
半導体発光素子特集

注入発光と III-V 族発光材料	55
$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の気相成長	61
$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 発光素子の研究	66
$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 発光素子の特性とその応用	76
$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 発光素子の信頼度	82

注入発光と III-V 族発光材料

Injection Luminescence and III-V Luminescent Materials

中 田 修* 梅 田 淳 一*
Osamu Nakada Jun'ichi Umeda

要 旨

半導体の pn 接合に順方向電流を流したときに生ずる注入発光現象の機構、その支配要因および III-V 族主要発光材料の特長について概説的レビューを行なったものである。

1. 緒 言

半導体に電界を印加して発光を起こさせる研究は、古く Lossev (1923)⁽¹⁾, Destriau (1936)⁽²⁾ の実験にさかのぼるが、その後近年におけるいわゆる EL の研究⁽³⁾ の盛期を経て、今日この方面の研究開発の焦点は III-V 族化合物半導体の注入発光現象の研究とこれを利用した発光素子の開発に移っている。しかもこれらの素子はここ数年間における著しい性能向上と量産化技術の進歩の結果、小数試作の段階を脱して量産市場に進出しようとしている。またこれらの発光素子の材料として GaAs, GaAs_{1-x}P_x, GaP などがクローズアップし、Ge, Si に次ぐ新半導体材料として注目を浴びている。

本稿では注入発光現象の機構とこれを支配する要因を明らかにするとともに、III-V 族発光材料のおもなものについて解説する⁽⁴⁾。

2. 半導体のルミネセンス

一般にルミネセンスと呼ばれている半導体の発光現象は、なんらかの手段によって、熱平衡分布におけるより多くの割合で高いエネルギー準位に励起された電子が余剰のエネルギーを可視光のフォトンとして放出する場合に生ずる。あるいは非平衡分布の電子と正孔の再結合によるフォトンの放出といってもよい。このような発光は一般的には、

- (1) 非平衡状態を作るための励起
- (2) 励起エネルギーの発光センタへの移動
- (3) 発光センタにおける電子・正孔の再結合

の三つの要素的な過程から成り立っている。

励起の方法としては (a) 電圧印加, (b) 光または電磁波照射, (c) 電子線またはその他の放射線の照射, (d) 放電励起など各種の方法がある。(a) の一種に、半導体の pn 接合に電圧を印加して少数キャリアの注入を行ない励起状態を作り出す方法があり、この励起法による発光を Injection (または Junction) Electroluminescence と呼ぶ。以下本稿では注入発光と呼ぶことにする。光励起 (特に紫外線励起) による発光は photoluminescence と呼ばれ、pn 接合形成を必要としないので物質の発光機構を調べるために多く利用されている。

励起エネルギーの移動は、注入発光の場合には少数キャリアの拡散によって行なわれるが、そのほか自由エキシトンによる移動⁽⁵⁾、共鳴エネルギー移動⁽⁶⁾ などがあり、後節で述べるように前者は GaP の発光に一役買っており、後者は赤外可視変換けい光体においてきわめて重要なプロセスである。

半導体の再結合の過程は、バンド模型によって定性的に表わすことができる。図 1 はバンドダイアグラムによって代表的な再結合の過程を図式的に示したものである。(a) は伝導帯に励起された電子と価電子帯の正孔が直接再結合する場合で、GaAs, GaAs_{1-x}P_x などにみられる。(b), (c), (d) は不純物が発光中心になっている場合

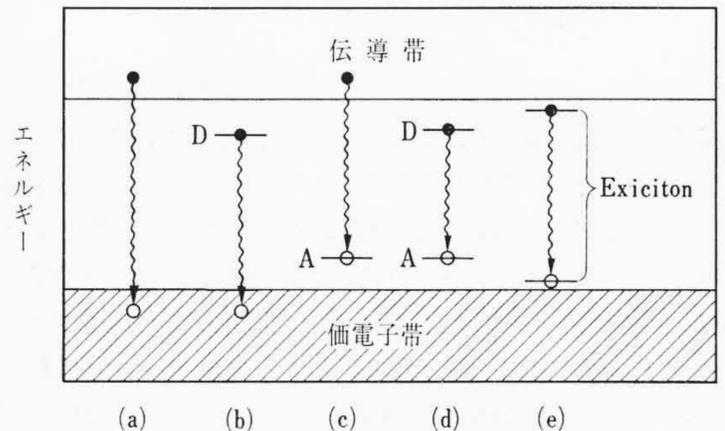


図 1 半導体の電子と正孔の発光再結合

で、(b) はドナーに捕えられた電子と価電子帯の正孔の再結合、(c) は伝導帯の電子とアクセプタに捕えられた正孔の再結合、(d) はドナーに捕えられた電子とアクセプタに捕えられた正孔の再結合 (pair emission) を表わしている。以上はいずれも互いに独立な電子と正孔の再結合であるが、このほかの重要な発光機構として、電子と正孔の相互クーロン引力によるペアの状態、すなわちエキシトン⁽⁵⁾の消滅再結合による発光もある (図 1 (e))。エキシトンには自由に動きまわるフリーエキシトンと不純物に捕えられたバウンズエキシトンの二種がある。

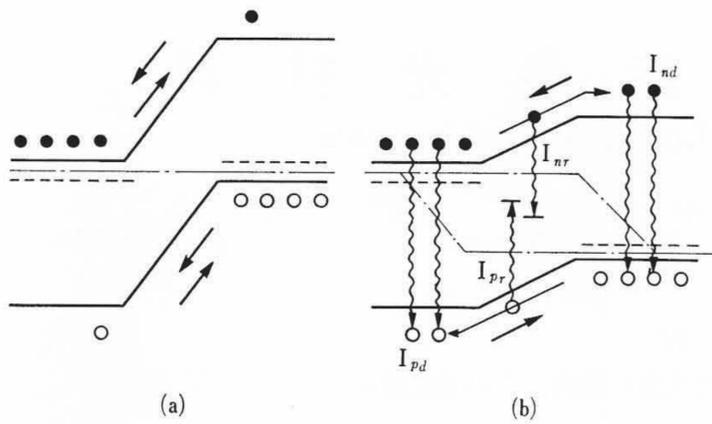
上記 (a) のバンド間再結合過程における電子遷移の様式に直接遷移と間接遷移の 2 種がある。前者は伝導帯に励起された電子の運動量と価電子帯の正孔の運動量が等しい場合で、このときは電子、正孔のエネルギー差に等しいエネルギーのフォトン 1 個を放出するだけで再結合が行なわれる。これに対し励起電子と正孔の運動量が異なる場合にはフォトンの放出のみではこの運動量差を補償することができず、さらにフォノン (音響量子) の放出を必要とする。このような電子遷移の様式の差は物質固有のバンド構造に基づくものであり、直接遷移形は間接遷移形にくらべて遷移の確率が高くなる。

3. 注入発光と発光ダイオード

3.1 注入発光の機構

pn 接合に電圧を印加してキャリアを注入する過程にも熱的注入、トンネル注入など幾つかの機構があるが、最も効率が高いのは発光ダイオードに用いられている熱的注入の機構である。図 2 はバンドダイアグラムによって注入発光の過程を図式的に示したもので、(a) は電圧ゼロのとき、(b) は順方向に電圧を印加したときを表わしている。熱平衡状態では p 側から n 側にポテンシャルこう配に沿って流れこむ電子流と、n 側から p 側に熱的にポテンシャル落差をさかのぼって励起される電子流とが釣り合いの状態にあり、正孔流についても同様釣り合いが保たれている。順方向バイアス電圧を加えると、電子流に関しては p 側から n 側への流れは変化を受けないが、反対向きの熱的励起電流はポテンシャル落差がバイアス電圧分だけ減少しているために増大し、差引き n 側から p 側への正味の注入電

* 日立製作所中央研究所 理学博士



(a) 電圧0のとき (b) 順方向電圧をかけたとき

図2 注入発光の機構

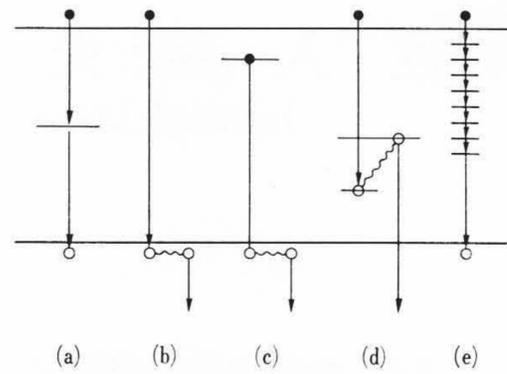
子流 I_n を生ずる。この電子流の一部 I_{nr} は空間電荷層を通過する際に正孔に再結合し、残り I_{nd} は p 側に注入、拡散後に正孔と再結合する。価電子帯を流れる正孔電流についても同様で、空間電荷層内の再結合電流成分 I_{pr} ($=I_{nr}$) と n 側における注入拡散電流成分 I_{pd} とから成っている。したがって外部回路に観測される順方向電流 I は $I_{nr} + I_{nd} + I_{pd}$ で与えられる。このうち空間電荷層内の再結合電流成分を無視すれば、電圧 V が大きいとき電流は $\exp(eV/kT)$ に比例するが、一般的には $\exp(eV/nkT)$ の形となることが知られている^{(7)~(9)}。

以上の過程におけるキャリアの再結合は上記のように空間的に空間電荷領域と拡散領域に分けて考えられるばかりでなく、結合の様式にも図1(a)~(e)のような発光性の再結合と後に述べるような非発光性の再結合とがある。空間電荷領域内部の不純物準位の分布についてはまだ明らかでないが、普通この領域における再結合は深い準位による非発光性のものが大部分である。したがって熱的注入発光において発光に寄与する電流成分は注入拡散電流 $I_{nd} + I_{pd}$ のうちの発光性再結合電流成分である。拡散電流は上記のように $\exp(eV/kT)$ に比例するから、発光の強さも $\exp(eV/kT)$ に比例する。なお電子電流と正孔電流の寄与は同等ではなく、普通は拡散距離の差などにより電子拡散電流 I_{nd} の寄与が大きい。

非発光性の再結合にも各種の様式がある。図3(a)は深い準位を介しての非発光性の再結合を示したものである。深い準位は酸素などの不純物や結晶の転位、欠陥などによって導入されるので、結晶の純度や完全性に依存すると考えられる。図3(b)~(d)は Auger 効果とよばれるもので、再結合のエネルギーが他のキャリアに与えられる過程である。この過程はキャリアの濃度およびエネルギー移動の確率によって支配される本質的なもので、結晶の純度や完全性改善によってなくすことはできず、特に GaP のような間接遷移の発光においては、発光効率の限界を与える要因として重要である⁽¹⁰⁾。このほか図3(e)のようにフォノンを順次放出しながら多重遷移を行なう再結合過程も考えられる。GaP の赤色発光において、発光中心 (Zn-O 対, 4. 参照) に捕えられた電子が正孔と発光性再結合を行なう確率を W_I 、伝導帯に再励起される確率を W_{II} 、正孔との再結合エネルギーを他の正孔に与える Auger プロセスの確率を W_{III} とすれば発光性再結合の比率 $W_I / (W_I + W_{II} + W_{III})$ は正孔の濃度と温度に依存するが、その室温における最大値は 26% と推定される⁽¹¹⁾。また GaP においては、エキシトンの再結合発光のさいにもそのエネルギーがドナー電子に与えられる Auger プロセスの存在が確認されている⁽¹²⁾。

3.2 発光ダイオード

前節で述べた熱的注入発光現象を利用して可視または赤外の光を得る素子を発光ダイオードと呼ぶ。次節で述べる注入レーザダイオードも発光ダイオードの一種であるが、普通単に発光ダイオードとい



(a) 深い準位による再結合 (b)(c)(d) Auger 効果 (e) multi-phonon 過程

図3 非発光性再結合

うときには非干渉性のものを指すことが多い。現在実用的な発光ダイオード材料として用いられているものは GaAs, GaP, GaAs_{1-x}P_x, Al_xGa_{1-x}As の 4 種類であり、これらの材料の特性について次章で述べる。

発光ダイオードは、前章で述べた発光の機構から知られるように、次のような特長を持っている。

(1) 低電圧動作

有効な発光を得るに必要な電圧は、pn 接合のビルトインポテンシャル程度 (正確には直列抵抗による電位降下が加算されるが普通の低電流動作ではあまり大きくない) であり、数ボルト以下でよいので、トランジスタ回路で駆動できる。

(2) 小形堅ろう性

一般のダイオードと同様小形で、完全に固体化されているため機械的破壊のおそれなくきわめて堅ろうである。

(3) 高信頼性

普通 10⁵ h 以上の長寿命が保証される。

(4) 高速応答性

10⁻⁸~10⁻⁶ s 程度の早い応答速度を持ち、高周波変調も容易である。

(5) 高輝度

現在直流で 500~1,000 foot Lambert の輝度が容易に得られ、またパルスの場合のピーク輝度は数万 foot Lambert に達する。

(6) 集積化可能性

Si IC と同様な集積化技術が適用でき、高精度のパターンの表示が可能である。

発光ダイオードの作製法は、一般的には (a) 原料の作製 (b) 基板用結晶の作成 (c) 発光用結晶層の成長 (d) pn 接合の作製 (e) 電極形成 (f) 組立、封止の諸プロセスから成る。GaAs_{1-x}P_x 発光ダイオードを例にとれば、(a) は Ga, As およびドープ材の精製過程、(b) は GaAs の融液成長と基板ウェーハの作製、(c) は GaAs 基板上への n 形 GaAsP_{1-x}P_x の気相エピタキシャル成長、(d) は Zn 拡散法による pn 接合形成 (e) は p 側、n 側への電極金属蒸着 (f) は素子の形状によって異なるが、たとえばヘッドへのマウント、リード線ボンディング、エポキシ樹脂コーティングなどである (詳細は後続の論文にゆずる)。これらの各プロセスの具体的方法は材料の種類によって異なると同時に、同じ材料に対しても後述の GaP の場合のように各種の方法がある。また上記のプロセスは必ずしもすべてが別個のプロセスではなく、たとえば (b) と (c) が一体化して、基板結晶がそのまま発光結晶層になる場合もある。

次に発光ダイオードの光学特性を定量的に記述するための量の定義と相互関係について述べる。主要な量として発光スペクトル、発光全エネルギー、発光全光束、発光輝度、発光量子効率、発光エネルギー効率などがある。これらの諸量のあるものは素子内部の発光

領域におけるものと素子外部におけるものと区別する必要がある。以下本稿では素子内部に関する量については添字 i をつけて区別する。いま波長範囲 $\lambda \sim \lambda + d\lambda$, フォトンのエネルギー範囲 $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ における発光のエネルギーをそれぞれ $\Phi(\lambda)d\lambda$, $\Phi(\varepsilon)d\varepsilon$ で表わし, 人間の目の視感度を, $Y(\lambda)$ で表わせば, 発光の全エネルギー P および発光の全光束 L はそれぞれ次式で与えられる。

$$P = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda) d\lambda = \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \Phi(\varepsilon) d\varepsilon \dots\dots\dots (1)$$

$$L = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda) Y(\lambda) d\lambda \dots\dots\dots (2)$$

ここに λ_1, λ_2 および $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ は所望の波長およびエネルギー範囲(可視発光ダイオードでは可視光の範囲)の下限および上限を表わしている。仕事率の単位を Watt, 光束の単位を Lumen で表わすとき, 視感度 $Y(\lambda)$ の極大値は $\lambda = 5,550 \text{ \AA}$ において 680 Lumen/Watt となる。

内部発光量子効率 η_{iq} は次式で定義される。

$$\eta_{iq} = \frac{\text{内部放出光子数/秒}}{\text{接合電流のキャリア数/秒}} \dots\dots\dots (3)$$

同様に外部発光量子効率 η_Q は次式で定義される。

$$\eta_Q = \frac{\text{外部放出光子数/秒}}{\text{接合電流のキャリア数/秒}} \dots\dots\dots (4)$$

外部放出光子数は

$$\frac{1}{hc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \Phi(\lambda) d\lambda \dots\dots\dots (5)$$

で与えられ, 接合電流のキャリア数は I/e で与えられるから

$$\eta_Q = \frac{e}{hcI} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \Phi(\lambda) d\lambda \dots\dots\dots (6)$$

次に外部発光エネルギー効率 η_P は

$$\eta_P = \frac{\text{外部発光出力エネルギー}}{\text{電気入力エネルギー}} \dots\dots\dots (7)$$

で定義される。電気入力エネルギー W は, 接合に印加される正味の電圧を V_J , 直列抵抗を R とすれば

$$W = V_J \cdot I + R \cdot I^2 \dots\dots\dots (8)$$

となるから, η_P は

$$\eta_P = \frac{P}{W} = \frac{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \Phi(\lambda) d\lambda}{V_J I + R I^2} \dots\dots\dots (9)$$

で与えられる。発光スペクトルの幅が狭く, 放出光子のエネルギー hc/λ がほぼ eV_J に等しく, かつ直列抵抗 R がじゅうぶん小さいときには, 外部量子効率 η_Q は外部発光エネルギー効率 η_P にほぼ等しくなる。以上のように発光効率に対しては内部と外部, 量子効率とエネルギー効率を区別しなければならないが, 以下本特集においては外部発光エネルギー効率を単に発光効率とよぶ。

(2)式の全光束 L は次のように表わすことができる。

$$L = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda) Y(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \Phi(\lambda) d\lambda}{W} \cdot W = \bar{Y} \cdot \eta_P \cdot W \dots\dots\dots (10)$$

ここに \bar{Y} は平均視感度を表わす。発光面の輝度 (Luminance) M は一般的には方向によって異なるが, いま面積 S の均一発光面からすべての方向に一樣に光が放射されているとすれば, M は方向によらず $L/\pi S$ に等しいから,

$$M = \bar{Y} \cdot \eta_P \cdot W / \pi S \dots\dots\dots (11)$$

となる。なお輝度の単位として普通実用単位 foot Lambert が多く用いられる。これは1平方フィートの発光面から1 Lumen の光束が一樣に放射されるとき輝度に相当する。

発光ダイオードの性能指数を F として試みに

$$F \equiv \frac{\text{〔輝度〕}}{\text{〔単位面積あたりの電気入力〕}} \equiv \frac{MS}{W} \dots\dots\dots (12)$$

なる量を定義すれば (11), (12) より

$$F = \frac{1}{\pi} \cdot \bar{Y} \cdot \eta_P \dots\dots\dots (13)$$

となる。さらに η_{iq} と η_P の定義により, η_P は次の形に書けることが導かれる。

$$\eta_P = \alpha \cdot \beta \cdot \gamma \cdot \eta_{iq} \dots\dots\dots (14)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{V_J I}{V_J I + R I^2} \left[\equiv \frac{\text{接合電力}}{\text{全電力}} \right] \\ \beta &= \int \Phi_e(\lambda) d\lambda / \int \Phi_i(\lambda) d\lambda \left[\equiv \text{透過率} \right] \\ \gamma &= \frac{hc/\bar{\lambda}}{eV_J} \left[\equiv \frac{\text{平均光子エネルギー}}{\text{接合電位差エネルギー}} \right] \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (15)$$

となる。

以上の考察から, 発光ダイオードの性能指数を向上させるためには $\alpha, \beta, \gamma, \eta_{iq}$ および \bar{Y} の諸因子の値を増大させることが必要である。すなわち下記の方策が必要である。

(a) 発光性再結合の向上

発光性再結合は多くの場合特定の発光センタを介して行なわれるから (cf. 図1), η_{iq} を増すためにはこれらの有効な発光センタの量をなるべく増やすことが必要である。しかし不純物量が多過ぎると格子欠陥を生じ非発光性再結合中心を作るので, 不純物量にはオプティマムの値がある。

(b) 非発光性再結合の低減

深い不純物準位や Auger 過程を抑止するために, 不要な不純物の排除, 結晶完全性の向上, キャリヤ密度の最適化などが必要である。

(c) キャリヤ濃度プロファイルの制御

発光に寄与する注入拡散電流成分の全電流に占める割合を向上させるためにキャリヤ濃度プロファイルの制御が必要である。

(d) 発光波長の制御

純粋物質では発光スペクトルの大きな変化は望めないが, 混晶系では, 組成比を変えることにより発光波長を変えることができる。発光効率および視感度は発光スペクトルによって大幅に変化するから, (13)からわかるように \bar{Y} と η_P の積が最も大きくなるように組成を選ぶ必要がある。

(e) 結晶内再吸収の低減

結晶内部の pn 接合で発生した光の一部は表面に達するまでに再吸収によって失われる。これを低減させ β を大にするためには, 接合面を表面よりなるべく浅く設けること, 接合面より外側の結晶組成を変化させてバンドギャップを広げ吸収係数を減小させるなどの手段が有効である。

(f) 表面反射の低減

結晶内部から放射する光のうち界面に対して全反射角 $\theta = \sin^{-1}(1/n)$ より大きな角度の光路を持つ光は界面で全反射されて内部に戻り吸収されるので β 低下の原因となる。この損失は屈折率 n が大きい場合には非常に大きく $n > 3$ で 97% 以上に達する。これを低減させるためには屈折率の大きい透明材料で被覆し, 全反射角を大きくするとともにレンズ状にして垂直出射に近づけることが有効である。なお全反射以外にも界面反射の損失がある。この反射率は垂直入射の場合 $(n-1)^2/(n+1)^2$ となり, $n=3$ とすれば 25% となる。

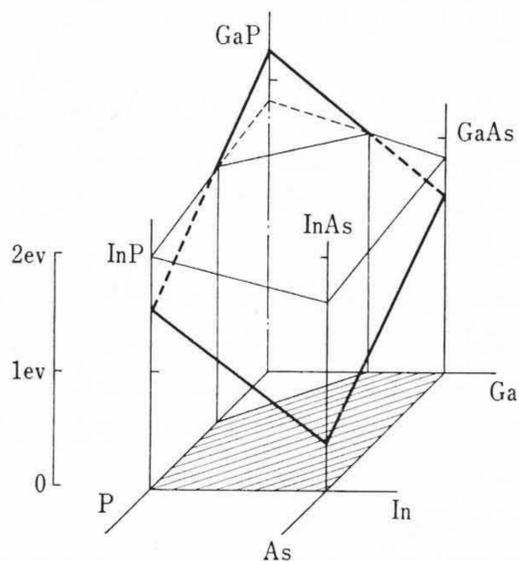
(g) 直列抵抗の低減

発光ダイオードの駆動に要する全電圧は接合に印加されるバイアス電圧のほかに素子の直列抵抗による電圧降下分を含むから,

表1 III-V 化合物の物性定数

	BN	BP	AlN	AlP	AlAs	AlSb	GaN	GaP	GaAs	InP
結晶対称性	—	—	C_{4v}	T_d	T_d	T_d	C_{4v}	T_d	T_d	T_d
格子定数 (Å)	$a=3,615$	$a=4,537$	$a=3,104$ $c=4,965$	$a=5,451$	$a=5,659$	$a=6,136$	$a=3,180$ $c=5,166$	$a=5,451$	$a=5,654$	$a=5,869$
密度 (g/cm^3)	—	2.94	3.26	2.85	3.60	4.36	6.10	—	5.32	4.79
静誘電率	—	—	—	11	12.1	11.2	—	10.2	12.90	15
屈折率	—	3.4	$\parallel c$ 2.18 $\perp c$ 2.00	3.4	—	3.4	—	2.9	3.36	3.3
禁止帯幅 ⁽¹⁾ (eV)	4.6	2.0, 6	3.8	3.0	2.16, 2.9	1.52	3.25	2.25	1.37	1.25
遷移形 ⁽²⁾	I	—	—	I	I	I	D	I	D	D
電子易動度 ⁽¹⁾ ($cm^2/V \cdot s$)	—	500	—	—	—	35	—	150	8,650	5,000
正孔易動度 ($cm^2/V \cdot s$)	—	—	—	—	—	460	—	66	450	160
融点 ($^{\circ}C$)	—	>2,000	—	>1,500	1,700	1,065	—	1,467	1,238	1,058
熱伝導度 ($W/cm \cdot deg$)	—	—	—	—	0.004	0.463	—	—	0.45	0.68
比熱 (cal/mol, deg)	—	—	—	—	—	5,535	—	—	5,525	5.43
熱膨張率 ($10^{-6} deg^{-1}$)	—	—	—	—	—	5.1	—	5.3	5.7	4.5

(1) 300°K の測定値, (2) Dは直接遷移形, Iは間接遷移形



太線は直接遷移形のバンドギャップ, 細線は間接遷移形のバンドギャップ。前者が後者より小さい遷移領域 (斜線区域) が直接遷移領域になる。

図4 III族 Ga, In と V族 P, As の混晶系のバンドギャップ

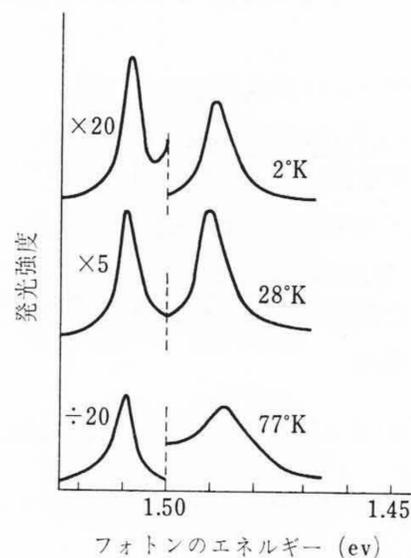


図5 比較的純度の高い GaAs のいろいろな温度における フォトルミネッセンスのスペクトル

この直列抵抗を低減することにより, (15)の α を1に近づけることができる。この直列抵抗は半導体のバルクの抵抗と電極金属との接合抵抗とより成るが後者の寄与が大きい。

以上のほか直接上記の Figure of Merit にはきかないが, コントラストの考慮も重要である。表示光源の鮮明度は周囲とのコントラストによって大きく支配されるからである。

4. 発光ダイオード用 III-V 族材料

これまでに述べたところから知られるように, 発光ダイオード用として適当な材料の撰択規準は下記のようなになる。

(1) バンドギャップエネルギー E_g の値が適当であること

所望の光子エネルギー ϵ に対して $E_g \geq \epsilon$ の物質をえらぶ必要がある (cf 図1)。

(2) 発光再結合の確率がじゅうぶん高いこと

このためには 2. で述べたように直接遷移形であることが望ましいが, そうでないときは, じゅうぶん有効な再結合発光センタを持つことが必要である。

(3) 純度および完全性の高い結晶成長が可能であること

(4) じゅうぶんなキャリア濃度を持つ p 形および n 形の結晶の育成が可能であり, 良好な pn 接合の形成が可能であること

(3), (4) の条件が必要なことは前者の輝度向上の条件に照らして当然である。

(5) その他良好なオーミック接触電極の得られることなども現実には重要な必要条件となる。

これらの条件に対して Ge, Si は第一に間接遷移形であるために内部発光量子効率がきわめて小さい ($\sim 10^{-5}$) うえに, バンドギャップが小さいために (1) の条件により可視の発光を得ることができな

い。他方 CdS, ZnSe その他の II-VI 族材料や有機材料の中には (1), (2) の条件を満たすものが多いにもかかわらず, (3), (4), (5) の条件が満たされず, 現在まだ室温において発光効率の高い材料は見い出されていない。現在上記の諸条件を満足し, 室温において実用可能な材料は III-V 族化合物半導体の範囲に限られている。表1にバンドギャップが 1eV 以上の III-V 族化合物の物性定数をかかげる。純粋の化合物ではバンドギャップの値は一定であるが, 二種以上の化合物を混ぜて混晶を作ることにより, ある範囲内で任意のバンドギャップの化合物を得ることができる。図4は Ga, In と P, As の混晶系のバンドギャップの変化の様態を内そう法により描いたものである。表1および図2のような混晶系の中から前記の条件 (1), (2) を満たす可能性のあるものを探すことは容易であるが, (3), (4), (5) 特に (4) の単結晶成長の可否が実現性を左右しているといつてよい。以下実用化されている材料および今後可能性の期待される材料の発光特性について簡単に述べる。

4.1 GaAs

GaAs は III-V 族材料の中で最も早くから研究されている基本的な材料であり, 高効率の赤外発光ダイオードが得られているとともに, $GaAs_{1-x}P_x$ などほかの発光素子の基板材料としても重要である。表1からわかるよう, GaAs はバンドギャップエネルギー $E_g = 1.37$ eV の直接遷移形の物質であるので赤外領域に強い発光, 吸収帯を持つ。図5は不純物を加えていない GaAs のフォトルミネッセンスのスペクトルを 2°K, 28°K および 77°K の三つの温度について示してある⁽¹³⁾。短波長側のピークは図1(a)に相当するバンド間再結合による発光であり, 長波長側のピークは結晶中に自然に存在するドナーとアクセプタの間の再結合 (図1(d))に相当するものと解釈されている。両者の相対的強度は温度によって異なり, 温度の

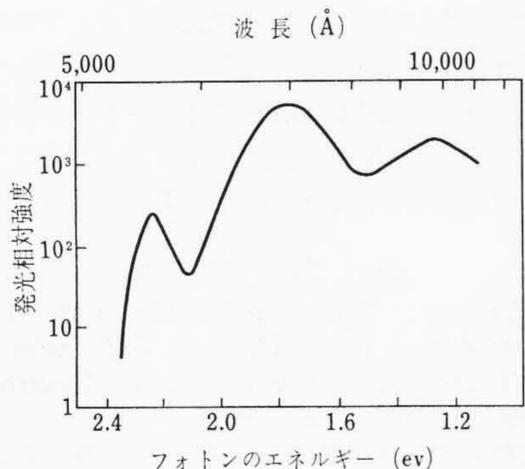


図6 ZnとOをふくむGaP発光ダイオードの発光スペクトル(室温)

上昇につれて短波長側のバンド間再結合発光の強度が増大する。これは高温になるほどドナー準位から伝導帯に励起されている電子およびアクセプタ準位から価電子帯に励起されている正孔の各濃度が増大するためである。

GaAsの発光ダイオードは現在知られている発光ダイオードの中で最も高い外部発光効率を示し、その値は20%以上に達している⁽¹⁴⁾。このように高い効率を示す理由は上にも記したように、第一に直接遷移形であること、第二に結晶成長技術が進んでいるために良質の結晶が得られることの二点にある。GaAsの発光ダイオードを作製するには二つの方法がある。一つは液相エピタキシー法によって作られた良質のn形結晶にp形不純物としてZnを拡散しpn接合を形成する方法であり⁽¹⁴⁾、他は両性不純物Siを用いる方法である⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。後者の方法では、液相成長時に不純物としてSiを加えて温度を次第に降下させると、最初n形の層が晶出するが、途中でp形に反転し、自然にpn接合が形成される。この方法は1回の結晶成長プロセスでpn接合が作られる簡便さがあるばかりでなく、拡散接合のダイオードに比べて発光効率が高い利点がある。しかしZn拡散形発光ダイオードの応答時間が ~ 1 nsの程度であるのに対し、Siを用いたダイオードでは応答時間が100 ns程度に増大する⁽¹⁷⁾。またSiドープの発光ダイオードではp層に注入された電子の拡散距離が非常に長く、p側発光領域の厚さが 50μ にも達するようになる⁽¹⁸⁾。

GaAs発光ダイオードの発光スペクトルはSiフォトダイオード(光検知器)の検知感度スペクトルと重なっているため、両者を組み合わせた光結合アレイなどの応用が有効である。

4.2 GaP

この物質はバンドギャップエネルギーが2.25 eVと高いために緑色および赤色の発光が可能であり、また間接遷移形であるにもかかわらず、有効な発光再結合センタとなる不純物が見い出されたために高い発光効率の発光ダイオードが得られるようになり、現在活発に研究開発が進められている。しかし再現性の良い結晶作製に困難があったため、次項の $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ に比べ実用化が遅れている。

図6は室温におけるGaPの発光スペクトルを示す⁽¹⁹⁾図である。図に見られるように、波長 $5,600 \text{ \AA}$ にピークを持つ緑色発光帯、 $7,000 \text{ \AA}$ にピークを持つ赤色発光帯および $9,800 \text{ \AA}$ にピークを持つ赤外発光帯の三つの発光帯がある。緑色発光帯はバンドギャップエネルギーに近いエネルギーを持つエキシトン、ドナー \rightarrow 自由正孔、ドナー \rightarrow アクセプタなどの再結合による発光であるが、最近不純物として導入されたN原子がP原子を置換してエキシトンに対する捕獲中心となり、緑色発光を著しく高めることが見い出されている⁽²⁰⁾。波長 $7,000 \text{ \AA}$ の赤色発光帯は不純物としてZnとOを同時にドープしたときに強い発光を示すもので、隣接したGaおよびP格

子点を置換したZn-O対に捕えられたエキシトンの再結合発光である。この発光は後述のように改良された結晶接合作製法を用いることによって7%以上という可視発光効率の記録値を示しているが⁽²¹⁾、効率の高い理由はZn-O対のエネルギーが伝導帯の底から0.4 eVという深い位置にあって、捕えた電子の熱的再励起の確率が小さいこと、発光波長がバンドギャップエネルギーに相当する波長より長いために放出した光の再吸収が少ないことなどにある。この赤色発光はこのように効率が高い半面、波長が長いため視感度が小さい(~ 20 Lumen/Watt)、Zn-O準位の飽和により大電流域では効率が低下する、ライフタイムが長いために発光の応答速度が直接遷移形のGaAs、GaAsP、GaInAsなどより長い(~ 140 ns)などの欠点もある。

波長 $9,800 \text{ \AA}$ 付近の赤外発光は深いドナーとしてのO原子に捕えられた電子がO原子から離れた格子点にあるZnアクセプタの正孔と再結合することによる発光である。

GaP発光ダイオードの作製法にはいろいろな方法があり、発光効率を高めるために多くの変遷を経過しているが、現在における代表的な方法を記すことにする。原料作製には、単体元素GaとPの精製の後GaP化合物の合成を必要とし、このために普通Gaと PH_3 の気相反応法が用いられる。基板としては最初Ga溶液中からGaP単結晶を晶出させたものが用いられたが、最近 B_2O_3 融液層でGaP融液を包み圧力を加えることによってGaPの分解を防ぎながらチョクラルスキー引上げ法で単結晶を作製する方法(Liquid Encapsulation法、LEC法と略記)が量産性のある作製法として開発されている⁽²²⁾。発光用のn層はこのLEC結晶をn形としてそのまま用いるか、あるいはLEC結晶の上にn形GaP層をLiquid Phase Epitaxy法(以後LPE法と略記)で成長させる。pn接合の形成のためには、上記の結晶の上に再度p形LPE成長を行なうか、もしくはp形拡散を行なう。なお赤色発光ダイオードに対してはp層に不純物としてZnのほかにOの存在が必要であり、緑色発光ダイオードとしては、エキシトントラップとしてNの導入が必要とされる。Oは Ga_2O_3 の形でLPE成長時に加えられ、Nは NH_3 ガス中で成長させることによって高濃度に導入される。

GaP発光ダイオードの発光効率は作製法によって異なるが、溶液成長結晶の上にn-LPE、p-LPEのダブルエピタキシーを行なった結晶を用いて、赤色発光の最高の外部発光量子効率7.2%が得られている⁽²¹⁾。標準的には1~2%である。なお緑色発光は最高0.7%⁽²⁰⁾、標準0.01~0.1%である。

4.3 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$

この材料については本特集の諸論文で詳しく述べられるので、ここではおもな特長のみについて簡単に述べる。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 結晶はGaAsとGaPの混晶であって、組成比 x は0から1までの間の任意の値をとることができる。前項で述べたとおり、GaAsは直接遷移、GaPは間接遷移形であるが、その混晶は $0 \leq x \leq 0.45$ の範囲で直接遷移形である⁽²³⁾。 x の変化に伴ってバンドギャップも1.37 eV($x=0$)から2.25 eV($x=1$)の間で変化し、発光波長も変化する⁽²⁴⁾論文4.図1,2参照)。発光効率は長波長になるほど大であり、目の視感度はこの範囲では短波長になるほど大きいので、両者の積に比例する輝度は $x \sim 0.4$ において最大となる(ibid 図3)。したがって発光ダイオードとしては普通 $\text{GaAs}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ 付近の組成のものが用いられる。電子の移動度も x の値によって大幅に変化し、直接遷移領域では $2,000 \sim 5,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の値を示している⁽²⁵⁾。

$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ はGaAsウェーハを基板として気相エピタキシャル成長によって成長させる⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。接合はn形結晶に対してZnを拡散させるか⁽²⁴⁾、もしくは気相成長法により作製する⁽²⁸⁾。

発光ダイオードとしての $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の特長は

- (1) 結晶および接合が上記のように気相エピタキシャル法および拡散法という再現性と量産性に富んだ方法で作られる。
- (2) 直接遷移形のバンド間再結合を利用しているために、発光の応答時間がきわめて早い。
- (3) 同じ理由で輝度が電流領域まで飽和しない。
- (4) 結晶層上における複数の発光セグメントの光学的アイソレーションが容易で集積化が可能である。

などがあげられる。現在発光効率は0.1~0.3%でGaPより劣るが、視感度がGaPに比べて60 Lumen/Wattと約3倍高く、また上記(3)によりパルス動作時に効率が落ちないことを考慮に入れると、パルス駆動素子においてはGaP赤色ダイオードとほぼ匹敵する輝度といってよい。また直接遷移形であるために、結晶成長技術の進歩につれて効率の向上も期待できる。

上記のような特長により、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 発光ダイオードは現在可視発光素子として最も cost/performance の良好な素子とみなされ、量産製品として実用化されつつある。

4.4 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

この混晶系の発光特性は上記の $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ によく似ている。直接遷移形の範囲は $0 \leq x \leq 0.5$ である。ただし $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ は気相エピタキシー法で作られるのに対し、この結晶は GaAs 基板上の液相エピタキシー法で作られる⁽²⁰⁾⁽³⁰⁾。GaAs と AlAs の格子常数はきわめて近いので、混晶としたときの格子ひずみが少なく良質の結晶が得られやすいことが一つの特長であり、また GaAs の場合と同様両性不純物 Si を添加して降温結晶成長させると pn 接合が自然に形成される⁽³¹⁾。さらに温度降下曲線の制御により pnpn のような多層接合をつくるのが可能で、このプロセスを利用して負性抵抗スイッチング発光素子作製などの試みがなされている⁽³²⁾。また上記の格子ひずみの少ないことおよび x の変化によるバンドギャップの変化を利用して $n\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}-p\text{GaAs}-p\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ のようなダブルヘテロ構造の半導体レーザーが作られ、昨年 Bell 研究所においてはじめて室温連続レーザー発振が達成された⁽³³⁾。

4.5 その他の材料

III-V 族化合物の中で、現在までに良質の単結晶成長および接合形成の技術が確立されている材料はごく限られた範囲の材料に過ぎず、今後材料技術の進歩とともに多くの可能性が残されている。たとえば $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ は最近注目されている材料の一つである⁽³⁴⁾。この系は x が 0 から 0.6 ないし 0.7 までの範囲で直接遷移形であって、その範囲における最大のバンドギャップエネルギーは 2.2 eV で赤色から緑色までの直接遷移形発光の可能性があり、したがって高効率可視発光および可視レーザー発光の可能性を持っている。現在発光ダイオードとしての外部量子効率は室温で $10^{-5} \sim 10^{-6}$ という小さい値にとどまっているが、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ や GaP の効率上昇の歴史に照らしても、今後の発展が期待される。

5. 結 言

以上において、注入発光の機構、発光ダイオードの一般的特長および III-V 族発光材料の特性について概観した。GaAs 赤外発光ダイオードはすでに実用に供されているが、今後最も大きな市場の期待されるのは、ちょうど現在研究開発の完成期にあり、市場に進出し始めている可視発光ダイオードであろう。その中で $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 赤色発光ダイオードはその量産性と廉価性からまず広く普及するであろう。他方緑色発光ダイオードは GaP の独壇場であり、量産化技術の確立とともにやがて市場に出るであろう。また $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ も興味ある材料であり、とくに格子ひずみの少ないヘテロ接合材料としてレーザー素子などにおいて偉力を発揮することが期待される。

新しい発光素子としては III-V 族発光ダイオードのほかにも、赤外可視変換蛍光体素子や液晶素子も興味のあるニューフェイスであり、今後表示ランプや文字、画像のディスプレイの分野には多彩な発展が予想される。III-V 族発光ダイオードはこのようなフィールドの中核として着実な歩みを始めているといえよう。

参 考 文 献

- (1) O. W. Lossew: *Telegrafia i telefonija* 18, 61 (1923)
- (2) G. Destriau: *J. Chim. Phys.* 33, 587 (1936)
- (3) P. R. Thornton: "The Physics of Electroluminescent Devices" Spon, London (1967)
- (4) 一般的なレビューとしてはつぎのものがあげられる
M. Gerschenzon: *Radiative Recombination in the III-V Compounds*, in "Semiconductor and Semimetals," 2, Academic Press, New York (1966)
P. J. Dean: *Junction Electroluminescence*, in "Applied Solid State Science" 1, 1 (1969)
- (5) R. S. Knox: "Theory of Excitons" Academic Press, New York (1963)
- (6) D. L. Dexter: *J. Chem. Phys.* 21, 836 (1953)
- (7) C. T. Sah, R. N. Noyce, W. Shockley: *Proc. IRE* 45, 1228 (1957)
- (8) D. A. Evans, P. T. Landsberg: *Solid-State Electron.* 6, 169 (1963)
- (9) T. N. Morgan: *Phys. Rev.* 139 A 294 (1965)
- (10) D. F. Nelson, J. D. Cuthbert, P. J. Dean, D. G. Thomas: *Phys. Rev. Letters* 18, 122 (1967)
- (11) A. Kasami: *J. J. A. P.* 9, 946 (1970)
- (12) D. J. Dean, J. D. Cuthbert, D. G. Thomas, R. T. Lynch: *Phys. Rev. Letters* 18, 122 (1967)
- (13) R. C. C. Leite, A. E. DiGiovanni: *Phys. Rev.* 153, 841 (1967)
- (14) W. N. Carr: *IEEE Trans. Electron Dev.* ED-12, 531 (1965)
- (15) H. Kressel, J. V. Dunse, H. Nelson, F. Z. Hawrylo: *J. Appl. Phys.* 39, 2006 (1968)
- (16) D. Redfield, J. P. Wittke, J. I. Pankove: *Phys. Rev. B* 2, 1830 (1970)
- (17) N. E. Byer: *J. Appl. Phys.* 41, 1602 (1970)
- (18) N. E. Byer: *J. Appl. Phys.* 41, 1597 (1970)
- (19) B. Gershenzon: *Bell System Tech. J.* 1966 Nov. (1599)
- (20) R. A. Logan et. al: *Solid State Electronics* 14, 55 (1971)
- (21) R. H. Saul, J. Armstrong, W. H. Hackett, Jr. *Appl. Phys. Letters* 15, 229 (1969)
- (22) W. H. Hackett, Jr., R. H. Saul, H. W. Verleur, S. J. Bass: *Appl. Phys. Letters* 16, 477 (1970)
- (23) A. G. Thompson, M. Cardona, K. L. Shackler: *Phys. Rev. Letters* 15, 670 (1965)
- (24) A. H. Herzog, W. U. Groves, M. G. Craford: *J. Appl. Phys.* 40, 1830 (1969)
- (25) J. J. Tietjen, L. R. Weisberg: *Appl. Phys. Letters* 7, 261 (1965)
- (26) J. W. Burd: *Trans. Metallurgical Soc. AIME* 249, 571 (1969)
- (27) R. A. Burmeister, Jr., G. P. Pighini, P. E. Greene: *Trans. Metallurgical Soc. AIME* 245, 587 (1969)
- (28) C. J. Neuse, J. J. Tietjen, J. J. Gannon, H. F. Gossenber: *J. Electrochem. Soc.* 116, 248 (1969)
- (29) H. Rupprecht, J. M. Woodall, G. D. Pettit: *Appl. Phys. Letters* 11, 81 (1967)
- (30) 奥 泰二: 応用電子物性分科会研究報告 No. 333, (Feb. 1969)
- (31) H. Kressel, F. Z. Hawrylo, N. Almeleh: *J. Appl. Phys.* 40, 2248 (1969)
- (32) 仲矢茂長, 佐久田昌明: 電子通信学会, 電子回路部品材料研究会資料 CPM 70-46 (1971)
- (33) I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Foy, S. Sumski: *Appl. Phys. Letter* 17, 109 (1970)
- (34) C. J. Neuse, D. Richman, R. B. Clough: *Metallurgical Trans.* 2, 789 (1971)