

氏名	あだち まさひろ 足立 真寛
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	甲第159号
学位授与年月日	平成16年 3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	II-VI族 ZnSe 系青-緑色 LD および白色 LED のマイクロ点欠陥による劣化機構に関する研究
学位論文審査委員	(主査) 安東 孝止 (副査) 逢坂 豪 大観光 徳

学位論文の内容の要旨

本論文は、II-VI族ZnSe系発光デバイス(白色LED、青-緑色LD素子)の実用化において最重要課題である短い素子寿命を克服するために、マイクロ点欠陥が引起す遅い劣化機構の解明に関する研究を行った成果をまとめたものである。本研究より、素子寿命を律速する主要因は活性層上部に位置するp-ZnMgSSeクラッド層中のマイクロ点欠陥の欠陥反応(増殖、および活性層への拡散)に起因することを定量的に明らかにした。本研究から得られた知見を基に、ZnSe系発光素子の素子寿命を克服するためのマイクロ点欠陥制御手法を提案した。以下に、本論文の内容を簡単に説明する。

1: ZnSe系白色LEDの劣化機構

ZnSe系白色LEDデバイスを動作させ、マイクロ点欠陥の増殖および拡散をモニタした。活性層上部に位置するp-ZnMgSSeクラッド層のマイクロ点欠陥(窒素原子の複合欠陥)は、素子動作中に増殖し、活性層へ顕著に拡散することが分かった。拡散したマイクロ点欠陥が活性層で蓄積し、集合体を形成し(マクロ欠陥化: $\sim \mu\text{m}$)、発光素子寿命を律速することを定量的に明らかにした。このマイクロ点欠陥は窒素(p型ドーパント)の複合欠陥であり、その発生・移動はZnMgSSe混晶の歪に敏感であることを示した。本研究より、遅い劣化機構は活性層へ拡散するp-ZnMgSSe層中の増殖性マイクロ点欠陥(窒素原子の複合欠陥)に起因すると結論づけられた。

2: ZnSe系青-緑色LD素子の劣化機構

ZnSe系青-緑色LD素子の熱的、光学的および電気(実際のLD素子動作)的に劣化させ、その劣化機構の解明に焦点をおいた。LD素子動作環境(電氣的劣化:少数キャリア注入)において、マイクロ点欠陥(窒素の複合欠陥)は顕著に増殖し続け、p-ZnMgSSeクラッド層の有効アクセプタ濃度を枯渇させるに至った。このマイクロ点欠陥の起源が窒素の複合欠陥であることから、増殖する欠陥の起源は不活性窒素原子であると考え、窒素アクセプタの活性化率向上によりキャリア枯渇は制御可能であることを示した。また、素子の熱的アニールの研究から、遅い劣化

の原因と考えられていたCd/Zn相互拡散(活性層ZnCdSeとガイド層ZnSSe)は遅い劣化を律速せず、マイクロ点欠陥(窒素の複合欠陥)が劣化を支配することを明らかにした。光劣化の研究より、マイクロ点欠陥の拡散は光イオン化(2.5eV以上)により促進され、光劣化を引起すことを見出した。

3: 遅い劣化を引起す増殖性点欠陥の増殖機構

遅い劣化を引起すマイクロ点欠陥の欠陥反応(増殖および拡散)に着目し、そのドライビング・フォースを解明するための研究を行った。欠陥増殖は電界効果および素子からの強い光に起因せず、少数キャリア注入条件により増殖することを実験より明らかにした。この増殖性欠陥は、非常に活性な電子-正孔非発光再結合中心であることを実験より明らかにし、欠陥反応を抑制する立場から欠陥の再結合特性を議論した。欠陥準位のキャリア捕獲に伴う格子緩和(電子-格子相互作用)により蓄積された格子系の弾性エネルギー(断熱ポテンシャル)に、電子-正孔再結合エネルギー(電子系)が融合し、強烈な多重フォノンとして局在した欠陥中心に放出されることを本研究で得られた欠陥準位の物理量よりモデル化した。以上より、欠陥増殖および拡散機構は、欠陥準位での電子-正孔非発光再結合による欠陥反応促進効果(recombination enhanced defect reaction: REDR)であると判定された。

4: 素子寿命改善のための欠陥制御手法の提案

本研究で得られた知見をもとに、ZnSe系発光デバイス(白色LED、および青-緑色LD素子)の素子寿命改善方法:遅い劣化を引起すマイクロ点欠陥(窒素の複合欠陥)の制御手法を以下のように提案した。

- [1] マイクロ点欠陥に本質的に関与しているラジカル窒素ドーピングの最適化、
得に窒素アクセプタの活性化率の向上
- [2] p-ZnMgSSeクラッド層の歪の制御
(熱歪を考慮したMg原子、およびS原子組成の再設計)
- [3] 活性層へのマイクロ点欠陥の拡散の抑制
(活性層、p-ZnMgSSe層の間にスペーサ層、歪多重超格子層を導入)
- [4] 非発光電子-正孔再結合促進欠陥反応の抑制
(活性層とp-ZnMgSSe層との伝導帯オフセットを400meV以上に設計)

以上の提案したマイクロ点欠陥の人工的制御技術により、素子寿命は飛躍的に改善され、II-VI族発光素子の実用化への展望が開けるものと考えられる。

論文審査の結果の要旨

本研究は、II-VI族ZnSe系発光デバイス(白色LED、青緑色LD、LED素子)の実用化に向けて重要な技術課題となっている「素子動作寿命」の問題を克服するために、素子中のマイクロ点欠陥が誘発する欠陥増殖の機構解明とその人工的制御手法の確立を目指したものである。上述した新しい「ZnSe系白色LED素子」は既開発のGaN系白色LED素子に比べ、蛍光材料を使用しない *all-solid state device* であり、低電圧駆動(2.5V)、低コスト生産など多くの利点を有しているが、大きな課

題は素子の動作下で結晶中のマイクロ点欠陥の増殖により、動作寿命が短く（～1000 時間:室温動作）実用応用が困難であることである。本研究では、ZnSe 系白色 LED のマイクロ点欠陥の挙動を精密に追跡し以下の重要な知見を見出した：①マイクロ点欠陥の起源（構造）は素子の p 型クラッド層（ZnMgSSe:Nアクセプタ添加）の *off-site N* 欠陥であり、電流を通電する素子動作下においてクラッド層で増殖し、光活性層へ急激に拡散する、②マイクロ点欠陥の増殖機構は、素子へ通電する電流（特に少数キャリアである電子）により、熱-電子的欠陥促進反応（REDR 効果）で生じる、③増殖した欠陥の異常拡散は素子に内材する結晶歪により誘発される。

これらの実験・解析から得た知見をもとに、実際の ZnSe 系白色 LED、青緑色 LED 素子構造を欠陥反応の抑制の立場から最適設計を行い、素子動作寿命が実用素子に要求される 10000 時間以上を確保する新技術（素子構造およびプロセス技術）を確立した。

上記研究成果は、ZnSe 系白色および青緑色 LED 素子の実用化に貢献するに留まらず、青-紫外線光波帯の新しい半導体材料である II-VI 族化合物半導体の今後の素子開発研究において極めて大きいインパクトを与えるものであり、本論文は博士（工学）として価値を有するものと判定する。