半導体レーザーと結晶 ——ヘテロ接合構造の進歩——

林 敏 雄*

Izuo HAYASHI: Crystals for Semiconductor Lasers —Progress of the Hetero-structure—

Hetero-structures with clean interfaces have been required to obtain low thresholds in semiconductor lasers. Conditions for clean interfaces of the hetero-structures and their fabrication methods will be described. Today hetero-structures with different bandgaps can be obtained with a variety of semiconductor crystals, which utilize combinations of several elements. The concept of the hetero-structure will be expanded not only in opto-electronic but also for electron transport devices. [J. Cryst. Soc. Japan 23, 104 (1981)].

1. はじめに

ヘテロ構造は、半導体レーザーの発展に無くてはならないものであった。高温(室温)における注入キャリアの拡散を抑え、実用可能な低いしきい値電流で、レーザー発振を得るために、薄い発光層結晶をそれよりバンドギャップの大きい結晶で、サンドウィッチした、いわゆる二重ヘテロ構造(略してDH構造)が作られた¹⁾。この構造は同時に発生光の閉じこめの役もはたして、発振しきい値は大幅に引下げられた。

結晶が効率よく光するためには、その結晶が好ましいバンド構造をもち、また結晶中の欠陥が少ないことが必要である。

発光再結合過程の起こり易さは、結晶のバンド構造によって異なり、伝導帯の最低エネルギー値と価電子帯の最大エネルギー値の運動量が等しい、いわゆる直接遷移型半導体では、その異なる間接遷移型半導体に比べて、桁違いに発光再結合が起こり易い。Si, Geは間接遷移型でその発光効率は極めて低い。殆どどの発光デバイスにはGaAs等の(III-V)族の化合物半導体が用いられる。また(III-V)族半導体は(p-n)接合を作ることが出来、直接(電気→光)の変換が出来る。可視域の緑色または赤色の発光ダイオードにはGaPの間接遷移型半導体が用いられているが、レーザー用にはすべてGaAs等の直接遷移型半導体が用いられている。発光再結合過程は結晶中の欠陥に著しく敏感である。元々エレクトロニクス用の半導体結晶は極めて高純度(例えばsix nine)が必要であるが、発光デバイス用結晶では更に、転位、点欠陥の少ないことが必要である。各種の転位、積層欠陥、原子空孔、格子間原子、ある種の不純物原子、またはそれらの複合体は、励起された電子正孔の非発光な再結合過程を起こさせる。即ち、それらの欠陥の作る準位に捕えられたキャリア(電子、正孔)はそのエネルギーを結晶格子の振動(フォノン)として放出してしまうことがある。GaAsでは1本の転位はその周囲数ミクロン内にあるキャリアを吸収してしまう(ダークラインとなる)。

* 日本電気(株)研究開発グループ

また本来等しくある筈のⅢ族Ⅴ族の原子数の違いが発光効率を引き下げる．例えば Ga 空孔の多い GaAs は発光効率が著しく低下する．

結晶原子数の 10^{-6} 程度の空孔も発光に大きな影響を持つ．バルク結晶と同様にヘテロ構造結晶をキャリアの閉じこめに用いる場合には，相異なる結晶のヘテロ接合部は欠陥の少ない“きれいな”接合でなければならない*．

本論文では GaAlAs にはじまる半導体レーザー用ヘテロ接合が，如何にきれいであるか，そしてそれはどのように作られるかを説明し，あとに開発された，InGaAsP 等の多元ヘテロ接合がきれいに出来るための格子整合条件を記述する．これらのヘテロ接合を作る方法には，液相エピタキシー (LPE) のほか，気相エピタキシー (VPE)，分子線エピタキシー (MBE) 等が研究されている．将来ヘテロ構造は発光デバイスのみならず，各種電子デバイスにも広く用いられると予想される．

2. ヘテロ構造の進歩

2.1 きれいなヘテロ接合

室温半導体レーザーの発展は GaAs と $Ga_{1-x}Al_xAs$ のきれいなヘテロ接合の発見に始まる^{1,2)}．多層 LPE (第 1 図) で作られた $Ga_{0.7}Al_{0.3}As/GaAs$ のヘテロ接合は殆ど欠陥がなく，GaAs 領域に注入されたキャリアは，ヘテロ接合のポテンシャル障壁ではね返されて，発光層の中に有効に閉じこめられる．これは第 2 図に示す簡単な実験でよくわかる²⁾．裸の結晶では表面に現われた相手のない結合ボンド (Dangling Bond) は高密度の深いエネルギートラップを形成するが，ヘテロ接合面においては両結晶のボンドは 1 対 1 に接続し，殆んど 1 つの単結晶と見なされるようになる．両結晶の格子常数の差は僅少で (ミスマッチは 0.01 % のオーダー)，両結晶は全く転位 (ミスフィット転位) を含まずに結合している．接合面における点欠陥も殆んどなく，精密な実験によれば，その数は $10^{10}/cm^2$ (10^5 原子に 1 個) 以下と推定される³⁾．簡単な LPE 多層成長法で，このようなよい接合が作れたのは幸運であった．その理由は明らかではないが，1 つのエピタキシャル層から次のエピタキシャル層に移行する際に，一時的に 2 つの隣り合う溶液が接触して，エピタキシャル成長面が雰囲気中にさらされることなく成長したか，あとからくる溶液が雰囲気ガスの付着した結晶表面を一皮むいて (エッチバックして) から成長したためと考えられる．

第 1 図 M. B. Panish により最初にヘテロ接合を作るに用いられたカーボンボンド

最近 GaAlAs/GaAs 系 DH 構造 (波長 0.87 ミクロンまたはそれ以下) に加えて，より長波長 (1.1~1.6 ミクロン) の発光が可能な $In_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y/InP$ 系の DH 構造レーザーが，光ファイバー通信に用いられるようになった．きれいなヘテロ接合が作られるのも一つの例として新しい二成長室 VPE 法を第 3 図に示す⁴⁾．DH 構造の各結晶組成に対応する二つのガス

* 発光素子中に欠陥があると，素子の劣化が起こることも知られている．長寿命の発光素子を得るにも，欠陥の制御が極めて重要である．

第2図 きれいなヘテロ接合。(He-Ne) レーザ光によって GaAs 表面に励起された電子正孔は、裸の GaAs 表面では、高密度の表面準位に吸い取られるが、ヘテロ接合障壁ではね返されると、殆んど発光再結合をするようになる。

(Vapor Phase Hetero Epitaxy)

第3図 二成長室。上は成長管の横断面図、基板は機械的にコの字形の移動する。下の写真は斜め研磨されたDH構造の表面のSEM像(上部)と Auger スキャンで測られたP元素の分布図(下部)である。

流が定常的に設定された間を、基板結晶が図のように移動する。二つのガス流の境界を横ぎる時間は、1秒の程度で、この間に成長するのは数原子層である。成長は清浄なガス中で途切れることなく行なわれるので、ヘテロ接合面の欠陥は見られない。接合境界は100Å(測定精度限界)以下の急峻性をもっている。

超高真空中の分子流ビームの切りかえによっても同様にきれいなDH構造がつくられるようになった⁵⁾。これら(VPE, MBE)の方法では、成長が途切れることなく行なわれるために、きれいなヘテロ境界が得られたのであろう。

2.2 多元混晶による格子常数整合

AlAsはたまたまGaAsと殆ど同じ格子常数を持ち(約0.1%)、どのような混晶比(x)をもつヘテロ接合でも、前述のように容易に無欠陥のものが作られた。しかしGaAsとInPの格子常数は大きく異なり(4%)、その混晶の格子常数は組成比により色々な値を示す。(1~1.6)ミクロン帯の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 系DH構造では、両側にバンドキャップの大きいInPを、発光層には希望の波長に応じたバンドキャップをもつ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 層をつくる。この際(x, y)の二つのパラメータの調節により、バンドキャップと格子常数の二つを独立に選ぶことが出来る⁶⁾。GaAlAs系の場合と同様格子のミスマッチを0.1%以下にもちこめば、やはり無欠陥のDH構造を作れる。ここで興味あることは、第4図に示すようにこの系ではかなり大きな格子不整合(1ミクロン層厚でミスマッチ0.5%)があっても、ミスフィット転位なしの接合が得られることである*。即ち混晶組成比が整合条件のそれと違っているために格子常数はズレているのに、基板に平行方向の格子間隔($a_{\parallel}$)は常に基板のそれと等しくなっている。このように異方性の大きい結晶が出来る理由は、第4図下部に例示するように、4元混晶ではⅢ族またはⅤ族元素の占有すべき格子位置に、それぞれ二種の原子のいずれが入るかに任意性があり、基板の格子間隔にマッチするように成長方向には異方性のある結晶が出来るためと考えられる。第4図の場合たて方向の格子常数($a_{\perp}$)に最大0.5%の異方性を生じている。このことは多元混晶によるヘテロ接合

[Asymmetric Structure]

第4図 $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y/\text{InP})$ ヘテロ接合の格子常数 $a_{\parallel}$ と $a_{\perp}$ の関係(上図). $x=y=0.5$ の場合異方性のある結晶が出来る一つの例(下図).

* 渡辺久恒私信

製作を容易にしている。

このほか GaSb 基板 AlGaAsSb 系, GaAs 基板の InGaAsP 系など, いずれも基板を含めて格子常数マッチングをとることにより, きれいなヘテロ構造を作ることが試みられ成功をおさめている。

3. 将来の展望

ヘテロ構造は単に半導体レーザーだけでなく, 発光ダイオードや受光ダイオードにも用いられている。更に電界効果トランジスタ (FET) でヘテロ接合を利用することにより, 特性を向上できることが知られている⁷⁾。数百 Å の AlGaAs 層と GaAs 層を交互に重ね, AlGaAs 層に n 型ドーピングし GaAs 層は undoped とすると, AlGaAs 層の伝導帯の電子が, 低いエネルギーをもつ GaAs の伝導帯に流れこむ。GaAs 層に入りこんだ電子は不純物散乱がないために層に沿った電界下で高いモビリティを示す⁸⁾。低温 (77°K) では直接 GaAs に n-doped した場合の数十倍になる。このことは将来高速電子デバイスに応用されるであろう。薄い多層ヘテロ構造は超格子と呼ばれて, このほかにも通常の結晶とは異なる種々の特性を示し将来のデバイス構造の 1 方向を示すと考えられる。

2 種の半導体間のヘテロ構造に加えて, 半導体と金属によるヘテロ構造が作られた⁹⁾。これも将来のデバイス構造に新しい可能性を加えるものである。金属層で仕切られた 2 階建のデバイス, 金属ベーストランジスタなどいろいろの構造が考えられる。また光デバイスと電子デバイスを複合集積化したものが, 将来の“光集積回路”として有望視されている。光入力力は光検出素子で電気信号に変換され, 必要な電子回路のロジックを経て再び発光素子から光信号を発生する。即ち入出力は光でも中間は論理動作が得意な電子回路にやらせる。このようなモノリシック光電子集積回路の中には多くのヘテロ構造が用いられるであろう。レーザーアニーリングではアモルファス層の上に単結晶薄膜を作ることが出来た¹⁰⁾。このように将来は半導体, 金属, 絶縁体を含む各種ヘテロ構造が, 発光受光素子や電子素子の集積回路に用いられるようになる予想される。特性の良い信頼性の高い素子を歩留まりよく作るためには, きれいなヘテロ構造を再現性よく作る材料技術が開発されねばならない。

参 考 文 献

- 1) H. C. Casey Jr. and M. B. Panish : *Heterostructure Lasers*, Academic Press (1978).
林敏雄 : 半導体レーザー ; 応用物理 **41**, 1166 (1972).
- 2) I. Hayashi and M. B. Panish : *GaAs-GaAlAs Heterojunction Injection Lasers which exhibit low threshold at room temperature*, J. of Appl. Phys. **41**, 150 (1970).
- 3) R. J. Nelson and R. G. Sobers : *Interfacial recombination velocity in GaAlAs/GaAs heterostructures*; Appl. Phys. Lett. **32**, 761 (1978).
- 4) T. Mizutani, M. Yoshido, A. Usui, H. Watanabe, T. Yuasa and I. Hayashi : *Vapor phase growth of InGaAsP/InP DH structures by the dual growth-chamber method*, JJAP, **19**, L113 (Feb. 1980).
- 5) A. Y. Cho, R. W. Dixon, H. C. Casey, Jr. and R. L. Hartman : *Continuous operation of GaAs-AlGaAs double-heterostructure lasers prepared by molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **28**, 501 (1976).
- 6) J. J. Hsieh : *Room temperature operation of GaInAsP/InP double heterostructure diode lasers emitting 1.1 μm*, Appl. Phys. Lett. **28**, 283 (1976).

- 7) J. Hallis, J. P. Andre, P. Boudet and D. Boccon : *New MESFET devices based on GaAs-(Ga, Al) As heterostructures grown by metallorganic VPE*, Proceedings of 1978 GaAs and Related Compounds, St. Louis, p.361 (1978).
- 8) R. Dingle, H. L. Störmer, A. C. Gossard and W. Wiegmann : *Electronic properties of modulation-doped GaAs-AlGaAs heterojunction superlattices*, Proceedings of 1978 GaAs and Related Compounds, St. Louis, p.248 (1978).
- 9) P. W. Sullivan, RFC. Farrow, G. R. Jones and C. R. Stanley : *MBE growth of InP and epitaxial Al contacts*, 8th International Symposium on GaAs and Related Compounds, Viena, Sept. II-2, Abstract p.8 (1980).
- 10) 林 裕久 : 新しい LSI を実現する非晶質絶縁膜上の単結晶成長法, 日経エレクトロニクス, 2月18日号, p.82 (1980).