

# CdS 系量子井戸構造における 室温励起子発光

渡辺 英史<sup>1</sup>・山下 龍也<sup>1</sup>・山田 陽一<sup>2</sup>・田口 常正<sup>2</sup>

<sup>1</sup>大学院電気電子工学専攻

<sup>2</sup>電気電子工学科

CdS-Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S 量子井戸構造を減圧有機金属気相成長法により作製し、その光学的性質をフォトルミネッセンス分光法により評価した。作製された量子井戸構造は、室温においても青色から緑色波長領域に明瞭な励起子発光を呈し、この系が可視短波長領域における発光デバイスとして有望であることが明らかにされた。また、この系のバンド構造を、格子歪みの影響を考慮した model-solid 理論に基づいて導出し、実験結果との対応を考察した。その結果、観測された光学特性は、計算結果により比較的良く説明できることが明らかにされた。

Key Words : CdS-Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S MQW, band lineup, room-temperature excitonic luminescence, low-pressure MOCVD

## 1. はじめに

現在、ZnSe を中心とする II-VI 族、GaN を中心とする III-V 族化合物半導体を用いた短波長半導体レーザーの研究は盛んに行われている。短波長半導体レーザーの実現は、光ディスクメモリの高密度化、レーザープリンタの高速化、フルカラーディスプレイの実現、さらには計測、医療などの幅広い光応用分野に大きな波及効果を及ぼし得るものと考えられる。ZnSe 系半導体レーザーは青緑色領域で室温連続発振 100 時間を達成している<sup>1)</sup>。GaN 系半導体レーザーの進展は著しく、最近青紫色領域で室温連続発振 3500 時間を達成した<sup>2)</sup>。一方、II-VI 族化合物半導体である硫化カドミウム(CdS)は直接遷移型バンド構造を有し、室温で約 2.36 eV の禁止帯幅を持つため、CdS をベースとした量子井戸構造は緑色から青色領域で動作する半導体レーザーへの応用として期待される。また、活性層が 3 元混晶でなく、2 元であることから発光半値幅が狭く色度の高いデバイスが作製できる。さらに、この CdS はウルツ鉱構造(六方晶)が安定状態の結晶構造であるが、成長条件によって閃亜鉛構造(立方晶)になりうるので、へき開性がありデバイス応用として有効である。ここで、この

CdS をベースとした量子井戸構造をデバイスへの応用として考える場合、低しきい値かつ高光度なデバイスを実現するためには、この量子井戸構造が構造によってどのような発光をするかを調べる必要がある。

本報告では、減圧有機金属気相成長法(low-pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposition: 以下 MOCVD)により GaAs 基板上に成長させた、CdS 系量子井戸構造における光学的特性について、バンド構造の理論計算と併せて考察を行った。

## 2. 実験

### (1) 試料の作製

CdS 系量子井戸構造は、減圧 MOCVD 法により作製した。成長基板として GaAs(100)を用い、II 族原料ガスとして、ヘリウム(He)ガス中にそれぞれ、0.13%、1.03%の濃度に希釈されたジメチルカドミウム(DMCd)、ジメチル亜鉛(DMZn)を用い、III 族原料ガスとして、水素(H<sub>2</sub>)ガス中に 10.5%に希釈された硫化水素(H<sub>2</sub>S)を用いた。基板は脱脂、酸化膜の除去の目的で、化学処理及びサーマルクリーニングを行い、その後、量子井戸層として CdS を、障壁層

として  $Zn_xCd_{1-x}S$  3元混晶を50周期成長させた。

## (2) 光学評価

作製された試料の光学的評価は、フォトルミネッセンス分光法により行った。励起光源には、He-Cdレーザ(発振波長325 nm)を用いた。試料からの発光は、焦点距離50 cmのCCD(charge coupled device)検出器付き分光器により測定を行った。

## 3. 結果と考察

試料の評価を行う前に、まず、この系のバンド構造について、歪によるバンドのシフトを考慮した理論計算を行って論じる。格子定数の異なる2つの半導体からなるヘテロ界面には、格子不整に伴う転位が発生する。しかしながら、臨界膜厚よりも薄く積層することにより、各層に加わる圧縮応力と引っ張り応力が釣り合い、格子不整が各層に加わる歪によって吸収され、転位が発生することなく積層することができる。よって、格子定数の大きい量子井戸層のCdSには、界面に平行方向に圧縮応力が加わり、格子定数の小さい障壁層の  $Zn_xCd_{1-x}S$ には、界面に平行方向に引っ張り応力が加わる。このように各層に加わった歪によって結晶の対称性が低下するため、バンド構造は変化する。すなわち、歪の一軸性成分によって価電子帯の縮退が解け、またその静水圧成分によってバンドギャップエネルギーが変化する。このように歪によって変化したバンド構造の理論計算には model-solid theory<sup>3)</sup>を用いて計算した。なお、 $Zn_xCd_{1-x}S$ の物性定数はZnSとCdSの物性定数<sup>4)</sup>を線形近似したものを用いた。

図1に混晶障壁層のZnの組成比を  $x = 0.39$ 、幅  $L_b = 6.8$  nmとし、量子井戸層幅  $L_w$ を10 nmまで変化させた場合のCdS- $Zn_xCd_{1-x}S$ 界面の4 Kにおける伝導帯及び価電子帯のバンドオフセットの値 ( $E_c$ 、 $E_{V,hh}$ 、 $E_{V,lh}$ )の変化を示す。 $E_c$ はこの範囲で常に正の値をとり、量子井戸層幅を変化させても、約281 meVから約276 meVまでしか変化していない。この値は電子を閉じ込めるのに十分なオフセット値である。また、 $E_{V,hh}$ の値は約404 meVから約19 meVまで大きく変化しているが、この範囲では常に正の値をとっている。このことからこの量子井戸構造はタイプIIのバンド構造を示すことがわかる。しかしながら、正孔を十分に閉じ込めるには、ある程度量子井戸層幅を狭くする必要があると思われる。

次に、量子井戸層幅を変化させたときの量子井戸層及び障壁層におけるバンドギャップエネルギーの変化を図2に示す。障壁層のZnCdSは界面と平行方向に引っ張り応力を受けるのでバンドギャップエネ

ルギーは減少している。量子井戸層のCdSは、界面と平行方向に圧縮応力を受けるためにバンドギャップエネルギーは増大するはずであるが、計算結果では逆に減少してしまっている。これは、CdSの一軸性応力に対応する変形ポテンシャル定数が  $b = -4.7$  (eV)<sup>5)</sup>と化合物半導体の中でも最も大きく、歪の一軸性成分によるバンドの変化が大きくなるからである。

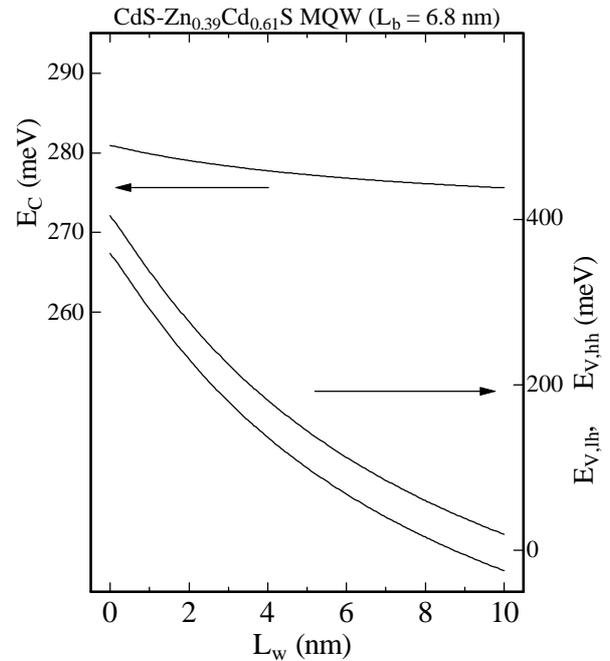


図1 CdS- $Zn_{0.39}Cd_{0.61}S$ 量子井戸構造 ( $L_b = 6.8$  nm)における伝導帯及び価電子帯のバンドオフセットの量子井戸層幅依存性

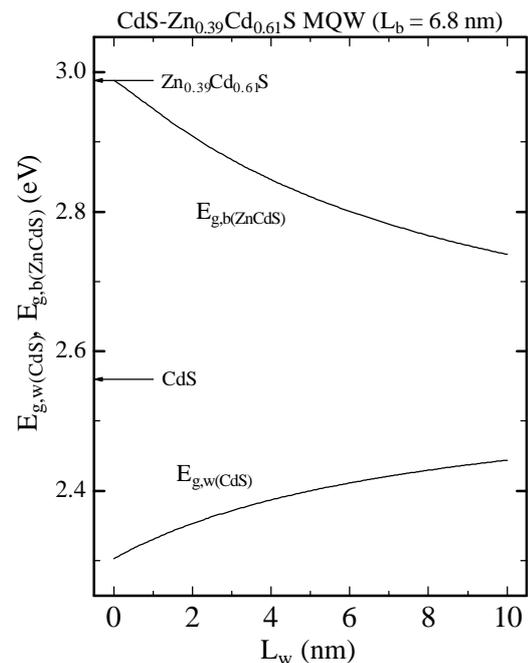


図2 CdS- $Zn_{0.39}Cd_{0.61}S$ 量子井戸構造 ( $L_b = 6.8$  nm)におけるバンドギャップエネルギーの量子井戸層幅依存性

例として図3に量子井戸層幅が  $L_w = 2.4$  nm、混晶障壁層幅が  $L_b = 6.8$  nm、Znの組成比が  $x = 0.39$  の CdS-Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S 量子井戸構造のバンド構造を示す。量子準位はクローニヒ・ペニーモデルを用いて計算を行った。また、計算に用いた電子、重い正孔の有効質量はそれぞれ  $m_e/m_0 = 0.16$ 、 $m_{hh}/m_0 = 1.11^{(6)}$  という値を用いた。この構造では  $E_c = 279$  meV、 $E_{v,1h} = 254$  meV であり、電子、正孔ともに閉じ込めに十分なオフセット値であると思われる。

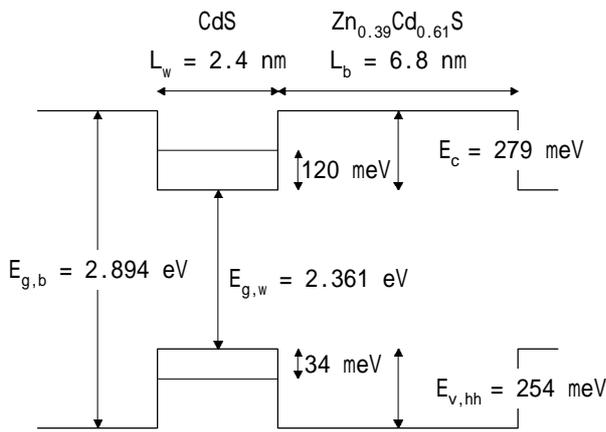


図3 CdS-Zn<sub>0.39</sub>Cd<sub>0.61</sub>S 量子井戸構造 ( $L_w = 3.0$  nm、 $L_b = 6.8$  nm) のバンド構造

次に混晶障壁層の Zn の組成比を  $x = 0.23$ 、幅  $L_b = 5.8$  nm とし、量子井戸層幅を 10 nm まで変化させた場合の CdS-ZnCdS 界面の 4K における伝導帯及び価電子帯のバンドオフセットの値 ( $E_c$ 、 $E_{v,1h}$ 、 $E_{v,1hr}$ ) の変化を図4に示す。 $E_c$  はこの範囲で常に正の値をとり、その値は約 155 meV から約 153 meV とほとんど変化しておらずほぼ一定である。また、この値は先ほどの値と比べると小さいが、電子を閉じ込めるには十分なオフセット値である。これに対し、

$E_{v,1h}$  の値は量子井戸層幅に対して大きく変化している。さらにその値は、 $L_w = 7.4$  nm までは正の値を示しているが、それ以上になると負の値を示すようになる。つまり、量子井戸層幅  $L_w = 7.4$  nm を境にバンド構造がタイプ I からタイプ II に変化する事になる。バンド構造はタイプ I であるよりもタイプ II であるほうが利点が大きく、量子井戸層幅はある程度狭くする必要がある。また、図5に量子井戸層幅に対する量子井戸層及び障壁層のバンドギャップエネルギーの変化を示す。先ほどの混晶障壁層の Zn の組成比が  $x = 0.39$  で、幅が  $L_b = 6.8$  nm の場合と比較すると、量子井戸層である CdS のバンドギャップエネルギーは増大し、障壁層である Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S のバンドギャップエネルギーは減少している。Zn の組成

比が小さくなったので、Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S のバンドギャップエネルギーが減少するのは当然である。CdS のバンドギャップエネルギーが増大している理由は、先ほどと比べ Zn の組成比が小さくなり格子定数差が減少し、そのため、歪応力も減少し、バンドギャップエネルギーの変化が小さくなったためと考えられる。

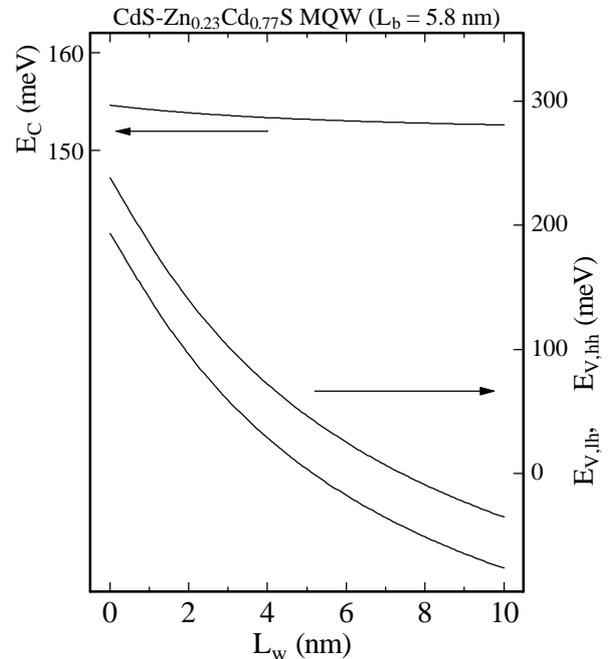


図4 CdS-Zn<sub>0.23</sub>Cd<sub>0.77</sub>S 量子井戸構造 ( $L_b = 5.8$  nm) における伝導帯及び価電子帯のバンドオフセットの量子井戸層幅依存性

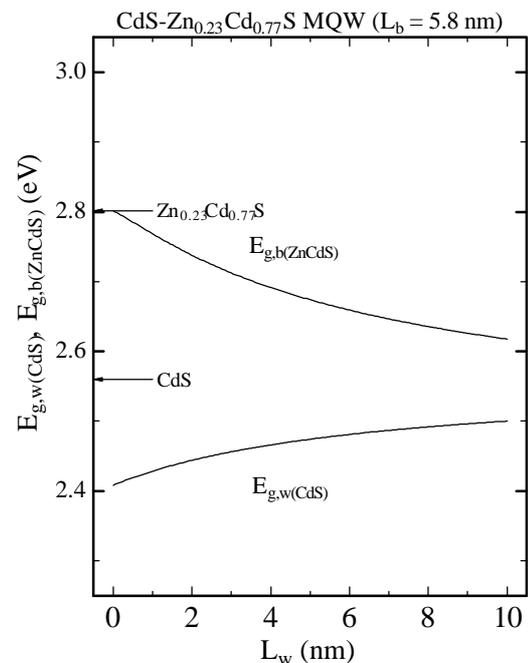


図5 CdS-Zn<sub>0.23</sub>Cd<sub>0.77</sub>S 量子井戸構造 ( $L_b = 5.8$  nm) におけるバンドギャップエネルギーの量子井戸層幅依存性

以上のことより、この系における量子井戸構造は量子井戸層幅をある程度狭くすれば、キャリアに対する閉じ込めは十分で、デバイスへの応用として有効であることが理論的に推測された。次に実際に作製した CdS-Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S 量子井戸構造について光学的評価を行った。

図 6、図 7 に、減圧 MOCVD 法により GaAs 基板上に成長させた CdS-Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S 量子井戸構造の 4 K におけるフォトルミネッセンススペクトルを示す。図 6 の試料（以下シリーズ A）の構造は混晶障壁層の Zn の組成比が  $x = 0.39$ 、障壁層幅は 6.8 nm で、量子井戸層の幅は A1 : 1.4 nm、A2 : 1.9 nm、A3 : 2.4 nm、A4 : 3.0 nm、A5 : 4.2 nm となっている。図 7 の試料（以下シリーズ B）の構造は混晶障壁層の Zn の組成比が  $x = 0.23$ 、障壁層幅は 5.8 nm で、量子井戸層の幅は B1 : 1.4 nm、B2 : 1.9 nm、B3 : 2.4 nm、B4 : 3.0 nm、B5 : 4.1 nm となっている。シリーズ A、B ともに量子井戸層の幅を狭くしていくに従い、発光ピークエネルギーは短波長側（高エネルギー側）へシフトした。これは量子井戸構造によって形成される量子準位が、量子井戸層幅を狭くすることで高くなり、発光エネルギーが増加したためである。このことより、これらの試料は量子井戸構造が実現できていると思われる。シリーズ A を見ると、どの量子井戸層幅でも励起子と思われる発光が支配的となっているが、量子井戸層幅があまり広くなると励起子の発光が弱くなり、深い準位の発光が現れてい

る。シリーズ B を見ても、量子井戸層幅が広がると励起子の発光が弱くなり深い準位の発光が現れてくる。量子井戸層幅が増加したときの発光強度の落ち込みと深い準位の発光の現れは、シリーズ B の方が顕著である。これは、障壁層の Zn の組成比が B の方が小さいため量子井戸のポテンシャルが浅く、閉じ込めが弱いためと考えられる。このことは先ほどの計算結果と対応している。また、シリーズ A の方が発光ピークが高エネルギー側であることもオフセットが大きいためである。発光強度を比較しても、シリーズ B の方がシリーズ A に比べ弱く、閉じ込め効果が小さいと考えられる。このことは、先ほどの重い正孔に対するオフセット値の理論計算からの予測と一致している。しかしながら、深い準位の発光が抑えられている比較的量子井戸層幅の狭い試料において励起子の発光に注目したときに、発光半値全幅を比較するとシリーズ B の方が 5~10 meV 前後狭くなっている。これは、量子井戸層と障壁層の格子定数差が小さく、界面の品質が向上したためと考えられる。

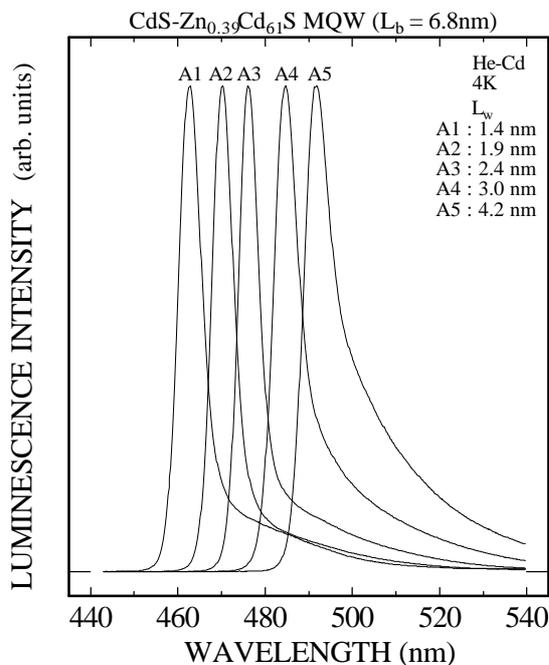


図 6 CdS-Zn<sub>0.39</sub>Cd<sub>0.61</sub>S 量子井戸構造 ( $L_b = 6.8$  nm) の 4K における発光スペクトルの量子井戸層幅依存性

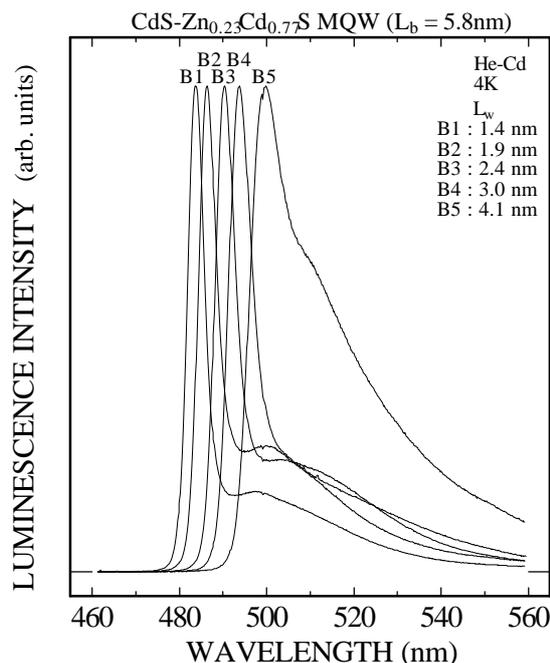


図 7 CdS-Zn<sub>0.23</sub>Cd<sub>0.77</sub>S 量子井戸構造 ( $L_b = 5.8$  nm) の 4K における発光スペクトルの量子井戸層幅依存性

図 8 に発光ピークエネルギーの実験値と理論曲線を示す。黒い丸がシリーズ A、白い丸がシリーズ B の発光ピークエネルギーを示している。発光エネルギー  $E_h$  の理論値は以下の式を用いて求めた。

$$E_h = E_{g,w(CdS)} + E_e + E_{hh} - E_b^x \quad (1)$$

ここで、量子準位  $E_e$ 、 $E_{hh}$  は先ほどのバンド構造の計算結果をもとに、クローニッヒ・ペニーモデルを用いて求めた。また、励起子の結合エネルギー  $E_b^x$  は CdS のそれを 2 倍した値 54 meV と仮定した。シリーズ A のピークエネルギーの変化は、実験値と理論値で多少のずれがあるものの、量子井戸層幅の変化に対して同様の変化を示している。シリーズ B の方は、実験値と理論値が良く一致しており、比較的良く制御できている。

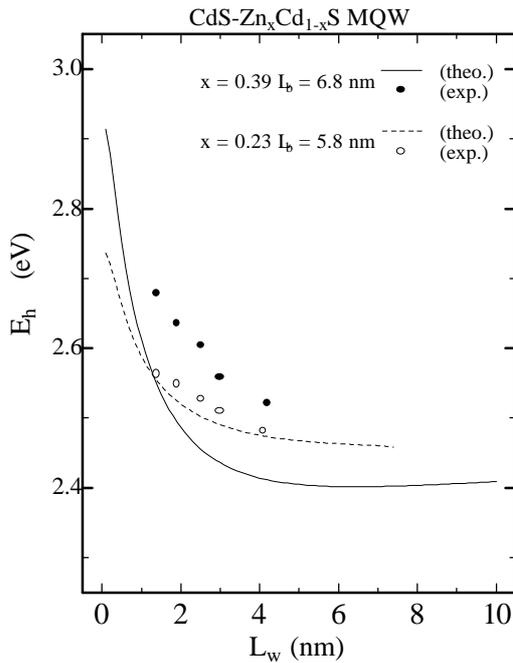


図 8 発光ピークエネルギーの量子井戸層幅依存性

図 9 にシリーズ A、図 10 にシリーズ B の CdS- $Zn_xCd_{1-x}S$  量子井戸構造の室温におけるフォトルミネッセンススペクトルを示す。室温であるにもかかわらず、すべての試料で励起子と思われる発光が観測された。シリーズ A、B とともに 4 K の時と同様に、量子井戸層の幅を狭くしていくに従い、励起子の発光ピークは短波長側（高エネルギー側）へシフトした。しかしながら、発光強度については両シリーズとも 4 K の時とは逆に、量子井戸層幅が狭いときよりも広いときの方が強い傾向にあった。これは、量子井戸層幅が狭くなると量子準位が上昇するが、上昇しすぎて実効的なキャリアの閉じ込めが弱くなったため熱エネルギーの影響を受けてキャリアが拡散してしまったためと思われる。理論計算と対応させると、シリーズ A の方では、量子井戸層幅が  $L_w = 4.2$  nm のとき、電子に対する実効的なバンドオフセット、

つまりバンドオフセットと量子準位の差は、 $E_{C(eff.)} = 215$  meV である。しかし、量子井戸層幅を狭くした  $L_w = 1.4$  nm のときは、 $E_{C(eff.)} = 96$  meV に減少してしまっており、実効的なキャリアの閉じ込めが弱くなっていると考えられる。

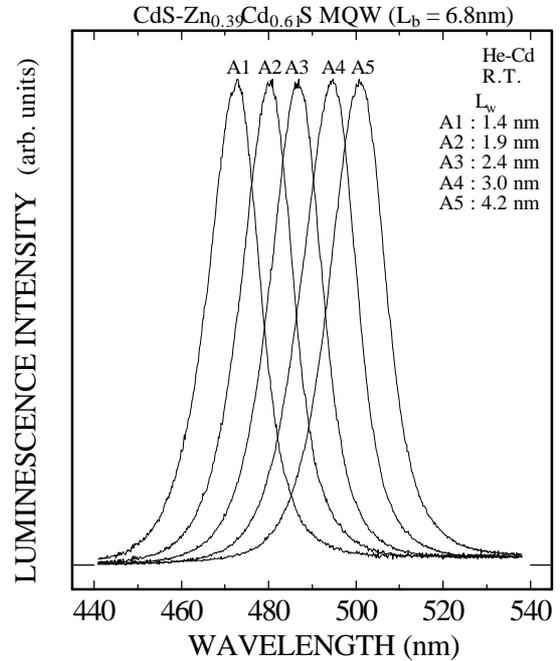


図 9 CdS- $Zn_{0.39}Cd_{0.61}S$  量子井戸構造 ( $L_b = 6.8$  nm) の室温における発光スペクトルの量子井戸層幅依存性

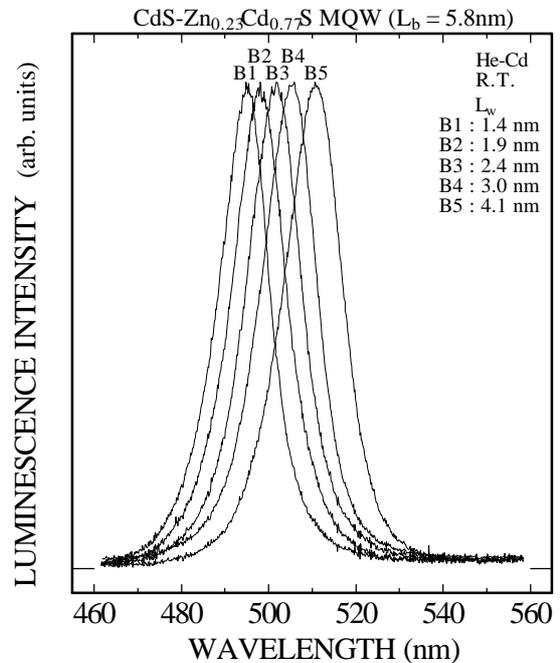


図 10 CdS- $Zn_{0.23}Cd_{0.77}S$  量子井戸構造 ( $L_b = 5.8$  nm) の室温における発光スペクトルの量子井戸層幅依存性

#### 4 . まとめ

本研究において、CdS 系量子井戸構造におけるバンド構造を理論的に計算し、この系がデバイスへの応用として十分有効であることが示された。また、減圧 MOCVD 法により作製した CdS-Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S 量子井戸構造は、室温 (300K) においても励起子発光が観測された。これにより、CdS-Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S 量子井戸構造が、可視短波長発光デバイスとして有望であることが実験的に示された。

#### 参考文献

1) S. Taniguchi, T. Hino, S. Itoh, K. Nakano, N. Nakayama, A. Ishibashi, and M. Ikeda, *Electron. Lett.*, 32, 552 (1996).

2) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozai, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, *The second International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS'97)*, S-1, Tokushima, Japan, Oct. 27-31 (1997).  
3) Chris G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 39, 1871 (1989).  
4) Y. Yamada, in *Optical Properties of Low-Dimensional Materials*, ed. T. Ogawa and Y. Kanemitsu (World Scientific, Singapore, 1995), Chap. 4, 202.  
5) David W. Niles and Hartmut Hochst, *Phys. Rev. B* 44, 10965 (1991).  
6) T. Nakayama, (1993), private communication.

(1998.4.17 受理)

## ROOM-TEMPERATURE EXCITONIC LUMINESCENCE FROM CdS-BASED QUANTUM-WELL STRUCTURES

Hidefumi WATANABE, Tatsuya YAMASHITA, Yoichi YAMADA,  
and Tsunemasa TAGUCHI

Optical properties of CdS-based quantum-well structures grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition have been studied by mean of photoluminescence spectroscopy. Excitonic luminescence was observed even at room temperature in the blue-green region of the spectrum, which indicates the possibility of application of this quantum-well system for blue-green light-emitting devices. Furthermore, the band lineups and the electronic structures of the quantum wells were analyzed on the basis of the model-solid theory. The experimental observation was found to approximately agree with the calculated results.