

外 98-7

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博 士 論 文 概 要

## 論 文 題 目

有機金属気相成長法を用いた  
ZnSe系II-VI族青色半導体レーザ  
の作製と評価

申 請 者

戸 田 淳  
Atsushi Toda

1998 年 6 月  
(西暦)

半導体レーザは、1970年にAlGaAs系で室温発振して以来、光記録／光通信などのオプトエレクトロニクス分野に広く応用されている。特に、コンパクトディスク(CD)に代表される記録用光ディスクシステム(0.68GB)ではキーデバイスとしての役割が大きい。半導体レーザの開発は、より短波長のデバイスを求めてなされてきたといっても過言ではない。なぜなら、短波長のレーザ光のほうが集光スポット径がレンズによって小さく絞れるので、光ディスクへの応用を考えた場合に記録密度を高めたり、光学系を簡易化できる利点があるからである。

1980年に開発されたCD用AlGaAs系半導体レーザの発振波長は780nmであった。1985年に初めて室温連続発振に成功したAlGaInP系赤色レーザは、より高密度記録(4.7GB)が可能な Digital Versatile Disc : DVDシステムの光源(650nm)として既に応用されている。1990年台に入ると、次世代高密度光ディスクシステムの光源用材料として、紫外～青緑色のZnSe系とGaN系の材料がにわかに注目され始めた。GaN系は波長域が青色から紫外光までをカバーできる。この系では1996年に室温パルス発振、さらに現在では室温連続発振まで達成され、寿命として～5000時間が報告されている。この系の問題としては、1. 通常サファイア基板が使われているが、GaNとのミスマッチが～3%と大きいこと、および格子整合する基板がないこと、2. 成長温度が～1000℃と高いこと、3. この系のデバイスの発光層となるInを含む混晶(GaInN)の組成制御が難しいこと、4. 劈開が困難であることから共振器のミラー作製が容易でないこと等が挙げられる。これらのことより、この系については解決すべき点がまだまだ多いことが判る。この系以外に注目されている材料としては、青緑色帯(460～520nm)のII-VI族化合物材料がある。

II-VI族化合物は、古く20世紀初頭から蛍光体材料として研究されてきた。ワイドギャップII-VI族化合物を青緑色発光ダイオードや半導体レーザに応用するにあたっての重要な鍵は、ドーピング技術の確立であった。ZnSeの最初の薄膜成長は、1971年に Metal Organic Chemical Vapor Deposition : MOCVDで行われた。しかし、p-n接合を持ったZnSe系の発光デバイスの報告は最近のことで、III-V族に比べて遅れをとっている。その主な理由は、ZnSeへのドーピングが難しかったこと、とりわけp型が得にくいことであった。この問題は、当初、自己補償(アクセプターの生成と同時にドナーが出来ること)効果のためと考えられていた。しかし、Molecule Beam Epitaxy : MBE用の通常のセルに加えプラズマ状態にしたドーピング用のセルを用いることでp型ZnSeを実現し、ブレイクスルーとなった。これを最初に試みたのは、Ohkawaらで 1990年に報告がなされた。ほぼ同時期にParkらが同様の実験を行い高いアクセプタ濃度を達成している。この技術を用いてHaaseらは1991

年に最初のZnSe系青色半導体レーザの77Kパルス発振に成功した。レーザ構造は、ZnCdSe歪単一量子井戸、ZnSeガイド層とZnSSeクラッド層からなる。これを分離閉じ込め構造という。しかし、この構造では発光層とクラッド層のバンドギャップ差が小さく、このため、室温連続発振を得るには至らなかった。この問題を解決すべく、ZnMgSSe系がOkuyamaらによって新たに提案され、1993年にこの系をクラッド層として用いたレーザ構造によって室温連続発振が達成された。さらに研究が進むにつれ、発振寿命を延ばすためにはGaAs基板とII-VI族化合物の界面から発生する積層欠陥の密度( $\sim 10^7 \text{cm}^{-2}$ )の低減が必要であることが分かった。1996年、Taniguchiらは、 $10^3 \text{cm}^{-2}$ 台までこの欠陥密度を低減させることに成功し、室温での連続発振時間を100時間まで延ばした。しかしながら、上述のZnSe系青緑色半導体レーザはすべてMBEで作製されたデバイスである。

一方、MOCVDは再現性、均一性、制御性などの点において優れており、特にMBEに比して量産化できる点が魅力的な成長法である。したがって、本論文の目的は、量産性に優れたMOCVDを使ってZnSe系青色半導体レーザを作製することに集約される。しかしながら、この方法で作製されたZnSe系デバイスでは、発光スペクトルのナローイング等の報告はあるが、明確なキャリア注入による発振の報告はまだない。MOCVDで作製されたこの系に関する報告はほとんど結晶成長の段階で滞っており、デバイス作製までにはまだ越えなければならぬいくつかのバリアーが存在する。その理由は主に二つ考えられる。一つは、p型ドーピングが十分に確立されていないことである。これは、アクセプタとなる窒素原子の付着係数が低いことと(窒素の蒸気圧が高いことによる)、水素のパッシベーションによってアクセプタが不活性化されることによるためである。もう一つの理由は、クラッド層となるZnMgSSe系の成長が確立されていないということである。これは、室温付近で十分な蒸気圧をもつMg原料がなかったことが原因と考えられる。以上の課題を克服するために、本論文では、窒素の付着係数を高くする目的として、光照射成長法を用いた低温成長下でのp型ドーピングをおこなった。また、パッシベーション効果の低減を目的として、ジイソプロピルアミン(Di-PrNH)と呼ばれる新規な窒素原料を用いて、p型ドーピングをおこなった。さらに、室温付近で十分な蒸気圧がとれるMg原料として、新たにビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム((MeCp)<sub>2</sub>Mg)を用いて、ZnMgSSe系の成長をおこなった。

本論文は、1章から6章までで構成される。第1章では、本論文の背景と目的および概要について述べる。

第2章では、本論文の理解を助けるために、半導体レーザの基本構造と原理について述べる。ここでは、まず基本構造であるダブルヘテロ構造(DH)と分

離閉じ込め構造(SCH)を主に説明する。次に、自然放出發光との相違点をふまえて、レーザ光の源である誘導放出發光について述べる。このとき、誘導放出發光の増幅率を表す利得係数についても説明する。さらに、レーザ発振が起こるために必要な条件と、レーザ発振を確認するために必要な条件について述べる。これは後に、半導体レーザを作製した後に、レーザ発振を確認するための説明である。最後に、レーザ特性で重要なパラメータである内部損失について言及する。これは、第3章で光励起発振によってこの値を見積もるための説明である。

第3章では、MOCVDによるZnMgSSe四元混晶の成長とZnSe/ZnMgSSeからなるDHの光励起発振について述べる。ここでは、まずZnSe, ZnSSe, ZnMgSSeの成長と、それらの膜の表面の平坦性、光学特性、結晶性などの諸性質について記述し、次に、ZnMgSSeを半導体レーザのクラッド層に応用することをふまえて、ZnSe/ZnMgSSeのDHを作製し、光励起で発振を試みたことについて述べる。最後に、この光励起発振の評価から、DHの内部損失を見積もり、レーザ作製の可能性について言及する。

第4章では、p型伝導性を示すZnSe系薄膜の作製を目的とした窒素のドーピングと、n型伝導性を示すその作製を目的としたヨウ素のドーピングについて述べる。ここでは、まず、新規な窒素ドーパントであるジイソプロピルアミンを用いた理由について、次に、このドーパントを用いて成長させたZnSe膜の光学特性から、最適なドーピング条件を見つけたことについて述べる。さらに、この最適条件下で作製されたZnSe膜中に含有する窒素の原子濃度をSIMSで評価したこと、実効アクセプタ濃度を電気容量-電圧測定法で評価したこと、最後に、成長条件を変えてドナー濃度の変化を調べることで、ヨウ素ドーピングの最適な条件を見つけたことについてまとめる。

第5章では、第3章で述べているZnMgSSe四元混晶の成長技術と第4章で述べているドーピング技術を用いてレーザの作製を行うことで、世界で初めて、MOCVD成長ZnSe系半導体レーザのキャリア注入による77Kパルス発振に成功したことを中心にまとめる。ここでは、まず、発光層となるZnCdSe量子井戸層の成長について、次に、この発光層を用いて、かつ、p-n接合を有したLight Emitting Diode : LED構造を作製して、キャリアの注入による発光特性を評価したことについて述べる。さらに、ZnMgSSeをクラッド層に用いたレーザ構造を作製し、この構造を用いてレーザ発振を確認した。最後に、このレーザ構造の電流-電圧特性から、その構造中のキャリアの振る舞いを考察し、さらにアクセプタ濃度の見積りを行ったことについて述べる。

第6章では本論文の総括と今後の展開についてまとめる。