

ZnSe 系青-紫外光域半導体 光検出器に関する研究

2002 年 1 月

石 倉 仁 志

論文要旨

近年、大容量デジタル光記録システム(次世代 DVD)実現に向けて新しい短波長光波帯[青色-紫外光域]のレーザーダイオード(LD)及び光検出器の研究開発が活発に進められている。上記 DVD システム開発のキーデバイスとなる青-紫色 LD は素子寿命が 1 万時間をクリアし実用動作が可能となってきた。LD 素子とペアをなす光検出器は従来 Si-pin 型光検出器が実用化されてきた。しかし Si-pin 型光検出器は青-近紫外域で急激な感度低下を起こす問題があり、Si-pin に代わる新しい高感度光検出素子の実用開発が重要課題となってきた。

本研究は分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 法によって、青色領域にバンドギャップを有する II-VI 族ワイドギャップ化合物半導体 ZnSe 結晶($E_g=2.7\text{eV}$)をベースとした pin 型光検出器及び APD(Avalanche Photo-Diode)を実現し、Si-pin 型光検出器に代わる高感度青-紫外光域半導体光検出器の開発を目指すものである。

高感度光検出器を実用レベルで実現するためには良質な光電変換層と光電変換領域外の光吸収・反射損失の低減および安定な高電界動作が必要条件となる。これらを可能とするために、本研究ではエピタキシャル結晶成長技術である MBE 法、素子加工プロセス(ウエットエッチング、反射防止膜形成)、および光吸収・反射損失の解析による素子最適構造設計の検討を行った。その結果、内部量子効率が 100%に近い光電変換層を実現し、青色領域で約 80%の高い外部量子効率を有する ZnSe-pin 型光検出器を実現した。更に、光電変換層とメサ加工の最適化により、高電界動作下において Si と同等レベルの高い素子安定性を実現した。また、これらの技術をもとに II-VI 族ワイドギャップ化合物半導体としては初めての信号利得を有する APD 動作を検証し、デバイス最適構造設計に不可欠な電子・正孔のイオン化率を決定した。これらの光検出器の動作寿命を定量的な試験により進めた結果、暗電流や感度の劣化の主要因となるマイクロ欠陥の増殖が生じていないことを確認した。この結果は、ZnSe-pin 型及び APD 型光検出器は実用素子として長時間の安定動作が可能であることを示している。

以上より、II-VI 族ワイドギャップ化合物半導体 ZnSe 結晶をベースとした pin 型光検出器及び APD は、青-紫外光域において従来の Si に代わる新しいの高感度実用半導体光検出として有望であることを結論付けた。

目次

第 1 章 序論	1
1.1 研究の背景と目的	1
1.2 本論文の構成	6
第 2 章 ZnSe-pin 型フォトダイオードおよび ZnSe-APD 作製の要素技術	9
2.1 はじめに	9
2.2 固体ソース MBE 法による結晶成長技術の確立	9
2.2.1 実験手法	10
2.2.2 高品質 undoped-ZnSe エピタキシャル薄膜の作製	11
2.2.3 ZnSe の n 型伝導制御と歪制御によるマクロ欠陥の低減	13
2.2.4 ZnSe の p 型伝導制御	17
2.2.5 ZnTe の p 型伝導制御と成長速度の最適化	25
2.2.6 MBE 成長による ZnSe/ZnTe 超格子の形成	28
2.3 p-ZnSe/p-ZnTe 超格子電極の膜厚低減	30
2.3.1 ZnSe/ZnTe のバンドオフセットの算出	32
2.3.2 p-ZnSe/p-ZnTe 超格子電極の設計	34
2.3.3 MBE 成長による p-ZnSe/p-ZnTe 超格子電極の作製	38
2.4 メサ加工によるリーク電流の低減と高電界動作	40
2.4.1 ウエットエッチングプロセスによる暗電流の低減	40
2.4.2 ドライエッチングによるリーク電流の低減	43
2.5 まとめ	47
第 3 章 青-紫外光域高感度 ZnSe-pin 型フォトダイオードの実現	49
3.1 はじめに	49
3.2 ZnSe-pin 型フォトダイオードの光損失	49
3.2.1 ZnSe-pin 型 PD の外部量子効率と反射損失	51
3.2.2 i-ZnSe(光電変換層)の光電変換損失	53
3.2.3 光電変換層上部での吸収損失	56
3.3 光損失成分の低減による外部量子効率の改善	63
3.3.1 光電変換層上部の構造最適化による光損失の改善	63

3.3.2	逆バイアスによる光検出器の高感度化.....	67
3.3.3	表面反射防止膜の形成.....	70
3.4	高感度青-紫外光域 ZnSe-pin型 PD の特性.....	77
3.5	まとめ.....	84
第 4 章	ZnSe-pn 型 PD の APD 動作.....	85
4.1	はじめに.....	85
4.2	ZnSe-APD の設計と作製.....	86
4.3	ZnSe-pn 型 PD の APD 動作の実現.....	87
4.3.1	ZnSe-pn 型 PD のアバランシェブレークダウン.....	87
4.3.2	ZnSe-pn 型 PD の APD 動作.....	91
4.4	ZnSe-APD のイオン化率.....	94
4.4.1	実験サンプルと評価方法.....	94
4.4.2	測定の結果.....	96
4.4.3	増倍率のシミュレーションによるイオン化率の決定.....	96
4.5	まとめ.....	104
第 5 章	総括.....	105
	参考文献.....	109
	謝辞.....	113
	研究業績.....	115

第1章 序論

1.1 研究の背景と目的

現在の半導体光検出器は、基本的に内部光電効果、すなわち半導体に光(フォトン)を照射したとき、価電子帯と伝導帯間のバンド間遷移(光吸収)によって電子-正孔対が生成され、半導体の導電率を増加させたり(光導電効果)、半導体表面に起電力が生じたり(光起電効果)する物理現象を利用して光エネルギーを電気エネルギーに変換する素子である。これまで、検出目的、検出対象、検出波長に応じた様々な半導体光検出器が研究開発され、カメラの露光器、リモコンの受光部から光ファイバ通信システム、CD (Compact Disk)・DVD (Digital Versatile Disk)等の光記録システム、CCD (Charge Coupled Device)等の撮像システムまで、今日の現代社会を支えるに必要不可欠な半導体光デバイスとして実用化されている。しかし、本格的な高度情報化社会を迎えた現在、半導体光検出器の役割は益々重要となり、更なる高速化、高効率化、高機能化が必要とされ、新しい半導体材料を用いた光検出器の開発が大きな技術目標となっている。

このような技術展開の一つとして Ge に代わる新しい半導体材料を用いた近赤外線用光検出器の開発が挙げられる。Ge ($E_g=0.67\text{eV}$)は近赤外線帯にバンドギャップを有する半導体で、この半導体を用いた pin 型フォトダイオード(Photodiode: PD)およびアバランシェフォトダイオード(Avalanche Photodiode: APD)はバンドギャップ付近の $1.6\ \mu\text{m}$ から $1.0\ \mu\text{m}$ 帯まで 80%以上の外部量子効率を示す特徴を有していた[1]。この特徴により Ge は最も一般的な近赤外線用半導体光検出器材料として第二世代光ファイバ通信($1.3\ \mu\text{m}$ 帯)へ応用され成功を収めた[2]。しかしながら、バンドギャップが 0.67eV の Ge は熱励起により数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の暗電流が発生し微弱な信号を検出することが困難な問題があった[3]。また、80%以上の外部量子効率を得るためには膜厚が $10\ \mu\text{m}$ 以上の光電変換層(空乏層幅)を必要とし、キャリアの走行時間の問題から数 GHz 程度の応答速度が限界だった[4]。これらの問題により Ge-pin 型 PD や APD は光ファイバの低損失領域($1.5\ \mu\text{m}$ 帯)に高い受光感度を有するものの実用化には至っていない。この問題を解決するために研究開発されてきた半導体材料が $1.0\sim 1.6\ \mu\text{m}$ 帯にバンドギャップを有する InGaAs 系 III-V 族化合物半導体である。この半導体はバンドギャップ自体に Ge との大きな差はなく、ホモ接合のフォトダイオードでは数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の暗電流が発生する[5]。しかし、InGaAs は比較的大きなバンドギャップを有する InGaAsP や InP ($E_g=1.34\text{eV}$)と格

子整合を保ったままヘテロ接合を形成することが可能で、これにより暗電流の大きな改善がもたらされた[6]。また膜厚が数 μm 以下の光電変換層でも高い量子効率が得られることから 10GHz 以上の高速応答が可能となった[7]。これらによって、InGaAs/InP-pin 型 PD および APD は Ge の問題を解決し、現在は第三世代の光ファイバ通信(1.5 μm 帯)を支える重要な光デバイスとして実用化されている[2]。

一方、短波長光波帯でもこのような技術展開の流れが必要とされている。短波長半導体光検出器は古くから光導電効果型素子として CdS セル、pin 型 PD および APD には Si が実用化されてきた。なかでも Si ($E_g=1.1\text{eV}$)を用いた pin 型 PD と APD はバンドギャップ付近の近赤外線帯だけでなく可視光域でも 80%以上の外部量子効率を示し、また LSI 作製で培われてきた素子作製・加工プロセスによりバンドギャップが 1.1eV であるにも関わらず暗電流を数 nA/cm^2 程度まで抑制することが可能であった[8]。このため、第 1 世代の光ファイバ通信(0.85 μm)、CD (0.78 μm 帯)、DVD (0.65 μm 帯)用の光検出器など多方面にわたり応用され多くの成功を収めている[3]。しかし、可視光域に高い感度を有する Si-pin 型 PD や APD でも、光電変換層上部での光吸収損失や表面反射損失の増加により、次世代大容量 DVD の有力な候補とされる新短波長光波帯の紫色～青色光域(波長: $\lambda=400\sim 460\text{nm}$)では外部量子効率が急激に低下する[8]。また、Ge と同様、膜厚が 10 μm 以上の光電変換層を必要とする Si-APD は高い信号利得を得るために 100～200V の逆バイアスを印加する必要があり、扱いにくいという問題があった[9]。現在、これらの問題を解決し特性を改善するために短波長用反射防止膜の開発や素子構造の見直し等が進められているが大幅な改善は望めない状況である。このため、次世代 DVD 開発のキーデバイスである短波長半導体レーザが InGaN 系 III-V 族化合物半導体により一万時間以上の実用動作を実現した現在、Si に代わる高感度光検出器の実現が必要とされ、近赤外線帯で行われたような化合物半導体、特にワイドギャップ化合物半導体を用いた新しい pin 型 PD、APD の実用開発が重要課題となっている。

しかしながら、図 1.1に示す II-VI 族化合物半導体 ZnSe や III-V 族化合物半導体 GaN などのワイドギャップ化合物半導体を用いた pin 型 PD や APD の実現はこれまで困難とされてきた。それは、結晶成長技術が未熟だった上に、ワイドギャップ化合物半導体のほとんどが n 型しか示さず、pn 接合を形成できなかったことが原因である。そのため、ワイドギャップ化合物半導体を用いた光検出器は CdS セルに代表される光導電効果型素子や GaP ショットキー型 PD のみであった。しかし、1980 年初期から 10 年の間に MBE (Molecular Beam Epitaxy)、MOVPE (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy) などエピタキシャル薄膜成長技術が高度化し、1989 から 1992 年にかけて ZnSe と GaN の p 型化の成功により、これらの問題がほぼ解決され ZnSe や GaN を用いた光検出器の研究開発が可能となった[10-15]。

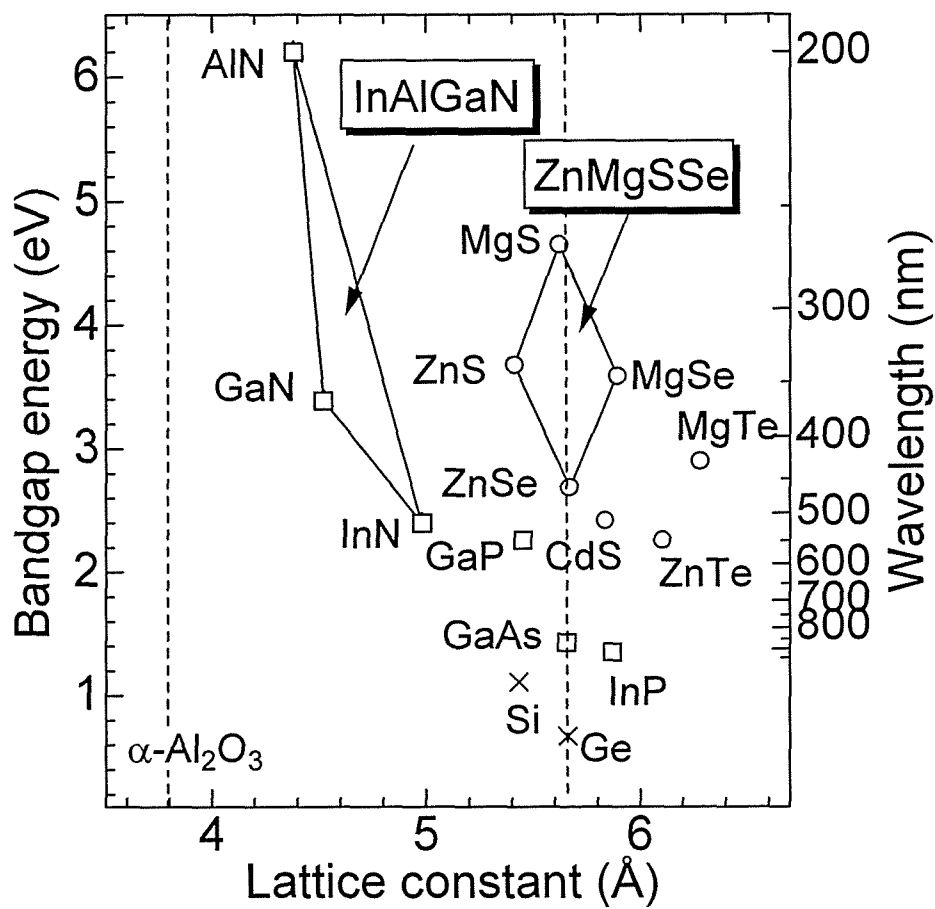


図 1.1 バンドギャップエネルギーと格子定数の関係、(O): II-VI 化合物半導体、
(□): III-V 族化合物半導体、(×): IV 族半導体

現在、GaN-pin 型 PD の研究開発は実用化間近の段階まで進み、GaN の広いバンドギャップ($E_g=3.4\text{eV}$)を生かした太陽光に影響されない紫外線用光検出器として注目されている。しかし、GaN は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板との格子不整合により大量に発生する貫通転位 (転位密度 $10^8\sim 10^{10}\text{cm}^{-2}$)の影響で $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の暗電流が発生し、高速応答と高感度化に必要な不可欠な逆バイアス動作(高電界動作)が困難な問題があり、実用化への最後の課題となっている[16]。

一方、II-VI 族ワイドギャップ半導体 ZnSe は、ワイドギャップ化合物半導体として世界で初めてレーザ発振を達成した半導体材料として有名であり、これまで半導体レーザや発光ダイオードなどの発光材料として注目されてきたが、受光素子材料としては注目されてこなかった[17]。そのため、ZnSe を用いた初期の光検出器は光導電効果型素子のみであった[18]。しかし、1990 年代後半から ZnSe の持つ光検出器としての優れた特性が注目されるようになり、研究開発が進められるようになった[19-22]。II-VI 族ワイドギャップ半導体の ZnSe は青色領域にバンドギャップを有し($E_g=2.69\text{eV}$)、直接遷移型の半導体である[23]。ZnSe はもともと格子不整合率が 0.27%の GaAs が存在し、実験的にも結晶内の転位密度を 10^4cm^{-2} まで低減できることから、GaN のような成長基板に関する問題はなかった[24]。また、直接遷移型の半導体であるため、Si のような膜厚 $10\mu\text{m}$ 以上の光電変換層は必要なく、数十 V の逆バイアスでも APD 動作による信号利得を発生させる可能性がある。更に、エピタキシャル薄膜成長技術である MBE 法の確立により光検出器の作製に必要である、良質な undoped-ZnSe 光電変換層、pn 伝導制御、またオーミックコンタクトとして ZnSe/ZnTe 超格子積層電極の形成が可能である[25-27]。このように ZnSe は優れた特性を有することから、ZnSe を用いた光検出器は Si 以上の高感度を実現する可能性を秘めている。しかしながら、ZnSe およびその混晶材料を用いた光検出器の研究開発は現在まで大きく進展していない。図 1.2 に示すように、これまで光電変換層として ZnSe、ZnMgSSe、ZnSTe など様々な材料を用いたショットキー型 PD や pin 型 PD の研究が行われてきたが、外部量子効率 は最大で 50%程度に留まり、実用化レベルの 80%には遠くおよんでいない[8,19,20,22]。また、ZnSe 系光検出器を高電界動作させ APD 動作による信号利得を検証した報告はない。これは、多くの研究機関がショットキー型を採用していること、また pin 型 PD を研究している機関でも素子加工プロセス、素子の最適設計技術が確立されていないことが原因である。

本研究では、これら現在の ZnSe 系光検出器が抱えている問題を打開し、ZnSe をベースとした高感度 pin 型 PD および APD を実用レベルで実現することで、ZnSe を既存の Si に代わる新しい青-紫外光域半導体光検出器材料としての応用を見出すことを目的とした。本研究で確立した、素子加工プロセス (ウェットエッチング、反射防止膜)、超格子電極および素子最適設計技術は ZnSe 系受光素子だけでなく、他の ZnSe 系発光素子や変調素子などの素子特性の向上と素子寿命の改善を与えるものと考えられる。

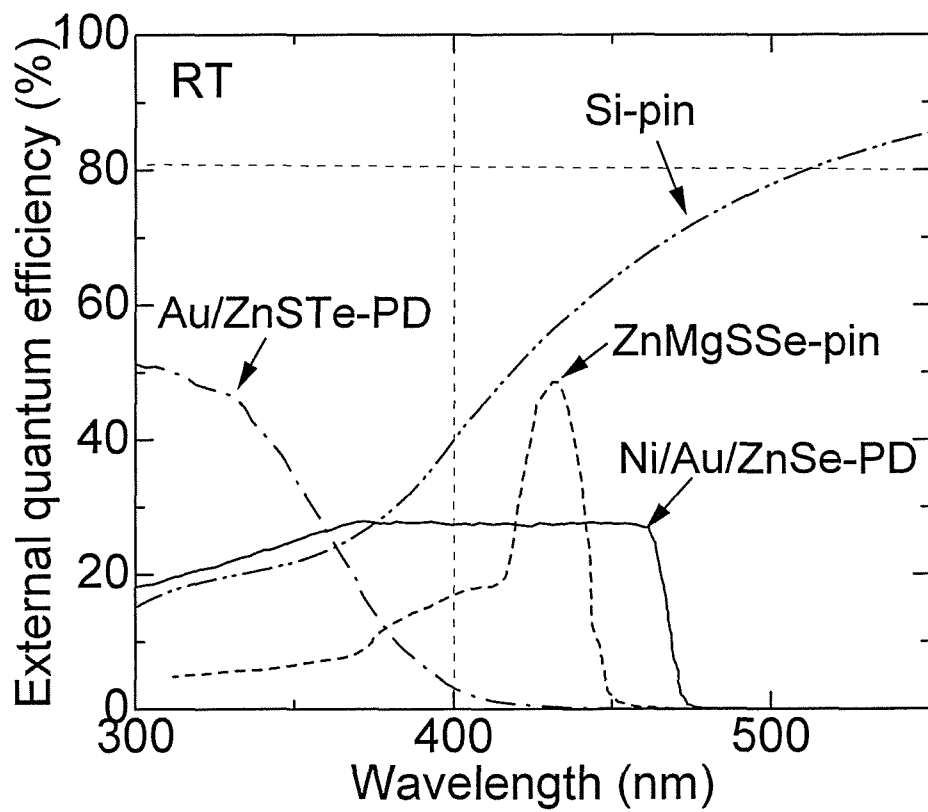


図 1.2 II-VI系ワイドギャップ化合物半導体を用いた光検出器の外部量子効率

1.2 本論文の構成

本論文は、固体ソース MBE 法を用いて n-GaAs (100)基板上に図 1.3に示す ZnSe-pin 型 PD および ZnSe-APD を作製し、実用化レベルで素子を開発するための研究を行った結果を各章に分けて記述したものである。

以下に各章の内容を簡単に説明する。

第 2 章 ZnSe-pin 型フォトダイオードおよび ZnSe-APD 作製の要素技術

ZnSe-pin 型 PD および ZnSe-APD を作製するための要素技術として、高品質な undoped-ZnSe (i-ZnSe)を得るための固体ソース MBE 成長法の確立(①)、膜厚が薄くても低接触オーミックコンタクトが得られる p-ZnSe/p-ZnTe 超格子(Superlattice: SL)電極の最適設計(②)、高電界動作を得るためのメサエッチングプロセス(③)、を検討した結果を述べた。

第 3 章 青-紫外光域高感度 ZnSe-pin 型フォトダイオードの実現

第 2 章までの要素技術を用いて作製した ZnSe-pin 型 PD の外部量子効率、反射損失の測定結果および収集効率の理論解析をもとに光損失成分を決定し、光損失成分を素子構造の最適化(④)、反射防止膜の形成(⑤)などにより低減することで高感度化に向けた研究を行った。また最適化した光検出器の特性を他の半導体光検出器と比較し、更に光検出器の定量的な動作寿命の試験を進めることで青-紫外線光域 ZnSe-pin 型 PD の実用化を目指した結果を記述した。

第 4 章 ZnSe-pn 型 PD の APD 動作

ZnSe-pn 型 PD を高電界動作させ、キャリアの衝突イオン化による APD 動作の検証と素子最適設計に必要なイオン化率の決定を行った結果を述べた。

第 5 章 総括

本研究で得られた結果を総括した。

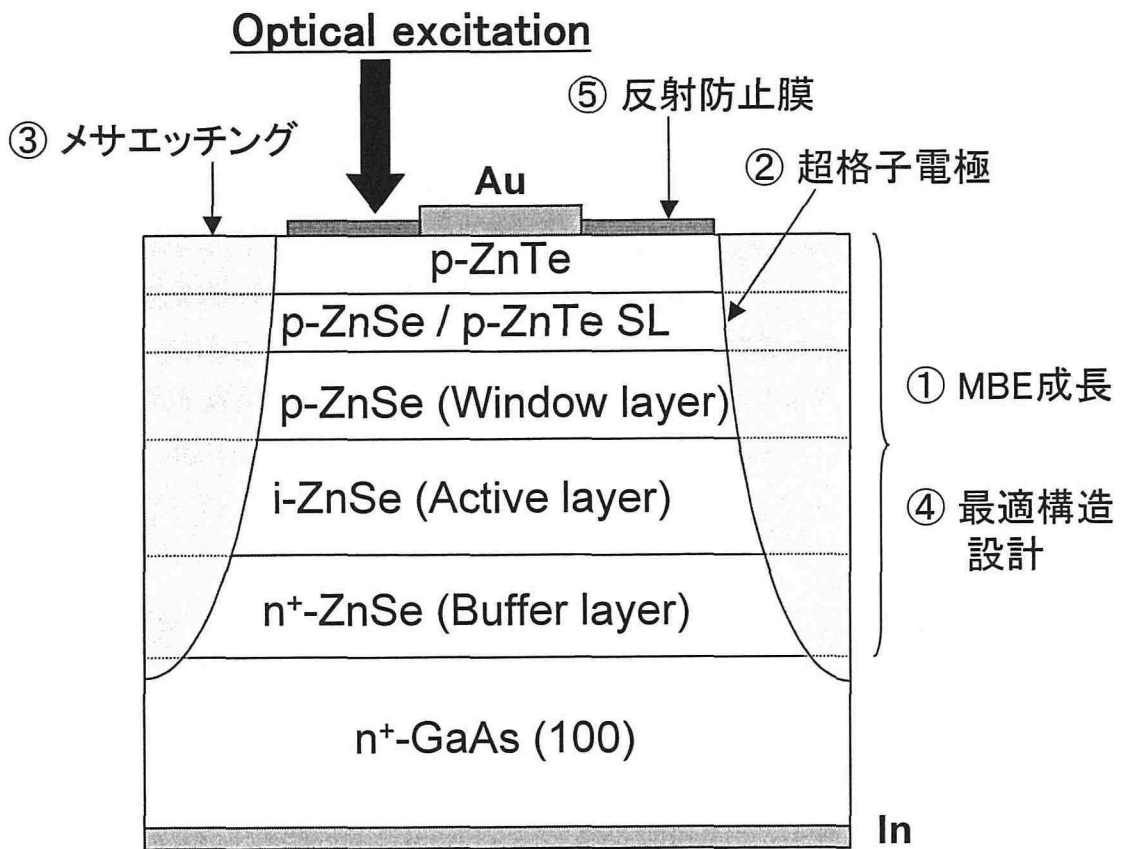


図 1.3 ZnSe-pin 型 PD の構造と素子作製のための要素技術

第2章 ZnSe-pin 型フォトダイオードおよび ZnSe-APD 作製の要素技術

2.1 はじめに

pin 型フォトダイオード(Photodiode: PD)および APD (Avalanche Photodiode)は基本的に入射された光(光子)をi層(光電変換層)で電子-正孔対(キャリア)に変換し、外部電源により強められた内部電界によってキャリアを外部回路に供給する素子である。そのため、一般にフォトダイオードは結晶品質の高い i 層、p・n 伝導制御、pn 接合と外部回路を接続するためのコンタクト層、高電界動作させるためのメサ加工を必要とする。

本章では、これらを実現し ZnSe-pin 型 PD および APD を作製するための要素技術として、固体ソース MBE 成長、p-ZnSe/p-ZnTe 超格子電極、メサエッチングプロセスについて検討した結果を述べる。

2.2 固体ソース MBE 法による結晶成長技術の確立

固体ソース MBE(Molecular Beam Epitaxy: MBE)法の原理は非常に単純であり、固体材料の入ったルツボを加熱して得られる蒸気を基板に当てて成長するという点では通常の真空蒸着法とよく似ている。しかし、通常の真空蒸着法や他のエピタキシャル成長法と異なる特徴がいくつかある。それは、①超高真空中(10^{-10} ~ 10^{-11} Torr)で結晶成長を行うため高純度の結晶が得られる、②成長速度を遅くしても不純物の取り込みが極めて少ないため原子レベルの膜厚制御が可能である、③非熱平衡状態つまり他の成長方法に比べて低温成長が可能のため成長中の原子の拡散が少ないなどである[28]。これらの特徴により、MBE 法で作製した undoped-ZnSe は高品質で高抵抗なエピタキシャル薄膜が得られる。また、ZnSe 系材料における p 型化は非熱平衡状態とラジカル窒素という条件で初めて成功され、未だに再現性よく p 型を示す成長方法は MBE だけである。さらに、p-ZnSe に対するオーミック電極は異種の半導体結晶を原子層レベルで周期的に変化させた半導体積層電極(超格子電極)のみである。これらの特徴より、固体ソース MBE 法は ZnSe 系光検出器を作製する手段として最も適している

と考えられる。しかし、高感度で低暗電流な ZnSe 系光検出器を実現するためには①undoped-ZnSe (i-ZnSe)の高品質・高抵抗化、②ZnSe の n 型伝導制御と歪制御によるマクロ欠陥の低減、③ZnSe の p 型伝導制御、④ZnTe の p 型伝導制御、⑤p-ZnSe/p-ZnTe 超格子の形成を必要とする。

本研究では、光検出器の作製に必要なこれらのエピタキシャル薄膜を得るために MBE 成長の最適条件(分子線強度、基板温度、界面制御、歪制御など)を検討した。尚、本研究で使用させて頂いた MBE 装置は鳥取大学地域共同研究センターの RIBER 社製 GS-MBE32 である。

2.2.1 実験手法

実験サンプルは表 2.1、表 2.2の条件で化学エッチングおよび熱処理した Semi-insulated GaAs(100)基板の上に約 100 Å の ZnSe バッファ層を設け、表 2.3の原料を用いて1時間成長したエピタキシャル薄膜を用いた。但し、原料の分子線強度はマニピュレータ付属のイオンゲージを用い、分子線照射 3 分後の値を測定値とした。また、基板温度は In の融点(156°C)、Au/Si (370°C)、Al/Si (575°C)の共晶点を用いて温度校正した[24]。ここで、Zn の分子線強度のみは ZnSe の成長レートを 100 Å/min 程度にし、Zn 過剰供給による 3 次元成長を抑制するため 1.2×10^{-6} Torr に固定した。

作製したエピタキシャル薄膜の特性は、X 線 2 結晶回折法、低温 Photoluminescence: PL 測定(測定温度 77K、励起光源 Hg-lamp: 365nm)、成長速度、エッチピット法により結晶品質を評価し、ホール測定、抵抗率測定により電気的特性を評価した。但し、エッチピット法は結晶内の転位密度 (Etch Pit Density: EPD)を測定する方法で、表 2.4の条件で結晶表面を選択エッチングし、電子顕微鏡により評価した。

表 2.1 GaAs 基板の化学エッチング条件

Etchant	H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂ : H ₂ O=5: 1: 1
Etching temperature	60°C
Etching time	1min

表 2.2 GaAs 基板の熱処理条件

Degree of vacuum	$\sim 10^{-10}$ Torr
Annealing temperature	580~600°C
Annealing time	10min

表 2.3 成長原料と不純物(ドーパント)原料

Source	Zn, Se, ZnTe (6N)
n type dopant	ZnCl ₂ (6N)
p type dopant	Radical N ₂ (5N)

表 2.4 エッチピット法のエッチング条件

Etchant	0.25vol% Br-CH ₃ OH
Etching temperature	10°C
Etching time	30sec

2.2.2 高品質 undoped-ZnSe エピタキシャル薄膜の作製

undoped-ZnSe (i-ZnSe)はすべてのエピタキシャル薄膜の基礎となり、また光検出器の光電変換層となることから高品質・高抵抗である必要がある。undoped-ZnSe の結晶品質の悪化は、内部量子効率の低下を招き、また大きな暗電流を発生する。本研究では、高抵抗な undoped-ZnSe を得るために、基板温度 (T_{sub})および Se と Zn の分子線強度比(VI/II 比)の最適化を行い、結晶内に形成されるマイクロ欠陥の低減を検討した。

図 2.1に VI/II 比を 3 に固定し、基板温度を 250°C~300°Cまで変化させた場合の undoped-ZnSe の低温 PL スペクトルを示す。図中の 443.5nm に見られる鋭いピークは ZnSe の自由励起子発光 (Free Exciton: FE)を示し、どの基板温度でも自由励起子発光が支配的であった。またディープレベルからの発光も抑制されている。これらは undoped-ZnSe 内への残留不純物の混入や点欠陥の発生が抑制され、どの基板温度でも比較的結晶品質が高いことを示している。しかし、自由励起子の発光強度は 270°Cでピークを持ち、励起子発光とディープレベルからの発光強度比が最も高い。これは、基板温度と VI/II 比とのバランスが最も良いことを示している。この 270°Cと VI/II=3 という成長条件は ZnSe の成長モデルに基づいたストイキオメトリックな成長条件と比較的良い一致を示し、undoped-ZnSe の最適な成長条件の一つと考えられる[29]。

次に、基板温度を 270°Cに固定し VI/II 比を変化させた場合の undoped-ZnSe の抵抗率を図 2.2に示す。抵抗率は VI/II 比の増加とともに上昇し、VI/II=3.2 で $1.5 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ の高抵抗な結晶が得られた。この結果は PL 測定の結果と良い一致を示している。抵抗率 $1.5 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ という値は、ZnSe の電子の移動度を $300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と仮定すると、有効キャリア濃度 $N_D - N_A = 1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ に相当し、光電変換層に耐え得る結晶品質だと考えられる。

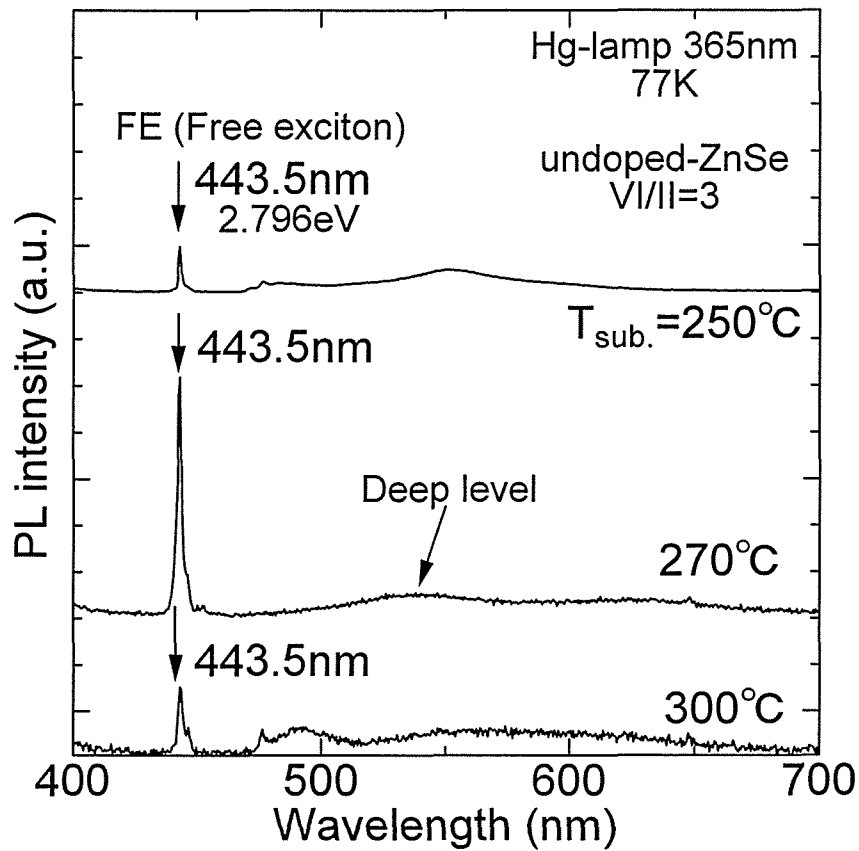


図 2.1 undoped-ZnSe の低温 PL スペクトルの基板温度依存性

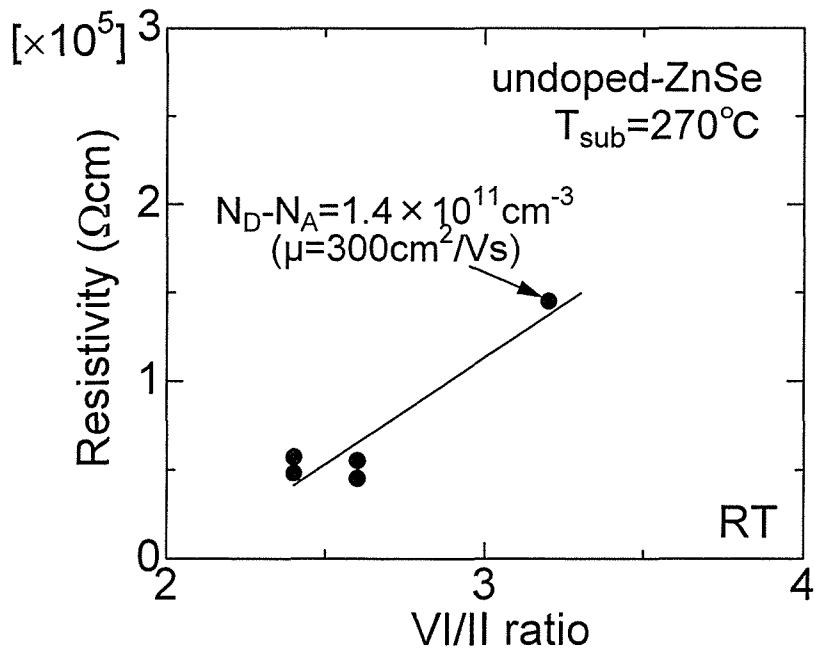


図 2.2 undoped-ZnSe の抵抗率の VI/II 依存性

2.2.3 ZnSe の n 型伝導制御と歪制御によるマクロ欠陥の低減

n-ZnSe は n-GaAs 基板とのヘテロコンタクト層であるばかりでなく、pin 型 PD のバッファ層および APD の光電変換層となることから、キャリア濃度の制御とマクロ欠陥(貫通転位、積層欠陥)の制御を必要とする。この層でのマクロ欠陥の増加は上部の i-ZnSe (光電変換層)や空乏層に悪影響を与え、受光感度の低下や暗電流の増加を引き起こす。一般にエピタキシャル薄膜内のマクロ欠陥を低減するためには成長基板に対して無歪みである必要がある。しかし、GaAs 基板上に成長した ZnSe は基板との格子不整合(0.27%)のために必ず歪が加えられる。よって、この歪を制御することはマクロ欠陥を低減する上で重要な役割を果たす。

本研究では、 ZnCl_2 による ZnSe の n 型伝導制御と n-ZnSe の歪制御(膜厚の最適化)によるマクロ欠陥の低減によって、光検出器に最適な n-ZnSe バッファ層のキャリア濃度と膜厚を検討した。ここで、ZnSe の n 型不純物源として ZnCl_2 を用いる理由は、ZnSe に Cl をドーピングした場合、有効キャリア濃度を $10^{16} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ まで比較的容易にコントロールでき、また深い準位のマイクロ欠陥を生成しないからである[25]。

(a) ZnCl_2 による ZnSe の n 型伝導制御

図 2.3 に ZnCl_2 のセル(Kunudsen cell)温度を $140^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ まで変化させた場合の n-ZnSe の有効キャリア濃度($N_D - N_A$)および Hall 移動度(μ)を示す。有効キャリア濃度は ZnCl_2 のセル温度に対して $10^{16} \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$ まで単調に増加しているものの、 10^{19}cm^{-3} 付近から飽和傾向を示した。一方、移動度もキャリア濃度が 10^{18}cm^{-3} までは $200 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上を示すが、 10^{19}cm^{-3} 付近から急激に低下している。これらは、Cl の高濃度ドーピングにより結晶内に大量の欠陥が発生し、結晶品質が悪化していることを示している。これより、pin 型 PD の n-ZnSe バッファ層には 10^{18}cm^{-3} 程度、APD には $10^{16} \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 間のキャリア濃度が最適だと考えられる。

(b) n-ZnSe の歪制御(膜厚の最適化)によるマクロ欠陥の低減

図 2.4 に ZnSe エピタキシャル薄膜の膜厚を $0.07 \sim 5 \mu\text{m}$ まで変えたときの(004)面および(115)面の X 線 2 結晶回折測定より決定した ZnSe の成長方向および面内方向の格子定数、図 2.5 に成長方向の半値幅(Full Width at Half Maximum: FWHM)を示す。図 2.4 より膜厚が $0.1 \mu\text{m}$ の ZnSe 薄膜では成長方向の格子定数がバルク ZnSe より大きく、また面内方向の格子定数は GaAs 基板とほぼ一致している。これは ZnSe 薄膜が圧縮歪みを GaAs に受けながらコヒーレントに成長していることを示している。コヒーレント状態において成長方向の格子定数 a_{\perp} は以下の式で表わされる[30]。

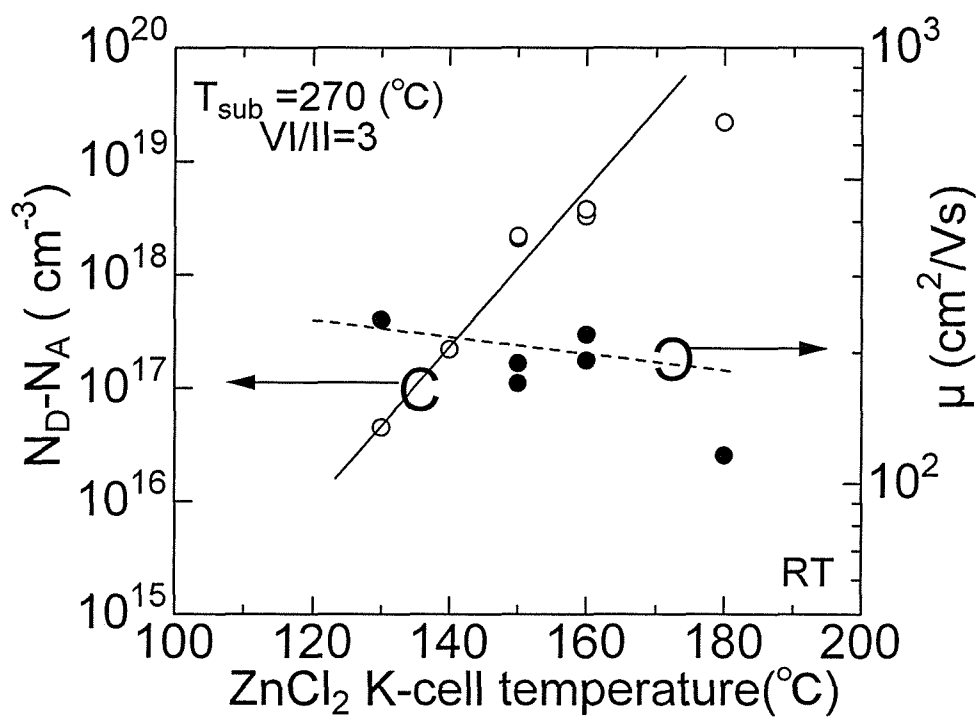


図 2.3 n-ZnSe の有効キャリア濃度($N_D - N_A$)および Hall 移動度(μ)の
 ZnCl₂ K-cell 温度依存性

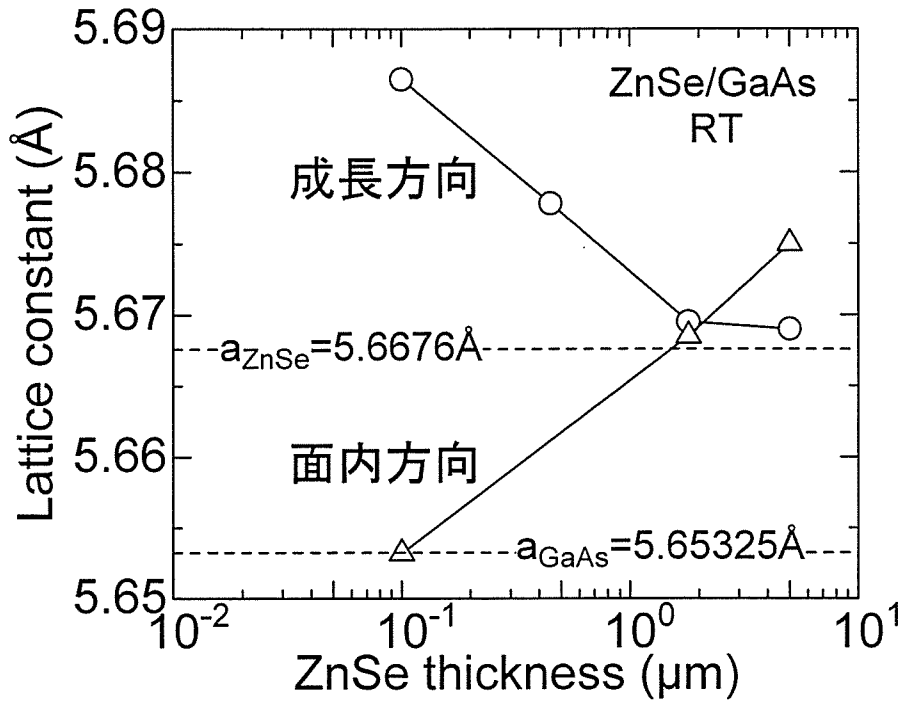


図 2.4 ZnSe 薄膜の膜厚に対する面内方向と成長方向の格子定数の関係

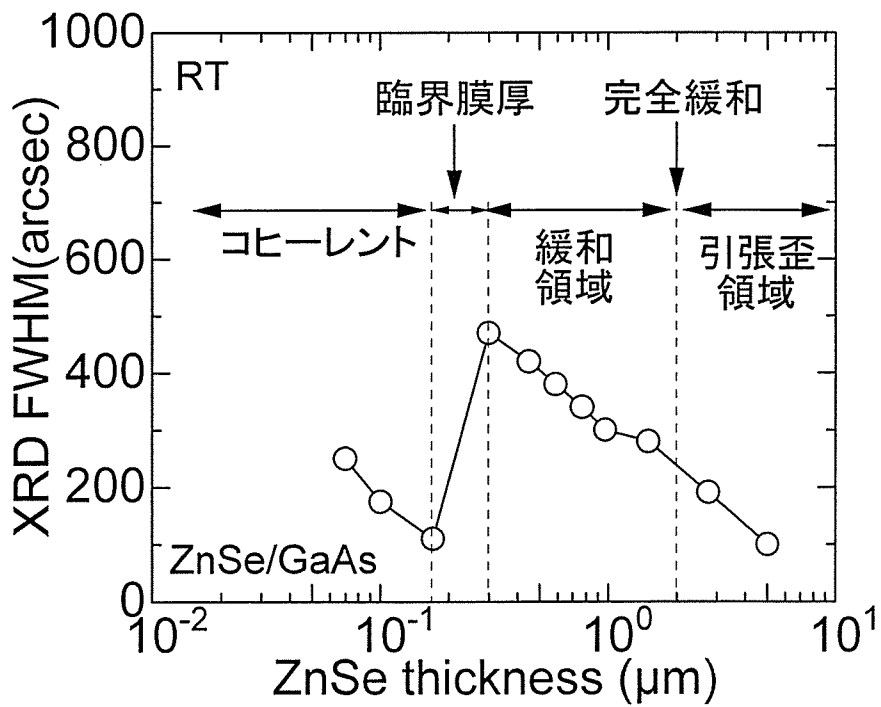


図 2.5 ZnSe 薄膜の膜厚に対する半値幅の関係

$$a_{\perp} = a_{\text{GaAs}} + \frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} (a_{\text{bulk}} - a_{\text{GaAs}}) \quad (2.1)$$

この式に ZnSe の弾性定数 $c_{11}=8.59$ 、 $c_{12}=5.06$ 、ZnSe バルクの格子定数 $=5.6676 \text{ \AA}$ 、GaAs の格子定数 $=5.65325 \text{ \AA}$ を代入すると、 $a_{\perp}=5.6865 \text{ \AA}$ となり実験データとほぼ一致する[31,32]。また、有限の厚さを持つ理想結晶の X 線回折半値幅 $B(\text{radian})$ は次の式で表わされる[33]。

$$B = \frac{0.9\lambda}{2t \cos \theta_B} \quad (2.2)$$

ここで、 λ は X 線の波長、 t は膜厚、 θ_B はブラッグ角である。それぞれに、 1.5405 \AA 、 $0.1 \mu\text{m}$ 、 32.8° を代入すると半値幅は 168 秒となり図 2.5の結果と一致する。同様の計算を膜厚 $0.17 \mu\text{m}$ に適応しても実験結果と一致した。つまり、膜厚が $0.17 \mu\text{m}$ までは ZnSe 薄膜が GaAs 基板とコヒーレントに成長していることを示している。しかし、膜厚が $0.2 \mu\text{m}$ を超えると急激に半値幅が増加している。それは GaAs 基板上に成長した ZnSe 薄膜が圧縮歪みに耐えられなくなり、多量の欠陥を発生させて格子歪みを緩和しはじめたことを示している。この緩和が始まる膜厚を臨界膜厚といい、本研究で作製した ZnSe 薄膜では $0.2 \mu\text{m}$ 程度であることが判明した。この値は、八百らによって公表された $0.15 \mu\text{m}$ に近い膜厚である[34]。臨界膜厚を超えた ZnSe 薄膜は徐々に緩和しながら ZnSe バルクの格子定数に近づき、約 $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$ で面内方向および成長方向の格子定数が一致していることから、完全に歪みは緩和されたと考えられる。半値幅に関しても臨界膜厚付近が最も広く 500 秒以上まで悪化するが、膜厚を増していくと徐々に改善され、約 $2 \mu\text{m}$ の膜厚では 250 秒程度まで結晶品質が改善された。EPD (Etch Pit Density)を測定したところ、半値幅と同様、膜厚が $0.3 \mu\text{m}$ では $\text{EPD} \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ に達するが、膜厚 $2 \mu\text{m}$ では $\text{EPD} = 8 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ まで改善されている。しかし、それ以上の膜厚では面内方向の格子定数が成長方向の格子定数を上回り、引っ張り歪みを受けている。それは ZnSe と GaAs の熱膨張係数が異なるため、成長中から室温にクールダウンするときに熱歪みを受けたためだと考えられる[30]。このため、膜厚が $5 \mu\text{m}$ の ZnSe 薄膜は半値幅が 100 秒程度であるにも関わらず、部分的にクラックが発生した。よって n-ZnSe 層の膜厚は i-ZnSe に導入される転位などのマクロ欠陥を最も抑制できる $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$ が最適であると考えられる。尚、 $10^6 \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ の転位密度は決して満足の行く値ではないが、GaN-pin 型 PD に比べて 2~4 桁程度低いことから、素子作製が使用可能な結晶品質であると考えられる。

2.2.4 ZnSe の p 型伝導制御

ZnSe は大川や Haase らの RF プラズマ源を用いたラジカル窒素ドーピングによって 1990 年に初めて p 型化され、 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の有効キャリア濃度を得るに至った[12,13]。その後、高濃度ドーピングを行うために ECR プラズマ源やマイクロ波プラズマ源によるラジカル窒素ドーピングの研究が行われたが、プラズマ源の違いによる優位性は見出されず、 10^{19}cm^{-3} 以上の有効キャリア濃度を得ることができなかった[35,36]。それは、窒素を高濃度ドーピングすると補償効果により Se 空孔などのドナー性欠陥が生成され、キャリア濃度が減少するためである[37]。現在、補償効果を抑制する一つ的手段として undoped-ZnSe の基板温度より低温で成長する方法が試みられ、p-ZnSe の有効キャリア濃度は $1 \sim 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ まで制御されている[38]。

本研究では、ZnSe の p 型伝導制御を最も一般的な RF プラズマ源を用いたラジカル窒素ドーピングにより行い、デバイス作製に必要な有効キャリア濃度 10^{17}cm^{-3} 以上を実現するために、窒素プラズマの最適放電条件と最適基板温度を検討した。但し、有効キャリア濃度は p-ZnSe の抵抗率 ρ (Ωcm) から次式を用いて決定した。

$$N_A - N_D = \frac{1}{e\rho\mu} \quad (2.3)$$

ここで、 μ は移動度で $10 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、 e は素電荷で $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ を用いた[39]

(a) 窒素プラズマの最適放電条件

ラジカル窒素ドーピングの原理は N_2 分子の励起状態の中で最も寿命が長い $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ が ZnSe 表面で解離して Zn と結合することでアクセプタとして結晶内に取り込まれると考えられている[40,41]。つまり、結晶内により多くのアクセプタを取り込みためには RF プラズマ放電管内の $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ もしくは高次の励起 N_2 分子の状態数を増加させれば良いことになる。これらを実現するためには、窒素プラズマの発光特性の検証を必要とする。図 2.6 に RF パワー: 300W、窒素流量: 0.2sccm で測定した窒素プラズマの発光スペクトルを示す。これらの発光の中で、注目した発光線は 391nm の N_2^+ イオンの遷移 ($\text{B}^2\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma_g^+$)、399nm 付近の励起 N_2 分子の第 2 励起状態間遷移 ($\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$)、578nm 付近の励起 N_2 分子の第 1 励起状態間遷移 ($\text{B}^3\Pi_g \rightarrow \text{A}^3\Sigma_u^+$)、747nm の N 原子の発光の 4 つである。これらの発光線のうち、アクセプタと成り得る励起 N_2 分子に関連した発光は 399nm 付近と 578nm 付近の発光線である。よって、上記観点から、この二つの発光強度が最も強くなるように窒素流量と RF パワーを調整し放電条件を最適化すれば、高濃度窒素ドーピングが行えると考えられ。これらを踏まえた上で、それぞれの発光線の RF パワーと窒素流量に対する発光強度依存性を測定した。

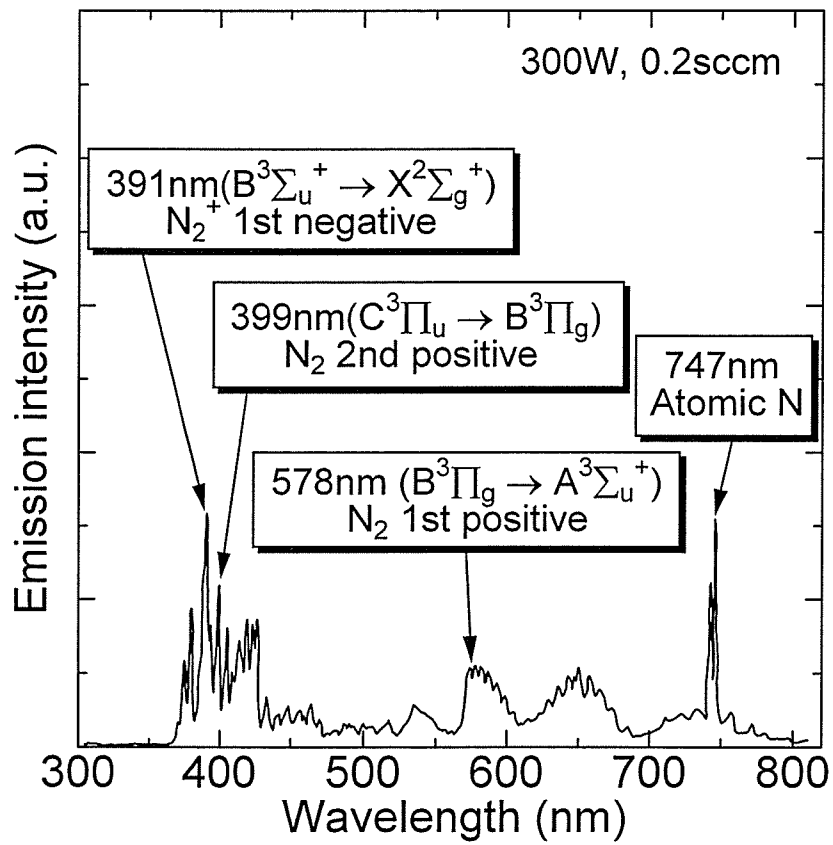


図 2.6 窒素プラズマの発光スペクトル

図 2.7に窒素流量を 0.2sccm に固定して RF パワーを 200~300W まで変化させた場合の、それぞれの発光線の発光強度変化を示す。RF パワーに対して、391nm、747nm 発光線は単調に発光強度が増加しているが、399nm 発光線は 250W で飽和する傾向を示した。一方、578nm 発光線の発光強度は大きな変化はないが、300W では強度が低下する傾向であった。これらは、300W 付近から励起 N_2 分子が解離して窒素イオンや窒素原子に変化しはじめたためだと考えられる。

次に、RF パワーを 300W に固定して窒素流量を 0.1~0.5sccm まで変化させた場合の、それぞれの発光線の発光強度変化を図 2.8示す。流量変化に対して、391nm 発光線の強度変化は小さくほぼ一定であった。一方、他の発光線は流量に対して発光強度が上昇する傾向であるが、747nm 発光線は 0.25sccm 付近で、また 399nm 発光線および 578nm 発光線は 0.4sccm 付近で飽和した。この発光強度の飽和は設定した RF パワーで励起可能な窒素流量の限度であることを示し、300W では 0.4sccm であることが判明した。

これらの結果より、最も高濃度ドーピングが行える放電条件は 399nm および 578nm の発光線の発光強度が最大の 300W、0.4sccm であると考えられる。

これらの結果を検証するために、放電条件に対する有効キャリア濃度(N_A-N_D)の変化を測定した。図 2.9、図 2.10に p-ZnSe の有効キャリア濃度の RF パワー依存性および N_2 流量依存性を示す。有効キャリア濃度は RF パワーに対して増加傾向を示し、300W では 200W の約 2 倍の有効キャリア濃度が得られたものの、流量に対しては僅かな増加しか示さなかった。これは、300W、0.2sccm 付近の励起 N_2 分子数が比較的高い活性化率を与える条件の限度であることを示し、それ以上励起 N_2 分子を供給すると補償効果が発生したため有効キャリア濃度が増加しないことを示している。よって、300W、0.2sccm の放電条件が最適であると考えられる。

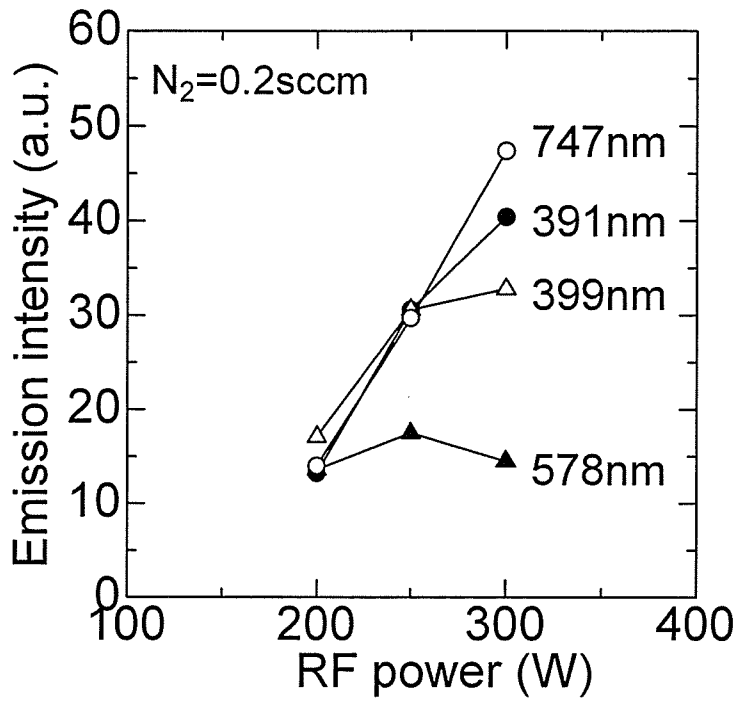


図 2.7 RF パワーに対する各発光線の発光強度変化

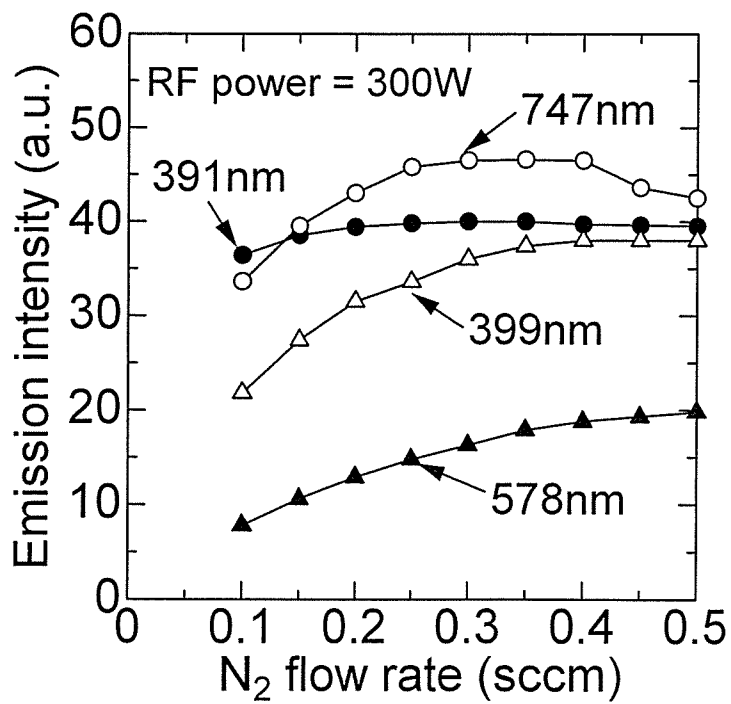


図 2.8 窒素流量に対する各発光線の発光強度変化

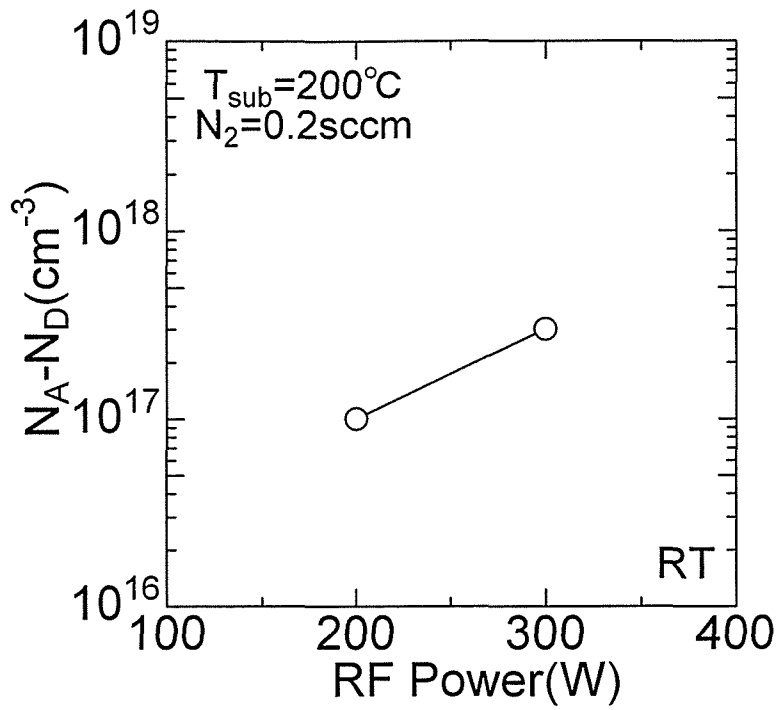


図 2.9 p-ZnSe の有効キャリア濃度の RF-Power 依存性

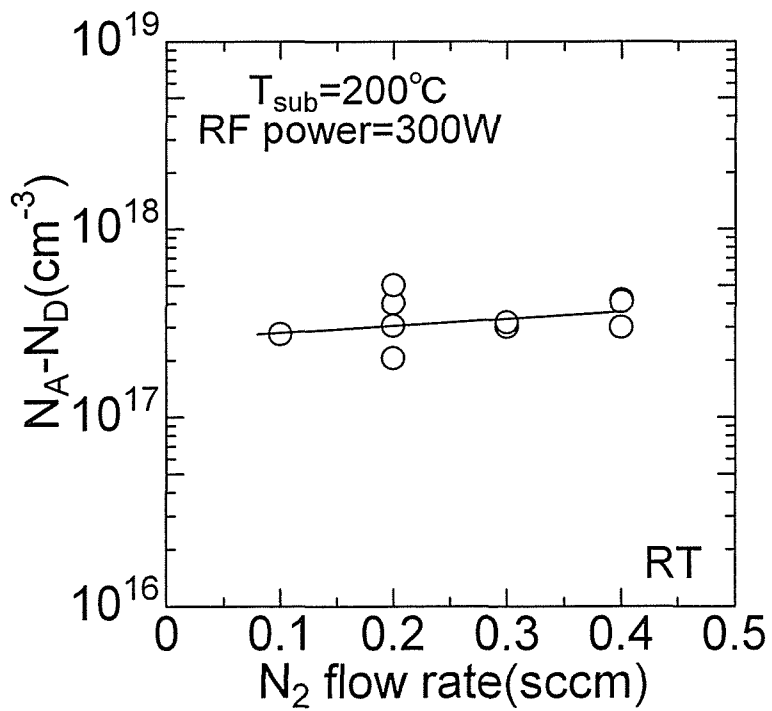


図 2.10 p-ZnSe の有効キャリア濃度の N_2 流量依存性

(b) 基板温度の最適化

ラジカル窒素の放電条件を 300W、0.2sccm に固定し、基板温度(T_{sub})を 200°C~250°Cまで変化させた場合の p-ZnSe の有効キャリア濃度と 77K で測定した PL スペクトルの変化を図 2.11および図 2.12に示す。有効キャリア濃度は基板温度 250°Cで $2.5\sim 3.3\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 程度であるが、基板温度の低下とともに増加する傾向を示し、200°Cで最大の $5.5\sim 6\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ が得られた。しかし、PL スペクトルの発光強度が減少する傾向を示し、200°Cでは 250°Cに比べて 1/30 であった。これらは、基板温度を低下させたことによる補償効果の低減、もしくは窒素の取り込み率の増加によってキャリア濃度が増加したものの、非発光欠陥も増加したため結晶品質が悪化したことを示している。よって、200°Cでは $5\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 以上のキャリア濃度が得られるものの、結晶品質が悪く、逆に 250°Cでは結晶品質は高いがキャリア濃度が $3\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 程度しか得られない。そこで、230°Cで作製した p-ZnSe に注目すると、キャリア濃度は $5\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ が得られ、PLスペクトルの発光強度も 250°Cの 1/3 程度の減少に留まっている。よって、230°C が最良の基板温度と考えられるが、この条件で成長した p-ZnSe の結晶品質を詳しく調べるために PL 特性の温度依存性を測定した。図 2.13に 13~50K で測定した基板温度 230°Cの p-ZnSe のPL温度依存性を示す。一般に、p-ZnSe を 10K 程度の温度で PL スペクトルを測定した場合 DAP 発光とフォノンレプリカ(ILO)のペアで観測され、キャリア濃度に応じて発光位置が変化する[38, 42]。図中のように 460.9nm 付近に DAP 発光のゼロフォノン線が観測される場合は ZnSe に 10^{18}cm^{-3} 前半の中濃度ドーピングで見られる発光である。また、発光強度の温度依存性から求めた熱的解離エネルギーは浅いドナーに対応した 21meV であることから、この発光が D⁰AP であることが判明した。このような D⁰AP が観測される p-ZnSe は窒素の活性化率が 30%~50%程度であり、p-ZnSe の結晶品質としては最良であると考えられる。よって、基板温度 230°Cがキャリア濃度と結晶品質を両立できる最適な成長条件と考えられる。

以上より、p-ZnSe の最適な成長条件は、RF パワー300W、窒素流量 0.2sccm、基板温度 230°Cであることが判明し、キャリア濃度は $5\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ が得られた。このキャリア濃度は公表されている値の半分程度に留まっているが、pn 接合を形成する上で問題の無いキャリア濃度である。

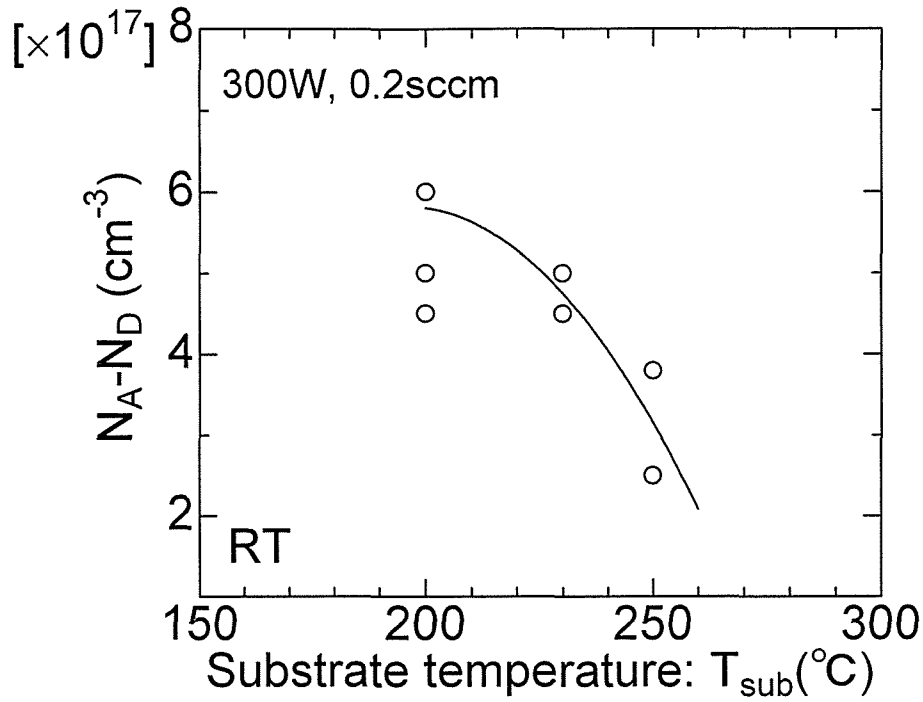


図 2.11 p-ZnSe の有効キャリア濃度の基板温度依存性

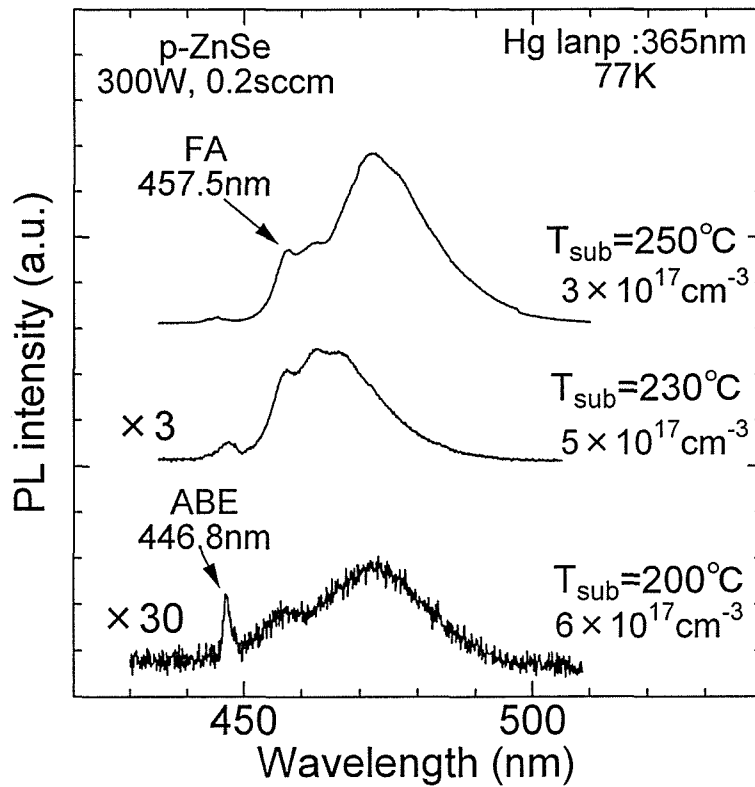


図 2.12 p-ZnSe の PL 特性(77K)の基板温度依存性

2.2.5 ZnTe の p 型伝導制御と成長速度の最適化

ZnTe は p 型伝導制御により $N_A - N_D \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高い有効キャリア濃度が比較的容易に得られ、また金属電極との比接触抵抗を $10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$ まで押さえられることから p-ZnSe に対するコンタクト層に用いられている[43]。しかし、p-ZnTe と p-ZnSe の間には 1eV 以上の電位障壁が形成されるため、ZnSe と ZnTe を分子層レベルで周期的に変化させた超格子層を間に設けることで、この問題が解決されている。よって、p-ZnTe には 10^{19} cm^{-3} 以上の高いキャリア濃度と $1 \text{ \AA}/\text{sec}$ 程度の成長速度が必要である。一般に p-ZnTe の成長は、Zn および Te が用いられる。しかし、ZnSe と共通の Zn 分子線強度を用いて ZnTe 成長すると Te の付着係数が Se より高いため ZnSe 以上の成長速度になる。逆に VI/II 比を下げて p-ZnTe を成長すると結晶品質が悪化して高いキャリア濃度が得られない。これらの問題を解決するために、本研究では p-ZnTe の成長原料として VI/II の制御が必要ない多結晶 ZnTe 化合物原料を用い、電極層に最も相応しい成長条件を検討した。但し、ラジカル窒素の放電条件および基板温度は p-ZnSe の最適成長条件を用いた。

図 2.14～図 2.16 に ZnTe の分子線強度を $5 \times 10^{-7} \sim 1.7 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ まで変化させた場合の、p-ZnTe の成長速度および有効キャリア濃度 ($N_A - N_D$)、Hall 移動度 (μ) を示す。p-ZnTe の成長速度は分子線強度に対してほぼ線形に増加し、超格子電極の作製に必要な $1 \text{ \AA}/\text{sec}$ 以下の成長速度は $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下で得られることが判明した。一方、有効キャリア濃度は ZnTe 分子線強度に対して減少する傾向であった。これは、成長速度の増加に伴う窒素の取り込み率の減少が原因であると考えられる。測定の結果、 10^{19} cm^{-3} 以上の有効キャリア濃度を得るためには $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下にする必要があることが判明した。しかし、分子線強度を $5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ まで下げて有効キャリア濃度を 10^{20} cm^{-3} まで高濃度ドーピングすると移動度が急激に低下し結晶品質が悪化する。よって、ZnTe の最適な分子線強度は、成長速度 $1.1 \text{ \AA}/\text{sec}$ と有効キャリア濃度 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ が得られる $1.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ であると考えられる。

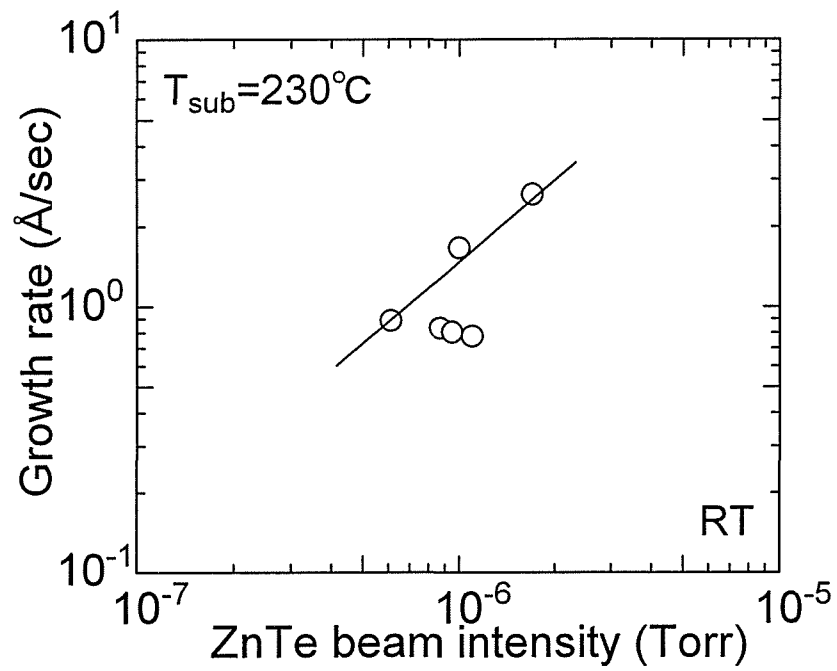


図 2.14 p-ZnTe の成長速度の ZnTe 分子線強度依存性

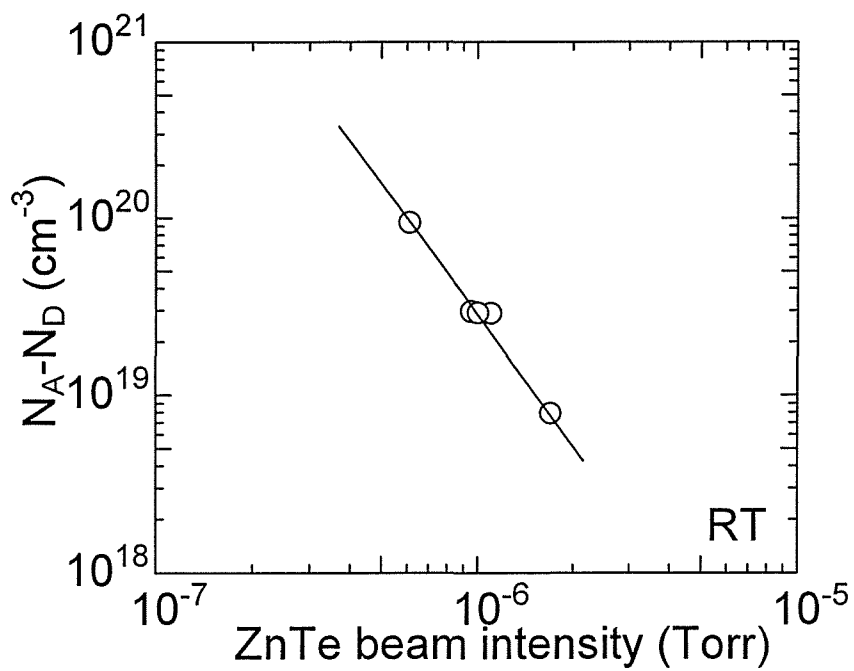


図 2.15 p-ZnTe の有効キャリア濃度の ZnTe 分子線強度依存性

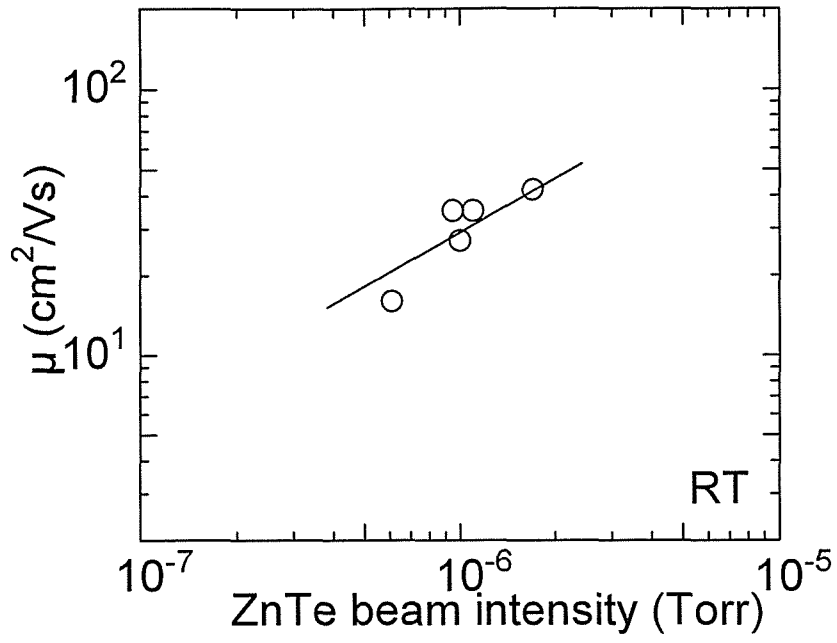


図 2.16 p-ZnTe のホール移動度の ZnTe 分子線強度依存性

2.2.6 MBE 成長による ZnSe/ZnTe 超格子の形成

ZnSe/ZnTe 超格子電極は数 ML の超格子(Superlattice: SL)を周期的に積層し共鳴トンネル効果を利用した電極であるため、超格子構造(量子井戸)の高い完成度が要求される。本研究では ZnSe/ZnTe 超格子の完成度を向上するために、ZnTe と ZnSe の界面制御に注目し実験を行った。

実験には Semi-insulated GaAs (100)基板上に p-ZnSe を約 $0.6 \mu\text{m}$ 成長後、p-ZnSe /p-ZnTe の規則超格子を表 2.5のシャッターシーケンスで 30 周期成長したサンプルを用い、X 線回折法($\theta - 2\theta$)により評価した。但し、サンプル B は p-ZnSe と p-ZnTe 間に Zn を 10 秒間照射した。ここで、超格子 1 周期の膜厚は単層膜成長における成長速度 (ZnSe= $1.7 \text{ \AA}/\text{sec}$ 、ZnTe= $1.1 \text{ \AA}/\text{sec}$)より p-ZnSe= 20 \AA 、p-ZnTe= 10 \AA 程度になると予測される。

図 2.17にサンプル A、B の X 線回折($\theta - 2\theta$)測定結果を示す。また、表 2.6にサテライトピーク-1 次(SL_{-1})の半値幅と、サテライトピークの長周期および超格子のメインピーク(SL_0)から決定した p-ZnSe と p-ZnTe の成長速度($G_{p\text{-ZnSe}}$ 、 $G_{p\text{-ZnTe}}$)を示す。実験の結果、どちらのサンプルも p-ZnSe/p-ZnTe 超格子の平均組成に対応した回折ピークが $64^\circ \sim 65^\circ$ 付近に見られ、またそれを中心に超格子の長周期に対応するサテライトピークが観測された。これより、p-ZnSe/p-ZnTe 超格子が形成されていることが確認できる。しかし、サンプル A はサテライトピークが-2~0 次までしか観測されなかったのに対して、p-ZnSe と p-ZnTe 間に Zn 照射を行ったサンプル B はサテライトピークが-3~+2 まではっきりと確認できる。また、サテライトピークの半値幅はサンプル B が A より 0.2° ほど改善されている。これらより、サンプル B はサンプル A より超格子の完全性が高いことが判明した。p-ZnSe と p-ZnTe の成長速度に関しては、サンプル A、B とも p-ZnSe に大きな変化は見られないが、サンプル A は p-ZnTe の成長速度が単膜成長時より低下している。これらの実験結果より、次のようなことが考えられる。ZnSe は VI/II 比 3 で成長するため、p-ZnSe 成長後の表面は Se 過剰な状態になっている。そこに ZnTe を照射すると ZnSeTe 混晶層が形成され、サンプル A はサテライトピークが低次までしか観測されず半値幅も広がったと考えられる。また、成長速度が下がったことも、同様の理由であると考えられる。一方、Zn を照射したサンプル B は界面部分での余分な Se が Zn で覆われることによって、超格子の完成度が上がったと考えられる。

以上より、p-ZnSe と p-ZnTe 間に Zn を 10 秒照射したサンプル B の成長条件を用いて ZnTe は 1.2 \AA 、ZnSe も 2.0 \AA の膜厚制御で超格子電極を形成することが可能だと考えられる。

表 2.5 p-ZnSe/p-ZnTe 規則超格子成長のシャッターシーケンス

サンプル	シャッターシーケンス (一周期)
A	ZnSe(12sec) → 待機(30sec)→ZnTe(9sec)→待機(30sec) →
B	ZnSe(12sec)→ <u>Zn(10sec)</u> →待機(30sec)→ZnTe(9sec)→待機(30sec)→

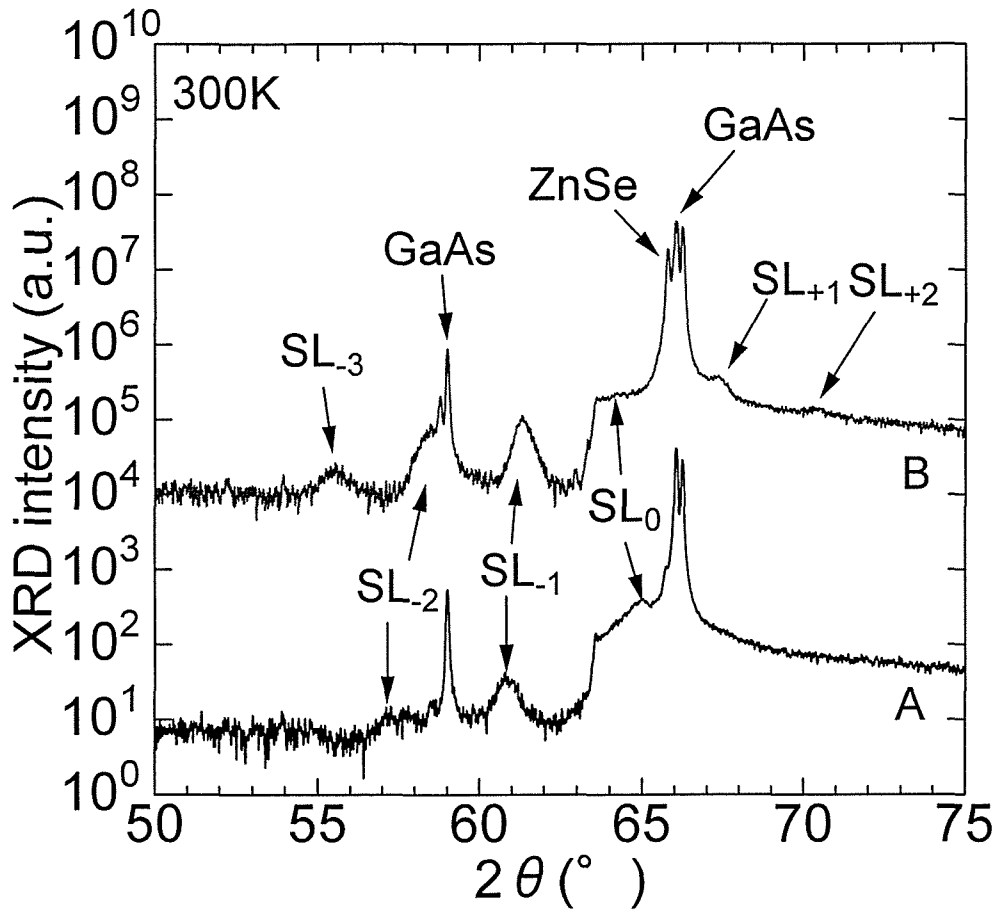


図 2.17 ZnSe/ZnTe SL の X 線回折($\theta-2\theta$)測定結果

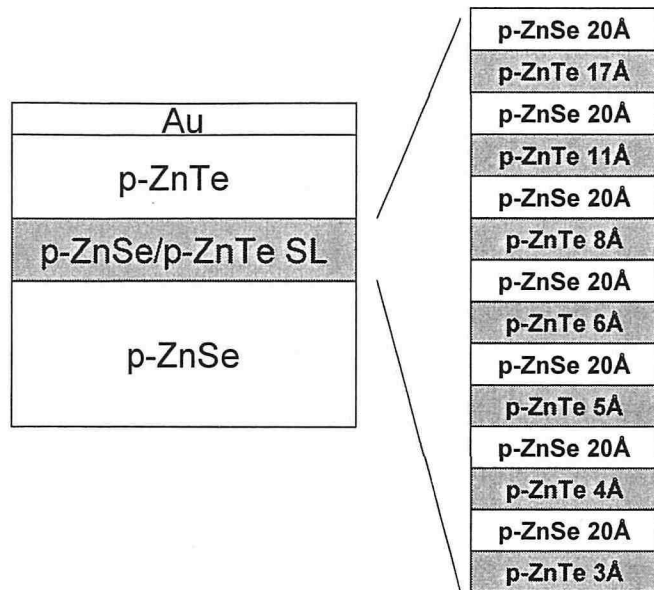
表 2.6 SL_{-1} の半値幅($SL_{-1}FWHM$)および p-ZnSe、p-ZnTe の成長レート(G_{p-ZnSe} , G_{p-ZnTe})

サンプル	SL_{-1} FWHM ($^\circ$)	G_{p-ZnSe} ($\text{\AA}/s$)	G_{p-ZnTe} ($\text{\AA}/s$)
A	0.8	1.9	0.7
B	0.6	2.0	1.2

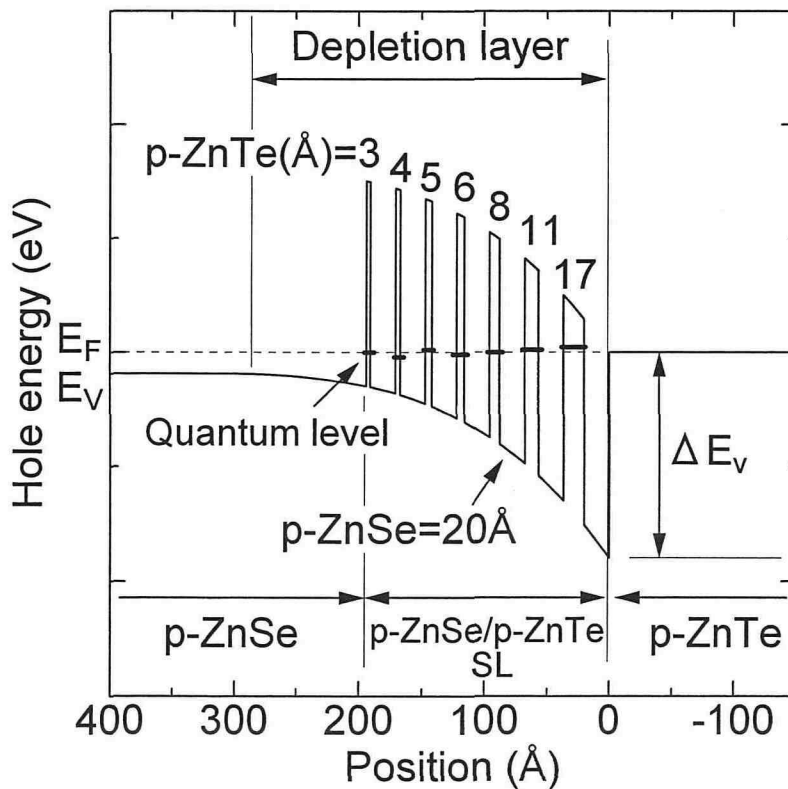
2.3 p-ZnSe/p-ZnTe 超格子電極の膜厚低減

1989年にラジカル窒素ドーピングによりZnSeのp型化が実現されたものの、p-ZnSeに対するオーミック電極の作製は困難とされてきた。なぜなら、p-ZnSe上に直接金属を蒸着すると1eV以上の障壁が形成されるからである[44]。多くの研究機関でこの障壁を低減するために様々な金属および表面処理が試みられたが、いずれも表面準位の影響から1eV以上の障壁が形成されオーミック接触を得ることができなかった[45]。また、この障壁幅を狭めトンネル確率を高めるために有効アクセプタ濃度を増す研究が繰り返されたがp-ZnSeの最大有効アクセプタ濃度は 10^{18}cm^{-3} 前半しか得られず、トンネル効果によるオーミック接触も困難であった。そのため、初期のZnSe系半導体レーザの閾値電圧は15~20Vに達し、素子劣化を引き起こす一つの原因となっていた[17]。これらの問題を解決する手段の一つとして提案された電極がp-ZnSe/p-ZnTe超格子電極(Superlattice electrode : SLE)であり、現在もp-ZnSeに対して唯一オーミック接触を示す半導体積層電極である。以下に超格子電極の原理を簡単に説明する。p-ZnSeに比較的仕事関数が大きなAuなどを直接蒸着しても1eV以上の障壁が形成されるため、まず金属とp型ZnSeの間に高濃度ドーピングが可能で金属との接触抵抗が低いp-ZnTeを設ける。しかし、p-ZnSeとp-ZnTeの価電子帯には1eV程度のバンドオフセット(電位障壁)が存在し、オーミック性が得られない。そこで、この電位障壁を低減する方法として二つの構造が提案された。一つはFanらにより提案された構造で、p-ZnSe層とp-ZnTe層の間にp-ZnSe/p-ZnTe超格子(Superlattice: SL)の膜厚比を徐々に変化させ、擬似的な傾斜組成変化層を用いた超格子電極である[26]。もう一つは、Hieiらにより提案された構造で、図2.18に示すようにp-ZnSeとp-ZnTeの間にp-ZnSeの膜厚を一定に保ったままp-ZnTeの膜厚を調整した超格子層を設け、ZnTe量子井戸内の量子準位の深さを連続的に形成し、共鳴トンネル現象を起り易くした超格子電極である[27]。いずれの構造もp-ZnTeとp-ZnSe間の障壁をならし、ほぼ完全なオーミック接触を得ることが可能となった。これらの超格子電極によりZnSe系半導体レーザの閾値電圧は5V以下まで低減され、またZnSe系化合物半導体を用いた新しい光デバイスの研究開発が可能となった[46]。

本研究で作製するZnSe系光検出器はpn接合をベースとしているため、他のZnSe系デバイスと同様、超格子電極が必要である。しかし、この光検出器はp層上部より光を入射するため、FanやHieiが提案した超格子電極構造ではこの部分での吸収損失が25%以上に達することが予測される。そこで、本研究では超格子電極部分の光吸収損失を低減するため、層数が少なくまた膜厚が薄くてもオーミック接触が得られる新しい共鳴トンネル型p-ZnSe/p-ZnTe超格子電極を理論的に設計し、MBE法で作製することにより、ZnSe系光検出器専用の超格子電極の実現を目指した。



(a) 超格子電極構造



(b) ポテンシャル形状

図 2.18 Hieiらが提案した共鳴トンネル型 p-ZnSe/p-ZnTe 超格子電極

2.3.1 ZnSe/ZnTe のバンドオフセットの算出

超格子電極を設計する上で最も重要な ZnSe/ZnTe の価電子帯のバンドオフセット(ΔE_v)は 970meV であると報告されている[47]。しかし、超格子の歪みや界面状態の影響により、この値は目安としかならず正確に見積もる必要がある。

本研究では、n-GaAs 基板の上に MBE によって成長した i-ZnSe(24Å)/i-ZnTe(9Å)×30 規則超格子内の低温時(T=77K)の遷移エネルギーを反射光電変調分析法(ER: Electro-Reflectance Spectroscopy)による実験値と有効質量近似シュレーディンガー方程式を有限要素法により解いた理論解析結果を比較することでバンドオフセット決定した[48,49]。但し、超格子部分に電界を加えるため、超格子と n-GaAs の間には n-ZnSe バッファ層を成長し、超格子上部に半透明の Au、GaAs 基板下部には In をそれぞれ蒸着した。表 2.7に解析に用いた ZnSe および ZnTe の物性値を示す[50-53]。

表 2.7 解析に用いた ZnSe および ZnTe の物性値

	$E_g: 77K(eV)$	m_h^*	m_e^*	ϵ_s
ZnSe	2.82	0.81	0.15	9.25
ZnTe	2.39	0.4	0.12	10.1

図 2.19に作製したサンプルの ER 測定結果を示す。図中の 2.8eV 付近に見られる強い信号は ZnSe バッファ層のライトホール遷移とヘビーホール遷移である。一方、微弱ではあるが 2.2~2.4eV 付近に規則超格子内の遷移エネルギー対応した信号が観測された。この信号から ER 法の原理に基づいた波形フィッティングを行った結果、遷移エネルギーは 2.25eV であることが判明した。

次に、ZnSe/ZnTe の価電子帯のバンドオフセットをパラメータとして理論的に計算した規則超格子内の遷移エネルギーを図 2.20に示す。遷移エネルギーはバンドオフセットの増加と共に減少する傾向を示し、遷移エネルギーの実験値と最も良い一致を示す価電子帯のバンドオフセットは約 1.0eV であった。また、この時の伝導帯のバンドオフセットは 0.57eV であることが判明した。これらの値は、公表されている ZnSe/ZnTe のバンドオフセットに近い値である。

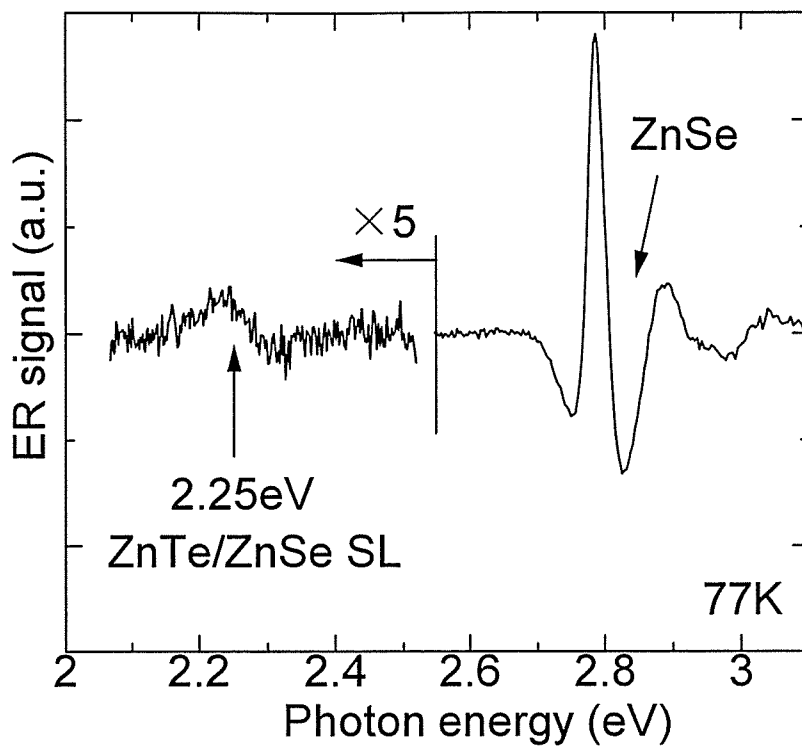


図 2.19 i-ZnSe/i-ZnTe 規則超格子の ER スペクトル

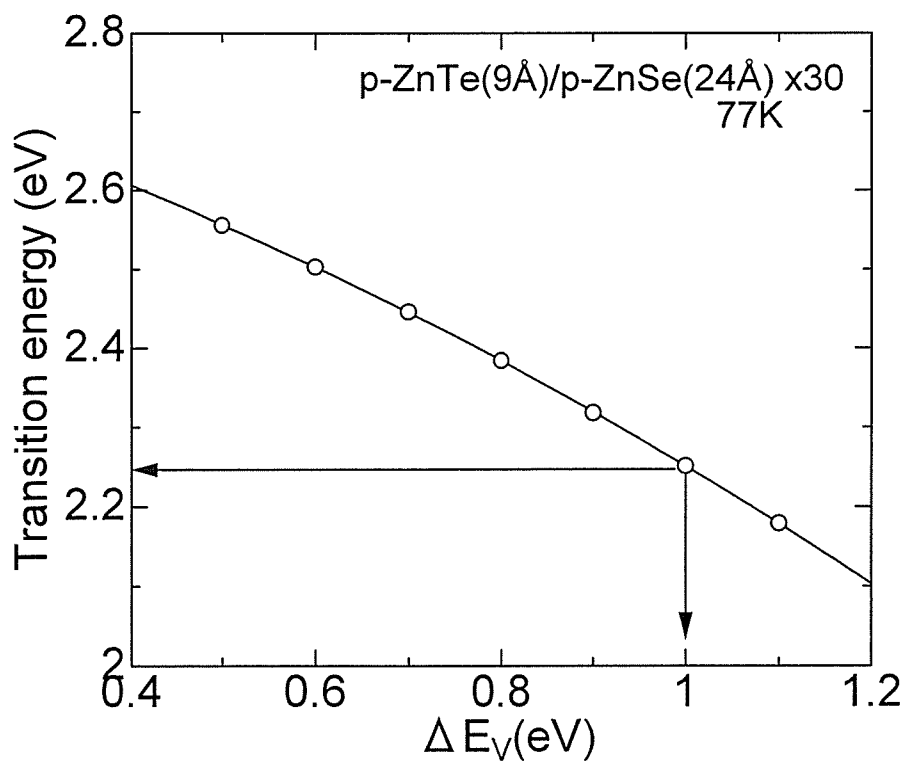


図 2.20 遷移エネルギーと価電子帯のバントオフセット(ΔE_V)の関係

2.3.2 p-ZnSe/p-ZnTe 超格子電極の設計

ZnSe 系光検出器に必要な超格子電極は超格子部分の層数が少なく、また層厚が薄いオーミック電極である。この構造を設計するために、本研究では超格子部分の空乏層幅が最も狭くなる超格子構造が最適な電極構造と仮定し、2.3.1 項で得られたバンドオフセットをもとにポテンシャル形状と量子井戸内の基底準位を次のような自己無頓着的な計算により検討を行った。但し、超格子電極構造は p-ZnSe の膜厚を一定に固定し、p-ZnTe の膜厚を p-ZnSe 薄膜側から p-ZnTe cap 層方向へ、第 1 量子井戸の膜厚をベース厚とし、ベース厚の 1×、2×、3×、4×、5× の全 10 層とした(図 2.24)。また、理論解析には表 2.8 の物性値を用いた。

表 2.8 超格子電極の理論解析に用いた ZnSe、ZnTe の物性値

	ϵ_s	m_h^*	$N_A - N_D$ (cm ⁻³)	$E_V - E_F$ (eV)	ΔE_V (eV)
ZnSe	9.25	0.81	5×10^{17}	0.095	1.0
ZnTe	10.1	0.4	3×10^{19}	0	

ここで、量子井戸(p-ZnTe)が 1 層の場合の理論解析方法を以下に示す(図 2.21)。

- ① ポアソン方程式を解くことによって、量子井戸内の電荷密度: ρ_1 に応じたポテンシャル形状を決定する。
- ② 有効質量近似シュレディンガー方程式を有限要素法により解き、ポテンシャル形状から量子井戸内の基底準位: E_1 と波動関数: ϕ を求める。
- ③ 基底準位: E と波動関数: ϕ から次の式を用いて量子井戸内のホール濃度: p を求める。ただし a, b は量子井戸端の位置である。また $D(E)$ は状態密度、 $f(E)$ はフェルミ分布である。

$$p = \frac{\int_a^b \phi^* \phi dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \phi^* \phi dx} \int_{E_1}^{\infty} D(E) f(E) dE \quad (2.4)$$

- ④ アクセプタ濃度から③で求めたホール濃度: p を引き、量子井戸内の新たな電荷密度: $\rho_2 = -e(N_1 - p)$ を決定する。
- ⑤ この時点で初期の電荷密度: ρ_1 と新たに決定した電荷密度: ρ_2 の変動を調べる。
- ⑥ ⑤において $\rho_1 \neq \rho_2$ であった場合、電荷密度: ρ_2 を再び①に帰還する。
- ⑦ ⑤において $\rho_1 = \rho_2$ であった場合、その時のポテンシャル形状を最終的なポテンシャル形状とし、全体の空乏層幅と基底準位を解析結果とする。

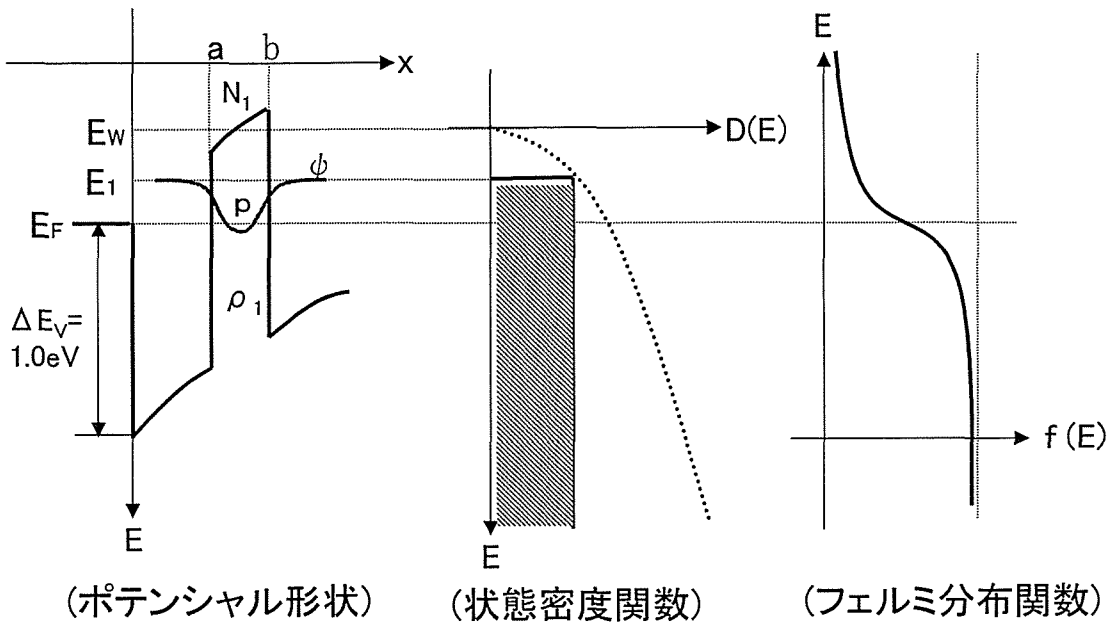


図 2.21 自己無頓着法による超格子電極のポテンシャル形状の解析

次に、p-ZnSe 厚を 21 Å に固定し p-ZnTe のベース厚を変化させた場合の空乏層幅と基底準位の解析結果を図 2.22 に示す。解析の結果、空乏層幅は p-ZnTe のベース厚を薄くするに従い減少する傾向を示し、1.2 Å において最も狭い 263 Å となった。しかし、1.2 Å 以下のベース厚では空乏層幅は逆に増加する傾向であった。基底準位は、p-ZnTe(井戸幅)を薄くすると徐々に上昇し、1.2 Å 以下では基底準位が急激に上昇している。これら 2 つの結果より、1.2 Å で空乏層幅が極小点を持つ理由を以下に示す。1.2 Å 以上のベース厚では基底準位が E_p より深い位置に形成され、井戸内に高濃度のホールが閉じ込められることで井戸内の全電荷がアクセプタ濃度より減少したか、もしくは電荷状態が反転したため空乏層幅が増加したと考えられる。逆に 1.2 Å 以下の量子井戸の場合、基底準位は E_p 以上に形成されるものの空乏層内の全アクセプタ濃度が減少したため空乏層幅が増加したと考えられる。

続いて p-ZnTe ベース厚を 1.2 Å に固定し、p-ZnSe の膜厚を変化させた場合の空乏層幅と基底準位を図 2.23 に示す。p-ZnSe の膜厚の増減に対する空乏層幅の変化は p-ZnTe の増減時より小さく、22 Å 付近に極小点を持つことが判明した。これは、p-ZnTe と異なり p-ZnSe の膜厚を変化させても基底準位が大きく変動しなかったためである。

これらの結果 p-ZnTe ベース厚が 1.2 Å、p-ZnSe の膜厚が 22 Å の全層厚 128 Å のにおいて空乏層幅が 263 Å と最も狭くなり p-ZnSe 側への空乏化は 140 Å 程度に押さえられる結果が得られた。しかし、1.2 Å や 2.4 Å は 1ML 以下の膜厚に対応するため実際の感覚とは異なってしまう。そこで、1.2 Å (0.4ML) の p-ZnTe を 1ML の p-ZnSe_{0.6}Te_{0.4}、2.4 Å (0.8ML) の p-ZnTe を p-ZnSe_{0.2}Te_{0.8} に置き換えて空乏層幅を計算した。ただし、超格子の全膜厚は変えないように ZnSe の膜厚を調整した。計算の結果、空乏層幅はベース厚 1.2 Å で計算した場合とほぼ同じ結果が得られた。これは、0.4ML の ZnTe と 1ML の ZnSeTe 井戸内に形成される基底準位がほぼ同様のエネルギーレベルであったためである。よって、これまでの解析結果を実際に MBE 成長に応用できると考えられる。

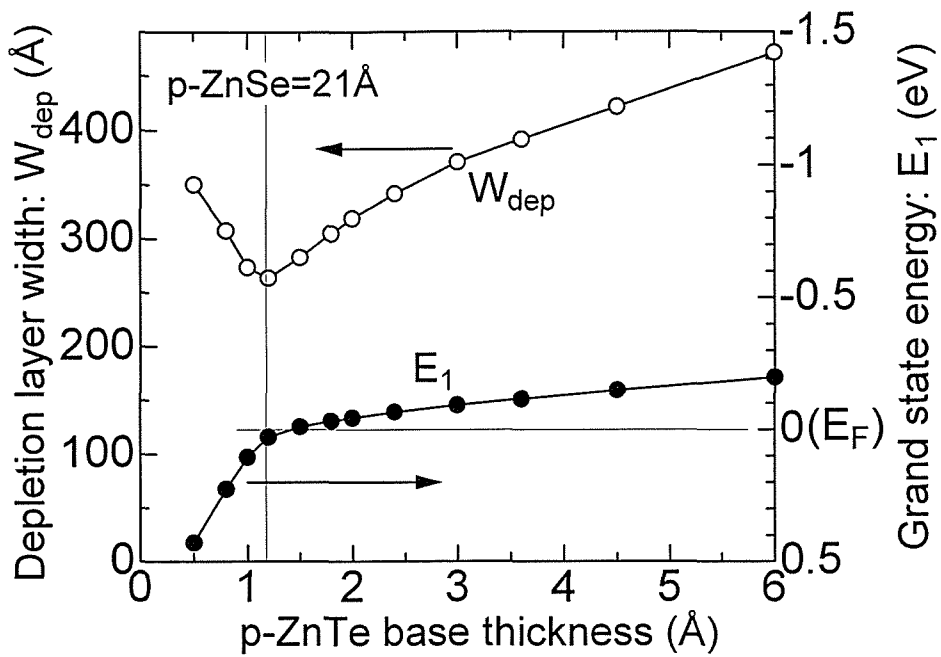


図 2.22 超格子電極の空乏層幅および基底準位の p-ZnTe ベース厚依存性

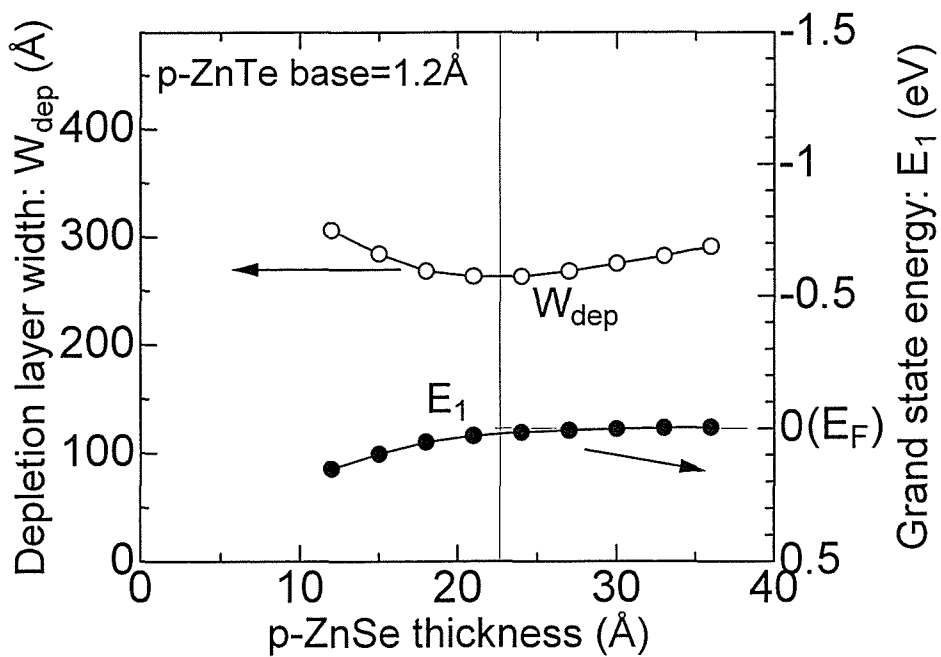


図 2.23 超格子電極の空乏層幅および基底準位の p-ZnSe 厚依存性

2.3.3 MBE 成長による p-ZnSe/p-ZnTe 超格子電極の作製

解析結果をもとに表 2.9に示す超格子層を有するサンプル(図 2.24)を MBE 法により作製し超格子電極の評価を行った。但し、最適化した構造はサンプル B で、サンプル B より p-ZnTe ベース厚を増した構造がサンプル A、p-ZnSe 厚を薄くした構造がサンプル C である。

実験は、約 1mm×2mm に劈開したサンプルの両端に電極間隔 80 μm の Au を蒸着し、斜線部分を Br-メタノールエッチング液で除去した後に、I-V 測定により超格子電極のオーミック性を測定した。

表 2.9 各サンプルの超格子構造

サンプル	p-ZnTe 厚 (Å)	p-ZnSe 膜厚 (Å)
A	3.6, 7.2, 10.8, 14.4, 18.0	21.6
B	1.2, 2.4, 3.6, 4.8, 6.0	21.6
C	1.2, 2.4, 3.6, 4.8, 6.0	10.8

図 2.25に各サンプルの I-V 測定結果を示す。実験の結果、p-ZnTe のベース厚を低減した場合、サンプル A は非オーミック性を示し、サンプル B はほぼ完全なオーミック性を示した。また、サンプル B の接触抵抗は 300 Ω、比接触抵抗は 1.5 Ω cm²であった。一方、p-ZnSe の膜厚を薄くしたサンプル C は非オーミック性に近づくことがわかった。これらの結果は解析結果とよい一致を示している。つまり、空乏層幅を狭くした構造が最もオーミック性に近づき接触抵抗が改善するという設計指針が正しかったことを示している。

これらの結果、全膜厚が 126 Å (p-ZnTe-base=1.2 Å、p-ZnSe=21.6 Å の 5 周期)の超格子電極形成に成功した。これは Hiei らが設計した超格子電極の 60%程度の膜厚に相当し、光検出器専用の超格子電極として十分応用可能なレベルであると考えられる。

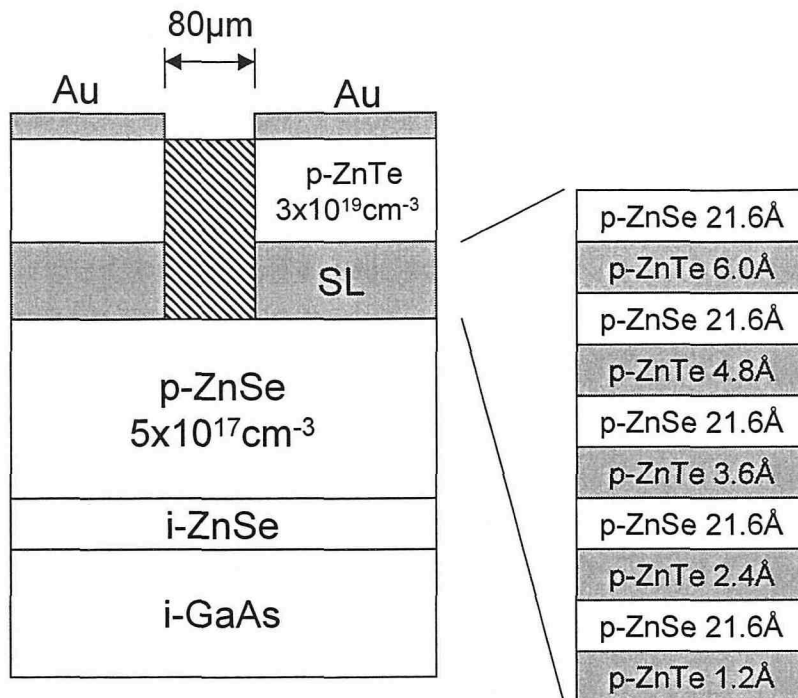


図 2.24 超格子構造を最適化した超格子電極の構造図(サンプル B)

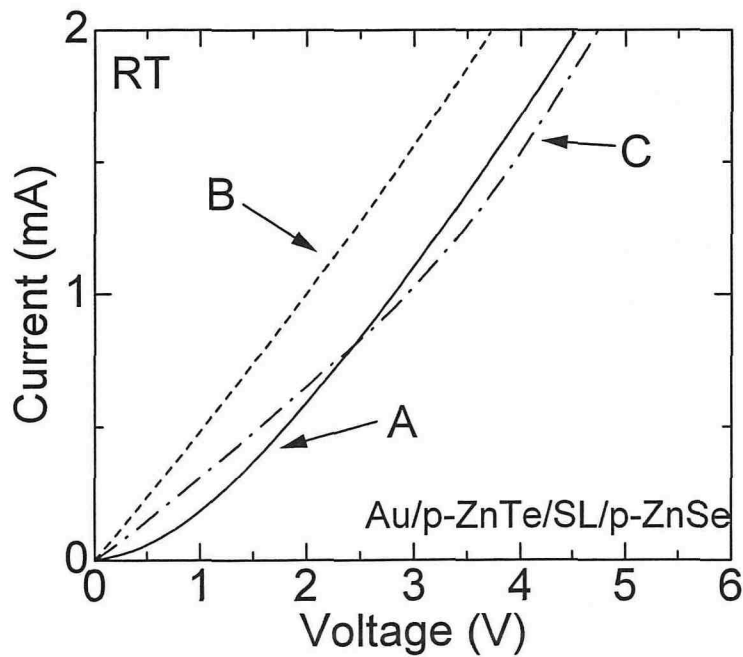


図 2.25 各超格子構造電極の I-V 測定結果

2.4 メサ加工によるリーク電流の低減と高電界動作

pin 型 PD および APD は感度を向上させ高速応答を得るために素子を高電界動作(逆バイアス動作)させる。しかし、エピタキシャル成長したサンプルを劈開のみでデバイス化した場合、通電時に劈開面を伝う大きなリーク電流が発生し、高感度を得ることができない。そのため、光検出器は一般に側面をエッチングにより除去し、メサ構造を形成する。

本研究では、ZnSe-pin 型 PD および APD の側面リーク電流を低減するためにソフトエッチングが可能なウエットエッチングプロセスと微細加工が可能なドライエッチングプロセスによるメサ加工を検討した。

2.4.1 ウエットエッチングプロセスによる暗電流の低減

ウエットエッチングプロセスにおいて最も重要なことはエッチング液の選択である。エッチング液の選択を誤るとエッチング表面の荒れや汚染により、リーク電流が返って増加する。そのため、エッチング液として最低限必要な条件は表面が滑らかに削れ、またエッチング液が表面から完全に除去できることである。本研究は ZnSe 系光検出器のエッチング液として、これらを満足する Br-メタノールを選択しメサ加工を行った[54,55]。

実験に用いたサンプルは MBE 法により GaAs 基板上に作製した膜厚 $2.5 \mu\text{m}$ の ZnSe-pin 型フォトダイオード(Photodiode: PD)で、劈開面が全てエッチングされるように表面にマスクを形成した。但し、マスクにはトリクレンで容易に溶解が可能なア・ピエゾワックスを用いた。実験は表 2.10の条件でワックス以外の ZnSe エピタキシャル薄膜を完全にエッチングにより除去した後、表 2.11の条件で洗浄を行い、光学顕微鏡によるエッチング側面と素子の電流-電圧測定(I-V 測定)を評価した。

表 2.10 エッチング条件

Etchant	0.25vol% Br-CH ₃ OH
Etching temperature	15°C
Etching time	13min
Etching rate	ZnSe: $0.3 \mu\text{m}/\text{min}$

表 2.11 エッチング後の洗浄の条件

洗浄の条件	洗浄液	洗浄温度	超音波洗浄時間
A	CH ₃ OH	15°C	1min
B			10min

図 2.26にエッチング後の側面写真(×2400)を示す。エッチングにより ZnSe エピタキシャル薄膜が完全に除去され、更に GaAs 基板も 2.5 μm ほど削られている。エッチングされた GaAs 部分に注目すると、表面は滑らかに削れ鏡面にエッチングされているものの、エッチング速度は一定でなくマスク付近が特に削れている。また、ZnSe と GaAs との境界部分が階段状になっている。これらはエッチング液の流体によりマスク付近でもっとも反応が進み、更にマスクに対して 2 μm 程度内部まで等に等方性エッチングが行われたためだと考えられる。しかし、等方性エッチングが行われたが、ZnSe の側面は滑らかにエッチングされ、メサ構造が形成されている。

図 2.27にエッチング後の ZnSe-pin 型 PD の I-V 特性を示す。但し、比較のために劈開のみのサンプルも示す。劈開のみのサンプルは大きな暗電流が発生し、立ち上がり電圧は 0.5V 程度と低く、逆耐圧も 2V 程度である。これは劈開面を伝う大きなリーク電流が発生したためである。一方、エッチングを行った2つのサンプルはリーク電流が低減される傾向ではあったが、洗浄条件 A のサンプルではリーク電流はそれほど改善されていない。これは、洗浄時間の不足により側面の Br が完全に除去されず、そこを伝って電流が流れたためだと考えられる。そのため、十分な洗浄を行った洗浄条件 B のサンプルはリーク電流が低減し、ZnSe のバンドギャップに対応した立ち上がり電圧 2V が観測された。また耐圧も 5V 以上に上昇した。この 5V の逆バイアスにおける i-ZnSe 層内の最大電界強度は $1.5 \times 10^5 \text{V/cm}$ 相当し、素子の高電界動作が可能となった。これより、Br-メタノールエッチング液はメサ加工に必要な円滑なエッチングとリーク電流の低減という二つの条件を満足することから、光検出器の加工に十分応用可能だと考えられる。

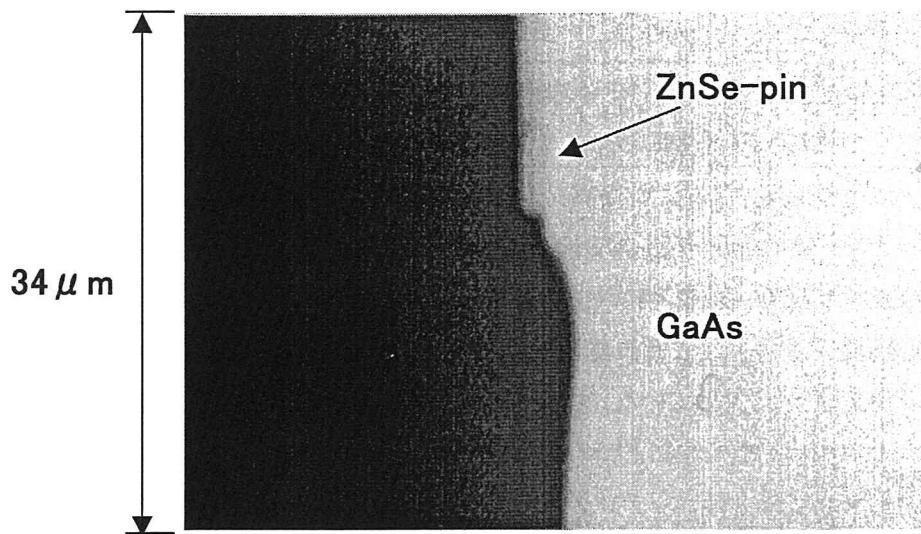


図 2.26 Br-メタノールでエッチングしたサンプルの側面写真(x2400)

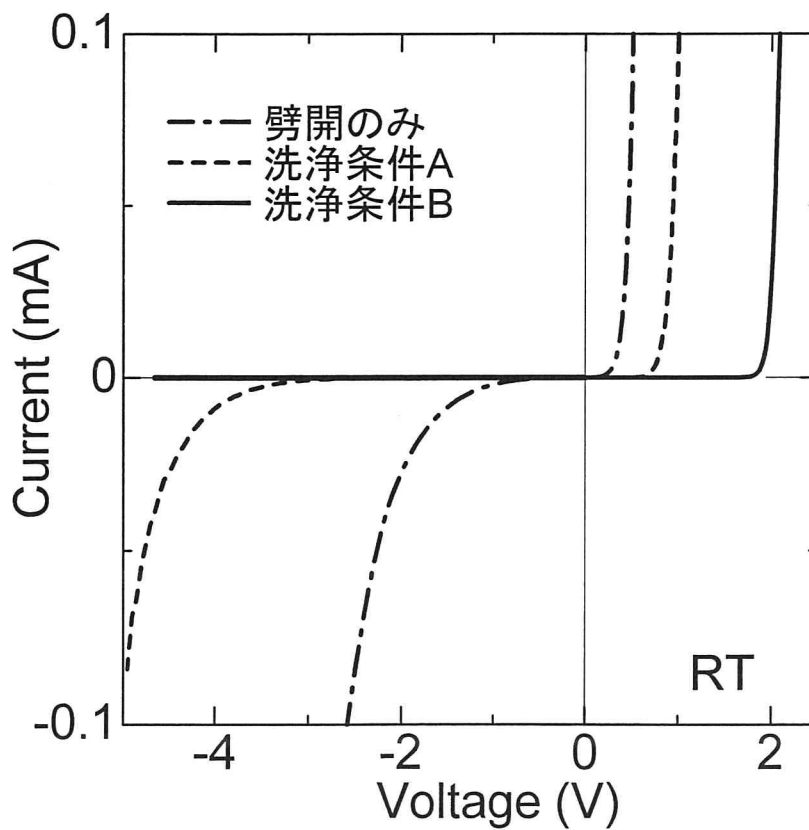


図 2.27 メサエッチング後の I-V 特性

2.4.2 ドライエッチングによるリーク電流の低減

ドライエッチングと一口に言ってもその方式は多種多様であるが、最も単純な方法はイオン化した Ar などが高電圧により加速して固体表面に衝突させ、固体表面の原子あるいは分子を飛散させるスパッタエッチングである。この方式はエッチング条件を選ぶことで、ウエットエッチングでは難しい、異方性エッチングが可能ならばかりでなく、エッチング速度を自由に設定することができ、精密な加工が可能である。しかし、スパッタエッチングはエッチング面にダメージを与えるため、ZnSe 系素子に応用できるかという問題がある。

本研究では表 2.12の条件で Ar⁺スパッタエッチングにより ZnSe 系エピタキシャル薄膜のドライエッチングを行い、SEM 観察と PL(77K、Hg lamp : 365nm)測定によりエッチング後の表面状態およびダメージについて検証した。実験サンプルには GaAs 基板の上に MBE により作製した i-ZnSe、i-ZnS_{0.08}Se_{0.92} および ZnSe-pin 型 PD を用い、サンプルの表面にレジストマスクを形成した。尚、本研究では『日本セラミック株式会社』の Ar⁺スパッタエッチング装置を使用させて頂いた。

表 2.12 ドライエッチングの条件

Ar ガス流量	10sccm
マイクロ波放電電力	200W
引き出し電圧	420V
真空度	1×10^{-4} Torr
エッチング温度	5°C (基板)
エッチング時間	4 分

図 2.28にドライエッチング後の i-ZnSe、i-ZnSSe の表面 SEM 像を示す。また、SEM 像から決定したエッチング厚及びエッチングレートを表 2.13に示す。実験の結果、エッチング後の表面を比較すると、ZnSe は完全な鏡面であるのに対して ZnSSe の表面はわずかな凸凹が形成されダメージを受けている。また、ZnSe はマスクに対してほぼ垂直にエッチングされているのに対し、ZnSSe はエッチング角度がやや鈍角で[111]方向にエッチングされている。エッチングレートを比較すると両サンプルとも 0.1 μm/min 程度であるが、ZnSSe のエッチングレートが僅かに速い。これらは ZnSe に S 原子が入ったことによって原子間の結合状態が部分的に変化した為、エッチング速度が S 原子周辺のみ速くなったためだと考えられる。

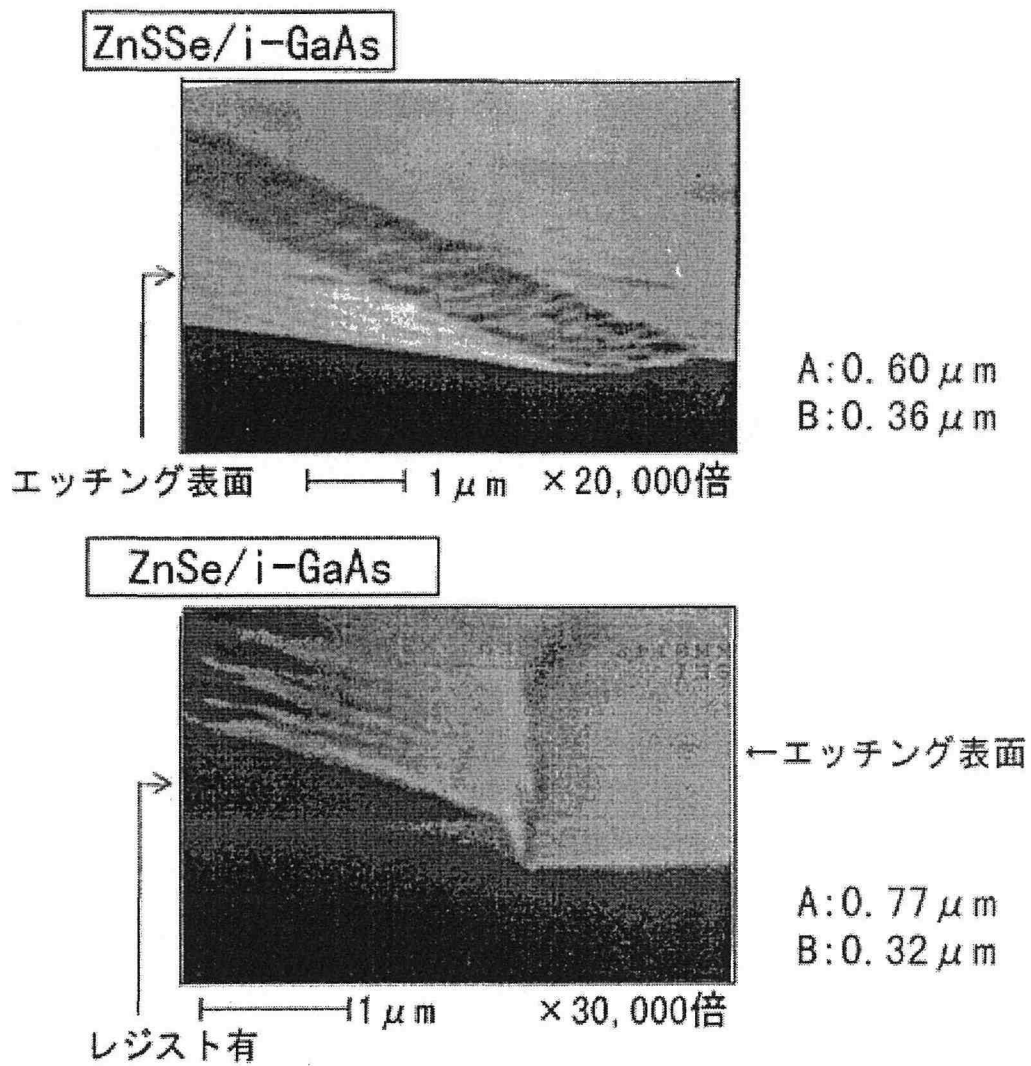


図 2.28 ドライエッチング後の i-ZnSe 及び i-ZnSSe の表面 SEM 写真

表 2.13 各サンプルのエッチングレート

サンプル	エッチング時間	エッチング厚	エッチングレート
i-ZnSe	4 分	0.32 μ m	800 Å/min
i-ZnSSe	4 分	0.36 μ m	900 Å/min

次に、エッチング面のマイクロなダメージを評価するために、77K での PL 測定を行った。図 2.29 にエッチング前後の PL スペクトルを示す。ZnSe は励起子発光強度が若干減少したものの、エッチング後明らかに deep 発光が減少し良好な結果が得られた。これは、SEM 観察なども考慮して、エッチング面が比較的滑らかに削られたからだと考えられる。一方、ZnSSe はエッチング前に励起子発光が支配的であったのに対して、エッチング後では deep 発光が支配的となった。また、励起子発光が 10meV ほどレッドシフトしていることがわかる。これらの原因としては結晶がダメージを受けた結果、結晶内に点欠陥が導入されたと予想される。

エッチングの結果 ZnSe は比較的鏡面で PL の結果からも結晶へのダメージが少ないと予想されるため、実際に ZnSe-pin 型 PD にドライエッチングを応用した。実験の結果、エッチング後に立ち上がり電圧が 1V 程度まで低下し、予想とは逆の結果が得られた。これは、エッチングにより pn 接合が破壊されたことを示している。この原因としては、エッチングによって接合部分に大量の欠陥を導入してしまったか、エッチング中かなり高温になったことが考えられる。よって、Ar⁺スパッタエッチングは ZnSe 表面を比較的滑らかにエッチングするものの、pn 接合にダメージを与えるため、現段階で光検出器に応用できないと考えられる。

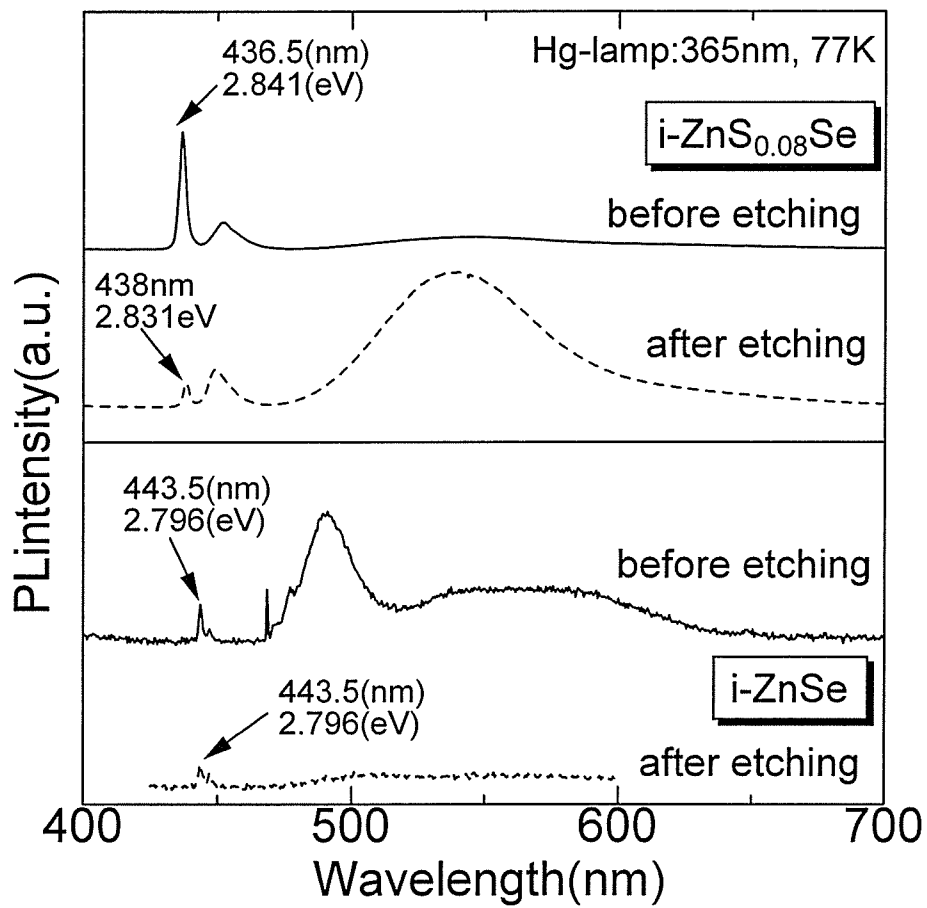


図 2.29 ドライエッチング前後の PL スペクトル

2.5 まとめ

本章では ZnSe-pin 型 PD および APD の作製に必要な要素技術として、MBE 成長技術、p-ZnSe/p-ZnTe 超格子電極技術、メサエッチング技術について検討した。

はじめに、素子を形成するための MBE 成長技術の検討を行った。ZnSe-pin 型 PD を構成する p-ZnTe (cap 層)、p-ZnSe/p-ZnTe SL (超格子層)、p-ZnSe (窓層)、i-ZnSe (光電変換層)、n-ZnSe (バッファ層)それぞれの結晶品質の改善と伝導制御を行うため基板温度、分子線強度、ドーピング制御、界面制御の最適化を行った結果、光検出器の作製に耐えうる結晶品質および有効キャリア濃度が得られた。特に ZnSe-pin 型 PD の光電変換層である i-ZnSe は成長条件を最適化した結果、結晶内の点欠陥が抑制され抵抗率 $1.5 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ (キャリア濃度 10^{11} cm^{-3} 代)の高抵抗で高品質なエピタキシャル薄膜を実現した。また、n-ZnSe バッファ層の膜厚を最適化した結果、i-ZnSe 層内に導入されるマクロ欠陥(貫通転位)を $8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ まで改善した。これらにより、i-ZnSe 光電変換層は 100%に近い内部量子効率と暗電流を抑制できる結晶品質であると考えられる。

次に、光電変換層上部での吸収損失を低減するために p-ZnSe/p-ZnTe 超格子電極の膜厚低減と低接触化について検討を行った。自己無頓着法を用いた理論解析により超格子部分に形成されるポテンシャル障壁幅(空乏層幅)を最も狭く、また超格子層厚をなるべく薄くする構造を設計し MBE 法により作製した結果、超格子層厚が 126 Å でもオーミック接触が得られる超格子電極の形成に成功した。この膜厚は現在 ZnSe 系 LED に採用されている Hiei らが提案した超格子電極層厚の 60%に相当し、この層における吸収損失を 10%近く低減することが可能な超格子電極である。

最後に、素子を高電界動作させるためのメサ加工を Br-メタノールによるウエットエッチングプロセスと Ar⁺によるドライエッチングプロセスについて検討した。その結果、ドライエッチングでは滑らかにエッチングが可能であるにも関わらず、結晶にダメージを与えてしまいリーク電流は増加する傾向であった。一方 Br-メタノールによるウエットエッチングは表面を滑らかにエッチングし、かつリーク電流を大きく改善することに成功した。これにより、 10^5 V/cm 以上の高電界動作が可能となった。

以上により ZnSe-pin 型 PD や APD を作製するために必要な要素技術は確立されたと考えられる。

第3章 青-紫外光域高感度 ZnSe-pin 型 フォトダイオードの実現

3.1 はじめに

本章では、第 2 章で確立した素子作製の要素技術を用いて ZnSe-pin 型フォトダイオード (Photodiode: PD) を作製し、高感度化および実用化に向けた研究を行った結果を記述したものである。章の前半は、作製した pin 型 PD の光吸収損失、反射損失、光電変換損失などの光損失成分を実験的および解析的に決定し、この光損失成分を素子構造の最適化、反射防止膜の形成、高電界動作などによって低減することで高感度化を検討した。章の後半は、高感度化した光検出器の特性を他の半導体光検出器と比較し、また定量的な動作寿命試験を進めることで青-紫外線光域 ZnSe-pin 型フォトダイオードの実用化を目指した。

3.2 ZnSe-pin 型フォトダイオードの光損失

pin 型 PD は基本的に入射された光子を光電変換層(i 層)と i 層からキャリアの拡散長までの領域でキャリア(電子-正孔対)に変換し、外部回路へ光電流として供給する。この入射された光子数に対する外部回路へ供給したキャリア数の比は外部量子効率 $\eta_{ex}(\%)$ と呼ばれ、実用化レベルは 80%以上とされている。この 80%以上の外部量子効率は光電変換領域および光電変換領域以外の光損失成分を正確に把握し、それを低減することにより得られる。本研究では MBE 法を用いて作製した ZnSe-pin 型 PD の外部量子効率と表面反射率の測定結果および収集効率の理論解析をもとに光吸収損失、反射損失、光電変換損失などの光検出器の光損失成分を決定した。

光損失決定のため作製した光検出器の構造を図 3.1 に示す。サンプルは固体ソース MBE 法により n^+ -GaAs(100) 基板上に作製した p-ZnSe(窓層)/i-ZnSe(光電変換層)/ n^+ -ZnSe(バッファ層)の ZnSe-pin 型 PD で、p-ZnSe 上部には金属電極とのオーミック接触を得るために p-ZnTe(cap 層)と p-ZnSe/p-ZnTe 超格子(superlattice: SL)からなる超格子電極を形成した。

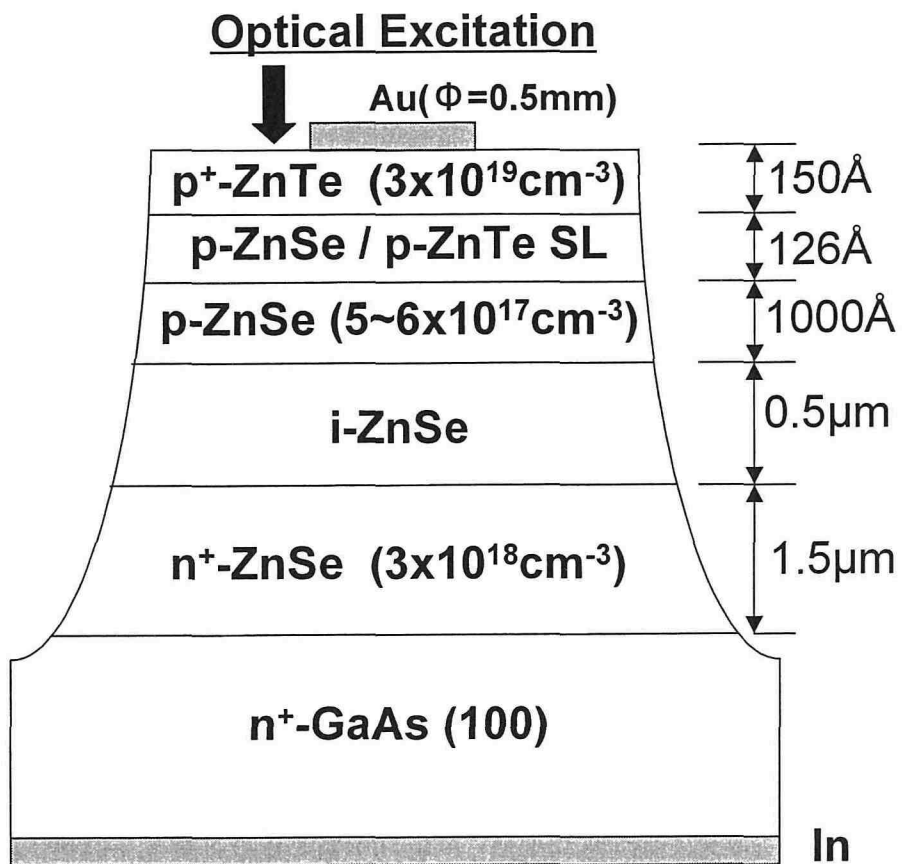


図 3.1 ZnSe-pin 型 PD の構造

上部金属電極はスポット状の Au($\phi=0.5\text{mm}$)を真空蒸着法により堆積し、裏面電極には In 電極を用いた。素子の大きさは約 $1.5\text{mm}\times 1.5\text{mm}$ でリーク電流を低減するために Br-メタノールによりメサ構造を形成した。

サンプルの外部量子効率および反射損失は He-Cd レーザ光($\lambda=442\text{nm}$, $10\ \mu\text{W}$)および Xe ランプ($10\ \mu\text{W}$)の分光光を $\phi=0.5\text{mm}$ 程度に絞り、入射角 $\theta=10^\circ$ で測定した。但し、入射光強度およびサンプルの反射光強度は Si-pin 型 PD により規格化した(図 3.2)。

3.2.1 ZnSe-pin 型 PD の外部量子効率と反射損失

図 3.2にゼロバイアス・室温で測定した ZnSe-pin 型 PD と比較のために Si-pin 型 PD の外部量子効率スペクトルを示す。但し、この Si-pin 型 PD は市販されている、紫外線から可視光域用光検出器である [9]。作製した光検出器は ZnSe のバンド端に相当する 460nm 付近から 300nm 付近まで感度を有し、青色～紫外線光域半導体光検出器として応用可能であることが示された。しかし、この光検出器で得られた外部量子効率は、 459nm のバンド端近傍で 37%、 400nm で 25%、 350nm で 8%と短波長になるに連れて徐々に低下し、実用化レベル 80%以上 (Si-pin の約 2 倍)の $1/2\sim 1/3$ 程度に留まっている。

そこで、この感度低下の原因を調べるために、光の損失成分として真っ先に考えられる表面反射損失について検証した。図 3.3に入射角 10° 、室温で測定した ZnSe-pin 型 PD の反射損失スペクトルと比較のために ZnSe、ZnTe 単層膜の反射スペクトルを示す。ZnSe-pin 型 PD の反射損失は青色から紫外線光域で $30\sim 40\%$ にも達し、この値は ZnSe より 10%程度高く、また 450nm 付近では ZnTe より数%ほど高い部分がある。これらの原因は、ZnSe-pin 型 PD が p-ZnTe(cap)/SL/p-ZnSe(window)という複雑な表面構造を有するため、表面部分の等価屈折率が p-ZnSe 薄膜より増加したためだと考えられる。これらの結果、表面の反射損失は感度低下を引き起こした要因の一つであることが判明した。

しかしながら、このサンプルの 400nm での外部量子効率が 25%、表面反射損失が 34%であるので、残りの 41%の光子がどこかの層で失われていることになる。以下に、残りの 41%の光損失成分を決定するため、光電変換層と光電変換層から上部層での光損失を検証した。

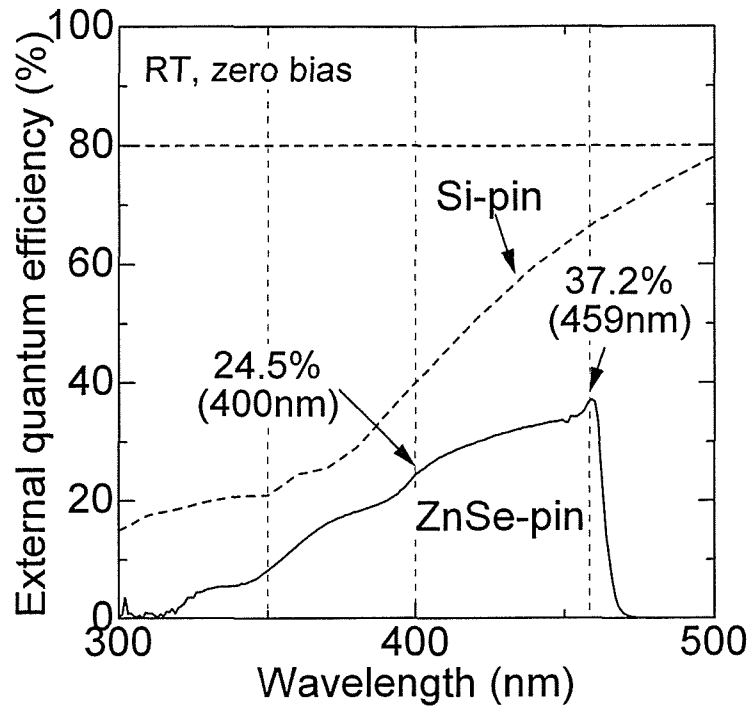


図 3.2 ZnSe-pin 型 PD と Si-pin 型 PD の外部量子効率

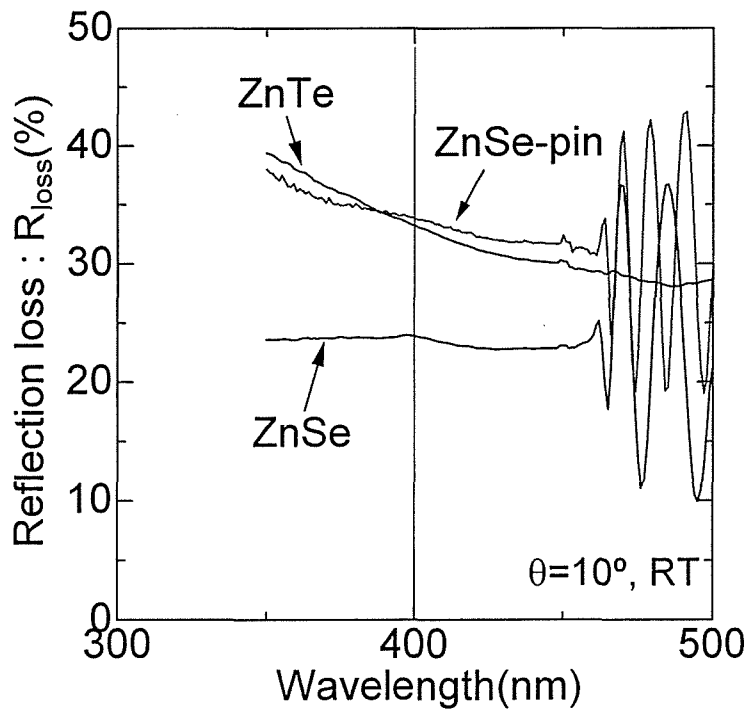


図 3.3 表面反射損失の測定結果

3.2.2 i-ZnSe(光電変換層)の光電変換損失

i-ZnSe (光電変換層)は入射された光子を電子-正孔対(キャリア)に変換し、キャリアを内部電界によってp層およびn層までドリフトさせる領域である。そのため、i-ZnSe層には入射された光子をすべてキャリアに変換し、キャリアを確実にpおよびn層まで供給することを要求される。しかし、i-ZnSe層の膜厚がZnSeの光吸収係数に対して薄い場合、光子はi-ZnSeで吸収されず下部のn層まで到達するため感度が低下する。また、たとえすべての光子を吸収しキャリアに変換したとしても、光電変換層内に多量の欠陥が存在する場合、生成されたキャリアが欠陥に捕獲され、実効的なキャリアの発生率が低下する。この実効的なキャリアの発生率を内部量子効率と呼び、光検出器の受光感度を決定する重要な要素である。一般に光検出器の内部量子効率を正確に見積もることは困難であるが、外部量子効率および光電流の入射光強度依存性を測定することで、内部量子効率についての知見を得ることが出来る。それは、入射光強度を増すと欠陥がキャリアを捕獲しきれなくなり、外部量子効率が増加するからである。図3.4および図3.5にHe-Cdレーザ($\lambda=442\text{nm}$)の入射光強度を $1\mu\text{W}\sim 10\text{mW}$ まで変化させた場合の光電流および外部量子効率の測定結果を示す。入射光強度に対して光電流はほぼ線形に増加し、4桁以上のダイナミックレンジがあった。外部量子効率もこの領域ではほぼ一定である。つまり、この入射光強度領域における内部量子効率は100%に近いと考えられる。このような100%に近い内部量子効率はundoped-ZnSeの成長条件を最適化して、高品質な結晶が得られたからだと考えられる。

次にもう一つの問題点である、i-ZnSeでどれだけ光が吸収されているかを検証するために、以下に簡単な実験と解析を行った。まず、i-ZnSeの膜厚が設計通りに作製されているかどうかをCV測定により算出した。測定の結果、0Vでの容量が232pFであったので、素子の有効面積を 1.36mm^2 、ZnSeの誘電率を9.25とすると膜厚は $0.48\mu\text{m}$ となり、ほぼ設計通りであった。次に、この膜厚を用いて、400nm~450nm光域での光の吸収率を解析した。一般に入射された光子の個数を P_0 、物質の吸収係数を $\alpha(\text{cm}^{-1})$ 、膜厚を $W(\text{cm})$ 、内部量子効率を η_{int} とする物質内で実効的に吸収される光子数 P は

$$P = P_0 [1 - \exp(-\alpha W)] \cdot \eta_{\text{int}}$$

で現わされる。 $W=0.48 \times 10^{-4}\text{cm}$ 、 $\eta_{\text{int}}=100\%$ 、ZnSeの吸収係数を400nmで $\alpha=1.3 \times 10^5\text{cm}^{-1}$ 、450nmで $\alpha=8.4 \times 10^4\text{cm}^{-1}$ とすると、吸収率 P/P_0 は400nmで99.8%、450nmで98.2%とほぼ完全にこの層で吸収されている。但し、ZnSeの吸収係数は図3.6に示す安達らが実験によって求められた値を引用した[56]。

これらの結果、i-ZnSe層での光子からキャリアの変換率はほぼ100%で、外部量子効率の低下に起因しないことが判明した。

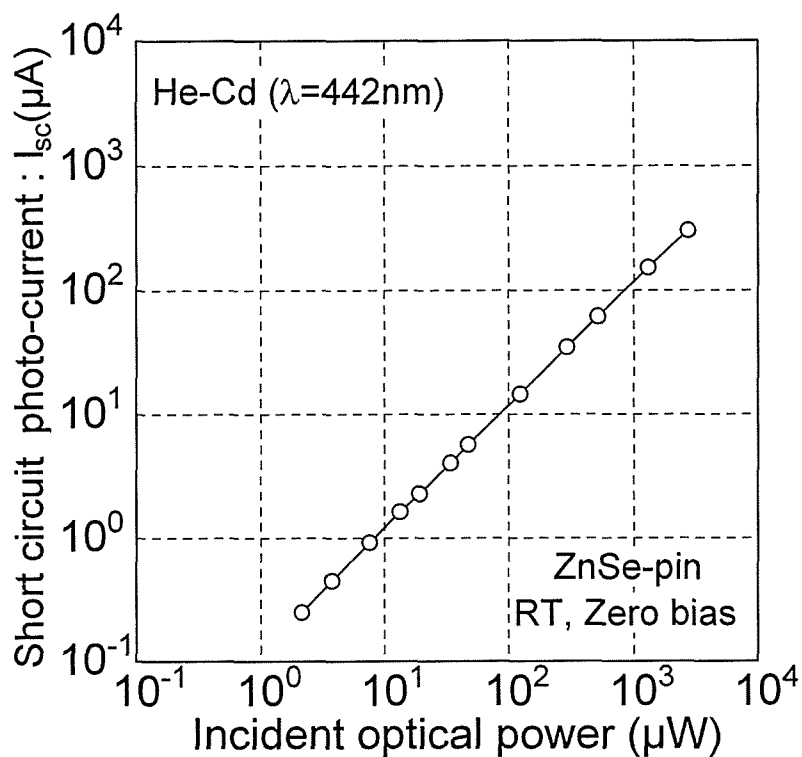


図 3.4 ZnSe-pin 型 PD の光電流の光強度依存性

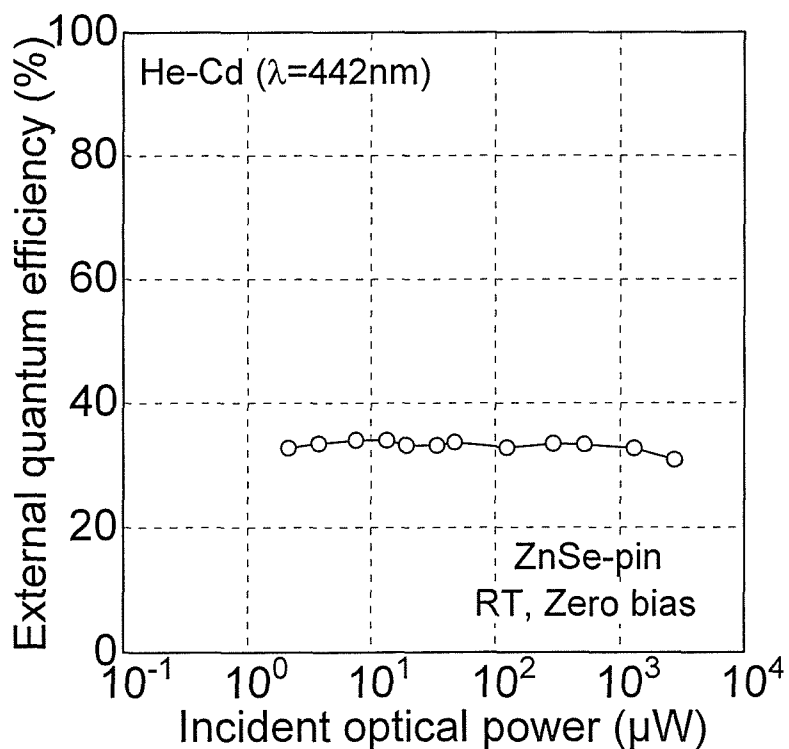


図 3.5 ZnSe-pin 型 PD の外部量子効率の光強度依存性

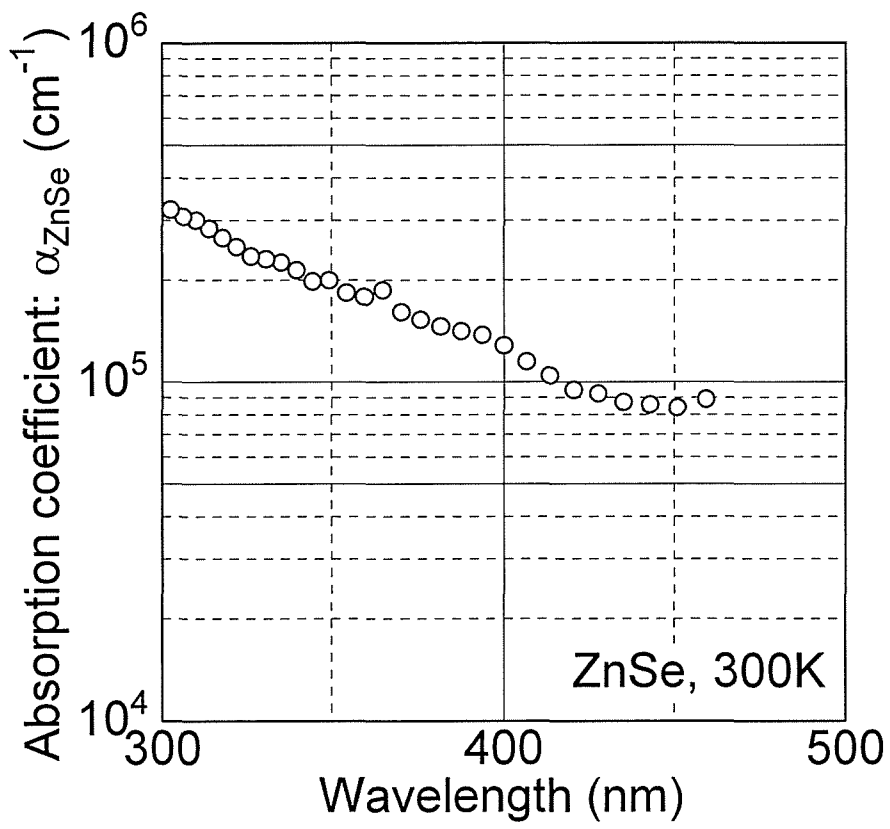


図 3.6 ZnSe の吸収係数

3.2.3 光電変換層上部での吸収損失

上記の検討より、光電変換層の光子からキャリアへの変換率はほぼ 100%であったことから、400nm での光損失の 41%は光電変換層の上部層で発生したことになる。しかし、高効率化を実現するためにはこの最も大きな損失が光電変換層上部(p-ZnTe、SL、p-ZnSe)のどの層でどれだけ発生したかを決定する必要がある。以下に吸収損失、収集効率の解析的結果をもとに検討した各層の光損失成分を示す。

(a) p-ZnTe キャップ層および p-ZnSe/p-ZnTe SL 層の光吸収損失

p-ZnTe 層(cap 層)及び p-ZnSe/p-ZnTe SL 層は光電変換層から離れた表面部分に位置するため、これらの層で発生したキャリアが光電流に寄与するかという問題がある。そこで、図 3.7 に示す ZnSe-pin 型 PD のポテンシャルプロファイルを用いて考察する。光電変換層以外の領域で生成された少数キャリアが光電流へ寄与するためにはキャリアが光電変換層まで拡散しなければならない、一般にポテンシャルがフラットかもしくは光電変換層側へ傾いている必要がある。しかし、SL 領域でポテンシャルの谷間が形成されているため、p-ZnTe および SL で電子-正孔対が生成されたとしても光電変換層までキャリアが拡散するとは考えられない。つまり、p-ZnTe および SL はすべてが光の吸収損失になると考えられる。これが正しい考察であるかを確かめるために、p-ZnTe の膜厚を変化させたサンプルを作製し、外部量子効率の測定を行った。図 3.8 に p-ZnTe の膜厚が 300Å と 180Å のサンプルの外部量子効率を示す。p-ZnTe の膜厚を 300Å から 180Å に薄くした結果、外部量子効率が 400nm で 27%から 34%まで改善した。この結果をもとに先ほどの考察を検証するため、膜厚に対する透過率の計算を行った。但し、ZnTe の吸収係数は図 3.9 に示す安達らの測定値を用いた[57]。ZnTe の吸収係数は 400nm で $\alpha = 1.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ であるので、膜厚が 120Å ほど薄くなったことによって透過率は 1.21 倍になっているはずである。実験結果より、外部量子効率が 1.23 倍ほど増加していることから、解析結果と一致している。他の波長領域でも同様の解析を行った結果が図 3.8 の(○)である。解析の結果、300nm~460nm の波長領域で実験結果と解析結果がよい一致を示し、p-ZnTe 層のすべてが光の吸収損失部分になるという定義が正しいことを示している。SL 層に関しては膜厚を変化させることが困難であるため実験による検証はできないが、同様に光吸収損失部分と考えられる。

以上より、図 3.1 のサンプルにおける p-ZnTe および SL の光吸収損失の解析結果を図 3.10 に示す。解析の結果 p-ZnTe の損失は 400nm で 14%、SL の損失は 10%であった。また、紫外領域で大きく感度が低下する原因の一つが p-ZnTe 層における吸収損失であることが判明した。

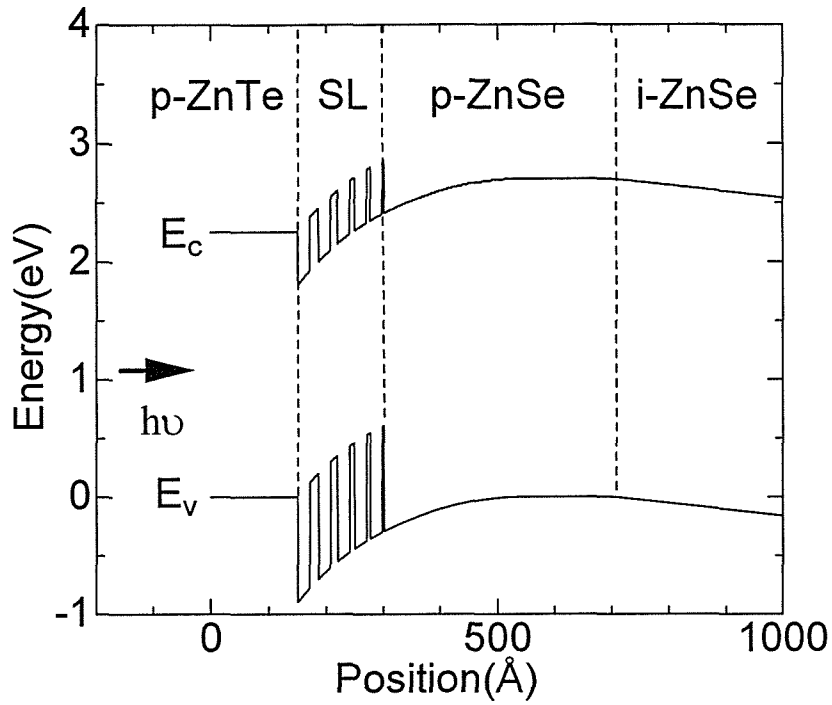


図 3.7 ZnSe-pin 型 PD のポテンシャルプロファイル

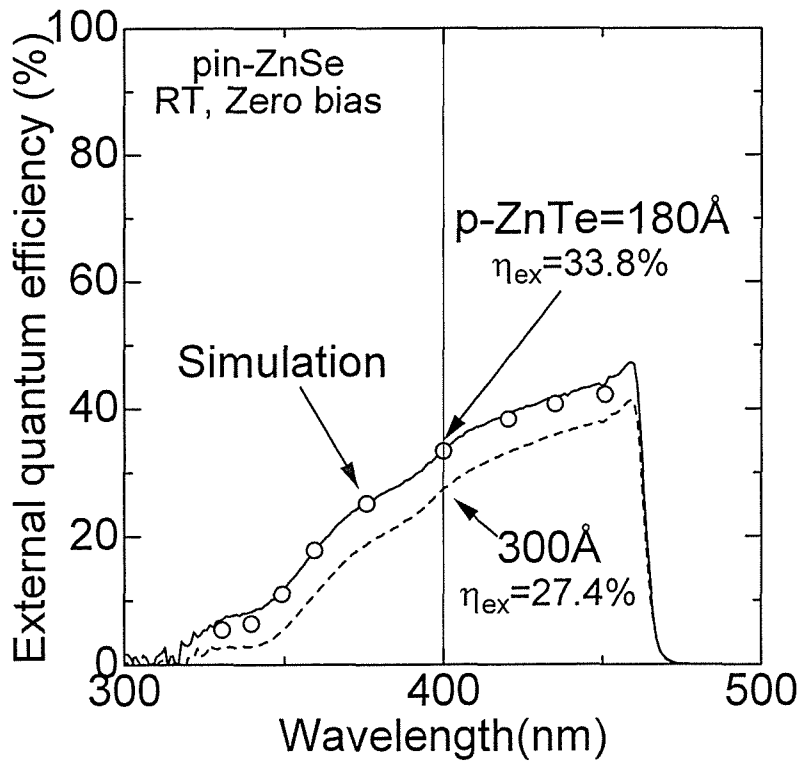


図 3.8 p-ZnTe の膜厚を変化させた ZnSe-pin 型 PD の外部量子効率

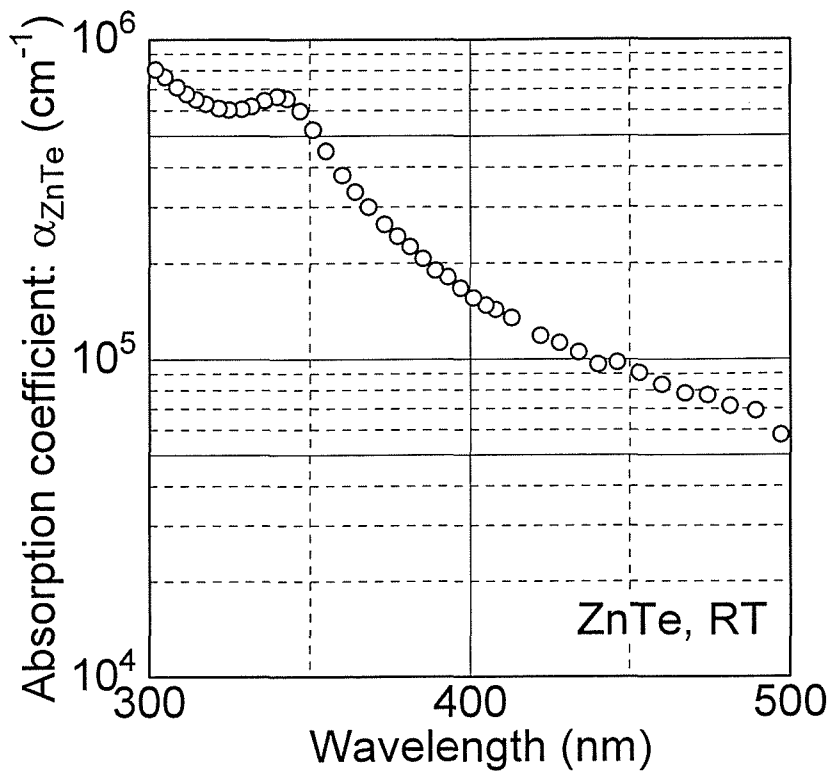


図 3.9 ZnTe の吸収係数

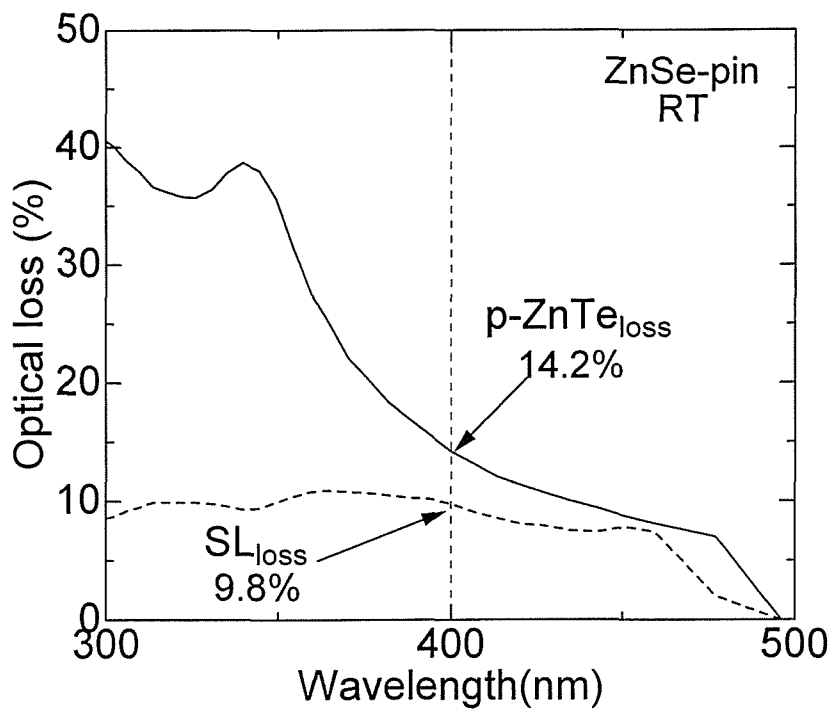


図 3.10 p-ZnTe 層(cap 層)および SL 層(超格子層)の光吸収損失

(b) p-ZnSe 窓層での損失

これまでの解析により p-ZnSe 以外のすべての光損失成分を決定した。よって、p-ZnSe の損失は残り全てとなる。例えば、400nm での p-ZnSe の光損失を計算すると、外部量子効率 は 24%、反射損失 34%、p-ZnTe の光吸収損失 14%、SL の光吸収損失 10%であるから 18%ということになる。他の波長についても同様に解析した結果が図 3.11である。解析の結果、p-ZnSe 層での光損失は 10%~20%であることが判明した。そこで、p-ZnSe 領域の光損失の発生原因を検証するため、これまで得られた p-ZnSe 上部での損失成分と外部量子効率より、量子効率スペクトル(収集効率)の理論解析を行った。但し、本素子では i-ZnSe 層まででほとんどの光を吸収する構造であるため、n 層での光の吸収はないものとした。

以下に収集効率の解析方法を示す。光の入射率を F 、p-ZnSe の表面再結合速度 S_n (cm/s)、p-ZnSe での電子の拡散長を L_n (cm)、拡散定数を D_n (cm²/s)、p-ZnSe の膜厚を x_p (cm)、i-ZnSe の膜厚を x_i (cm)、吸収係数を α_{ZnSe} (cm⁻¹)するとそれぞれの領域の収集効率は以下の式で表わされることが知られている[58]。

p-ZnSe 領域の収集効率: η_{p-ZnSe}

$$\eta_{p-ZnSe} = \frac{L_n \alpha_{ZnSe} F}{\alpha_{ZnSe}^2 L_n^2 - 1} \left\{ \frac{(S_n L_n / D_n + \alpha_{ZnSe} L_n) - \exp(-\alpha_{ZnSe} x_p)}{S_n L_n / D_n \cdot \sinh(x_p / L_n) + \frac{[S_n L_n / D_n \cdot \cosh(x_p / L_n)] + \sinh(x_p / L_n)}{\cosh(x_p / L_n)} - \alpha_{ZnSe} L_n \exp(-\alpha_{ZnSe} x_p)} \right\} \quad (3.1)$$

i-ZnSe 領域の収集効率: η_{i-ZnSe}

$$\eta_{i-ZnSe} = F \exp(-\alpha_{ZnSe} x_p) [1 - \exp(-\alpha_{ZnSe} x_i)] \quad (3.2)$$

全体の収集効率はこれらの合計となり以下で表わされる。

$$\eta_{total} = \eta_{p-ZnSe} + \eta_{i-ZnSe} \quad (3.3)$$

但し、光の入射率 F は図 3.3で得られた表面反射損失と図 3.10の p-ZnTe と p-ZnSe /p-ZnTe SL 層での光吸収損失を差し引いたものとなる。また、ZnSe-pin 型 PD における表面再結合速度 S_n の定義は SL/p-ZnSe 界面部分の界面再結合速度となる。ここで、拡散長 L_n と拡散定数 D_n のデータは山口らによって EBIC (Electron Beam Induced Current)法と Hall 測定で求められた値を用い、また ZnSe の吸収係数は図 3.6の安達らのデータを用いた[59]。

図 3.12に界面再結合 S_n および p-ZnSe の膜厚 x_p をフィッティングパラメータとした収集効率の解析結果を示す。ここで、実線が実験データ: η_{ex} 、(●)が p-ZnSe 層への光の入射率、(○)が全収集効率: η_{total} 、(▲)が p-ZnSe の収集効率: η_{p-ZnSe} 、(△)が i-ZnSe 層の収集効率: η_{i-ZnSe} に対応している。

解析の結果、表 3.1のデバイスパラメータを用いた場合、実験結果と解析結果が良い一致を示した。

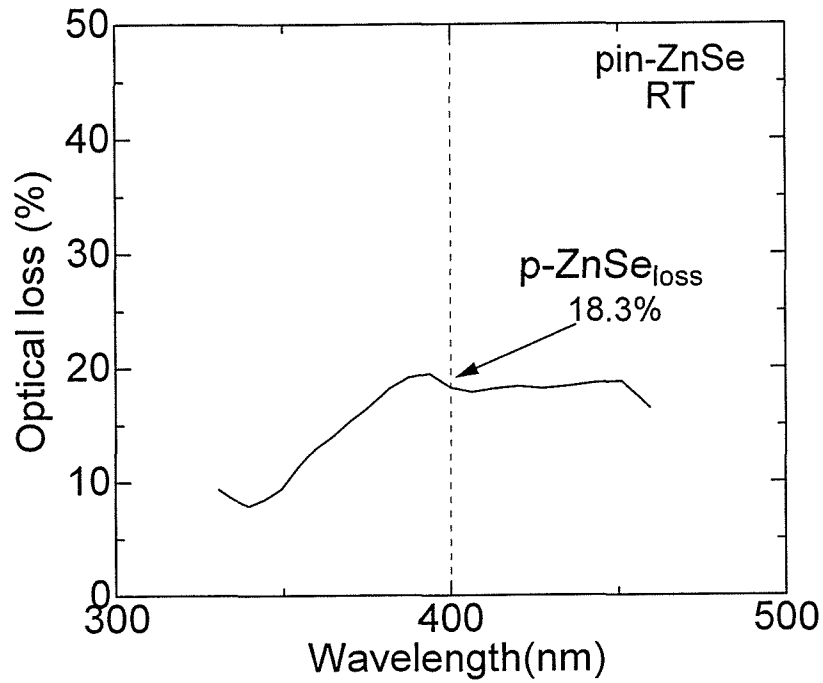


図 3.11 p-ZnSe の光損失

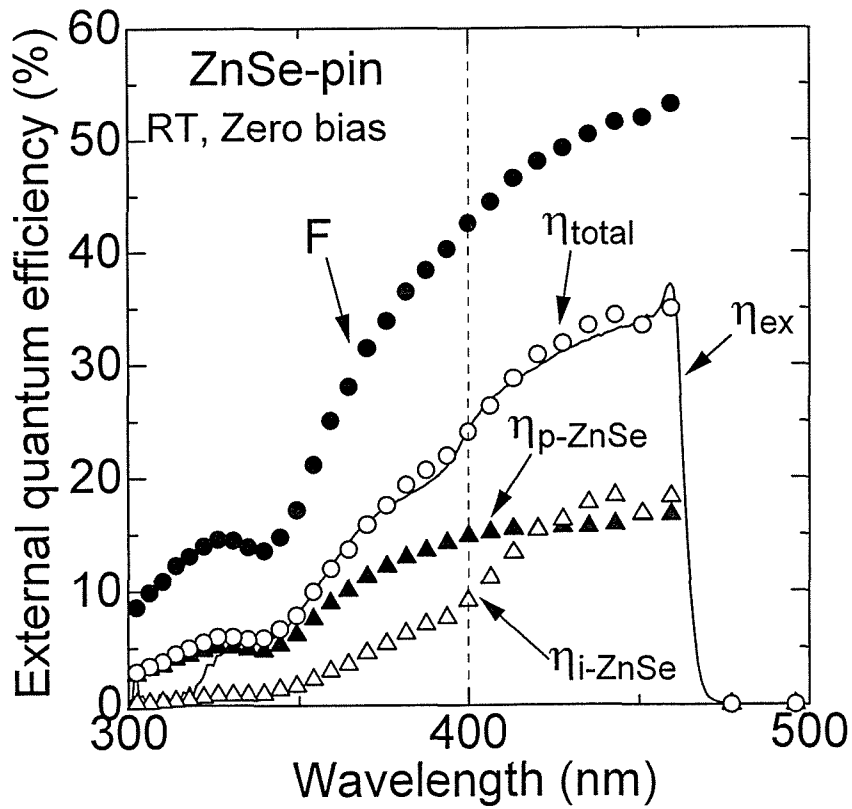


図 3.12 収集効率の理論解析結果

表 3.1 計算に用いたデバイスパラメータ

L_n (cm)	D_n (cm ² /s)	S_n (cm/s)	x_p (μ m)
6×10^{-5}	7.8	5×10^6	0.12

ここで、p-ZnSe での変換損失は(●)と(○)の差に相当し、400nm 付近で 20%程度になる。この大きな変換損失が発生した原因は次の二つだと考えられる。一つは 5×10^6 cm/s という界面再結合速度である。この再結合速度は他の半導体と比較しても 1~2 桁程度大きな値となっている。この界面再結合速度が大きな値となった原因は p-ZnSe/p-ZnTe SL 内の p-ZnTe と p-ZnSe の格子不整合(7%)によって発生した多量の欠陥のためだと考えられる。二つ目は 6×10^{-5} cm という拡散長である。この拡散長も他の化合物半導体と比較しても一桁程度小さな値で、山口らのデータによれば p-ZnSe 内の電子のライフタイムが 0.5ns 程度であることが原因とされている[59]。つまり、窒素ドープの p-ZnSe の結晶品質がそれほど高くないことを示している。これらの結果、p-ZnSe 層の光電変換損失を増加させている原因は大きな界面再結合速度と短い拡散長であることが決定されたが、界面再結合速度を抑制するために超格子電極を改良し、拡散長を改善するために MBE 成長条件をさらに最適化することは難しいため、他の方法によって外部量子効率を改善する必要がある。しかしながら、このサンプルの外部量子効率は i-ZnSe 層の寄与がほとんどなく、変換効率が悪い p-ZnSe の寄与が支配的であることが量子効率低下の原因と考えられる。つまり、p-ZnSe の吸収率を下げ、i-ZnSe 層に入射する光子数を増せば外部量子効率の改善につながると言える。

(e) p-ZnSe から i-ZnSe への窒素の拡散

収集効率の解析より、p-ZnSe 層が設計よりも 200Å ほど厚い場合、実験結果と解析結果が一致した。このことを検証するために、ZnSe-pin 型 PD を逆バイアス動作させた時の外部量子効率および C-V 測定を行った。図 3.13 に逆バイアス動作させた時の外部量子効率の変化を示す。外部量子効率は 400nm で 24%(0V)から 27%(10V)へ向上し、10V 以上での効率の変化は観測されなかった。この結果を先ほどの収集効率の解析に適応すると、p-ZnSe の膜厚が 1200Å のとき(○) 0V のデータと一致し、900Å のとき(△) 10V の結果と一致した。次に C-V 測定結果を図 3.14 に示す。容量が逆バイアスに対して減少傾向を示し、6V 以上で飽和している。容量変化を膜厚に換算すると 280Å に対応し、理論解析結果とよい一致を示した。これらの結果は、p-ZnSe 層から i-ZnSe 層ヘドーパントの窒素が 200Å ほど拡散したため、p-ZnSe が設計より 200Å ほど厚くことが原因であると考えられ、外部量子効率の低下を引き起こした最後の要因である。

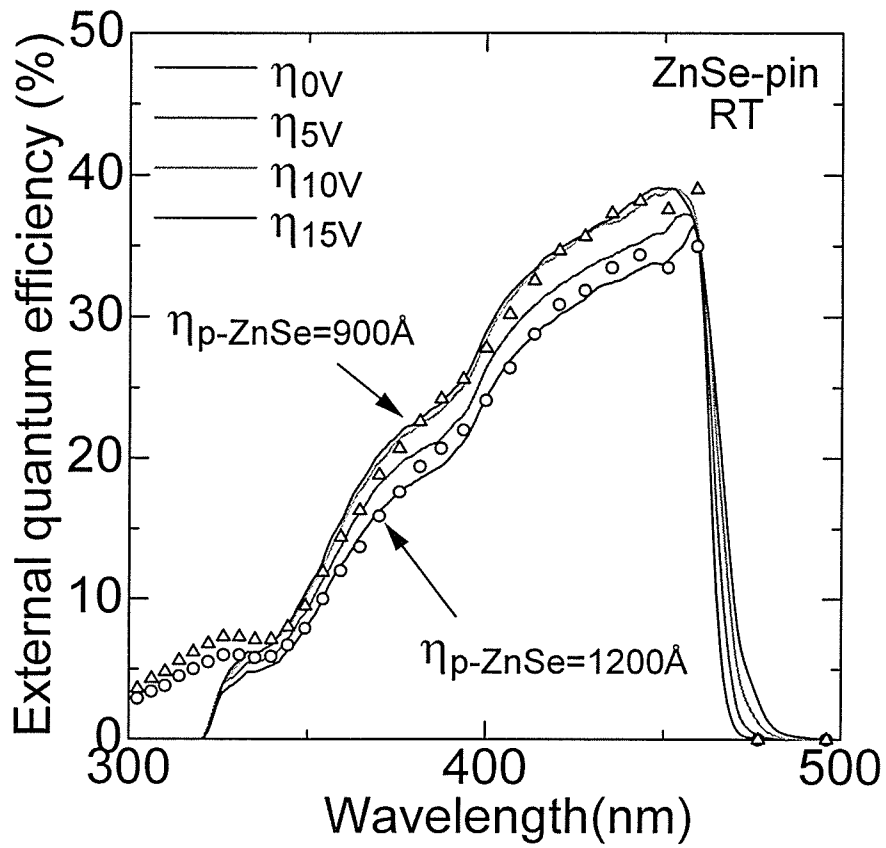


図 3.13 外部量子効率の逆バイアス特性

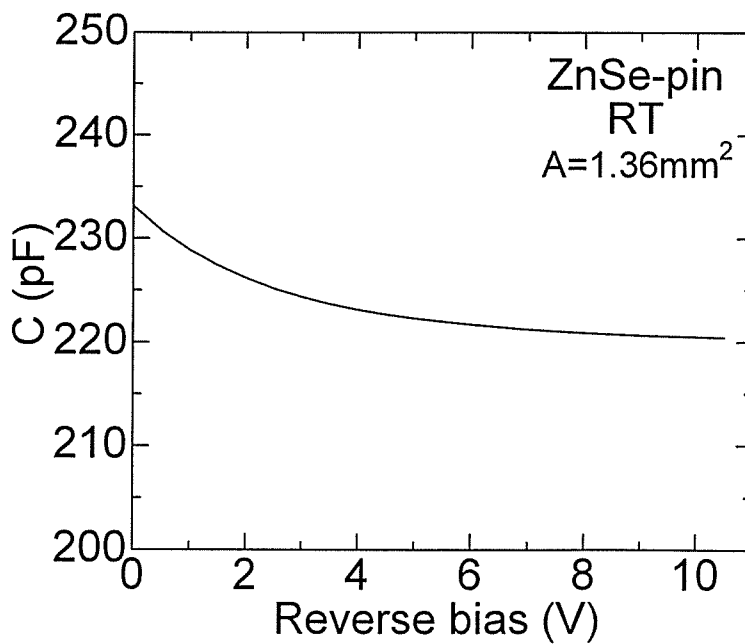


図 3.14 C-V 測定結果

3.3 光損失成分の低減による外部量子効率の改善

図 3.1の ZnSe-pin 型 PD の外部量子効率は 400nm で 24%、459nm で 37%に止まっていた。その原因を外部量子効率、表面反射損失測定および収集効率の理論解析などにより検証した結果、次の 5 つが要因であった。

- ① 表面反射損失
- ② p-ZnTe 層での光吸収損失
- ③ p-ZnSe/p-ZnTe 超格子層での光吸収損失
- ④ p-ZnSe 層の光変換損失
- ⑤ p-ZnSe から i-ZnSe 層への窒素の拡散による p-ZnSe の膜厚の増加

本研究では、これらの光損失成分を低減し外部量子効率の改善をするため、光電変換層 (i-ZnSe 層)上部層の構造最適化、高電界動作、表面反射防止膜の形成を検討した。但し③の超格子層は構造の改良がこれ以上困難なため改善は行わなかった。

3.3.1 光電変換層上部の構造最適化による光損失の改善

(a) p-ZnSe 窓層の膜厚の最適化

図 3.1の ZnSe-pin 型 PD での外部量子効率低下の一つは $5 \times 10^6 \text{cm/s}$ の界面再結合速度と $0.6 \mu\text{m}$ の拡散長により変換率が 20%ほど低下した p-ZnSe 層の外部量子効率への寄与が支配的であることが原因だった。これらの問題は p-ZnSe 層の光の吸収量を低減し i-ZnSe 層へ入射する光を増加させることで解決でき、以下の方法が考えられる。

- ① p-ZnSe をワイドギャップ化する
- ② p-ZnSe の膜厚を低減する

①に関しては p-ZnSe をワイドギャップ化させるために Mg や S を添加するとキャリア濃度が低下し、pn 接合を形成するための膜厚が増加するので解決策とはならない。よって、②の p-ZnSe の膜厚の低減による外部量子効率の改善が最良であると言える。そこで、p-ZnSe の膜厚を 0~1000 Å まで変化させて外部量子効率の変化を比較した。

図 3.15にゼロバイアス、室温で測定した、p-ZnSe の膜厚が 0、400、1000 Å の外部量子効率を示す。p-ZnSe を 1000Å から 400Å に薄くした結果、外部量子効率が 400nm で 24%から 34%へ、459nm で 37%から 47%へ、約 10%改善された。これは、p-ZnSe を薄くしたことにより p-ZnSe 層での光吸収損失が減少した結果、光電変換層(i-ZnSe 層)へ入射する光子数が増加したためである。

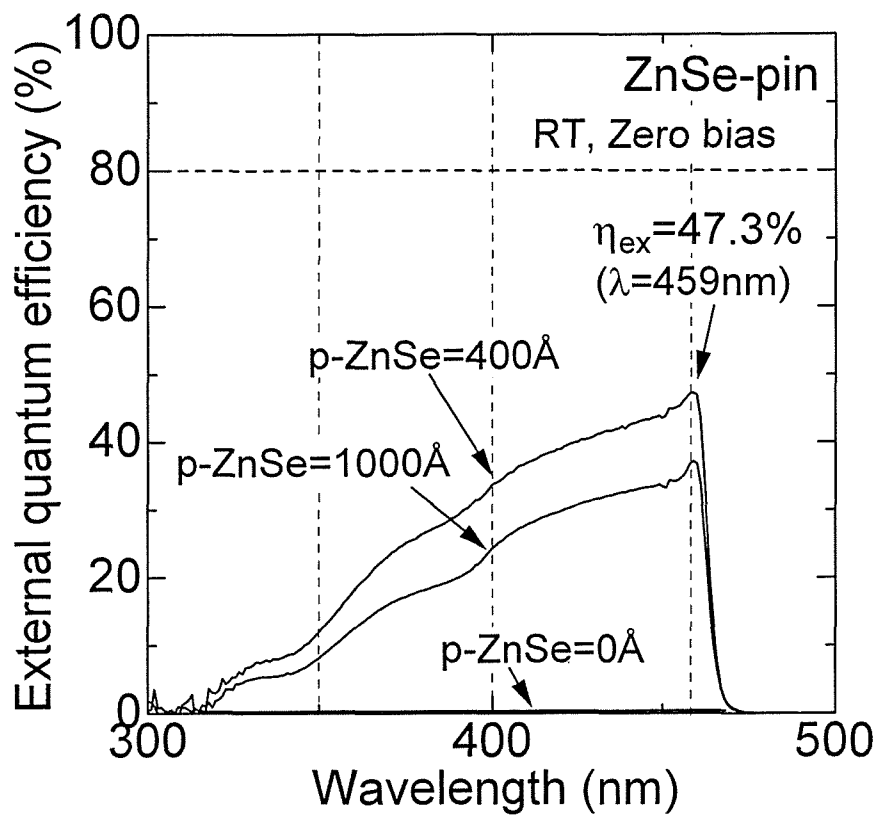


図 3.15 p-ZnSe の膜厚に対する ZnSe-pin 型 PD の外部量子効率の比較

しかし、膜厚を 0 \AA にした場合、量子効率がほぼ 0 になってしまった。この原因は p-ZnSe 層がなくなったことにより超格子部分が空乏化してしまったため、キャリアが超格子内の大量の欠陥に捕獲されキャリアのほとんどが消滅してしまったか、超格子自体がポテンシャル障壁になってしまい電流の妨げになっているかである。いずれにしても、p-ZnSe は必要であり、損失を完全に 0 にすることはできない。そのため、どこまで薄くできるかが重要となる。そこで p-ZnSe の最適な膜厚を以下に検討する。p-ZnSe は超格子電極側と i-ZnSe 層側から空乏化を受け、それぞれの層に電荷を提供することで障壁を形成している(図 3.7)。そのため、p-ZnSe の膜厚が空乏層幅より狭い場合、超格子層から i-ZnSe までが完全に空乏化してしまうため、p-ZnSe の膜厚を 0 \AA にしたように大きな感度低下を引き起こす。よって、最適な p-ZnSe の膜厚は、p-ZnSe が完全に空乏化しない膜厚とすると、超格子電極側からの空乏化は約 140 \AA 、i-ZnSe 側からの空乏化は約 50 \AA になるので 190 \AA 以上ということになる。

(b) p-ZnTe キャップ層の膜厚の最適化によるの外部量子効率の改善

p-ZnTe 層(cap 層)は光吸収損失の解析より光電変換領域として働かず、すべてが光吸収損失部分となることが判明した。よって、p-ZnTe 層を設けないことが最良であると考えられる。そこで、p-ZnTe の膜厚を 300 \AA から極端に薄くした p-ZnTe= 20 \AA までのサンプルの外部量子効率を実験的におよび解析的に検証した。但し、実験値は $\lambda=400\text{ nm}$ ($10\text{ }\mu\text{ W}$) で測定した。また、解析方法は p-ZnTe= 300 \AA の外部量子効率を基準としたときの p-ZnTe を薄くしたことによる透過率の増分を解析値とし、p-ZnTe の吸収係数には $1.6\times 10^5\text{ cm}^{-1}$ を用いた。

図 3.16 に ZnTe の膜厚に対する外部量子効率の実験結果および解析結果を示す。但し、実線が計算結果、(●)が実験結果である。p-ZnTe の膜厚を薄くしていくと、外部量子効率が改善され 50 \AA で 44% が得られた。しかし、外部量子効率は膜厚 50 \AA でピークをもち、 20 \AA では逆に低下している。そこで、この原因を検討するために、外部量子効率の入射光強度依存性を測定した。図 3.17 に He-Cd レーザ ($\lambda=442\text{ nm}$) の入射光強度を変えたときの外部量子効率を示す。図より入射光強度に対して、量子効率が減少傾向であることが判明した。光検出器において入射光強度に対して外部量子効率が低下する原因としては、内部の直列抵抗による電圧降下が発生したためだと考えられる。それは、入射光強度を上げていく、つまり光電流が増加すると直列抵抗部分によって素子に対して順バイアスが発生し、電流がダイオード側を流れ外部回路に電流が流れないからである。この直列抵抗の発生原因は p-ZnTe を薄くしたことにより、Au との接触抵抗が増加したためだと考えられる。つまり、あまりにも p-ZnTe を薄くすると Au との接触抵抗が増加するため、逆に量子効率が落ちるという結果になった。よって、 50 \AA 程度が接触抵抗の影響を受けない膜厚の限度であると考えられ、p-ZnTe の最適な膜厚が 50 \AA であることが判明した。

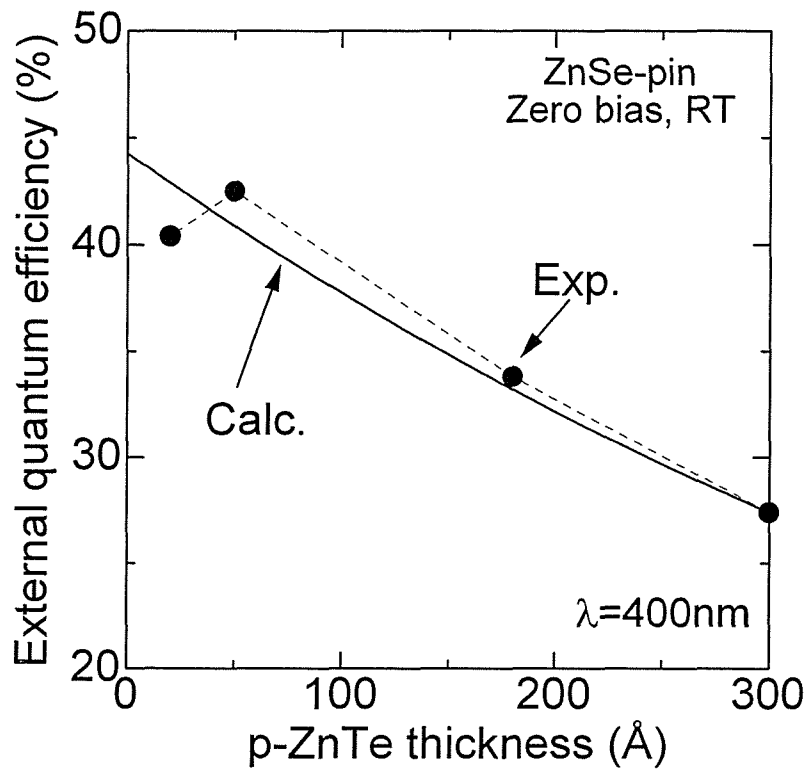


図 3.16 p-ZnTe の膜厚に対するの外部量子効率の実験値と解析結果

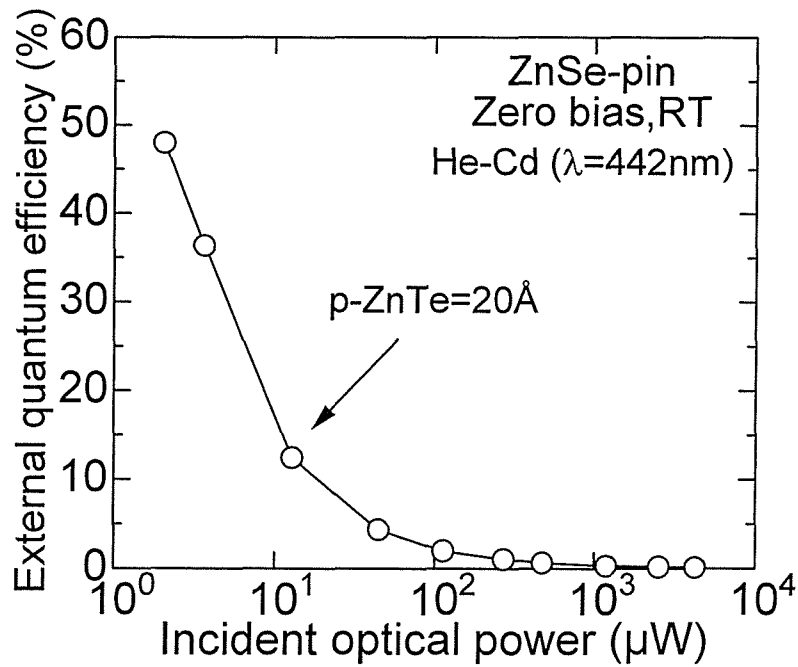


図 3.17 p-ZnTe cap 層厚が 20Å の ZnSe-pin 型 PD の外部量子効率入射光強度依存

ここで、図 3.16の $p\text{-ZnTe}=50\text{\AA}$ では実験データが解析結果を上回っていることが判明した。これは $p\text{-ZnTe}$ を薄くした結果、吸収損失の低減とは別に量子効率を改善する働きをしていることを示している。そこで、表面の反射損失に注目し実験を行った。図 3.18に $p\text{-ZnTe}$ を薄くした場合の反射損失を示す。 $p\text{-ZnTe}$ の膜厚が 180\AA 以上では 400nm での反射損失が $33\sim 34\%$ であったが、 $p\text{-ZnTe}$ を 50\AA へ薄くした結果、反射率が $26\sim 27\%$ に低下した。これは、 $p\text{-ZnTe}$ の膜厚が減少したことにより等価屈折率が減少したためだと考えられる。よって、図 3.16の実験データと解析結果のズレは反射損失が低下したため発生したことが判明した。

3.3.2 逆バイアスによる光検出器の高感度化

ZnSe-pin 型 PD における最後の損失成分は $p\text{-ZnSe}$ からの窒素拡散による $p\text{-ZnSe}$ の膜厚の増加であった。これを改善する方法は、 $p\text{-ZnSe}$ を薄くするか逆バイアス動作させるかである。膜厚の削減に関しては作製出来る限度であったので逆バイアスによりこの損失成分を改善する。

図 3.19に光電変換層上部の構造を最適化した ZnSe-pin 型 PD($p\text{-ZnTe cap}=50\text{\AA}$, $p\text{-ZnSe}/p\text{-ZnTe SL}=126\text{\AA}$, $p\text{-ZnSe}=200\text{\AA}$)に逆バイアス $0\sim 15\text{V}$ を印加した場合の外部量子効率を示す。図中の 460nm (バンド端)付近で見られる基礎吸収端の長波長シフトはフランツケルディッシュ効果と呼ばれ、電界強度が $1\times 10^5\text{V/cm}$ 以上から現れる現象である。これより ZnSe-pin 型 PD が十分に逆バイアス動作されていることが立証された。 400nm の外部量子効率は 0V で 46.5% であったが、 15V 印加すると 53% に達した。また、 455nm で最大外部量子効率 63.4% を観測した。これらの結果をもとに 15V 印加時の収集効率の解析結果を図 3.20に示す。収集効率の解析より、 $p\text{-ZnSe}=100\text{\AA}$ の場合実験値と最も良い一致を示した。また、超格子電極及び反射損失を考慮した $p\text{-ZnSe}$ 上部の入射光強度 F (破線)と全収集効率 η_{total} (○)を比較すると差はほとんどなく、この素子の $p\text{-ZnSe}$ における変換損失は 1% 未満となった。最後にこの素子の逆バイアス 15V におけるすべての光損失を図 3.21に示す。解析の結果、構造上の損失($p\text{-ZnSe}$ 及び超格子電極の損失)は 400nm で合計 20% まで抑制された。残りの大きな損失は表面反射損失の 26% のみとなった。

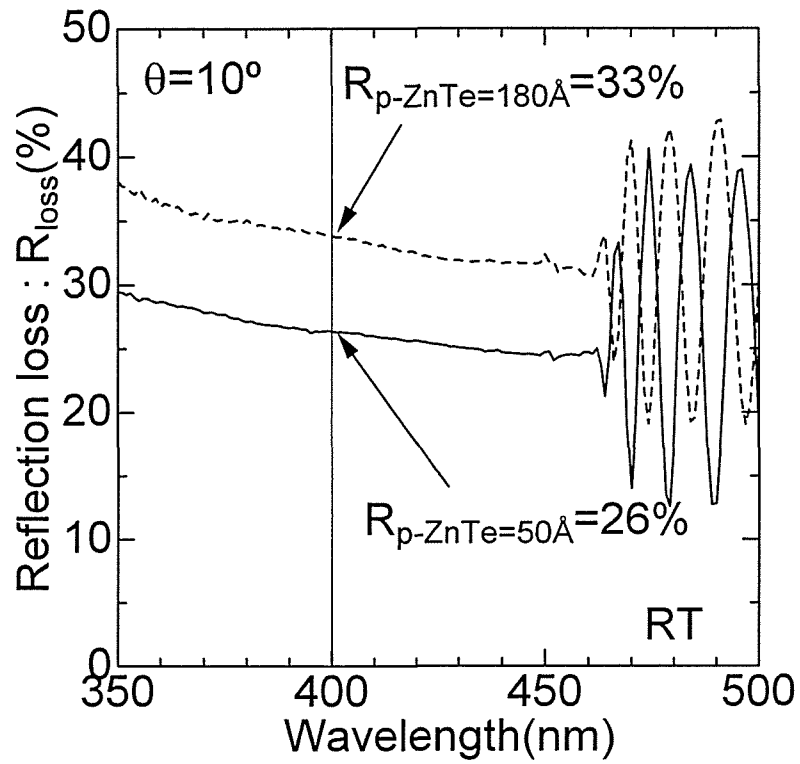


図 3.18 p-ZnTe の膜厚に対する反射損失

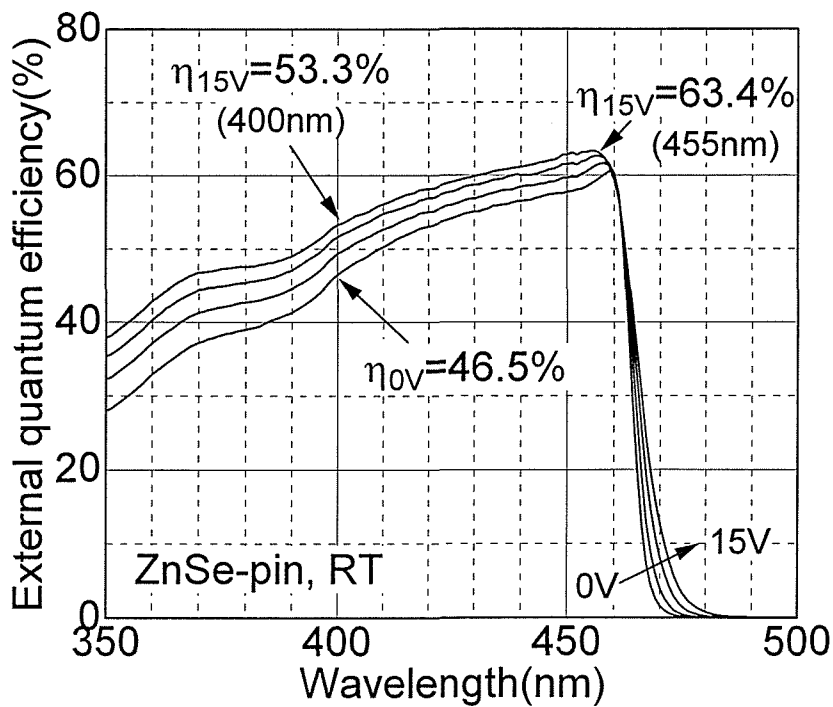


図 3.19 構造を最適化した ZnSe-pin 型 PD の逆バイアス動作による量子効率の改善

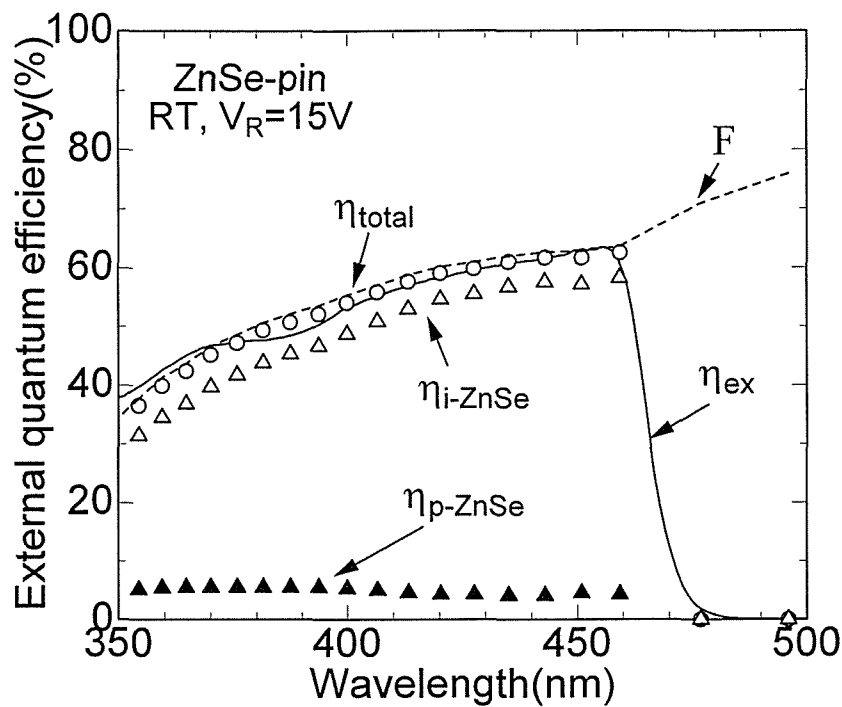


図 3.20 構造を最適化し逆バイアスを 15V 印加した ZnSe-pin 型 PD の収集効率解析結果

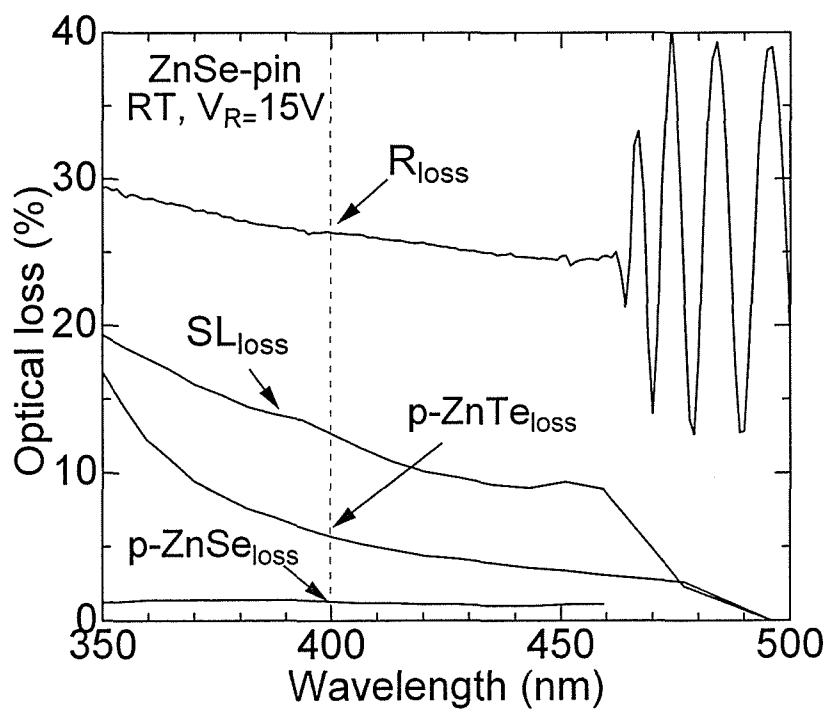


図 3.21 構造を最適化し、逆バイアスを 15V 印加した ZnSe-pin 型 PD の表面光損失

3.3.3 表面反射防止膜の形成

半導体材料はそれの持つ屈折率に応じ、必ず入射光が表面で反射される。光検出器において入射光の表面反射はすべて損失となってしまう高感度を得るためには表面の反射損失を低減する必要がある。表面反射を抑える方法はいくつかあるが、最も簡単な方法は入射光の波長 λ に対する1/4波長膜 [厚さ= $\lambda/(4n_1)$]の誘電体薄膜(屈折率 n_1)を受光面に設けることである。しかし、ZnSe上の反射防止膜の研究は太陽電池等で行われてきたが、超格子電極上(p-ZnTe/SL/p-ZnSe)へ応用した報告はない。

本研究では ZnSe-pin 型 PD の反射率より等価屈折率を決定し、その等価屈折率を用いて反射防止膜材料および膜厚をシミュレーションにより決定した。次に、電子線蒸着法を用いて誘電体薄膜を蒸着し、膜の均一性、表面の反射損失の変化と外部量子効率の変化および蒸着によるダメージを検証した。

(a) 反射防止膜の原理

実用的な半導体の表面における反射率は、波長依存性はあるものの、通常 30%~50%である。この反射率を低減する誘電体などの薄膜を反射防止膜という。反射防止膜の簡単な原理を以下に示す。いま、空気、反射防止膜、半導体の屈折率をそれぞれ n_2 、 n_1 、 n_0 、反射防止膜の厚さを d とすると、反射率 R は次の式で表される[60]。

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2 \cos \theta}{1 + r_1^2r_2^2 + 2r_1r_2 \cos \theta} \quad (3.4)$$

$$r_1 = \frac{(n_0 - n_1)}{(n_0 + n_1)}, \quad r_2 = \frac{(n_1 - n_2)}{(n_1 + n_2)}, \quad \theta = \frac{4\pi n_1 d}{\lambda} \quad (3.5)-(3.7)$$

上式より、反射防止膜の厚さが波長の 1/4 のとき、つまり、 $d = \lambda/(4n_1)$ において反射率が最小になる。この条件における反射率 R_{\min} は

$$R_{\min} = \left[\frac{(n_1^2 - n_0 n_2)}{(n_1^2 + n_0 n_2)} \right]^2 \quad (3.8)$$

となる。反射率が 0 となる条件は上式より反射防止膜の屈折率が

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_2} \quad (n_0 \doteq 1) \quad (3.9)$$

のときである。

(b) 等価屈折率の決定

反射防止膜の設計をするためには半導体の屈折率が必要となる。しかし、ZnSe-pin 型 PD の表面部分は超格子電極(p-ZnTe/SL/p-ZnSe)を設けているため、どの程度の屈折率になるか予測がつかない。そこで本研究では、光検出器の表面反射率より等価屈折率を決定した。反射率と屈折率の関係は一般に次式で表わされる。

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (4.10)$$

上式に図 3.18の p-ZnTe=50Åの反射損失を代入すると屈折率は図 3.22で表わされる。計算の結果 ZnSe-pin 型 PD の等価屈折率は青～紫外線光域で 2.8～3.3 であった。

(c) 反射防止膜の設計

ZnSe-pin 型 PD の屈折率は、図 3.22より青-紫外線光域で 2.8-3.3 であるので、式(3.9)から反射防止膜として必要な屈折率は 1.6～1.8 ということになる。そこで、表 3.2に示す 3 種類の反射防止薄膜(誘電体薄膜)について反射損失の理論検討を行った。ただし、反射損失は 400nm で最小となるように膜厚を設定し、誘電体の屈折率は文献値を用いた[61,62]。図 3.23 に各反射防止膜の反射損失のシミュレーション結果を示す。解析の結果、400nm の反射率は SiO₂ 膜で約 4%まで、Al₂O₃ および、SiN では 1%以下まで反射率を低減することが可能だと考えられる。

表 3.2 反射防止膜の理論解析

	屈折率	膜厚(Å)	R _{loss} :400nm (%)
SiO ₂	1.46	680	3.5
Al ₂ O ₃	1.77	560	1.6
Si ₃ N ₄	2.00	510	< 0.1

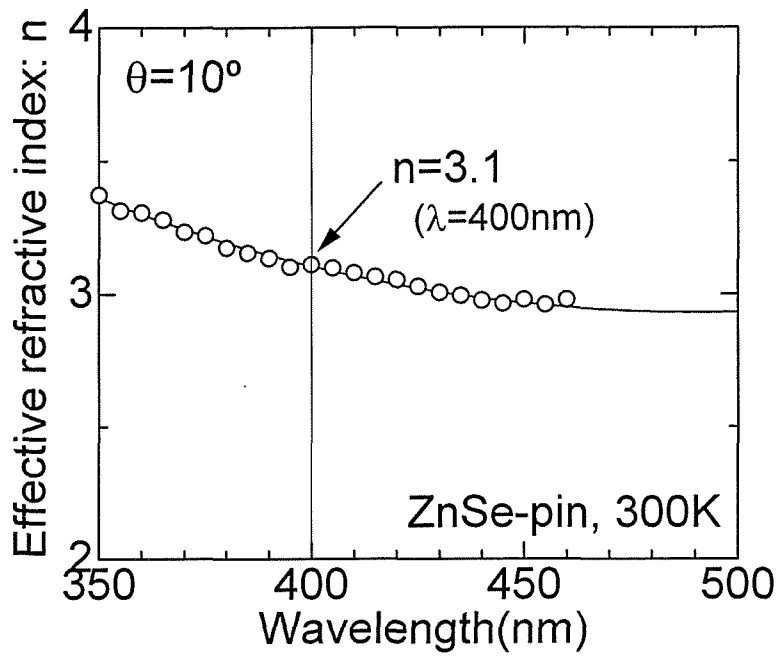


図 3.22 ZnSe-pin 型 PD の等価屈折率

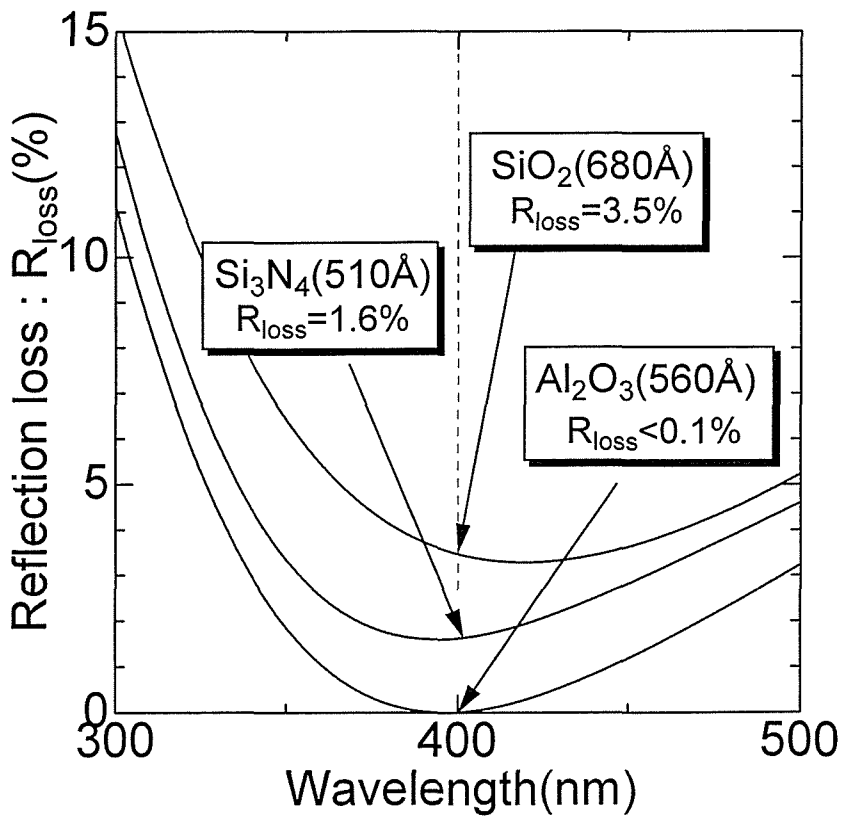


図 3.23 反射防止膜のシミュレーション結果

(d) SiO₂ 反射防止膜の形成による反射損失の低減

理論解析結果をもとに ZnSe-pin 型 PD 上に電子線蒸着法を用いて反射防止膜の形成を行った。サンプルは構造を最適化した ZnSe-pin 型PDを用い、反射防止膜としては他の研究でも使用頻度が高くまた解析より反射損失を 5%以下まで低減可能な SiO₂を選択した。表 3.3に電子線蒸着法の蒸着条件を示す。なお、SiO₂ 堆積膜の膜厚は段差計を用いた。

表 3.3 電子線蒸着法の蒸着条件

ターゲット	SiO ₂
電子線	6KeV、30mA
基板温度	RT
真空度	5×10 ⁵ Torr
堆積膜	780Å
堆積速度	5Å/s

図 3.24に ZnSe-pin 型PD上に反射防止膜としてSiO₂を付加した場合の表面反射損失の実験値(実線)および解析結果(○)を示す。実験結果より、反射防止膜無しの素子(ベアチップ)では400nm 付近での反射損失は約 26%であるが、反射防止膜としてSiO₂を780Å付加することにより約 5%まで反射損失が低減された。また、シミュレーション結果と実験結果はよい一致を示し、反射防止膜のシミュレーション結果が正しいことを示している。

(e) 反射防止膜形成による外部量子効率の改善とダメージ

図 3.25に逆バイアス15Vを印加し、室温で測定したSiO₂膜堆積前後の外部量子効率の測定結果を示す。反射防止膜としてSiO₂を780Å表面に形成した結果、外部量子効率が400nm で53%から64%に、また455nm では78%まで量子効率が10%近く向上した。この結果455nm では実用化レベルである約 80%の外部量子効率を実現した。しかし、図 3.24の反射損失測定結果と外部量子効率の向上率とを比較すると 4%程度外部量子効率が改善されていないことが判明した。そこで、この4%の損失を検討するため、面内の外部量子効率測定を行った。

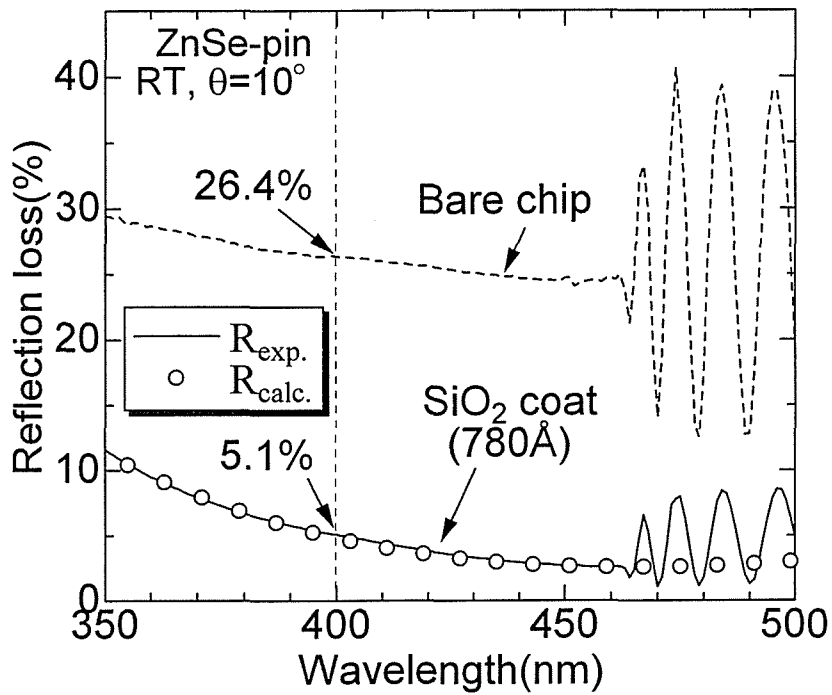


図 3.24 反射防止膜 SiO₂を付加した ZnSe-pin 型 PD の反射損失

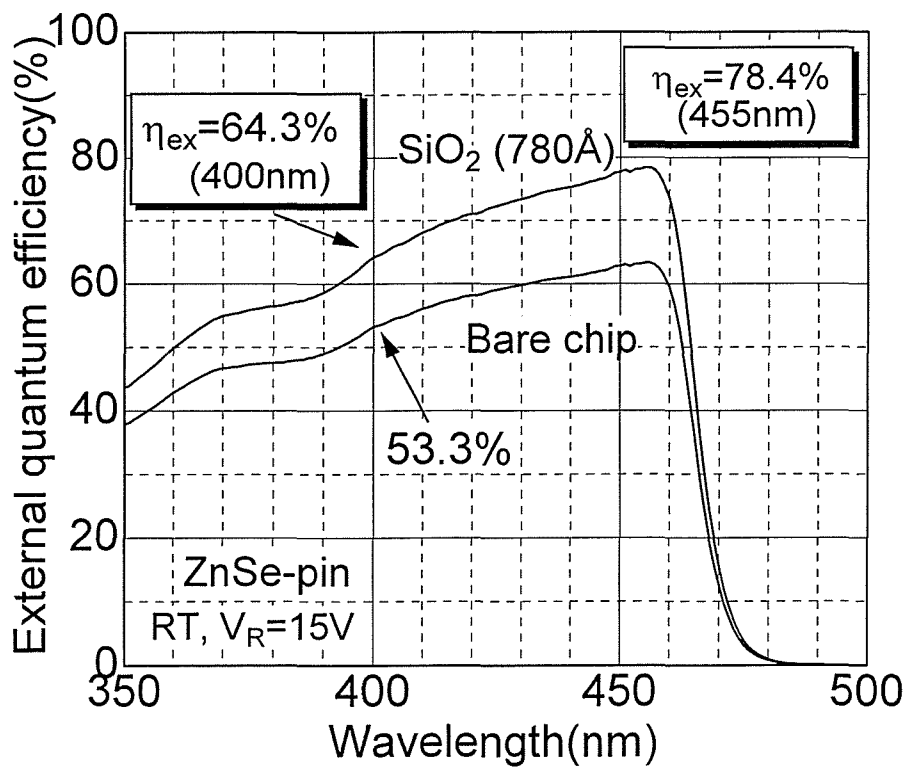


図 3.25 反射防止膜(SiO₂=780Å)付加時の外部量子効率

図 3.26に、He-Cd レーザ($\lambda=442\text{nm}$)を $\phi=0.2\text{mm}$ まで絞って測定した面内の外部量子効率変化を示す。但し、図の 0 点は Au との境界である。実験の結果、面内における外部量子効率の変化は観測されず、反射防止膜はほぼ均一に形成されている。この結果、外部量子効率が理論値通り改善されなかった理由は表面の平坦性の問題ではなく、 SiO_2 の結晶品質に問題があり膜厚 780\AA の SiO_2 内で約 4%の光を吸収してしまったためだと考えられる。この結晶品質の悪化は、 SiO_2 を室温で堆積したことが原因だと考えられ、今後、堆積条件の検討が必要となる。

次に、電子線蒸着法による SiO_2 膜堆積によるダメージを評価した。図 3.27に暗状態の逆方向 I-V 特性を示す。実験の結果、暗電流は悪化するどころか、むしろ若干改善している。これは電子線蒸着法による膜の堆積では結晶にダメージを与えないことを示している。また、暗電流が僅かに改善した理由は、 SiO_2 による側面の不活性化効果であると考えられる。

以上より、電子線蒸着法による SiO_2 膜の形成は不完全であるが、量子効率を 10%程度改善可能なことから反射防止膜として有効である。今後、反射防止膜の堆積条件を検討し、更に最適化した膜厚を用いることで 70%以上の外部量子効率が可能であると考えられる。

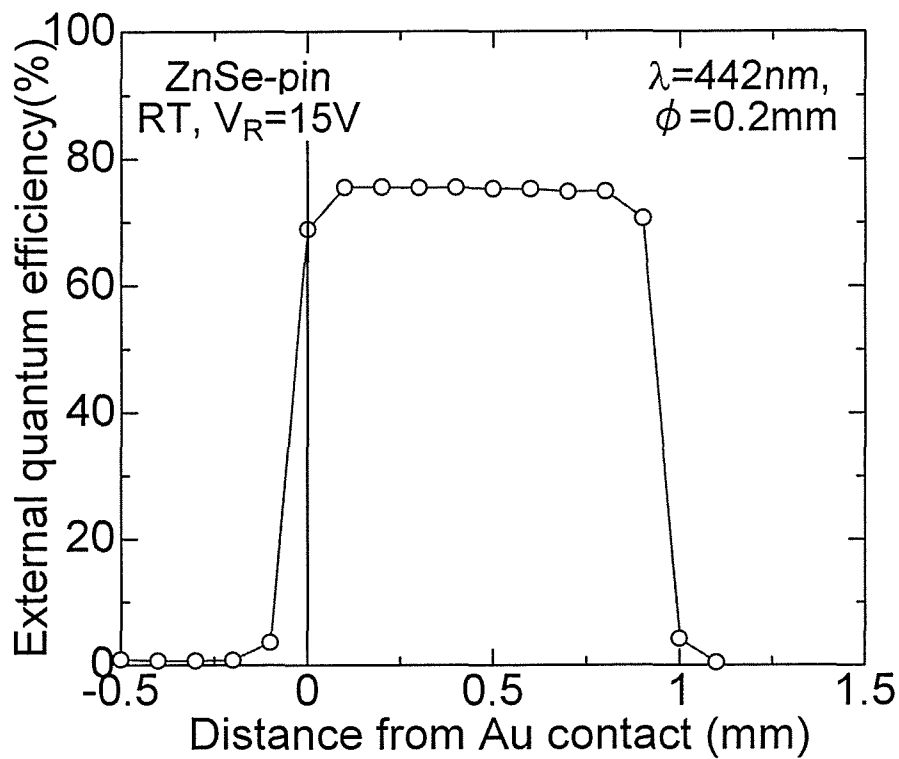


図 3.26 SiO_2 を付加した ZnSe-pin 型 PD の外部量子効率の面内分布

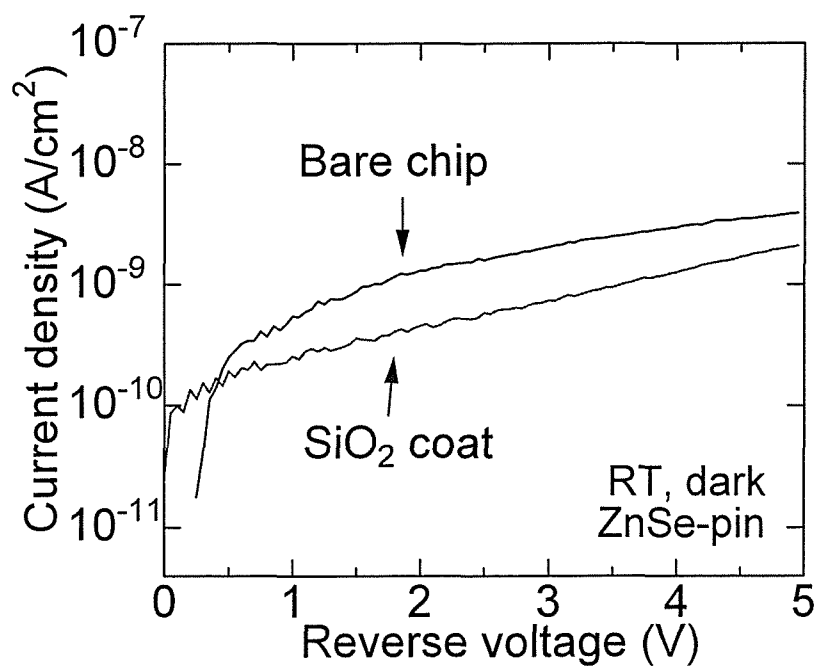


図 3.27 SiO_2 膜形成による I-V 特性の変化

3.4 高感度青-紫外光域 ZnSe-pin型 PD の特性

これまで行ってきた研究によって、外部量子効率が 65~80%の高感度青-紫外光域 ZnSe-pin 型 PD を実現した。ここでは高感度化した光検出器 (図 3.28)の特性を他の光検出器と比較検討し、また素子の応答速度測定と劣化試験より実用化に向けた研究を行った。

(a) 外部量子効率

図 3.29に ZnSe-pin、ZnMgSSe-pin、Si-pin、GaN-pin 型 PD の外部量子効率の比較を示す [8,19,63]。ZnSe-pin 型 PD の外部量子効率は青色領域($\lambda=455\text{nm}$)で 78%、次世代 DVD の波長帯である紫色($\lambda=400\text{nm}\sim 420\text{nm}$)では 65%、紫外線帯($\lambda=350\text{nm}$)では 43%であった。これを他の短波長用光検出器と比較すると、400nm~455nm で Si-pin の 1.3 倍~2 倍、ZnMgSSe-pin の 1.5~4 倍、350nm 付近でも GaN-pin の 3 倍に達し、外部量子効率は青-紫外光域で世界トップレベルである。400nm 付近での外部量子効率は 65%以下に留まっているが、反射防止膜材料および膜厚を最適化することにより、70%以上の外部量子効率が期待される。よって、ZnSe-pin 型 PD は青-紫外光域光検出器として高いポテンシャルを有することが証明された。

(b) 暗電流の比較

次に GaN-pin、Si-pin との暗電流の比較を行った結果を図 3.30に示す [8, 64]。ZnSe-pin 型 PD の暗電流は同じワイドギャップ半導体の GaN と比較すると三桁近く改善されたが、Si と比較すると一桁大きいことが判明した。本来、Si よりバンドギャップが大きい ZnSe は、理想的には Si 以下の暗電流になるはずである。そこで、ZnSe-pin の暗電流発生原因を以下に検討する。一般に暗電流の発生は活性層中でのマクロおよびマイクロ欠陥による発生電流、側面のリーク電流、トンネル電流が原因である。この内、トンネル電流は ZnSe がワイドギャップ半導体であるため発生しにくく、また側面のリーク電流はメサ加工により低減され、さらに i-ZnSe 中のマイクロ欠陥は成長条件の最適化により 10^{11}cm^{-3} 以下まで低減されたことから、これらは暗電流への寄与は小さいと考えられる。よって $10^{-8}\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の暗電流の発生原因は光電変換層内に導入された $8\times 10^6\text{cm}^{-2}$ 以上のマクロ欠陥(貫通転位)のためだと考えられる。そこで、マクロ欠陥による暗電流が支配的な図 3.30の GaN-pin(貫通転位 $10^8\sim 10^{10}\text{cm}^{-2}$)と ZnSe-pin を比較すると、GaN よりマクロ欠陥が 2~3 桁改善したことにより、暗電流が 3~4 桁改善されている。つまり、Si-pin 以下の暗電流を得るためには光電変換層内のマクロ欠陥を 10^6cm^{-2} 以下まで改善すれば良いことになる。本研究で作製した ZnSe-pin は GaAs 基板との格子不整合率が 0.27%存在するため、マクロ欠陥が 10^7cm^{-2} まで達してしましたが、GaAs と格子整合が可能な ZnSSe 3 元混晶を光検出器に導入することで、この問題は解決可能だと考えられる。

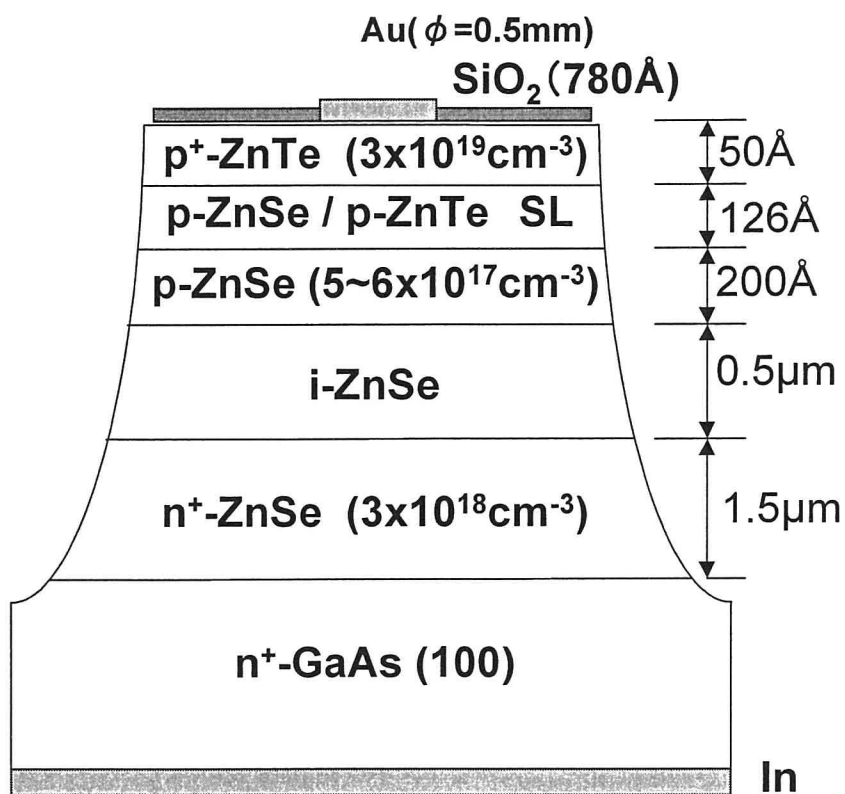


図 3.28 構造を最適化した ZnSe-pin の構造図

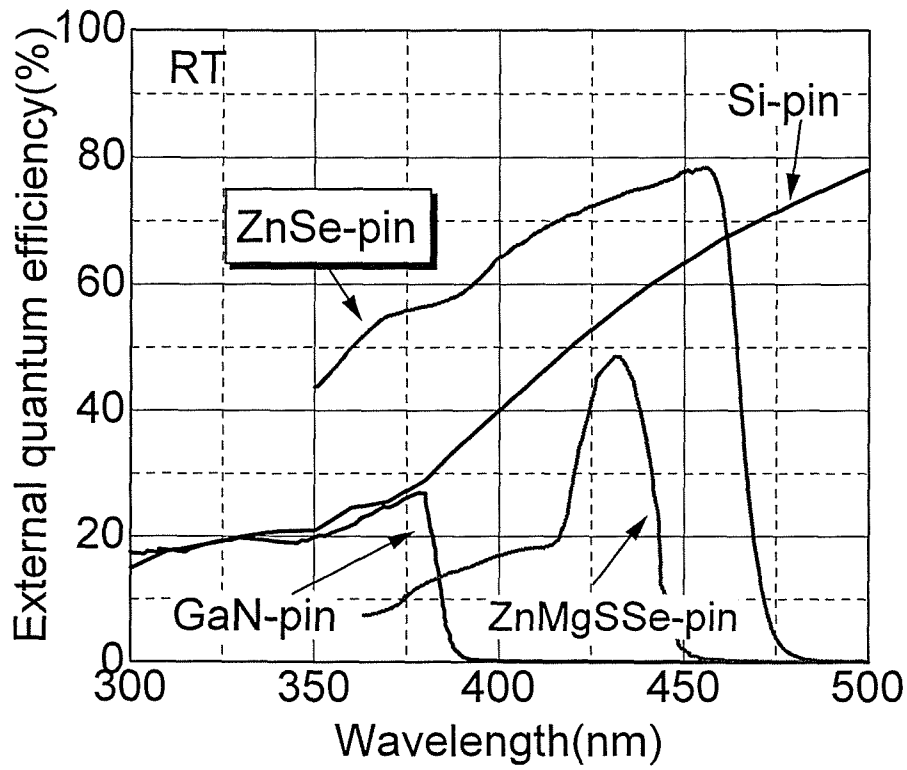


図 3.29 pin 型 PD の外部量子効率の比較

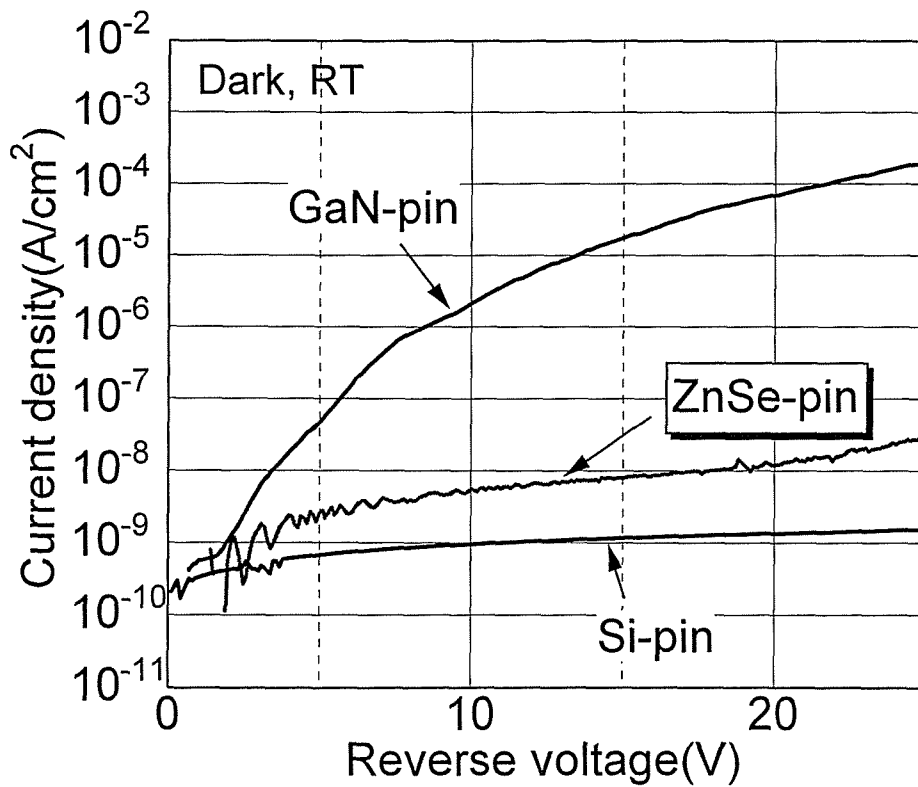


図 3.30 pin 型 PD の暗電流の比較

(c) 開放端電圧の比較

本来、pin 型 PD は逆バイアス動作させるため、開放端電圧について議論されることはないが、ZnSe はワイドギャップ半導体であるため開放端電圧の増加が観測された。図 3.31に開放端電圧の入射光強度依存性を示す。測定の結果を比較すると、Si-pin 型 PD はバンドギャップが 1eV 程度であるので、入射光強度に対して開放端電圧は直ちに飽和し、電圧も 0.2~0.3V 程度に止まっている。一方 ZnSe-pin 型 PD は、開放端電圧が 1.7V 以上を示し、Si と比較すると 5 倍程度大きい。また、Si より高い入射光強度で飽和している。これらの結果を、pin 型 PD に応用することはできないが、例えば順方向バイアスを印加して使用されるフォトランジスタに応用することで他の素子以上の特性が期待される。

(d) ZnSe-pin 型 PD の光応答速度

pin 型 PD は高い外部量子効率と高速応答が必要である。ここでは光検出器の応答速度(応答時間)を測定した結果を示す。応答速度の測定にはパルス幅 1~2nsec の N_2 パルスレーザー($\lambda=460\text{nm}$)を使用した。測定は負荷抵抗 1k Ω を使用し、オシロスコープにより観測した。但し、素子容量は 174pF である。

まず素子容量 C と負荷抵抗 R を用いて理論的な応答時間を検討する。一般に C および R を用いると応答時間 t は $t=2.2CR$ で表わされる[65]。よって、理論的には 0.38 μs が得られるはずである。次に ZnSe-pin 型 PD の光応答時間の測定結果を図 3.32に示す。一般に応答時間はパルスピーク時の 90%~10%までの時間で表わされ、実験結果より応答時間は 0.5 μs であることが判明した。しかし、この値は理論的に計算した応答時間 0.38 μs と一致しない。この結果のずれは、抵抗の見積もりが間違っていることを示している。そこで、理論的に 0.5 μs の応答時間が得られる抵抗値を計算したところ、1.3k Ω であることが判明した。つまり、負荷抵抗とは別に 300 Ω の直列抵抗が存在していることを示している。これは、Au/p-ZnTe/SLにおける接触抵抗が原因だと考えられ、接触抵抗の低減が応答時間改善の一つの課題と考えられる。

次に実験的に得られた応答時間 t より応答速度(遮断周波数)fを計算すると、一般にパルス光を入射した場合 $f=0.35/t$ で表されるので $f=700\text{kHz}$ であることが判明した。光検出器の実用化レベルは 100MHz 程度であるので応答速度は 1/100 程度までしか達していない。この原因は先ほど示した接触抵抗のほかに 174pF という大きなキャパシタンスのためだと考えられる。本研究で作製可能な素子直径は数 mm 程度であるため、実用化されている光検出器の面積の 100~10000 倍程度大きい。よって、作製した ZnSe-pin 型 PD の応答速度は CR 時定数のキャパシタンスにより大きく低下しているが、素子を微小化すれば 100MHz 以上の高速応答も可能だと考えられる。

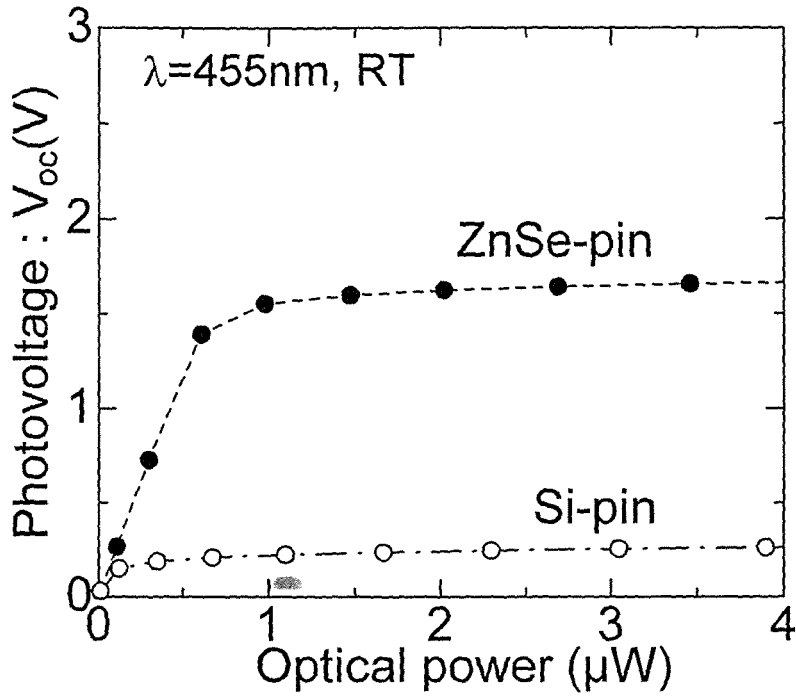


図 3.31 pin 型 PD の開放端電圧の比較

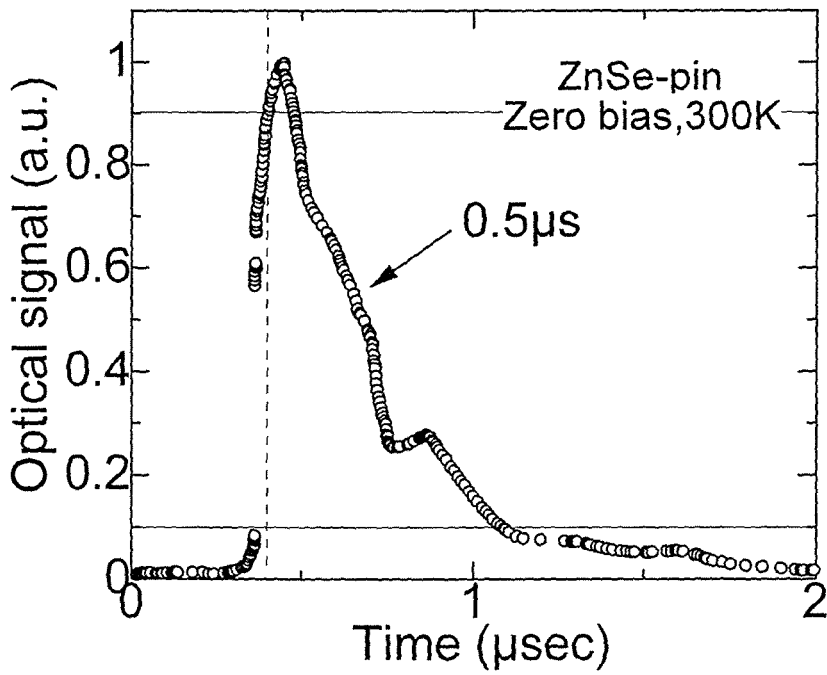


図 3.32 ZnSe-pin 型 PD の応答速度

(e) ZnSe-pin 型 PD の動作寿命

ZnSe 光デバイスの最大の問題は動作寿命である。ZnSe ベースの LD や LED は p-ZnMgSSe クラッド層および活性層中で増殖するマイクロ欠陥により素子の寿命は LD で 500 時間、LED では 2000 時間程度に止まっている[66, 67]。これらの光デバイスは活性層もしくは p-ZnMgSSe クラッド層に少数キャリアを注入することで、マイクロ欠陥が生成され素子劣化が起これと考えられている。しかし、活性層内でキャリアを生成する受光デバイスでも同様の劣化が起これるかという問題がある。

本研究では、作製した ZnSe-pin 型 PD の素子劣化試験に対する暗電流、外部量子効率の変化と p-ZnSe 窓層内のマイクロ欠陥濃度の変化を測定することで素子の動作寿命(安定性)について検証した。但し、素子劣化試験は室温、暗状態で逆バイアス 20V を印加し続けた状態で行い、マイクロ欠陥の検出には DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy)法、外部量子効率の測定には He-Cd レーザ($\lambda=442\text{nm}$)を用いた。

図 3.33 に 80 時間まで劣化試験を行った ZnSe-pin 型 PD の暗電流と外部量子効率の変動を示す。暗状態で劣化させた場合、外部量子効率に大きな変動は観測されなかった。また、暗電流は悪化するどころかむしろ改善する傾向であることが判明した。これは初期エージング効果だと考えられる。

次に劣化時間に対する p-ZnSe 層中の H1 欠陥濃度の変化を DLTS 法により測定した。また、同素子を順バイアス動作させた場合の変化も示す。但し、H1 欠陥は窒素に関連した複合欠陥であることが山口らにより報告されている[59]。図 3.34 に H1 欠陥の変動を示す。図中で、(●)は逆バイアス下(PD モード)の劣化試験結果、(○)は順バイアス下(LED モード)での劣化試験結果である。PD モードで劣化試験を行った結果、H1 濃度の変動はほとんど観測されなかった。一方、素子を LED モードで劣化試験を行ったところ pin 型 PD でも LED や LD と同様、マイクロ欠陥が増殖することが判明した[68]。つまり、pin 型 PD では少数キャリアを注入することがないので、LED などと異なりマイクロ欠陥の増殖による素子劣化は発生しにくいと考えられる。よって、初期劣化試験で外部量子効率の低下や暗電流が悪化しなかった原因は、PD モードではマイクロ欠陥の増殖が発生しなかったためだと結論づけられ、ZnSe-pin 型 PD は長期安定性が期待できる。

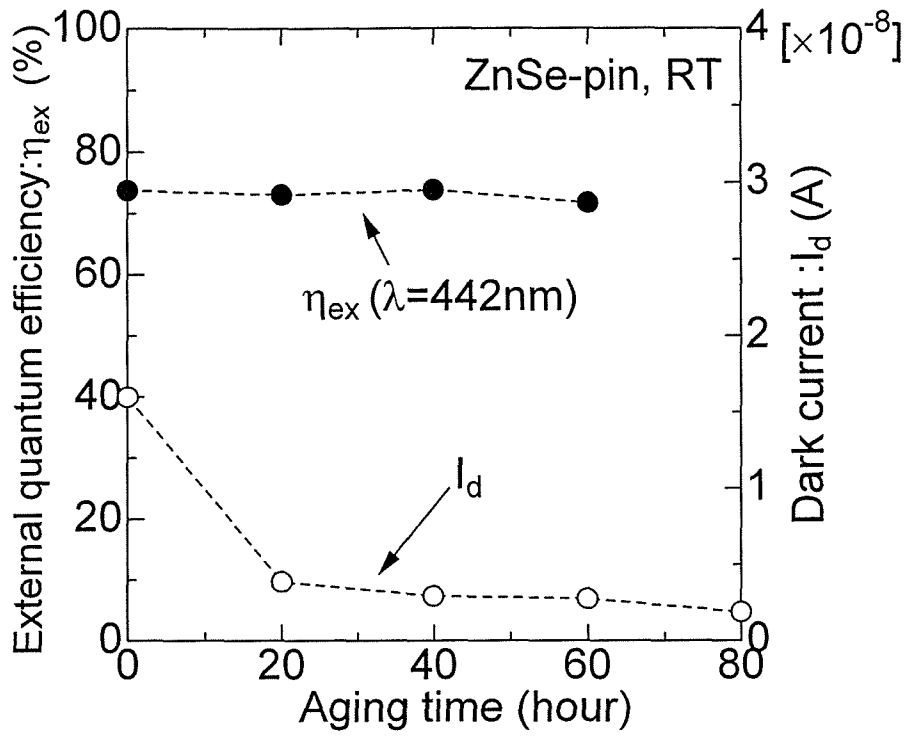


図 3.33 ZnSe-pin 型 PD 劣化試験による暗電流と外部量子効率の変化

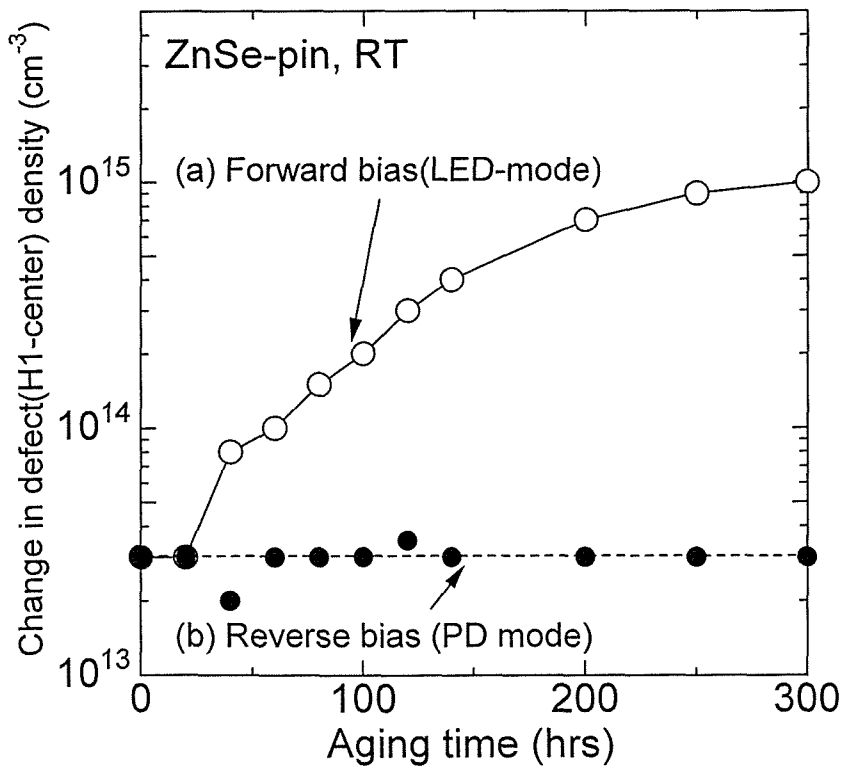


図 3.34 劣化試験による p-ZnSe 層中の H1 欠陥の濃度変化

3.5 まとめ

この章では、第2章で確立された光検出器作製の要素技術をもとに、高感度 ZnSe-pin 型フォトダイオード(Photodiode: PD)の実現を目指し研究を行った。

はじめに、作製した ZnSe-pin 型 PD の外部量子効率や収集効率の解析などから光検出器の光損失成分を検討した。その結果、光検出器における光損失の原因は

- ① $0.6\ \mu\text{m}$ の拡散長と $5 \times 10^6\ \text{cm/s}$ の界面再結合速度による p-ZnSe 層の光電変換損失
- ② p-ZnTe 層及び超格子電極での光吸収損失、
- ③ p-ZnSe から i-ZnSe 層への窒素の拡散による p-ZnSe の膜厚増加
- ④ 表面反射損失

であった。

これらを改善するため、まず p-ZnSe 層の膜厚の最適化を検討した。その結果、p-ZnSe 層における損失を最も低減可能な膜厚は p-ZnSe が完全に空乏化しない膜厚である $200\ \text{\AA}$ であった。この最適な膜厚における p-ZnSe での損失を、更に改善するため素子を逆バイアス動作させた結果、p-ZnSe 層での光損失が 1%以下まで改善された。次に、p-ZnTe cap 層の膜厚の最適化を行った結果、p-ZnTe の膜厚を薄くすると表面反射損失と吸収損失が低減されることから、大きく量子効率を改善することが可能であることが判明した。しかし、 $20\ \text{\AA}$ まで薄くすると金属との接触抵抗が上昇し、それにとまらぬ電圧降下により逆に量子効率が低下した。よって、電圧降下が発生せず最も高い量子効率を得られる $50\ \text{\AA}$ が最適な膜厚であった。最後に、表面反射防止膜による量子効率の改善を検討した結果、電子線蒸着法により堆積した SiO_2 ($780\ \text{\AA}$ 厚)により反射損失を 5%まで改善することが可能となった。これらすべての光損失を低減することにより、青色領域での外部量子効率は世界トップレベルであり、また実用化レベルの 78%の ZnSe-pin 型 PD を実現した。

次に高感度化した ZnSe-pin 型 PD の他の素子特性を検証した。素子の暗電流は Si-pin 型 PD より一桁大きい $10^{-8}\ \text{A/cm}^2$ であった。この暗電流は光電変換層中のマクロ欠陥($\sim 10^{-7}\ \text{cm}^{-2}$)の影響で発生したが、GaAs 基板との格子整合が可能な ZnSSe 3 元混晶を導入することで、この問題は解決可能だと考えられる。光応答速度は遮断周波数数が $700\ \text{kHz}$ までしか達しておらず、実用化レベルの 1/100 程度であった。この原因の大部分は $174\ \text{pF}$ の素子容量のためであり、今後、素子を微小化することで $100\ \text{MHz}$ 以上の高速応答も可能だと考えられる。最後に素子劣化試験を行った結果、ZnSe-pin 型 PD は ZnSe-LD や ZnSe-LED と異なりマイクロ欠陥の増殖による素子劣化は発生せず、長期安定動作が可能であることが示された。

第4章 ZnSe-pn 型 PD の APD 動作

4.1 はじめに

アバランシェフォトダイオード(Avalanche Photo-Diode: APD)は素子自体に光電流(キャリア)に対する増倍機能を持つ非常に高感度な光検出器で、また高速応答が得られるため光ファイバ通信に必要な素子として実用化されている。

APD におけるキャリア増倍は一般に光電変換層で吸収したキャリアを空乏層内の高電界中で加速させ、キャリアの衝突イオン化によるアバランシェ増倍効果を用いている。そのため、APD には $E > 10^5 \text{V/cm}$ 以上の電界強度を必要とし、高い増倍率をもつ APD を作製するためには暗電流の抑制が一つのキーポイントとなる。APD でもう一つ重要になることはキャリアのイオン化率である。イオン化率とはキャリア一個が単位長さ走行した時に生成する電子-正孔対の個数のことで、電子によるイオン化率を α 、正孔によるイオン化率を β という。この α と β の比 $k(= \beta / \alpha)$ は APD の増倍雑音に関連し、その比が ∞ か 0 に近いものほど増倍雑音は小さい [69]。現在実用化されている APD のイオン化率比 k は III-V 系化合物半導体 GaAs-APD で $k=2$ 、IV 族半導体 Ge-APD で $k=2$ であるのに対して、Si-APD は $k=1/10 \sim 1/50$ と他の半導体に比べて一桁近く小さい [70, 71]。また、Si-APD は暗電流を数 nA/cm^2 まで抑制できることから、低雑音で信頼性の高い APD 素子として実用化されている。しかし、Si などバンド端付近の吸収係数が低い間接遷移型の半導体を用いた APD は光吸収によるキャリアの生成と、生成したキャリアの衝突イオン化による増倍効果をなるべく狭い空乏層で実現するために、光吸収層と増倍層を分離させた p^+ 層/ p (光吸収層)/ p^+ (グレーディット層)/ p (増倍層)/ n^+ 層のようにキャリア濃度に変化をもたせた構造が採用されている [9]。これは、印加電圧をなるべく下げるための工夫であるが、それでも数 μm 程度の空乏層を必要とするため $100 \sim 200\text{V}$ の逆バイアス動作しなければならない欠点があった。また、直接遷移型の半導体でもバンドギャップの小さな InGaAs を用いた APD は、暗電流を低減するため InGaAs を光吸収層、InP を増倍層といったように Si-APD と同様、光吸収層とキャリアの増倍層を分離する必要があった [6]。一方、ZnSe は直接遷移型のワイドギャップ半導体であるため、このような複雑な構造と膜厚を必要とせず、基本的な pn 型もしくは pin 型構造と数十 V の逆バイアス動作で暗電流が小さくまた高感度が得られる APD を実現することが可能だと考えられる。

本章では ZnSe をベースとしたフォトダイオード(Photodiode: PD)を高電界動作させ、II-VI 族ワイドギャップ化合物半導体で初めての APD 動作を検証した。次に ZnSe-APD のイオン化率を増倍率の実験値と理論解析をもとに決定した結果を記述した。最後に得られたイオン化率を理論的に解析した。

4.2 ZnSe-APD の設計と作製

APD は増倍機能を有する光検出器であるが、基本的には pin 型 PD や他の PD と同様、入射された光子を確実にキャリアに変換しなくてはならない。ZnSe 系 PD において 98%以上の外部量子効率を実現するために必要な空乏層幅は、3.2.2 項での考察より $0.5 \mu\text{m}$ であった。よって、ZnSe-APD には $0.5 \mu\text{m}$ の空乏層幅で、さらに Si-APD より優位性を持たせるため 30V 程度でもアバランシェブレイクダウンを発生させキャリア増倍効果が期待できる素子構造を設計する必要がある。

そこでまず、pn 型 PD のアバランシェブレイクダウン電圧について検討する。一般に片側階段接合のブレイクダウン電圧 V_B (V) はバンドギャップを E_g (eV)、キャリア濃度を N_D (m^{-3}) とすると次式で表されることが知られている[70]。

$$V_B = 60 \left(\frac{E_g}{1.1} \right)^{1.5} \left(\frac{1 \times 10^{22}}{N_D} \right)^{0.75} \quad (4.1)$$

また、この電圧における空乏層幅 W_m (m) は比誘電率を ϵ_s 、真空誘電率を ϵ_0 (F/m)、素電荷を q (C) とすると次式で表わされる。

$$W_m = \left[\frac{2\epsilon_s\epsilon_0 V_B}{N_D} \right]^{0.5} \quad (4.2)$$

これらの式に $E_g=2.69\text{eV}$ 、 $N_D=1.5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、 $\epsilon_s=9.25$ を代入すると、 $V_B=30\text{V}$ 、 $W_m=0.45 \mu\text{m}$ が得られ必要とする条件をほぼ満足できる。

次に pin 型 PD のブレイクダウン電圧を検討する。pin 型 PD は高抵抗の i 層(p 層、n 層)を挿入しているため、印加電圧のほとんどが i 層に掛かり、同じ空乏層幅でも pn 接合とは電界強度が異なる。しかしながら、ブレイクダウンを起こす電界強度とキャリア濃度の関係は片側階段接合と基本的に同じである。したがって、i 層の厚さを W とするとブレイクダウン電圧 V_B' は片側階段接合の V_B と W_m を用いると次式で表わされる[72]。

$$V_B' = V_B \frac{W}{W_m} \left(2 - \frac{W}{W_m} \right) \quad (4.3)$$

この式に i-ZnSe のキャリア濃度 $N_D=1 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ と i-ZnSe の膜厚 $W=0.5 \mu \text{m}$ を代入すると V_B' は 50V となり、30V ではアバランシェ増倍効果が期待できない。よって本研究では ZnSe-pn 型 PD を APD の基本構造とした。

図 4.1 に MBE 法で作製した ZnSe-pn 型 PD の構造を示す。素子の構造は p-ZnSe ($5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) / n-ZnSe ($1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) の pn 接合で膜厚は図に示す通りである。p-ZnSe に対するオーミック接触として p-ZnSe/p-ZnTe 超格子電極を設け、金属電極には表面に Au のスポット電極、裏面には In 電極を蒸着した。素子はリーク電流を低減するために Br-メタノールによりメサ加工を施している。

ここで、本研究で作製した pn 型 PD は C-V 測定の結果、不純物濃度勾配 $a=9.6 \times 10^{21} \text{cm}^{-4}$ を有する傾斜接合であることが判明した。よって、以後の実験は傾斜接合として取り扱った。

4.3 ZnSe-pn 型 PD の APD 動作の実現

4.3.1 ZnSe-pn 型 PD のアバランシェブレイクダウン

半導体中でキャリアの衝突イオン化を発生させるためには少なくとも 10^5V/cm 以上の電界が必要であり、APD 動作させるためには暗電流の抑制が重要となる。そこで、pin 型 PD と同様、ZnSe-pn 型 PD を Br-メタノールによりメサ加工を行い暗電流の低減をはかった。

図 4.2 に ZnSe-pn 型 PD のエッチング前後の電流-電圧特性を示す。図に示すようにメサエッチングを行っていないサンプルは、逆バイアスが 1~2V でも 10^{-6}A/cm^2 以上の暗電流が発生し、逆バイアス 10V では 10^{-4}A/cm^2 に達したため、十分なバイアスを印加できなかった。一方、メサ加工を行った素子はリーク電流が 3 桁以上低減し、15V 以上 ($5 \times 10^5 \text{V/cm}$) の高電界動作が可能となった。そして、27V ($7.8 \times 10^5 \text{V/cm}$) 付近でブレイクダウンと思われる電流増加を観測した。この真性なブレイクダウンの発生起源を決定するために、以下にブレイクダウン電圧の検証を行った。

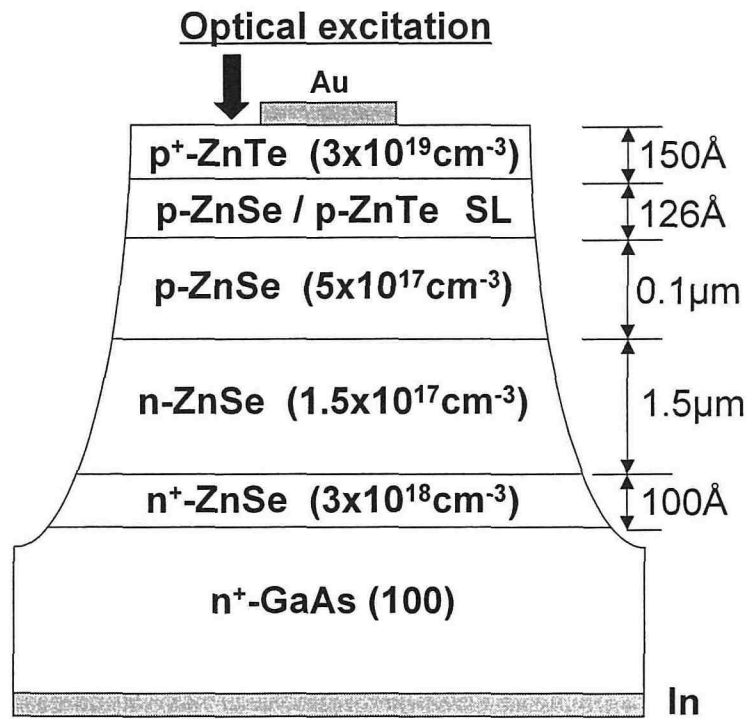


図 4.1 サンプル構造図

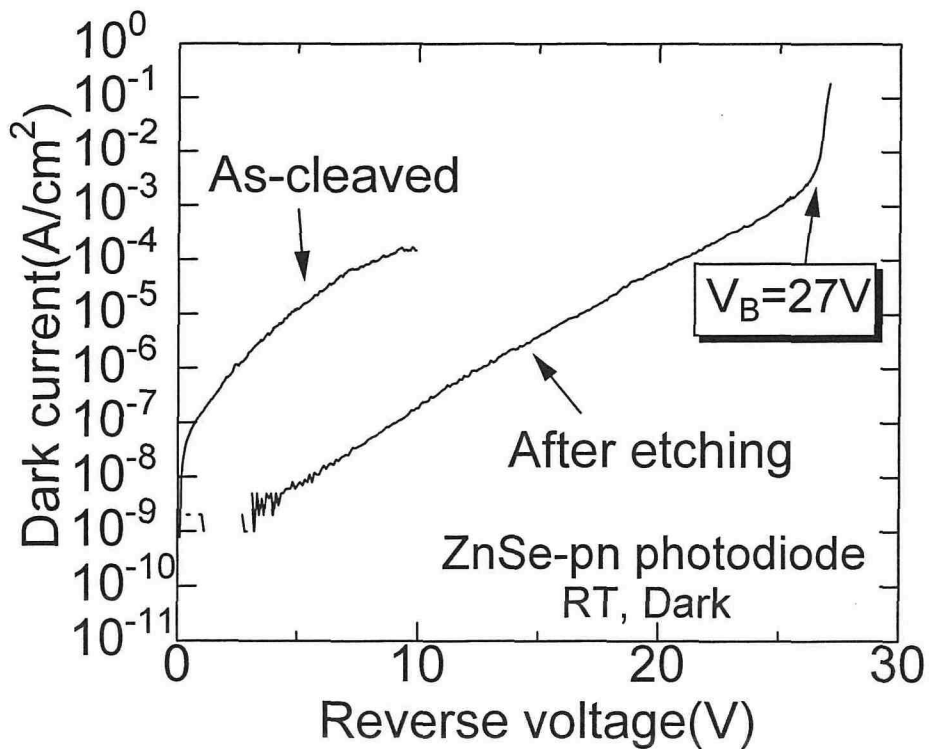


図 4.2 エッチング前後の逆バイアス特性

半導体材料で考えられるブレイクダウンとは以下の3つである。

- ① 側面の絶縁が破壊されることによるブレイクダウン
- ② pn 接合部分をキャリアがトンネルするトンネルブレイクダウン
- ③ 高電界中の衝突イオン化によるアバランシェブレイクダウン

これら3つのブレイクダウンの中で、光信号の増幅が可能なブレイクダウンは③のアバランシェブレイクダウンのみである。一般に Si や Ge のブレイクダウン電圧は $4E_g/q$ 以下ではトンネルブレイクダウン、 $6E_g/q$ 以上ではアバランシェブレイクダウンとされている[72]。つまり、ZnSe では16V以上のブレイクダウンはアバランシェブレイクダウンということになり、27Vで発生したブレイクダウンはアバランシェブレイクダウンと考えられる。しかし、このブレイクダウンをより詳しく検証するためにブレイクダウン電圧の温度依存性を測定した。3つのブレイクダウンをブレイクダウン電圧の温度依存性より判定する方法は

- ① 絶縁破壊によるブレイクダウンであるならば温度依存性はない。
- ② トンネルブレイクダウンであるならば温度低下と共にブレイクダウン電圧が増加する。
- ③ アバランシェブレイクダウンであるならば温度低下と共にブレイクダウン電圧が減少する。

である。このよう温度依存性が現れる理由を以下に示す。トンネルブレイクダウンでは温度の低下に伴いバンドギャップが大きくなり、また、キャリア濃度が低下するため障壁幅が広がることで、ブレイクダウン電圧が上がる。一方、アバランシェブレイクダウンでは温度が低くなると格子振動が弱まり、キャリアの平均自由行程が長くなるため、イオン化に必要なしきいエネルギー以上の運動エネルギーを得るための電界強度、すなわち電圧が小さくなる。このためアバランシェブレイクダウンでは温度低下とともにブレイクダウン電圧が減少する。

図 4.3にブレイクダウン電圧の温度依存性を示す。実験の結果ブレイクダウン電圧は温度低下とともに減少する傾向で、300K~100K までで 5V の電圧の減少を観測した。よって、このブレイクダウンはアバランシェブレイクダウンである。

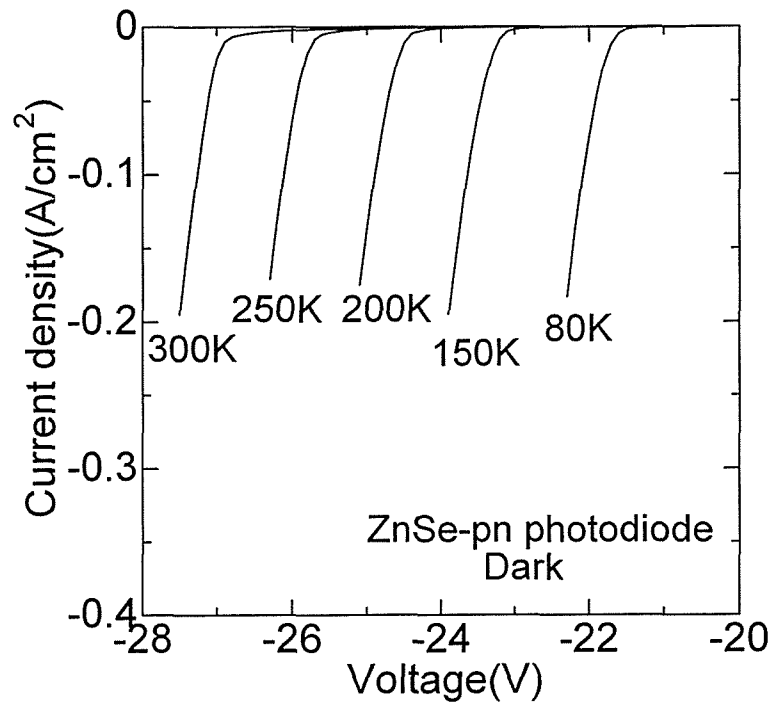


図 4.3 ブレークダウン電圧 V_B の温度依存性

4.3.2 ZnSe-pn 型 PD の APD 動作

暗状態における逆方向特性の検証によって、ZnSe-pn 型 PD のブレイクダウンがアバランシェブレイクダウンであることを確認した。ここからは、光を照射し実際に APD 動作を検証する。

図 4.4に He-Cd レーザ($\lambda=442\text{nm}$ 、 $70\ \mu\text{W}$)照射時と暗状態の I-V 特性を示す。ただし、暗電流と光を照射したときの電流との差を光電流とする。実験の結果、 $0\sim 20\text{V}$ ($E_{\text{max}}=1.5\sim 6.5\times 10^5\text{V/m}$)付近までは光電流が徐々に増加し、 20V 以上では光電流の急激な増加を観測した。このような光電流の変化は次のことが考えられる。 $0\sim 20\text{V}$ までの光電流の増加は、逆バイアスにより p-ZnSe の一部が空乏化し、p-ZnSe 領域での光吸収損失が低減したための外部量子効率の向上であると考えられる。一方、 20V 以上では外部量子効率の増加に加え、キャリアの衝突イオン化によるアバランシェ増倍効果が発生したと考えられる。

図 4.5に図 4.4の光電流を 0V の光電流で規格化した光電流の増倍率を示す。但し、横軸は最大電界強度を示している。図より、光電流の増倍率は $6.5\times 10^5\text{V/m}$ まで僅かな増加に留まっているが、それ以上の電界強度では APD 動作より増倍率が急激に増加している。そして、 $7.8\times 10^5\text{V/m}$ の高電界下において最大増倍率 50 を観測した。このような APD 動作による光電流の増倍効果は II-VI 族ワイドギャップ化合物半導体で、はじめて観測されたものである。

最後に外部量子効率の逆バイアス依存性を図 4.6示す。印加電圧 0V の外部量子効率は 400nm で 15%、バンド付近の 455nm でも 23%に留まっている。これは、p-ZnSe の光吸収損失により空乏層内に入射する光が低減したためである。しかし、電圧増加とともに p-ZnSe の吸収損失が低減し全体の量子効率が上昇する傾向を示した。そして、 20V 以上で APD 動作による増倍効果が発生し、 23.5V で外部量子効率が 100%、 26.5V で最大の外部量子効率 400%を観測した。 400nm でも 26.5V での外部量子効率は 300%に達した。このことから、ZnSe-APD は青～紫外域カバーする高効率な光検出器であると考えられる。また、必要とする電圧も 30V 程度であり、Si に代わる APD として有望である。

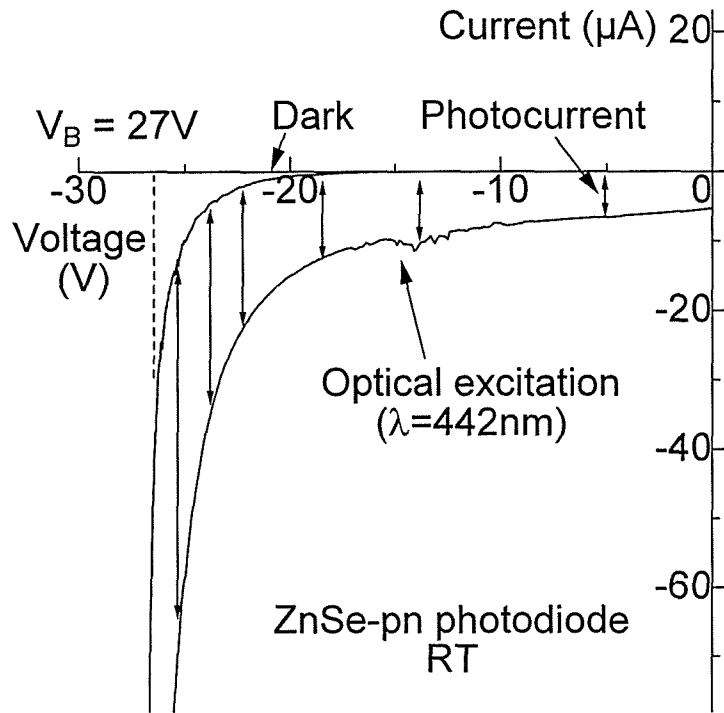


図 4.4 ZnSe-pn フォトダイオードの I-V 特性

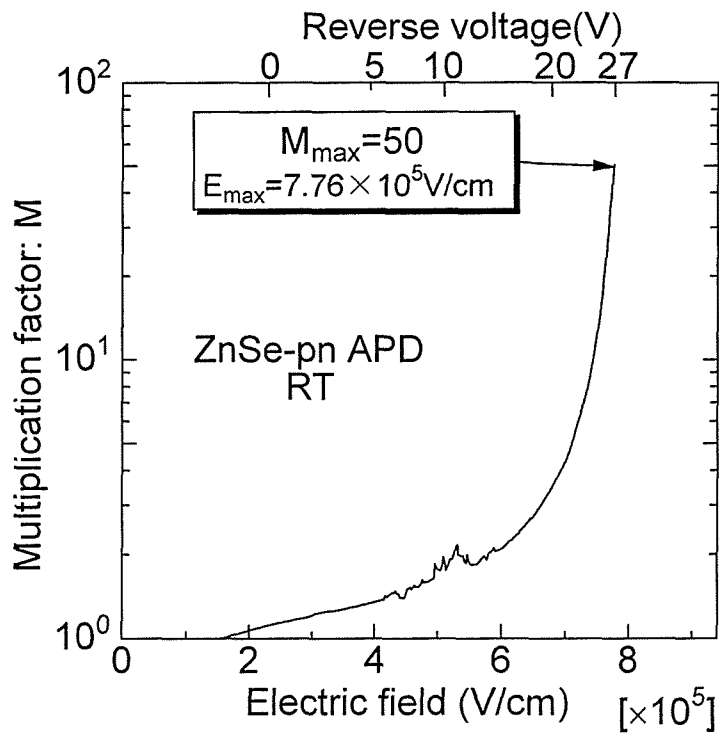


図 4.5 ZnSe-APD の増倍率

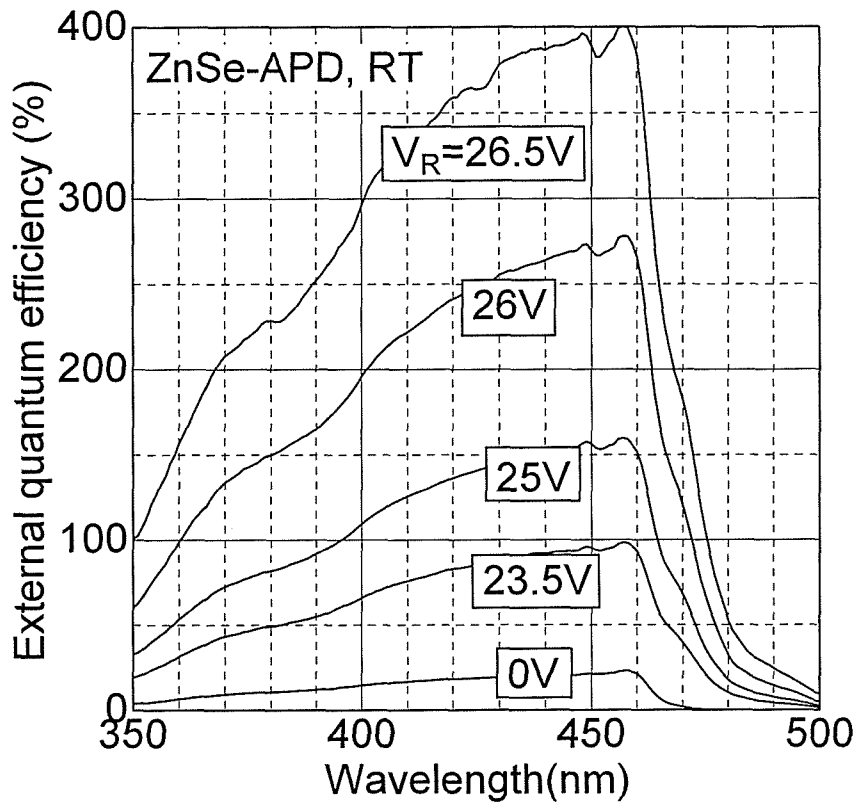


図 4.6 ZnSe-APD の外部量子効率電圧依存性

4.4 ZnSe-APD のイオン化率

今回得られた最大の増倍率は 50 であった。しかし、APD においてこの値は決して大きくない。それは、ZnSe-APD の構造の最適化を行っていないからである。そこで、本研究では APD を最適設計する上で最も重要なパラメータである電子のイオン化率(α)および正孔のイオン化率(β)を電子もしくは正孔のみを注入した場合の増倍率の実験値とシミュレーションより決定した。

4.4.1 実験サンプルと評価方法

実験サンプルには MBE 法により作製した ZnSe-pn 型 APD を用いた。キャリア濃度および膜厚を図 4.7 に示す。素子はリーク電流を低減するため Br-メタノールで側面をメサ加工した。更に裏面より光を照射するために、GaAs を表 4.1、表 4.2 の条件で除去した。入射光には空乏層外(拡散長領域)ですべての光を吸収させるため、He-Cd レーザ($\lambda=325\text{nm}$)を用いた。ここで、表面から光を入射した場合を電子注入、裏面から光を入射した場合を正孔注入とし、それぞれの増倍率を M_n 、 M_p とする。

但し、本素子も C-V 測定の結果、不純物濃度勾配 $a=3.7 \times 10^{22}\text{cm}^{-4}$ を有する傾斜接合であった。よって、以後は傾斜接合として考察する。

表 4.1 GaAs 基板(300 μm 厚)の除去に用いたエッチング液1

Etchant	2mol/l NaOH : H ₂ O ₂ : H ₂ O = 1 : 1 : 1
Etching temperature	28~36°C
Etching time	35min
Etching rate	8~6 $\mu\text{m}/\text{min}$

表 4.2 GaAs 基板(300 μm 厚)の除去に用いた選択エッチャント

Etchant	NH ₃ OH : H ₂ O ₂ : H ₂ O = 1 : 66 : 100 (pH=8.7)
Etching temperature	20~30°C
Etching time	5min
Etching rate	GaAs=1 $\mu\text{m}/\text{min}$ ZnSe=0.05 $\mu\text{m}/\text{min}$

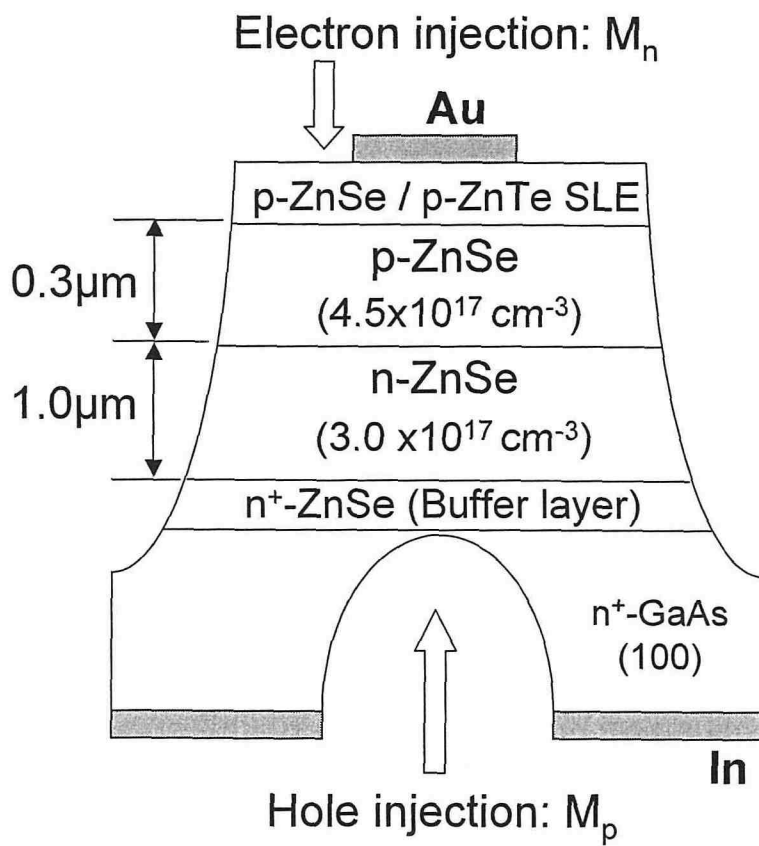


図 4.7 サンプル構造図

4.4.2 測定の結果

まず、この素子のブレイクダウンを検証するため、I-V 特性の温度依存性を測定した。図 4.8に暗状態の I-V 特性の温度依存性を示す。室温におけるブレイクダウン電圧は 17V 付近で、また、温度の減少に伴いブレイクダウン電圧が減少している。よってこのブレイクダウンは 4.3.1 項で示したように、アバランシェブレイクダウンである。これより、この素子は APD 動作が可能なことが示された。

次に室温で He-Cd レーザ($\lambda=325\text{nm}$)を ZnSe-APD に照射した場合の、電子および正孔の増倍率を測定した。図 4.9に電子の増倍率(M_n)と正孔の増倍率(M_p)を示す。ただし、増倍率は空乏層の広がりによる増加を規格化し、また弱電界における量子効率を 1 とした。図 4.9より電子および正孔のどちらを注入した場合とも増倍効果は 7V 以上で発生し電圧の増加と共に上昇している。しかし、 M_n が M_p よりも電圧に対する増減が大きく、15V の最大増倍率は $M_n=5.5$ が $M_p=3.7$ であった。この結果は逆バイアス 10V~15V の電界強度($E=6.9\sim 8.6\times 10^5\text{V/cm}$)において、電子のイオン化率(α)が正孔イオンの化率(β)より大きいことを示している。

4.4.3 増倍率のシミュレーションによるイオン化率の決定

実験より得られ M_n 、 M_p の電圧依存性から増倍率の理論シミュレーションを用いてイオン化率 α 及び β を以下で決定する。

一般に電子および正孔のイオン化率 α (cm^{-1})、 β (cm^{-1})は電界 E (V/cm)の関数であり次式で表わされることが明らかにされている[70]。

$$\alpha(E) = \alpha_0 \cdot \exp\left(-\left[\frac{\alpha_1}{E}\right]^m\right) \quad (4.4)$$

$$\beta(E) = \beta_0 \cdot \exp\left(-\left[\frac{\beta_1}{E}\right]^m\right) \quad (4.5)$$

ただし、 α_0 、 α_1 、 β_0 、 β_1 、 m は定数である。これらの定数のうち、 m は半導体によって $m=1$ もしくは 2 であることが知られ、Si や Ge では 1、GaAs や GaP で 2 である。そこで、増倍率のシミュレーションによる数値解析を行う前に、ZnSe のイオン率の次数 m を増倍率の実験データを用いて解析的に決定した。但し、増倍率の実験値には電子の増倍率のみを用いた。

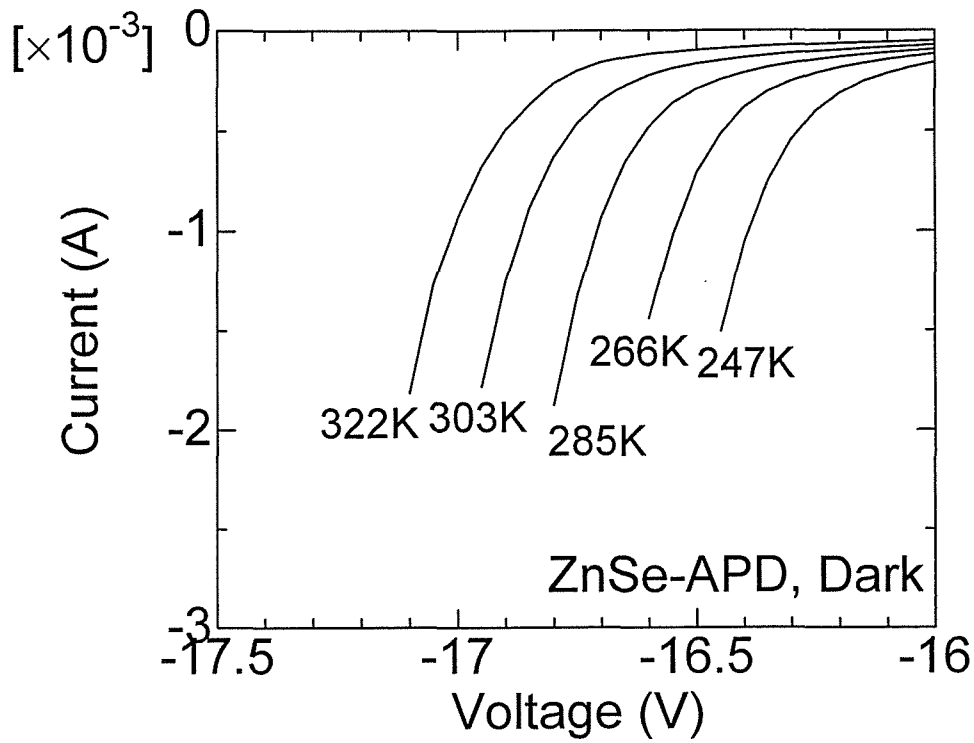


図 4.8 ZnSe-APD の I-V 特性の温度依存性

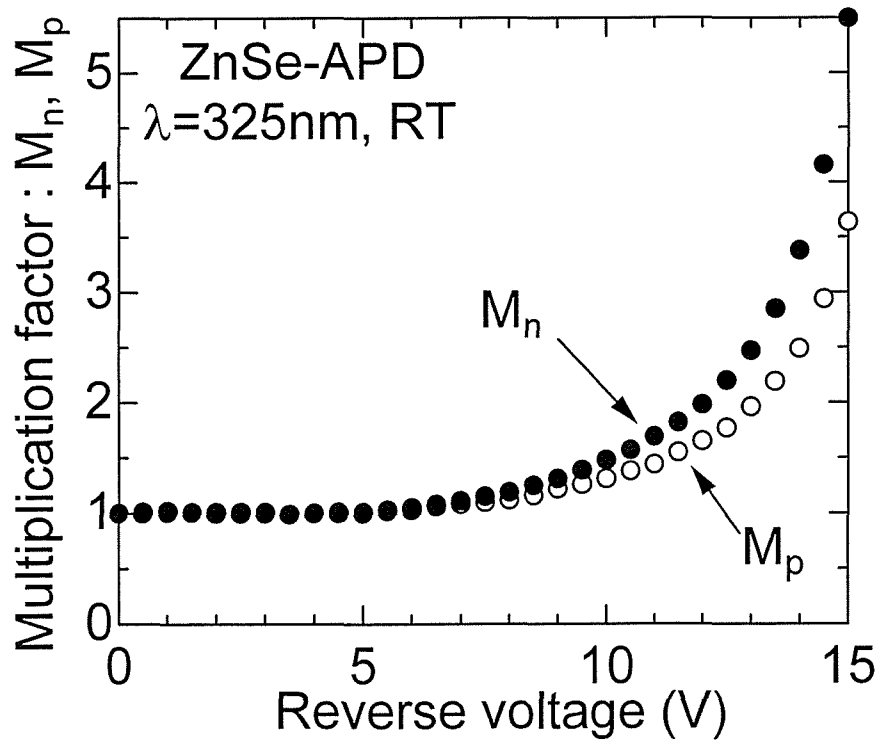


図 4.9 ZnSe-APD の電子の増倍率(M_n)と正孔の増倍率(M_p)

一般に傾斜接合の場合、増倍率 M と最大電界強度 E_m を用いるとイオン化率は次式で表わされる[73]。

$$E_m = \left[\frac{9qa(V_d - V)^2}{32\epsilon_0\epsilon_s} \right]^{1/3} \quad (4.6)$$

$$\alpha(E_m) = \pi^{-1} \frac{d}{dE_m} \int_0^{E_m} (1 - M^{-1}) \left[\frac{qa}{8\epsilon_s\epsilon_0(E_m - E)} \right]^{1/2} dE \quad (4.7)$$

但し、 a は不純物濃度勾配 (m^{-4})、 V_d は拡散電位、 ϵ_s は比誘電率、 ϵ_0 は真空誘電率、 q は素電荷である。これらの式に、 $a=3.7 \times 10^{22} \text{cm}^{-4}$ 、 $V_d=2.69$ 、 $\epsilon_s=9.25$ と図 4.9 で得られた M_n を代入すると、最大電界強度 E_m に対するイオン化率は図 4.10 の (○) ようになる。この結果をもとに、式(4.4)の α_0 、 α_1 をフィッティングパラメータとして、 $m=1$ と $m=2$ のそれぞれ場合の計算を行った結果が、図 4.10 の実線 ($m=2$)、破線 ($m=1$) である。計算の結果、 $m=2$ が良い一致を示し、イオン化率は電界に対して 2 次の関数であることが判明した。

次に、増倍率の実験値を用いて α および β を数値解析的に決定する。増倍率 M_n 、 M_p は α 、 β を用いると次式で表わされる[74]。

$$M_n = \frac{J}{J_n(0)} = \frac{1}{1 - \int_0^W \alpha \cdot \exp \left[- \int_0^x (\alpha - \beta) dx' \right] dx} \quad (4.8)$$

$$M_p = \frac{J'}{J_p(W)} = \frac{1}{1 - \int_0^W \beta \cdot \exp \left[\int_x^W (\alpha - \beta) dx' \right] dx} \quad (4.9)$$

$$W = \left\{ \frac{12\epsilon_s\epsilon_0(V_d - V)}{qa} \right\}^{1/3} \quad (4.10)$$

但し、空乏層端を 0 及び W とし、空乏層外の拡散長領域で発生した電流を $J_n(0)$ 、 $J_p(W)$ 、外部回路に流れた電流を J 、 J' とする。ここで、 α および β は電界の関数であるが、本研究で用いた素子は傾斜接合であるため空乏層の各位置での電界強度は一定ではなく次式で表わされる。但し、 x_0 は pn 接合部分の位置である。

$$E(x) = E_{\max} - \frac{qa}{2\epsilon_s\epsilon_0} (x - x_0)^2 \quad (4.11)$$

以上の式より α_0 、 α_1 、 β_0 、 β_1 をフィッティングパラメータとして増倍率のシミュレーションを行った。

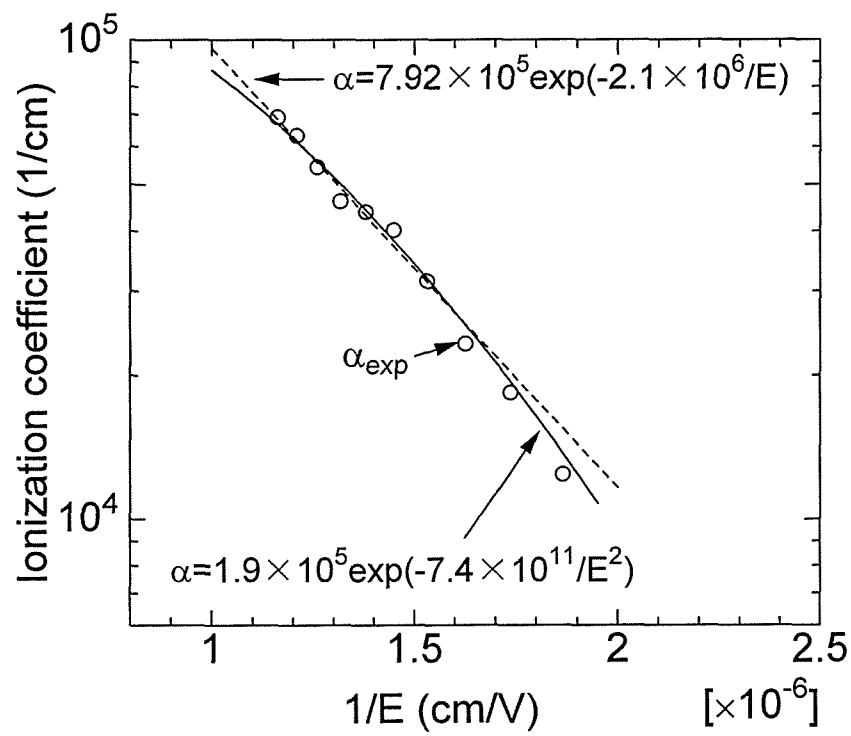


図 4.10 ZnSe-APD のイオン化率の解析的な計算結果

図 4.11に横軸を電界の最大強度、縦軸を増倍率としたときの M_n 、 M_p の実験結果とシミュレーション結果を示す。解析の結果、電界強度 $E(\text{V/cm})$ に対して増倍率が最も実験結果とよい一致を示した電子のイオン化率 $\alpha (\text{cm}^{-1})$ と正孔のイオン化率 $\beta (\text{cm}^{-1})$ は以下の値であった。

$$\alpha (E) = 4.1 \times 10^5 \exp(-1.2 \times 10^{12}/E^2) \quad (4.12)$$

$$\beta (E) = 1.7 \times 10^5 \exp(-9.6 \times 10^{11}/E^2) \quad (4.13)$$

これらの結果を図 4.12において他の半導体と比較する[70, 71, 75]。ここで、実線は α 、破線は β である。解析の結果 ZnSe のイオン化率比は $1 \sim 2 \times 10^{-6} \text{ cm/V}$ の電界領域で $k = \beta / \alpha = 1/2 \sim 1/1.5$ であった。この値を Si と比較すると 20 倍以上も大きい、GaAs や Ge と比較するとそれほど大差はない。これは、Si より増倍雑音が大きく発生してしまうことを示している。しかし、ZnSe は E_g が 2.7eV であるにも関わらず、GaP ($E_g = 2.3\text{eV}$) とほぼ同じがむしろ低い電界強度でイオン化が発生することが判明した。また、GaN ($E_g = 3.4\text{eV}$) と比較しても、電界強度は 1/5 程度である。つまり、ZnSe-APD はワイドギャップ化合物半導体であるにも関わらず比較的低い電界強度、つまり GaP と同等の逆バイアスで APD 動作が可能であることを示している。

そこで、得られたイオン化率を用いて ZnSe-pin 型 APD および GaN-pin 型 APD のブレイクダウン電圧を以下に検討する。但し i 層の膜厚は $0.2 \mu\text{m}$ とし、ZnSe のイオン化率は α と β の平均値を用いる。一般に、 α と β が等しい場合の、ブレイクダウンの条件は次式で表わされる [74]。

$$\int_0^W \alpha dx = 1 \quad (4.14)$$

ここで、pin 型 APD の場合、空乏層内の電界強度が一定であるため α は場所の依存性がない。つまり pin 型 APD におけるブレイクダウン条件は $\alpha W = 1$ である。この条件を空乏層幅 $0.2 \mu\text{m}$ の pin 型 APD に適応すると、ブレイクダウンに必要なイオン化率 α は $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ になる。図 4.12より $\alpha = 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ が得られる電界強度は、ZnSe で $8.3 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 、GaN で $4 \times 10^6 \text{ V/cm}$ であったので、ブレイクダウン電圧は ZnSe-pin 型 APD で約 19V、GaN-pin 型 APD では約 83V となる。よって、ZnSe-APD は GaN-APD の 1/4 の逆バイアスでも十分な増倍率が得られると考えられる。しかしながら、なぜ ZnSe は GaP よりバンドギャップが 0.4eV ほど大きいにも関わらず、同程度かむしろ低い電界強度で同じイオン化率が得られるのか、以下に理由を検討する。

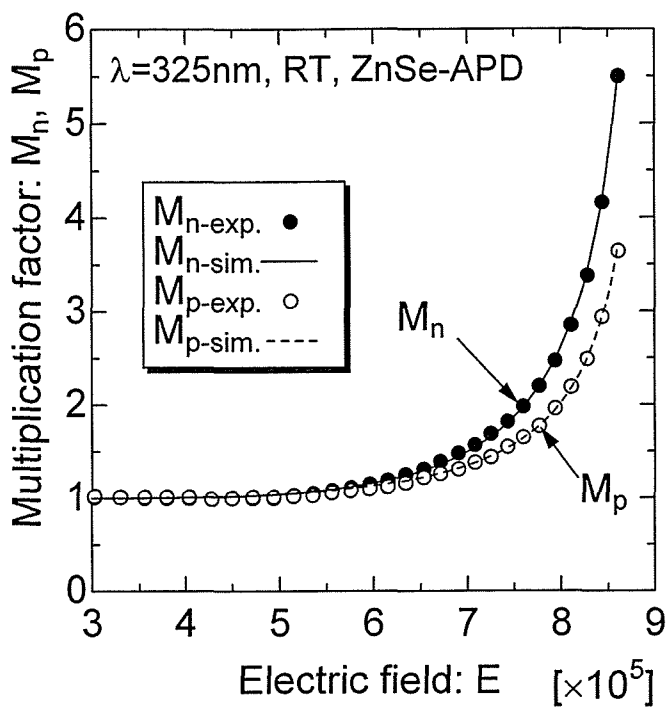


図 4.11 増倍率のシミュレーション結果と実験結果

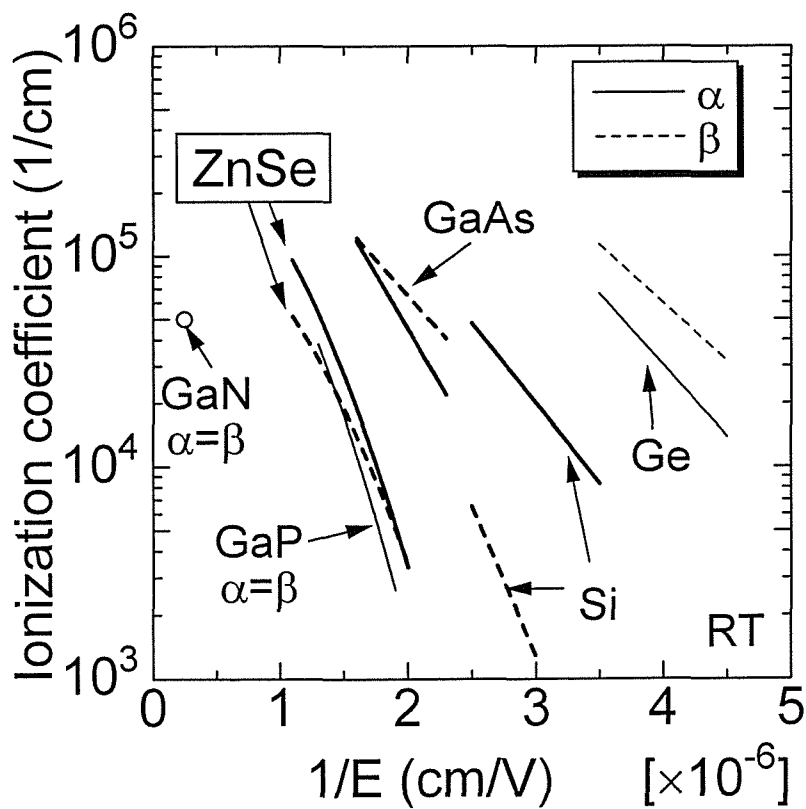


図 4.12 半導体のイオン化率電界依存性

一般に高電界時のイオン化率 α は、電界強度を E 、素電荷を q 、光学フォノンのエネルギーを e_p 、キャリアの平均自由行程を λ 、イオン化を起こすのに必要な最低のエネルギーを e_i とすると以下の式で表わされる[72]。

$$\alpha = \left(\frac{qE}{e_i} \right) \exp \left(- \frac{e_p e_i}{q^2 E^2 \lambda^2} \right) \quad (4.15)$$

しかし、ZnSe において e_p は約 30meV と知られているが、 e_i や λ に関する報告はない。そこで、まず e_i について検討する[76]。

電子による衝突電離を考え、電子の有効質量を m_e 、正孔の有効質量を m_h 、衝突前後における電子の速度を v_i 、 v_f 、衝突電離によって作られた電子と正孔の速度をそれぞれ v_e 、 v_h 、バンドギャップを E_g とすると、運動量保存則とエネルギー保存則より次式の関係が得られる[77]。

$$m_e v_i = m_e v_f + m_e v_e + m_h v_h \quad (4.16)$$

$$\frac{1}{2} m_e v_i^2 = E_g + \frac{1}{2} m_e v_f^2 + \frac{1}{2} m_e v_e^2 + \frac{1}{2} m_h v_h^2 \quad (4.17)$$

衝突直前の電子のエネルギー $e_i = m_e v_i^2 / 2$ が最低となる条件は、 $v_i = v_f = v_h$ のときで、この時 e_i は

$$e_i = \frac{1}{2} m_e v_i^2 = \frac{2m_e + m_h}{m_e + m_h} E_g \quad (4.18)$$

となる。これらの概念を、バンド図を用いて検討する[78]。図 4.13 に擬ポテンシャルを用いて計算した ZnSe <100> のバンド構造図を示す。但し、ZnSe の物性パラメータとして、 $V_3^s = -0.23$ 、 $V_8^s = +0.01$ 、 $V_{11}^s = +0.06$ 、 $V_3^a = +0.18$ 、 $V_4^a = +0.12$ 、 $V_{11}^a = +0.03$ 、 $\Delta_0 = 0.4\text{eV}$ を用いた[79, 80]。この図で、衝突前の運動量とエネルギーを k_i 、 e_i 、衝突後の運動量とエネルギーを k_f 、 e_f 、電子の運動量とエネルギーを k_e 、 e_e 、正孔の運動量とエネルギーを k_h 、 e_h 、とすると ZnSe における衝突直前の電子のエネルギー e_i が最低となる条件を作図すると図内の矢印のように表わされる。よって、ZnSe の電子のしきい値エネルギー e_i は 3.5eV と判明した。

次にイオン化率を決定するために必要な λ を検討する。 λ は実験的に決定することが困難なため、一般に式(4.15)とイオン化率の実験値より求められる。そこで、これまで得られた、 $e_p = 0.03\text{eV}$ 、 $e_i = 3.5\text{eV}$ を式(4.15)に代入して、実験で得られた図 4.12 の ZnSe の α と最もよい一致を示すように λ をフィッティングパラメータとしてイオン化率の理論値を計算した。図 4.14 に λ を変化させた時の α の実験値と理論値を示す。図より最も実験値と理論値が一致する λ は 34 Å であった。

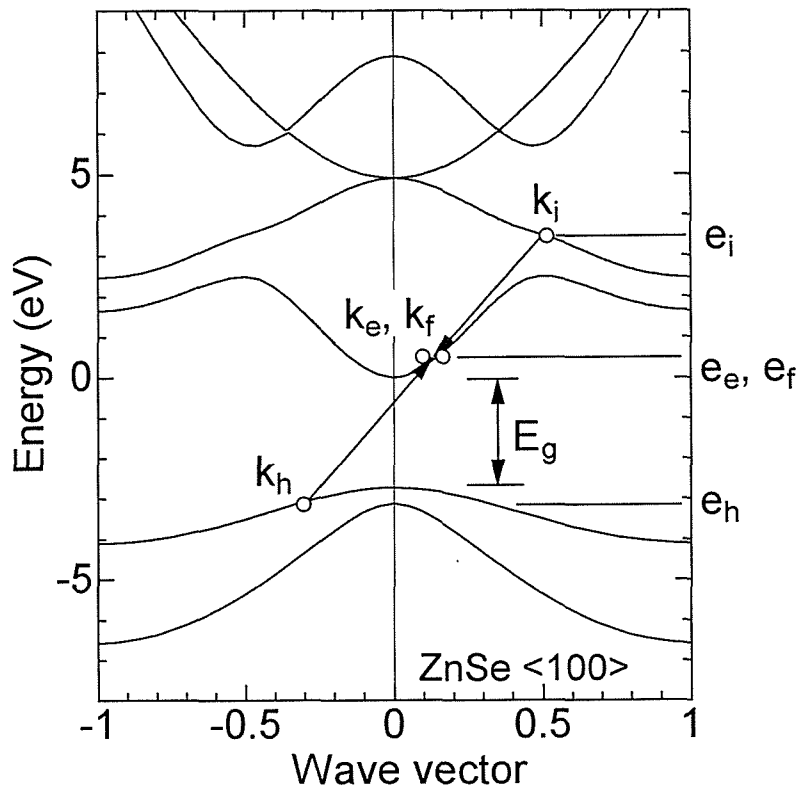


図 4.13 擬ポテンシャルで求めた ZnSe のバンド構造とイオン化に必要なしきい値の解析

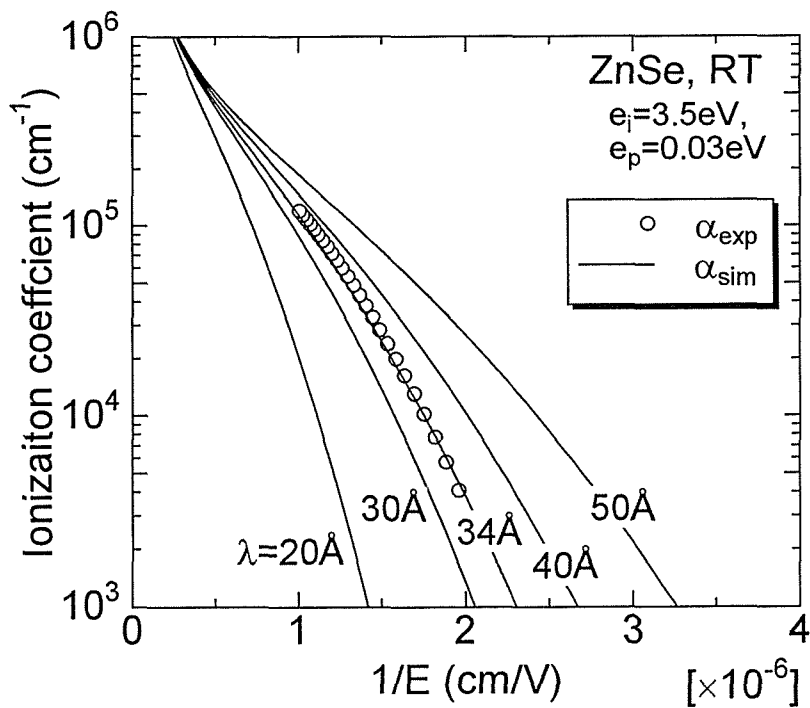


図 4.14 ZnSe における電子のイオン化率 α の実験値と解析結果

以上より、ZnSe のイオン化に関わるパラメータは $e_p=0.03\text{eV}$ 、 $e_i=3.5\text{eV}$ 、 $\lambda=34\text{\AA}$ であった。これらの値を GaP と比較する。GaP のイオン化に関わるパラメータは $e_p=0.05\text{eV}$ 、 $e_i=2.6\text{eV}$ 、 $\lambda=32\text{\AA}$ である[78,81]。よって、ZnSe と GaP が同程度の電界で同じイオン化率が得られる理由は、ZnSe のしきい値エネルギー e_i が GaP の 1.3 倍であるにも関わらず、 λ が同程度で、光学フォノンエネルギー e_p が GaP の 3/5 であるためだと結論づけられる。よって、光学フォノンエネルギーの小さい ZnSe は APD 材料として有利であることが判明した。

4.5 まとめ

この章では、ZnSe-pn 型フォトダイオードを高電界動作させ II-VI ワイドギャップ化合物半導体において世界ではじめて観測された APD 動作について記述した。

はじめに、高電界動作を得るために ZnSe-pn 型 PD を Br-メタノールによるメサ加工を行った。その結果 $27\text{V}(7.8\times 10^5\text{V/cm})$ の高電界動作において真性なブレイクダウンを観測した。そのブレイクダウンを検証するためブレイクダウン電圧の温度依存性を測定した結果、温度の低下に対しブレイクダウン電圧が減少する結果が得られた。この結果、真性なブレイクダウンがアバランシェブレイクダウンであることを証明した。また、この素子に光を入射した結果、最大のアバランシェゲイン 50 を観測した。

次に ZnSe-APD に電子および正孔のみを注入し、電子注入による増倍率と正孔注入による増倍率の測定結果をもとに理論解析により電子と正孔のイオン化率を決定した。計算により得られた電子 (α) と正孔 (β) のイオン化率比は $k=\beta/\alpha$ は 1/2 程度と Si の 20 倍と大きな与えであり、GaAs や Ge などに近いことが判明した。しかし、ZnSe はワイドギャップ化合物半導体であるにも関わらず、GaP と同程度の電界強度で同じイオン化率が得られることが判明した。その理由をイオン化率およびイオンに必要なしきいエネルギーを解析的に求めた結果、ZnSe のしきい値エネルギー e_i が GaP の 1.3 倍であるにも関わらず、 λ が同程度で、光学フォノンエネルギー e_p が GaP の 3/5 であるためだと結論づけた。これらの結果は、ZnSe-APD がワイドギャップ化合物半導体であるにも関わらず比較的低い電界強度、つまり GaP と同等の逆バイアスで APD 動作が可能であることを示し、ZnSe は青-紫外光域 APD 材料として有望である。

第5章 総括

本研究では青-紫外光域における高感度光検出器不在という問題を打開するため、ZnSe 系 II-VI 族ワイドギャップ化合物半導体をベースとした pin 型フォトダイオード(Photodiode: PD) および ZnSe-APD を n^+ -GaAs(100) 基板上に MBE 法を用いて作製し、実用化を目指して研究を行った結果を記述した。それにより次のような結果を得るに至った。

(1) ZnSe-pin 型フォトダイオードおよび ZnSe-APD 作製の要素技術

ZnSe-pin 型 PD および ZnSe-APD の作製に必要な不可欠な要素技術として、MBE 成長技術、p-ZnSe/p-ZnTe 超格子電極技術、メサエッチング技術について検討した。

はじめに、ZnSe-pin 型 PD を形成するための MBE 成長技術の検討を行った。ZnSe-pin 型 PD を構成する p-ZnTe、p-ZnSe/p-ZnTe SL、p-ZnSe、i-ZnSe、n-ZnSe それぞれの結晶品質の改善と伝導制御を行うため基板温度、分子線強度、ドーピング制御、界面制御の最適化を行った結果、光検出器の作製に耐えうる結晶品質および有効キャリア濃度が得られた。特に光電変換層である i-ZnSe は抵抗率 $1.5 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ (キャリア濃度 10^{11} cm^{-3} 代) のエピタキシャル薄膜を実現した。また、n-ZnSe バッファ層の膜厚を最適化した結果、i-ZnSe 層内に導入されるマクロ欠陥(貫通転位)を $8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ まで改善した。これらにより、内部量子効率が 100% に近い結晶品質の i-ZnSe 光電変換層が得られた。

次に、光電変換層上部での吸収損失を低減するために p-ZnSe/p-ZnTe 超格子電極の膜厚低減と低接触化について検討を行った。その結果、現在 ZnSe-LD に実用化されている Hiei らが提案した超格子電極層厚の 60% に相当する 126 Å でもオーミック接触が得られる超格子電極の形成に成功し、この層における吸収損失を従来構造より 10% 近く低減した。

最後に、素子を高電界動作させるためのメサ加工を Br-メタノールによるウエットプロセスと Ar^+ によるドライエッチングプロセスについて検討した。その結果、ドライエッチングでは結晶にダメージを与えてしまいリーク電流は増加する傾向であったものの、Br-メタノールによるウエットプロセスは表面を滑らかにエッチングし、かつリーク電流を大きく改善することに成功した。これにより、 10^5 V/cm 以上の高電界動作を可能とした。

(2) 青-紫外光域高感度 ZnSe-pin 型フォトダイオードの実現

高感度 ZnSe-pin 型 PD を実現するために、光電変換層上部における光損失成分の検討を行った。その結果、光検出器における光損失の原因は、①p-ZnSe から i-ZnSe 層への窒素の拡散による p-ZnSe の膜厚増加と、p-ZnSe における $0.6 \mu\text{m}$ の拡散長と $5 \times 10^6 \text{cm/s}$ の界面再結合速度による光電変換損失、②p-ZnTe 層および超格子電極での光吸収損失、③表面反射損失であった。これらを改善するため、p-ZnSe 層の膜厚を最適化した結果、p-ZnSe 層における損失を最も低減可能な膜厚は p-ZnSe が完全に空乏化しない膜厚であった。また、素子を逆バイアス動作させることで p-ZnSe 層での光損失を 1%以下まで改善した。次に、p-ZnTe cap 層の膜厚の最適化を行った結果、電圧降下が発生せず最も高い量子効率を得られる p-ZnTe の膜厚が 50\AA であることを発見した。最後に、表面反射防止膜による量子効率の改善を検討した結果、電子線蒸着法により堆積した SiO_2 (780\AA 厚)により反射損失を 5%まで改善することが可能となった。これらすべての光損失を低減した結果、青色領域での外部量子効率は世界トップレベルであり、実用化レベルの 78%の ZnSe-pin 型 PD を実現した。

次に高感度化した ZnSe-pin 型 PD の他の素子特性を検証した。素子の暗電流はマクロ欠陥 ($\sim 10^{-7} \text{cm}^{-2}$)の影響で Si-pin 型 PD より一桁大きい 10^{-8}A/cm^2 であったが、GaAs 基板との格子整合が可能な ZnSSe 3 元混晶を導入することで、この問題は解決可能だと考えられる。光応答速度は 174pF の素子容量のため遮断周波数数が 700kHz までしか達しておらず、実用化レベルの 1/100 程度であったが素子を微小化することで 100MHz 以上の高速応答も可能だと考えられる。最後に素子劣化試験を行った結果、ZnSe-pin 型 PD は ZnSe-LD や ZnSe-LED と異なりマイクロ欠陥の増殖による素子劣化は発生せず、長期安定動作が可能であることが示された。

(3) ZnSe-pn 型 PD の APD 動作

高電界動作を得るために ZnSe-pn 型 PD を Br-メタノールによるメサ加工を行った結果、 27V ($7.8 \times 10^5 \text{V/cm}$) の高電界動作において真性なブレイクダウンを観測した。そのブレイクダウンを検証するためブレイクダウン電圧の温度依存性を測定し、このブレイクダウンがアバランシェブレイクダウンであることを証明した。そして、この素子に光を入射した結果、II-VI ワイドギャップ化合物半導体において世界ではじめてアバランシェゲインを観測し、最大のアバランシェゲイン 50 を得た。さらに、ZnSe-APD に電子および正孔のみを注入させ、電子注入による増倍率と正孔注入による増倍率の測定結果をもとに理論解析により電子と正孔のイオン化率を決定した。計算により得られた電子 (α) と正孔 (β) のイオン化率比は $k = \beta / \alpha$ は 1/2 程度と Si の 20 倍と大きな値であり、III-V 族化合物半導体の GaAs や Ge などに近いことが判明した。

しかし、ZnSe はワイドギャップ化合物半導体であるにも関わらず、GaP と同程度の電界強度で同じイオン化率が得られることが判明した。その理由をイオン化率およびイオンに必要なしきいエネルギーを解析的に求めた結果、ZnSe しきい値エネルギー e_i が GaP の 1.3 倍であるにも関わらず、 λ が同程度で、光学フォノンエネルギー e_p が GaP の 3/5 であるためだと結論づけた。これらの結果は、ZnSe-APD はワイドギャップ化合物半導体であるにも関わらず比較的低い電界強度、つまり GaP と同等の逆バイアスで APD 動作が可能であることを示し、青-紫外広域 APD として有望である。

以上より、II-VI 族ワイドギャップ化合物半導体 ZnSe 結晶をベースとした pin 型 PD および APD は、青-紫外光域において従来の Si に代わる新しいの高感度実用半導体光検出として有望であることを結論付けた。

参考文献

- [1] O. Mikami, IEEE J. Quantum Electron., QE-16, 1002 (1980).
- [2] 池上徹彦監修「半導体フォトニクス工学」コロナ社
- [3] 香川：応用物理学会 55 年秋季講演会, 18 p-R 14 (1980)
- [4] 雨宮：電子通信学会総合全国大会、公演論文集 4, p.4-3 (1980).
- [5] K. Takahashi, IEEE J. Quantum Electron., QE-17, 239 (1981).
- [6] H. Kanbe, Electron. Lett., 16, 163 (1980).
- [7] S.R. Forrest. IEEE Elect. Device Lett., EDL-2, 283 (1981).
- [8] Hamamatu photonics S3072.
- [9] K. Nishida, NEC Research and Development, 55, 48 (1979).
- [10] T. Yao, Appl. Phys. Lett., 35, 97 (1979).
- [11] W. Stutius, Appl. Phys. Lett., 33, 656 (1978).
- [12] P.M. Park, Appl. Phys. Lett., 57, 2127 (1990).
- [13] K. Ohkawa, Jpn. J. Appl. Phys., 30, L152 (1991).
- [14] H. Amano, Jpn. J. Appl. Phys., 28, L2112 (1989).
- [15] S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., 30, L1705 (1991).
- [16] 天野光、応用物理, 68, 805 (1999),
- [17] M.A. Haase, Appl. Phys. Lett., 59, 1272 (1990).
- [18] Z.C. Huang, Electron. Lett., 32, 1507 (1994).
- [19] M. Ehinger, Appl. Phys. Lett., 73, 3562 (1998).
- [20] I.K. Sou, Appl. Phys. Lett., 75, 3707 (1999).
- [21] F. Vigué, Appl. Phys. Lett., 76, 242 (2000).
- [22] M. Monroy, Appl. Phys. Lett., 77, 2761 (2000).
- [23] A. Ohtake, J. Crystal Growth, 184/185, 163 (1998).
- [24] A. Ebina, Phy. Rev. B, 10, 2495 (1974).
- [25] R.N. Bhargava, J. Crystal Growth, 59, 15 (1982).
- [26] Y. Fan, Appl. Phys. Lett., 61, 3160 (1992).
- [27] F. Hiei, Electronics Letters, 29, 878 (1993).
- [28] 権田俊一著「分子線エピタキシー」培風館
- [29] T. Yao, Jpn. J. Appl. Phys., 16, 369 (1977).
- [30] H. Mitsuhashi, Jpn. J. Appl. Phys., 24, 578 (1985).

- [31] Landolf-Bornstein (1982). Numerical Data and Function Relationship in Science and Technology, ed. O. Madelung. Springer, Berlin. Gp. III.17a.
- [32] B.H. Lee, J. Appl. Phys., 41, 2984 (1970).
- [33] 平林真、「X線結晶学の基礎」丸善 (1973).
- [34] T. Yao, J. Crystal Growth, 81, 818 (1987).
- [35] T. Ohtsuka, Jpn. J. Appl. Phys., 32, L233 (1993).
- [36] Y. Kawakami, J. Vac. Sci. Technol. (1993).
- [37] I.S. Hauksson, Appl. Phys. Lett., 61, 2208 (1992).
- [38] J. Qiu, Appl. Phys. Lett., 59, 2992 (1991).
- [39] 安東孝止、電気学会論文誌, 114-C, 1228 (1994)
- [40] T. Nakano, Jpn. J. Appl. Phys., 32, 660 (1993).
- [41] K. Ohkawa, J. Crystal Growth, 117, 375 (1992).
- [42] 大川和宏、応用物理, 62, 113 (1993),
- [43] M. Ozawa, Appl. Phys. Lett., 64, 1120 (1994).
- [44] Y. Koide, J. Appl. Phys., 82, 2393 (1997).
- [45] K. Ando, International Conference on Solid State Device and Materials, 680 (1995).
- [46] S. Itoh, Jpn. J. Appl. Phys., 33, L938 (1994).
- [47] Y. Rajakarunanayaka, Phy. Rev. B, 37, 10212 (1988).
- [48] 光物性ハンドブック
- [49] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics W.B. Saunders, Philadelphia, 332 (1976).
- [50] H.W. Hölscher, Rhys. Rev. B, 31, 2379 (1985).
- [51] Ch. Neumann, Rhys. Rev. B, 37, 922 (1988).
- [52] I. Strzalkowski, Appl. Phys. Lett., 28, 350 (1976).
- [53] D. Berlincourt, Rhys. Rev., 129, 1009 (1963).
- [54] P.W. Davis, Rhys. Rev., 118, 1020 (1960).
- [55] T. Shettrup, Sol. St. Commun., 23, 741 (1977).
- [56] S. Adachi, Rhys. Rev. B, 43, 9569 (1991).
- [57] K. Sota, J. Appl. Phys., 73, 1993 (1993).
- [58] H. J. Hovel, Semiconductors and Semimetals, edited by R. K. Willardson, A. C. Berr (Academic, New York, 1975), vol.11.
- [59] 山口勉, 電子情報通信学会論文誌 C-II, J81-C-II, 33 (1998).
- [60] 村田和美「光学」, サイエンス社 (1979).

- [61] 理科年表
- [62] B.L. Sharma, Solid State technol., 21, 48 (1978).
- [63] A. Osinsky, Appl. Phys. Lett., 71, 2334 (1997).
- [64] D.V. Kuksenkov, J. Appl. Phys., 83, 2142 (1998).
- [65] 米津宏雄, 「光通信素子光学」, 工学図書株式会社, 350 (1984).
- [66] K. Nakano, Materials Science Forum, 258-263, 1329 (1997).
- [67] H.C. Lee, J. Crystal Growth, 214/215, 1096 (2000).
- [68] M. Adachi, J. Crystal Growth, 214/215, 1035 (2000).
- [69] R.J. McIntyre, IEEE Trans. Electron Device, ED-13, 164 (1966).
- [70] S.M. Sze, Appl. Phys. Lett., 8, 111 (1966).
- [71] S.M. Sze, J. Appl. Phys., 49, 4607 (1978).
- [72] S.M. Sze, “Physics of Semiconductor Devices”, Wiley, New York (1969).
- [73] Y.J. Chang, J. Appl. Phys., 40, 5392 (1969).
- [74] G. E. STILLMAN, and C. W. WOLFE, Semiconductors and Semimetals, edited by R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic, New York) 12, 291 (1977).
- [75] I.H. Oguzman, J. Appl. Phys., 81, 7827 (1997).
- [76] A. Manabe, Jpn. J. Appl. Phys., 6, 593 (1967).
- [77] 浜口智尋, 「半導体デバイスの物理」, 朝倉書店
- [78] C.L. Anderson, Rhys. Rev. B, 5, 2267 (1972).
- [79] 佐々木昭夫, 「現代 量子力学の基礎」, オーム社
- [80] Walter, Rhys. Rev. B, 1, 2661 (1970).
- [81] C.R. Crowell, Appl. Phys. Lett., 9, 242 (1966).

謝辞

本論文は、鳥取大学工学部電気電子工学科 安東孝止教授の御指導のもとに行った研究成果をまとめたものであります。稿を終えるにあたり、終始御懇切なる御指導と御検討を賜りました同教授に衷心より感謝致します。

本論文をまとめるにあたり適切な御助言と御教授を頂きました鳥取大学 小西亮介教授、田中省作教授、大観光徳助教授に深く感謝致します。本研究を進めるにあたり御協力と有益な御検討を頂いた、鳥取大学 松浦興一助教授、阿部友紀助手、笠田洋文技官に感謝致します。

本研究を進めるにあたり貴重なコメントとアドバイスを頂きました、八百隆文教授、W. Faschinger 教授に深く感謝をいたします

研究を進めるにあたりMBE装置をご提供頂きました鳥取大学地域共同研究センタ様に深く感謝致します。

御忙しい中ドライエッチング及び電子線蒸着装置を使用させて頂きました、日本セラミック(株)八東研究所 村上健助所長、村上伸一博士に感謝致します。

研究を進める上で、日常より御世話になり、有意義な検討をして頂きました山口勉氏、猪爪秀行氏、足立真寛氏ならびに李鴻燦氏に深く感謝致します。

超格子電極の作製に御協力頂いた後藤敬造氏、竿本有紀氏、増田耕一郎氏、山口哲治氏、永治一浩氏に深く感謝致します。

デバイス加工プロセスに御協力頂きました安本和恵氏に深く感謝致します。

光検出器の作製に御協力頂きました福田斉之氏、糸井昌樹氏、福永佳史氏、久保田知明氏、前田裕康氏に深く感謝致します。

最後に、本研究に対する有益な基礎データと常に活発なディスカッションを頂いた光エレクトロニクス研究室の学部・院生・諸氏にこころより感謝致します。

ありがとうございました。

研究業績

主論文

- [1] H. Ishikura, N. Fukuda, Y. Okuno, K. Gotoh, S. Kawamoto, T. Shirai, T. Abe, H. Kasada and K. Ando,
“Blue-ultraviolet PIN structure photo-detectors of II-VI wide bandgap semiconductors grown by MBE”,
Proceedings of the 2nd International Symposium on Blue Laser and Light Emitting Diodes, pp 677-680, (1998)

- [2] H. Ishikura, N. Fukuda, M.Itoi, K. Yasumoto, T. Abe, H. Kasada and K. Ando
“High quantum efficiency blue-ultraviolet ZnSe PIN photodiode grown by MBE”
Journal of Crystal Growth, 214/215, pp. 1130-1133, 2000

- [3] H. Ishikura, T. Abe, N. Fukuda, H. Kasada and K. Ando
“Stable avalanche-photodiode operation of ZnSe-based p^+n structure blue-ultraviolet photodetectors”
Applied Physics Letter, 76, 8, pp.1069-1071 (2000)

- [4] H. Ishikura, Y. Fukunaga, T. Kubota, H. Maeta, M. Adachi, T. Abe, H. Kasada and K. Ando
“Blue-Violet Avalanche-Photodiode (APD) and its Ionization Coefficients in II-VI Wide Bandgap Compound Grown by Molecular Beam Epitaxy”
physica status solidi (b), 229, pp.1085-1088 (2002)

- [5] K. Ando, H. Ishikura, Y. Fukunaga, T. Kubota, H. Maeta, T. Abe and H. Kasada
“Highly Efficient Blue-Ultraviolet Photodetectors based on II-VI Wide-bandgap Compound Semiconductors”
physica status solidi (b), 229, pp.1065-1071 (2002)

関係論文およびその他の論文

- [1] T. Yamaguchi, K. Ando, K. Koizumi, H. Inozume, H. Ishikura, T. Abe and H. Kasada
“Shallow-Deep Transition of Nitrogen Acceptor in Blue Semiconductor Laser Material ZnMgSSe”
Extended Abstract of the 1997 International Conference on Solid Devices Materials,
Hamamatsu, 1997, pp. 202-203
- [2] T. Yamaguchi, K. Ando, K. Koizumi, H. Inozume, H. Ishikura, T. Abe and H. Kasada
“Persistent Photo conductivity (PPC) and Related Deep Metastable Center in MBE
Grown p-Type ZnMgSSe”
Japan Journal of Applied Physics, Vol. 37 (1998) pp.1435-1456
- [3] T. Abe, M. Ashiya, H. Ishikura, Y. Okuno, H. Kasada and K. Ando
“Temperature dependent residual strain in ZnSe epilayers grown on GaAs”
Proceedings of the 2nd International Symposium on Blue Laser and Light Emitting
Diodes,
pp 582-584, (1998)
- [4] K. Yoshino, Y. Nakagawa, A. Fukuyama, K. Maeda, H. Ishikura, T. Abe, K. Ando, M.
Yoneta, H. Saito, M. Ohishi and T. Ikari
“Nonradiative Electron-Hole Recombination in p- and n-type ZnSe Epitaxial Layers
Examined by Piezoelectric Photoacoustic Spectroscopy”
Proceedings of the 2nd International Symposium on Blue Laser and Light Emitting
Diodes,
pp 592-595, (1998)
- [5] K. Yoshino, Y. Nakagawa, A. Fukuyama, H. Yokoyama, K. Maeda, H. Ishikura, T. Abe,
T. Ikari
“Nonradiative Carrier Recombination in p-Type ZnSe Thin Films Grown by Molecular
Beam Epitaxy”
physica status solidi (b) 210, 491 (1998)

- [6] T. Abe, H. Ishikura, Y. Saomoto, K. Gotoh, K. Masuda, T. Shirai, H. Yamada, S. Kuroda, Kasada and K. Ando
 “Optimization of ZnSe/ZnTe superlattice structured p-contact for ZnSe-based optical devices”
 Journal of Crystal Growth, 214/215, pp. 492-496, 2000
- [7] T. Abe, H. Ishikura, N. Fukuda, Z.m. Aung, M. Adachi, H. Kasada and K. Ando
 “Demonstration of blue-ultraviolet avalanche photo-diodes of wide bandgap compounds grown by MBE”
 Journal of Crystal Growth, 214/215, pp. 1134-1137, 2000
- [8] H. C. Lee, N. Kaneko, M. Watanabe, Y. Fujita, T.Abe, H. Ishikura, M. Adachi, H. Kasada and K. Ando
 “High Efficiency and Long-lived Green and Blue Light Emitting Diodes Based on ZnSSe: Te Active Layer Grown by Molecular Beam Epitaxy”
 physica status solidi (b), 229, pp.1043-1047 (2002)

学術講演(国際学会)

- [1] H. Ishikura, N. Fukuda, Y. Okuno, K. Gotoh, S. Kawamoto, T. Shirai, T. Abe, H. Kasada and K. Ando
 “Blue-ultraviolet PIN structure photo-detectors of II-VI wide bandgap semiconductors grown by MBE”
 The 2nd international Symposium on Blue Laser and Light Emitting Diodes, Chiba, Japan,
 September 29 - October 3, 1998
- [2] H. Ishikura, N. Fukuda, M.Itoi, K. Yasumoto, T. Abe, H. Kasada and K. Ando
 “High quantum efficiency blue-ultraviolet ZnSe PIN photodiode grown by MBE”
 The ninth international conference on II-VI compounds, Kyoto, Japan, November 1-5, 1999

- [3] H. Ishikura, Y. Fukunaga, T. Kubota, H. Maeta, M. Adachi, T. Abe, H. Kasada and K. Ando
“Blue-Violet Avalanche-Photodiode (APD) and its Ionization Coefficients in II-VI Wide Bandgap Compound Grown by Molecular Beam Epitaxy”
The tenth international conference on II-VI compounds, Bremen, Germany, September 9-14, 2001

学術講演(国内学会)

- [1] 石倉仁志、福田斉之、奥野洋一、増田敬太、後藤敬造、阿部友紀、笠田洋文、安東孝止
“青紫外光領域の半導体光検出器の作製”
第 45 回応用物理学関係連合講演会 (1998. 3)
- [2] 石倉仁志
“ZnSe 系青色光検出器”
第 1 回 II-VI 族半導体若手研究会(1998.8)
- [3] 石倉仁志、福田斉之、阿部友紀、笠田洋文、安東孝止
“II-VI ワイドバンドギャップ半導体を用いた青-紫外 PIN 構造光検出器(2)”
第 59 回応用物理学学会学術講演会 (1998. 9)
- [4] 石倉仁志、福田斉之、安本和恵、糸井昌樹、阿部友紀、笠田洋文、安東孝止
“II-VI 族ワイドバンドギャップ半導体による青-紫外光域光検出器(III)”
第 46 回応用物理学関係連合講演会 (1999. 3)
- [5] 石倉仁志、福永佳史、福田斉之、阿部友紀、笠田洋文、安東孝止
“II-VI 族ワイドバンドギャップ半導体による青-紫外光域光検出器(IV) -表面反射防止膜の検討-”
第 47 回応用物理学関係連合講演会 (2000.3)

- [6] 石倉仁志、福永佳史、阿部友紀、笠田洋文、安東孝止
“ZnSe 系短波長光波帯光検出器”
第 3 回 II-VI 族半導体若手研究会(2000.8)
- [7] 石倉仁志、福永佳史、久保田知明、前田裕康、阿部友紀、笠田洋文、安東孝止
“ZnSe 系青色-紫外用光検出器に関する研究”
応用物理学会中国四国支部 2001 年度支部例会(2001.8)
- [8] 石倉仁志、福永佳史、久保田知明、前田裕康、阿部友紀、笠田洋文、安東孝止
“ZnSSe 系短波長光波帯光検出器”
第 4 回 II-VI 族半導体若手研究会(2001.8)

END