

「間接遷移型半導体の超格子からの強い発光」



研究ノート

朝日 一*

Strong Light Emission form Indirect Semiconductor Superlattices

Key Words : GaP/AIP, superlattice, zone folding effect, green light emssion

1. はじめに

間接遷移型半導体(以下, 間接半導体と略す)では, 発光のためにはフォノン(格子振動)の助けが必要であり, 発光再結合の確率は小さく発光デバイス材料としては不向きな材料と考られている。その代表例がIC, LSI, VLSI材料としてエレクトロニクス産業の中心を担っているSi(シリコン)である。しかし, 現実には, 間接半導体GaPにN(窒素)を添加して局在性の強い発光中心を導入することにより発光ダイオードとして実用化されている例もある。とりわけ, 最近の分子線エピタキシー(MBE)法や有機金属気相エピタキシー(MOVPE)法などのエピタキシャル結晶成長技術の進展により, 間接半導体より成る超格子(異なる物質を周期的に積層したもの)における強い発光が注目されている。これは, 人工的に数原子層周期の周期構造を導入することによってブリュアン帯の折り返し(zone-folding)という新しい量子効果により, 半導体の電子構造を変え, 間接遷移型半導体から直接遷移型半導体に変換するというものである。これらの強い発光が注目される理由は, 学問的な興味だけでなく, このことにより, 同じ材料系で電子デバイス/光デバイス

の集積化が可能となり, あるいは, 光デバイスの波長域の拡大がはかれることによる。前者の例がSi/Geの超格子であり, 後者の例はGaP/AIP超格子である。GaP/AIP超格子では緑色から黄色の発光が得られ, InGaAIPという混晶半導体で実現されている赤色レーザより更に短波長の光デバイスが期待されている。なお, 間接半導体からの強い発光としては, 先にあげた窒素添加のGaPの他に, ポーラスSiといわれる多孔質Siでも強い発光が得られているが, 発光の機構は現在の所不明である。本稿では, 間接半導体より成るGaP/AIP超格子に対する研究結果を御紹介する。

2. zone-folding 効果とは

zone-folding効果(ブリュアン帯の折り返し効果)による間接半導体から直接半導体への変換の概念図を図1に示す¹⁾。図1は間接半導体バルク結晶(実線)及び超格子(破線)の電子帯構造であり, 横軸は波数(運動量), 縦軸は電子のエネルギー(伝導帯)を示している。バルク結晶では伝導帯の最下端はブリュアン帯の端(X点)にあり, 間接半導体となっており, 発光遷移確率は低い。これに対し, 図1(a)に示すように間接半導体A(GaP), B(AIP)を交互に積層した超格子では, 破線で示すように電子帯構造は折り返され, 伝導帯最下端がブリュアン帯の中央(Γ 点)に移り, 直接半導体の性質を示すようになる。これが, zone-folding効果である。しかし図1(b)のように奇数倍に周期構造を形成した場合には, 伝導帯最下端は依



* Hajime ASAHI
1948年2月17日生
1976年東京大学工学系大学院物理工学専攻博士課程修了
現在, 大阪大学産業科学研究所, 助教授, 工学博士, 電子材料工学
TEL 06-877-5111 (ext. 3577)

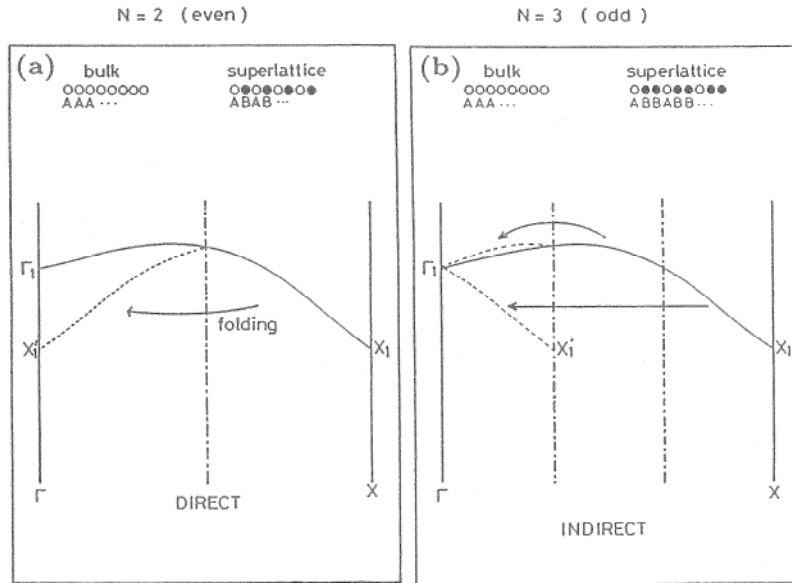


図1 zone-folding 効果の概念図。

然としてブリュアン帯中央になく、間接半導体のままである。このように、周期が偶数倍であるか、奇数倍であるかで大きな影響を受けると予想され、A, B半導体の積層は原子層レベルで制御される必要がある。

3. 超格子の形成²⁾

GaP/AIP 超格子を原子層レベルで制御して形成するために用いた装置(ガスソース MBE 装置)の概略図を図2に示す。MBE装置の改

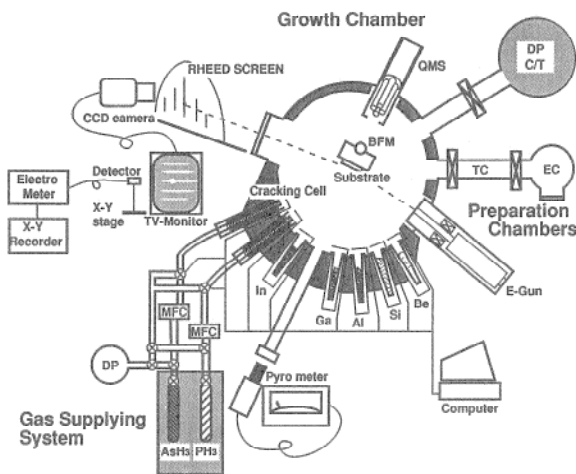


図2 ガスソース MBE 装置概念図。

良形であり Ga, Al ソース材料としては単体金属 Ga, Al が, P ソースとしてはホスフィン (P H₃) ガスが用いられており, Ga, Al, P はず

れも制御性良く供給され, また, 急峻な供給の開始, 停止ができ, 原子層制御が可能である。

この装置には反射高速電子回折装置 (RHEED) が備えてあり, 成長 (形成) の様子が実時間で監視される。図3は, GaP/AIP 超格子成長中の RHEED の強度変化の様子を示したものであり, GaP 3 分子層 (1 分子層は約 2.7 Å), AIP 3 分子層が交互に制御されて成長されていることがわかる。なお, 最近の研究により 1 分子層の形成終了が RHEED 強度の最大の位置と必ずしも対応しないことがわかっており, ここでは, 原子層制御のためには原料 (ソース) の供給速度と供給時間の精密制御によっている。GaP 層成長, AIP 層成長の間ではヘテロ界面の平坦性を改善するために, 10 秒間の成長中断が挿入されている。このようにして約 1 μm の厚さの超格子を成長した。

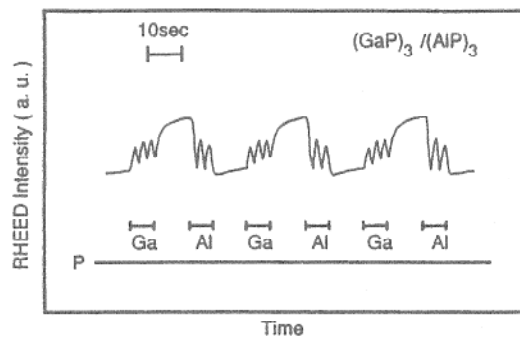


図3 (3, 3) 超格子成長中の RHEED 振動

4. GaP/AIP 超格子の特性^{3,4,5)}

このようにして成長された GaP/AIP 超格子からは強い発光(フォトルミネセンス; PL)が観測された(図4)^{3,4)}. 図から明かのように,

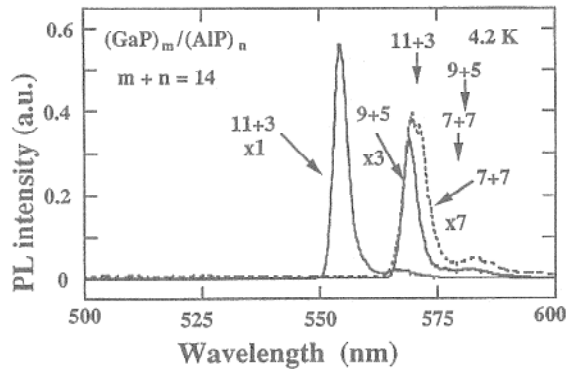


図4 (11,3), (9,5), (7,7) 超格子の4.2K フォトルミネセンス・スペクトル. 矢印は理論計算結果.

GaP m 分子層, AIP n 分子層の m, n の組み合わせを変えることにより, その発光波長は変化している. 矢印で示した波長は GaP と AIP の価電子帯の不連続値 ΔE_v を 0.46eV と仮定して計算された GaP/AIP 超格子の直接遷移バンドギャップの値であるが, 若干のずれはあるものの良い一致を示している ($\Delta E_v=0.40\text{eV}$

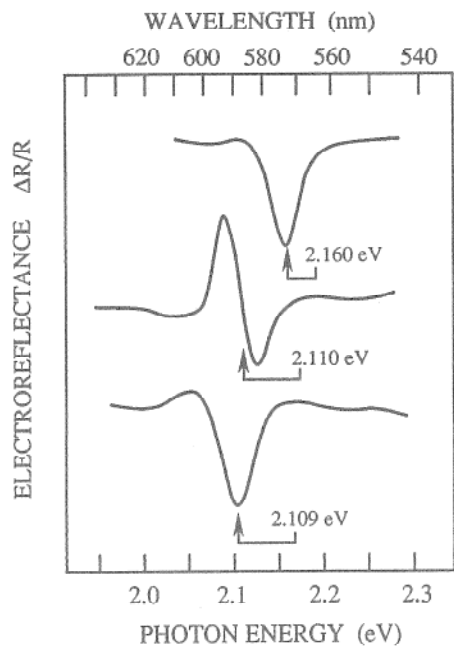


図5 図4の超格子のエレクトロリフレクタンス・スペクトル.

とすると一致する). 同様の結果は MOCVD 成長による GaP/AIP 超格子においても得られており, 超格子の発光強度は AlGaP 混晶より 2 桁程度高い⁶⁾.

それでは, この強い発光は zone-folding 効果により確かに直接半導体となった結果なのであろうか. その点に関して我々は, エレクトロリフレクタンス (ER) 測定を試みた. 図5は室温での結果であり, 矢印のエネルギー位置に直接遷移に対応する光吸収があることを示している³⁾. このエネルギー値は図4の発光位置と対応している. 更に, 発光の寿命を測定したところ, 数ナノ秒の結果が得られ, 明らかに間接半導体での発光寿命に比べ短くなっていることがわかった⁵⁾. これらの結果は, 更に検討の余地はあるものの, GaP/AIP 超格子は直接半導体となっていることを示している.

さて, 光デバイスを実現する上では屈折率がどのような値を示すかは重要である. 図6に屈折率測定結果を示す^{3,4)}. 超格子の屈折率は GaP, AIP, AlGaP バルク半導体に比べて大きな値をもっている. このことは, 超格子の zone-folding 効果によるバンドギャップエネルギーがバルク GaP, AIP より小さくなっていることに対応しており, 超格子層を活性層, GaP, AIP あるいは AlGaP を光閉じ込め(クラッド)層とした光導波形の光デバイス(半導

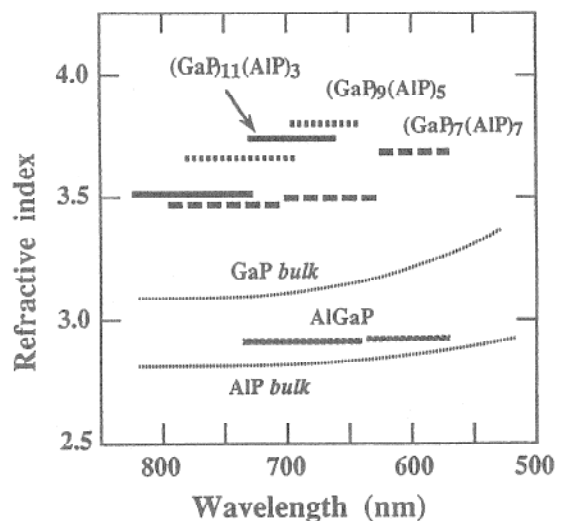


図6 $(\text{GaP})_m(\text{AIP})_n$ 超格子及び GaP, AIP, AlGaP の屈折率.

体レーザなど)の実現が可能であることを示している。

5. 超格子特性の改善

GaP層とAlP層のヘテロ界面は、理想的に原子レベルで制御された界面となっているのであろうか。短周期の超格子構造内では、LO(縦光学)フォノン各々の層(GaP, AlP)に閉じ込められ、confined LOフォノンとなり、バルク状態のフォノンの低周波数側に幾つかのピークを示す。この周波数の大きさは、各層の実効的な厚さに対応し、それを調べることでよりヘテロ界面がどのようになっているかを知ることができる。ラマン分光によりそれらのGaP層数依存性を示したのが図7である。△

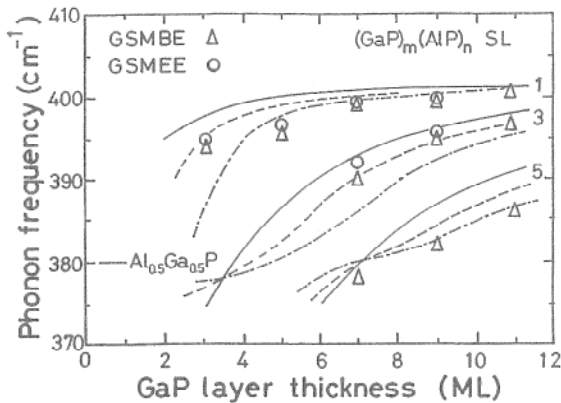


図7 ヘテロ平坦性の改善. GaP confined LO(縦光学)フォノン周波数のGaP層数依存性.

印がこれまで述べてきた超格子に対するものであり、これらの値は理想的なヘテロ界面ができている場合の計算値の実線より下側にある。この結果はヘテロ界面に小さな凹凸が存在し、LOフォノンの感じる実効的なGaP層厚が薄くなっていることを示している。そこで、ヘテロ界面の凹凸を改善するために、Ⅲ族(Ga, Al)とⅤ族(P)を交互に供給する方法(ガスソースMEE法)により成長した結果が○印であり、この方法によりヘテロ界面が改善されることが見てとれる。なお、この方法により、発光の強度も数倍改善された。

まだ、改善の余地はあるであろうか。励起光波長を変えたPL測定から、 $(\text{GaP})_m(\text{AlP})_n$ 超格子の吸収係数はバルク直接半導体と比

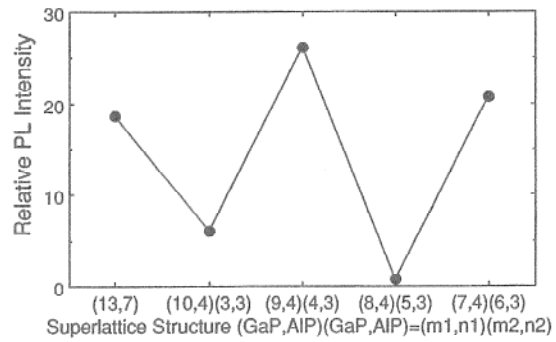


図8 $(\text{GaP})_{m_1}, (\text{AlP})_{n_1}, (\text{GaP})_{m_2}, (\text{AlP})_{n_2}$ 超格子のフォトルミネッセンス強度.

と小さいことが示唆された。更に高温でのPL強度は低温側に比べるとかなり(1000分の1以下)小さい。このことは、依然として、間接半導体の性質を残していることを示している。

超格子構造に変調を加え、電子構造を更に変化させて直接遷移性を高める試みを進めている。 $m=m_1+m_2, n=n_1+n_2$ と分割し、 (m_1, n_1, m_2, n_2) の超格子を成長し、その発光特性を調べた結果を図8に示す。発光強度は変調超格子構造に大きく依存することがわかる。詳細な検討は進行中であるが、 $(m_1+n_2=奇数, m_2+n_2=奇数)$ の場合に強い発光が得られるなどがわかってきている。

6. まとめ

間接遷移型半導体を周期的に積層して超格子構造とすることにより、電子帯構造を変えて強い発光を得る試みについて述べた。このような研究は、エピタキシャル結晶成長技術の進展により、正に原子オーダー制御が可能レベルに達してきたことにより可能となった。今後強い発光の起源を明らかとし、デバイス応用を視野に置いた研究を進める予定である。

本研究の一部は、文部省科学研究費重点領域研究「メゾスコピック領域における電子波干渉効果の基礎」およびマツダ財団の援助をうけて行われた。

参考文献

- 1) M. Kumagai, T. Takagahara, and E. Hanamura, Phys. Rev. B37, 898(1988)
- 2) H. Asahi, K. Asami, T. Watanabe, S.

- J. Yu, T. Kaneko, S. Emura and S. Gonda, Appl. Phys. Lett., 58, 1407 (1991)
- 3) K. Asami, H. Asahi, T. Watanabe, M. Enokida, S. Gonda and Sg. Fujita, Appl. Phys. Lett., 62, 81(1993)
- 4) H. Asahi, K. Asami, R. K. Soni, M. Enokida, T. Watanabe, S. Emura, S. Gonda, and Sg. Fujita, Inst. Phys. Conf, Ser., No.129, 423 (1992)
- 5) 浅見久美子ら, 第54回応用物理学会学術講演会予稿集, No.3, 1252 (1993秋)
- 6) A. Morii, H. Okagawa, K. Hara, J. Yoshino and H. Kukimoto, J. Crystal Growth, 124, 772 (1992)

