はそれぞれ 9.4, 48 $\mu\text{mol}/\text{min}$ とし、成長温度は 350°C、Xe ランプ照射光強度は 45 mW/cm^2 とした。成長速度は 1~2 $\mu\text{m}/\text{h}$ である。図 1 に、4.2 K で測定したホトルミネッセンス (PL) スペクトルを示す。MBE 成長 N ドープ ZnSe では、460 nm および 463 nm にゼロホノン線を持つ 2 種のドナーアクセプタ発光 (DAP) が現れ、アクセプタ密度が低い時には前者が、高密度にドープされて低抵抗の p 型になったときには後者が支配的となる^{9,10)}。図 1 を見れば、t-BNH₂ 流量の増加につれて、463 nm の発光が顕著に

なり、アクセプタ密度の増加が示唆される。t-BNH₂ 流量が 90 μmol/min の場合、二次イオン質量分析によって、窒素密度は $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と求まった。この試料の容量-電圧特性から、有効アクセプタ密度は、 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と評価された。

この値は、MBE 成長によるレーザー報告当時の値に匹敵する。しかしながら、PL 特性について、同程度の窒素密度または有効アクセプタ密度を持つ MBE 成長の試料と比較すると、MOVPE 成長の試料では、DAP ピークはブロードで、強い補償が起きていることや、電気的に不活性なアクセプタが多数存在することが考えられる。今後のドーピング・成長条件の最適化によって、窒素密度の増加や補償中心の抑制などが強く望まれる。

ZnCdSe/ZnSe MQW を発光層としたダブルヘテロダイオードの 77 K EL スペクトルを図 2 に示す。電流値 30 mA 程度になると、496 nm にピークを持つ青緑色発

光が通常の室内照明下で肉眼で観測された。この発光は MQW 層からのものであると考えられる。

4. む す び

MOVPE によるレーザー作製に向け、窒素ドーピングによる 10^{17} cm^{-3} 台の有効アクセプタ密度と量子井戸からの強い EL 発光が得られるに至っている。MBE と比較すれば、アクセプタの補償、構造制御、原料の純度などに未だ問題が多いが、MOVPE 成長技術の特徴を原点に立ち戻って見直し、device quality のエピ層成長上の技術的課題を解決することで、今後レーザーをはじめとする光デバイスへの応用に向けた大いなる展望が開きうるものと期待している。

文 献

- 1) T. Yasuda, I. Mitsuishi and H. Kukimoto: "Metal-organic vapor phase epitaxy of low-resistivity p-type ZnSe," *Appl. Phys. Lett.*, **52** (1988) 57-59.
- 2) A. Ohki, N. Shibata and S. Zembutsu: "Nitrogen doped p-type ZnSe layer grown by metalorganic vapor phase epitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L909-L912.
- 3) I. Suemune, K. Yamada, H. Masato, T. Kanda, Y. Kan and M. Yamanishi: "Characterization of nitrogen-doped ZnSe and ZnSe_{0.96}Se_{0.04} films grown by metalorganic vapor-phase epitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L2195-L2198.
- 4) N.R. Taskar, B.A. Khan, D.R. Dorman and K. Shahzad: "Novel technique for p-type nitrogen doped ZnSe epitaxial layers," *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 270-272.
- 5) 鎌田敦之, 藤田宏元, 三橋 浩: 1992 年秋季応用物理学学会学術講演会, 17a-SL-25.
- 6) Sz. Fujita and Sg. Fujita: "Photo-assisted metal-organic vapor phase epitaxial growth of wide-gap II-VI semiconductors," *J. Cryst. Growth*, **117** (1992) 67-74, およびその中の参考文献.
- 7) M. Ichimura, T. Wada, Sz. Fujita and Sg. Fujita: "A defect model for photoirradiated semiconductors—Suppression of the self-compensation in II-VI materials—," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991) 3475-3481.
- 8) Sz. Fujita, T. Asano, K. Maehara and Sg. Fujita: "Photoassisted metalorganic vapor-phase epitaxy of nitrogen-doped ZnSe using tertiarybutylamine as doping source," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) L1153.
- 9) J. Qiu, J.M. DePuydt, H. Cheng and M.A. Haase: "Heavily doped p-ZnSe: N grown by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 2992-2994.
- 10) I.S. Hauksson, J. Simpson, S.Y. Wang, K.A. Prior and B.C. Cavenett: "Compensation processes in nitrogen doped ZnSe," *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 2208-2210.

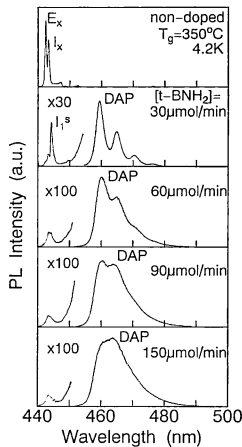


図 1 窒素ドーパ ZnSe 層の 4.2 K PL スペクトル

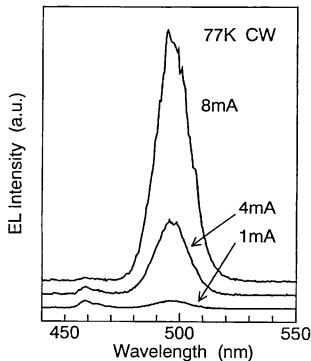


図 2 ZnCdSe/ZnSe MQW ダイオードの 77 K EL スペクトル

(1993 年 7 月 12 日受理)