



ZnSe 系半導体の MBE 成長と青緑色レーザー

三露 常男・大川 和宏

松下電器産業(株)中央研究所 〒570 守口市八雲中町 3-1-1

(1993年7月12日受理)

MBE Growth of ZnSe-Based Semiconductors and Blue-Green Lasers

Tsuneo MITSUYU and Kazuhiro OHKAWA

Central Research Laboratories, Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.,
3-1-1, Yagumo-Nakamachi, Moriguchi 570

1. はじめに

ZnSe, ZnS などの II-VI 族化合物は、広いバンドギャップを有する直接遷移型半導体であるため、青色領域を中心とする短波長発光素子材料として有望である。しかし、これらの材料は残留不純物や点欠陥による補償効果が生じやすく、不純物添加による伝導性の制御が困難であった。特に低抵抗の p 型半導体が再現性良く得られないため、pn 接合を用いた高効率の発光素子（発光ダイオードやレーザーダイオード）は実現していなかった。

しかしながら近年、分子線エピタキシー (MBE) 法や有機金属気相エピタキシー (MOVPE) 法などの高純度・低温結晶成長技術の進歩により、高品質の結晶が得られるようになった。さらに、MBE 法における伝導性制御技術として、ZnCl₂ を用いた塩素ドーピングによる低抵抗 n 型 ZnSe の実現をわれわれのグループが報告するとともに¹⁾、活性窒素 (ラジカル) を用いた不純物添加技術が、われわれや米フロリダ大のグループで開発され^{2,3)}、実用レベルの低抵抗 p 型 ZnSe が実現するに至った。これらの技術に加え、京都大のグループが提案していた ZnCdS₂ 系量子井戸構造⁴⁾を用いて、米 3M 社は 1991 年に pn 接合レーザーダイオードを試作し、低温 (77K)・パルス動作ながら波長 490 nm の青緑色レーザーの発振に成功するという画期的な成果を発表した⁵⁾。

その後、同様の技術を用いたレーザー発振の成功が日・米・欧の諸研究機関から相次いで報告され⁶⁻¹⁰⁾、現在 150 K での連続発振および室温パルス発振が実現し

ている¹¹⁾。また、より禁制帯幅の広い ZnMgSSe₂ 系材料がソニーにより開発され、室温パルス発振¹²⁾が同社から、394 K までのパルス発振¹³⁾が北米 Philips 研究所から報告されている。実用化のための最低条件である室温連続発振達成に向け、極めて活発に研究開発が進められているのが現状である。1993年6月までの開発状況を表 1 にまとめて示す。

本稿では、上述のような青緑色レーザーの基本要素技術である MBE 成長と不純物添加技術、および量子井戸レーザーについて、われわれの研究結果を中心に紹介し、解説に代えさせていただく。

2. ZnSe の MBE 成長

図 1 に MBE 装置 (成長室) の概略図を示す。10⁻⁹ Torr 程度の超高真空中で、抵抗加熱されたクローセンセル (K-セル) と呼ばれるルツボから Zn と Se の分子線を発生させ、加熱された基板上に ZnSe 単結晶薄膜を成長させる。基板には ZnSe と格子定数の近い (格子不整合 0.25%) GaAs を使うのが一般的である。成長中の基板温度は 300~350°C、Zn と Se の分子線強度比は約 1:1、成長速度約 1 μm/h、が典型的な成長条件である。n 型 ZnSe を成長させる場合には Zn, Se と共に ZnCl₂ の分子線を照射し、塩素のドーピングを行う。また、p 型 ZnSe を成長させる場合には、高周波放電により励起した中性の活性窒素ビームを照射し、窒素のドーピングを行う。これらのドーピング技術については後に詳述する。なお、後述のレーザー素子作製の際は Cd と

ZnS の K-セルを追加し, ZnCdSSe 系のヘテロ成長を行っている。

MBE 成長した無添加 ZnSe の結晶性を X線回折ロッキングカーブの半値幅で評価すると, GaAs 基板の場合, 格子不整合の影響で膜厚によって結晶性が変化するが, 約 $5\mu\text{m}$ の膜厚で 100 秒程度の半値幅が得られる。また, ZnSe 単結晶を基板に用いたり, ZnSSe 混晶を用いて GaAs 基板との格子不整合をなくした場合には, 20 秒程度の良好な値が得られている。図 2 に, GaAs 基板上の無添加 ZnSe の低温フォトルミネッセンス (PL) スペクトルを示す。バンド端近傍の自由励起子発光によるピークが支配的で, 不純物や欠陥に由来する発光は弱く, 高純度・低欠陥の結晶が得られていることがわかる。なお, このような無添加 ZnSe は電気的には $10^4\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の高抵抗となっており, これからも残留ドナーの少ない高純度の結晶となっていることがわかる。

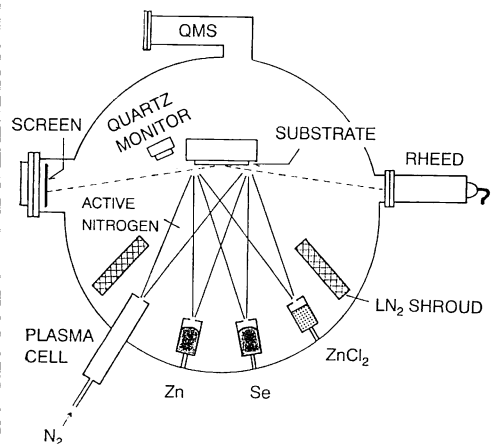


図 1 MBE 装置成長室の概略

3. 塩素ドープ n 型 ZnSe

従来 MBE 成長 ZnSe での n 型不純物として, Al, Ga, In などの III 族元素を用い, Zn サイトに置換してドナーとすることが一般的であったが, この場合得られるキャリア密度は $10^{17}/\text{cm}^3$ 程度が限界であり, 実用上不十分であった (最近ガスソース MBE 法により, $10^{18}/\text{cm}^3$ までの高濃度 Ga ドープ ZnSe が得られている¹⁷⁾). そこでわれわれは VII 族元素の Cl に着目し, Se サイトを置換することを試みた¹⁾. Cl の原料として, Cl_2 や HCl などのガスは MBE 装置に悪影響を与えるため, 固体原料である ZnCl_2 を用いることとした. ZnCl_2 は昇華性であり分子状態で成長表面に到達すると考えられる。

図 3 に塩素ドープ ZnSe の電気特性 (キャリア密度 n , 移動度 μ , 抵抗率 ρ) の ZnCl_2 セル温度依存性を示す。セル温度の上昇とともにキャリア密度は増加し, 最大 $10^{19}/\text{cm}^3$ の高い値が得られ, 抵抗率は $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 台に達する。これは実用上十分な値である。キャリア密度の増加は, 図中点線で示した蒸気圧曲線にほぼ対応して

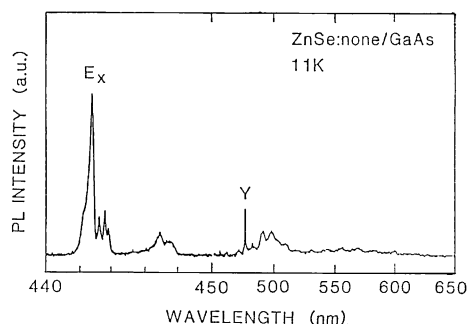


図 2 無添加 ZnSe 層の低温 PL スペクトル

表 1 青緑色半導体レーザーの開発経過と現状

発表時間	機 関	材 料 系	構 造	波長 (nm)	動作条件	現 状 (1993年6月現在)
1991. 6	3M	ZnCdSSe	SQW-SCH	490	77K・パルス	RT・パルス, 150K・CW
1991. 9	Brown・Purdue 大	ZnCdSSe	MQW-SCH	470	77K・パルス	RT・パルス, 77K・CW (MQW)
1992. 3	松 下	ZnCdSSe	SQW-SCH	493	77K・パルス	RT・パルス, 77K・CW
1992. 6	North Carolina State 大	ZnCdSSe	SQW-SCH	475	77K・パルス	RT・パルス
1992. 6	Heriot-Watt 大	ZnCdSe	MQW	474	77K・パルス	
1992. 8	ソ ニ ー	ZnMgSSe	MQW	447	77K・CW	RT・パルス (ZnCdMgSSe, SQW-SCH)
1992. 8	N T T	ZnCdSe	MQW-SCH	492	90K・パルス	
1993. 2	北米 Philips	ZnCdMgSSe	SQW-SCH	516 (RT)	394K・パルス	200K・CW

おり、Cl がドナー不純物として効率的に取り込まれているものと考えられる。このように Cl が良好な性質を示す原因は、イオン性の高さに由来するものと考えられるが、詳細は明らかでない。

無添加および Cl 添加 ZnSe の室温 PL スペクトルを比較すると、無添加の場合バンド端近傍の 460 nm に発光が認められるが、その強度は弱い。これに対し、セル温度 200°C で作製した Cl ドープ ZnSe ではバンド端発光の強度が約 3 桁増大する。この発光はドナー電子と自由正孔の再結合によるものと思われ、これからも Cl がドナーとして有効に取り込まれていることが推測される。ここで述べた n 型 ZnSe の作製技術は、特性・制御性ともに優れているため、これまでに報告されている青緑色レーザーのほとんどすべてに採用されている。

4. 窒素ドープ p 型 ZnSe

ZnSe の p 型不純物としては、Li, Na などの I 族元素と、N, P, As などの V 族元素が候補となる。Li は以前から p 型化が可能との報告がされているが、極めて拡散しやすいため、pn 接合素子として実用化するのは困難と思われる。Na も同様である。また P と As は、深い不純物準位を形成しやすいとされており、高濃度のドーピングは困難と思われる。そこでわれわれは N に着目したが、MBE 成長の場合、N₂ や NH₃ ガスを成長中に供給しても、反応性が低いため ZnSe 中への取り込みが極めて少ない。われわれは反応性を高めるため当初、窒

素の低エネルギー (約 100 eV) イオンビームを成長中に照射する方法を試みた。その結果 PL 特性からは N が浅いアクセプタとして取り込まれていることが確認されたが、ドーパ量を増すとイオンダメージによる結晶性の低下が顕著となり、実際に p 型伝導を示す結晶を得ることはできなかった¹⁴⁾。

そこで、イオンダメージを与えずに活性度を高める方法として中性の励起種を利用することを考え、窒素ガスを高周波無電極放電により励起し、中性粒子のみを取り出す図 1 に示したような構造のプラズマセルを MBE 装置に取り付け、窒素のドーピングを試みた。その結果、実際に p 型伝導を示す ZnSe が得られるに至った²⁾。図 4 に、ドーパ量の異なる 2 種の N ドープ ZnSe の低温 PL スペクトルを示す。この図で、(a) は N 濃度が 10¹⁷/cm³ 以下の場合の典型的な例で、中性アクセプタに束縛された励起子の発光ピーク、I₁ 線が支配的であり、この他に弱いドナー・アクセプタペア (DAP) 発光が観測される。これらの発光ピークの波長から求めたアクセプタのイオン化エネルギーは、約 110 meV であった。この値は従来からの報告とよく一致しており、窒素が Se サイト置換して浅いアクセプタを形成していることを示している。しかし、このような PL 特性を示す試料は電気的には高抵抗であり、アクセプタ密度が不十分であると考えられる。さらに窒素濃度を高めると、同図 (b) のように励起子発光が消滅し、強い DAP 発光のみが観測されるようになるが、このような試料でホール効果および C-V 測定の結果から p 型伝導が確認された。

図 5 にホール測定で求めたキャリア密度と移動度の関

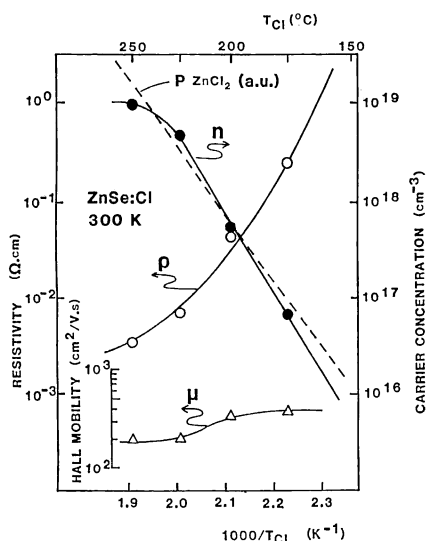


図 3 塩素ドープ n 型 ZnSe の電気特性 (ZnCl₂ セル温度依存性)

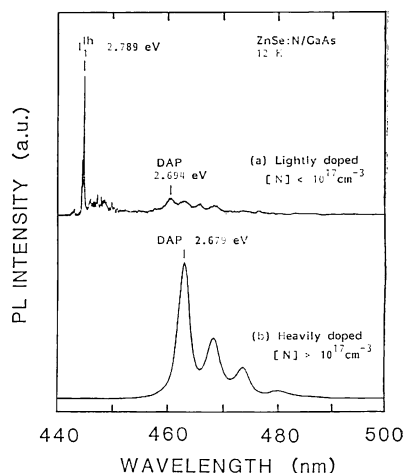


図 4 活性窒素ドープ ZnSe の低温 PL スペクトル

係を示す. ZnSe では $1\Omega\cdot\text{cm}$ 前後の低抵抗 p 型結晶が得られ, キャリア密度の最高値は $6\times 10^{17}/\text{cm}^3$ に達する. 図中の白丸はレーザー素子中のクラッド層として用いられる $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}$ ($x\sim 0.07$) についての結果であり, 混晶でも $3\times 10^{17}/\text{cm}^3$ 程度のキャリア密度が得られている. 図 6 は, SIMS 分析で測定した窒素濃度 ($[N]$) と C-V 測定で求めたキャリア密度 (N_A-N_D) の関係で, 縦軸は $[N]$ で正規化した値, すなわち活性化率を示している. $[N]$ が $3\times 10^{17}/\text{cm}^3$ 程度までは活性化率が 1 となっているが, それ以上では活性化率の低下が見られる. これは高濃度の窒素添加によるドナーの発生を示唆するものであり, 図 5 に示した PL 特性の結果とも対応する. より高いキャリア密度を得るためには, このドナーの低減が課題であり, 結晶成長とドーピングの条件を最適化する必要があると考えられる.

なお, このようなプラズマ励起による活性窒素ドーピ

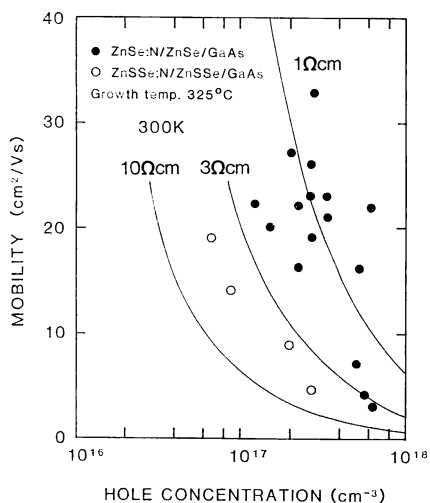


図 5 窒素ドーパ p 型 ZnSe のキャリア密度と移動度の関係

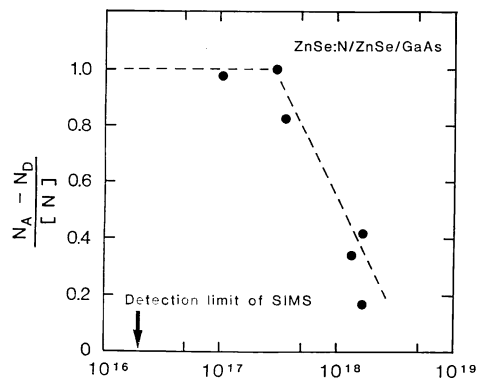


図 6 ZnSe 中の窒素濃度と活性化率の関係

ングのメカニズムとして, プラズマ分光測定や分子軌道法による理論計算の結果から, $^3\Sigma_u^+$ 状態の窒素分子ラジカルが成長表面 (Zn 面) で吸着解離するプロセスが有効に作用しているものと推測されている^{15,16}. ここで述べた活性窒素ドーピング技術は, 実用的な p 型 ZnSe の作製法として現在のところ唯一のものであり, これまでに報告された ZnSe 系半導体レーザーのすべてに用いられている.

5. 青緑色レーザーダイオード

上記のような n 型および p 型の ZnSe 系半導体の成長方法を用いて, pn 接合レーザーダイオードを試作した. 図 7 に素子の断面構造を示す. $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ ($x=0.15\sim 0.3$) からなる単一量子井戸層 (厚さ約 10 nm) の両側を, ZnSe 光導波層で挟み, これをさらに $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}$ ($y=0.07$) クラッド層で挟んだ構造となっている. これは, 分離閉じ込め型単一量子井戸構造 (SCH-SQW) と呼ばれており, 従来の III-V 族半導体レーザーでも用いられているものである. この構造では, 光導波層内に光が閉じ込められるため, 量子井戸層が超薄膜であるにもかかわらず, 光が注入キャリアと有効に相互作用することができ, 低電流でのレーザー発振が可能となる. なお, $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}$ クラッド層の組成は GaAs 基板に格子整合するように選ばれており, 低欠陥の結晶となっているが, ZnSe 光導波層はわずかながら不整合となっており, この点で理想的な構造とは言えない. $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ 量子井戸層も格子整合していないが, 極めて薄いため格子歪の緩和が生じず, 欠陥の発生はないものと考えられる. 上記多層構造の表面に, ストライプ状の窓明けをした SiO_2 絶縁膜を介して Au 電極を設け, 劈開により長さ約 1 mm の共振器を形成してレーザー素子を作製した.

図 8 に Cd 組成 $x=0.3$ の場合の光出力と電流密度の

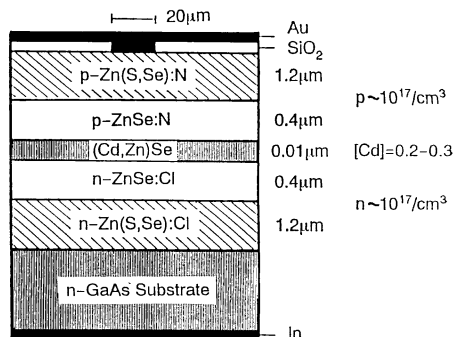


図 7 レーザーダイオード素子の断面構造

関係を示す。測定温度は 77 K でパルス動作、発光波長は 520 nm である。図示のように、約 40 mA で光出力の立ち上がりが観測され、スペクトル測定からもレーザー発振が確認された。発振閾値電流密度 J_{th} は 160 A/cm² と非常に低い値になっている。最大光出力は 100 mW に達している。このような低閾値が得られる理由としては、量子効果のほか、量子井戸が格子歪を受けていることによる効果や励起子による発振メカニズムなどが指摘されているが、明確ではなく今後の研究課題となっている。

図 9 に、量子井戸層中の Cd 組成が種々異なるレーザーの 77 K における発振スペクトルをまとめて示す。組成 x の範囲 0.15~0.3 に対し、禁制帯幅に応じて、480~520 nm の青緑色領域の発振波長が得られている。

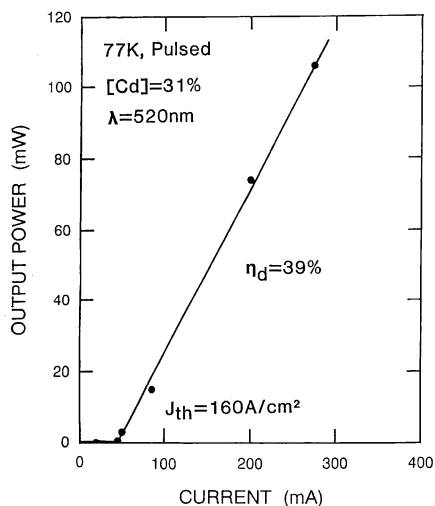


図 8 レーザーダイオードの光出力-電流特性 (77 K)

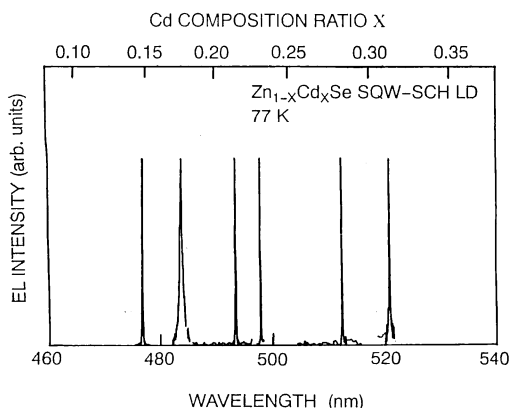


図 9 Cd 組成の異なる種々のレーザーダイオードの発振スペクトル

室温では禁制帯幅が減少するため、20 nm 程度長波長シフトすると考えられ、現状の構成での短波長化の限界は約 500 nm と思われる。

以上は低温、パルス動作での初期的な実験結果であるが、最近、作製条件の最適化やレーザー素子端面のコーティングにより特性が向上し、室温パルス動作および低温連続動作での発振が実現している。図 7 と同様の構造で、劈開端面に誘電体多層膜を設けることにより、端面反射率を約 90% に向上させた素子では、閾値電流 190 mA で室温パルス発振が得られている。発振波長は 530 nm、最大光出力は 30 mW に達している。図 10 に、この素子の光出力と電流の関係を示す。図 11 は室温での発振状態を示す写真である。また、同様の素子で、77 K 連続発振を確認している。上記の閾値電流は、これまでにない低い値となっており、電流値だけでは室温連続

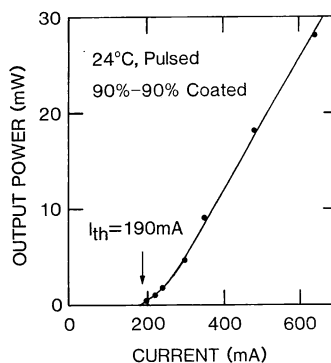


図 10 レーザーダイオードの光出力-電流特性 (室温)



図 11 室温発振するレーザーダイオードの写真

発振も考え得るレベルにある。しかしながら、現状では p 型層への電極が良好なオーム性接触となっていないため、そこでの発熱が大きな問題である。室温連続発振の実現のためにはこの点での大幅な改善が必要であり、p 型層のキャリア密度の一層の向上、電極材料の検討、界面の制御などの面で、基礎的な研究を要すると考えられる。

6. あとがき

MBE 法による ZnSe 系半導体の結晶成長と伝導制御について述べるとともに、これを用いた青緑色レーザーの現状を紹介した。当面の目標は室温連続発振の達成であるが、実用化のためには、さらにビーム形状の制御や信頼性の確保など解決すべき課題は多い。しかし、このような短波長のレーザーダイオードは、光ディスクメモリの高密度化に不可欠であるほか、レーザープリンターや各種計測機分野で強く望まれている素子であり、今後精力的に研究開発が進められると思われる。青色レーザーダイオード実用化の日もそう遠くはないと期待される。

文 献

- 1) K. Ohkawa, T. Mitsuyu and O. Yamazaki: "Characteristics of Cl-doped ZnSe layers grown by molecular-beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, **62** (1987) 3216-3221.
- 2) K. Ohkawa, T. Kawasaki and T. Mitsuyu: "Doping of nitrogen acceptors into ZnSe using radical beam during MBE growth," Abstracts of 6th Int. Conf. Molecular Beam Epitaxy (1990) PIII-21; *J. Cryst. Growth*, **111** (1991) 797-801.
- 3) R.M. Park, M.B. Troffer, C.M. Rouleau, J.M. DePuydt and M. A. Haase: "p-Type ZnSe by nitrogen atom beam doping during molecular beam epitaxial growth," *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 2127-2129.
- 4) 市野邦男, 川上養一, 藤田静雄, 藤田茂夫: "II-VI 族半導体ヘテロ構造の設計と作製", *応用物理*, **61** (1992) 117-125.
- 5) M. A. Haase, J. Qiu, J.M. DePuydt and H. Cheng: "Blue-green laser diodes," *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 1272-1274.
- 6) H. Jeon, J. Ding, W. Patterson, A. V. Nurmikko, W. Xie, D. C. Grillo, M. Kobayashi and R. L. Gunshor: "Blue-green injection laser diodes in (Zn, Cd) Se/ZnSe quantum wells," *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 3619-3621.
- 7) S. Hayashi, A. Tsujimura, S. Yoshii, K. Ohkawa and T. Mitsuyu: "Zn_{1-x}Cd_xSe (x=0.2-0.3) single-quantum-well laser diodes without GaAs buffer layers," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) L1478-L1480.
- 8) Z. Yu, J. Ren, B. Sneed, K. A. Bowers, K. J. Gossett, C. Boney, Y. Lansari, J. W. Cook, Jr., J. F. Schetzina, G. C. Hua and N. Otsuka: "High-resolution study of stimulated emission from blue-green laser diodes," *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 1266-1268.
- 9) S. Y. Wang, J. Simpson, H. Stewart, S. J. A. Adams, I. Hauksson, Y. Kawakami, M. R. Taghizadeh, K. A. Prior and B. C. Cavenett: "Photovoltage and carrier concentration profiles of ZnSe/ZnCdSe quantum well laser diodes," *Physica B*, **185** (1993) 508-511.
- 10) Y. Kawaguchi, T. Ohno and T. Matsuoka: "Blue-green ZnCdSe/ZnSe MQW laser diodes without GaAs buffer layer," Extended Abstr. 1992 Int. Conf. Solid State Devices and Materials (1992) pp. 345-347.
- 11) C. T. Walker, J. M. DePuydt, M. A. Hassa, J. Qiu and H. Cheng: "Advances in II-VI blue-green laser diodes," Extended Abstr. Topical Meeting on Compact Blue-Green Lasers (1992) pp. 309-312.
- 12) S. Itoh, H. Okuyama, S. Matsumoto, N. Nakayama, T. Ohta, T. Miyajima, A. Ishibashi and K. Akimoto: "Room temperature pulsed operation of 498 nm laser with ZnMgSSe cladding layers," *Electron. Lett.*, **29** (1993) 766-768.
- 13) J. M. Gaines, R. R. Drenten, K. W. Haberern, T. Marshall, P. Mensz and J. Petruzzello: "Blue-green injection lasers containing pseudomorphic Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y} cladding layers and operating up to 394K," *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 2462-2464.
- 14) K. Ohkawa, T. Mitsuyu and O. Yamazaki: "Molecular beam epitaxial growth of nitrogen-doped ZnSe with ion doping technique," *J. Cryst. Growth*, **86** (1988) 329-334.
- 15) K. Ohkawa, A. Ueno and T. Mitsuyu: "Molecular-beam epitaxial growth of p- and n-type ZnSe homoepitaxial layers," *J. Cryst. Growth*, **117** (1992) 375-384.
- 16) T. Nakao and T. Uenoyama: "Adsorption and dissociation mechanism of excited N₂ on ZnSe surface," Extended Abstr. 1992 Int. Conf. Solid State Devices and Materials (1992) pp. 336-338.
- 17) 今泉昌之, 遠藤康行, 大塚健一, 井須俊郎: "H₂Se を用いた GSMBE 成長 ZnSe への Ga, N ドーピング", 1993 年春季応用物理学会講演予稿集 (1993) p. 292.