

新 制
工
1010
京大附図

光通信用発光および受光デバイスの
性能向上に関する研究

榎 生 逸 雄

光通信用発光および受光デバイスの
性能向上に関する研究

榎 生 逸 雄

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 本研究の沿革	3
1.3 本研究の内容と成果	8
参考文献	10
第2章 0.8 μm 波長帯 AlGaAs 発光ダイオードの周波数特性の向上と高出力化	18
2.1 はじめに	18
2.2 発光ダイオードの周波数特性, 発光スペクトルおよび光出力の理論解析	21
2.2.1 周波数特性	21
2.2.2 発光スペクトル	41
2.2.3 光出力	49
2.3 発光ダイオードの作製	52
2.3.1 層構造電極による p 型接触抵抗の改良	52
2.3.2 エッチングによる GaAs 基板除去工程の改良	57
2.4 デバイス特性の評価	60
2.4.1 周波数特性	61
2.4.2 発光スペクトル	65
2.4.3 光出力および光出力-電流特性の直線性	68
2.5 考察	71
2.5.1 周波数特性	71
2.5.2 発光スペクトル	72
2.5.3 光出力	73
2.5.4 光出力-電流の直線性	74

2.5.5	周波数特性と光出力の関係	75
2.6	まとめ	77
	参考文献	80
第3章	1 μm 波長帯 InGaAsP 発光ダイオードの周波数特性の向上と高出力化	85
3.1	はじめに	85
3.2	発光ダイオード用ウェハの評価法とデバイスの作製	86
3.2.1	ウェハの強光励起による発光評価法	86
3.2.2	電極の作製技術	93
3.3	デバイス特性の評価	99
3.3.1	発光ダイオードの作製	99
3.3.2	周波数特性	100
3.3.3	発光スペクトルと光出力	100
3.4	考察	103
3.4.1	周波数特性	104
3.4.2	発光スペクトルと光出力	106
3.4.3	オージェ再結合	108
3.4.4	漏洩電子の再結合による光出力の向上	113
3.5	まとめ	115
	参考文献	117
第4章	1 μm 波長帯 InGaAsP レーザダイオードの発振効率の向上	122
4.1	はじめに	122
4.2	漏洩電流の解析法	123
4.3	有限要素法によるデバイス抵抗の計算	125
4.4	漏洩電流の実験的評価	132
4.5	考察	136
4.5.1	新解析法の検討	136
4.5.2	漏洩電流低減と発振効率向上	137
4.6	まとめ	138
	参考文献	140

第 5 章	1 μm 波長帯 InGaAs/InP アバランシホトダイオードの低雑音化	143
5.1	はじめに	143
5.2	増倍層イオン化率と雑音の関係	144
5.3	InP 増倍層形成のための不純物制御	145
5.3.1	Cd の InP 成長溶液からの散逸に対する解析	146
5.3.2	InP 増倍層中の Cd 濃度の制御	151
5.3.3	ホール測定	154
5.4	光増倍法による InP 増倍層中のキャリアイオン化率測定	157
5.4.1	測定用ダイオードの特性	157
5.4.2	イオン化率	164
5.5	考察	172
5.5.1	p 型不純物種の比較	172
5.5.2	イオン化率測定結果の信頼性	174
5.5.3	アバランシホトダイオードの低雑音化	176
5.6	まとめ	177
	参考文献	179
第 6 章	結 論	182
	謝 辞	189
	本研究に関する発表論文	190

第 1 章

序 論

本論文は、光通信用発光および受光デバイス (device) の特性向上に必要な結晶の成長とその評価技術、デバイスの作製技術、および動作特性の理論解析などの研究をまとめたものである。以下に本研究の背景、沿革、内容と成果を述べる。

1.1 本研究の背景

光通信システム (system) は、マイクロ波 (microwave) や同軸ケーブル (cable) による通信システムの技術を土台に、伝送路である光ファイバ (fiber) と発光、受光を司る光半導体デバイスの発達により発展した。

1966 年、Kao らは光ファイバの伝送特性を解析して伝送路としての可能性を明らかにした。さらに、当時約 200 dB/km あったガラスファイバ (glass fiber) の伝送損失も、ガラス中の不純物の除去によって 20 dB/km は可能であることを推測した [1]。Kapron らは、1970 年に波長 $0.63 \mu\text{m}$ で最良の値として 20 dB/km の伝送損失を得た [2]。以後残留不純物除去の研究が進み、1972 年には波長 $0.85 \mu\text{m}$ 付近で 12 dB/km [3]、1974 年、2 dB/km [4] の最低伝送損失が得られ、波長 $0.8 \mu\text{m}$ 帯光通信システムの開発が進められることになった。さらに 1975 年には波長 $1.27 \mu\text{m}$ で波長分散零 [5] が、1979 年には波長 $1.55 \mu\text{m}$ で 0.2 dB/km の極低伝送損失 [6] が達成され、長距離通信用として波長 $1 \mu\text{m}$ 帯の通信システムが開発されることになった。現在波長に関しては使用目的と経済性を考慮して $0.8 \mu\text{m}$ 帯と $1 \mu\text{m}$ 帯の両波長が選択、使用されている。

光ファイバは低損失であるばかりでなく、ファイバ間の漏話がないこと、細心・軽量であること、さらに誘導を受けないことなど同軸ケーブルに無い様々な長所をもっている。このため大容量ケーブルによる基幹通信回線はもちろん、一般事業所構内の LAN (local area network) や 発電電所、工場など高電圧や雑音の多い場所の伝送路としてその特長を

活かして使われつつある。

実用的に十分な強度の発光を得るため、半導体発光デバイスには III-V 族や II-VI 族半導体が用いられる。1963 年に Nelson によって考案された液相成長法 (liquid phase epitaxy: LPE 法) [7] は、多層薄膜成長用のスライディングボート (sliding boat) 法 [8] に発展した。これを用いて作製した AlGaAs/GaAs ダブルヘテロ構造 (double heterostructure: DH) 半導体レーザ (laser) の室温連続発振が 1970 年 Hayashi らにより実現された [9]。開発当初は寿命が極めて短いものであったが、長寿命化への多大な努力が払われ、1977 年には 100 万時間以上の寿命が推定されるに至った [10]。一方、光ファイバ通信を目指した発光ダイオード (light emitting diode: LED) に関しては、1971 年から 1972 年にかけて Burrus らがいわゆるバラス型と呼ばれる光通信用 AlGaAs 発光ダイオードを発表し、低速・短距離の光ファイバ通信の光源として発光ダイオードが十分な性能をもっていることを示した [11, 12]。

以上の新しい伝送路と発光デバイスを用いて、ベル電話研究所は 1973 年に発光ダイオードを用いた 100 Mb/s の伝送実験 [13] と AlGaAs レーザを用いた 274 Mb/s の実験 [14] に成功し、ガラスファイバと光半導体デバイスの組合せによる光通信の高い将来性を世界に示した。この結果を受けて光ファイバ通信実用化への機運が高まり、その鍵を握る光半導体デバイスの性能向上に向けた研究開発が促進されることとなった。

通信システムには用途によって数 10 kb/s から 10 Gb/s 以上まで様々な速度が存在し、それぞれに相応しい光デバイスが求められる。発光デバイスである半導体レーザと発光ダイオードには各々一長一短がある。レーザは発光ダイオードと比べて高速変調が可能であり、出射光の広がり狭いためファイバ内への光の結合効率を高く取ることが可能であるという特長をもっている。その反面、発振しきい値電流や光出力といった基本的な特性が動作温度の変化により変動を起こす。そのため、光出力を監視してダイオード電流や接合部温度を制御する必要があり、電子回路が複雑となる。さらに、光の密度が高いため結晶端面の劣化の可能性があるため、それへの対処が必要である。一方、発光ダイオードは変調速度や光出力で半導体レーザに劣るが、動作温度の変動に伴う特性の変化は少なく、使用が容易である。また、光の密度がレーザと比べて低いため、劣化の点で有利であると考えられる。

受光デバイスにはアバランシホトダイオード (avalanche photodiode: APD) と *pin* ホトダイオードがある。アバランシホトダイオードは *pin* ホトダイオードと比べて受信可能な光強度が低く、周波数帯域も広いという特長をもっている。ただし動作電圧の精密な制御を必要とするため、その分電子回路が複雑になる。

以上の各デバイスの特性から、高速の基幹通信回線には半導体レーザとアバランシホトダイオードの組み合わせが、また 30 ~ 100 Mb/s 以下の比較的低速の通信回線には発光ダイオードと *pin* ホトダイオードの組み合わせを用いることが広く受け入れられるようになった。このような経緯から、半導体レーザ、発光ダイオード、アバランシホトダイオード、*pin* ホトダイオードの全てについて性能向上に向けた研究開発が必要とされた。

1.2 本研究の沿革

筆者は、株式会社富士通研究所で光半導体デバイスの研究開発に従事した。1974年から 0.8 μm 波長帯 AlGaAs 発光ダイオードの研究開発を、その後光ファイバの研究開発の推移に合わせ 1977年から 1 μm 波長帯 InGaAsP 発光ダイオードの研究開発を、1980年から 1983年迄レーザの研究開発を行った。その間 1978年から 1年3カ月間、英国シェフィールド (Sheffield) 大学の P.N.Robson 教授の下で 1 μm 波長帯 InGaAsP/InP アバランシホトダイオードの低雑音化を目指して InP の結晶成長と物性の研究を行った。

A. 0.8 μm 波長帯 AlGaAs 発光ダイオードの周波数特性の向上と高出力化に関する研究の沿革

通信用 AlGaAs 発光ダイオードのもとになる GaAs の発光に関しては、1962年に順方向バイアスされた (forward biased) *pn* 接合から強い発光が観測され [15]、同年レーザ動作につながる誘導放射も見出された [16, 17, 18]。1962年には 200 MHz 以上の変調特性が [19]、翌 1963年には半球状発光ダイオードで出力 1 W が [20]、1965年には内部量子効率 50% 以上が報告され [21]、GaAs 発光ダイオードのもつ高い可能性が明らかにされた。また AlGaAs 発光ダイオードは、1966年に気相成長法による結晶で初めて作られた [22]。

通信用発光ダイオードは、ファイバの低損失波長域に合致した波長で発光し、かつ高い信頼性をもつ必要があることはいうまでもない。その上で、使用目的に適った大きな光出力とそのファイバへの高い結合、および十分な高速変調特性を備えている必要がある。

発光ダイオードから出た光をファイバに効率良く結合するため、当初発光面の大きさはファイバの直径である 50 ~ 100 μm 程度にとられた。これにより、開口数 0.14 で端面が平面のファイバに、最大約 2% の光が結合された [23]。その後結合理論の研究により、先端を球状に加工したファイバと 20 ~ 40 μm の発光径の組み合わせで、6% 以上の結合効率が可能であることが示された [24]。このことは、要求される光出力と外部量子効率を

勘案すると、レーザと同等以上の 10 kA/cm^2 の高電流密度で動作するデバイスを開発する必要があることを意味している。

1971年に発表されたバラス型発光ダイオード [11] では、GaAs 基板を井戸状に化学エッチング (etching) し、AlGaAs 結晶成長層を露出させて基板側から光を取り出す。ダイオードの機械的な強度は GaAs 基板でもたせるため AlGaAs 層は厚さ $10 \mu\text{m}$ 以下でよく、バラス型発光ダイオードは結晶成長が容易である利点をもっている。GaAs 基板を除去する理由は、エネルギーギャップ (energy gap) の関係で活性層で発光した光を GaAs が吸収して光出力を減少させるだけでなく、より長波長の光励起発光を生じるためである。これに対して筆者らは、1973年の研究開始当初より、結晶成長に困難は伴うものの厚い AlGaAs エピタキシャル (epitaxial) 層を用いて信頼性を向上させた新しい構造を研究することとした。

上記の厳しい動作条件下で信頼性の高い発光ダイオードを実現するため、エピタキシャル層の構造、放熱の良い電極構造、低い接触抵抗、歪みの少ないデバイス作製技術などの研究開発が必要であった。本研究の目的の一つは、通信用として高い信頼度をもつ発光ダイオードを実現する作製プロセス (process) の研究である。

発光ダイオードの変調特性 (周波数特性) を決めているのは第一義的には注入された少数キャリア (carrier) の寿命であり、発光効率を決めているのはその構成要素である発光再結合寿命と非発光再結合寿命との比である。Al_xGa_{1-x}As ($x \approx 0.1$) 中のキャリアの寿命に関する報告は筆者の知る限り存在しないため、GaAs の値を参考にする事とした。多数の研究者により GaAs 中の電子の寿命 [25, 26, 27, 28, 29, 30]、および正孔の寿命 [31]、あるいは寿命と密接な関係にある電子の拡散長 [27, 28, 29, 32, 33, 34, 35] や正孔の拡散長 [32, 34, 36, 37] が測定されていたが、測定値は相互にかなり大きく異なっていた。キャリアの寿命や拡散長の値は、結晶品質が高いほど大きいと考えられる。そこで、本論文では過去の研究報告の内概ね最大値を採用することにした。

少数キャリアに関する物性値にばらつきがあることから、GaAs と Al_xGa_{1-x}As ($x \approx 0.1$) の違いは小さいとしても特定のデータをそのまま利用することは危険であった。そこで、信頼できる技術によって成長された結晶を用いて発光ダイオードを作製し、不純物濃度などに関してその特性を体系的に評価する必要があると考えた。また、シングルヘテロ構造 (single heterostructure: SH)、ダブルヘテロ構造など接合の型による発光ダイオード特性の相違なども高性能化のために明らかにする必要がある。本研究の目的は、接合の型や活性層の不純物濃度と、周波数特性・光出力の関係を理論的・実験的に明らかにし、高性能化の指針を得ることである。

B. 1 μm 波長帯 InGaAsP 発光ダイオードの周波数特性の向上と高出力化に関する研究の沿革

波長 1 μm 帯の発光ダイオードは、1975年に GaAs 基板上的 (Al)GaAsSb [38], InGaAs [39, 40], 1976年に InP 基板上的 InGaAsP [41] の3種類の材料について研究された。この内、InP 基板上的 InGaAsP のみが基板と結晶成長層の格子定数を一致させてファイバの低損失・低分散波長域 (1 ~ 1.6 μm) で発光することが可能である。格子整合は転位の少ない結晶を得る上で重要な要件で、デバイスの信頼性の観点から極めて望ましいことであると考えられた。他方、InP が GaAs よりも結晶成長時に熱による損傷を受けやすい点に関しては、1976年に InP 緩衝層を設けることで解決された [42]。後に1985年、筆者を含む共同研究者らによる光励起発光強度の評価により InP 緩衝層の効果が確認された [43]。以上の結果を踏まえ、InP 基板上的 InGaAsP が波長 1 μm 帯材料として広く用いられるようになった。

InGaAsP 結晶のデバイス化に当たっては AlGaAs 発光ダイオードでの成果を活かすことは当然であるが、材料が異なるため 10 kA/cm^2 におよぶ高電流密度で高い信頼度をもつデバイスを得るには電極の接触抵抗低減などの研究が必要で、本研究の目的の一つであった。InGaAsP においてもヘテロ接合界面の重要性は 0.8 μm 帯 AlGaAs の場合と何ら変わることはなく、その評価には前節で確立した方法を利用することができた。さらに、工業的にはより実際の発光ダイオードの性能に直結する結晶評価法が求められた。本研究の他の目的は、ヘテロ接合を含む活性層の品質を評価する方法を明らかにすることである。

波長 1 μm 帯 InGaAsP 発光ダイオードでは光出力 - 電流特性の非直線性が顕著で、大出力化を妨げる原因となっていた。一方、1 μm 波長帯 InGaAsP レーザでは、発振閾値電流が動作温度の上昇に対して著しく増加する特徴があった [44]。その程度は AlGaAs レーザと比べて大きく、発光ダイオードとレーザにおけるこれらの現象の原因は同一であると推定された。これに対して、発光した光のエネルギーが電子 - 正孔対の発生に使われるオージェ (Auger) 再結合機構が提案された [45, 46, 47]。本研究の目的の一つは、電流 - 光出力の非直線性の原因を検討することである。

C. 1 μm 波長帯 InGaAsP レーザダイオードの発振効率の向上に関する研究の沿革

本波長帯レーザの報告は、1972年から1976年にかけて GaAs 基板上的 AlGaAsSb [48, 49] や、同じく GaAs 基板上的 InGaAs/InGaP [50], InP 基板上的 InGaAsP [51] などに関して行われ、1976年までに全て室温連続発振に成功した [52, 53, 54]。

波長 $1\ \mu\text{m}$ 帯におけるファイバの優れた特性を一層活かすため、本波長帯レーザにはより高度な特性、特に高出力・高速変調特性などが要求された。これらの要求を満足するために先ず必要なのは高出力時の横モード (mode) 安定化である。これは変調特性の低下と、雑音、放射パターン (pattern)、ファイバとの結合効率の変化などをなくするために不可欠である。横モードの不安定性は、発振横モードの空間的強度分布に対応して空間的に不均一なキャリアの消費とそれによる利得の減少が生じ、それが発振横モードを變形させることから起こる [55]。横モードの安定化には活性層の幅を $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 程度にすることが効果的である。活性層埋め込み型 (buried heterostructure: BH) レーザはその代表的な構造で、1974年、 $0.8\ \mu\text{m}$ 波長帯 AlGaAs レーザは Tsukada によって考案された [56]。

波長 $1\ \mu\text{m}$ 帯における埋め込み型レーザは、1977年、Hsieh らが InGaAsP/InP を用いて波長 $1.2\ \mu\text{m}$ で実現し、1980年には波長 $1.6\ \mu\text{m}$ まで実現された [57, 58, 59]。1981年、富士通研究所ではV字型の溝を設けた基板に活性層を埋め込む VSB (v-grooved substrate buried heterostructure) レーザを発表した [60]。これは結晶成長速度の面方位依存性を利用しており、他の埋め込み型レーザと比較して製作工程が簡単であるという特長をもっている。これらのレーザは横モードが安定であるのはもちろん、 $20\ \text{mA}$ 台の低い発振しきい値電流をもっていた。

しかしながら、埋め込み型レーザのあるものは低い微分効率 (発振には閾値があるため、発振効率は通常発光出力 - 電流特性の微分が使われる) を示したり [61, 62, 63]、高電流領域で突然微分効率が著しく低下する現象を示す [64] ことがあった。そのため、デバイス特性を解析する理論が求められた。本研究の目的は、活性層埋め込み構造レーザの特性をもとに、レーザ内部で起こっている上記の特性劣化要因を解析する手段を研究し、発振効率の向上に寄与することである。

D. $1\ \mu\text{m}$ 波長帯 InGaAsP/InP アバランシホトダイードの低雑音化に関する研究の沿革

アバランシホトダイードの性能向上を図るには、量子効率 (入射光子数のうち、信号電流に寄与する光子数の割合) を上げて効率良く光を電流に変換すること、およびデバイス内で発生する雑音をできるだけ少なくすることが必要である。

量子効率の向上は、使用波長域に高い吸収係数をもつ材料を用い、受光領域表面に無反射膜を付けるなどにより達成される。Ge アバランシホトダイードでも [65] InGaAs(P)/InP アバランシホトダイードでも [66] 80% 以上の量子効率が現在得られている。雑音のうち材料の物性と直接関係するのは、散弾雑音と一部が増倍されて雑音源となる暗電流で

ある。散弾雑音はイオン化 (ionization) が本来不規則に生起する現象であることから生じ、その電力は McIntyre [67] によれば電子と正孔のイオン化率比に依存する。低雑音化には、イオン化率比が 1 よりできるだけ大きいかまたは 1 よりできるだけ小さい材料を選択すること、電子または正孔のうちイオン化率の高い方が増倍領域に注入されるようにデバイス構造を決めることなどが必要である。以上のことから、アバランシホトダイード用材料にとってイオン化率の値は極めて重要な物性値であると言える。一方、暗電流の大きさはエネルギーギャップの大きさに依存し、エネルギーギャップの大きい材料が望ましい。

波長 $1\ \mu\text{m}$ 帯用アバランシホトダイードとしては、1966 年 Melchior によって Ge を用いたものが最初に研究された [68]。以後この波長帯における唯一の実用デバイスとして活発に研究開発された [69, 70, 71, 72] もの、その暗電流と雑音特性は Si アバランシホトダイードと比べてかなり劣るものであった。

Ge に替わるより高性能なアバランシホトダイード用材料として $1\ \mu\text{m}$ 波長帯に吸収域がある 3 元、4 元混晶半導体材料への期待が高まった。すでに 1978 年迄に、GaAs 基板上の InGaAs [73, 74, 75, 76, 77, 78]、GaSb 基板上的 AlGaSb [79]、InP 基板上的 InGaAsP [80, 81, 82, 83, 84] などを用いたアバランシホトダイードの特性が多数報告された。しかし、これらのアバランシホトダイードはエネルギーギャップの小さい混晶半導体内に pn 接合があるため暗電流が大きく、増倍も必ずしも大きいものではなかった。1979 年、Nishida らは InGaAsP 吸収層とは別に、InP 中に pn 接合を設けたアバランシホトダイードを発表し、大幅な特性改善に成功した [85, 86]。1980 年には、3 元、4 元混晶半導体における逆方向絶縁破壊はアバランシ増倍によって引き起こされたものではなくツェナー (Zener) 効果によるものであることが示された [74, 87]。一方 Takeda らは、結晶成長温度で InP 基板と格子整合させた高純度 InGaAs を用いれば急峻な絶縁破壊特性と高い増倍が実現できることを示した [88]。しかし、以後構造は吸収層 - 増倍層分離型が、材料は結晶全体を格子整合できて欠陥が少ない InGaAs(P) / InP がもっぱら用いられるようになった。このため、低雑音アバランシホトダイード設計に必要な InP のイオン化率の値が強く求められた。

InP 中のキャリアのイオン化率は、1975 年に電子に関して Molodyan らにより初めて報告された [89]。その後 Armiento らにより電子と正孔のイオン化率の報告がなされたが [90]、それまで推定されていた電子と正孔のイオン化率の大小関係 [91, 92] とは逆の結果であった。本研究の目的は信頼できるイオン化率の値を実験で求め、 $1\ \mu\text{m}$ 波長帯 InGaAsP/InP アバランシホトダイードの低雑音化に貢献することであった。

信頼できるイオン化率の値を求めるには、信頼に足る評価用ダイードを作製する必要

があり、特に困難を伴う p 型 InP の結晶成長から研究する必要がある。本研究のもう一つの目的は、イオン化率の評価が可能な高品質 InP の結晶成長技術を研究開発することである。

1.3 本研究の内容と成果

本論文は6章から構成されており、第2章、第3章は、それぞれ $0.8\ \mu\text{m}$ 、および $1\ \mu\text{m}$ 波長帯発光ダイオード、第4章は $1\ \mu\text{m}$ 波長帯レーザーダイオード、第5章は $1\ \mu\text{m}$ 波長帯アバランシホトダイオードなどの性能向上に関する研究成果について記述している。

第2章では $0.8\ \mu\text{m}$ 波長帯 AlGaAs 発光ダイオードに対して動作理論の解析を行い高性能化の指針を得ること、発光ダイオードの作製に必要なプロセス技術の研究開発を行うこと、および以上の成果を活かして作製したデバイスの特性を評価し、理論と対照を行うことなどが目的である。

理論解析では、種々の不純物濃度や構造 (シングルヘテロ構造およびダブルヘテロ構造) に対して周波数特性、発光スペクトル (spectrum)、光出力などの主要特性を計算した。その際、小注入および動作時の状態に合わせた大注入時のキャリア分布を考慮して解析を行った。

デバイス作製プロセスに関しては、AlGaAs に Zn の表面拡散を行うことなく実用上充分低い接触抵抗を得ることが可能な p 型電極作製法と、光の通路から GaAs 基板を取り除いて鏡面の AlGaAs 面を得る化学エッチング法などの開発を行い実用化した。上記のデバイス作製プロセスを用いてシングルヘテロ構造型およびダブルヘテロ構造型 AlGaAs 発光ダイオードを作製し、特性を確認した。動作特性の測定結果を高性能化の指針と対照し、理論の妥当性を確認した。

第3章では、AlGaAs 発光ダイオードの研究成果を基に $1\ \mu\text{m}$ 波長帯 InGaAsP 発光ダイオードの研究開発を行う。結晶評価技術とプロセス技術の研究開発、デバイス特性の評価、特に動作電流に対する光出力飽和機構の解明を行うことなどが目的である。

発光ダイオードの実際の電流注入に相当する高い光励起状態で活性層の発光強度を評価する新しい評価技術を提案し、それがデバイスの光出力予測に使えることを示した。プロセスでは p 型低接触抵抗を得る技術について述べた。

波長 $1\ \mu\text{m}$ 帯 InGaAsP 発光ダイオードに顕著な光出力飽和現象に対し、オージェ再結合機構に基づいて解析を行なった。動作電流が増加すると、活性層に注入された電子がオージェ再結合によって閉じ込め層に漏洩することを実験および理論計算で確認した。この漏洩電子を再結合させて発光ダイオードの発光効率を向上させる方法を示した。

以上により、光通信用として十分な性能をもつ $1\ \mu\text{m}$ 波長帯発光ダイオード高性能化の指針を得た。

第4章では $1\ \mu\text{m}$ 波長帯 InGaAsP レーザダイオードの発振効率向上に関する研究開発を行う。活性層埋め込み型ヘテロ構造において発振効率の著しい低下を招く活性層外へのダイオード電流の漏洩を評価する技術の開発、およびその漏洩電流を低減してレーザの発振効率を向上させるための指針を得るのが本章の目的である。

活性層埋め込み型構造に見られる電流漏洩の評価技術として微分量子効率と微分抵抗を組み合わせた方法を提案し、筆者がその開発に携わった埋め込み構造の一つである VSB レーザに適用した。その際、複雑な断面形状をもつレーザの素子抵抗を有限要素法による計算機プログラム (program) を開発して計算し、上述の方法と組み合わせて漏れ箇所を推定した。本研究により、埋め込み型レーザの漏洩電流を低減し、発振効率を向上する指針を得た。

第5章では、 $1\ \mu\text{m}$ 波長帯 InGaAs/InP アバランシホトダイオードの低雑音化に必要な InP 増倍層のキャリアイオン化率の評価を行うこと、そのために必要な InP の結晶成長の研究を行うことなどが目的である。

p 型不純物として Cd を選んで InP 液相成長実験を行い、InP に対する Cd の実効分配係数と不純物準位をホール (Hall) 係数測定より決定した。また Cd のような結晶成長温度で蒸気圧の高い不純物の、成長溶液からの散逸の機構を解析した。

成長を行なった InP 結晶で pn 接合ダイオードを作製し、少数キャリアの拡散長や電流 - 電圧特性、容量 - 電圧特性などを評価してイオン化率評価に適した結晶成長条件の考察を行なった。InP 中のキャリアイオン化率の評価には厚さ $10\ \mu\text{m}$ の極薄膜 pn 接合ダイオードを作製し、光増倍法を適用した。本研究により求められた InP のイオン化率の値は、以後に他の研究者らによって求められた同様の実験結果 [93, 94] とよく一致しており、信頼度の高い値として認められている。

第6章では本論文の総括を行い、本研究を通じて得られた主要な成果をまとめて示す。

参考文献

- [1] K.C.Kao and G.A.Hockham, "Dielectric-fiber surface waveguides for optical frequencies", Proc.Inst.Elect.Engrs., 113, pp.1151-1158, 1966.
- [2] F.P.Kapron, D.B.Keck, and R.D.Maurer, "Radiation losses in glass optical waveguides", Appl.Phys.Lett., 17, pp.423-425, 1970.
- [3] D.B.Keck, P.C.Schultz, and F.Zimar, "Attenuation of multimode glass optical waveguide", Appl.Phys.Lett., 21, pp.215-217, 1972.
- [4] W.G.French, J.B.MacChesney, P.B.O'Connor, and G.W.Tasker, "Optical wave-guides with very low losses", Bell Syst.Tech.J., 53, pp.951-954, 1974.
- [5] D.N.Payne and W.A.Gambling, "Zero material dispersion in optical fibres", Electron.Lett., 11, pp.176-178, 1975.
- [6] T.Miya, Y.Terunuma, T.Hosaka, and T.Miyashita, "Ultimate low-loss single-mode fiber at $1.55\mu\text{m}$ ", Electron.Lett., 15, pp.106-108, 1979.
- [7] H.Nelson, "Epitaxial growth from the liquid state", RCA Review, 24, pp.603-615, 1963.
- [8] M.B.Panish, I.Hayashi, and S.Sumski, "Double-heterostructure injection lasers with room-temperature thresholds as low as 2300 A/cm^2 ", Appl.Phys. Lett., 16, pp.326-327, 1970.
- [9] I.Hayashi, M.B.Panish, P.W.Foy, and S.Sumsky, "Injection lasers which operate continuously at room temperature", Appl.Phys.Lett., 17, pp.109-111, 1970.
- [10] R.L.Hartman, N.E.Schumaker, and R.W.Dixon, "Continuously operated (Al,Ga)As double-heterostructure lasers with 70°C lifetimes as long as two years", Appl. Phys. Lett., 31, pp.756-759, 1977.

- [11] C.A.Burrus and B.I.Miller, "Small-area double-heterostructure aluminum-gallium arsenide electroluminescent diode sources for optical-fiber transmission lines", *Optics Commun.*, 4, pp.307-309, 1971.
- [12] C.A.Burrus, "Radiance of small area high-current-density electroluminescent diode", *Proc.IEEE*, 60, pp.231-232, 1972.
- [13] G.Whitegen and M.Chin, "A 100-Mb-s⁻¹ fiber-optic communication channel", *Proc.IEEE*, 61, pp.684-685, 1973.
- [14] J.E.Goell, "A 274-Mb-s⁻¹ optical-repeater experiment employing a GaAs laser", *Proc.IEEE*, 61, pp.1504-1505, 1973.
- [15] R.J.Keyes and T.M.Quist, "Recombination radiation emitted by gallium-arsenide", *Proc.IRE*, 50, pp.1822-1823, 1962.
- [16] M.I.Nathan, W.P.Dumke, G.Burns, and F.H.Dill, Jr., "Stimulated emission of radiation from GaAs p-n junctions", *Appl. Phys. Lett.*, 1, pp.62-64, 1962.
- [17] R.N.Hall, G.E.Fenner, J.D.Kingsley, T.J.Soltys, and R.O.Carl, "Coherent light emission from GaAs", *Phys.Rev.Lett.*, 9, pp.366, 1962.
- [18] T.M.Quist, R.H.Rediker, R.J.Keyes, W.E.Krag, and B.Lax, "Semiconductor masers of GaAs", *Appl.Phys.Lett.*, 1, pp.91-92, 1962.
- [19] J.I.Pankove and J.E.Berkeyheiser, "A light source modulated at microwave frequencies", *Proc.IRE*, 50, pp.1976-1975, 1962.
- [20] W.N.Carr and G.E.Pittman, "One-watt GaAs p-n junction infrared source", *Appl.Phys.Lett.*, 3, pp.173-175, 1963.
- [21] D.E.Hill, "Internal quantum efficiency of GaAs electroluminescent diodes", *J.Appl.Phys.*, 36, pp.3405-3409, 1965.
- [22] S.M.Ku and J.F.Black, "Injection electroluminescence in (Al_xGa_{1-x})As diodes of graded energy gap", *J.Appl.Phys.*, 37, pp.3733-3740, 1966.
- [23] 長谷川治, 山岡豊, 榎生逸雄, 三船修二, 浜口久志, 小谷健, 高梨裕文, "光ファイバ付発光ダイオードの特性", *電子通信学会技術研究報告*, ED74-36, 1974.
- [24] O.Hasegawa, M.Abe, and T.Yamaoka, "Efficient coupling of LED and spherical-ended fiber", *J.Appl.Phys.*, 49, pp.4353-4356, 1978.

- [25] J.Vilms and W.E.Spicer, "Quantum efficiency and radiative lifetime in p-type gallium arsenide", *J.Appl.Phys.*, 36, pp.2815-2821, 1965.
- [26] C.J.Hwang and J.C.Dyment, "Dependence of threshold and electron lifetime on acceptor concentration in GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs lasers", *J.Appl.Phys.*, 44, pp.3240-3244, 1973.
- [27] K.L.Ashley, D.L.Carr, and R.Romano-Moran, "Electron diffusion length in solution-grown GaAs:Ge", *Appl.Phys.Lett.*, 22, pp.23-25, 1973.
- [28] M.Etteberg, H.Kressel, and S.L.Gilbert, "Minority carrier diffusion length and recombination lifetime in GaAs:Ge prepared by liquid-phase epitaxy", *J.Appl.Phys.*, 44, pp.827-831, 1973.
- [29] G.A.Acket, W.Nijman, and H.'t Lam, "Electron lifetime and diffusion constant in germanium-doped gallium arsenide", *J.Appl.Phys.*, 45, pp.3033-3040, 1974.
- [30] H.C.Casey, Jr. and F.Stern, "Concentration-dependent absorption and spontaneous emission of heavily doped GaAs", *J.Appl.Phys.*, 47, pp.631-643, 1976.
- [31] C.J.Hwang, "Doping dependence of hole lifetime in n-type GaAs", *J.Appl. Phys.*, 42, pp.4408-4413, 1971.
- [32] L.W.Aukerman, M.F.Millea, and M.McColl, "Diffusion length of electrons and holes in GaAs", *J.Appl.Phys.*, 38, pp.685-690, 1967.
- [33] T.S.Rao-Sahib and D.B.Wittry, "Measurement of diffusion length in p-type gallium arsenide by electron beam excitation", *J.Appl.Phys.*, 40, pp.3745-3750, 1969.
- [34] H.C.Casey, Jr., B.I.Miller, and E.Pinkas, "Variation of minority-carrier diffusion length with carrier concentration in GaAs liquid-phase epitaxial layers", *J.Appl.Phys.*, 44, pp.1281-1287, 1973.
- [35] V.M.Andreev, D.Z.Garbuzov, S.G.Konnikov, M.K.Trukan, and G.N.Shelovanova, "Investigation of three-layer AlAs-GaAs heterojunction light-emitting diodes with a germanium-doped active region", *Soviet Phys.Semicond.*, 9, pp.697-700, 1975.
- [36] D.B.Wittry and D.F.Kyser, "Measurement of diffusion length in direct-gap semiconductors by electron-beam excitation", *J.Appl.Phys.*, 38, pp.375-382, 1967.
- [37] C.J.Hwang, "Optical properties of n-type GaAs. I. determination of hole diffusion length from optical absorption and photoluminescence measurements", *J.Appl.Phys.*, 40, pp.3731-3739, 1969.

- [38] R.E.Nahory, M.A.Pollack, E.D.Beebe, and J.C.DeWinter, "Efficient $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x / \text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x$ double-heterostructure LED's in the $1\mu\text{m}$ wavelength region", *Appl.Phys.Lett.*, 27, pp.356-357, 1975.
- [39] A.W.Mabbitt and C.D.Mobsby, "High-speed high-power $1.06\ \mu\text{m}$ gallium-indium arsenide light-emitting diodes", *Electron.Lett.*, 11, pp.157-158, 1975.
- [40] A.W.Mabbitt and R.C.Goodfellow, "High-speed small-area gallium-indium-arsenide $1.06\ \mu\text{m}$ light-emitting diodes", *Electron.Lett.*, 11, pp.274-275, 1975.
- [41] T.P.Pearsall, B.I.Miller, R.J.Capik, and K.J.Bachmann, "Efficient lattice-matched double-heterostructure LED's at $1.1\mu\text{m}$ from $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ", *Appl.Phys.Lett.*, 28, pp.499-501, 1976.
- [42] J.J.Hsieh, J.A.Rossi, and J.P.Donnely, "Room-temperature cw operation of $\text{GaInAsP}/\text{InP}$ double-heterostructure diode lasers emitting at $1.1\mu\text{m}$ ", *Appl. Phys. Lett.*, 28, pp.709-711, 1976.
- [43] S. Komiya and I.Umebu, "Effect of an InP buffer layer on photoluminescence efficiency of an InGaAsP layer", *Japan.J.Appl.Phys.*, 24, pp.166-167, 1985.
- [44] Y.Horikoshi and Y.Furukawa, "Temperature sensitive threshold current of InGaAsP-InP double-heterostructure lasers", *Japan.J.Appl.Phys.*, 18, pp.809-815, 1979.
- [45] G.H.B.Thompson and G.D.Henshall, "Non-radiative carrier loss and temperature sensitivity of threshold in $1.27\mu\text{m}$ $(\text{GaIn})(\text{AsP})/\text{InP}$ DH lasers", *Electron.Lett.*, 16, pp.42-44, 1980.
- [46] N.K.Dutta and R.J.Nelson, "The case for Auger recombination in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ", *J.Appl.Phys.*, 53, pp.74-92, 1982.
- [47] A.Sugimura, "Band-to-band Auger recombination in InGaAsP lasers", *Appl. Phys.Lett.*, 39, pp.21-23, 1981.
- [48] K.Sugiyama and H.Sato, "GaAsSb-AlGaAsSb double hetero-junction lasers", *Japan. J. Appl. Phys.*, 11, pp.1057-1058, 1972.
- [49] R.E.Nahory and M.A.Pollack, "Low-threshold room-temperature double-heterostructure $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x$ injection lasers at $1\text{-}\mu\text{m}$ wavelengths", *Appl.Phys.Lett.*, 27, pp.562-564, 1975.

- [50] C.J.Nuese and G.H.Olsen, "Room-temperature heterojunction laser diodes of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As} / \text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ with emission wavelength between 0.9 and 1.15 μm ", *Appl.Phys.Lett.*, 26, pp.528-531, 1975.
- [51] J.J.Hsieh, "Room-temperature operation of GaInAsP/InP double-hetero-structure diode lasers emitting at 1.1 μm ", *Appl.Phys.Lett.*, 28, pp.283-285, 1976.
- [52] R.E.Nahory, M.A.Pollack, E.D.Beebe, J.C.DeWinter, and R.W.Dixon, "Continuous operation of 1.0- μm -wavelength $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x / \text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x$ double-heterostructure injectin lasers at room temperature", *Appl.Phys.Lett.*, 28, pp.19-21, 1976.
- [53] C.J.Nuese, G.H.Olsen, M.Ettenberg, J.J.Gannon, and T.J.Zamerowski, "cw room temperature $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As} / \text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}$ 1.06- μm lasers", *Appl.Phys.Lett.*, 29, pp.807-809, 1976.
- [54] J.J.Hsieh, J.A.Rossi, and J.P.Donnely, "Room-temperature cw operation of GaInAsP/InP double-heterostructure diode lasers emitting at 1.1 μm ", *Appl.Phys.Lett.*, 28, pp.709-711, 1976.
- [55] 茅根直樹, "半導体レーザの横モードと発振特性", *応用物理*, 48, pp.150-156, 1979.
- [56] T.Tsukada, "GaAs- $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ buried-heterostructure injection lasers", *J. Appl. Phys.*, 45, pp.4899-4906, 1974.
- [57] M.Hirao, A.Do, S.Tsuji, M.Nakamura, and K.Aiki, "Fabrication and characteristics of a narrow stripe InGaAsP/InP buried heterostructure laser", *J.Appl.Phys.*, 51, pp.4539-4540, 1980.
- [58] H.Nagai, Y.Noguchi, K.Takahei, Y.Toyoshima, and G.Iwane, "InP/InGaAsP buried heterostructure lasers of 1.5 μm region", *Japan.J.Appl.Phys.JJAP*, 19, pp.L218-L220, 1980.
- [59] S.Arai, M.Asada, Y.Suematsu, Y.Itaya, T.Tanbun-ek, and K.Kishino, "New 1.6 μm wavelength GaInAsP/InP buried heterostructure lasers", *Electron.Lett.*, 16, pp.349-350, 1980.
- [60] H.Ishikawa, H.Imai, T.Tanahashi, Y.Nishitani, M.Takusagawa, and K.Takahei, "V-grooved substrate buried heterostructure InGaAsP/InP laser", *Electron. Lett.*, 17, pp.465-467, 1981.

- [61] R.J.Nelson, R.B.Wilson, P.D.Wright, P.A.Barnes, and N.K.Dutta, "cw electro optical properties of InGaAsP($\lambda = 1.3\mu\text{m}$) buried-heterostructure lasers", IEEE J.Quant.Electron., QE-17, pp.202-207, 1981.
- [62] E.Oomura, H.Higuchi, R.Hirano, Y.Sakakibara, H.Namizaki, and W.Susaki, "Degradation mechanism in $1.3\mu\text{m}$ InGaAsP/InP buried crescent laser diode at high temperature", Electron.Lett., 19, pp.407-408, 1983.
- [63] P.D.Wright, W.B.Joyce, and D.C.Craft, "Electrical derivative characteristics of InGaAsP buried heterostructure lasers", J.Appl.Phys., 53, pp.1364-1372, 1982.
- [64] Y.Nakano, K.Takahei, Y.Nogucni, Y.Suzuki, and H.Nagai, "Output power saturation of BH laser under high current operation", Electron.Lett., 18, pp.501-502, 1982.
- [65] T.Mikawa, S.Kagawa, and T.Kaneda, "Germanium avalanche photodiodes for optical communication systems", Fujitsu Sci.Techn.J., 16, pp.95-118, 1980.
- [66] T.Shirai, T.Mikawa, and T.Kaneda, "InGaAs avalanche photodiodes for $1\mu\text{m}$ wavelength region", Electron.Lett., 19, pp.534-535, 1983.
- [67] R.J.McIntyre, "Multiplication noise in uniform avalanche diode", IEEE Trans.Electron Devices, ED-13, pp.164-168, 1966.
- [68] H.Melchior and W.T.Lynch, "Signal and noise response of high speed germanium avalanche photodiodes", IEEE Trans.Electron Devices, ED-13, pp.829-838, 1966.
- [69] T.Kaneda and H.Takanashi, "Avalanche built-up time of the germanium avalanche photodiodes", Japan.J.Appl.Phys., 12, pp.1091-1092, 1973.
- [70] H.Ando, H.Kanbe, T.Kimura, T.Yamaoka, and T.Kaneda, "Characteristics of germanium avalanche photodiodes in the wavelength region of $1-1.6\mu\text{m}$ ", IEEE J.Quant.Electron., QE-14, pp.804-809, 1978.
- [71] T.Kaneda, H.Fukuda, T.Mikawa, Y.Banba, and Y.Toyama, "Shallow junction p^+-n germanium avalanche photodiodes", Appl.Phys.Lett., 34, pp.866-868, 1979.
- [72] T.Kaneda, A.Kagawa, T.Mikawa, Y.Toyama, and H.Ando, "An n^+-n-p germanium avalanche photodiode", Appl.Phys.Lett., 36, pp.572-574, 1980.
- [73] T.P.Pearsall and M.Papuchon, "The $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ homojunction photodiode- A new avalanche photodetector in the near infrared between 1.0 and $1.6\mu\text{m}$ ", Appl.Phys.Lett., 33, pp.640-642, 1978.

- [74] 伊藤正規, 金田隆夫, 中嶋一雄, 遠山嘉一, 安藤弘明, “InGaAs 系 APD 構造の考察”, 応用物理学関係連合講演会予稿集, 4p-G-3, p.171, 1980.
- [75] K.J.Bachmann and J.L.Shay, “An InGaAs detector for the 1.0-1.7 μ m wavelength range”, Appl.Phys.Lett., 32, pp.446-448, 1978.
- [76] Y.Matsushima, K.Sakai, and T.Yamamoto, “Zn-diffused In_{0.53}Ga_{0.47}As avalanche photodetector”, Appl.Phys.Lett., 35, pp.466-468, 1979.
- [77] H.Ando, H.Kanbe, M.Ito, and T.Kaneda, “Tunneling current in InGaAs and optimum design for InGaAs/InP avalanche photo-diode”, Japan.J.Appl.Phys., 19, pp.L277-L280, 1980.
- [78] S.R.Forrest, R.F.Leheny, R.E.Nahory, and M.A.Pollack, “In_{0.53}Ga_{0.47}As photodiodes with dark current limited by generation-recombination and tunneling”, Appl.Phys.Lett., 37, pp.322-325, 1980.
- [79] H.D.Law, L.R.Tomasetta, K.Nakano, and J.S.Harris, “1.0-1.4- μ m high-speed avalanche photodiodes”, Appl.Phys.Lett., 33, pp.416-417, 1978.
- [80] M.Ito, T.Kaneda, K.Nakajima, K.Toyama, and T.Yamaoka, “Impact ionization ratio in In_{0.73}Ga_{0.27}As_{0.57}P_{0.43}”, Electron.Lett., 14, pp.418-419, 1978.
- [81] Y.Takanashi, M.Kawashima, and Y.Horikoshi, “Required donor concentration of epitaxial layers for efficient InGaAsP avalanche photodiodes”, Japan.J. Appl.Phys., 19, pp.693-701, 1980.
- [82] C.E.Hurwitz and J.J.Hsieh, “GaInAsP/InP avalanche photodiodes”, Appl.Phys. Lett., 32, pp.487-489, 1978.
- [83] 伊藤正規, 金田隆夫, 中嶋一雄, 遠山嘉一, 神戸宏, “InGaAsP APD の過剰雑音特性”, 電子通信学会光・電波部門全国大会, 昭和 53 年, 420, p.420, 1978.
- [84] H.D.Law, L.R.Tomasetta, and K.Nakano, “Ion-implanted InGaAsP avalanche photodiode”, Appl.Phys.Lett., 33, pp.920-922, 1978.
- [85] K.Nishida, K.Taguchi, and Y.Matsumoto, “InGaAsP heterostructure avalanche photodiodes with high avalanche gain”, Appl.Phys.Lett., 35, pp.251-253, 1979.
- [86] K.Taguchi, Y.Matsumoto, and K.Nishida, “InP-InGaAsP planar avalanche photodiodes with self-guard-ring effect”, Electron.Lett., 15, pp.453- 455, 1979.

- [87] S.R.Forrest, M.DiDomenico Jr., R.G.Smith, and H.J.Stocker, "Evidence for tunneling in reverse-biased III-V photodetector diodes", *Appl.Phys.Lett.*, 36, pp.580-582, 1980.
- [88] Y.Takeda and A.Sasaki, "Low EPD and high avalanche multiplication of lattice-mismatched $\text{In}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$ on InP substrate", *Proc. 12th Conf. Solid State Devices*, Tokyo, 1980; *Japan.J.Appl.Phys.*, 20, Supplement 20-1, pp.189-192, 1981.
- [89] I.P.Molodyan, A.I.Rodautsa, E.V.Russu, and S.V.Slobodchiko, "Avalanche multiplication of carriers in InP", *Sov.Phys.Semicond.*, 8, pp.879-880, 1975.
- [90] C.A.Armiento, S.H.Groves, and C.E.Hurwitz, "Ionization coefficients of electrons and holes in InP", *Appl.Phys.Lett.*, 35, pp.333-335, 1979.
- [91] 伊藤正規, 金田隆夫, 中嶋一雄, 遠山嘉一, 神戸 宏, "InP におけるイオン化率の推定", 第 39 回応用物理学会学術講演会, 5a-Z-3, p.492, 1978.
- [92] O.Hildebrand, W.Kuebart, R.Deufel, K.W.Benz, I.Strottner, and M.H.Pilkuh, "Ionization coefficient for electrons and holes in GaSb p-i-n and InP Schottky avalanche photodiodes", 37th Device Research Conf., TP-C13, 1979.
- [93] C.W.Kao, and C.R.Crowell, "Impact ionization by electrons and holes in InP", *Solid State Electronics*, 23, pp.881-891, 1980.
- [94] L.W.Cook, G.E.Bulman, and G.E.Stillman, "Electron and hole impact ionization coefficients in InP determined by photomultiplication measurements", *Appl.Phys.Lett.*, 40, pp.589-591, 1982.

第 2 章

0.8 μm 波長帯 AlGaAs 発光ダイオードの周波数特性の向上と高出力化

2.1 はじめに

本章では、0.8 μm 波長帯に発光波長をもつ光通信用 AlGaAs 発光ダイオードに関して、デバイスの理論および実験による動作解析、結晶評価、デバイス作製技術などの研究を行う。

光通信用発光ダイオードには、次の 4 項目の性能が要求される。

- (1) ファイバの低損失域に適合した発光波長
- (2) 変調速度に適合した周波数特性
- (3) 十分な中継距離を可能にする高い光出力
- (4) 高い信頼性

表 2.1 にこれらの項目に関係する主な要因とその内容を示す。

発光波長は、再結合層の結晶組成を制御することにより達せられる。通常、成長層は基板結晶と格子整合していることが、結晶欠陥を減らし、デバイスの信頼性を向上させるために必要である。周波数特性に最も影響ある要因は注入されたキャリアの寿命で、それは発光性寿命と非発光性寿命とからなる。どちらの寿命でも短ければ短いほど、周波数特性はよくなる。それらは、不純物の種類と添加量、結晶欠陥、ダイオードの構造、動作条件などによる。なお、本研究で述べる周波数特性とは小信号変調時の特性を意味するが、それがキャリアの寿命で決まっている限りパルス (pulse) 変調時の過渡特性と対応している。光出力を決める要因は、先ず第一に発光効率である。その発光効率を決めている要因は、周波

表 2.1: 光通信用発光ダイオードの特性に求められる項目と関係する要因.

Table 2.1 Specification demanded for light emitting diodes for fiber-optical communications, principal factors governing them, and constituents for each principal factor.

Item	Factors	Constituents
Wavelength	Energy gap	Constituents of crystals
Frequency characteristics	Carrier lifetime	Species and quantity of impurity Crystal imperfection Structure of diodes Operating condition of diodes
	Junction capacitance	Quantity of doped impurity Structure of diodes
	Operating temperature	Contact resistance Dissipation of heat
Output power	Efficiency	Species and quantity of impurity Crystal imperfection Structure of diodes Operating condition of diodes
	Absorption	Energy bandgap of layers
	Reflection	Reflectivity of electrode Reflectivity at the interface of crystal/air
	Operating temperature	Contact resistance Dissipation of heat
	Coupling efficiency with fiber	Size of emitting region
Reliability	Crystal imperfection	Fabrication process
	Photon density	Operating condition
	Current density	

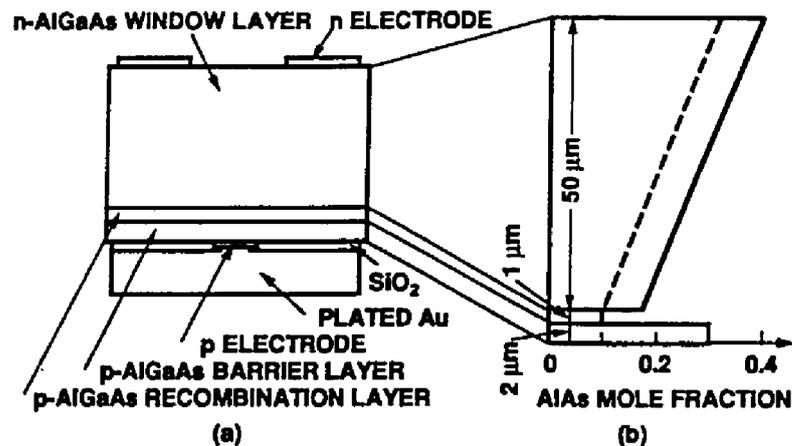


図 2.1: 研究を行なった AlGaAs 発光ダイオードの断面構造 (a) と各層の AlAs 組成分布 (b). 実線は DH 型発光ダイオード, 点線は SH 型発光ダイオード.

Fig. 2.1 Structure of AlGaAs LED. Cross section (a) and AlAs mole fraction in each layer(b). Bold line:for DH LED, dotted line:for SH LED.

数特性を決めている要因と同じである。このとき、発光性寿命が非発光性寿命より十分短いことが高い発光効率を得る条件である。ファイバとの結合効率向上は光が発散している発光ダイオードにとっては重要な項目で、幾何光学を用いて研究されている。信頼性の確保は大きな課題で、劣化原因の究明・低欠陥結晶や低歪みデバイス作製技術の開発など多くの研究がなされている。

本章では、上記の発光ダイオードに関する研究課題の内、発光ダイオード設計理論の確立を目指した周波数特性と光出力の理論および実験による研究、およびデバイス作製技術の研究を行う。

研究対象には、高い性能が期待される厚膜成長 AlGaAs シングルヘテロ構造およびダブルヘテロ構造発光ダイオードを選んだ。図 2.1に断面構造の模式図、および各層の AlAs 組成分布を示す。厚さ $50\ \mu\text{m}$ の n 型窓層、厚さ $1\ \mu\text{m}$ の p 型再結合層、および厚さ $2\ \mu\text{m}$ の電子に対する p 型障壁層からなる。GaAs 基板は除去している。発光径 (p 型電極直径) は $35\ \mu\text{m}$ である。本構造の特徴は次の通りである。

- pn 接合において n 型層のエネルギーギャップを p 型層に対して変化させることにより、シングルヘテロ構造からダブルヘテロ構造まで研究することができる。
- 発光径が球状先端光ファイバとの結合に対して最適化されている。そのため、先端が平坦な光ファイバとの結合に比べ、3 倍の高い光結合効率が期待できる [1]。
- 窓層のエネルギーギャップが光取り出し方向に大きくなっているため、光の吸収が

少なく、大きな出力が期待できる。

- 50 μm 以上の厚さのある結晶に p 型電極を付けるので、数 μm の厚さの結晶に電極を付ける他の構造と比べて、再結合層への応力が小さく高い信頼性が期待できる。
- 放熱が良い構造なので、高い光出力・広い動作温度範囲・高い信頼性が期待される。

本章の研究内容は次の通りである。

2.2 節では、上記構造の発光ダイオードに対して、周波数特性・発光スペクトル・光出力などの主要特性に対する式を誘導して計算し、不純物濃度やダイオードの構造 (シングルヘテロ構造とダブルヘテロ構造) との関係性を明らかにする。

2.3 節では、Zn の表面拡散を行うことなく実用上充分低い接触抵抗を得ることが可能な p 型電極作製法と、光の通路から GaAs 基板を取り除いて鏡面の AlGaAs 面を得る化学エッチング法などの開発を行う。

2.4 節では、以上の成果を総合してシングルヘテロ構造およびダブルヘテロ構造 AlGaAs 発光ダイオードを作製し、動作特性を評価する。

2.5 節では、研究成果を総合して考察し、高性能化の指針を得る。

2.2 発光ダイオードの周波数特性、発光スペクトルおよび光出力の理論解析

2.2.1 周波数特性

本項では、発光ダイオードの周波数特性を小注入解析および大注入解析によって理論的に明らかにする。

発光ダイオードの周波数特性に対する理論研究は、ホモ接合 (homo junction) [2, 3, 4], シングルヘテロ [5] およびダブルヘテロ構造 [5, 6, 7] 発光ダイオードに対して行なわれている。これらの研究においては、筆者の知る限りでは Kucera [4] の報告以外は、電子の p 領域への注入のみが扱われ、正孔の n 領域への注入は小さいとして無視されている。本研究では電子と正孔の注入を共に考慮し、シングルヘテロ構造からダブルヘテロ構造まで連続して扱う。これにより、特性に影響の大きいキャリアの再結合層への閉じ込めを考慮した周波数特性を扱うことが可能となる。なお、キャリアの再結合層への閉じ込めに関してレーザではいくつかの研究報告がある [8, 9, 10, 11]。しかし発光ダイオードに関しては

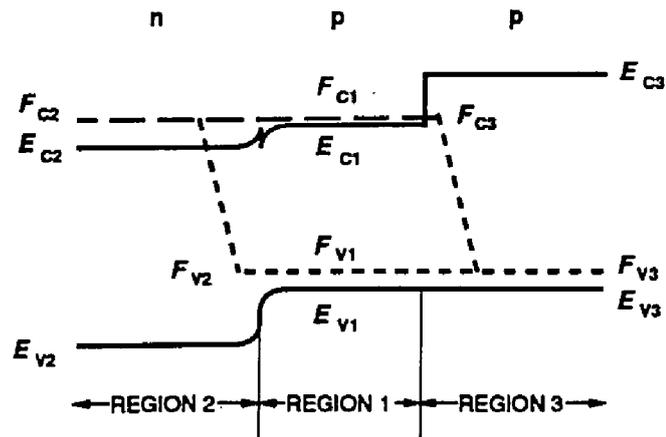


図 2.2: 発光ダイオードの電圧印加時のエネルギーバンド構造.

Fig.2.2 Energy-band structure of LED's under the forward-biased condition.

Lee らの報告 [5] があるのみである.

(1) 小注入解析計算方法

図 2.2は、計算の対象とする AlGaAs 発光ダイオードのエネルギーギャップと距離の模式図で、電圧が印加された状態を表す。発光ダイオードは次の3領域、幅 w でエネルギーギャップ E_{g1} が約 1.5 eV の p 型層（領域1）・エネルギーギャップ E_{g2} がこの p 型層より ΔE_g だけ大きい n 型層（領域2）・およびエネルギーギャップ $E_{g3} \approx 1.8$ eV の p 型層（領域3）とからなる。領域2の厚さは、注入される正孔の拡散長より十分大きいとする。領域3は領域2に注入された電子に対して完全な障壁層として働き、ヘテロ接合界面に電子の吸い込み口は無いとする。 $E_{C1} \sim E_{C3}$, $E_{V1} \sim E_{V3}$, $F_{C1} \sim F_{C3}$, $F_{V1} \sim F_{V3}$ は、それぞれ領域1～3の伝導帯と価電子帯のエネルギー準位、および電子と正孔に対する擬フェルミエネルギー (quasi Fermi energy) である。

半導体内の少数キャリアの分布を、拡散方程式を解いて求める。その際、注入キャリア濃度は多数キャリア濃度と比べて十分小さいものとする。さらに、直流成分に微小交流成分が重畳されている小信号近似を行う。半導体内には pn 接合領域を除いて電界は無く、したがって拡散電流のみを考えればよいとする。

本発光ダイオードでは、 pn 接合を構成する n 型層、p 型層の不純物濃度とエネルギーギャップ差 ΔE_g の大きさによって注入される電子電流と正孔電流の大きさの比が決まる。p, n 各層に注入される少数キャリアの再結合の周波数特性をこの比で合成することによ

り、発光ダイオードの周波数特性を得ることができる。

注入された電子および正孔の時間的・距離的变化は次式で計算される。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + g(x) - \frac{n - n_{p0}}{\tau_n} \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} + g(x) - \frac{p - p_{n0}}{\tau_p} \quad (2.2)$$

ここで、 n, p は注入された電子および正孔の濃度、 n_{p0}, p_{n0} は p 型層、n 型層における電子および正孔の平衡濃度である。 J_n, J_p は電子および正孔電流、 $g(x)$ はキャリアの生成・再結合の割合を表している。この項は小さいものとして以後省略する。 τ_n, τ_p は電子と正孔の寿命を表す。 t, x 、および q は、時間、距離、電子の電荷である。

電子電流 J_n 、正孔電流 J_p は、次の拡散電流で与えられる。

$$J_n = qD_n \frac{\partial n}{\partial x} \quad (2.3)$$

$$J_p = -qD_p \frac{\partial p}{\partial x} \quad (2.4)$$

D_n, D_p は、それぞれ電子および正孔の拡散係数である。以上の式から、電子と正孔それぞれに対する拡散方程式が得られる。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{n - n_{p0}}{\tau_n} \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{p - p_{n0}}{\tau_p} \quad (2.6)$$

これら 2 式を下記の境界条件の下で解く。

$$x = -w \text{ で, } \frac{\partial n}{\partial x} = 0 \quad (2.7)$$

$$x = 0 \text{ で, } n = n_{p0} \exp \frac{qV}{kT} \quad (2.8)$$

$$x = \infty \text{ で, } p = p_{n0} \quad (2.9)$$

$$x = 0 \text{ で, } p = p_{n0} \exp \frac{qV}{kT} \quad (2.10)$$

ここで、 $x = 0$ は、p 型層または n 型層の遷移領域が終了する位置、 V はダイオードの接合電圧である。

先ず領域 I における解析を行なう。

ダイオードの接合電圧 V および電子による拡散電流 J_n は、それぞれ直流成分 V_{DC} 、 J_{nDC} と、交流成分 V_{AC} 、 J_{nAC} とからなる。

$$V = V_{DC} + V_{AC} \exp i\omega t \quad (2.11)$$

$$J_n = J_{nDC} + J_{nAC} \exp i\omega t \quad (2.12)$$

ここで $\omega = 2\pi f$ で、 f は変調周波数である。これに対応して電子濃度 n も直流成分 n_{DC} と交流成分 n_{AC} とからなり、時間的・空間的に変化する。

$$n = n_{DC} + n_{AC} \exp i\omega t \quad (2.13)$$

(2.13) 式を (2.5) 式に代入し、直流分と交流分に分離する。

直流分:

$$D_n \frac{\partial^2 n_{DC}}{\partial x^2} - \frac{n_{DC} - n_{p0}}{\tau_n} = 0 \quad (2.14)$$

交流分:

$$D_n \frac{\partial^2 n_{AC}}{\partial x^2} - \frac{n_{AC}}{\tau_n^*} = 0 \quad (2.15)$$

ただし、

$$\frac{1}{\tau_n^*} = i\omega + \frac{1}{\tau_n} \quad (2.16)$$

(2.14), (2.15) 式を境界条件 (2.7), (2.8) の下に解き、以下の解を得る。

$$n_{DC} = n_{p0} \left(\exp \frac{qV_{DC}}{kT} - 1 \right) \frac{\cosh(x+w)/L_n}{\cosh(w/L_n)} + n_{p0} \quad (2.17)$$

$$n_{AC} = n_{p0} \exp \frac{qV_{DC}}{kT} \frac{\cosh(x+w)/L_n^*}{\cosh(w/L_n^*)} \quad (2.18)$$

ここで、

$$L_n = (D_n \tau_n)^{1/2} \quad (2.19)$$

$$L_n^* = (D_n \tau_n^*)^{1/2} \quad (2.20)$$

これから直流電流成分 J_{nDC} は、

$$\begin{aligned} J_{nDC} &= qD_n \left. \frac{\partial n_{DC}}{\partial x} \right|_{x=0} \\ &= \frac{qD_n}{L_n} n_{p0} \left(\exp \frac{qV_{DC}}{kT} - 1 \right) \tanh \frac{w}{L_n} \end{aligned} \quad (2.21)$$

交流電流成分 J_{nAC} は、

$$\begin{aligned} J_{nAC} &= qD_n \left. \frac{\partial n_{AC}}{\partial x} \right|_{x=0} \\ &= Y_{nAC} V_{AC} \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$Y_{nAC} = \frac{q}{kT} \frac{qD_n}{L_n^*} n_{p0} \tanh \frac{w}{L_n^*} \exp \frac{qV_{DC}}{kT} \quad (2.23)$$

$$= \frac{q}{kT} \frac{L_n \tanh(w/L_n^*)}{L_n^* \tanh(w/L_n)} J_{nDC} \quad (2.24)$$

ここで、 $qV_{DC} \gg kT$ の近似を使った。

光出力は (2.17), (2.18) 式を再結合領域で積分して得られる。光出力の直流成分 R_{nDC} は

$$\begin{aligned} R_{nDC} &= \int_{-w}^0 \frac{n_{DC} - n_{p0}}{\tau_{nR}} dx h\nu \\ &= \eta_n \frac{J_{nDC}}{q} h\nu \end{aligned} \quad (2.25)$$

光出力の交流成分 R_{nAC} は

$$\begin{aligned} R_{nAC} &= \int_{-w}^0 \frac{n_{AC}}{\tau_{nR}} dx h\nu \\ &= \frac{\eta_n}{q(1 + i\omega\tau_n)} J_{nAC} h\nu \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$= \frac{\eta_n Y_{nAC}}{q(1 + i\omega\tau_n)} V_{AC} h\nu \quad (2.27)$$

ここで $h\nu$ は光のエネルギー、 τ_{nR} は電子の発光性寿命で τ_n とは次の関係にある。ただし τ_{nNR} は電子の非発光性寿命である。

$$\frac{1}{\tau_n} = \frac{1}{\tau_{nR}} + \frac{1}{\tau_{nNR}} \quad (2.28)$$

η_n は p 型層における発光効率で、電子の寿命を使って次のように表される。

$$\eta_n = \frac{\tau_n}{\tau_{nR}} \quad (2.29)$$

次に領域 2 における解析を行なう。

領域 1 における解析と同様の操作により、次の正孔に対する表現を得る。

$$p_{DC} = p_{n0} \left(\exp \frac{qV_{DC}}{kT} - 1 \right) \exp \left(-\frac{x}{L_p} \right) + p_{n0} \quad (2.30)$$

$$p_{AC} = p_{n0} \frac{qV_{DC}}{kT} \exp \frac{qV_{DC}}{kT} \exp \left(-\frac{x}{L_p^*} \right) \quad (2.31)$$

ここで、

$$L_p = (D_p \tau_p)^{1/2} \quad (2.32)$$

$$L_p^* = (D_p \tau_p^*)^{1/2} \quad (2.33)$$

これから正孔による直流電流成分 J_{pDC} は、

$$J_{pDC} = \frac{qD_p}{L_p} p_{n0} \left(\exp \frac{qV_{DC}}{kT} - 1 \right) \quad (2.34)$$

同じく交流電流成分 J_{pAC} は,

$$J_{pAC} = Y_{pAC} V_{AC} \quad (2.35)$$

$$Y_{pAC} = \frac{q}{kT} \frac{qD_p}{L_p^*} p_{n0} \exp \frac{qV_{DC}}{kT} \quad (2.36)$$

$$= \frac{q}{kT} \frac{L_p}{L_p^*} J_{pDC} \quad (2.37)$$

$$= \frac{q}{kT} (1 + i\omega\tau_p)^{1/2} J_{pDC} \quad (2.38)$$

正孔による光出力直流成分 R_{pDC} は,

$$R_{pDC} = \eta_p \frac{J_{pDC} h\nu}{q} \quad (2.39)$$

同じく光出力交流成分 R_{pAC} は,

$$R_{pAC} = \frac{\eta_p}{q(1 + i\omega\tau_p)} J_{pAC} h\nu \quad (2.40)$$

$$= \frac{\eta_p Y_{pAC}}{q(1 + i\omega\tau_p)} V_{AC} h\nu \quad (2.41)$$

$$= \frac{\eta_p J_{pDC}}{kT(1 + i\omega\tau_p)^{1/2}} V_{AC} h\nu \quad (2.42)$$

ここで、正孔の寿命 τ_p は発光性寿命 τ_{pR} と非発光性寿命 τ_{pNR} とからなり、正孔の再結合による発光効率 η_p はそれらの寿命により次のように表される。

$$\frac{1}{\tau_p} = \frac{1}{\tau_{pR}} + \frac{1}{\tau_{pNR}} \quad (2.43)$$

$$\eta_p = \frac{\tau_p}{\tau_{pR}} \quad (2.44)$$

上記の結果を使って周波数特性を表す式を誘導する。

発光ダイオードに流れる電流の交流成分 J_{AC} は J_{nAC} , J_{pAC} および接合容量 C_t による変位電流とからなる。

$$J_{AC} = (Y_{nAC} + Y_{pAC} + i\omega C_t) V_{AC} \quad (2.45)$$

(2.27), (2.40), (2.45) 式より光出力の交流成分 R_{AC} は,

$$\begin{aligned} R_{AC} &= R_{nAC} + R_{pAC} \\ &= \frac{1}{q(Y_{nAC} + Y_{pAC} + i\omega C_t)} \left\{ \frac{\eta_n Y_{nAC}}{1 + i\omega\tau_n} + \frac{\eta_p Y_{pAC}}{1 + i\omega\tau_p} \right\} J_{AC} h\nu \end{aligned} \quad (2.46)$$

接合容量による変位電流は、電子や正孔の拡散電流と比べて以下に示すように十分小さく、省略しうる。

接合容量の値は、実験を行ったダイオードの中で最も大きい場合次式で表された。ここで V_D は拡散電位で、約 1.4 V である。

- 成長接合型の場合

$$C_t = 2 \times 10^{-7} (1 - V_{DC}/V_D)^{-1/2} \text{ [F/cm}^2\text{]} \quad (2.47)$$

- 拡散接合型の場合

$$C_t = 2 \times 10^{-7} (1 - V_{DC}/V_D)^{-1/3} \text{ [F/cm}^2\text{]} \quad (2.48)$$

本論文で扱う発光ダイオードは、 10^4 A/cm^2 程度の高電流密度で駆動される。その時、接合電圧が拡散電位の 99.9% になると仮定すると、接合容量は約 10^{-6} F/cm^2 になる。この接合容量を用いて 10 MHz で ωC_t と $(Y_{nAC} + Y_{pAC})$ の大きさを比較すると、 $10^{-4} \sim 10^{-3} : 1$ 程度となる。したがって、通常の動作条件下では、接合容量による変位電流は、電子や正孔の拡散電流と比べて無視しうることが分かる。パルス応答の実験でも、小さなバイアス電流を流しておけば容量の影響がないことが実験で示されている [12]。接合容量による変位電流の影響は小さいので無視すると、 $\omega \rightarrow 0$ の値で正規化した周波数特性 $F(\omega)$ は次式になる。

$$F(\omega) = \left\{ \frac{J_{nDC}(1 + i\omega\tau_n)^{1/2} \tanh[(w/L_n)(1 + i\omega\tau_n)^{1/2}]}{\tanh(w/L_n)} + J_{pDC}(1 + i\omega\tau_p)^{1/2} \right\}^{-1} \\ \times \left\{ \frac{\eta_n J_{nDC} \tanh[(w/L_n)(1 + i\omega\tau_n)^{1/2}]}{(1 + i\omega\tau_n)^{1/2} \tanh(w/L_n)} + \frac{\eta_p J_{pDC}}{(1 + i\omega\tau_p)^{1/2}} \right\} \frac{J_{nDC} + J_{pDC}}{\eta_n J_{nDC} + \eta_p J_{pDC}} \quad (2.49)$$

(2.49) 式は、実際的な次の仮定、

$$\eta_n = \eta_p = 1, \quad w \ll L_n \quad (2.50)$$

を置くことにより、簡略化される。

$$F(\omega) = \frac{(J_{nDC}/J_{pDC}) + (1 + i\omega\tau_p)^{-1/2}}{(J_{nDC}/J_{pDC})(1 + i\omega\tau_n) + (1 + i\omega\tau_p)^{1/2}} \quad (2.51)$$

$F(\omega)$ は電子と正孔の拡散電流の比の関数となる。(2.51) 式において、 $J_{nDC} \gg J_{pDC}$ ならば、

$$|F(\omega)| = |(1 + i\omega\tau_n)^{-1}| \\ = \{1 + (\omega\tau_n)^2\}^{-1/2} \quad (2.52)$$

逆に $J_{nDC} \ll J_{pDC}$ ならば,

$$\begin{aligned} |F(\omega)| &= |(1 + i\omega\tau_p)^{-1}| \\ &= \{1 + (\omega\tau_p)^2\}^{-1/2} \end{aligned} \quad (2.53)$$

となり、電子または正孔の一方のみの注入が生じる状態になっている場合には、注入されたキャリアの寿命によって発光ダイオードの周波数特性が決まるという期待される結果を与える。

遮断周波数を $F(\omega)$ が $1/\sqrt{2}$ になる周波数と定義する。(2.52), (2.53) 式の場合はそれぞれ $(2\pi\tau_n)^{-1}$, $(2\pi\tau_p)^{-1}$ となる。

電子と正孔の拡散電流の比は (2.21), (2.34) 式より,

$$J_{nDC}/J_{pDC} = (n_{p0}/p_{n0})(\tau_p/\tau_n)(L_n/L_p) \tanh(w/L_n) \quad (2.54)$$

ここで, p_0 , n_{ip} , N_{Cp} , N_{Vp} , E_{gp} , m_{np} , m_{pp} , h を, それぞれ p 型層の多数キャリアの濃度, 真性キャリア濃度, 伝導帯および価電子帯の有効状態密度, エネルギーギャップ, 電子および正孔の有効質量, およびプランクの定数とすると, n_{p0} は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} n_{p0} &= n_{ip}^2/p_0 \\ &= N_{Cp}N_{Vp}/p_0 \exp(-E_{gp}/kT) \end{aligned} \quad (2.55)$$

有効状態密度は次式で与えられる。

$$N_C = 2(2\pi kT/h^2)^{3/2} m_n^{3/2} \quad (2.56)$$

$$N_V = 2(2\pi kT/h^2)^{3/2} m_p^{3/2} \quad (2.57)$$

したがって,

$$n_{p0} = (4/p_0)(2\pi kT/h)^3 (m_{np}m_{pp})^{3/2} \exp(-E_{gp}/kT) \quad (2.58)$$

同様に, p_{n0} は次式で表される。

$$p_{n0} = (4/n_0)(2\pi kT/h)^3 (m_{nn}m_{pn})^{3/2} \exp(-E_{gn}/kT) \quad (2.59)$$

ここで, n_0 , E_{gn} , m_{nn} , m_{pn} は, それぞれ n 型層の多数キャリアの濃度, エネルギーギャップ, 電子および正孔の有効質量である。 J_{nDC}/J_{pDC} は次のように表される。

$$\frac{J_{nDC}}{J_{pDC}} = \frac{n_0\tau_p L_n (m_{np}m_{pp})^{3/2}}{p_0\tau_n L_p (m_{nn}m_{pn})^{3/2}} \tanh(w/L_n) \exp(\Delta E_g/kT) \quad (2.60)$$

ΔE_g は n 型層と p 型層のエネルギーギャップ差で、零または正の値とする。

$$\Delta E_g = E_{gn} - E_{gp} \quad (2.61)$$

上記の計算に必要な E_g , m_n , m_p の AlAs 成分 x 依存性には, Casey らの報告を用いた [13].

$$E_g = 1.424 + 1.247x \quad (0 \leq x \leq 0.45) \quad (2.62)$$

$$m_n = (0.067 + 0.083x)m_0 \quad (2.63)$$

$$m_p = (0.48 + 0.31x)m_0 \quad (2.64)$$

(2.60) 式の計算結果を (2.51) 式に用いることにより, 任意の不純物濃度と pn 接合におけるエネルギーギャップ差をもった発光ダイオードの周波数特性を計算することができる。

(2) 大注入解析の計算方法

図 2.2において領域 2 から領域 1 へ大量に電子が注入されたり, 領域 1 から領域 2 へ大量に正孔が注入されると, 各領域では電気的中性を保つために, イオン化した不純物や多数キャリアの濃度が変化する。本節では, このような大注入状態における周波数特性を表す式を, 電子, 正孔が領域 1, 2 にそれぞれ注入される場合, (シングルヘテロおよび障壁高さが比較的小さいダブルヘテロ構造の場合) および電子のみが領域 1 に注入される場合 (障壁高さが十分大きいダブルヘテロ構造) に対して誘導する。

(a) 電子, 正孔がそれぞれ領域 1, 2 に注入される場合

下記の手順で 3 領域のキャリアの濃度を求めた後, 電流はキャリアの拡散によるとして電子電流と正孔電流を求める。得られた電流を (2.49), または (2.51) 式に代入して, 周波数特性を計算する。

• 領域 1

- ① F_{V1} を平衡値から若干ずらして与える。
- ② F_{V1} に対応する p_1 を求める。
- ③ F_{V1} に対応する帯電したアクセプタ濃度 N_A^- を計算する。
- ④ n_1 を p_1, N_A^- から中性条件を使って求める。
- ⑤ この n_1 に対する F_{C1} を計算する。

⑥ 擬フェルミエネルギーの差から印加電圧 V_a を得る.

• 領域 2

領域 1 における電子・正孔に対する擬フェルミエネルギーが領域 2 の接合部付近でも保持されるとして、接合部近くのキャリア濃度 n_2, p_2 を求める.

① n_2 に初期値を仮定する.

② 対応する F_{C2} を求める.

③ 中性条件を用いて p_2 を求め、次いで F_{V2} を求める.

④ 擬フェルミエネルギーの差から印加電圧 V_a' を得る.

⑤ V_a' を V_a と比較、一致しておれば計算終了、一致しないときは n_2 の値を修正して一致するまで繰り返す.

• 領域 3

領域 2 の計算と同様の手続きでキャリア濃度 n_3, p_3 を求める.

以上の計算を、領域 1 の計算で与える擬フェルミエネルギーを少しずつ変えながら行うことにより、種々の電流密度における発光ダイオードの周波数特性を求めることができる.

上記の手順にしたがい、先ず領域 1 における計算を行なう.

領域 1 における正孔濃度 p_1 は、擬フェルミエネルギー F_{V1} を与えると次式で計算される.

$$p_1 = N_{vp} F_{1/2} \left(\frac{E_{V1} - F_{V1}}{kT} \right) \quad (2.65)$$

ここで、 N_{vp} は価電子帯有効状態密度、 $F_{1/2}$ はフェルミ積分で、

$$F_{1/2}(\zeta) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{1 + \exp(\varepsilon - \zeta)} d\varepsilon \quad (2.66)$$

領域 1 における電子濃度 n_1 は電荷の中性条件から得られる.

$$n_1 = p_1 - N_A^- \quad (2.67)$$

ここで、 N_A^- はイオン化したアクセプタ (acceptor) 濃度で、アクセプタ濃度 N_A 、アクセプタのエネルギー準位 E_A を用いて次式により与えられる.

$$N_A^- = N_A \{1 + \exp(E_A - F_{V1})/kT\}^{-1} \quad (2.68)$$

N_A は、ホール測定などから既知の平衡状態での正孔濃度 p_0 から求める。

$$N_A = p_0 \left(1 + 2 \exp \frac{E_A - E_{V1}}{kT} \exp \zeta_0 \right) \quad (2.69)$$

ζ_0 は、(2.65) 式において $p_1 = p_0$ と置いた場合の $(E_{V1} - F_{V1})/kT$ である。 $a \equiv p_0/N_{vp}$ として次の近似式 [14] で計算した。

$$\begin{aligned} \zeta_0 = & \log a + 3.53553 \times 10^{-1} a - 4.95009 \times 10^{-3} a^2 \\ & + 1.48386 \times 10^{-4} a^3 - 4.42563 \times 10^{-6} a^4 \end{aligned} \quad (2.70)$$

次に (2.65) 式で p_0 から ζ_0 を求めたのと同様の方法で n_1 に対するフェルミエネルギーを計算すると、 $(F_{C1} - E_{C1})kT$ の値が得られる。ただし、 N_{vp} は伝導帯有効状態密度 N_{cp} で置き換えるものとする。

pn 接合に印加された電圧 V_a は、電子と正孔に対する擬フェルミエネルギーの差である。

$$\begin{aligned} qV_a &= F_{C1} - F_{V1} \\ &= E_{g1} + (F_{C1} - E_{C1}) + (E_{C1} - F_{V1}) \end{aligned} \quad (2.71)$$

領域 2, 3 においても領域 1 と同様に計算される。これらの結果を用いると、領域 2 から幅 w の領域 1 に注入される電子による電流 J_{n1} は、

$$J_{n1} = \frac{qD_n}{L_n} n_1 \tanh \frac{w}{L_n} \quad (2.72)$$

領域 1 から領域 2 に注入される正孔による電流 J_{p2} は、

$$J_{p2} = \frac{qD_p}{L_p} p_2 = q(D_p/\tau_p)^{1/2} p_2 \quad (2.73)$$

ダイオード電流 J は、 J_{n1} と J_{p2} の和である。(2.72), (2.73) 式を、(2.49) 式または (2.51) 式に代入することにより、周波数特性を計算することができる。

(b) 電子のみが領域 1 に注入される場合

図 2.2 で、領域 2, 3 のエネルギーギャップが 領域 1 のエネルギーギャップより十分大きく、領域 2 から領域 1 への電子の注入のみがあると考えられる状況では、次の bimolecular collision (以下; 2 分子衝突) に対する式が用いられている。

- Namizaki らによる式 [3]

$$R = B(p_0 + n_1)n_1 \quad (2.74)$$

$$\tau = n_1/R \quad (2.75)$$

$$n_1 = J\tau/qw \quad (2.76)$$

$$\tau = \frac{-Bp_0qw + \sqrt{(Bp_0qw)^2 + 4BJqw}}{2BJ} \quad (2.77)$$

ここで, R は単位時間当たりの再結合の回数, B は再結合定数, J はダイオード電流で, 遮断周波数 f_c は,

$$f_c = 1/(2\pi\tau) \quad (2.78)$$

- Su らによる式 [15, 16]

Su らは, キャリアの注入によって誘導放射の利得が減少する [17] ことを考慮し, 等価的な再結合定数が注入キャリアによって減少するとした.

$$R = (B_0 - B_1n_1)n_1(n_1 + p_0) + Cn_1^3 \quad (2.79)$$

$$R = J/qw \quad (2.80)$$

$$1/\tau = dR/dn_1 \quad (2.81)$$

Cn_1^3 の項は非発光性再結合を表す. 遮断周波数は (2.78) 式で計算される.

(3) 周波数特性の計算結果

前節で示した式を $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 発光ダイオードに適用してその周波数特性を計算するには, $x = 0.1$ 付近でのキャリアの寿命や拡散長の値が必要である. しかし, AlGaAs 中のキャリアに対するそれらの物性値は, 筆者の知るかぎり存在しない. そこで, 現在まで多くの報告がある GaAs に対する値を参考にした. 図 2.3 に GaAs に対する既報告値 (電子の寿命: $\tau_{n1} \sim \tau_{n6}$ は, 参考文献 [18, 19, 20, 21, 22, 23], 正孔の寿命: τ_{p1} は同 [24], 電子の拡散長: $L_{n1} \sim L_{n8}$ は, 同 [19, 20, 21, 25, 26, 27, 28, 29], 正孔の拡散長: $L_{p1} \sim L_{p4}$ は, 同 [26, 28, 30, 31]) と, 今回計算に用いた値 (実線) を示す. 概ね全報告値の最大値を採用することにした. これは, 品質の高い結晶ほど少数キャリアの寿命や拡散長が長いと考えられることによる. $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下の電子や正孔濃度で一定値にしたのは, 低濃度域では非発光性遷移が支配的であると考えたためである.

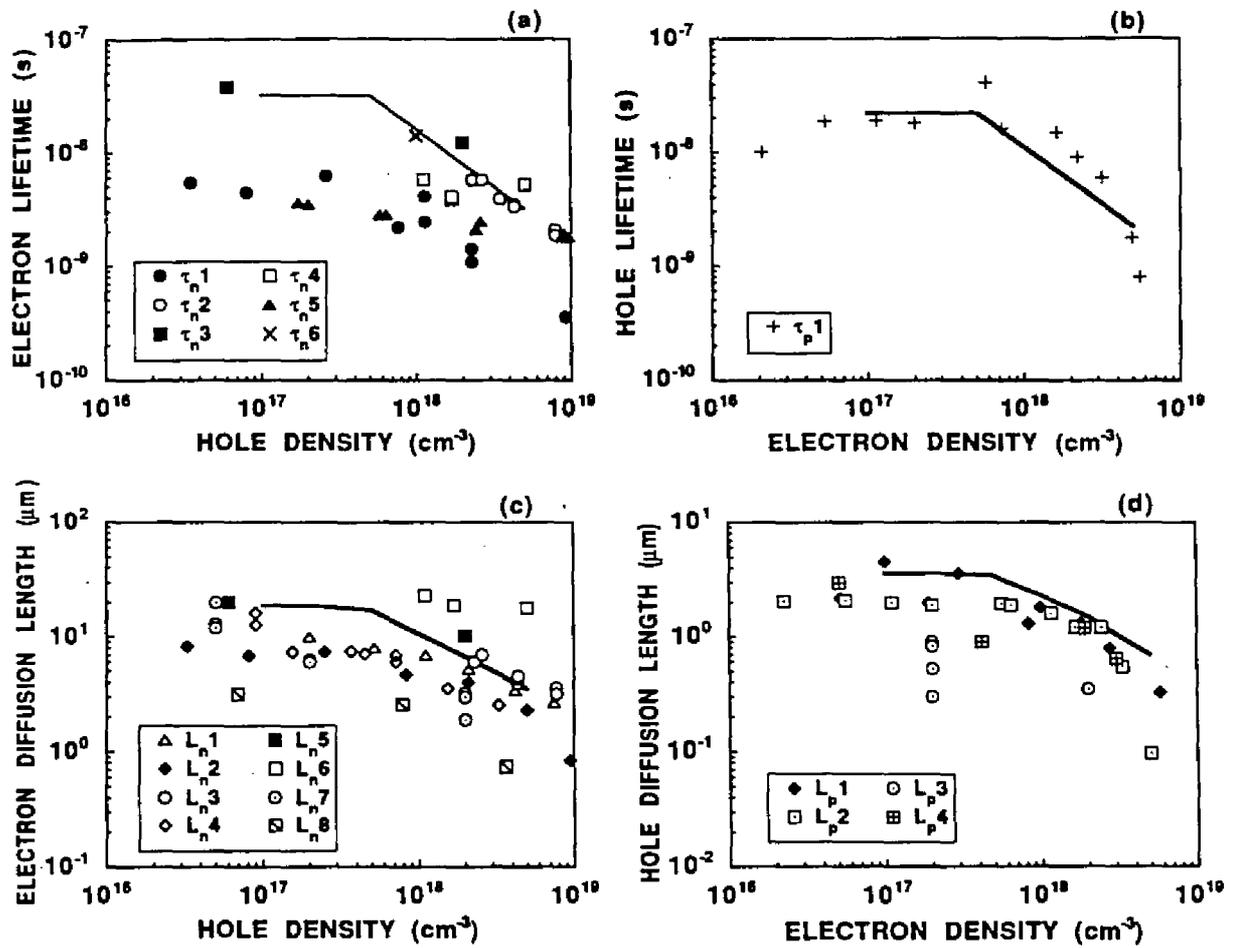


図 2.3: GaAs 中の電子および正孔の既報告寿命 (a), (b) および拡散長 (c), (d). 実線は計算に用いた値.

Fig. 2.3 Electron lifetime (a), hole lifetime (b), electron diffusion length (c), and hole diffusion length (d) in GaAs ever reported. The values of bold lines are used for calculation.

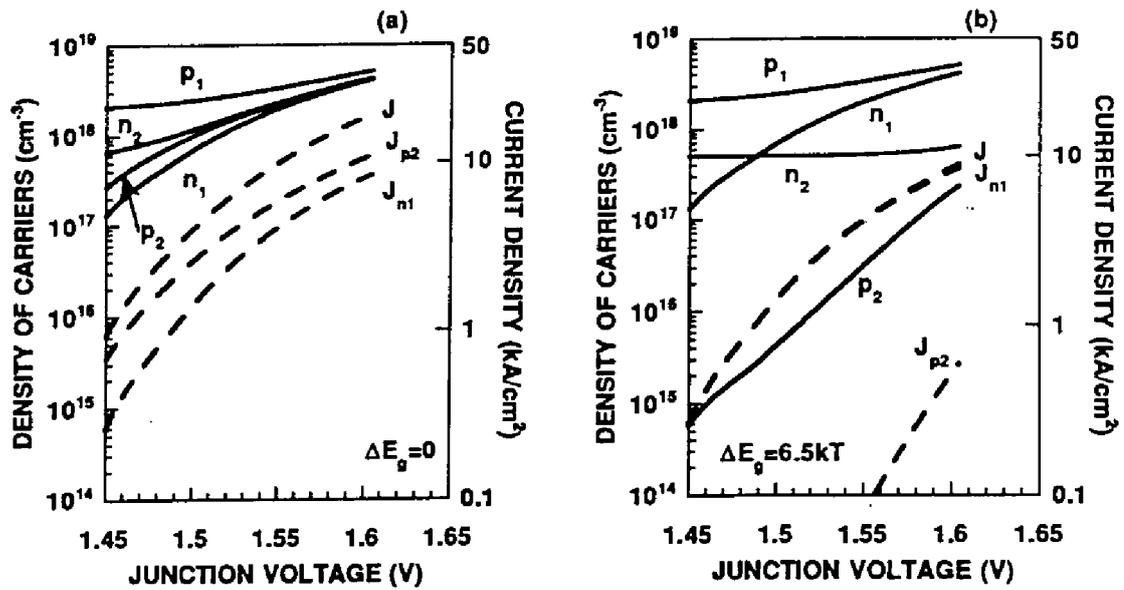


図 2.4: 接合電圧に対する各領域のキャリア濃度と電流密度 (計算結果). (a): $\Delta E_g = 0$, (b): $\Delta E_g = 6.5kT$.

Fig. 2.4 Junction voltage vs. density of carriers and current density for $\Delta E_g = 0$ (a) and for $\Delta E_g = 6.5kT$ (b) (calculation).

以下の計算結果において特に断りの無い場合、領域 1 の厚さ、 $w = 1 \mu\text{m}$ 、平衡状態において、 $p_3 = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、エネルギーギャップは、 $E_{g1} = 1.5 \text{ eV}$ 、 $E_{g2} = E_{g1} + \Delta E_g$ 、 $E_{g3} = 1.8 \text{ eV}$ で、キャリア濃度に対して、 $1.6 \times 10^{-8}(p_1^{1/3} + n_1^{1/3}) \text{ eV}$ 収縮するものとした [18]。また、各領域の発光効率は 1 とした。(a) 電圧印加に伴うキャリア濃度と電流の変化

図 2.4 に、 pn 接合に印加された電圧 V_a に対する領域 1 と 2 におけるキャリア濃度 n_1 、 p_1 、 n_2 、 p_2 、および領域 1 に注入される電子電流 J_{n1} 、領域 2 に注入される正孔電流 J_{p2} と全電流 J を示す。領域 1 と 2 のエネルギーギャップ差 ΔE_g は、0 および $6.5kT$ である。領域 3 のキャリア濃度は、図示の電圧範囲ではほとんど平衡値のままなので省略した。 n_1 、 p_1 の電圧依存性は、その計算方法から明らかなように、 ΔE_g の大きさによらない。これらの計算に際して、 $E_{V1} - E_A = 0.03 \text{ eV}$ 、また領域 2 のドナー (donor) のエネルギー準位は伝導帯に一致しているとした [32]。

$\Delta E_g = 0$ の場合には、キャリア濃度、電流共、領域 1 と 2 で対等な大きさで、再結合は両領域で対等に起こることが分かる。一方、 $\Delta E_g = 6.5kT$ の場合は、電子電流が正孔電流より 100 倍以上大きく、領域 1 でほとんど全ての再結合が起こることが分かる。

(b) 遮断周波数の不純物濃度依存性

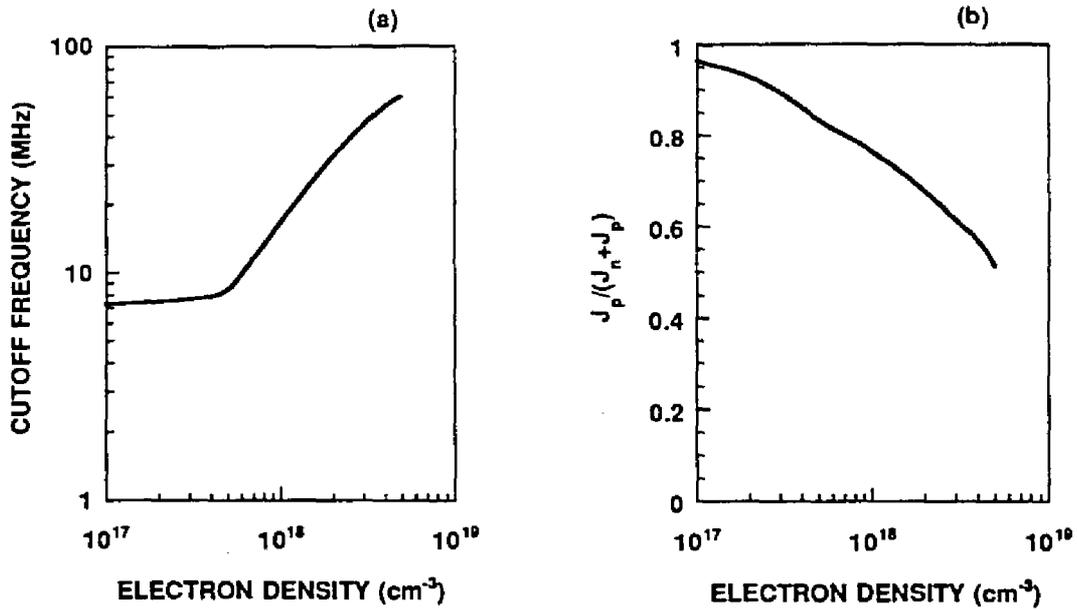


図 2.5: 電子濃度に対する遮断周波数 (a), および全電流に対する正孔電流の割合 (b). (計算結果). $\Delta E_g = 0$.

Fig. 2.5 Electron density vs. cutoff frequency (a) and the ratio of hole current to the total current (b). (calculation). $\Delta E_g = 0$.

不純物の添加量によって決まる平衡状態での領域 1 の正孔濃度 p_0 , および領域 2 の電子濃度 n_0 と, 遮断周波数 f_c , 全電流に占める領域 2 へ注入される正孔電流の割合に対する計算結果を示す.

(b.1) 電子濃度依存性

図 2.5(a) は, $\Delta E_g = 0$ で $p_0 = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のときの遮断周波数の電子濃度依存性を小注入解析によって求めたものである. $n_0 = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から, $n_0 = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で, f_c は約 7 MHz から 8 MHz 迄緩やかに高くなる. $n_0 > 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ では電子濃度に比例して遮断周波数は高くなり, $n_0 = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で $f_c = 60 \text{ MHz}$ となった.

図 2.5(b) は, 全電流に占める n 領域へ注入される正孔電流の割合 $J_{pDC} / (J_{pDC} + J_{nDC})$ の電子濃度依存性を示している. この値は, 全発光に占める n 領域での発光の割合を表している. その割合は $n_0 = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で 0.96, $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ でも 0.75 と, 低電子濃度領域では大部分の再結合が n 領域で行われていることになる. これは遮断周波数の値に反映されている. $n_0 = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ になると n 領域と p 領域の再結合の割合が等しくなることが分かる. これらの傾向は, より小さい正孔濃度の場合でも同じであった.

(b.2) 正孔濃度依存性

図 2.6(a) は小注入解析によって求めた $\Delta E_g = 0$ における遮断周波数の, 領域 1 の正

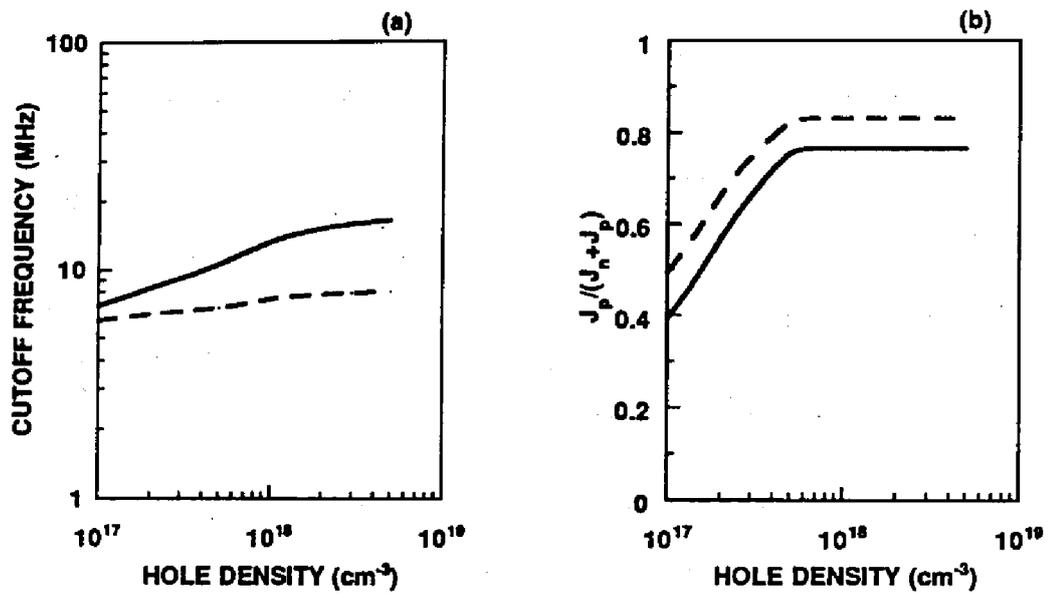


図 2.6: 正孔濃度に対する遮断周波数 (a), および全電流に対する正孔電流の割合 (b). (計算結果). $\Delta E_g = 0$. 実線: $n_0 = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 点線: $n_0 = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Fig. 2.6 Hole density vs. cutoff frequency (a) and the ratio of hole current to the total current (b). $\Delta E_g = 0$. Bold line: $n_0 = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, dotted line: $n_0 = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. (calculation).

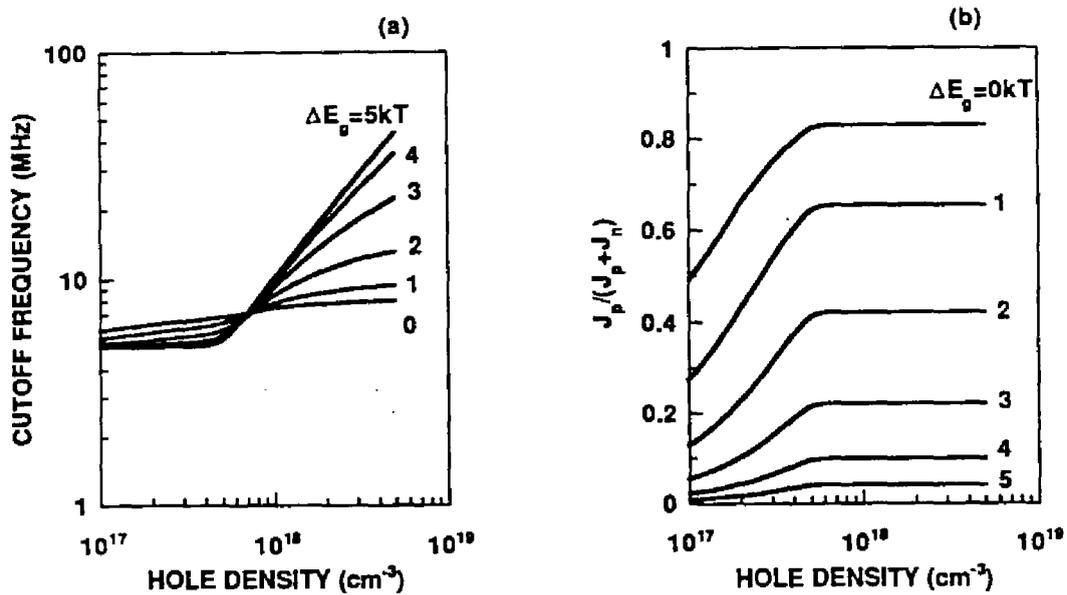


図 2.7: 正孔濃度に対する遮断周波数 (a), および全電流に対する正孔電流の割合 (b). (計算結果).

Fig. 2.7 Hole density vs. cutoff frequency (a) and the ratio of hole current to the total current (b). (calculation).

孔濃度 p_0 依存性である. 領域 2 の電子濃度が $n_0 = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の場合でも $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の場合でも, 遮断周波数の正孔濃度依存性は小さい. $n_0 = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の場合, $p_0 = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で $f_c = 6 \text{ MHz}$, $p_0 = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で $f_c = 7.9 \text{ MHz}$ であった.

図 2.6(b) に, 全電流に占める正孔電流の割合 $J_{pDC}/(J_{pDC} + J_{nDC})$ の, 領域 1 正孔濃度依存性を上記の場合に対して示す. $p_0 = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ では p, n 各領域における発光の割合がほぼ等しく, $1 \times 10^{17} < p_0 < 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ では正孔濃度の増加と共に, 次第に領域 2 での発光割合が増大する. $p_0 \geq 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ では約 0.8 の一定値になる.

p 領域の正孔濃度を高くすると, そこに注入される電子の寿命は短くなる. それは電子の注入を増大させる. 一方, p 領域の正孔濃度が高くなると, n 領域への正孔注入量が増加し, 相対的に電子の注入が減少する. 正孔濃度増加と共にこのように相反する現象が起るため, 遮断周波数の正孔濃度依存性がほとんど現れなかったと考えられる.

図 2.7(a) は, $\Delta E_g = 0, 1, 2, 3, 4, 5kT$ における遮断周波数の, 領域 1 の正孔濃度依存性である. 計算は小注入解析を用いて行った. 領域 2 の電子濃度は $n_0 = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である. $p_0 > 7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ においては ΔE_g が大きいものほど, 正孔濃度増加と共に遮断周波数は高くなっている. 図 2.7(b) は, 対応する $J_{pDC}/(J_{pDC} + J_{nDC})$ の正孔濃度依存性を表す. ΔE_g の増加と共に計算を行った全正孔濃度範囲で, 急速に n 領域における発光割合が

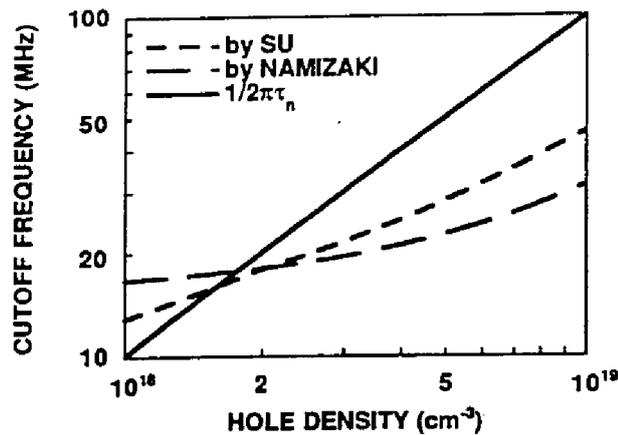


図 2.8: 正孔濃度に対する遮断周波数 (計算結果). p 型層のみで発光とした場合. Su および Namizaki の式に従って計算. $J = 10 \text{ kA/cm}^2$.

Fig. 2.8 Hole density vs. cutoff frequency calculated following the equations by Su and Namizaki. $J = 10 \text{ kA/cm}^2$.

減少し, p 領域における発光が支配的となる. 特に, $\Delta E_g > 4kT$ では全発光の 90% 以上が p 領域における発光となる. 電子寿命の正孔濃度依存性から, $p_0 > 7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ において正孔濃度増加と共に遮断周波数は増加したと考えられる.

図 2.8 は, 式 (2.77), (2.81), (2.78) から計算した p 型層でのみ発光する場合の大注入状態での遮断周波数の正孔濃度依存性を示す. $n_0 = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $J = 10 \text{ kA/cm}^2$ である. 同図には, 領域 1 のみで発光する場合の小注入の結果, 式 (2.52) で計算した遮断周波数も示す. Namizaki らの式による計算の場合, $B = 1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$, Su らの式による計算の場合, $B_0 = 3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$, $B_1 = 2.55 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$, $C = 0$ とした. これらの定数は, $p_0 = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ において 3 者の遮断周波数が一致 (18MHz) するように選んだ. Su らの式で, $C = 0$ としたのは本計算では非発光性再結合は無いとしているためである.

(c) 遮断周波数の ΔE_g 依存性

図 2.9(a) は, 平衡状態でのキャリア濃度 $p_1 = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $n_2 = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ における遮断周波数の ΔE_g 依存性を示す. 小注入の場合, 電流密度 $J = 1, 5, 10 \text{ kA/cm}^2$ の場合を示す. 図 2.9(b) は, 対応する全発光に占める p 型層 (領域 1) の発光の割合を示す. エネルギーギャップ差が大きくなるほど p 型層からの発光の割合は高くなり, $\Delta E_g > 4kT$ では 80% 以上となる. それにつれて遮断周波数は高くなる. 遮断周波数, p 型層からの発光の割合共, 電流密度の違いによる差は小さい.

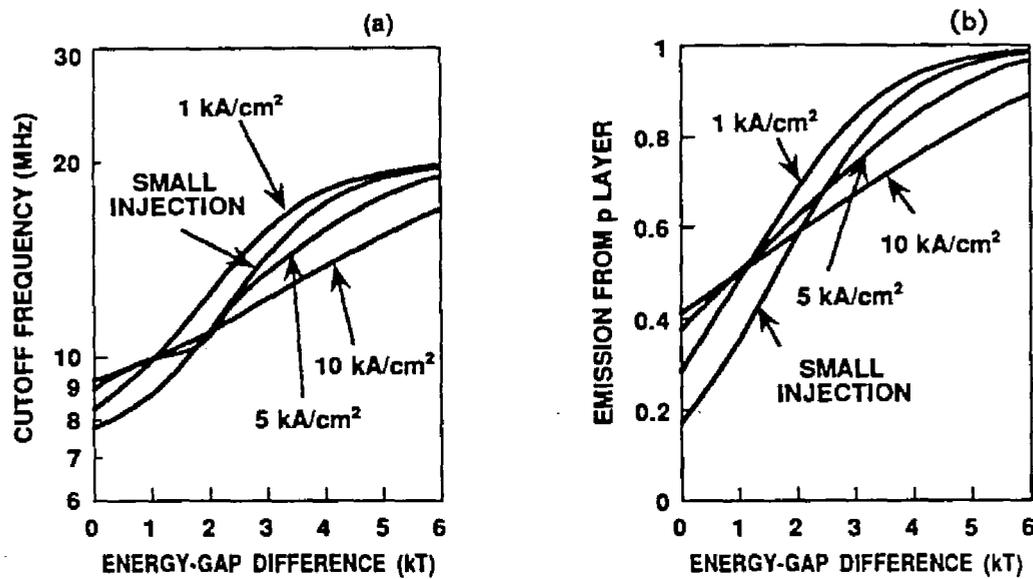


図 2.9: pn 接合におけるエネルギーギャップ差と遮断周波数 (a) および p 型層からの発光の割合 (b). (計算結果).

Fig. 2.9 Energy-gap difference at pn junction vs. calculated cutoff frequency (a) and the ratio of the emission from the p -layer (b).

(d) 遮断周波数の電流依存性

図 2.10 は、シングルヘテロ構造発光ダイオードの遮断周波数の電流密度依存性を示す。平衡状態でのキャリア濃度は $p_1 = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $n_2 = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である。電流密度増加による遮断周波数の変化は小さい。 $J = 1 \text{ kA/cm}^2$ から 10 kA/cm^2 で、 $f_c = 8.3 \text{ MHz}$ から 9.2 MHz まで変化する。なお、小注入解析では $f_c = 7.8 \text{ MHz}$ である。

図 2.11 は、ダブルヘテロ構造発光ダイオードの遮断周波数の電流密度依存性を示す。平衡状態でのキャリア濃度は $n_2 = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $p_1 = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\Delta E_g = 6.5kT$ である。電流密度増加による遮断周波数の変化は小さく、 $J = 1 \text{ kA/cm}^2$ から 10 kA/cm^2 で、 $f_c = 20 \text{ MHz}$ から 18 MHz まで変化する。図には Namizaki らの式, (2.77), (2.78) によって計算した場合と, Su らの式, (2.79), (2.80) によって計算した場合も示す。前者の場合、 $J = 1 \text{ kA/cm}^2$ から 10 kA/cm^2 で、 $f_c = 7.8 \text{ MHz}$ から 18 MHz まで大きく変化している。後者の場合、 $f_c = 15 \text{ MHz}$ ($J = 1 \text{ kA/cm}^2$) から、最大値 22.5 MHz ($J = 6 \text{ kA/cm}^2$) を経て 18 MHz ($J = 10 \text{ kA/cm}^2$) まで変化した。計算を行った 3 種類の計算法の中で Namizaki らの式による計算は電流密度の変化による遮断周波数の変化が最も大きく、 $J = 1 \text{ kA/cm}^2$ から 10 kA/cm^2 の範囲で最大値 / 最小値で 2.3 倍変化している。同様に Su らの場合は 1.5 倍であった。

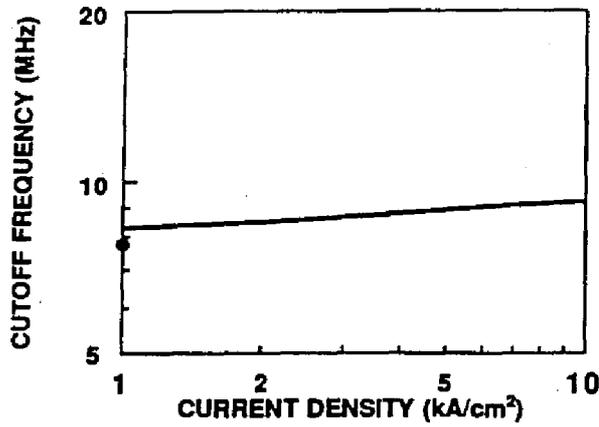


図 2.10: SH 型発光ダイオードの電流密度と遮断周波数の計算結果. $p_1 = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $n_2 = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. 黒丸は小注入計算結果.

Fig. 2.10 Current density vs. cutoff frequency for SH LED (calculation). $p_1 = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $n_2 = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Closed circle: calculation for small injection.

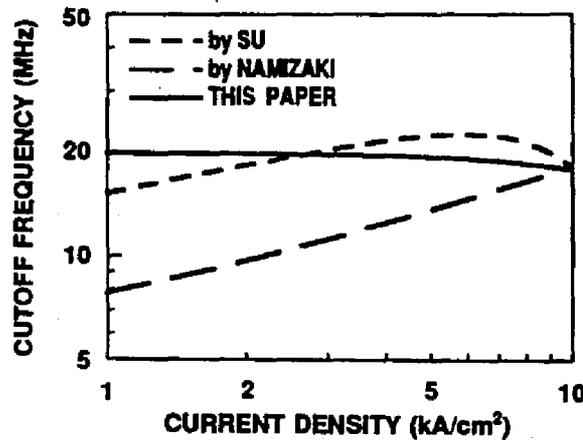


図 2.11: DH 型発光ダイオードの電流密度と遮断周波数の計算結果. $p_1 = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\Delta E_g = 6.5kT$.

Fig. 2.11 Current density vs. cutoff frequency for DH LED. (calculation) $p_1 = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\Delta E_g = 6.5kT$.

(4) 2.2.1 項のまとめ

以上、シングルヘテロ、およびダブルヘテロ構造発光ダイオードに対して小注入解析と大注入解析を行い、周波数特性を計算した。主な結果をまとめると次の通り。

- 電子または正孔濃度依存性

pn 接合を構成する p 型層と n 型層のエネルギーギャップが等しいシングルヘテロ構造では、電子濃度の増加と共に p 型層の発光割合が増加する。 p 型層の正孔濃度が高い計算例では、電子の寿命が正孔の寿命より短いことを反映してその時遮断周波数は上昇した。一方、正孔濃度に対して遮断周波数はほとんど依存しない。ダブルヘテロ構造の場合、正孔濃度の増加と共に遮断周波数は高くなっていった。その程度は、 p 型層と n 型層のエネルギーギャップの差 $\Delta E_g (\equiv E_{gn} - E_{gp})$ が大きいほど顕著であった。

- ΔE_g 依存性

ΔE_g 増加と共に p 型層（再結合層）での発光割合が増加する。電子と正孔の寿命の大小関係により ΔE_g 増加と共に遮断周波数は高くなった。小注入解析と大注入解析の差はわずかであった。

- 電流密度依存性

シングルヘテロ構造、ダブルヘテロ構造共、遮断周波数の電流依存性は小さい。

2.2.2 発光スペクトル

発光ダイオードの発光スペクトル (electroluminescent spectrum: EL spectrum) に影響する因子は、発光ダイオードの層構造、エネルギーギャップ、結晶による吸収、注入キャリア濃度、 p 型層 n 型層共に発光している場合は各層の発光の割合 (電子濃度と正孔濃度の大きさにより決まる) などである。本項では、図 2.1 のシングルヘテロ構造およびダブルヘテロ構造発光ダイオードに対して GaAs の吸収係数を援用し、これらの因子と発光スペクトルの関係を理論計算で求める。なお、注入キャリア濃度による吸収係数の変化は無視した。

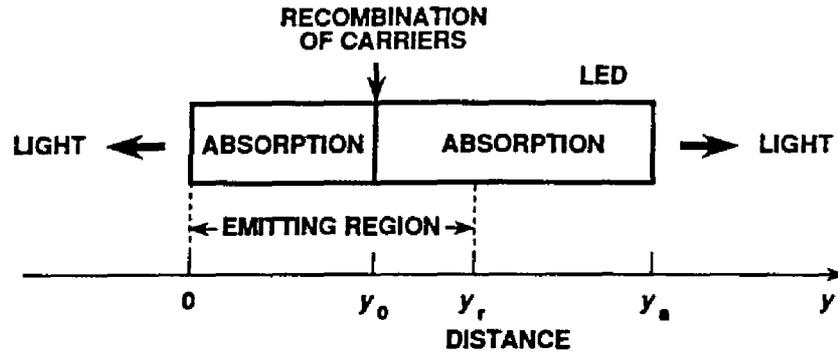


図 2.12: 発光スペクトル計算のための発光ダイオード模式図.

Fig. 2.12 Schematic drawing of LED's for the calculation of emission spectra.

(1) スペクトルの計算方法

図 2.12 にスペクトル計算のための AlGaAs 発光ダイオード結晶の模式図を示す. 領域 $0 \leq y \leq y_r$ は発光および自己吸収領域で, $y_r \leq y \leq y_a$ は吸収のみの領域, $y \geq y_a$ は真空または光を吸収する別の結晶があるとする. 液相成長法によって AlGaAs ウエハが作られることを考慮に入れて, AlAs 成分は距離に対して増大しているとする. そのため, エネルギーギャップは右に向かって大きくなっている.

発光領域内の点 $y = y_0$ でキャリアの再結合により生成された光は, 吸収を受けながら左右に進む. 先ず右に進む光に対して, $y = y_0$ で発光した光のスペクトルから $y = y_a$ における吸収後のスペクトルを計算する.

吸収係数 α は, 光の強さを L とすると, 次式で定義される.

$$\alpha = -\frac{1}{L} \frac{dL}{dy} \quad (2.82)$$

α は光の振動数の関数であると同時に, 結晶のエネルギーギャップが y 方向に向かって大きくなっているので距離の関数でもある. 上式を y に関して積分することにより, $y = y_a$ におけるスペクトル $L(y_a)$ は $y = y_0$ におけるスペクトル $L(y_0)$ で表される.

$$L(y_a) = L(y_0) \exp\left(-\int_{y_0}^{y_a} \alpha dy\right) \quad (2.83)$$

式 (2.83) を, 発光点 $y = y_0$ に関して発光領域全体にわたって積分することにより, $y = y_a$ における最終的なスペクトル $L^T(y_a)$ を得る.

$$L^T(y_a) = \int_0^{y_r} \left\{ L(y_0) \exp\left(-\int_{y_0}^{y_a} \alpha dy\right) \right\} dy_0 / y_r \quad (2.84)$$

点 $y = y_0$ における発光スペクトル $L(y_0)$ は, Van Roosbroek-Shockley の詳細平衡原理を使って, 吸収係数から計算することができる [33].

$$L(\nu, y_0) = \frac{8\pi}{c^2} \left(\frac{kT}{h} \right)^3 n_c^2 \alpha(h\nu - \Delta \cdot y_0) \frac{u^2}{e^u - 1} f(y_0) \quad (2.85)$$

ここで, ν は光の振動数, c は光速, k はボルツマン定数, T は絶対温度, h はプランクの定数, n_c は屈折率, Δ はエネルギーギャップの単位距離当たりの変化 (一定とする), u は,

$$u = h\nu/kT \quad (2.86)$$

である. $f(y_0)$ はキャリアの空間分布で, 各点での発光強度は再結合の頻度に比例するため付加した. $f(y_0)$ は, 結晶の構造, 励起方法などを考慮して, 拡散方程式を解いて求める. $y > y_a$ に, さらに光を吸収する層がある場合には, (2.83) 式において右辺の $L(y_0)$ を $L(y_a)$ と置き換え, $y > y_a$ で吸収係数を積分する. 吸収後と吸収前の発光スペクトルのエネルギーに関する積分値の比を透過度 T_0 とする.

$$T_0 = \int_0^\infty L^T(y_a) d\nu / \int_0^\infty \int_0^{y_r} L(y_0) dy_0 d\nu \quad (2.87)$$

透過度は, 光出力の計算に用いる.

同様にして左に進む光に対して, $y = 0$ におけるスペクトルは,

$$L^T(0) = \int_0^{y_r} \left\{ L(y_0) \exp\left(\int_0^{y_a} \alpha dy\right) \right\} dy_0/y_r \quad (2.88)$$

と表される.

発光領域が n 型層, p 型層と複数ある場合は, 各層において計算された発光スペクトルを (2.60) 式で計算される注入電流比で合成して, 発光ダイオードとしての発光スペクトルを求める.

(2) スペクトルの計算を行なったウエハの構造

計算を行ったウエハ構造の模式図を, 図 2.13 に示す. 同図は, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 結晶の AlAs 成分 x と距離の関係を示し, n, p はそれぞれ n 型および p 型 AlGaAs を表す. $x = 0.1$ 付近の発光に着目した 3 種類の構造の意味するところは次の通りである.

- 構造 a. 拡散型シングルヘテロ構造発光ダイオード用ウエハの結晶成長直後の状態
- 構造 b. シングルヘテロ構造発光ダイオード. pn 接合は, $x = 0.1$ の結晶中に存在

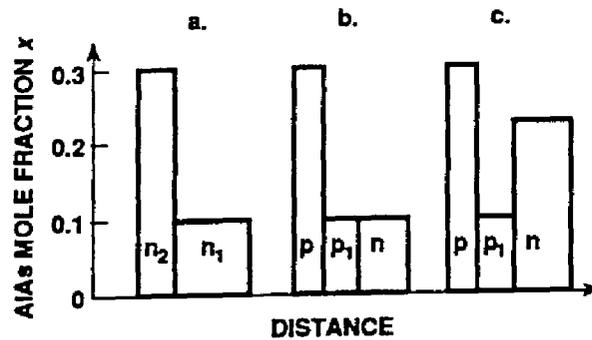


図 2.13: スペクトルの計算を行なったウェハの層構造.

Fig. 2.13 Layer structure of wafers for spectrum calculation.

- 構造 c. ダブルヘテロ構造発光ダイオード. n 型層のエネルギーギャップは p_1 層より ΔE_g 大きいものとする.

いずれの構造でも, n 型層は正孔の拡散長より十分厚いものとする. またそのエネルギーギャップは, 実際の発光ダイオードの平均勾配 Δ で距離に対して増大させた. シングルヘテロ構造では, $\Delta = 0.006 \text{ eV}/\mu\text{m}$, ダブルヘテロ構造では $\Delta = 0.005 \text{ eV}/\mu\text{m}$ である. エネルギーギャップが光りの取り出し方向に向かって大きくなっているため, 吸収層の厚さが $5 \mu\text{m}$ 以上あれば, スペクトル, 透過度共に大きな変化はなくなる. そこで, 計算では n 型層の厚さは $5 \mu\text{m}$ とした.

(3) スペクトル計算結果

スペクトル計算を実行するには, 種々のキャリア濃度の AlGaAs に対する吸収係数が必要である. しかし, 筆者の知るかぎり AlGaAs に対する吸収係数の報告はなかった. そこで, GaAs に対する吸収係数を, エネルギー軸をエネルギーギャップ差だけずらせて用いることにした. このことに対する正当性は, Swaminathan らにより理論的, 実験的に確認された [34]. GaAs の吸収係数のデータはいくつかあるが [18, 30, 35, 36, 37, 38, 39, 40], 種々のキャリア濃度を扱った Casey のデータ [40] を用いることにした. 図 2.14 に用いた吸収係数を示す. なお, 計算に必要なキャリアの拡散長には前項で用いた値を使用した.

計算を行った n_1 層, n 層の電子濃度, および p_1 層の正孔濃度を表 2.2 に示す.

構造 c における p_1 層と n 層の間のエネルギーギャップ差は $1kT, 2kT, 3kT$ の場合を

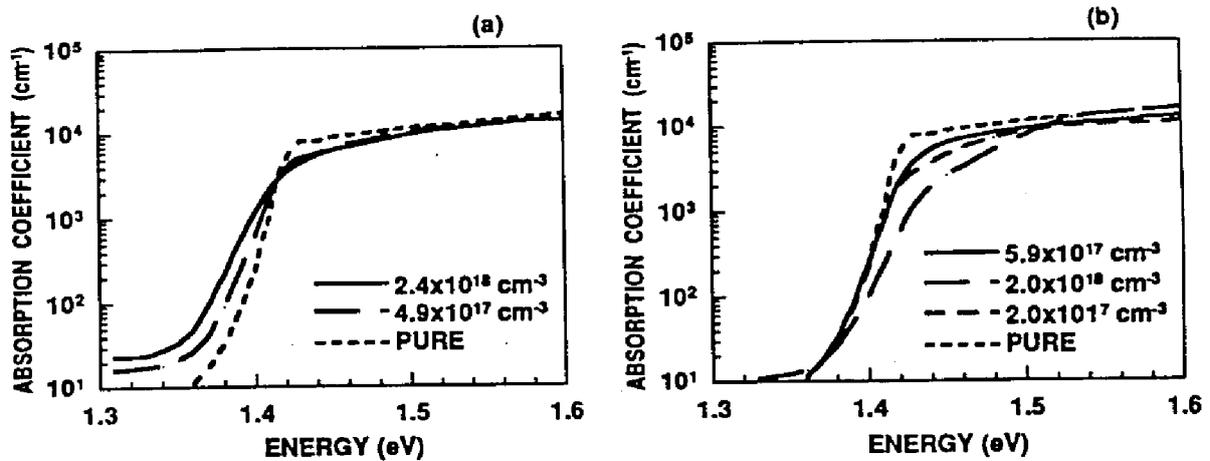


図 2.14: GaAs の吸収係数. (a): p 型, (b): n 型.

Fig. 2.14 Absorption coefficients for p-type GaAs (a) and for n-type GaAs (b).

表 2.2: 計算に用いた電子濃度と正孔濃度.

Table 2.2 Electron and hole densities used for spectrum calculation.

Structure	Electron density (cm ⁻³)	Hole density (cm ⁻³)
a	2.0×10^{17} , 5.9×10^{17} , 2.0×10^{18}	—
b	the same as above	2.4×10^{18}
c	5.9×10^{17}	the same as above

計算した ($T=300\text{K}$, $kT=0.02585\text{ eV}$).

図 2.15 は、電子濃度がそれぞれ $n = 2.0 \times 10^{17}$, 5.9×10^{17} , $2.0 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ である n 型層の光励起発光スペクトル、およびそれらの電子濃度を有する n 型層にエネルギーギャップが等しく正孔濃度が $p = 2.4 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ である p 型層を付けたシングルヘテロ構造発光ダイオードの発光スペクトルである。光励起発光スペクトルが最大値を示すピーク (peak) 波長は、電子濃度の増加と共に高エネルギー側に移動し、その半値全幅 (full width half maximum: FWHM) は大きくなる。発光ダイオードの発光スペクトルは、 $n = 2.0 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ の場合には、n 型層からの発光が全発光の 92% を占め、n 型層のみの発光スペクトルにほとんど等しくなる。n 層の電子濃度が高くなると p 型層からの発光ス

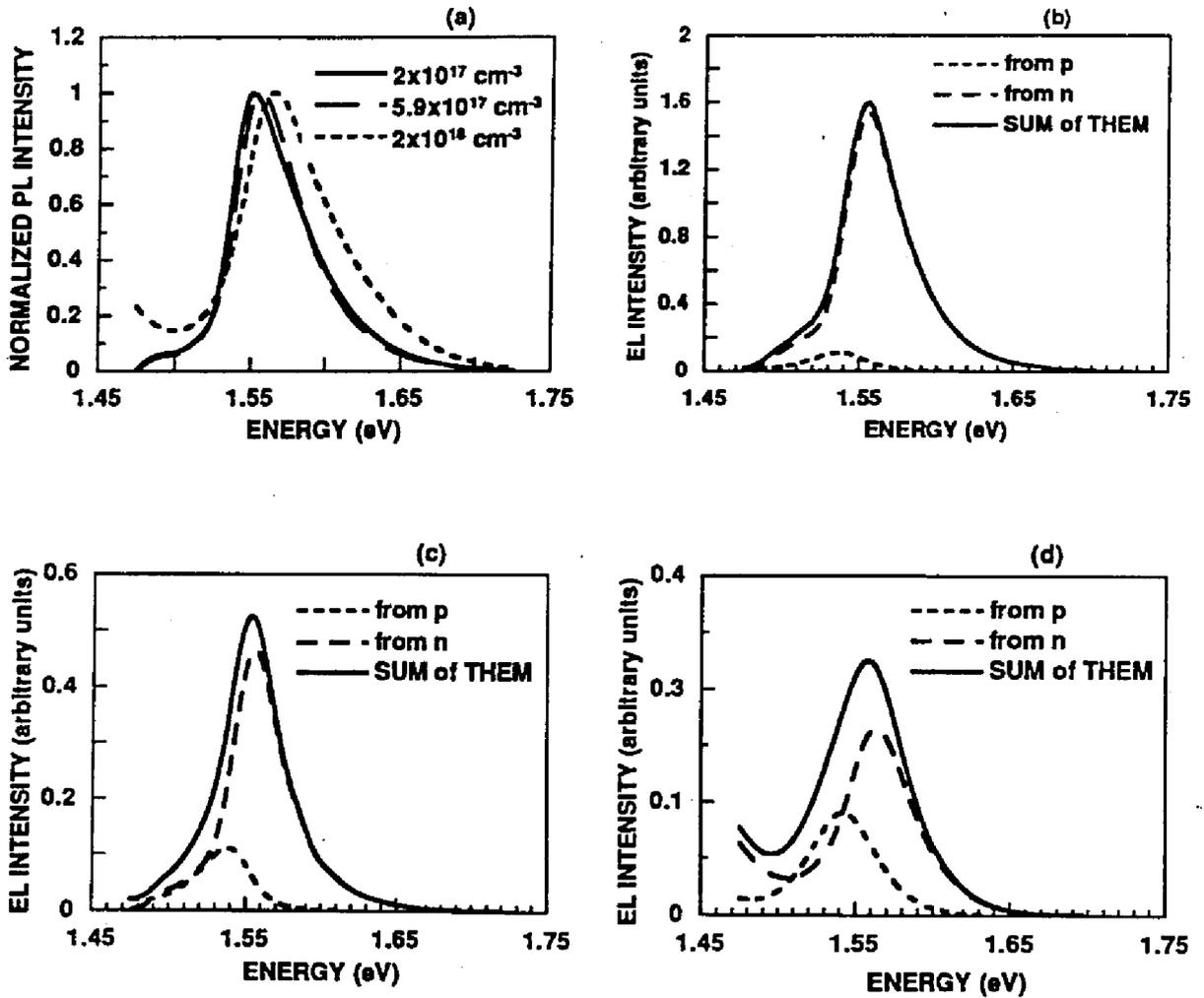


図 2.15: (a): n 型 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ の PL スペクトル. (b)~(d): SH LED の発光スペクトル. 電子濃度 (b): $n = 2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (c): $5.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (d): $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 正孔濃度は全て $p = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (計算結果).

Fig. 2.15 Calculated PL spectra for n- $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ (a), and calculated EL spectra for SH LED (b)–(d). $n = 2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (b), $5.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (c), $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (d). $p = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ for (b) to (d).

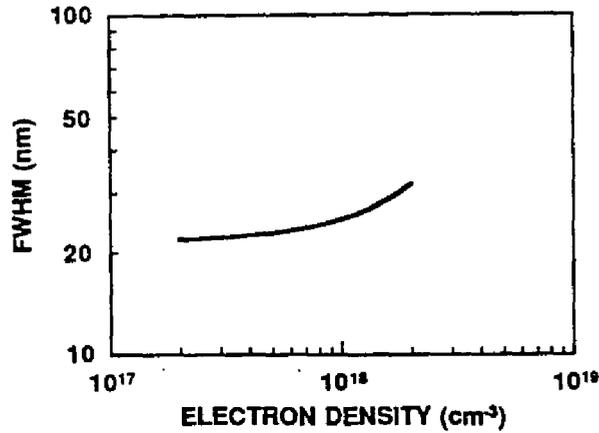


図 2.16: SH LED 発光スペクトル半値幅の電子濃度依存性 (計算結果). $p = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Fig. 2.16 Calculated FWHM for SH LED vs. electron density in n layer. $p = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

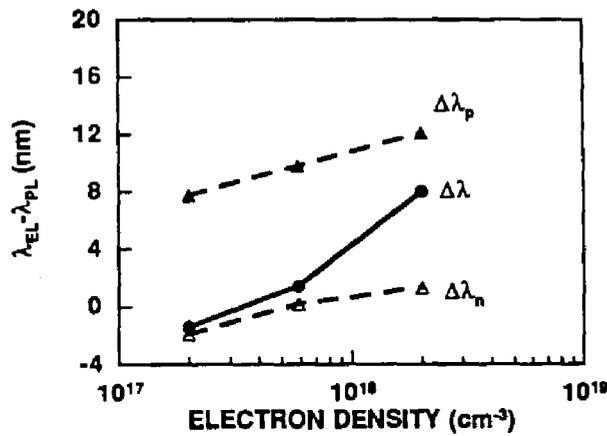


図 2.17: SH LED 発光スペクトルピーク波長の電子濃度依存性 $\Delta\lambda$. $\Delta\lambda_n$ と $\Delta\lambda_p$ は, n 型層および p 型層のみの発光スペクトルピーク波長. PL スペクトルピーク波長との差で表示 (計算結果). $p = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Fig. 2.17 Peak wavelength of SH LED $\Delta\lambda$ vs. electron density. $\Delta\lambda_n$ and $\Delta\lambda_p$ are the EL peak wavelength from the n and p layers (calculation). Wavelengths are measured from the PL peak wavelength. $p = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

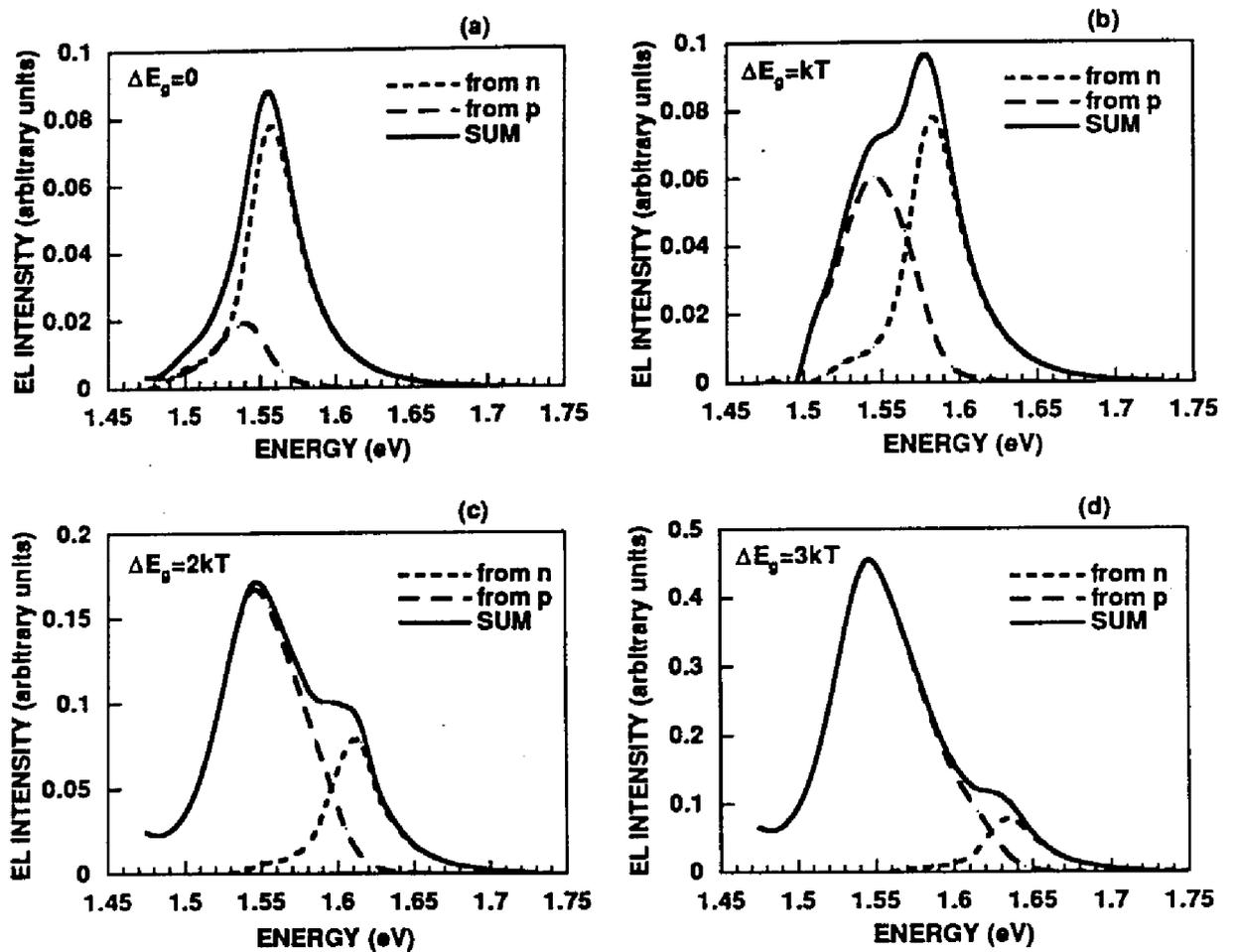


図 2.18: 発光スペクトルの ΔE_g 依存性 (計算結果). $p = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $n = 5.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Fig. 2.18 Energy-gap difference ΔE_g dependence of EL spectra (calculation) for $p = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and $n = 5.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

ベクトルがかなりの寄与をするようになり, $n = 2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ではその寄与は, 32% になる (いずれも注入電流比と光の透過度を共に考慮した値). 発光スペクトルは計算を行った範囲内ではすべて単峰であった. 半値全幅は, 図 2.16 に示すように電子濃度の増加と共に 22.5 nm から 29.8 nm まで増加した (エネルギーで 44 meV から 58 meV まで増加).

図 2.17は, 発光ダイオードの発光スペクトルと光励起発光スペクトルのピーク波長の差 $\Delta\lambda$ を n 型層の電子濃度に対して示す. 図には, n 型層のみが発光とした場合の発光スペクトルと光励起発光スペクトルのピーク波長差 $\Delta\lambda_n$, および p 型層のみが発光とした場合の発光スペクトルと光励起発光スペクトルのピーク波長差 $\Delta\lambda_p$ も示す. $\Delta\lambda$ は, 2.2.1 項で計算結果を示した電子と正孔の注入比にしたがって, 低電子濃度では $\Delta\lambda_n$ に, 高電子濃度では $\Delta\lambda_p$ に近づく. 発光スペクトルの計算を行った電子濃度の範囲では, $\Delta\lambda=0.78 \text{ nm}$ ($n = 2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) から $\Delta\lambda = 5.3 \text{ nm}$ ($n = 2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) まで変化した (エネルギーで 1 meV から 10 meV まで変化).

図 2.18 は発光スペクトルの ΔE_g 依存性を示す. n 型層電子濃度は, $n = 5.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, p 型層正孔濃度は, $p = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である. 図 2.15 と同様の方法でスペクトルを計算した. $\Delta E_g=0$ の場合は, ほぼ完全に n 型層のみが発光し, $\Delta E_g = 3kT$ の場合にはほぼ完全に p 型層のみが発光している. 半値全幅は, それぞれ 20 nm, 34 nm (エネルギーでは, それぞれ 43.4 meV, 67.9 meV) である. $\Delta E_g = kT$, および $2kT$ では p, n 両領域の発光が拮抗し, スペクトルには大きな肩が生じている.

以上, 発光ダイオードの層構造や電子 / 正孔の注入比などを取り入れて発光スペクトルを計算し, スペクトルの形状, ピークエネルギー, 半値幅を各層のキャリア濃度や pn 接合におけるエネルギーギャップ差に対して予測した.

2.2.3 光出力

前項で計算した発光スペクトルをもとに, 光出力のキャリア濃度依存性, および pn 接合におけるエネルギーギャップ差 ΔE_g 依存性を明らかにする.

(1) 光出力の計算方法

発光ダイオードの外に取り出される光出力は, 前方 (光の取り出し方向) に進む光のみを考えた場合次式で表される. ただし, ダイオードは光の取り出し方向に直角の方向には

無限に大きく、チップ (chip) の縁からの光の出射はないとする。

$$\begin{aligned}
 P &= (\text{内部で発生する光電力 } P_{in}) \\
 &\quad \times \{ (p\text{型層の発光の割合})(\text{表面まで到達する割合 } T_1) \\
 &\quad + (n\text{型層の発光の割合})(\text{表面まで到達する割合 } T_2) \} \\
 &\quad \times (\text{結晶/空気界面での透過の割合}) \\
 &= P_{in} T (1 - R) \sin^2(\theta_c/2) \quad (2.89)
 \end{aligned}$$

ここで、

$$\begin{aligned}
 P_{in} &= (i/q)(h\nu) \\
 R &= (n_c - 1)^2 / (n_c + 1)^2 \quad (2.90) \\
 \theta_c &= \sin^{-1}(1/n_c)
 \end{aligned}$$

i は電流, q は電子の電荷, $h\nu$ は光子のエネルギー, T_1, T_2 は結晶による吸収を受けた後のスペクトルの積分値を吸収前の値で割った透過度で, スペクトルの計算の際得られている。 T は T_1, T_2 に各層の発光割合をかけた等価的な透過度である。 n_c は結晶の屈折率, θ_c は臨界角である。また, p 型層, n 型層の発光の割合は, 電子と正孔による電流比と各領域の量子効率を掛けたものである。またヘテロ接合界面での反射は小さいので省略している。

図 2.1 に示した構造の発光ダイオードの光出力を見積もる。結晶内部で発生し, 結晶表面に向かった光は結晶 / 空気界面に達する。一方, 後方へ進んだ光は p 電極で反射され, 結晶 / 空気界面に達する。これらの光の一部 $(1 - R)$ が外部に取り出されて光出力に寄与する。反射光は p 電極に向かい, 反射を受けて再び結晶表面に到達し, その一部 $(1 - R)$ だけ外部に取り出される。このような過程が無限回繰り返される。ここで単純化のため, 内部量子効率は 1, p 電極の反射率は 1 とし, 最初に自己吸収を受けた後の光スペクトルは変化しないとする。このような反射過程を無限回繰り返すと, 結局, $(1 - R)$ の項の値は 1 となる。簡単のため, 後方へ向かう光も前方へ向かう光と同量の吸収を受けると仮定する。そうすると, 発光ダイオードの光出力は,

$$P = P_{in} T \times 2 \sin^2(\theta_c/2) \quad (2.91)$$

となる。発光ダイオードの発光スペクトルには図 2.36 (2.4.2 項) に示すように振動が見られる。これは上に仮定した良好な p 電極での反射および半導体表面 / 空気界面で多重反射 [38, 41, 42] が起こっている証拠と考えられる。

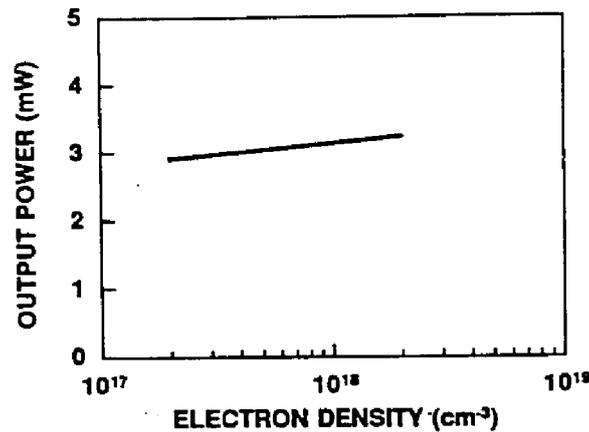


図 2.19: SH 構造発光ダイオード光出力の電子濃度依存性 (計算). $p = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. $i=100 \text{ mA}$.

Fig. 2.19 Output power vs. electron density for SH LED (calculation). $p = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $i=100 \text{ mA}$.

(2) 光出力計算結果

図 2.19 は、シングルヘテロ構造発光ダイオードの光出力の電子濃度依存性を表す。正孔濃度は $p = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で、その時の p, n 各領域からの発光の割合は図 2.5 に、発光スペクトルは図 2.15 に示した。ダイオード電流 $i = 100 \text{ mA}$ 、光のエネルギー $h\nu = 1.5 \text{ eV}$ 、屈折率 $n_c = 3.6$ [43] にて計算した。この時、外部に光が取り出される割合 $2 \times \sin^2(\theta_c/2)$ は、約 4% となる。光出力は、電子濃度 $n = 2 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲ではほぼ一定で、3 mW と計算される。

図 2.20 にダブルヘテロ構造発光ダイオード光出力の ΔE_g 依存性を示す。電子濃度 $n = 5.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、正孔濃度 $p = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で、ダイオード電流 $i = 100 \text{ mA}$ である。その時の p, n 各層からの発光の割合は図 2.9 に、発光スペクトルは図 2.18 に示した。シングルヘテロ構造の場合と同じ条件で光出力を計算した。エネルギーギャップ差が大きくなるにつれて光出力は増大し、最終的にシングルヘテロ構造の場合の 2 倍の 5.9 mW に達する。

以上、発光スペクトルから、シングルヘテロ構造およびダブルヘテロ構造発光ダイオードの光出力を計算した。ダブルヘテロ構造発光ダイオードは、シングルヘテロ構造発光ダイオードと比べて結晶による吸収が少ないため、2 倍近い光出力が得られる可能性のあることが分かった。

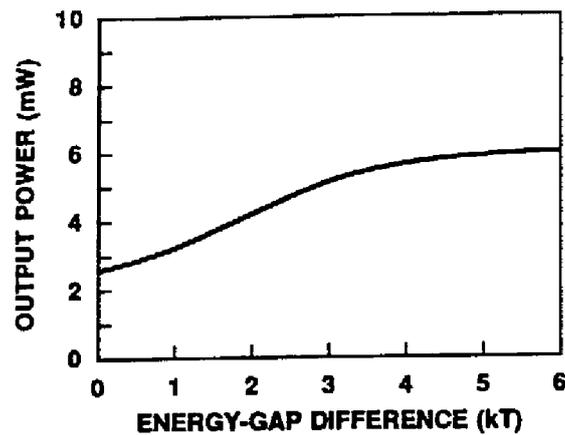


図 2.20: DH 構造発光ダイオード光出力の ΔE_g 依存性 (計算). $p = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $n = 5.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $i=100 \text{ mA}$.

Fig. 2.20 Output power vs. ΔE_g for DH LED (calculation). $p = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $n = 5.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $i=100 \text{ mA}$.

2.3 発光ダイオードの作製

本節では、 10 kA/cm^2 におよぶ高電流密度動作を可能にする良好な p 型電極の作製法、および図 2.1 の発光ダイオードの構造実現に必須の GaAs 基板除去法の研究結果を述べる。

2.3.1 層構造電極による p 型接触抵抗の改良

良好な p 型接触抵抗を実現するため、半導体レーザでは高濃度 p 型 GaAs 層を AlGaAs 閉じ込め層の上に付け、さらに Zn 表面拡散を行う場合もある。発光ダイオードでは GaAs による光の吸収や再発光があるため、直接 AlGaAs に低接触抵抗をとる必要がある。そのため、Zn 拡散による p⁺ 層を AlGaAs に形成し、さらに電極金属材料には AuZn 合金を用いている。AlGaAs への Zn 拡散は $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 程度の真空度の封管内で行っているが、多くの場合結晶表面が変質し、研磨などの表面処理を施さなければオーミック接触 (ohmic contact) を得ることができない。拡散により形成された薄い p⁺ 層を残して変質層のみをウエハ全面にわたって研磨により除去することは困難を伴う。以上の問題を検討するため、Zn 拡散を行った AlGaAs 表面のオージェ分光分析を行う。次に Zn の蒸着法に工夫した電極作製法を試み、接触抵抗の評価を行う。

(1) 電極作製プロセス

発光ダイオードの p 型電極作製プロセスは次の通りである。

- ① ウェハへの Zn 拡散
- ② 拡散後のウェハの表面研磨
- ③ AuZn 蒸着
- ④ ホトリソグラフ (photolithography) によるパターン形成 (patterning)
- ⑤ 熱処理

Zn 拡散は、石英アンブル (ampoule) による封管法で行う。真空度は 1×10^{-4} Pa 以下である。Zn 源は ZnAs_2 で温度 650°C 、ウェハ温度は 710°C の 2 温度法で行う。拡散時間は 1 時間 (ダブルヘテロ構造発光ダイオード)、または 6 時間 (拡散型シングルヘテロ構造発光ダイオード) である。接合深さは、1 時間の拡散では $0.28 \mu\text{m}$ 、6 時間では $2.3 \mu\text{m}$ であった。電極材料の蒸着は、真空度 1×10^{-4} Pa 以下で抵抗加熱法で行う。電極材料は、材料メーカーで調整した AuZn 合金 (Zn: 5wt.%) を用い、電極直径 $35 \mu\text{m}$ 、熱処理条件 460°C 3 分である。

オージェ分光分析を拡散前と後のウェハ表面に適用した。試料は上記の方法で作製した発光ダイオードウェハ、および比較のため同時に拡散を行った GaAs である。深さ方向の情報を得るため、12 keV の Ar イオンビームでスパッタリング (sputtering) しながら分析した。

電極作製法の検討には、Ge 添加 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ ($p = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 厚さ $1.6 \mu\text{m}$)/Ge 添加 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ ($p = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 厚さ $1.0 \mu\text{m}$)/Te 添加 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($n = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 厚さ $50 \mu\text{m}$, $x = 0.4$ から 0.2 まで変化) の 3 層構造ウェハを用いた。電極は Au/Zn/Au の 3 層構造とした。まず Au を 30 nm 蒸着した後、Zn と Au を順に蒸着する。各層の厚さは、3 層の膜厚合計を 300 nm に保持して、Zn の重量が全体の 2.5, 5, 10, 15% になるように決めた。Zn 蒸着前にあらかじめ Au を蒸着するのは、Zn の付着を良くするためである。また、最初の Au の膜厚を薄くしているのは、この膜を通して Zn が半導体迄達するのを容易にするためである。p 電極の直径は 30, 55, $105 \mu\text{m}$ 、熱処理温は 400, 450, 500°C で熱処理時間は 5 分である。電極の接触抵抗は、ダイオードの電流-電圧特性から求めた。

(2) Zn 拡散の効果と問題点

図 2.21 は、ダブルヘテロ構造ウェハに対して、拡散 (1 時間) がある場合と無い場合のダイオードの電流-電圧特性を示す。電極金属は AuZn (Zn: 5wt.%) 合金および Au、電極直

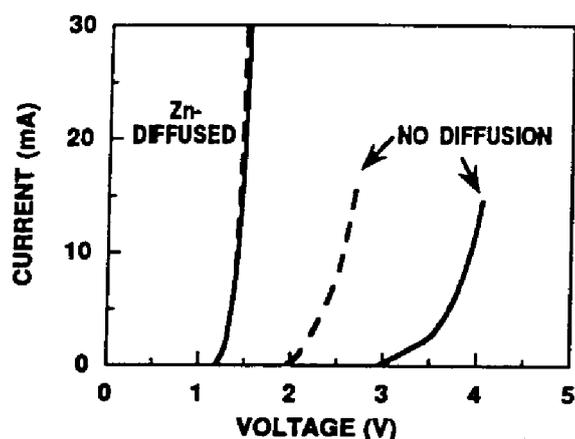


図 2.21: p 型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ ($p = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) に Zn 拡散した場合, しない場合の発光ダイオードの電流-電圧特性. 実線: Au 電極, 破線: AuZn (Zn: 5wt.%) 電極.

Fig. 2.21 Current-voltage characteristics of AlGaAs DH LED with Zn diffusion and without diffusion for p-type $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ ($p = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Bold line: Au and broken line: AuZn alloy (Zn: 5wt.%).

径 $40 \mu\text{m}$, 熱処理条件 460°C 3 分である. Zn の拡散がある場合, 両金属共約 1.3 V でダイオード電流が立ち上がっている. 一方, 拡散が無い試料では, AuZn 合金で, 約 2 V , Au で約 3 V で電流が立ち上がり, かつそれらの抵抗は拡散がある場合と比べて高い. このことから, Zn 拡散は良好な p 型接触を得るのに大きな役割を果たしていることが分かる. また, Zn 拡散を行わない試料で示されたように, 金属材料に Zn が含まれていると, 拡散を行った場合には劣るものの, 接触抵抗を下げるのに効果があることが分かる.

図 2.22 は, Zn 拡散前, 1 時間拡散後, および 6 時間拡散後の $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ および GaAs 表面のオージェ分光分析の結果である. Al 酸化物と Ga のピークエネルギーは 55 eV と 56 eV と接近しており分離できない. 拡散後の $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ では, 表面付近に O と (Al 酸化物 + Ga) の著しい増加が見らる. O が検出されなくなるとそれらは一定値になる. また, これらのピークは拡散時間が長いほど深くまで存在する. 一方 GaAs では拡散前後で O の著しい増加は認められない. これらのことから, $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ では, 拡散によって表面に Al 酸化物が形成されていると結論される. Al は酸化されやすいため, 拡散用アンブルに微量残留した O と結合したものと思われる. また, この酸化膜のため拡散後研磨が必要であったと考えられる.

(3) Au/Zn/Au 電極作製法の検討

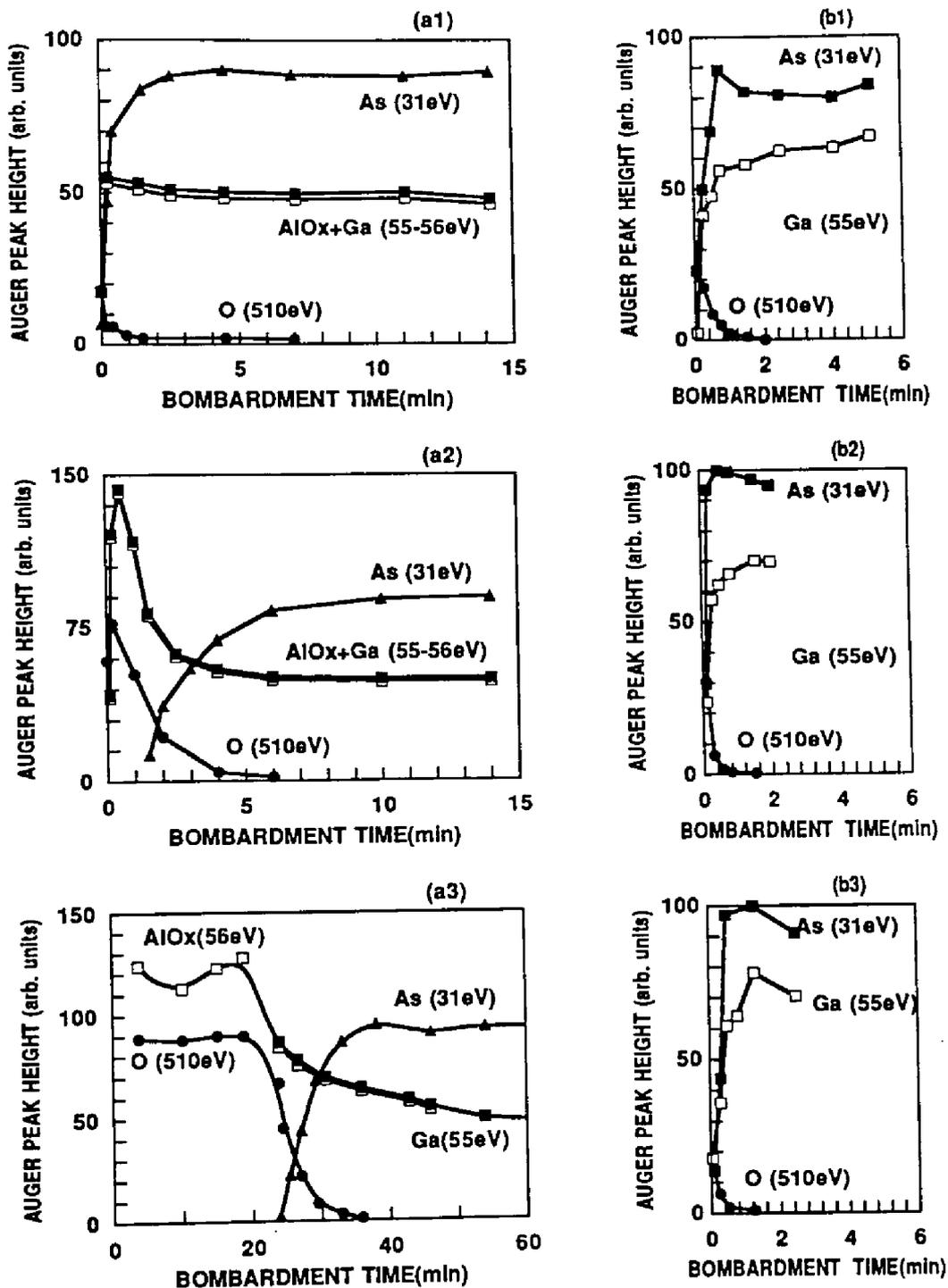


図 2.22: $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ (a1)~(a3) および GaAs(b1)~(b3) に対するオージェ分光分析ピーク高さの Ar イオン照射時間に対する変化. (a1), (b1): Zn 拡散前, (a2), (b2): 1 時間拡散後, (a3), (b3): 6 時間拡散後.

Fig. 2.22 Auger peak height vs. Ar ion bombardment time. (a1)~(a3):for $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$. (b1)~(b3):for GaAs. (a1) and (b1): without Zn diffusion, (a2) and (b2) : after 1 h Zn diffusion, and (a3) and (b3):after 6 h Zn diffusion.

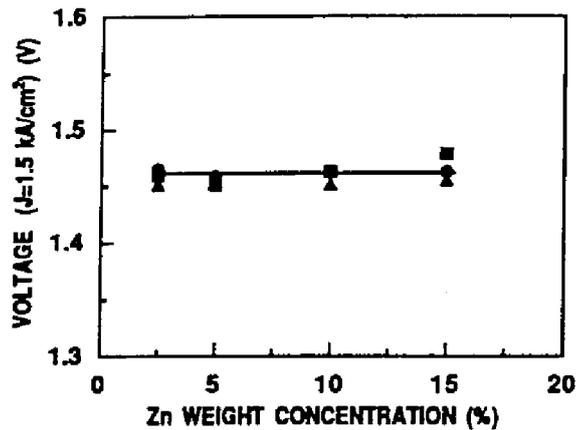


図 2.23: AlGaAs 発光ダイオード端子電圧 ($J = 1.5 \text{ kA/cm}^2$) の Au/Zn/Au 電極金属中の Zn 濃度依存性. 電極直径: $30 \mu\text{m}$ (三角), $55 \mu\text{m}$ (丸), $105 \mu\text{m}$ (四角). 熱処理条件: 450°C 5 分.

Fig. 2.23 Diode voltage at a current density of 1.5 kA/cm^2 vs. Zn weight concentration in Au/Zn/Au layer for the electrode diameters of $30 \mu\text{m}$ (triangle), $55 \mu\text{m}$ (circle), and $105 \mu\text{m}$ (square). Heat treatment condition: 450°C 5min.

上に述べたように、ウェハへの Zn 拡散が無い場合でも、電極金属材料に Zn が含まれていると電流-電圧特性にかなりの改善が見られることが分かった。これは、蒸着後の熱処理により Zn が AlGaAs 層に拡散したためと思われる。そこで、この効果を Au/Zn/Au 3層構造で Zn の濃度や熱処理温度に対して検討した。

図 2.23 は、ダイオード電流密度 1.5 kA/cm^2 における電圧の Zn 濃度依存性を示す。熱処理条件は 450°C 5 分である。実験を行った Zn 濃度の範囲、および電極直径に対してダイオード電圧はほぼ同一で、 1.46 V であった。この値は図 2.21 の Zn 拡散を行ったウェハにおける電圧とほぼ一致している。このことから、蒸着した AuZn により、Zn 拡散と同程度以上の Zn が AlGaAs 中に添加されたと推定される。また、項 2 で AuZn 合金で抵抗が高かったのは、十分な量の Zn がウェハ表面に供給されなかったためと考えられる。

図 2.24 は、比接触抵抗の熱処理温度依存性である。Zn 濃度 2.5wt.%, 熱処理時間 5 分である。接触抵抗はダイオードの電流が十分立ち上がって、電流-電圧特性の勾配が一定となった部分で微分抵抗を求め、その値から結晶のバルク抵抗 (p 型層) と広がり抵抗 (n 型層) を引いて求めた。熱処理温度 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ の範囲で比接触抵抗は $1 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$ 以下となった。最低値は、熱処理温度 450°C で $5 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}^2$ であった。Zn 濃度をさらに増加しても、比接触抵抗の値は同じであった。

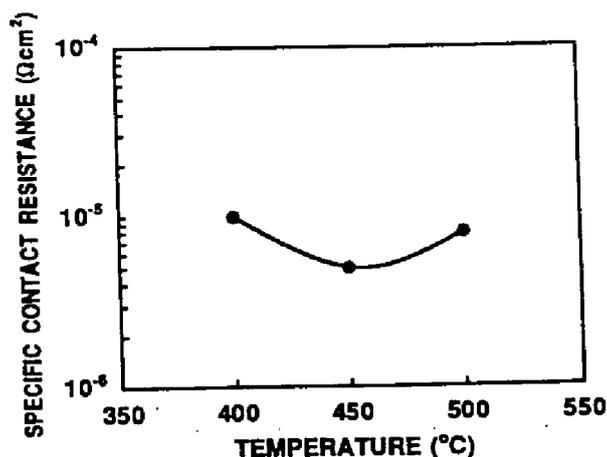


図 2.24: p 型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ ($p = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) に対する Au/Zn/Au 電極比接触抵抗の熱処理温度依存性. Zn 濃度 2.5wt.%, 熱処理時間 5 分.

Fig. 2.24 Specific contact resistance for p- $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ ($p = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) vs. heat treatment temperature. Zn weight concentration in Au/Zn/Au layer: 2.5wt.%, heat treatment time: 5 min.

以上, AlGaAs に対する Zn 拡散の問題点が酸化膜の形成にあることをオージェ分光分析で明らかにした. Al は酸化し易いため, 完全な解決は困難であると考えられる. これに対して, 電極の金属薄膜の形成法を工夫し, Zn 拡散と同等な良好な接触抵抗を得ることが出来た. 良好な接触抵抗が得られる Zn の濃度や熱処理温度範囲は広く, 実用上有益である.

2.3.2 エッチングによる GaAs 基板除去工程の改良

AlGaAs/GaAs に対して, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NH}_4\text{OH}$ 溶液が選択性を持っていることが知られている. この溶液を用いて GaAs のみを選択的にエッチングする研究が行われている [44, 45]. 本項では GaAs 基板除去後露出する $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x \geq 0.3$) が鏡面となる条件を研究する.

(1) 実験方法

エッチング液は, 市販の過酸化水素水 (H_2O_2 : 30%) とアンモニア水 (NH_4OH : 30%) を用いて作製し, NH_4OH のモル濃度 (mole concentration) 0.12 ~ 1.1 mol/L (両者の体積比で 10 ~ 100) の範囲で実験を行った. エッチングは 100 mL のビーカ (beaker) に 90 mL の溶液を入れ, 静止状態または攪拌状態 (回転子を毎分 450 回転させて攪拌) で行っ

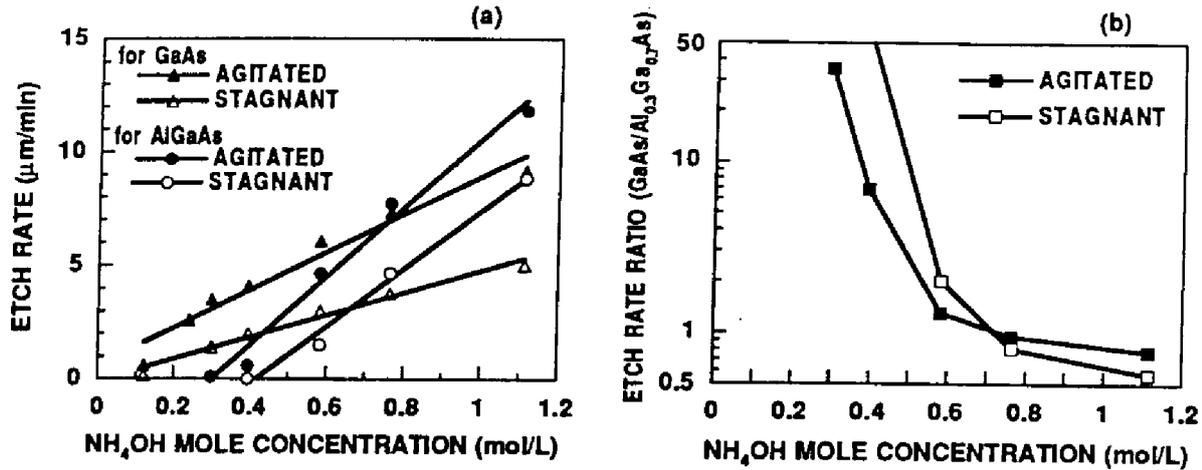


図 2.25: (a): エッチング溶液中の NH_4OH モル濃度に対する GaAs および $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ のエッチング速度. (b): GaAs と $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ のエッチング速度比の, 溶液中 NH_4OH モル濃度依存性. 溶液は攪拌状態および静止状態.

Fig. 2.25 Etching rates for GaAs and $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ (a) and etching rate ratio of them (b) vs. NH_4OH mole concentration for agitated and stagnant solutions.

た. 実験に用いた試料は, Te 添加 (001) GaAs ウエハ (電子濃度 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), およびその上に Te 添加 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ (電子濃度 $2 \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) を液相成長したウエハ (実際の発光ダイオードと同じ厚さ $50 \mu\text{m}$ の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ を含む. 基板との界面で $x = 0.3$) である. 試料の大きさは, $18 \text{ mm} \times 14 \text{ mm}$ で, 片面だけが溶液に曝されるようにした. エッチング速度 (分速) は, 15 分間のエッチング距離の $1/15$ をとった. 少なくとも 30 分のエッチング時間に対しては, エッチング距離が時間に正比例することを確認した.

(2) 実験結果

図 2.25(a) は, 溶液中の NH_4OH モル濃度 $m \text{ mol/L}$ に対する GaAs および $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ のエッチング速度依存性を示す. GaAs および $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 共, NH_4OH モル濃度に対して直線的にエッチング速度は速くなっている. $m < 0.1 \text{ mol/L}$ では GaAs のエッチングはほとんど進まず, $m < 0.3 \text{ mol/L}$ では AlGaAs のエッチングはほとんど進まない. $m = 1.1 \text{ mol/L}$ でエッチング速度は GaAs に対して $9.2 \mu\text{m}$ (攪拌時), および $5 \mu\text{m}$ (静止時) が, AlGaAs に対して $11.8 \mu\text{m}$ (攪拌時), および $8.8 \mu\text{m}$ (静止時) が得られた.

図 2.25 (b) は 図 2.25 (a) から計算した GaAs に対する $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ のエッチング速度の比である. いずれも溶液が静止状態の場合, および攪拌状態の場合を示す. $m < 0.7 \text{ mol/L}$ では GaAs の方が, $m > 0.7 \text{ mol/L}$ では AlGaAs の方がエッチング速度が速くな

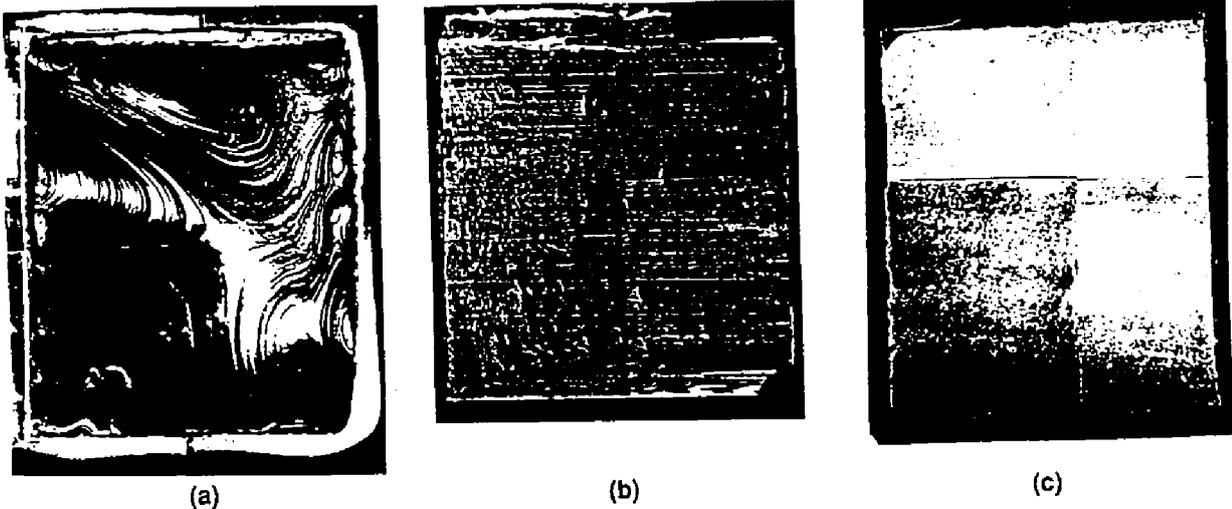


図 2.26: GaAs 基板除去後の $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 表面写真. (a), (b): NH_4OH モル濃度 0.6 mol/L, (c): NH_4OH モル濃度 0.4 mol/L. 溶液はいずれも静止状態.

Fig.2.26 Surface of $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ after the removal of GaAs substrate. (a) and (b): NH_4OH mole concentration of 0.6 mol/L, (c): 0.4 mol/L. Etching solution in stagnant state.

る. これより, 溶液組成を適当に選ぶことにより, GaAs, AlGaAs のいずれの選択エッチングも可能である. $m = 0.5$ mol/L で, GaAs のエッチング速度は AlGaAs のエッチング速度の 8 倍 (攪拌時), 3 倍 (静止時) となった. $m = 1.1$ mol/L では, 逆に AlGaAs のエッチング速度は GaAs のエッチング速度の 1.3 倍 (攪拌時), 1.8 倍 (静止時) となった.

図 2.26 は, GaAs 基板エッチング後の $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ の表面写真である. 図 (a), (b) は, $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ のエッチング速度の比較的速い $m = 0.6$ mol/L で, 静止状態でエッチングを行った際に見られた例である. 渦状, および粗面となっている. 図 (c) は, $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ がほとんどエッチングされない $m = 0.4$ mol/L において静止状態でエッチングを行った表面写真である. ウェハ全面で鏡面が得られた. このアンモニア濃度では GaAs は約 2 $\mu\text{m}/\text{min}$ の速さでエッチングされ, $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ はほとんどエッチングされない.

(3) 2.3.2 項の考察

エッチングの機構として, 結晶表面の酸化膜形成とその溶解が律速しているいわゆる反応律速と, 溶質の結晶表面への供給や生成物の結晶表面からの除去が律速しているいわゆる拡散律速の二通りが考えられる.

図 2.25 に示したように, 溶液の攪拌や NH_4OH のモル濃度の増加によりエッチング速度が向上している. 実験の範囲では, H_2O_2 のモル濃度は 8.9 ~ 9.7 mol/L とほぼ一定で

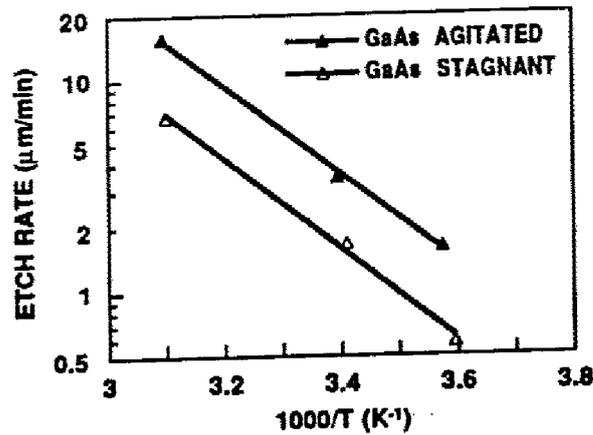


図 2.27: GaAs に対するエッチング速度の溶液温度依存性. NH_4OH モル濃度 0.4 mol/L.
 Fig. 2.27 Temperature dependence of etching rate. Mole concentration of NH_4OH : 0.4 mol/L.

ある. このことから, 本実験条件下では, 結晶表面の酸化膜の形成は速やかに行われ, それを溶解するための NH_4OH の供給がエッチング速度を律速していることが推測される.

図 2.27 は, GaAs に対するエッチング速度の溶液温度依存性を示す. $m = 0.4$ mol/L である. 攪拌, 静止両状態で活性化エネルギーは変わらず, 約 40 kJ/mol であった. このエネルギーは酸化物の生成エンタルピーと比べると (例えば Al_2O_3 で 1675 kJ/mol [46]) 十分小さい. 以上より, エッチングの機構が拡散律速であることが分かる.

以上, $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ 構造ウェハにおいて GaAs 基板を選択的に除去して鏡面の AlGaAs 面を得る条件を明らかにした. また, アンモニア水と過酸化水素の混合溶液のエッチング機構は NH_4OH の拡散が律速しており, NH_4OH の濃度を制御することによりエッチング速度を制御できることが分かった.

2.4 デバイス特性の評価

本節では発光ダイオードを作製し, その周波数特性, 発光スペクトル, 光出力, 光出力-電流の直線性などを評価する.

実験を行った発光ダイオードの構造 (図 2.1) の詳細, 電子濃度・正孔濃度の範囲, エネルギーギャップなどの実験範囲は下記の通りである.

(a) 拡散型シングルヘテロ構造発光ダイオード

厚さ 50 μm の n 型 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 窓層 (Te 添加: $n = 2.1 \times 10^{17} \sim 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

AlAs 組成: $50 \mu\text{m}$ の間で $x=0.3$ から 0.1 迄変化, エネルギーギャップで $E_g = 1.8$ eV から 1.55 eV 迄変化), 厚さ $2 \mu\text{m}$ の無添加 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 障壁層 ($E_g = 1.8$ eV) からなる. 障壁層と窓層の一部, 幅 $w = 0.7 \mu\text{m}$ は Zn 拡散で p 型となっている.

(b) 成長接合型シングルヘテロ構造発光ダイオード

厚さ $50 \mu\text{m}$ の n 型 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 窓層 (Te 添加: $n = (3.8 \sim 5.6) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の低濃度群と $(1.1 \sim 1.6) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の高濃度群. AlAs 組成は拡散型と同じ), 厚さ $1 \mu\text{m}$ の p 型 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}$ 再結合層 (Ge 添加: $p = 1.2 \times 10^{17} \sim 4.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), および厚さ $2 \mu\text{m}$ の p 型障壁層 (Ge 添加: $p = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) からなる.

(c) ダブルヘテロ構造発光ダイオード

厚さ $50 \mu\text{m}$ の n 型 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 窓層 (Te 添加: $n = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $50 \mu\text{m}$ の間で ΔE_g が最も大きい場合 $x = 0.4$ から 0.17 迄変化. エネルギーギャップで $E_g = 1.92$ eV から 1.64 eV 迄変化), 厚さ $1 \mu\text{m}$ の p 型 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 再結合層 (Ge 添加: $p = 1.3 \times 10^{18} \sim 8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $x \approx 0.1$), および厚さ $2 \mu\text{m}$ の p 型障壁層 (Ge 添加: $p = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) からなる. pn 接合における n 型層と p 型層の間のエネルギーギャップ差は, n 型 AlGaAs 窓層のエネルギーギャップを全体に上下して変化させた.

これらのダイオードは下記のプロセスで作製された. ウェハは, (001) 面 GaAs 基板上に液相成長法により連続して作製する [47]. Zn 拡散は, ウェハを 710°C , 拡散源 ZnAs_2 を 650°C に保って封管法で 6 時間 (拡散接合型の場合), または 1 時間 (成長接合型の場合) 行う [48]. p 型電極には Au/Zn/Au (Zn: 2.5wt.%) 蒸着後直径 $35 \mu\text{m}$ に形成し, 450°C 5 分間熱処理を行なう. 厚さ 200 nm の SiO_2 をスパッタリング法でウェハ全面に付着し, p 型電極部分をエッチングした後その上に Au のヒートシンク (heat sink) を厚さ $25 \mu\text{m}$ メッキで付ける. GaAs 基板を除去後, 直径 $250 \mu\text{m}$ の窓のある n 型電極 (Au-Ge-Ni) を蒸着によって付ける. 熱処理は 360°C 3 分を行なう. ウェハは $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ の大きさに切断し, 発光ダイオードとして組み立てる.

2.4.1 周波数特性

図 2.28 に, 発光ダイオードの周波数特性の測定回路を示す. 直流電流に高周波電流を重畳し, 光出力をアバランシホトダイオードで受光する. 連続的に周波数を変化し, それに対するホトダイオードの高周波出力の振幅を記録できるようになっている. 変調度は 10%

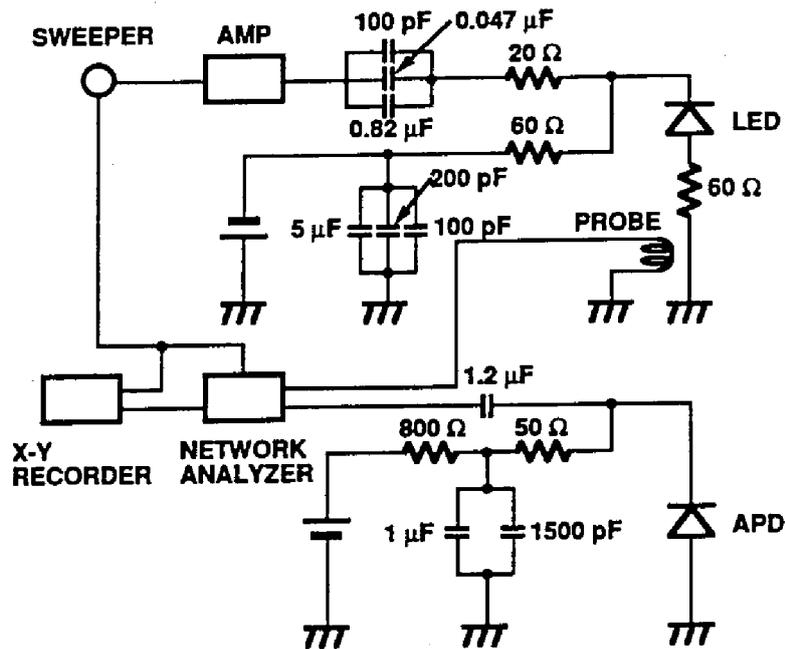


図 2.28: 発光ダイオード周波数特性測定回路.

Fig. 2.28 Measurement circuit of frequency characteristics for LED's.

とした. 遮断周波数 f_c は, 受光した高周波電流が, 十分低い周波数 (1 MHz を採用) と比べて 3 dB 低下する ($1/\sqrt{2}$ になる) 周波数とする. 測定は, ダイオードのヒートシンクを 21°C に保って行った. 以上の条件にて, 拡散および成長接合型シングルヘテロ構造発光ダイオードとダブルヘテロ構造発光ダイオードの周波数特性を評価した.

(1) 電子および正孔濃度依存性

図 2.29(a) は, 成長接合型シングルヘテロ構造発光ダイオード遮断周波数の, p 型層 (再結合層, 以下同じ) 正孔濃度に対する依存性を示す. ダイオードの動作電流は 100 mA である. n 型層 (窓層, 以下同じ) 電子濃度は, $n = (3.8 \sim 5.6) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の低濃度群 (丸) と $n = (1.1 \sim 1.6) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の高濃度群 (四角) とからなる. 両群共, 正孔濃度依存性は実験した範囲内では特に認められず, 高濃度群で約 $f_c = 30 \text{ MHz}$, 低濃度群で約 $f_c = 7 \text{ MHz}$ と, 電子濃度の高いデバイス群は, 低い群より高い遮断周波数を示した.

図 2.29(b) は, シングルヘテロ構造発光ダイオード遮断周波数の, n 型層電子濃度に対する依存性を示す. ダイオードの動作電流は 100 mA である. 図には, 拡散接合型 (白丸) と成長接合型 (黒丸 $p = 1.2 \times 10^{17} \sim 4.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 双方を示す. 成長接合型発光ダイ

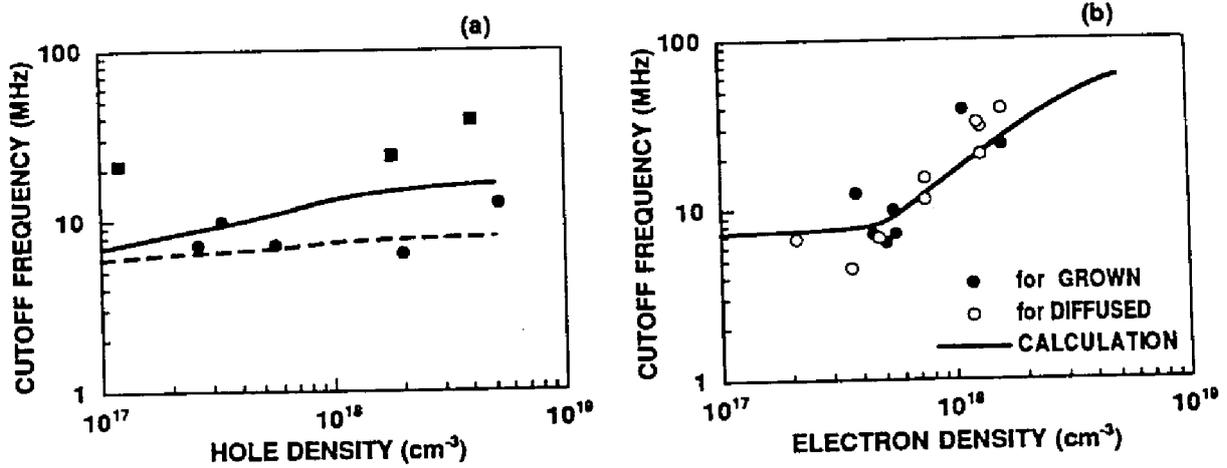


図 2.29: (a):SH 構造 AlGaAs 発光ダイオード遮断周波数の正孔濃度依存性. 実線 ($n_0 = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), 破線 ($n_0 = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) は計算結果. (b): 同電子濃度依存性. 実線は計算結果 ($p = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). $i = 100 \text{ mA}$.

Fig. 2.29 (a): Cutoff frequency vs. hole density for SH LED's. Bold line and broken line: calculation for $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, respectively. (b): Cutoff frequency vs. electron density for SH LED's. Bold line: calculation for $p = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. $i = 100 \text{ mA}$.

オードには正孔濃度依存性が無いため, 本図には図 2.29(a) に示した全正孔濃度範囲の発光ダイオードを含めた. 遮断周波数は電子濃度にほぼ比例して増加し, 拡散接合型と成長接合型で値に差は認められない. $n = 3.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で $f_c = 4.5 \text{ MHz}$, $n = 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で $f_c = 39.1 \text{ MHz}$ であった.

図 2.30(a) は, $\Delta E_g > 3kT$ のエネルギーギャップ差をもつダイオードの遮断周波数の正孔濃度依存性である. 遮断周波数は, $p = 1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で $f_c = 12 \text{ MHz}$ から $p = 8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で $f_c = 120 \text{ MHz}$ まで増加している. 遮断周波数は正孔濃度に対しておよそ $p^{1/2}$ に比例して変化している.

(2) pn 接合におけるエネルギーギャップ差 ΔE_g 依存性

図 2.31は, 遮断周波数の ΔE_g 依存性を示す. 電子濃度は $n = 5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 正孔濃度は $p = (1.5 \sim 2.5) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である. この電子濃度と正孔濃度の組合せに対して, 遮断周波数は障壁高さの増加と共に高くなっている. $\Delta E_g = 1.2kT$ で $f_c = 6.4 \text{ MHz}$ から, $\Delta E_g > 3kT$ $f_c = 20 \text{ MHz}$ まで変化した.

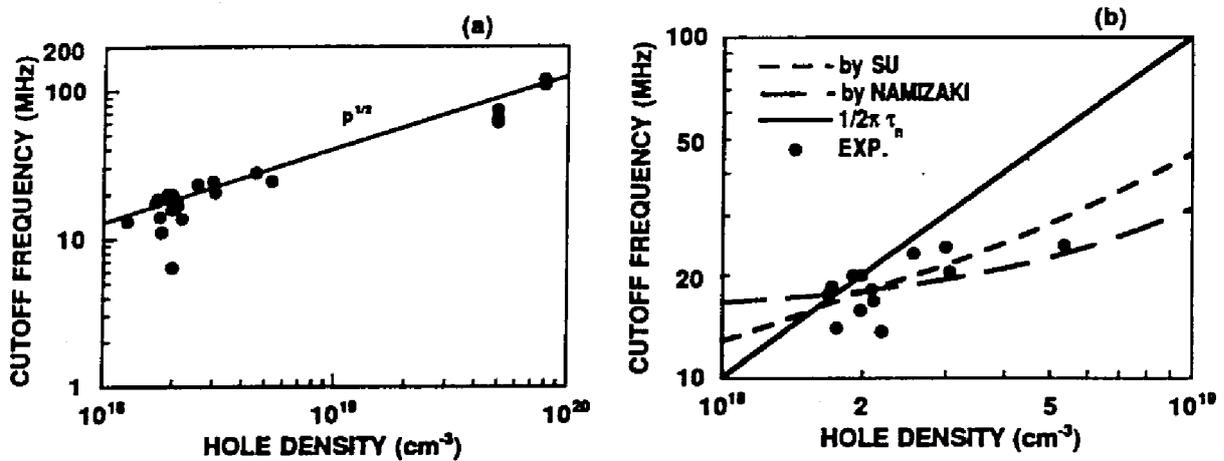


図 2.30: DH 構造発光ダイオード遮断周波数の正孔濃度依存性 ($\Delta E_g > 3kT$) (a). 実験結果と計算結果の比較 (b). 電流密度: $J = 10 \text{ kA/cm}^2$.

Fig. 2.30 Hole density dependence of cutoff frequency for DH LED's ($\Delta E_g > 3kT$) (a), and comparison with calculation (b) ($J = 10 \text{ kA/cm}^2$).

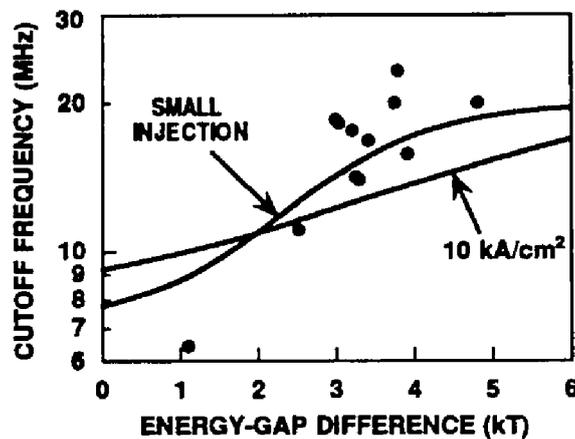


図 2.31: 遮断周波数の ΔE_g 依存性. $n = 5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $p = (1.5 \sim 2.5) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 実線は小注入および $J = 10 \text{ kA/cm}^2$ の計算結果.

Fig. 2.31 Cutoff frequency vs. ΔE_g for $n = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and $p = (1.5 - 2.5) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Lines: calculated cutoff frequency for small injection and $J = 10 \text{ kA/cm}^2$.

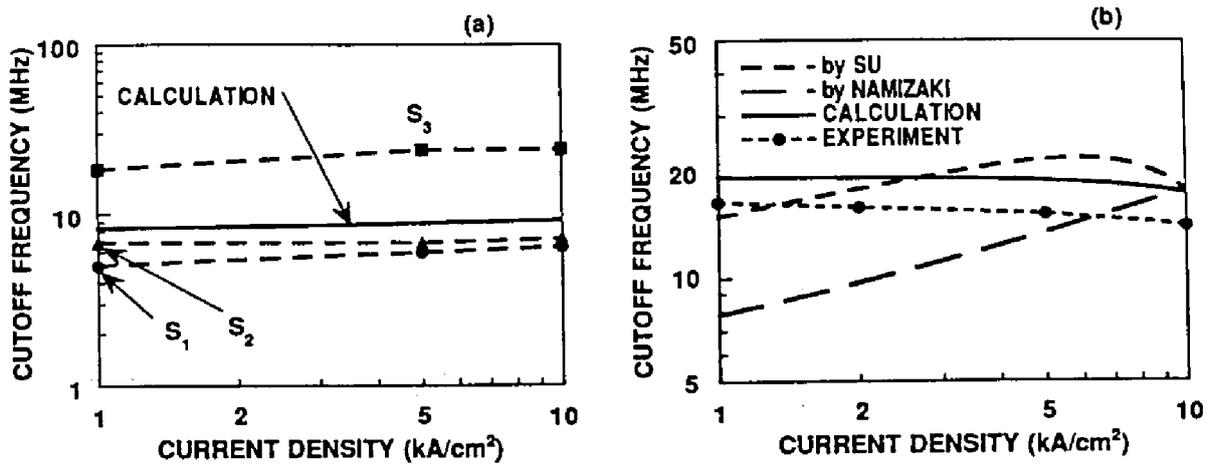


図 2.32: 遮断周波数の動作電流依存性. SH 構造 (a) および DH 構造 (b). 実験と計算.
 Fig. 2.32 Current density dependence of cutoff frequency for SH LED's (a) and DH LED's. Experiments and calculations.

(3) 動作電流依存性

図 2.32(a) は、シングルヘテロ構造発光ダイオード遮断周波数の典型的な動作電流依存性である。種々のキャリア濃度を有するダイオード S_1 (丸. $n = 5.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $p = 2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), S_2 (三角. $n = 5.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $p = 2.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), S_3 (四角. $n = 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $p = 1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) のいずれも遮断周波数は電流の大きさにほとんど依存しない。

図 2.32(b) は、ダブルヘテロ構造発光ダイオードの動作電流に対する遮断周波数を示す。 $\Delta E_g = 3.5kT$, $n = 5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $p = 2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。電流 10 mA において $f_c = 16.7 \text{ MHz}$, 100 mA において $f_c = 14.2 \text{ MHz}$ と遮断周波数は電流増加に対してわずかに低下した。 $p = 5.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の発光ダイオードにおいても同様の傾向であった。

2.4.2 発光スペクトル

ウェハに対する光励起実験, および発光ダイオードの発光スペクトル測定を行う。ウェハに対する光励起実験は, Ar イオンレーザーで励起し, 分光した後 200K に冷却した S-1 型光電子増倍管で受光して行った。測定は全て室温で行った。

シングルヘテロ構造発光ダイオードの発光スペクトルは, 実験を行った n 型層の電子濃度 $n = 2.1 \times 10^{17} \sim 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で単峰で, 電子濃度の増加と共に半値幅

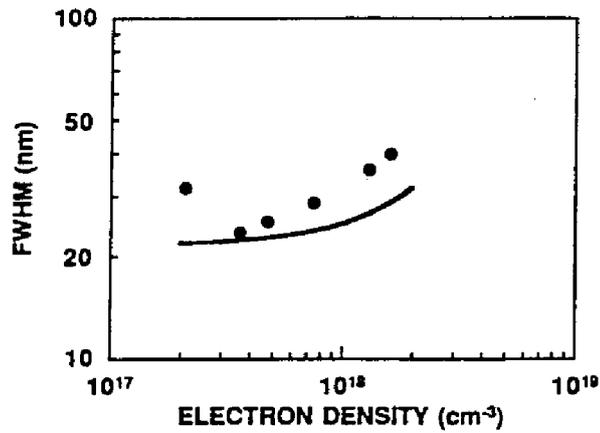


図 2.33: SH 構造発光ダイオードの発光スペクトル半値幅の電子濃度依存性. 黒丸は実験, 実線は計算結果.

Fig. 2.33 FWHM vs. electron density for SH LED's. Closed circle: experiment, bold line: calculation.

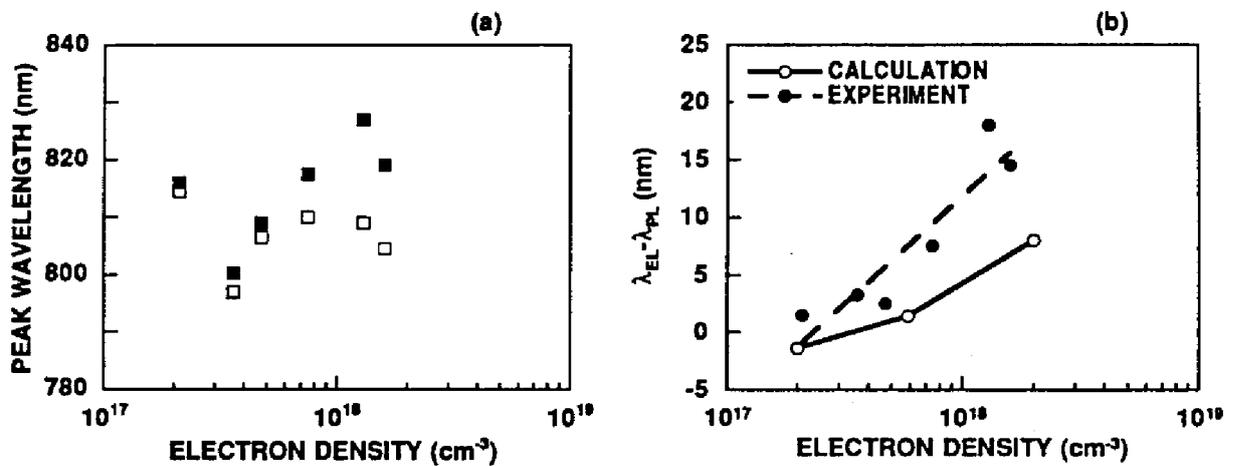


図 2.34: 拡散型 SH 構造発光ダイオードにおける発光スペクトルピーク波長 λ_{EL} (黒四角), および Zn 拡散を行う前の n 型層の光励起発光スペクトルのピーク波長 λ_{PL} (白四角) の電子濃度依存性 (a). $(\lambda_{EL} - \lambda_{PL})$ の電子濃度依存性 (b). 実験 (黒丸) および計算 (白丸).

Fig. 2.34 λ_{EL} (closed square) and λ_{PL} before Zn diffusion (open square) (a) and $(\lambda_{EL} - \lambda_{PL})$. Closed circle: experiment, open circle: calculation.

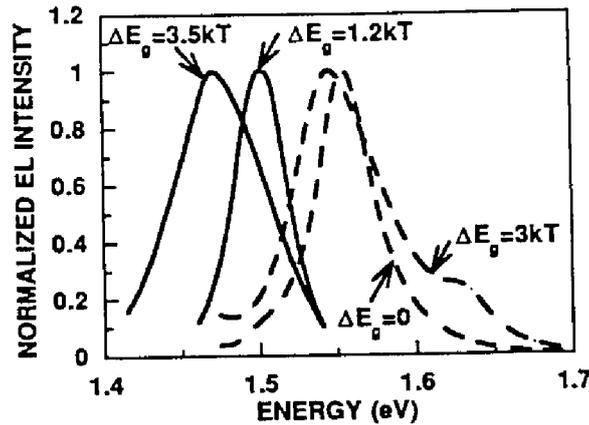


図 2.35: $\Delta E_g = 1.2kT$ および $3.5kT$ の発光ダイオードの発光スペクトル. 両ダイオードの電子・正孔濃度は互いにほぼ等しい ($n = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $p = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). 破線は, $\Delta E_g = 0$, および $3kT$ を有する発光ダイオードの発光スペクトル計算結果.

Fig. 2.35 Emission spectra of LED's with $\Delta E_g = 1.2kT$ and $3.5kT$. ($n = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $p = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Dotted lines: calculation for LED's with $\Delta E_g = 0$ and $3kT$.

は 20 nm から 40 nm へと増加した (図 2.33). 図 2.34(a) は拡散型シングルヘテロ構造発光ダイオードの発光スペクトルのピーク波長 λ_{EL} , および Zn 拡散を行う前の n 型層の光励起発光スペクトルのピーク波長 λ_{PL} の, n 型層電子濃度依存性を示す. 温度上昇による影響を避けるため 10 ~ 20 mA の小さい電流で測定した. 同図 (b) は, 両波長の差 ($\lambda_{EL} - \lambda_{PL}$) の電子濃度依存性で, 電子濃度に比例して増加していることが明瞭に現れている. これは結晶成長の際のわずかの AlAs 成分の変動が波長には大きく現れるが, 同一ウエハで ($\lambda_{EL} - \lambda_{PL}$) と差を取ることで, 成長毎の AlAs 成分の変動が相殺したためと考えられる. 波長差は $n = 2.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で 1.6 nm から $n = 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の 16 nm まで増加した.

図 2.35は, ΔE_g が異なる発光ダイオードの発光スペクトルを示す. 両ダイオードの n 型層の電子濃度と p 型層の正孔濃度は互いにほぼ等しく, $n = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $p = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である. ΔE_g は, n 型層と p 型層の光励起光スペクトルのピークエネルギー差で, 0.03 eV ($=1.2kT$) および 0.09 eV ($=3.5kT$) であった. スペクトルの半値全幅は, それぞれ 21.6 nm (エネルギーで 39.3 meV), 39.4 nm (同 69.2 meV) と大きく異なっている. 図 2.36は, $\Delta E_g = 3.5kT$ のダブルヘテロ構造発光ダイオードの典型的な発光スペクトルで, 結晶表面と p 電極との間での多重反射を反映して微小な振動が見られる.

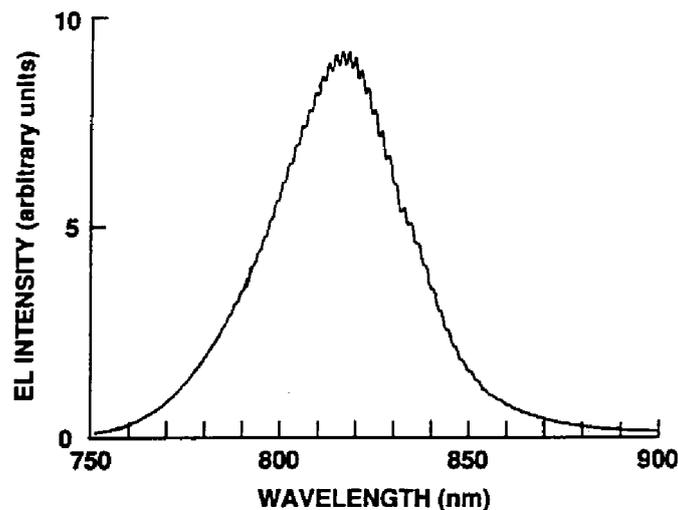


図 2.36: DH 構造発光ダイオードの発光スペクトル.

Fig. 2.36 Emission spectrum of DH LED.

2.4.3 光出力および光出力 - 電流特性の直線性

遮断周波数や発光スペクトルを評価した発光ダイオードに対して、その電子濃度および正孔濃度と光出力との関係を調べた。また、画像信号アナログ伝送 (analog transmission) への発光ダイオードの応用を念頭に、光出力と電流の間の直線性を評価した。測定はいずれも室温で行なった。

(1) 光出力

図 2.37(a) は、シングルヘテロ構造発光ダイオードの電流 100 mA における光出力の n 型層電子濃度依存性である。p 型層の正孔濃度は、成長接合型の場合 $p = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。電子濃度 $4.5 \times 10^{17} < n < 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で、光出力は拡散型の場合 $n^{-3/4}$ に比例して 3.7 mW から 1.4 mW まで、成長接合型の場合 $n^{-1/2}$ に比例して 4.7 mW から 2.5 mW まで低下した。一方、成長接合型発光ダイオード光出力の p 型層正孔濃度依存性は、図 2.37(b) に示すようにほとんど見られない。電子濃度の低い発光ダイオードの光出力は電子濃度の高いダイオードより大きく、 $n = (3.8 \sim 5.6) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (黒丸) で約 4.5 mW、 $n = (1.1 \sim 1.6) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (黒四角) で約 3mW であった。

図 2.38は、電流 100 mA におけるダブルヘテロ構造発光ダイオード光出力の p 型層正孔濃度依存性である。 $1.3 \times 10^{18} < p < 5.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の正孔濃度範囲では光出力はほぼ一

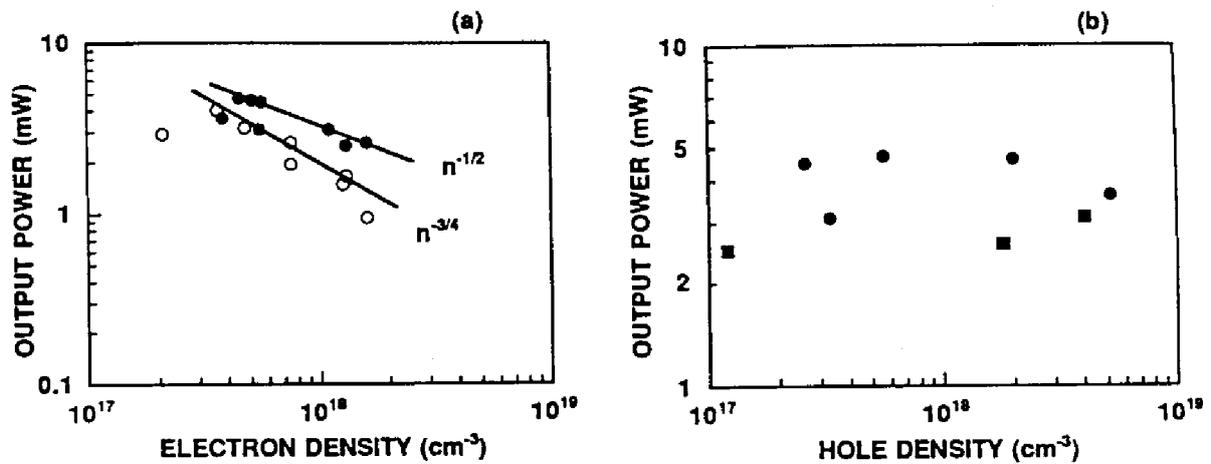


図 2.37: (a): 成長接合型 (黒丸) および拡散接合型 (白丸) SH 構造発光ダイオード光出力の n 型層電子濃度依存性. (b): 成長接合 SH 構造発光ダイオード光出力の p 型層正孔濃度依存性. $i = 100$ mA.

Fig. 2.37 Output power of SH LED's vs. electron density for grown junction type (closed circle) and diffusion junction type (open circle) (a), and hole density dependence of output power for grown junction SH LED's (b). $i = 100$ mA.

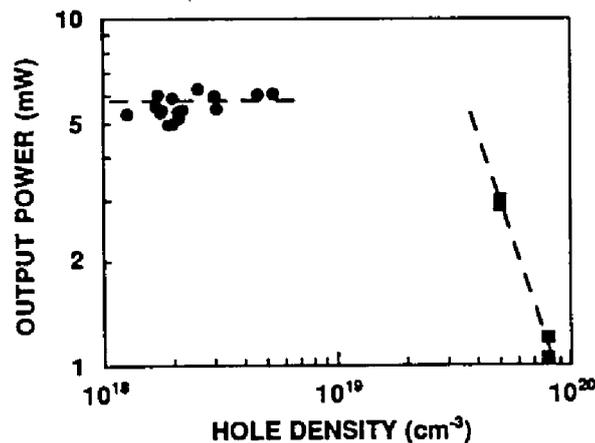


図 2.38: DH 構造発光ダイオード光出力の正孔濃度依存性. $i = 100$ mA.

Fig. 2.38 Hole density dependence of output power of DH LED's at 100 mA.

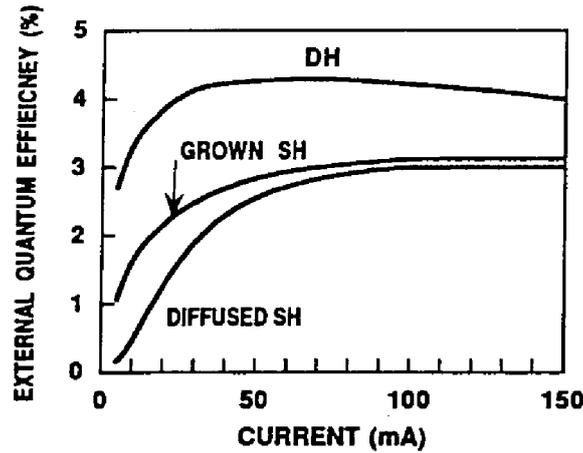


図 2.39: 発光ダイオード外部量子効率の電流依存性.

Fig. 2.39 Current dependence of external quantum efficiency of LED's.

定で 5.6 mW , $p \geq 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ では p^{-2} に比例して急激に低下した.

図 2.39は、発光ダイオード外部量子効率の電流依存性を示す。最大量子効率は、ダブルヘテロ構造で 4.3%、成長接合型シングルヘテロ構造で 3.1%、拡散接合型シングルヘテロ構造で 3.0%であった。いずれも 10 mA 位迄光出力が小さいため、低電流のかなり広い範囲で量子効率は低下している。ダブルヘテロ構造では 70 mA 以上で緩やかに効率は低下していった。

(2) 光出力 - 電流特性の直線性

光出力 - 電流の直線性の評価を 15.75kHz の鋸波状波に 3.58 MHz の色副搬送波が重畳された画像信号に対して行なった。

画像信号伝送における機器の非直線性の指標として用いられる微分利得 ΔG 、微分位相 $\Delta\phi$ は発光ダイオードに対して次式で定義される。

$$\Delta G = \frac{\left. \frac{dP}{dI} \right|_{I'_0} - \left. \frac{dP}{dI} \right|_{I_0}}{\left. \frac{dP}{dI} \right|_{I'_0}} \times 100 \quad [\%] \quad (2.92)$$

$$\Delta\phi = \phi(I'_0) - \phi(I_0) \quad [\text{deg}] \quad (2.93)$$

ここで、 P は光出力、 I_0 は基準となるバイアス電流 (bias current)、 ϕ は変調用高周波電流と光出力の被変調成分との位相差である。両指標共、値が小さいほど直線性が良い。

測定したダブルヘテロ構造発光ダイオードの遮断周波数と量子効率の電流依存性は、図 2.32(b)、および図 2.39に示した。このダイオードをバイアス電流 100mA で変調度 70% で

変調したところ、微分利得 12%、微分位相 2° であった。変調度を下げるとこれらの値は改善され、変調度 50% で微分利得・微分位相は、それぞれ 10%、 0.2° となった。

2.5 考察

前節に実験結果を示した図には 2.2 節で行なった理論計算結果も併せて示した。本節では実験結果と計算結果の比較検討を行う。

2.5.1 周波数特性

(1) 電子および正孔濃度依存性

シングルヘテロ構造発光ダイオード遮断周波数の正孔濃度依存性 (図 2.29(a)) に関しては、遮断周波数が正孔濃度にほとんど依存しない点、 n 型層の電子濃度により遮断周波数が変化する点など、実験と理論は良く一致している。特に低電子濃度群 (実験では $n = (3.8 \sim 5.6) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、計算では $n = 5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) における一致は良い。遮断周波数の電子濃度依存性 (図 2.29(b)) に関しても、電子濃度の増加と共に遮断周波数が大きくなっており、実験と理論の一致は良い。

ダブルヘテロ構造発光ダイオード遮断周波数の p 型層正孔濃度依存性は、注入電流を考慮に入れた Su や Namizaki らの定式化に基づく計算結果に良く一致している (図 2.30(b) ただし、 $p > 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ では非発光性再結合があるため比較から外した)。しかし、正孔濃度のみによって決まる電子の寿命から計算される小注入状態の遮断周波数とはかなり異なっている。このことから、 10 kA/cm^2 の動作条件では、大注入計算を行うことが実験と理論の量的な一致には不可欠であると言える。

(2) pn 接合におけるエネルギーギャップ差 ΔE_g 依存性

ダブルヘテロ構造発光ダイオード遮断周波数の ΔE_g 依存性は、図 2.31 に示すように実験と理論計算は定性的に良く一致している。しかし量的には実験の方が計算より変化が大きい。計算では、図 2.9 に示すように電流密度が大きくなるにつれて正孔が n 型層へ注入される。これが電流密度の増加に伴う遮断周波数低下の原因となっている。計算では、簡単のためキャリアの寿命は注入キャリアの量によらず一定と仮定した。キャリアの閉じ込めの良いダブルヘテロ構造では、図 2.4(b) に示したように 10 kA/cm^2 付近では、再結合

層に注入される電子濃度は多数キャリアである正孔濃度に極めて近い。このような状態では、2分子衝突により、キャリアの寿命は小注入時の1/2程度になっていると予想され、計算結果は実験により近くなると考えられる。

(3) 動作電流依存性

遮断周波数の電流依存性に関しては、実験と計算の傾向は合っている。ダブルヘテロ構造の場合、電子・正孔両者の注入を考慮する計算結果や、Suらのモデルに基づく計算結果が実験結果に近い。

2.5.2 発光スペクトル

(1) 電子濃度依存性

シングルヘテロ構造発光ダイオードにおける発光スペクトル半値幅(図2.33)、および発光スペクトルのピーク波長とそのn型層の光励起光スペクトルのピーク波長との差($\lambda_{EL} - \lambda_{PL}$)(図2.34(b))は、実験・理論計算とも電子濃度の増加と共に大きくなっており、両者の傾向は一致している。定量的にも低電子濃度では良く一致している。しかし、 $n > 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の高電子濃度域では実験値が計算値より共に大きくなっている。p型層正孔濃度として、計算では $p = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を用いたが、実験はZnの拡散であり、正孔濃度は計算の場合より高いと考えられる。また量子効率にも違いがあると思われる。

図2.6(b)に示したように、高正孔濃度領域では電子/正孔電流の注入比は正孔濃度に依存しない。しかし、正孔濃度が高ければ、p型層の発光スペクトルはより長波長に移行する。それによってn型層の吸収は減少し、p型層の発光割合が増加したスペクトルになると考えられる。さらに、正孔濃度が高ければ、p型層の発光スペクトルの半値幅は大きくなり、したがってn型層からの発光と合成したスペクトルの半値幅もより大きくなる。

以上の議論より、実験と理論との差は正孔濃度の違いにあると推定される。

(2) pn 接合におけるエネルギーギャップ差 ΔE_g 依存性

ΔE_g に対する発光スペクトルの半値幅依存性に関しては、実験値: 21.6 nm ($\Delta E_g = 1.2kT$) および 39.4 nm ($\Delta E_g = 3.5kT$) は 2.2.2 項における計算: 値 20 nm ($\Delta E_g = 0$) および 34 nm ($\Delta E_g = 3kT$) にそれぞれよく一致している。これより、発光スペクトルから見て半値幅の

小さい発光ダイオードはシングルヘテロ構造として、半値幅の大きい発光ダイオードはダブルヘテロ構造として動作していると考えられる。これは両ダイオードの周波数特性の ΔE_g 依存性 (図 2.31) と一致する。

光励起光スペクトルのピークエネルギーは AlAs の組成に依存するのは当然であるが、それ以外に不純物添加量にも依存する。2.2.2 項で用いた GaAs に対する Casey らの吸収係数から発光スペクトルを計算すると、n 型では電子濃度の増加と共にスペクトルのピークエネルギーは高エネルギー側へ、p 型では逆に低エネルギー側へと移って行く。したがって、n 型層と p 型層の光励起光スペクトルのピークエネルギー差をそのまま AlAs の組成差、すなわちエネルギーギャップ差とすると、過剰に見積もることになる。上記のダイオードの場合、 $0.5kT$ 程度過剰に見積もっていると推定される。以上の議論より、 $\Delta E_g = 1.2kT$ の発光ダイオードがシングルヘテロ構造としての特性を表していることが理解される。

2.5.3 光出力

シングルヘテロ構造発光ダイオードでは、低電子濃度領域で拡散接合型と成長接合型の光出力は一致する傾向が見られる。また、電子濃度の増加に伴う光出力の低下は、成長接合型より拡散接合型の方が大きい (図 2.37(a))。図 2.5(b) の理論計算によれば、シングルヘテロ構造発光ダイオードでは、電子濃度が低い場合、発光は n 型層でより多く起こることになる。したがってそこでは p 型層の製作方法による光出力に差がないのは当然である。一方、高電子濃度領域では p 型層の発光割合が増加し、p 型層の製作法の違いによる量子効率の差が光出力に反映したものと考えられる。Te が高濃度に添加された n 型層に Zn 拡散した p 型層と Ge 添加のエピタキシャル層の内部量子効率に差があることになる。一方、成長接合型でも Te が高濃度に添加されるにつれて光出力が低下していく。これは、n 型層の内部量子効率が Te 添加量の増加と共に低下していくためと推定される。

シングルヘテロ構造発光ダイオードの光出力は、計算によれば n 型層電子濃度にほとんど依存せず、電流 100 mA で約 3 mW であった。一方、実験では低電子濃度領域で計算値を上回る光出力が得られた。これは、計算に使用した吸収係数 (あるいは発光スペクトル) が実際の結晶のものとは若干異なっていたためと推定される。また、成長接合型では、n 型層のエネルギーギャップが必ず p 型層のエネルギーギャップより狭くならないように製作しているため、n 型層の吸収が計算より少なくなったものと思われる。

ダブルヘテロ構造では、正孔濃度が少なくとも $p < 5.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲では光出力が変化しないことから、そこでは内部量子効率は 1 と考えられる。そこでは、光出力の実験

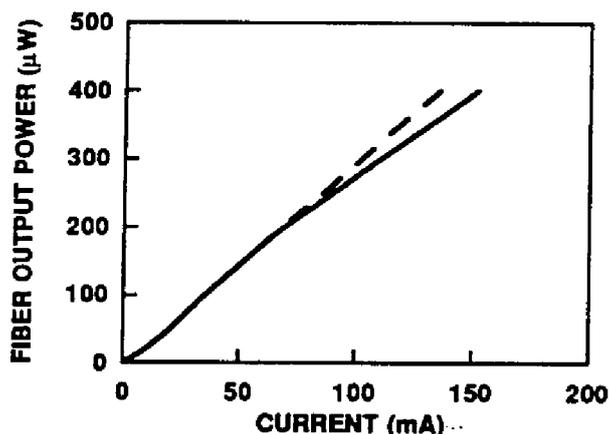


図 2.40: DH 構造発光ダイオードの光出力-電流特性. 直流駆動 (実線) および 1 MHz 高周波駆動 (破線).

Fig. 2.40 Output power vs driving current for DH LED driven by DC (bold line) and by 1 MHz RF (broken line).

値: 約 5.6 mW は計算値: 5.9 mW とよく一致した. これは計算において仮定した結晶表面と p 電極間の多重反射が光出力の向上に大きな寄与をしていることを示している. このことは発光スペクトル (図 2.36) に振動が見られることから明らかである.

2.5.4 光出力 - 電流の直線性

画像アナログ伝送において光出力 - 電流の直線性の指標として用いられる微分利得は, 電流 - 光出力の直線性が良い場合や, 発光効率が非常に高い場合に小さくなることが式 (2.92) から推察される. 一方, 微分位相は遮断周波数の電流依存性が小さい場合や, 遮断周波数が変調周波数より十分高い場合に小さくなることが, 式 (2.52), (2.53) 式から推察される. 微分利得は, その発光効率の高さからダブルヘテロ構造がシングルヘテロ構造より勝っていると考えられる. 一方, 両構造とも遮断周波数の電流依存性は小さく, 微分位相には構造による差は少ないと考えられる.

光出力 - 電流の直線性の理論研究では, ホモ接合型が最も直線性が良く, 次いでシングルヘテロ構造が良く, ダブルヘテロ構造が最も直線性が悪いという報告 [49] がある. ダブルヘテロ構造が最も直線性が悪い理由は, AlGaAs の熱伝導度が悪いことによる. 一方, 実験では, ダブルヘテロ構造の活性層や障壁層のキャリア濃度による直線性の変化はほとんど見られないこと [50], ダブルヘテロ構造の方が, 拡散型シングルヘテロ構造より直線性が良い [51] などの報告がある. 測定を行なったダイオードの非直線性の原因を調べるため, 上記ダイオードの光出力 - 電流特性を, 直流駆動の場合と高周波駆動の場合とで

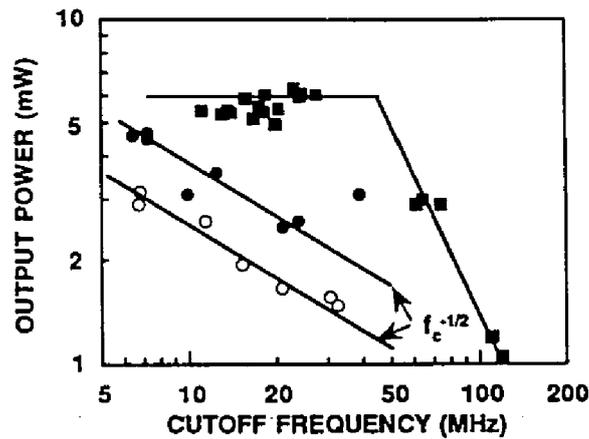


図 2.41: 光出力と遮断周波数の関係. SH 拡散接合型 (白丸), SH 成長接合型 (黒丸) および DH 型 (四角). $i = 100$ mA.

Fig. 2.41 Relation between output power and cutoff frequency for SH diffused (open circle), SH grown (closed circle) junction LED's, and DH LED's (square). $i = 100$ mA.

比較した. 図 2.40は, その実験結果で, 高周波電流の周波数は 1 MHz, バイアス電流は 100 mA である. 高周波駆動の光出力-電流の非直線性は, 直流駆動と比べて著しく改善されている. このことから, 非直線性は熱的な効果によることが分かる. この熱的な効果による非直線性の劣化は, Ge の電流-電圧特性の非直線性を利用した電子回路で補償することが可能である [52]. 高電流域で, 30 kHz 以下の低周波成分を 10 dB 抑制することにより, 微分利得, 微分位相は, それぞれ 1%, 0.75° へと大幅に改善された. この値はスタジオ (studio) で用いられている機器の微分利得・微分位相に対する規格: 1%, 1° 以下となっている. これにより, ダブルヘテロ構造発光ダイオードが高品質の画像伝送にも適用可能であることが示された.

2.5.5 周波数特性と光出力の関係

これまで, 発光ダイオードの主要性能である周波数特性と光出力 (発光効率) を理論・実験両面から検討してきた. 本項では両者の関係を検討する.

図 2.41は, シングルヘテロおよびダブルヘテロ構造発光ダイオードの電流 100 mA における光出力と遮断周波数 f_c の関係を示したものである. シングルヘテロ構造では拡散型, 成長接合型共, 光出力は遮断周波数に対して $f_c^{-1/2}$ の関係を持っている. それに対して, ダブルヘテロ構造では光出力は少なくとも $f_c = 30$ MHz 迄変化せず一定で, それ以上の遮断周波数で急速に低下した. 遮断周波数の向上は, シングルヘテロ構造では n 型不純物で

ある Te の添加量を増やして得られた。したがって、光出力の漸減は Te 添加に伴う非発光中心の導入があったためと考えられる。Te 添加に伴う結晶欠陥の導入についてはいくつかの報告がある [53, 54]。一方ダブルヘテロ構造では、遮断周波数の増加は p 型不純物 Ge の再結合層への添加量を増やすことにより得られた。ある遮断周波数までは光出力の低下が無いということは、ある Ge の濃度 $p \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ までは非発光中心が導入されないことを意味する。正孔濃度 $p \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ は、GaAs に Ge を添加する際に飽和が始まる濃度であり、それ以上に Ge を添加すると結晶欠陥が生成されることが分かる。

今、簡単のため飽和添加量を越えて添加して初めて非発光中心が形成され、飽和以上では飽和濃度での発光性寿命が保たれると仮定する。そうすると飽和濃度以上での遮断周波数と光出力（発光効率）の関係は次のようになる。

$$f_c = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (2.94)$$

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_r} \quad (2.95)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (2.96)$$

ここで、p または n 領域の少数キャリアの寿命を τ 、それを構成する発光性寿命を τ_r 、非発光性寿命を τ_{nr} 、考えている領域の遮断周波数と発光効率をそれぞれ f_c 、 η とした。以上より、

$$f_c\eta = \frac{1}{2\pi\tau_r} \quad (2.97)$$

(2.97) 式は、発光性寿命が同じであれば $f_c\eta$ の積は一定で非発光性寿命によらないことを示している。したがって不純物を飽和濃度以上に添加すると、遮断周波数と光出力は積一定で変化することになる。事実、1 枚のウェハから作られた多数の拡散型 AlGaAs 発光ダイオードでこの関係を確認している [55]。以上の議論より、光出力の低下無しに遮断周波数を高くするには、飽和濃度の高い不純物を利用することが必要となる。それでもいつかは飽和するので、非常に高い遮断周波数は光出力の低下無しには達成できないことになる。すなわち、遮断周波数と光出力の間にはトレードオフ (trade-off) の関係がある。逆に、短距離の通信で光出力が要求されない場合は、多量に不純物を添加して非発光中心を多数導入し、遮断周波数 1 GHz を得ることも可能である [56]。

発光性寿命を短くする他の方法は、電流密度を上げて 2 分子衝突の状態にすることである。注入されるキャリア濃度を元々存在する多数キャリアより多くすることにより、ほぼ電流密度の 1/2 乗に比例して遮断周波数を増加させることが可能である。この時でも不純物は飽和近くまで添加して、低電流密度でも遮断周波数を高くしておくことが遮断周波数の電流依存性が小さく使用上便利である。そうすると、2 分子衝突により遮断周波数を上

げることが有意義であるためには、電流密度は数 $10 \sim 100 \text{ kA/cm}^2$ となる。しかしこのような高い電流密度で発光ダイオードを動作させることは熱的に極めて困難であると思われる、実現性は薄い。

2.6 まとめ

本章では図 2.1 の構造からなる光通信用 $0.8 \mu\text{m}$ 波長帯 AlGaAs 発光ダイオードに対して、主要な特性である周波数特性と光出力に関する高性能化の指針を得るための研究を行った。また高性能発光ダイオード実現に必要な結晶評価技術とプロセス技術の研究を行った。主な結果は次の通りである。

(1) 周波数特性

- シングルヘテロ構造では、拡散型、成長接合型共に n 型層電子濃度にほぼ比例して遮断周波数は増加した。 ($n = 3.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で $f_c = 4.5 \text{ MHz}$, $n = 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で $f_c = 39.1 \text{ MHz}$) 他方、成長接合型において、遮断周波数は実験を行なった p 型層正孔濃度範囲 ($p = 1.2 \times 10^{17} \sim 4.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) では正孔濃度によらず一定であった。これらの結果は、多数キャリア濃度の変化に伴う少数キャリアの寿命の変化および電子正孔の注入比の変化によるものとして理解された。
- ダブルヘテロ構造では、pn 接合におけるエネルギーギャップ差の増加と共に遮断周波数は高くなった ($\Delta E_g = 1.2kT$ で $f_c = 6.4 \text{ MHz}$ から、 $\Delta E_g > 3kT$ で $f_c = 20 \text{ MHz}$ まで変化)。これは、電子と正孔の寿命の値から考えて ΔE_g の増加と共に p 型層における再結合の割合が増加したためと理解された。正孔の再結合層への閉じ込めが $3kT$ 程度のエネルギーギャップ差で十分行なわれることは、本研究の対象とした厚膜構造ダブルヘテロ構造発光ダイオードの製作を容易にするものである。動作電流の増加に対しては遮断周波数はほとんど変化せず、p 型層正孔濃度に対しては緩やかに増加した。これらの実験結果は、高注入域では実効的な再結合定数が注入キャリア濃度の増加と共に減少する効果で説明された。

(2) 発光スペクトル

- シングルヘテロ構造では、n 型層電子濃度にほぼ比例して発光波長が長波長側へ変化した。これは、電子濃度増加に伴い主な発光領域が n 型層から p 型層へと移行していくことによる現象として理解された。
- ダブルヘテロ構造では、pn 接合における $3kT$ 程度のエネルギーギャップ差が発光スペクトルの形状 (半値幅) に明瞭な変化をもたらした ($\Delta E_g \approx 1.2kT$ で 21.6 nm ,

$\Delta E_g \approx 3.5kT$ で 39.4 nm). この現象はエネルギーギャップ差の増加に伴う p 型層での発光割合の増加として理解された.

(3) 光出力

- シングルヘテロ構造では, 光出力は電子濃度の増加と共に低下した ($4.5 \times 10^{17} \leq n \leq 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で拡散型の場合 3.7 mW から 1.4 mW まで, 成長接合型 4.7 mW から 2.5 mW まで変化). 電子濃度の増加に対して, 拡散接合型の方が成長接合型より急速に光出力が低下している. その原因として, n 型不純物である Te の添加量増加による n 型層の量子効率の低下, およびその n 型層に Zn 拡散によって作られた p 型層の量子効率の低下であると推定された.
- ダブルヘテロ構造では, 10^{18} cm^{-3} 台半ばの正孔濃度まで光出力は一定で (5.6 mW), それ以上で急速に低下した. 10^{19} cm^{-3} 以上の正孔濃度で結晶欠陥密度が急速に増大しているものと推定される.
- 電子 / 正孔の注入比や結晶内部の吸収・界面での反射などを考慮して計算した光出力や外部量子効率は, 実験値と良く一致した. 特にダブルヘテロ構造での一致は良好であった. このことから, 計算において仮定した p 電極における高い反射や, 結晶表面と p 電極間の多重反射が高い光出力に重要な役割を果していることが示された.
- 画像アナログ信号変調時の光出力 - 電流直線性は, 微分利得 12%, 微分位相 2° であった (バイアス電流 100 mA, 変調度 70%). この直線性を損なっている原因は, 電流による発熱であることが分かった. 補償回路により, スタジオの機器規格を上回る微分利得 1%, 微分位相 0.75° が実現された.

(4) 遮断周波数 - 光出力の関係

- シングルヘテロ構造では, 拡散型, 成長接合型とも光出力 P は遮断周波数 f_c に対して $P \propto f_c^{-1/2}$ の関係を示した.
- ダブルヘテロ構造では, 光出力は少なくとも $f_c = 30 \text{ MHz}$ 迄変化せず一定で, それ以上の遮断周波数で急速に低下した.
- シングルヘテロ構造とダブルヘテロ構造における遮断周波数 - 光出力特性の違いは, n 型層における結晶欠陥の影響を受けるかどうかの違いであると推定された.
- 再結合層に多量に不純物を添加することにより, 光出力は減少するものの高い遮断周波数を得ることができた ($f_c \geq 100 \text{ MHz}$).
- 電流密度数 $10 \sim 100 \text{ kA/cm}^2$ の大注入動作によるキャリア寿命の低化を利用した遮断周波数の向上が, 考え得る.

(5) プロセス技術

- 電極形成に関しては、従来行なっていた p 型 AlGaAs 表面への Zn 拡散を省くことを目的に、Au/Zn/Au の 3 層構造電極を検討した。その結果、p 型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ に対して 450°C 5 分の熱処理で $5 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}^2$ の低い比接触抵抗が得られた。これにより酸化の恐れがあった AlGaAs 表面への Zn 拡散工程を不要とすることができた。
- GaAs 基板の化学的除去に関しては、鏡面の $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ が得られ、かつ相対的に $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ に対して十分大きいエッチング速度をもつ $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NH}_4\text{OH}$ 溶液組成とエッチング法を検討した。その結果、 NH_4OH 濃度 0.4 mol/L の溶液中でウェハを静止状態でエッチングすることにより、10 倍以上のエッチング速度比でウェハ全面 (18 mm×14 mm) にわたって鏡面の $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ が得られることが分かった。これにより従来の研磨による方法に代わり、より精密に GaAs 基板を除去することが可能となった。

以上の成果により、信頼性の高い厚膜結晶発光ダイオードの作製技術ならびに設計理論は確立できた。

参考文献

- [1] O.Hasegawa, M.Abe, T.Yamaoka, "Efficient coupling of LED and spherical-ended fiber", J. Appl. Phys., 49, pp.4353-4356, 1978.
- [2] Y.S.Liu and D.A.Smith, "The frequency response of amplitude-modulated GaAs luminescent diode", Proc.IEEE, 63, pp.542-544, 1975.
- [3] H.Namizaki, M.Nagano, and S.Nakahara, "Frequency response of $Ga_{1-x}Al_xAs$ light-emitting diodes", IEEE Trans. on Electron Devices, ED-21, pp.688-691, 1974.
- [4] L.Kucera, "Frequency response of spontaneous mode electroluminescent diode at low injection level", IEEE Trans. Electron Devices, ED-16, pp.303-309, 1969.
- [5] T.P.Lee and A.G.Dentai, "Power and modulation bandwidth of GaAs-AlGaAs high-radiance LED's for optical communication systems", IEEE J. Quantum Electron., QE-14, pp.150-159, 1978.
- [6] C.A.Armiento and C.G.Fonstad, "An analysis of the effects of interface recombination on the transient response of double heterojunction devices", IEEE J. Quantum Electron., QE-13, pp.783-791, 1977.
- [7] 池田健志, 堀内茂樹, 田中利夫, 須崎 渉, " $Ga_{1-x}Al_xAs$ 二重ヘテロ接合発光ダイオードの周波数応答", 電子通信学会研究会資料, OQE75-135, 1975.
- [8] D.L.Rode, "How much Al in the AlGaAs-GaAs laser?", J. Appl. Phys., 45, pp.3887-3891, 1974.
- [9] H.C.Casey, Jr., "Room-temperature threshold-current dependence of GaAs- $Al_xGa_{1-x}As$ double-heterostructure lasers on x and active-layer thickness", J. Appl. Phys., 49, pp.3684-3692, 1978.
- [10] Chii-Ming Wu and E. S. Yang, "Physical mechanisms of carrier leakage in DH injection lasers", J. Appl. Phys., 49, pp.3114-3117, 1978.

- [11] C.van Opdorp and G.W.'tHooft, "Method for determining effective nonradiative lifetime and leakage losses in double-heterostructure lasers", J. Appl. Phys., 52, pp.3827-3839, 1981.
- [12] I.Hino and K.Iwamoto, "LED pulse response analysis considering the distributed CR constant in the peripheral junction", IEEE Trans. Electron Devices, ED-26, pp.1238-1242, 1979.
- [13] H.C.Casey, Jr. and M.B.Panish, "Heterostructure lasers", (New York: Academic Press), pp.193-194, 1978.
- [14] W.B.Joyce and R.W.Dixon, "Analytic approximations for the Fermi energy of an ideal Fermi gas", Appl. Phys. Lett., 31, pp.354-356, 1977.
- [15] C.B.Su and R.Olshansky, "Carrier lifetime measurement for determination of recombination rates and doping levels of III-V semiconductor light sources", Appl. Phys. Lett., 41, pp.833-835, 1982.
- [16] C.B.Su, R.Olshansky, J.Manning, and W.Powazinik, "Carrier dependence of the recombination coefficient in III-V semiconductor light sources", Appl. Phys. Lett., 44, pp.732-734, 1984.
- [17] F.Stern, "Calculated spectral dependence of gain in excited GaAs", J. Appl. Phys., 47, pp.5382-5386, 1976.
- [18] H.C.Casey, Jr. and F. Stern, "Concentration-dependent absorption and spontaneous emission of heavily doped GaAs", J. Appl. Phys., 47, pp.631-643, 1976.
- [19] G.A.Acket, W.Nijman, and H.'t Lam, "Electron lifetime and diffusion constant in germanium-doped gallium arsenide", J. Appl. Phys., 45, pp.3033-3040, 1974.
- [20] M.Ettenberg, H.Kressel, and S.L.Gilbert, "Minority carrier diffusion length and recombination lifetime in GaAs:Ge prepared by liquid-phase epitaxy", J. Appl. Phys., 44, pp.827-831, 1973.
- [21] K.L.Ashley, D.L.Carr, and Roberto Romano-Moran, "Electron diffusion length in solution-grown GaAs:Ge", Appl. Phys. Lett., 22, pp.23-25, 1973.
- [22] M.B.Panish, "Phase equilibria in the system Al-Ga-As-Sn and electrical properties of Sn-doped liquid phase epitaxial $Al_xGa_{1-x}As$ ", J. Appl. Phys., 44, pp.2667-2675, 1973.

- [23] K.Atallah and H.Martinot, "Equivalent circuit and minority carrier lifetime in heterostructure light emitting diodes", *Solid State Electron.*, 27, pp.375-380, 1984.
- [24] C.J.Hwang, "Doping dependence of hole lifetime in n-type GaAs", *J. Appl. Phys.*, 42, pp.4408-4413, 1971.
- [25] J.Zucker, R.B.Lauer, and J.Schlafer, "Response time of Ge-doped (Al,Ga)As-GaAs double-heterostructure LED's", *J. Appl. Phys.*, 47, pp.2082-2084, 1976.
- [26] H.C.Casey, Jr., B.I.Miller, and E.Pinkas, "Variation of minority-carrier diffusion length with carrier concentration in GaAs liquid-phase epitaxial layers", *J. Appl. Phys.*, 44, pp.1281-1287, 1973.
- [27] V.M.Andreev, D.Z.Garbuzov, S.G.Konnikov, M.K.Trukan, and G.N.Shelovanova, "Investigation of three-layer AlAs-GaAs heterojunction light-emitting diodes with a germanium-doped active region", *Soviet Phys. Semicond.*, 9, pp.697-700, 1975.
- [28] L.W.Aukerman, M.F.Millea, and M.McColl, "Diffusion length of electrons and holes in GaAs", *J. Appl. Phys.*, 38, pp.685-690, 1967.
- [29] T.S.Rao-Sahib and D.B.Wittry, "Measurement of diffusion length in p-type gallium arsenide by electron beam excitation", *J. Appl. Phys.*, 40, pp.3745-3750, 1969.
- [30] C.J.Hwang, "Optical properties of n-type GaAs. I. determination of hole diffusion length from optical absorption and photoluminescence measurements", *J. Appl. Phys.*, 40, pp.3731-3739, 1969.
- [31] D.B.Wittry and D.F.Kyser, "Measurement of diffusion length in direct-gap semiconductors by electron-beam excitation", *J. Appl. Phys.*, 38, pp.375-382, 1967.
- [32] A.J.SpringThorpe, F.D.King, and A.Becke, "Te and Ge-doping studies in $Ga_{1-x}Al_xAs$ ", *J.Electronic Materials*, 4, pp.101-118, 1975.
- [33] W.van Roosbroeck and W.Shockley, "Photon-radiative recombination of electrons and holes in Germanium", *Phys. Rev.*, 94, pp.1558-1560, 1954.
- [34] V.Swaminathan, P.J.Anthony, J.R.Pawlik, and W.T.Tsang, "Temperature and excitation dependence of active layer photoluminescence in (Al,Ga)As laser heterostructures", *J. Appl. Phys.*, 54, pp.2623-2629, 1983.
- [35] M.D.Sturge, "Optical absorption of gallium arsenide between 0.6 and 2.7 eV", *Phys. Rev.*, 127, pp.768-773, 1962.

- [36] D.E.Hill, "Infrared transmission and fluorescence of doped gallium arsenide", Phys. Rev., 133, pp.A866-A872, 1964.
- [37] W.J.Turner and W.E.Reese, "Absorption data of laser-type GaAs at 300 and 77K". J. Appl. Phys., 35, pp.350-352, 1964.
- [38] D.E.Hill, "Internal quantum efficiency of GaAs electroluminescence diodes", J. Appl. Phys., 36, pp.3405-3409, 1965.
- [39] D.D.Sell and H.C.Casey, Jr., "Optical absorption and photoluminescence studies of thin GaAs layers in GaAs-Al_xGa_{1-x}As double heterostructure", J. Appl. Phys., 45, pp.800-807, 1974.
- [40] H.C.Casey, Jr., D.D.Sell, and K.W.Weicht, "Concentration dependence of the absorption coefficient for n- and p-type GaAs between 1.3 and 1.6 eV", J. Appl. Phys., 46, pp.250-257, 1975
- [41] F.D.King, A.J.SpringThorpe, and O.I.Szentesi, "High-power long-lived double-heterostructure LED's for optical communications", Int. Electron Devices Meeting, Washington DC USA, Tech. Digest. Paper 21.2, pp.480-481. 1962.
- [42] J.Nishizawa, M.Koike, and C.C.Jin, "Efficiency of GaAlAs heterostructure red light-emitting diodes", J. Appl. Phys., 54, pp.2807-2812, 1983.
- [43] D.D.Sell, H.C.Casey, Jr., and K.W.Weicht, "Concentration dependence of the refractive index for n- and p-type GaAs between 1.2 and 1.8 eV", J. Appl. Phys., 45, pp.2650-2657, 1974.
- [44] R.A.Logan and F.K.Reinhart, "Optical waveguides in GaAs-AlGaAs epitaxial layers", J. Appl. Phys., 44, pp.4172-4176, 1973.
- [45] 安藤正康, 佐久田昌明, "GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs の選択エッチング", 第 34 回応用物理学会学術講演会, 17a-H-12, p.134, 1973.
- [46] 東京天文台編纂, "理科年表 昭和 62 年", p.480, 丸善株式会社発行, 1987.
- [47] S.Isozumi, Y.Komatsu, M.Abe, T.Yamaoka, and T.Kotani, "Liquid phase epitaxial growth of Ga_{1-x}Al_xAs for LEDs with a 50 μm thick window layer", 3rd IEEE Specialist Conf.on the Technology of Electroluminescent Diodes, San Francisco USA, Session C-1, 1978

- [48] O.Hasegawa and R.Namaz, "Zn diffusion into GaAs by a two-temperature method", *Appl. Phys. Lett.*, 36, pp.203-205, 1980.
- [49] K.Asatani and T.Kimura, "Analysis of LED nonlinear distortions", *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-25, pp.199-207, 1978.
- [50] J.Strauss and O.I.Szentesi, "Linear transmitters for fiber optic communications using high radiance LED's", 2nd European Conf. on Optical Fiber Communication, Session IIV Components (Pt.1), pp.209-212, 1976.
- [51] K.Asatani and T.Kimura, "Linearization of LED nonlinearity by predistortions", *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-25, pp.207-212, 1978.
- [52] 佐々木俊六, 中邨 浩, 花野直政, 井口一雄, "光ファイバによる高品質アナログリンク", *電子通信学会技術研究報告*, CS76-176, pp.7-12, 1976.
- [53] H.Kressel, F.Z.Hawrylo, M.S.Abrahams, and C.J.Buiocci, "Observation concerning radiative efficiency and deep-level luminescence in n-type GaAs prepared by liquid-phase epitaxy", *J. Appl. Phys.*, 39, pp.5139-5144, 1968.
- [54] W.R.Wagner, "Tellurium-induced defects in LPE gallium arsenide", *Inst. of Physics, Conf. Series No.33b*, pp.65-73, 1977.
- [55] 長谷川 治, 山岡 豊, 榎生逸雄, 三船修二, 浜口久志, 小谷 健, "光ファイバ付発光ダイオードの特性", *電子通信学会技術研究報告*, ED74-36, pp.11-20, 1974.
- [56] J.Heinen, W.Huber, and W.Harth, "Light-emitting diodes with a modulation bandwidth of more than 1 GHz", *Electron. Lett.*, 12, pp.553-554, 1976.

第 3 章

1 μm 波長帯 InGaAsP 発光ダイオードの周波数特性の向上と高出力化

3.1 はじめに

光ファイバ中の不純物の除去が進んで伝送損失がより低くなり、損失が最低になる波長域が $0.8 \mu\text{m}$ から $1 \mu\text{m}$ 帯へと移行してきた。この波長帯に適した発光デバイスの材料として、InP 基板と格子整合する InGaAsP が研究された [1, 2, 3]。この系の材料を用いることにより、波長 $1 \sim 1.6 \mu\text{m}$ の光ファイバの低伝送損失域に適合した光デバイスを実現することが可能となる。さらに、本材料系は GaAs 基板上の AlGaAs と異なり基板が発光波長に対して透明であるため、薄いエピタキシャル成長層で $0.8 \mu\text{m}$ 帯 AlGaAs 発光ダイオードで採用した厚膜構造と同等な構造を実現でき、結晶成長の負担が大いに軽減されること、ダブルヘテロ構造の作製が容易で優れた特性を期待できることなどの特長をもっている。

本章では、InP 基板上の InGaAsP 発光ダイオードに用いる結晶の評価技術とデバイス作製技術の研究、およびデバイスを試作して特性の評価を行い、性能向上の指針を得る。その際、前章の $0.8 \mu\text{m}$ 帯 AlGaAs 発光ダイオードの成果を踏まえ、構造としてはダブルヘテロ構造を研究対象とした。

InGaAsP 発光ダイオード高性能化の研究課題と本章の研究内容としては、次のことを考えることができる。AlGaAs 発光ダイオードの高性能化の課題は、各項目の相対的な重要度は異なるものの InGaAsP 発光ダイオードの高性能化の研究課題でもある。さらに InGaAsP /InP 材料は、AlGaAs/GaAs と比べてエネルギーギャップと格子定数を同時に制御する必要があること、扱う材料が P や Zn, Cd と蒸発圧が高く濃度の制御が困難であることなど、結晶成長側での課題が大きい。また、デバイス特性では、AlGaAs 発光ダイ

オードと比べてはるかに大きい光出力 - 電流特性の非直線性 (飽和特性) の原因説明と、それに基づき適切な対処が重要な課題である。

以上のことから、本章では下記の研究を行う。

結晶評価技術に関しては、デバイス化した後の特性を結晶の段階で予測できる評価技術を研究する。波長 $1\ \mu\text{m}$ 帯発光ダイオード用ウェハには、発光を目的とする再結合層のみを励起できる波長をもつ光源が存在する。これを利用してウェハの光励起発光強度 (PL 強度) の励起光強度依存性、および PL 強度と発光ダイオード光出力の関係を研究する。

デバイス作製技術では、低接触抵抗 p 型電極作製技術の研究を行う。低接触抵抗を得るために Zn や Cd の不純物を高濃度に InP に添加することは、他の層への不純物の汚染や拡散の点から望ましいことではない。本章では InGaAsP p 型層での電極を InP の場合と対比して研究する。

発光ダイオードの特性解析に関しては波長 $1\ \mu\text{m}$ 帯 InGaAsP 発光ダイオードを試作し、再結合層の不純物濃度や動作電流依存性を求めて検討する。波長 $1\ \mu\text{m}$ 帯発光ダイオードで問題となる光出力の高電流域での飽和現象にはモデルを提案し、検証のための試料の作製とその評価・解析を行う。以上を勘案して高性能化の指針を得る。

3.2 発光ダイオード用ウェハの評価法とデバイスの作製

本節では、光励起法によるウェハの新しい評価法と p 型電極の作製法についての研究成果を述べる。

3.2.1 ウェハの強光励起による発光評価法

発光デバイス用半導体材料では内部量子効率が重要であり、その高さの指標として PL 強度が広く利用されていた。図 3.1 は、前章で述べた $0.8\ \mu\text{m}$ 波長帯 AlGaAs 発光ダイオード用ダブルヘテロ構造ウェハにおける再結合層 PL 強度の正孔濃度依存性 (a)、および波長 $1\ \mu\text{m}$ 帯 InGaAsP 発光ダイオードにおける再結合層 PL 強度と電流 $100\ \text{mA}$ における光出力の関係 (b) を示している。AlGaAs ウェハの場合、p 型層側から波長 $514.5\ \text{nm}$ の Ar イオンレーザにより数 $10\ \text{W}/\text{cm}^2$ の光パワー (power) 密度で励起した。

AlGaAs 発光ダイオード用ウェハの PL 強度は正孔濃度にほぼ比例して強くなるが、発光ダイオードの光出力は図 2.38 に示したように図 3.1 の正孔濃度範囲では正孔濃度によらず一定であった。また、InGaAsP 発光ダイオードでは PL 強度と光出力の間には相関は見られない。PL 強度と発光ダイオード光出力とでは、単に励起法が異なるのみで同じ現象

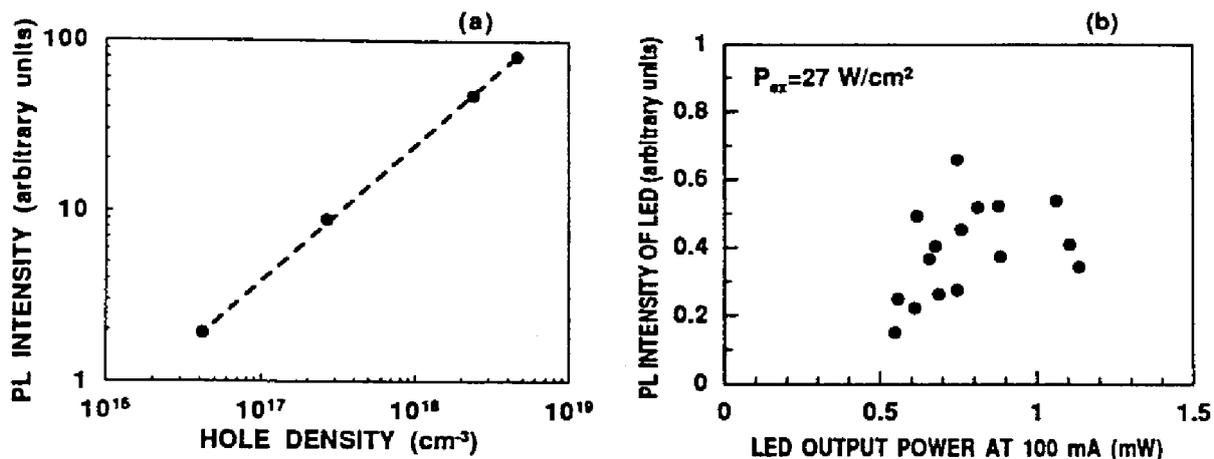


図 3.1: DH 構造 AlGaAs 発光ダイオードウェハにおける再結合層 PL 強度の正孔濃度依存性 (a), 1 μm 帯 InGaAsP 発光ダイオード再結合層 PL 強度 ($P_{ex} = 27 \text{ W/cm}^2$) と電流 100 mA における光出力の関係 (b).

Fig.3.1 PL intensity vs. hole density in AlGaAs DH LED wafer (a) and the relation between PL intensity ($P_{ex} = 27 \text{ W/cm}^2$) of InGaAsP LED chips and their output power at 100 mA (b).

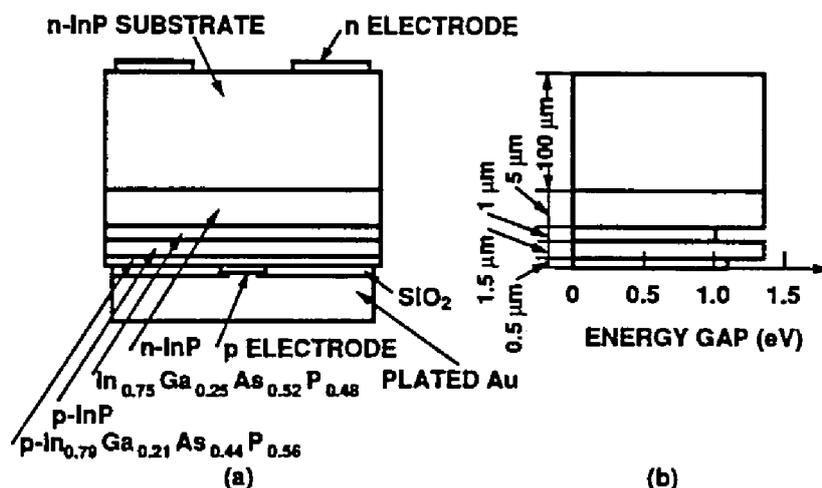


図 3.2: 波長 1 μm 帯 InGaAsP 発光ダイオードの構造. 層構造 (a) とエネルギーギャップ (b).

Fig. 3.2 Structure of InGaAsP LED. Layer structure (a) and energy gap (b).

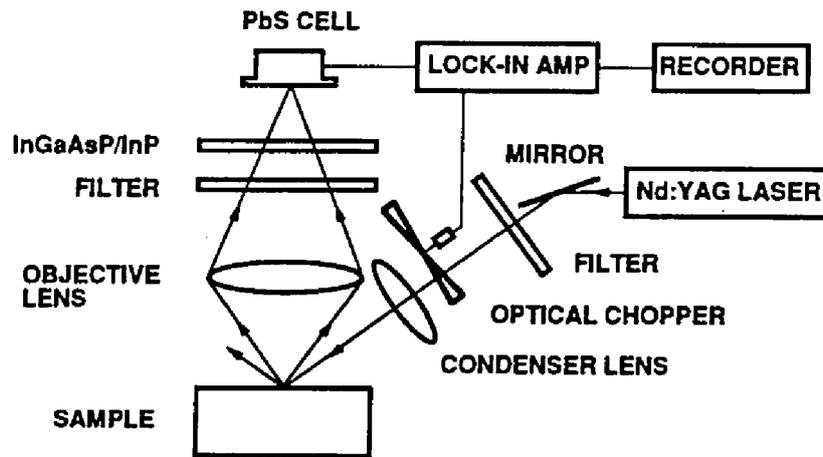


図 3.3: PL 強度測定装置模式図.

Fig.3.3 PL-intensity measurement system.

を観察していると考えられるにもかかわらず、両者の間に相関が無いことがわかる。

本項では、PL 強度と発光ダイオード光出力の間の関係を研究する。そしてその成果を反映した評価をウェハに行い、ウェハ評価結果から発光ダイオード光出力が予測できることを示す。

(1) 実験方法

PL 強度評価試料は、LPE 法で成長した InGaAsP/InP ダブルヘテロ構造ウェハ、および発光ダイオード (構造は図 3.2) である。

ウェハの基板は (001) 面 n 型 InP (Sn 添加, $n = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) で、その上に n 型 InP (Sn 添加, $n = 2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 厚さ $5 \mu\text{m}$), n 型 $\text{In}_{0.67}\text{Ga}_{0.33}\text{As}_{0.71}\text{P}_{0.29}$ 再結合層 (Sn 添加, $n = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 厚さ $1.5 \mu\text{m}$, PL スペクトルピーク波長 $1.33 \mu\text{m}$), p 型 InP (Cd 添加 $p = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 厚さ $1 \mu\text{m}$), p 型 $\text{In}_{0.76}\text{Ga}_{0.24}\text{As}_{0.51}\text{P}_{0.49}$ 電極層 (Zn 添加 $p = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 厚さ $2 \mu\text{m}$, PL スペクトルピーク波長 $1.16 \mu\text{m}$) を積層している。またこれとは別に、PL 強度の再結合層厚さ依存性を調べるために、再結合層厚さが $0.025 \sim 4.5 \mu\text{m}$ のウェハを用意した。

PL 強度測定装置の模式図を図 3.3 に示す。励起光源は Nd 添加 YAG レーザ (Yttrium-Aluminum-Garnet laser, 波長 $1.064 \mu\text{m}$) で、光はフィルタ (filter), チョッパ (optical chopper) を通し、レンズ (lens) で集光され試料に入射する。励起光は InP に対して透明で直接再結合層を励起する。試料からの発光は、散乱した励起光や InP からの発光を除去するた

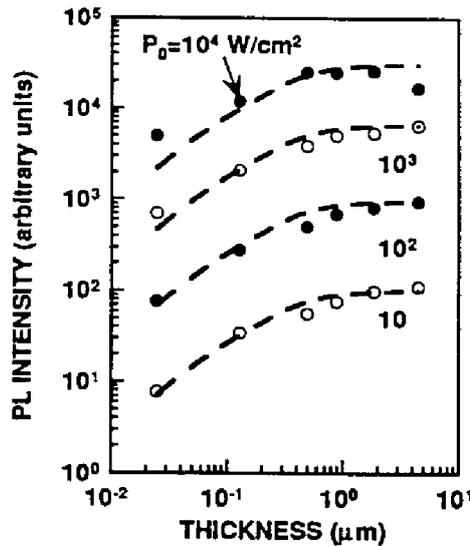


図 3.4: PL 強度の再結合層厚さ依存性.

Fig.3.4 PL intensity vs. thickness of recombination layer.

めの光学フィルタと InP/InGaAsP/InP ダブルヘテロ構造ウエハ (4 元層は無添加, PL スペクトルピーク波長 $1.15 \mu\text{m}$, 厚さ $2 \mu\text{m}$) を通して PbS ホトセル (photo cell) で検知される. これは波長 $1.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の範囲で, $\pm 10\%$ の平坦な感度を持っている. 試料への入射光パワー密度は, フィルタによる減衰度とレーザ光の光ビームの大きさを変えて調節し, $0.1 \sim 10^4 \text{ W/cm}^2$ の範囲で変化させることができる. 測定は全て室温で行った. ウエハの状態での PL 強度測定には, p 型 4 元電極層を除去して p 型 InP から励起光を導入した. 励起光は, ウエハの端から 5 mm 以上離れた場所を 5 mm 以上の長さにわたって走査し, 平均 PL 強度を求めた. 発光ダイオードの状態では, InP 基板側から励起光を導入する. この時, 4 元電極層があるためそこからの PL が誤差として数%程度混ざることになるが, 小さいため以下では特別の処置は行わなかった.

理想的な場合 PL 強度は再結合層で発生する電子・正孔対の数に比例し, それは吸収した励起光の量に比例する. そのため, 励起光パワー密度依存性を出すには測定値を面積で割り, 再結合層の厚さで PL 強度を補正する必要がある. 再結合層の厚さに対する補正は実験で決めることにした.

(2) 実験結果

(a) 光励起発光強度の再結合層厚さ依存性

図 3.4 に PL 強度 I_{PL} の再結合層厚さ依存性を示す. 試料上の励起光照射パワー

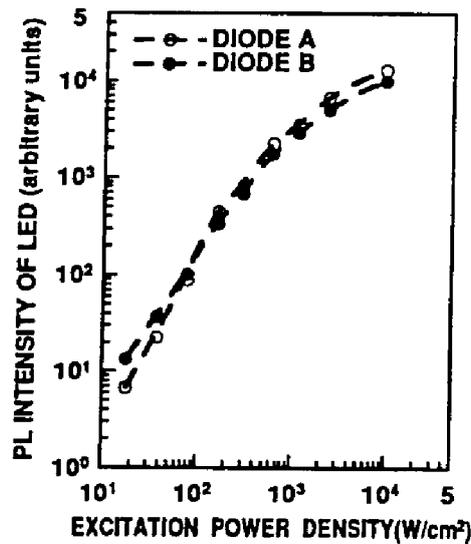


図 3.5: InGaAsP 発光ダイオードの PL 強度と励起光強度.

Fig.3.5 PL intensity vs. excitation power density for InGaAsP LED's.

密度 $10 \sim 10^4 \text{ W/cm}^2$ に対して

$$I_{PL} \propto 1 - \exp(-\alpha d) \quad (3.1)$$

の関係が成り立っている (図 3.4 破線. ただし, $\alpha = 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$). ここで d は再結合層の厚さである. α は励起光に対する吸収係数と考えれば, (3.1) 式は, PL 強度は再結合層に吸収された光パワーに比例することを示している. したがって, 試料の励起強度 (パワー密度) P_{ex} は, 照射光の試料表面でのパワー密度を P_0 , 結晶表面での光の反射率を R として次のように計算される.

$$P_{ex} = P_0(1 - R)\{1 - \exp(-\alpha d)\} \quad (3.2)$$

R の値は InP の比屈折率 3.5 [4] より 0.3 と計算される. α の値は約 $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ と見積もられる. 発光ダイオード用ウェハでは再結合層の厚さが $1 \sim 2 \mu\text{m}$ あるので励起光はほぼ全て結晶に吸収され,

$$P_{ex} = P_0(1 - R) \quad (3.3)$$

と近似できる.

(b) 発光ダイオードの光励起発光強度測定

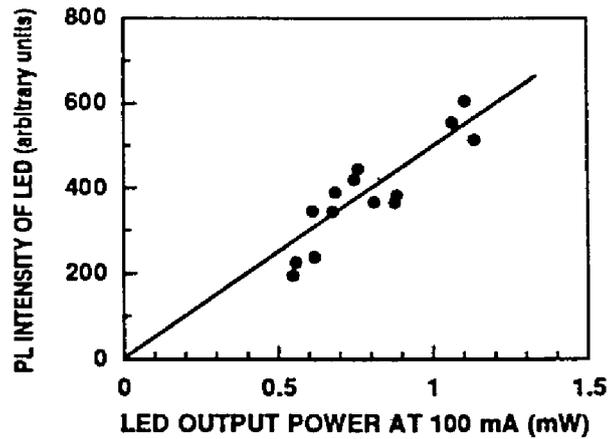


図 3.6: InGaAsP 発光ダイオードの PL 強度と発光ダイオードの 100 mA における光出力. $P_{ex} = 9600 \text{ W/cm}^2$.

Fig.3.6 Relation between PL intensity of InGaAsP LED's and their output power. $P_{ex} = 9600 \text{ W/cm}^2$.

図 3.5に、2 個の発光ダイオード A, B の PL 強度を励起光の強度に対して示す。励起光強度に対して、PL 強度は低励起では $I_{PL} \propto P_{ex}^{1.5} \sim P_{ex}^2$ で増加し、高励起では飽和傾向を示す。また同じ励起光強度で PL 強度を比較すると、 100 W/cm^2 以下の低励起強度ではダイオード B の方が、それ以上の励起強度ではダイオード A の方が PL 強度が強くなっている。図 3.6は、発光ダイオードの PL 強度と発光ダイオードの 100 mA における光出力の関係を示す。励起強度は $P_{ex} = 9600 \text{ W/cm}^2$ である。 $P_{ex} = 27 \text{ W/cm}^2$ の場合 (図 3.1(b)) と異なり、PL 強度と光出力の間に比例関係が見られる。

(c) ウェハの平均光励起発光強度と発光ダイオードの平均光出力の対応

あらかじめウェハの状態では PL 強度を測定した後そのウェハから発光ダイオードを作製し、その光出力を評価した。図 3.7は、ウェハの平均 PL 強度と発光ダイオードの平均光出力を示している。励起光強度は 4000 W/cm^2 、発光ダイオード動作電流は 100 mA である。両者の間には比例関係があり、高い平均 PL 強度を示したウェハから作製された発光ダイオードは高い平均光出力を示している。励起光強度が 1000 W/cm^2 以上であれば同様な結果が得られた。

(3) 3.2.1 項の考察

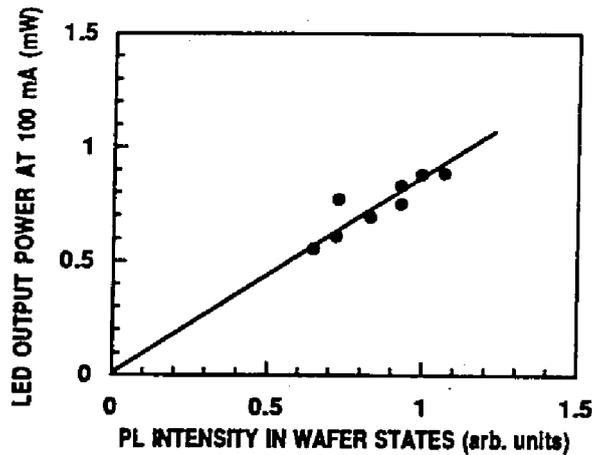


図 3.7: InGaAsP ウェハの平均 PL 強度とそれから作られた発光ダイオードの平均光出力.

Fig.3.7 PL intensity of InGaAsP wafers and output power of LED's made from them.

高励起強度でのウェハの PL 強度から、発光ダイオードの光出力を予測できることが明らかになった。その理由は次のように考えられる。

励起光パワー密度 P_{ex} は、発光ダイオード動作電流密度 J と次の関係にある。

$$J = P_{ex}/h\nu \quad (3.4)$$

ここで $h\nu$ は励起光のエネルギーで、実験に用いた YAG レーザでは 1.17 eV である。これより、図 3.1(b) の例では $P_{ex}=27 \text{ W/cm}^2$ が電流密度 23 A/cm^2 に、 $P_{ex}=9600 \text{ W/cm}^2$ が電流密度 8.2 kA/cm^2 (発光径 $40 \mu\text{m}$ で約 100 mA) に相当することになる。したがって、高励起状態で PL 強度を評価するという事は、ほぼ結晶を発光ダイオードの実際の動作状態 (高電流密度) で評価することに外ならない。従来、PL 評価は数 W ~ 数 10 W/cm² で行われていたため、半導体材料の PL 強度と高注入で使用される発光ダイオードの光出力に対応が付かなかったものと考えられる。

上記の結論は、発光効率を決めている機構が低励起と高励起で異なることを意味する。発光効率 η はキャリアの発光性寿命 τ_r 、非発光性寿命 τ_{nr} によって次式で表される。

$$\eta = (1 + \tau_r/\tau_{nr})^{-1} \quad (3.5)$$

この式より、低励起と高励起で τ_r 、 τ_{nr} の値が異なることになる。 τ_r は次のように表される。

$$\text{低励起: } \tau_r = (Bn_0)^{-1} \quad (\text{不純物添加時})$$

$$= (Bn_1)^{-1} \quad (\text{無添加時}) \quad (3.6)$$

$$\text{高励起: } \tau_r = (Bn_1)^{-1} \quad (3.7)$$

n_0 は不純物添加量によって決まる多数キャリア濃度, n_1 は注入キャリア濃度, B は再結合定数である. 高励起では $n_1 \gg n_0$ を仮定した. 一方 τ_{nr} の大きさを決めている要因として, 低励起では結晶欠陥・再結合層内の横方向へのキャリアの散逸, 高励起では結晶欠陥・オージェ再結合・ヘテロ接合障壁を越えるキャリア漏洩などが考えられる. ここで結晶欠陥は, バルク (bulk) 中およびヘテロ接合界面での欠陥や pn 接合周辺での再結合 [5] などがある. 高励起条件下での PL 強度がウェハにより差異があることから, 上記の原因の中でオージェ再結合やヘテロ接合障壁を越えるキャリア漏洩などの寄与が高いことが推定される. このように, 発光性寿命・非発光性寿命共に低励起と高励起で決定機構が異なるため, デバイスの動作条件に合った励起強度で PL 強度を評価して初めてダイオードの光出力と PL 強度の間に 1 対 1 の関係が成立すると考えられる.

(4) 3.2.1 項のまとめ

1 μm 波長帯 InGaAsP 発光ダイオード用ウェハの再結合層 PL 強度と発光ダイオードの光出力の対応関係を研究し, 下記の点を明らかにした.

- PL 強度は低励起では励起光強度の増加と共に急速に強くなり, 高励起では飽和傾向を示す. PL 強度を複数の試料で比較した場合, 低励起での PL 強度の大小関係と高励起での PL 強度の大小関係が反転することがある.
- 発光ダイオードの 100 mA における光出力は発光ダイオードの低励起での PL 強度と対応がつかないが, 高励起での PL 強度とは 1 対 1 対応がつく. ウェハの面内平均 PL 強度と, そのウェハから作られた発光ダイオードの 100 mA での平均光出力の間でも高励起下では 1 対 1 対応がつく.

高光励起状態とは, 発光ダイオードの高電流密度動作を光励起で再現していることに外ならない. PL 強度が発光ダイオードの光出力と対応するためには, 発光ダイオードの使用条件に適合した励起状態で PL 強度を評価する必要がある.

3.2.2 電極の作製技術

波長 1 μm 帯 InGaAsP 発光ダイオードの構造として, p 型電極用に InGaAsP 層を余分に 1 層設ける構造を図 3.2 に示した. この電極構造は, レーザの電極接触抵抗を改善す

る目的で Oe らにより提案され [6], 以後レーザに広く用いられている. 発光ダイオードに適用したところ, 電流 - 電圧特性のみならず電流 - 光出力特性も著しく改善された.

p 型 InP に対する接触抵抗の研究報告は, 1975 年 Schiavone らによってなされた [7]. 彼らは比較的高い比抵抗 $1 \sim 10 \Omega\text{cm}$ の InP で, $10^{-3} \Omega\text{cm}^2$ の比接触抵抗を得た. その後接触抵抗の研究は行われないうまま, 波長 $1 \mu\text{m}$ 帯発光ダイオードの p 型電極は p 型 InP に対して形成されてきた [8, 9, 10]. Dentai らは発光ダイオードの電流密度 $5 \text{ kA}/\text{cm}^2$ で端子電圧 2 V を報告している [9]. この値はエネルギーギャップの値から考えてかなり高い値で, 接触抵抗はあまり低くないと思われる. p 型 InGaAsP に対しては, 筆者らの発表 [11] とほぼ同時期に Nagai らにより波長 $1.5 \mu\text{m}$ 発光ダイオードの発表の中で接触抵抗 $6 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$ が報告された [12].

本節では, p 型 InP および p 型 InGaAsP に対する接触抵抗と作製条件の関係を明らかにする.

(1) 試料の作製

InP には, 正孔濃度 $p = 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の結晶 (Zn 添加, 比抵抗 $\rho = 0.16 \Omega\text{cm}$, 水平ブリッジマン法: Horizontal Bridgeman) を用いた. より高い正孔濃度での実験も行うため, 真空排気した石英アンブル中でバルク結晶に Zn 拡散を行った試料も用いた. 拡散源として金属 Zn を用い, 温度 500°C および 600°C で 1 時間拡散を行った場合, 拡散深さはそれぞれ $2.6 \mu\text{m}$, $12 \mu\text{m}$ であった. 4 元層は $\text{In}_{0.67}\text{Ga}_{0.33}\text{As}_{0.54}\text{P}_{0.46}$ (PL スペクトルピーク波長: $1.2 \mu\text{m}$) で, p 型 InP 基板上に厚さ $5 \mu\text{m}$ の p 型 InP (Zn 添加, $p = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) を液相成長した後, 連続して厚さ $1.5 \mu\text{m}$ 積層した. 正孔濃度は, $p = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である.

電極構造は $0.8 \mu\text{m}$ 帯発光ダイオードで成果を上げた Au/Zn/Au 3 層構造とし, 真空蒸着法で作製した. 厚さは半導体に接する方からそれぞれ $30, 70, 200 \text{ nm}$ で, Zn の重量比は 10% である. 電極は直径 $30 \sim 100 \mu\text{m}$ の円形で, $420^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$, $2 \sim 10$ 分, 窒素ガス中で熱処理した. 4 元層付きの場合は, 4 元層を電極と同じ大きさにメサエッチング (mesa etching) した.

比接触抵抗 R_c は, Cox-Strack 法 [13] により求めた.

$$d^2 R_T = (\rho/2)d + (4/\pi)R_c \quad (3.8)$$

ここで, R_T は試料抵抗, d は電極の直径で, 試料の厚さは電極直径より十分厚いと仮定している.

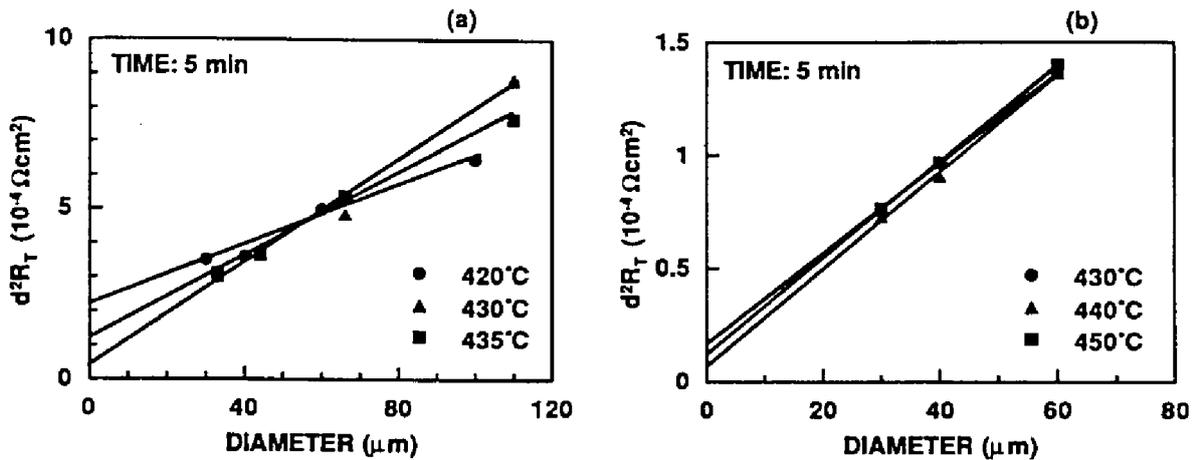


図 3.8: $d^2 R_T$ 対電極直径 d . 熱処理時間 5 分. InP(Zn 拡散なし) (a) および InGaAaP (b).
 Fig.3.8 $d^2 R_T$ vs. d . Heat-treatment time: 5min. For InP(no Zn diffusion) (a) and InGaAaP (b).

(2) 実験結果

熱処理により電極金属の直径が大きくなる現象が見られた。InP では直径が 7% (450°C, 2 分) ~20% (430°C, 10 分) 大きくなった。一方 InGaAsP では極わずかであった。

(a) 接触抵抗

InP では、電流 - 電圧特性は低温・短時間の熱処理では原点付近を除きほぼ直線ではあるが、試料印加電圧の極性により抵抗値は異なった。一方、InGaAsP では実験の範囲内では電流 - 電圧特性はすべて直線的で印加電圧の極性依存性は見られなかった。図 3.8 は、InP(拡散なし) (a) および InGaAaP (b) に対する熱処理時間 5 分での $d^2 R_T$ 対電極直径 d の関係を示す。両者の関係は直線で表され、式 (3.8) が成り立っていることが分かる。直線の勾配から試料の比抵抗が、縦軸切片から比接触抵抗が得られる。実験で得られた InP の比抵抗は $0.1 \sim 0.17 \Omega\text{cm}$ で、実験前の値とほぼ同じであった。InGaAaP では、 $\rho = 0.04 \Omega\text{cm}$ であった。

図 3.9 は比接触抵抗の熱処理温度依存性で、電流 - 電圧特性が直線的で印加電圧の極性依存性のなかった結果だけを示している。InP では 430°C 10 分の熱処理で $R_c = 2.5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$ が、また 450°C 2 分で $R_c = 4 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}^2$ が得られた。一方 InGaAaP では 5 分間の熱処理の場合、440°C で最小値 $R_c = 5 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}^2$ が得られた。

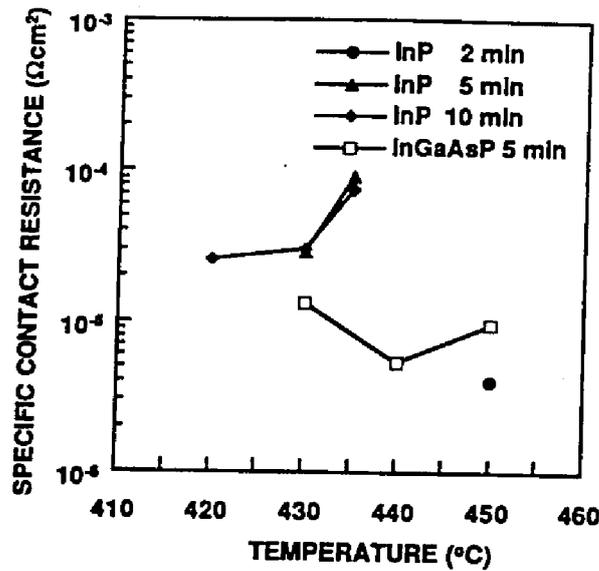


図 3.9: 比接触抵抗の熱処理温度依存性.

Fig.3.9 Heat-treatment temperature dependence of specific contact resistance.

拡散を行った試料は電極作製後 450°C 3 分間熱処理を行い測定した. 500°C 1 時間 Zn 拡散を行った試料の比接触抵抗は $1.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}^2$ で, 拡散を行わない参照試料と同じ値であった. 試料比抵抗は $0.19 \Omega\text{cm}$ と, 拡散による正孔濃度の増加は認められなかった. これに対して, 600°C 1 時間拡散を行った試料の比接触抵抗は, $7.5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$ と, 前者の 1/2 の値となった. 試料比抵抗は $0.08 \Omega\text{cm}$ で拡散により正孔濃度が 2 倍程度に増加していることが推定された.

(b) 熱処理の *pn* 接合特性への影響

420 ~ 450°C における熱処理に対してダイオード特性が影響を受けないかを, InP *pn* 接合ダイオードを作製して調べた. n 型 InP 基板に n 型 InP ($n = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$), p 型 InP ($p = 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) を結晶成長したウェハを用いて, 直径 100 μm のメサダイオードを作製した. 熱処理時間を 5 分間として逆方向絶縁破壊特性の熱処理温度依存性を調べた. 熱処理温度 440°C 以下では 17 ~ 20 V で急峻な絶縁破壊が起こったが, 450°C の熱処理では絶縁破壊電圧が 7 ~ 10 V へと低下し, かつ低電圧から漏洩電流が生じるようになった. 熱処理の *pn* 接合特性への影響の実験結果から, 熱処理温度は 440°C 以下とすべきであることが分かる. 発光ダイオードは InGaAsP-InP の *pn* 接合であり InP そのものではないが, 450°C 以上の熱処理はやはり使用すべきではないと思われる. 同様に, Zn 拡散による接触抵抗の改善は, 拡

散に 600°C の高温を要するため使用できないことになる。たとえ熱処理が許されたとしても正孔濃度は $\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度にしか増加せず、拡散による大幅な接触抵抗の改善は望めない。

(3) 3.2.2 項の考察

InGaAsP 層が低接触抵抗を与える理由、および InGaAsP 電極層の組成を考察する。

熱処理温度 440°C 以下で比接触抵抗の最小値は、InP では $2.5 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$ 、InGaAsP では $5 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$ であった。後者は前者の 1/5 の値である。InP と InGaAsP に対するこの接触抵抗の違いは、エネルギーギャップと正孔濃度の違いに起因すると考えられる。両者に対する Zn の固溶限度を液相成長実験の報告で調べると、InP で $p = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [14] $\sim 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [15, 16]、InGaAsP で $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [16] と、InGaAsP の方が InP より約 1 桁 Zn の固溶限度が大きいことが分かった。このことから、結晶成長の負担が増加するという不利な点はあるが、InGaAsP が低接触抵抗を実現するために極めて有効であることになる。

良好な接触抵抗を得るために付加された 4 元電極層は、その組成 (エネルギーギャップ) によっては再結合層で発生し電極に向かった光を吸収することになる。それを避けるには、電極層のエネルギーギャップを再結合層のエネルギーギャップより充分大きくすればよい。しかし、発光波長が $1.2 \mu\text{m}$ の場合には電極層の組成が InP に近くなってしまい接触抵抗の点からは望ましくない。そこで、光の吸収をなるべく少なくし、かつ電極抵抗を低くできる電極層の組成を検討した。

発光スペクトルが 4 元電極層の吸収領域に重なっている場合の光取り出し効率を計算する。発光スペクトルの内吸収されない部分は 2.2.3 項と同様の考えで計算し、吸収される部分は結晶表面に向かった光だけが外部に取り出されると仮定して計算した。外部に取り出される光出力 P_{out} は次式で表される。

$$P_{\text{out}} = P_{\text{in}} \left\{ \frac{1 + r_c}{1 - r_c R} \frac{S - S_a}{S} + \frac{S_a}{S} \right\} (1 - R) T \sin^2 \frac{\theta_c}{2} \quad (3.9)$$

ここで、 P_{in} 、 R は発光ダイオードの内部で発生する光出力および結晶表面でのフレネル反射率で (2.90) 式で定義されている。 T は発生した光が結晶表面に達する割合、 θ_c は空気 / 結晶界面での全反射を起こす臨界角、 r_c は p 型電極の反射率、 S は発光スペクトルの面積 (エネルギーに関する積分)、 S_a は発光スペクトルの内 4 元電極層に吸収される部分の面積である。発光スペクトルは図 3.13 を使用した。一方、電極抵抗は正孔濃度の逆数に比例す

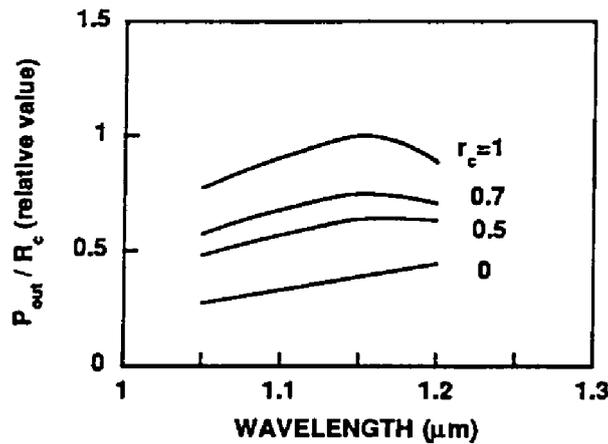


図 3.10: 光出力と電極の比接触抵抗の比 (相対値) の波長依存性 (計算). r_c は p 型電極の反射率.

Fig.3.10 Wavelength dependence of P_{out}/R_c . (calculation. relative value.)

ること, 最大正孔濃度は, PL ピーク波長 $1.2 \mu\text{m}$ の組成の $p = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から同 $0.96 \mu\text{m}$ の InP の $p = 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ まで波長に対して直線的に変化することなどを仮定して [17] 電極抵抗を推定した. 4 元電極層の良さの指標として, 光出力と電極の比接触抵抗の比を計算した. 図 3.10 に p 型電極の反射率 $r_c = 0, 0.5, 0.7, 1$ に対する指標の計算結果を示す ($r_c = 1$ に対する最大値で正規化). これより, 電極の反射率が 0 でないかぎり, 発光波長 $1.2 \mu\text{m}$ に対して 4 元電極層の吸収端波長 λ_c が $1.1 < \lambda_c < 1.2 \mu\text{m}$ であれば, 最大値の 0.9 以上の指標が各反射率の電極で得られる. PL ピーク波長と吸収端波長はほぼ等しいので, この条件を満足する PL ピーク波長をもつ 4 元電極層が望ましい組成となる. $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ の組成 [18] では, $x: 0.17 \sim 0.24, y: 0.64 \sim 0.48$ である.

(4) 3.2.2 項のまとめ

波長 $1 \mu\text{m}$ 帯 InGaAsP 発光ダイオードの p 型電極の作製条件とその電気的特性を調べ, 次の結論を得た.

- 正孔濃度 $p = 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の InP に対して, ウェハ内部の pn 接合特性を劣化させない温度範囲で最小 $2.5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$ の比接触抵抗が得られた.
- 正孔濃度 $p = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の InGaAsP (PL ピーク波長 $1.2 \mu\text{m}$) では最小の比接触抵抗値 $5 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}^2$ がウェハ内部の pn 接合特性を劣化させない温度範囲で得

られた。この値は、波長 $0.8 \mu\text{m}$ 帯発光ダイオードの p 型電極の比接触抵抗と同等の大きさである。

- 波長 $1.2 \mu\text{m}$ の発光ダイオードでは、光の吸収と比接触抵抗の観点から 4 元電極層の組成は PL スペクトルピーク波長で $1.1 \sim 1.2 \mu\text{m}$ が望ましい。

本研究後も p 型 InP に対する接触抵抗低減の努力は行われた [19, 20, 21, 22, 23, 24]。最も低い比接触抵抗は $4 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$ で [24] 本研究と同程度であり、InGaAsP に対する本研究の比接触抵抗 $5 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}^2$ と比べて 1 桁高い状態である。

3.3 デバイス特性の評価

3.3.1 発光ダイオードの作製

図 3.2 に示した構造の InGaAsP 発光ダイオードを作製し、そのデバイス特性を研究した。第 2 章で研究した AlGaAs 発光ダイオードと同様に、使用される光ファイバに高い効率で光パワーを結合でき、かつ高い信頼性が期待できる構造である。

結晶構造は (111)B Sn 添加 n 型 InP 基板の上に LPE 法で作製された 4 層からなる。n 型 InP 層 (Sn 添加, $n = 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 厚さ $5 \mu\text{m}$) は、緩衝層および正孔閉じ込め層を兼ねている。4 元層 $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}_{0.52}\text{P}_{0.48}$ (エネルギーギャップ 1.016eV , PL ピーク波長 $1.24 \mu\text{m}$) は再結合層で、厚さ $1 \mu\text{m}$, $n = 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ (無添加) $\sim 1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ (Sn 添加) である。p 型 InP (Zn 添加, $p = 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 厚さ $1.5 \mu\text{m}$)、4 元層 $\text{In}_{0.79}\text{Ga}_{0.21}\text{As}_{0.44}\text{P}_{0.56}$ (エネルギーギャップ 1.088eV , PL ピーク波長 $1.14 \mu\text{m}$, $p = 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 厚さ $0.5 \mu\text{m}$) は、それぞれ電子閉じ込め層および良好な p 型接触抵抗を実現するための電極層である。p 型電極材料は AuZn, 直径は $40 \mu\text{m}$ とした。p 電極には Au のヒートシンクをメッキで付けている。n 電極材料は AuGe, チップの大きさは $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$, InP 基板は研磨により約 $100 \mu\text{m}$ の厚さとした。なお、半導体の伝導型を p, n 反転した構造も考えられるが、同じキャリア濃度ならば n 型基板を用いる方が p 型基板を用いるよりも全抵抗が著しく小さくなると見積られたので、n 型基板を用いてデバイスの検討を行った。また再結合層を n 型としたのは、検討した p 型不純物 Zn が結晶成長中に拡散し、pn 接合が InP 中に形成されて著しく特性が劣化するためである。

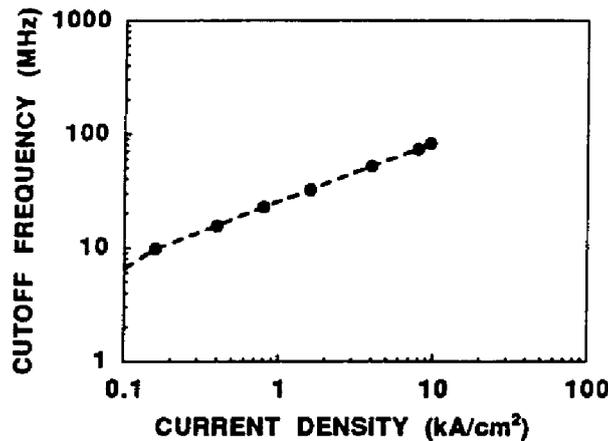


図 3.11: InGaAsP 発光ダイオード遮断周波数の電流密度依存性.

Fig.3.11 Driving current-density dependence of cutoff frequency in InGaAsP LED's.

3.3.2 周波数特性

周波数特性の測定回路は図 2.28 と同じである。ただし、受光デバイスには Ge アバランシホトダイオードを用いた。測定は、変調度 10%、デバイスヒートシンク温度 21°C で行った。

図 3.11 は、遮断周波数の電流密度依存性を示す。再結合層は無添加で、電子濃度は約 $n = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である。遮断周波数は $J < 0.1 \text{ kA/cm}^2$ を除き、電流密度の 1/2 乗に比例している。電流密度 $J = 8 \text{ kA/cm}^2$ で遮断周波数 $f_c = 77 \text{ MHz}$ である。他の高い電子濃度を有する発光ダイオードでも、遮断周波数は電流密度の 1/2 乗にほぼ比例した。

図 3.12 に、遮断周波数の再結合層電子濃度依存性を示す。動作電流は 20 mA ($J = 1.6 \text{ kA/cm}^2$) および 100 mA ($J = 8 \text{ kA/cm}^2$) である。両電流において遮断周波数は $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度までは電子濃度にほとんど依らず一定で、電流 20 mA のとき約 20 MHz, 100 mA のとき約 50 MHz であった。それ以上の電子濃度では遮断周波数は電子濃度の増加と共に高くなり、電流 100 mA のとき $n = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で 100 MHz が得られた。

3.3.3 発光スペクトルと光出力

発光スペクトルの計測には PbS ホトセルを、光出力の測定には直線性の良い Ge ホトダイオードを較正して用いた。

図 3.13 は、図 3.11 に遮断周波数の動作電流依存性を示した発光ダイオードの発光スペクトルである。中心波長は $1.22 \mu\text{m}$, 半値全幅は $0.1 \mu\text{m}$ であった。 $0.8 \mu\text{m}$ 波長帯 AlGaAs

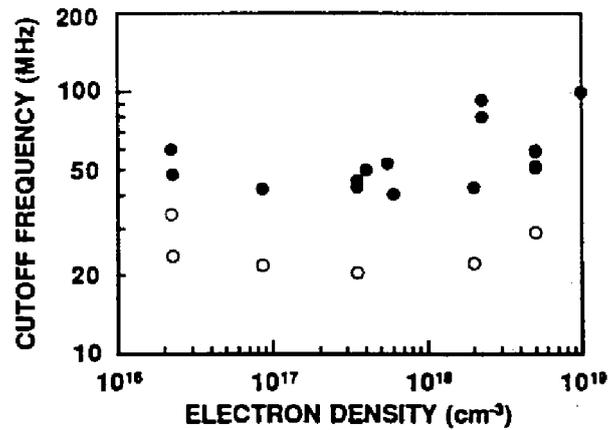


図 3.12: 遮断周波数の再結合層電子濃度依存性. 電流 20 mA(白丸) および 100 mA (黒丸).

Fig.3.12 Electron density in the recombination layer vs. cutoff frequency for InGaAsP LED's. Driving current 20 mA (open circle) and 100 mA (closed circle).

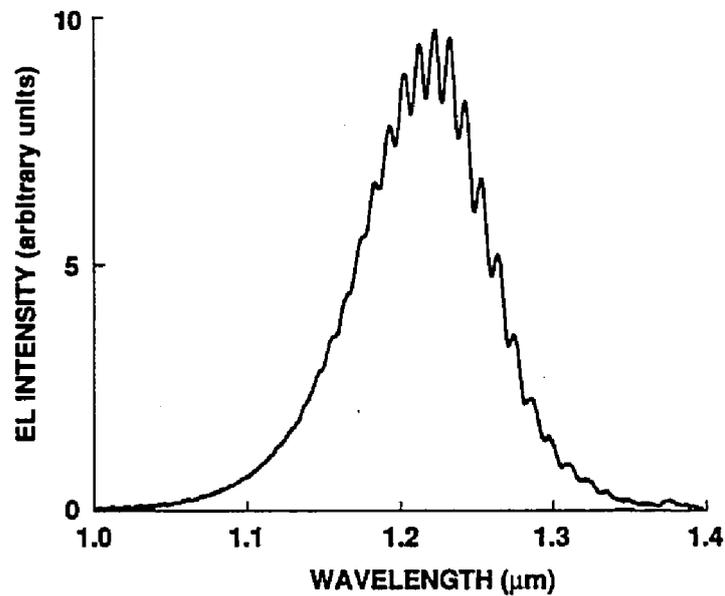


図 3.13: InGaAsP 発光ダイオードの発光スペクトル.

Fig.3.13 Emission spectrum of InGaAsP LED.

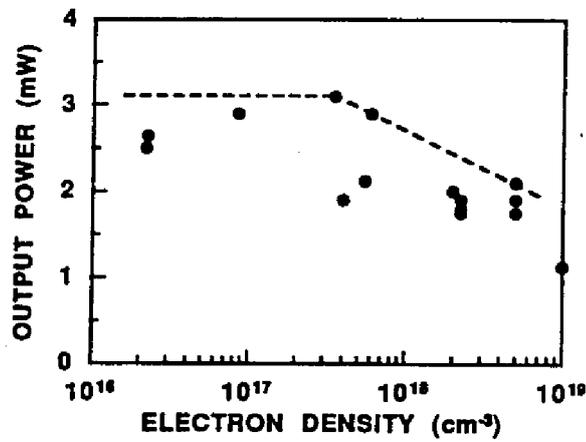


図 3.14: InGaAsP 発光ダイオード光出力の再結合層電子濃度依存性.

Fig.3.14 Output power vs. electron density in the recombination layer for InGaAsP LED's.

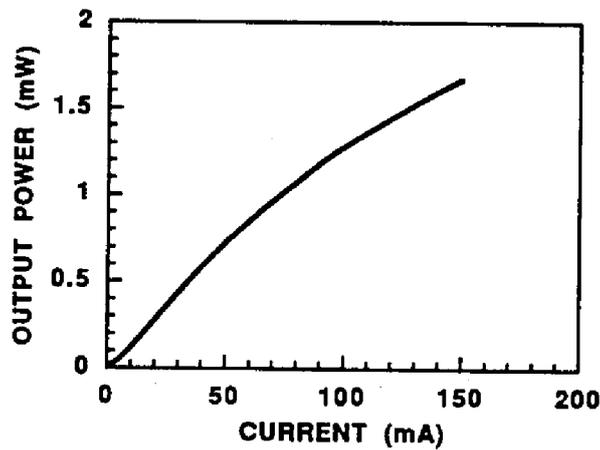


図 3.15: InGaAsP 発光ダイオードの光出力対電流の関係.

Fig.3.15 Output power vs. driving current for InGaAsP LED.

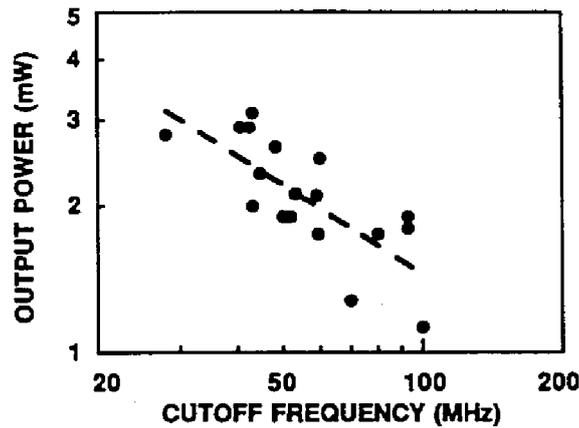


図 3.16: InGaAsP 発光ダイオードの光出力と遮断周波数.

Fig.3.16 Relation between output power and cutoff frequency for InGaAsP LED's.

発光ダイオードと同様、スペクトルには振動が見られる。

図 3.14 は、光出力の再結合層電子濃度依存性を示す。 $n < 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ では光出力は約 3 mW, それ以上の電子濃度では電子濃度の増加と共に緩やかに減少する。

図 3.15 は、図 3.11 に遮断周波数の電流依存性を示した発光ダイオードの光出力対電流の関係を示す。 50 mA 以上の電流で光出力の飽和傾向が見られる。

図 3.16 は発光ダイオードの光出力と遮断周波数の関係を示している。 光出力は遮断周波数のほぼ 0.6 乗で減少している。

3.4 考察

波長 $1 \mu\text{m}$ 帯の発光ダイオードの光出力 - 電流の直線性は波長 $0.8 \mu\text{m}$ 帯 AlGaAs 発光ダイオードと比べて著しく悪く、高出力化を妨げる一因となっている。 他方、 $1 \mu\text{m}$ 波長帯半導体レーザにおいては発振しきい値電流の温度特性が悪く、その原因は発光ダイオードの光出力飽和現象と同じではないかと推定されていた。 候補となる機構として、スーパーluminescence (superluminescence)[25], オージェ再結合 [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33], ヘテロ接合付近での非発光性再結合 [34, 35], ヘテロ接合を越える漏洩電流 [36, 37, 38, 39], 価電子帯吸収 [40, 41] などが提案されていた。 ダブルヘテロ構造においてキャリアに対する障壁高さが大きくなる $1.5 \mu\text{m}$ 帯のレーザでも $1.3 \mu\text{m}$ 帯レーザ同様発振しきい値電流の温度特性が悪い [42] ことや、発光スペクトルから熱い電子の存在が推測される [43, 44, 45, 46] ことから、上記の内オージェ再結合が最有力の機構と考えられる。 本節では、実験で得られた周波数特性や光出力 - 電流特性をオージェ再結合を考慮して考察する。

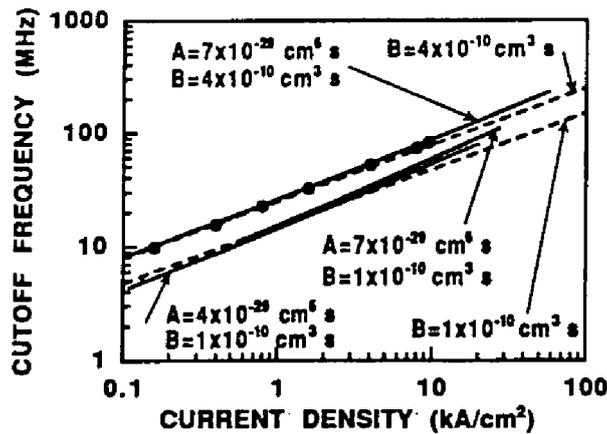


図 3.17: 遮断周波数対動作電流密度の計算結果. 黒丸は実験.

Fig.3.17 Calculated cutoff frequency vs. current density. Closed circle: experiments for InGaAsP LED's.

さらに、オージェ再結合の検討と光出力の向上策について述べる。

3.4.1 周波数特性

波長 $1 \mu\text{m}$ 帯発光ダイオードの周波数特性としては、発光波長 $1.2 \sim 1.3 \mu\text{m}$ 、電流密度約 5 kA/cm^2 において 3dB 遮断周波数 $50 \sim 90 \text{ MHz}$ の報告が 1 件ある [9] だけで、詳しい特性は明らかでなかった。第 2 章で得られた知見を基に考察を行う。

発光ダイオードの構造がダブルヘテロ構造であること、動作電流密度が高いことなどから、キャリアは 2 分子衝突を起こしていると考えられる。そこで (2.77) 式にしたがってその場合の遮断周波数の電子濃度依存性、および電流密度依存性を計算した。

図 3.17 の点線は、再結合定数 $B = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ および $4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ の場合の遮断周波数対動作電流密度の計算結果である。ここで、再結合層の厚さ $d = 1 \mu\text{m}$ とした。 $B = 4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ の場合の計算結果は実験と極めてよく一致している。このようにして決定した再結合定数は、他の多くのダイオードの実験結果から $B = 1 \sim 4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ の範囲に存在した。

上で検討した 2 分子衝突は発光性再結合である。そこで次に、波長 $1 \mu\text{m}$ 帯発光ダイオードの主たる非発光性再結合機構と考えられるオージェ再結合が周波数特性におよぼす影響を検討する。再結合層は無添加で電流密度は高く、発光性再結合は 2 分子衝突の状態にあるとする。 τ_r, τ_A を発光性再結合寿命およびオージェ再結合寿命とし、 τ はそれらを合成した電子の寿命とする。各寿命は、その再結合の機構から注入電子密度 n および n^2 に比例する。 A, B をオージェおよび発光性再結合定数、 d を再結合層の厚さ、 q を電子の電

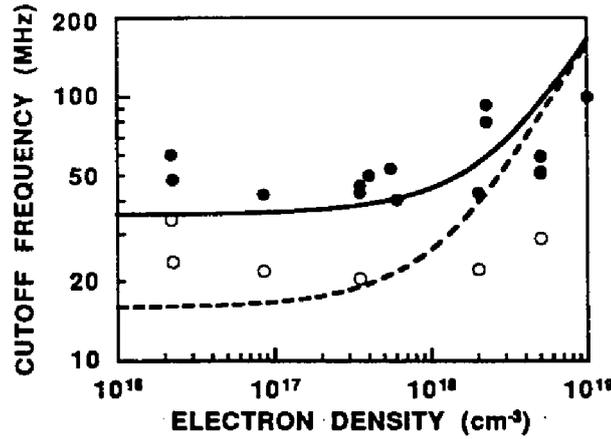


図 3.18: 遮断周波数対再結合層電子濃度の計算結果. 実線: 電流 100mA, 点線: 20 mA. 黒丸, 白丸はそれぞれ電流 100 mA, 20 mA に対する実験結果.

Fig.3.18 Calculated cutoff frequency vs. electron density in the recombination layer for 100 mA (bold line) and 20 mA (broken line) for InGaAsP LED's. Closed circle: experimental results at 100 mA and open circle: at 20 mA.

荷とすると, 次の関係が成り立つ.

$$\begin{aligned} \tau^{-1} &= \tau_r^{-1} + \tau_A^{-1} \\ &= Bn + An^2 \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$n = J\tau/qd \quad (3.11)$$

再結合層厚さ $d = 1\mu\text{m}$ とした場合の遮断周波数の電流密度依存性の計算結果を, 3 種類の A, B の組合せに対して図 3.17 に示す. 計算によれば, オージェ再結合を考慮しても遮断周波数の値やその電流に対する依存性 $f_c \propto i^{1/2}$ はほとんど変わらない.

図 3.18 は, 再結合層厚さ $1\mu\text{m}$, 再結合定数 $B = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ として遮断周波数の電子濃度依存性を計算した結果である. オージェ再結合の遮断周波数に対する影響は小さいとして, 計算にはオージェ再結合の項は省略した. 電流は 20 mA ($J = 1.6 \text{ kA}/\text{cm}^2$) および 100 mA ($J = 8 \text{ kA}/\text{cm}^2$) である. 両電流において, $n < 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ では遮断周波数は電子濃度にほとんど依存せず, それ以上の電子濃度では増加する. $n = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 付近では, 遮断周波数はほぼ電子濃度に比例して増加している. 実験結果と計算結果は, ほぼ一致している.

以上, 波長 $1.2\mu\text{m}$ の InGaAsP 発光ダイオードの周波数特性を理論・実験両面から検討した. 遮断周波数の電流依存性や不純物濃度依存性は, 再結合に対する 2 分子衝突モデルで説明できた. 波長 $1\mu\text{m}$ 帯発光ダイオードにおける典型的な非発光性再結合機構であるオージェ再結合は, 遮断周波数の値やその電流依存性 $f_c \propto i^{1/2}$ をほとんど変化させな

いことが分かった。

3.4.2 発光スペクトルと光出力

発光スペクトルに、結晶表面と p 型電極間での多重反射により生じた振動が明瞭に見られることから、4 元電極層を含め結晶内部の吸収は少なく、結晶内部で発生した光のうち臨界角度内で結晶表面に到達する光は全て外部に取り出されると考えられる。InGaAsP の屈折率として 3.5 [4] を用い、再結合層中の光の吸収は層が薄いので無視すると、前章 2.2.3 項と同様の方法で推定して外部量子効率の値は約 4% となる。この値は、0.8 μm 波長帯ダブルヘテロ構造 AlGaAs 発光ダイオードと同じである。この値を用いると、波長 1.24 μm で動作電流 100 mA のとき、最大光出力 4 mW が得られることになる。

実験で得られた最大出力は、電流 100 mA で約 3 mW, 50 mA で 2mW であった。これからこのダイオードの内部量子効率は、約 0.75(100 mA) および 1 (50 mA) と推定される。しかし実験に用いた多くのダイオードで、100 mA での内部量子効率は約 0.5, 50 mA では 0.7 程度と見積られた。

内部量子効率が低い原因の一つとして、デバイスの温度上昇が考えられる。これを調べるため、発光ダイオードの温度を 10°C から 70°C まで変化させて光出力を測定した。その結果、光出力は温度に対してほぼ直線的に減少し、その減少割合は、10°C ~ 70°C の範囲で $-0.5\%/^{\circ}\text{C}$ であった [47, 48]。この値は、0.8 μm 波長帯ダブルヘテロ構造 AlGaAs 発光ダイオードに対する値 ($-0.5\%/^{\circ}\text{C}$) [49] とほぼ同じである。50% の減少に対応する 100°C もの温度上昇は、発光スペクトルのピーク波長の変移などから見てあり得ない。したがって、温度上昇は低い発光効率の主原因とは考えられない。

次に、オージェ再結合の光出力に及ぼす影響を検討する。再結合層は無添加で、キャリアの発光性再結合は 2 分子衝突の状態にあるとする。式 (3.10) を用いると、発光効率 η は次式で表される。

$$\eta = \frac{Bn}{Bn + An^2} \quad (3.12)$$

式 (3.10) ・ (3.11) と組み合わせることにより、発光効率の電流密度依存性を計算することができる。図 3.19 は、 A , B に対する 3 種類の値の組合せに対する計算結果である。ここで再結合層の厚さは 1 μm としている。電流密度の増加と共にオージェ再結合の項が発光性再結合の項より速く大きくなるため、効率は電流密度の増加と共に低下する。たとえば、相対的にオージェ再結合が余り大きくない $A = 7 \times 10^{-29} \text{ cm}^6/\text{s}$, $B = 4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ の場合、電流 0 の極限で効率は 1, $J = 10 \text{ kA}/\text{cm}^2$ では 0.83 と比較的効率低下は少ないのに対し、 $A = 7 \times 10^{-29} \text{ cm}^6/\text{s}$, $B = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ と相対的にオージェ再結合の割合が

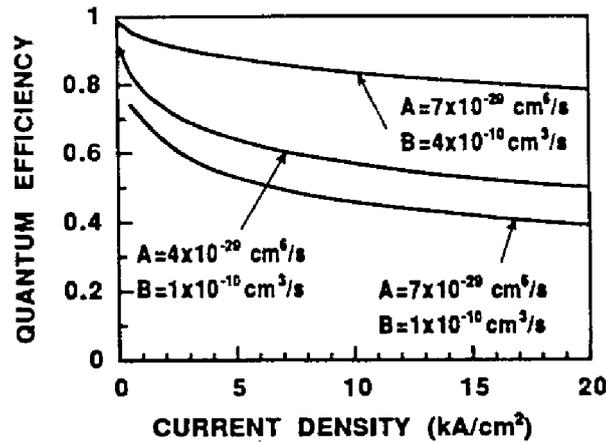


図 3.19: InGaAsP 発光ダイオード量子効率の電流密度依存性 (計算).

Fig.3.19 Current-density dependence of quantum efficiency for InGaAsP LED's (calculation).

大きい場合、電流密度の増加と共に、効率は $0.8 (J \approx 0)$ から、 $0.52 (J = 5 \text{ kA/cm}^2)$ 、 $0.45 (J = 10 \text{ kA/cm}^2)$ へと大きく低下する。光出力対電流特性が広い温度範囲で測定され、報告されている [28, 30, 31, 50, 51, 52]。低温 ($100 \sim 200\text{K}$) での発光効率を 1 と仮定すると室温の発光効率は約 0.4 と推定される。これは、計算を行った中で、相対的に最もオージェ再結合が盛んな場合の結果に極めて近い。

図 3.20 は対応する光出力の計算結果である。 $A = 7 \times 10^{-29} \text{ cm}^6/\text{s}$ 、 $B = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ の場合、電流 50 mA で 1.1 mW、同 100 mA で 1.9 mW、また $A = 4 \times 10^{-29} \text{ cm}^6/\text{s}$ 、 $B = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ の場合、1.3 mW(50 mA)、2.4 mW(100 mA) であった。これらの計算結果は実験結果に近い値であり、電流 100 mA での発光効率は 0.6 ~ 0.45 程度に低下していると推定される。

電流 100mA における光出力 P_{100} と、50 mA における光出力 P_{50} の比は、理想的には 2 であるが、図 3.15 に示した実験結果で 1.8、他の多くのダイオードで 1.4 ~ 1.6 と著しい飽和特性を示した。ちなみに、非直線性を問題にした $0.8 \mu\text{m}$ 波長帯ダブルヘテロ構造 AlGaAs 発光ダイオードの P_{100}/P_{50} は 1.98 以上である。図 3.20 の計算の場合、 P_{100}/P_{50} は約 1.8 ($A = 7 \times 10^{-29} \text{ cm}^6/\text{s}$ 、 $B = 4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$) で、実験よりやや良い結果を与えた。

以上、波長 $1.2 \mu\text{m}$ の InGaAsP 発光ダイオードのスペクトルと光出力を検討した。電流 100 mA(電流密度 8 kA/cm^2) における光出力は、再結合層の多数キャリアである電子濃度に対して $n < 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ では一定で 3 mW、それ以上の電子濃度では電子濃度の増加と共に減少した。電流に対しては、増加と共に飽和傾向 (電流増加に伴う内部量子効率の低下) を示した。この光出力の飽和特性は、光出力の温度依存性の実験結果から温度

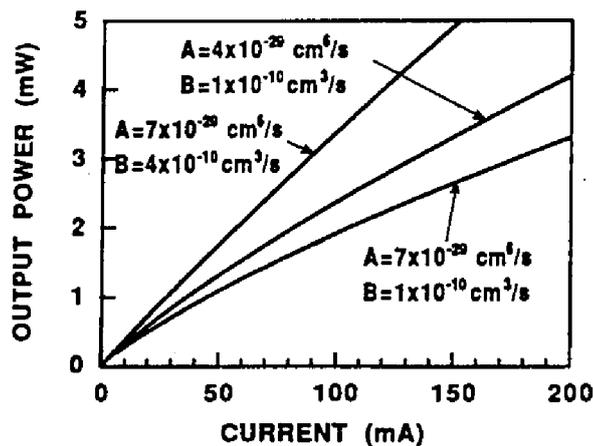


図 3.20: InGaAsP 発光ダイオード光出力対電流 (計算).

Fig.3.20 Calculated output power vs. current for InGaAsP LED's.

上昇によるものではないことが推定された。非発光再結合の機構としてオージェ再結合を考慮して量子効率や光出力を計算したところ、実験との良い一致が見られた。これより、内部量子効率は 50 mA で 0.7 ~ 1, 100 mA で 0.5 ~ 0.75 と推定された。

3.4.3 オージェ再結合

オージェ再結合には複数の機構: 一对の電子・正孔と電子が関係する CHCC 機構と、一对の電子・正孔と正孔が関係する CHSH 機構がある (図 3.21. さらに両機構に対してホロンが関与する機構もあるが遷移確率は前二者よりはるかに小さい)。この内、CHCC 機構では図 3.21から知られるように、オージェ再結合によりエネルギーギャップ程度の高いエネルギーをもった電子、いわゆる熱い電子が生成される。この電子は、ヘテロ障壁を漏洩する可能性がある。そこで、発光波長が互いに異なる 2 層の再結合層をもつ発光ダイオードを作製し、漏洩キャリアの有無を確認することによってオージェ再結合の内容を検討した。

(1) 実験

図 3.22 は、キャリア漏洩の実験用に試作した発光ダイオードの層構造 (a) とエネルギーギャップ (b) を示す。

p 型 (001) InP 基板 (Zn 添加 $p = 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 上に、液相成長法で P 型 InP (Cd 添加 $p = 1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 厚さ $5 \mu\text{m}$), p 型 $\text{In}_{0.89}\text{Ga}_{0.11}\text{As}_{0.24}\text{P}_{0.76}$ (Cd 添加 $p = 3 \times$

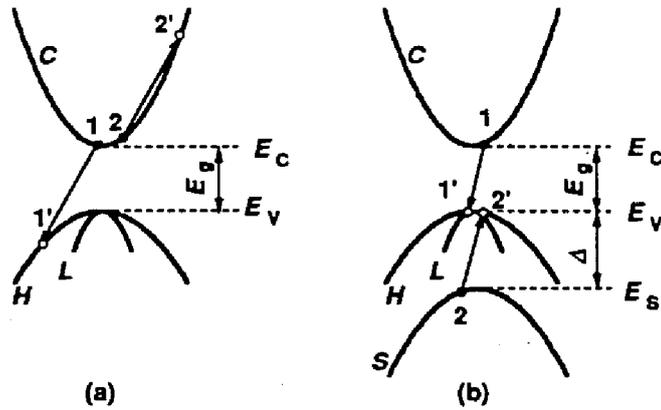


図 3.21: エネルギー帯構造とオーজে再結合機構. CHCC 機構 (a) と CHSH 機構 (b).
 Fig.3.21 Energy band diagram and Auger recombination mechanisms. CHCC (a) and CHSH (b).

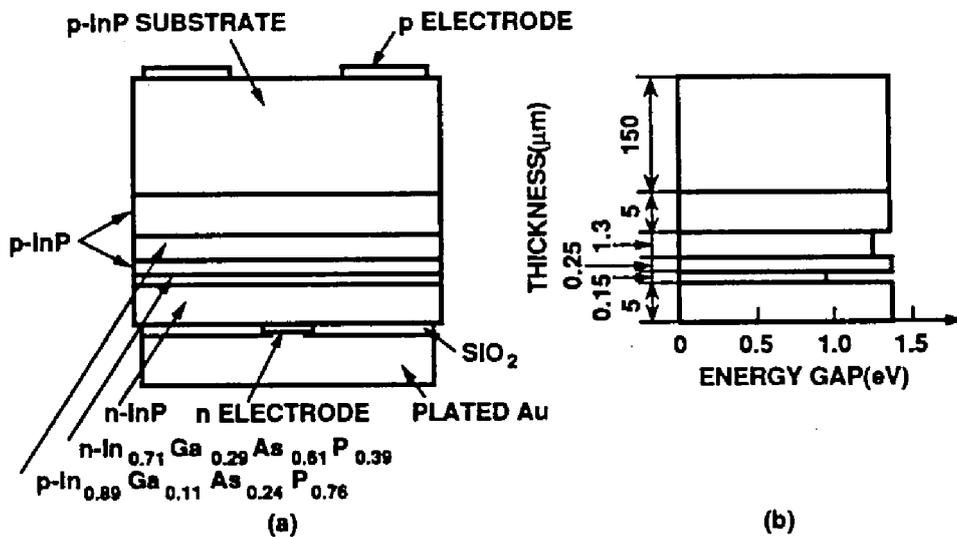


図 3.22: キャリア漏洩検出層付き InGaAsP 発光ダイオードの層構造 (a) とエネルギーギャップ (b).
 Fig.3.22 InGaAsP LED with a leakage-carrier detection layer. Layer structure (a) and energy gap (b).

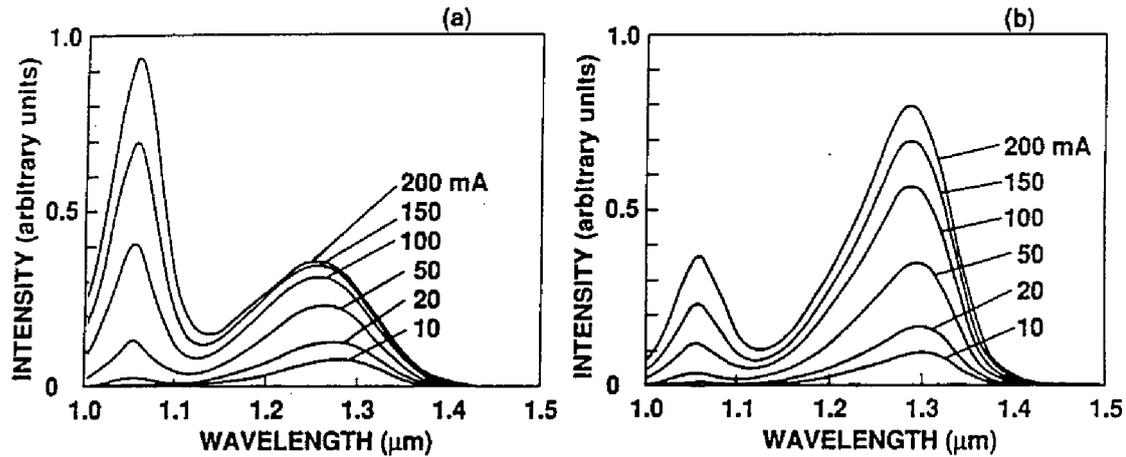


図 3.23: キャリア漏洩検出層付き InGaAsP 発光ダイオードの発光スペクトル. n 電極直径 20 μm (a) および 80 μm (b).

Fig.3.23 Emitting spectra of InGaAsP LED's with carrier-leakage detection layer. Diameter of n-electrode: 20 μm (a) and 80 μm (b).

10^{17} cm^{-3} , 厚さ 1.3 μm), p 型 InP(Cd 添加 $p = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 厚さ 0.25 μm), n 型 $\text{In}_{0.71}\text{Ga}_{0.29}\text{As}_{0.61}\text{P}_{0.39}$ (Sn 添加 $n = 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 厚さ 0.15 μm), n 型 InP(Sn 添加 $n = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 厚さ 5 μm) の 5 層を連続成長した。

本研究では 4 元電極層を設けることはできないので, 図 3.2 の発光ダイオードとは p と n を逆にして低接触抵抗が得られる n 型 InP 上に微小電極を形成している. n 電極直径は, 20 μm および 80 μm である. 電極やヒートシンクの構造, 電極材料などは, 図 3.2 の発光ダイオードと同じである. n 型 InP 層を 5 μm と厚くしているのは, 電極からの Au が拡散によって再結合層に到達するのを避けるためである.

n 型 $\text{In}_{0.71}\text{Ga}_{0.29}\text{As}_{0.61}\text{P}_{0.39}$ は通常の発光ダイオードの再結合層に当たる層で, 発光波長は 1.3 μm である. p 型 $\text{In}_{0.89}\text{Ga}_{0.11}\text{As}_{0.24}\text{P}_{0.76}$ は, ヘテロ障壁を越えてきた電子を再結合して波長 1.05 μm の光に変換する漏洩電子検出層である.

(2) 実験結果

図 3.23 (a), (b) は, それぞれ n 電極直径 20 μm および 80 μm に対応する発光スペクトルである. 電流は 10 mA ~ 200 mA である. 発光スペクトルには波長 1.05 μm , および 1.3 μm の発光が見られる. 電極直径 20 μm および 80 μm の発光ダイオードの実際の発光径は約 40 μm および 110 μm であった. したがって, 図 3.23(b) は 0.1 ~ 2 kA/cm^2 の電流密度範囲の発光スペクトルを, 図 3.23(a) は 0.8 ~ 16 kA/cm^2 の電流密度範囲の発

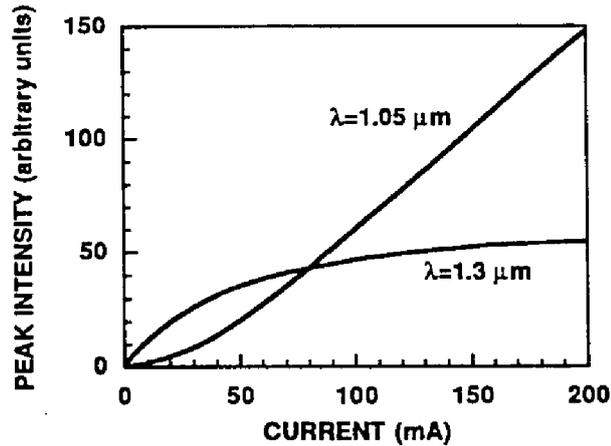


図 3.24: 発光スペクトル中の波長 $1.05 \mu\text{m}$ と $1.3 \mu\text{m}$ のピーク値の大きさの動作電流依存性.

Fig.3.24 Peak intensities of $1.05 \mu\text{m}$ and $1.3 \mu\text{m}$ spectra vs. driving current of InGaAsP LED with a leak detection layer.

光スペクトルをそれぞれ表していることになる。図 3.24 は、図 3.23(a)における波長 $1.05 \mu\text{m}$ と $1.3 \mu\text{m}$ の発光スペクトルのピーク値の大きさを、動作電流に対して示している。動作電流が小さい間は、波長 $1.3 \mu\text{m}$ の発光の方が波長 $1.05 \mu\text{m}$ の発光より強く、本来の再結合層でキャリアが主として再結合していることが分かる。電流の増加と共に両波長の発光が共に増大するが、電流 80 mA (電流密度 6.4 kA/cm^2) 以上で波長 $1.05 \mu\text{m}$ の発光の方が波長 $1.3 \mu\text{m}$ の発光より強くなる。すなわち高電流域ではヘテロ接合を漏洩するキャリアが多数を占めるようになる。

波長 $1.3 \mu\text{m}$ の発光スペクトルのピーク波長は、電流増加と共に短波長側へ移動している。これは、バンドフィリング (band filling) と呼ばれる現象で、高注入時高いエネルギー準位までエネルギー帯がキャリアで占められるために生じた現象である。本実験では、再結合層の厚さが $0.15 \mu\text{m}$ と薄いため、バンドフィリング現象が顕著に現れたものと考えられる。一方、波長 $1.05 \mu\text{m}$ の発光スペクトルは、再結合層の厚さが $1.3 \mu\text{m}$ と厚いためこの現象は見られない。

(3) 発光強度の計算

CHCC 機構と CHSH 機構によるオージェ再結合確率が計算されている [53, 54] が、両確率の大小関係は研究者により異なる。そこで、ここでは両機構による再結合が 1 対 1 で生じていると仮定する。正孔は電子と比べて有効質量が 10 倍程度重いため漏洩電流には

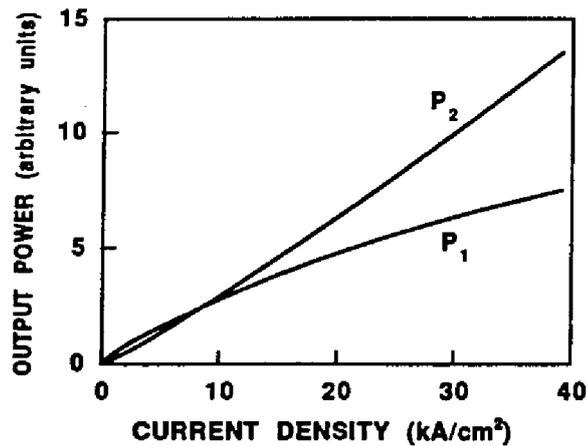


図 3.25: 光出力の電流密度依存性 (計算結果). P_1 は波長 $1.3 \mu\text{m}$ の発光, P_2 は波長 $1.05 \mu\text{m}$ の発光.

Fig.3.25 Calculated output power of InGaAsP LED's with leak- detection layer. P_1 for $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ and P_2 for $\lambda = 1.05 \mu\text{m}$.

ほとんど寄与しない. したがって漏洩電流に寄与する熱い電子が生成される割合は, 全非発光再結合の $1/2$ となる. これらの仮定の下に, 図 3.22 の発光ダイオードにおける 2 層の再結合層からの発光強度を計算する.

第 1 再結合層 (波長 $1.3 \mu\text{m}$) と第 2 再結合層 (波長 $1.05 \mu\text{m}$) における電子電流密度 J_1 , J_2 , 発光効率 η_1 , η_2 , 層厚 d_1 , d_2 の間には, 式 (3.10) ~ (3.12) より次の関係が成り立つ.

$$J_1 = qd_1 \frac{A^2 (1 - \eta_1)^2}{B^3 \eta_1^3} \quad (3.13)$$

$$J_2 = \frac{1}{2}(1 - \eta_1)J_1 = qd_2 \frac{A^2 (1 - \eta_2)^2}{B^3 \eta_2^3} \quad (3.14)$$

これらの式より, 各電流密度における両再結合層の発光効率を計算することができる.

両層の光出力 P_1 , P_2 は,

$$P_1 = J\eta_1 h\nu_1 / q \quad (3.15)$$

$$P_2 = J(1 - \eta_1)\eta_2 h\nu_2 / 2q \quad (3.16)$$

ただし $h\nu_1$, $h\nu_2$ は各々第 1, 第 2 再結合層の光のエネルギーで, $J = J_1$ である.

図 3.25 は, 光出力の電流密度依存性の計算結果である. ここで, d_1 , d_2 は実験に用いた値 $0.15 \mu\text{m}$, $1.3 \mu\text{m}$ を, A , B の値には $A = 7 \times 10^{-29} \text{cm}^6/\text{s}$, $B = 1 \times 10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$ を使用した. 両波長の光出力は電流密度約 $8 \text{kA}/\text{cm}^2$ で一致し, それより小さい電流密度では波長 $1.3 \mu\text{m}$ の発光が, それより大きい電流密度では波長 $1.05 \mu\text{m}$ の発光が優勢となる. また, 波長 $1.3 \mu\text{m}$ の発光は飽和傾向を示しているのに対して, 波長 $1.05 \mu\text{m}$ の発光は直線

性がよい。この計算結果は、実験結果図 3.24 とよく一致している。

(4) 3.4.3 項のまとめ

以上より、オージェ再結合の主な機構である CHCC 機構と CHSH 機構は同程度生じており、CHCC 機構によって生成された熱い電子はヘテロ接合を漏洩していることが示された。従来、レーザや発光ダイオードにおいてヘテロ障壁を越える漏洩電流は実験では見いだされていなかった。例えば、Horikoshi らはレーザの InP 基板を通して [26]、あるいは Uji らは発光ダイオードを割って [51] 漏洩キャリア (電子) による InP の発光を見ることを試みたが、観察することはできなかった。本研究で漏洩キャリアを確認できた理由として、漏洩キャリアが発光的に再結合するようにダイオードの構造・層厚を設計した点にあると考える。

3.4.4 漏洩電子の再結合による光出力の向上

1 μm 波長帯 InGaAsP 発光ダイオードの最大の特徴は光出力が電流の増加と共に飽和することであり、そのため発光ダイオードが使用される高電流域で光出力が小さいことである。その原因と考えられるオージェ再結合は主としてエネルギーギャップの大きさによってその頻度が決まり、材料による違いは少ない [54]。したがってオージェ再結合は、1 μm 波長帯の発光デバイスでは避けることのできない現象である。前項で議論したように、オージェ再結合の内の CHCC 機構は熱い電子を生成する。生成された熱い電子は、閉じ込め層内に存在する電界によってヘテロ接合障壁を漏洩する。通常の発光ダイオードであれば漏洩キャリアは電極に吸収されて発光に寄与しないが、前項で示したように再結合領域が与えられれば発光する。そこで本節では、本来の再結合層と同じエネルギーギャップの再結合領域を漏洩キャリアに与えて発光性再結合をさせた場合、光出力がどのように向上するかを理論的に考察する。

漏洩電流の内、再利用できるのは前項で述べたようにその 1/2 程度であるので、余り多層にしても意味がない。そこで、ここでは再結合層が 2 層の場合を検討する。このとき、両再結合層の遮断周波数 (キャリアの寿命) はなるべく等しいことが望ましい。そこで、電流密度 8 kA/cm^2 (直径 $40 \mu\text{m}$ の発光径で動作電流 100 mA) において両再結合層の遮断周波数が一致するように層厚を決めることにした。そのためには、式 (3.10) より、 $J = 8 \text{ kA/cm}^2$ で両再結合層の注入電子密度 n が等しいことが必要である。そのとき、式 (3.12) より両再結合層での発光効率は等しいことが分かる。式 (3.13), (3.14) で $\eta_2 = \eta_1$ と置く

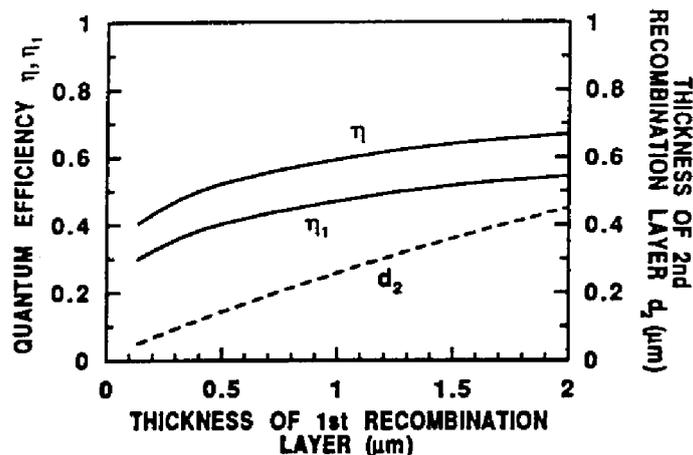


図 3.26: 再結合層を 2 層もつ InGaAsP 発光ダイオードの量子効率 η_1 (第 1 再結合層), η (2 層合計) および第 2 層の厚さ d_2 の第 1 再結合層厚さ依存性 (計算結果). $J = 8 \text{ kA/cm}^2$.
 Fig.3.26 Quantum efficiency of InGaAsP LED's with double recombination layers, η_1 (for the 1st recombination layer) and η (total), and the thickness of the 2nd recombination layer d_2 against thickness of the 1st recombination layer. $J = 8 \text{ kA/cm}^2$.

ことにより d_1 と d_2 の関係が求まる.

$$d_2 = d_1(1 - \eta_1)/2 \quad (3.17)$$

再結合層 2 層による合計効率 η は,

$$\eta = \eta_1 + \eta_1(1 - \eta_1)/2 \quad (3.18)$$

図 3.26 は, 電子が最初に再結合する第 1 再結合層の厚さに対して, 電流密度 8 kA/cm^2 における発光ダイオードの量子効率 η_1 , η および漏洩電子が再結合する第 2 再結合層の厚さ d_2 の関係を示す. ここで, 再結合定数の値は, $A = 7 \times 10^{-29} \text{ cm}^6/\text{s}$, $B = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ とした. 計算においては, 光の吸収は考慮していない. 再結合層を 2 層にすることにより, 1 層の場合と比べて約 25% 効率が改善される. 例えば, $d_1 = 1 \mu\text{m}$ のとき, $d_2 = 0.26 \mu\text{m}$ で, 再結合層 1 層だけの効率は 0.48, 2 層のときの効率は 0.6 となる. この効率を再結合層 1 層で実現しようとする $d_1 > 3 \mu\text{m}$ となる. 光の吸収を考えると, 発光効率 0.6 は実現困難と考えられる. なお, この場合両再結合層の遮断周波数は $f_c = 51 \text{ MHz}$ である.

図 3.27 は, $d_1 = 1 \mu\text{m}$, $d_2 = 0.26 \mu\text{m}$ の場合の電流密度に対する量子効率 (第 1 再結合層の効率 η_1 および第 1, 第 2 再結合層の合計効率 η), および遮断周波数 (f_{c1} : 第 1 再結合層遮断周波数, f_{c2} : 第 2 再結合層遮断周波数) の計算結果である. 低電流密度ではオー

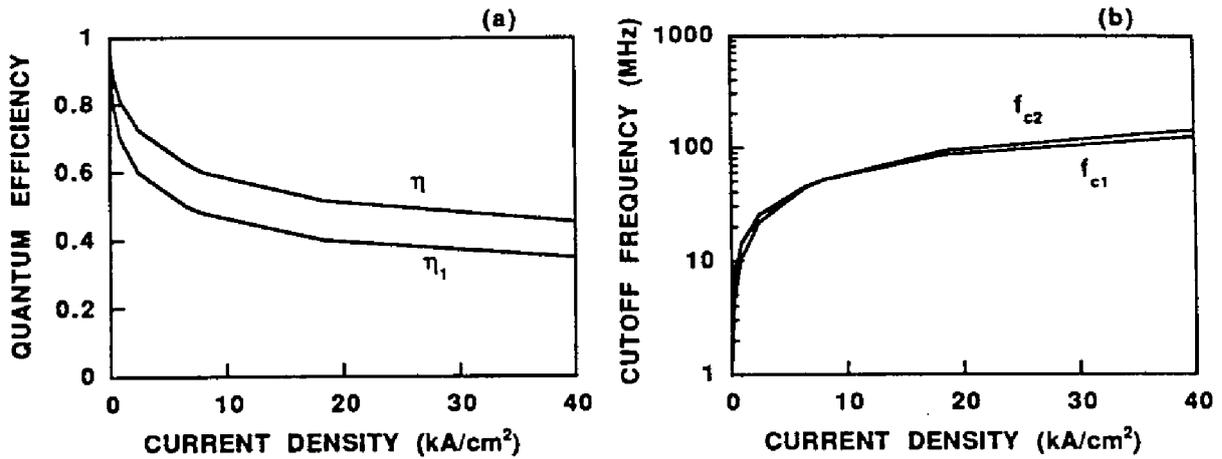


図 3.27: 再結合層を 2 層もつ InGaAsP 発光ダイオードの電流密度に対する量子効率 (第 1 再結合層の効率 η_1 および両再結合層の合計効率 η)(a), および遮断周波数 (f_{c1} : 第 1 再結合層遮断周波数, f_{c2} : 第 2 再結合層遮断周波数)(b) の計算結果.

Fig.3.27 Current density dependence of quantum efficiency η_1 (for the 1st recombination layer) and η (total) (a), and cutoff frequencies f_{c1} and f_{c2} for each recombination layer (b). (calculation).

ジェ再結合の頻度が少なく, したがって漏洩電流が少ないため, 再結合層を 2 層化したことによる発光効率の改善は少ない. しかし, $J > 1 \text{ kA/cm}^2$ では約 20% の効率改善が期待できることが分かる ($J = 10 \text{ kA/cm}^2$ で 0.67 が 0.86 に向上). 一方, 両再結合層の遮断周波数は $J = 10 \text{ kA/cm}^2$ で 56 MHz で, 両者の差はほとんどない. f_{c1} と f_{c2} の大小関係は $J = 8 \text{ kA/cm}^2$ で反転し, $J \leq 8 \text{ kA/cm}^2$ では $f_{c1} \geq f_{c2}$, $J > 8 \text{ kA/cm}^2$ では $f_{c1} < f_{c2}$ である. ちなみに, $J = 1 \text{ kA/cm}^2$ での差は約 3 MHz である.

3.5 まとめ

本章では, $1 \mu\text{m}$ 波長帯 InGaAsP 発光ダイオード用ウェハに対する評価法とデバイス作製技術の研究, および発光ダイオードを作製して特性を評価し性能向上の指針を得るための研究を行った.

ウェハの評価では, 再結合層 PL 強度の励起光強度依存性を研究した. ウェハ間で比較した場合, 低励起での PL 強度の大小関係と高励起での PL 強度の大小関係が反転する例があることを見出した. このことから, 発光ダイオードの使用条件に近い励起条件でウェハの PL 強度を評価する必要があることを示した. ウェハの面内平均 PL 強度は, そのウェハから作られる発光ダイオードの平均光出力に対応しており, ウェハ状態で発光ダ

イオードの光出力を予測できることを示した。

デバイス作製技術では、p型電極形成技術の研究を InP および InGaAsP に対して行った。InP に対しては比接触抵抗 $2.5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$ ($p = 8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) が⁵、InGaAsP に対しては $5 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}^2$ ($p = 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $\lambda = 1.2 \mu\text{m}$) がいずれもウエハ内部の pn 接合の特性を劣化させない温度範囲 (< 440°C) で得られることを明らかにした。InGaAsP は InP より Zn の固溶限度が高くエネルギーギャップが小さいため、低接触抵抗を得るのに有利である。InGaAsP の組成 (エネルギーギャップ) を、再結合層で発生した光に対する吸収と接触抵抗の両者を勘案して決める方法を提案した。

発光ダイオードの構造には、0.8 μm 波長帯 AlGaAs 発光ダイオードで高い性能が得られた小発光径ダブルヘテロ構造を採用した。ただし、基板である InP が波長 1 μm 帯の光に対して透明であることからエピタキシャル層は薄膜とし、基板を残して基板側から光を取り出す構造とした。再結合層が無添加の発光ダイオードでは遮断周波数は約 80 MHz (電流 100 mA) で、電流の 1/2 乗に比例して高くなった。また、再結合層の多数キャリアである電子濃度に対して電流 100 mA における遮断周波数は $n < 10^{18} \text{cm}^{-3}$ では一定で、それ以上で電子濃度増加と共に高くなった。光出力 (電流 100mA) は再結合層電子濃度 $n < 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ で 3 mW、それ以上の電子濃度では電子濃度に対してゆるやかに減少した。電流に対して光出力は飽和特性を示した。周波数特性や光出力飽和特性は、1 μm 波長帯光デバイスの主要な非発光再結合機構であるオージェ再結合を考慮した計算結果と良く一致した。内部量子効率は、オージェ再結合により 0.75 以下に低下していると推定された。

光出力飽和の原因であるオージェ再結合を詳しく調べるため、再結合層を 2 層もつ発光ダイオードを作製して検討した。低電流領域では通常の再結合層からの発光が主であったが、高電流領域ではキャリア閉じ込め層を漏洩するキャリア (電子) による発光が主となった。オージェ再結合の二大機構である CHCC 機構と CHSH 機構が同程度の頻度で生じていることが実験と計算の対応で示された。

漏洩電子の再結合・発光を積極的に利用して発光ダイオードの発光効率を向上させることを理論的に検討し、2 層の同一エネルギーギャップの再結合層をもつ発光ダイオードで発光効率や光出力を計算した。その結果、両層の周波数特性がほとんど同じという条件下で、約 20% の発光効率の向上を見込めることを明らかにした。

以上の成果により、1 μm 波長帯 InGaAsP 発光ダイオードの設計理論を確立できた。

参考文献

- [1] R.Sankaran, G.A.Antypas, R.L.Moon, J.S.Escher, and L.W.James, "Growth and characterization of InGaAsP-InP lattice-matched heterojunctions", *J.Vac.Sci.Technol.*, 13, pp.932-937, 1976.
- [2] G.A.Antypas and R.L.Moon, "Growth and characterization of InP-InGaAsP lattice-matched heterojunctions", *J.Electrochem.Soc.*, 120, pp.1574-1577, 1973.
- [3] G.A.Antypas and J.Edgecumbe, "Distribution coefficients of Ga, As, and P during growth of InGaAsP layers by liquid phase epitaxy", *J.Cryst.Growth*, 34, pp.132-138, 1976.
- [4] S.Adachi, "Refractive indices of III-V compounds: key properties of InGaAsP relevant to device design", *J. Appl. Phys.*, 53, pp.5863-5869, 1982.
- [5] C.H.Henry, R.A.Logan, and F.R.Merritt, "The effect of surface recombination on current in $Al_{1-x}Ga_xAs$ heterojunctions", *J. Appl. Phys.*, 49, pp.3530-3542, 1978.
- [6] K. Oe, S. Ando, and K. Sugiyama, "1.3 μm cw operation of GaInAsP/InP DH lasers at room temperature", *Japan. J. Appl. Phys.*, 16, pp.1273-1274, 1977.
- [7] L.M.Schiavone and A.A.Pritchard, "Ohmic contacts for moderately resistive p-type InP", *J. Appl. Phys.*, 46, pp.452-453, 1975.
- [8] T.P.Pearsall, B.I.Miller, R.J.Capik, and K.J.Bachmann, "Efficient lattice-matched double-heterostructure LED's at 1.1 μm from $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ ", *Appl. Phys. Lett.*, 28, pp.499-501, 1976.
- [9] A.G.Dentai, T.P.Lee, C.A.Burrus, and E.Buehler, "Small-area high-radiance c.w. InGaAsP l.e.d.s emitting at 1.2 to 1.3 μm ", *Electron. Lett.* 13, pp.484-485, 1977.
- [10] K.Oe, S.Ando, and K.Sugiyama, "Surface emitting LED's for the 1.2-1.3 μm wavelength with GaInAsP/InP double heterostructures", *Japan. J. Appl. Phys.*, 16, pp.1693-1694, 1977.

- [11] 真田達行, 楳生逸雄, 山岡 豊, "p-InP, p-InGaAsP への AuZn コンタクト", 第 25 回応用物理学関係連合講演会, 27p-S-7, p.423, 1978.
- [12] H. Nagai and Y. Noguchi, "InP-Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} double heterostructure for 1.5 μm wavelength", Appl. Phys. Lett., 32, pp.234-236, 1978.
- [13] R.H.Cox and H.Strack, "Ohmic contacts for GaAs devices", Solid State Electron., 10, pp.1213-1218, 1967.
- [14] E.Kuphal, "Preparation and characterization of LPE InP", J.Crystal Growth, 54, pp.117-126, 1981.
- [15] Y.Nakano, K.Takahei, Y.Noguchi, M.Tokunaga, H.Nagai, K.Nawata, and M.Fujimoto, "1.5 μm InGaAsP/InP BH lasers on p-type InP substrates", Japan. J. Appl. Phys., 19, pp.L612-L614, 1980.
- [16] T.Kusunoki, K.Akita, S.Komiya, and Y.Nishitani, "The effects of growth temperature and impurity doping on composition of LPE InGaAsP on InP", J.Crystal Growth, 58, pp.387-392, 1982.
- [17] Y.Nakano, S.Takahashi, and Y.Toyoshima, "Contact resistance dependence on InGaAsP layers lattice-matched to InP", Japan. J. Appl. Phys., 19, L495-L497, 1980.
- [18] K.Nakajima, T.Kusunoki, K.Akita, and T.Kotani, "Phase diagram of the In-Ga-As-P quaternary system and LPE growth conditions for lattice matching on InP sybstrates", J.Electrochem.Soc., 125, pp.123-127, 1978.
- [19] G.Weimann and W.Schlapp, "Ohmic contacts on indium phophide", Phys.Stat.Sol.(a), 50, pp.K219-K223, 1978.
- [20] L.P.Erickson, A.Waseem and G.Y.Robinson, "Characterization of ohmic contacts to InP", Thin Solid Films, 64, pp.421-426, 1979.
- [21] H.Temkin, R.J.McCoy, V.G.Keramidas, and W.A.Bonner, "Ohmic contacts to p-type InP using Be-Au metallization", Appl. Phys. Lett., 36, pp.444-446, 1980.
- [22] E.Kuphal, "Low resistance ohmic contacts to n- and p-InP", Solid State Electron., 24, pp.69-78, 1981.
- [23] C.L.Cheng, L.A.Coldren, B.I.Miller, J.A.Rentschler, and C.C.Shen, "Low-resistance ohmic contacts to p-InP", Electron. Lett., 18, pp.755-756, 1982.

- [24] K.Tabatabaie, A.N.M.Choudhury, N.J.Slater, and C.G.Fonstad, "Very low resistance ohmic contacts on p-type InP by direct plating", *Appl. Phys. Lett.*, 40, pp.398-400, 1982.
- [25] R.C.Goodfellow, A.C.Carter, G.J.Rees, and R.Davis, "Radiance saturation in small-area GaInAsP/InP and GaAlAs/GaAs LED's", *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-28, pp.365-371, 1981.
- [26] Y.Horikoshi and Y.Furukawa, "Temperature sensitive threshold current of InGaAsP-InP double- heterostructure lasers", *Japan. J. Appl. Phys.*, 18, pp.809-815, 1979.
- [27] K.D.Chik, A.J.SpringThorpe, T.F.Devenyi, and B.A.Richadson, "Effects of Auger recombination on double heterojunction 1.3 μm GaInAsP/InP light-emitting diodes", *Int. Electron Devices Meeting, New York USA, Tech. Digest Paper 14.6*, pp.374-377, 1980.
- [28] N.K.Dutta and R.J.Nelson, "Temperature dependence of threshold of InGaAsP /InP double-heterostructure lasers and Auger recombination", *Appl. Phys. Lett.*, 38, pp.407-409, 1981.
- [29] N.K.Dutta and R.J.Nelson, "Temperature dependence of threshold on InGaAsP DH lasers and Auger recombination", *Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Vienna Austria, 1980, Inst.of Physics, Conf.Series No. 56*, pp.193-199.
- [30] G.H.B.Thompson and G.D.Henshall, "Non-radiative carrier loss and temperature sensitivity of threshold in 1.27 μm (GaIn)(AsP)/InP DH lasers", *Electron.Lett.*, 16, pp.42-44, 1980.
- [31] A.Sugimura, "Band-to-band Auger recombination in InGaAsP lasers", *Appl. Phys. Lett.*, 39, pp.21-23, 1981.
- [32] A.Sugimura, "Band-to-band Auger effect on the output power saturation in InGaAsP LED's", *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-17, pp.441-444, 1981.
- [33] A.Sugimura, "Band-to-band Auger recombination effect on InGaAsP laser threshold", *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-17, pp.627-635, 1981.
- [34] T.Fukui abd Y.Horikoshi, "Anomalous luminescence near the InGaAsP-InP hetrojunction interface", *Japan. J. Appl. Phys.*, 18, pp.961-965, 1979.

- [35] M.Yano, H.Nishi, and M.Takusagawa, "Influence of interfacial recombination on oscillation characteristics of InGaAsP/InP DH lasers", IEEE J. Quantum Electron., QE-16,661-667, 1980.
- [36] M.Yano, H.Nishi, and M.Takusagawa, "Temperature characteristics of threshold current in InGaAsP/InP double-heterostructure lasers" J. Appl. Phys., 51, pp.4022-09, 1980.
- [37] M.Yano, H.Imai, and M.Takusagawa, "Analysis of threshold temperature characteristics for InGaAsP/InP double-heterostructure lasers", J. Appl. Phys., 52, pp.3172-3175, 1981.
- [38] P.J.Anthony and N.E.Schumaker, "Temperature dependence of the lasing threshold current of double heterostructure injection lasers due to drift current loss", J. Appl. Phys., 51, pp.5038-5040, 1980.
- [39] W.W.Ng and P.D.Dapkus, "Growth and characterization of 1.3 μm cw GaInAsP/InP lasers by liquid-phase epitaxy", IEEE J. Quantum Electron., QE-17, pp.193-198, 1981.
- [40] M.Asada, A.R.Adams, K.E.Stubkjaer, Y.Suematsu, Y.Itaya, and S.Arai, "The temperature dependence of the threshold current of GaInAsP/InP DH lasers", IEEE J. Quantum Electron., QE-17, pp.611-619, 1981.
- [41] A.R.Adams, M.Asada, Y.Suematsu, and S.Arai, "The temperature dependence of the efficiency and threshold current of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ lasers related to intervalence band absorption", Japan. J. Appl. Phys., 19, pp.L621-L624, 1980.
- [42] R.E.Nahory, M.A.Pollack, J.C.DeWinter, "Temperature dependence of InGaAsP double-heterostructure laser characteristics", Electron.Lett., 15, pp.695-696, 1979.
- [43] J.Shah, R.F.Leheny, R.E.Nahory, and H.Temkin, "Hot-carrier effects in 1.3- μm $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ light emitting diodes", Appl. Phys. Lett., 39, pp.618-620, 1981.
- [44] O.Wada, S.Yamakoshi, and T.Sakurai, "Band-gap enhanced carrier heating in InGaAsP/InP double heterostructure light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett., 41, pp.981-983, 1982.
- [45] 和田修, 山腰茂伸, 桜井照夫, "InGaAsP/InP DH LEDにおけるキャリアリーケージの影響(II)", 第29回応用物理学関係連合講演会, 3p-H-13, p.177, 1982.
- [46] B.Etienne, J.Shah, R.F.Leheny, and R.E.Nahory, "Influence of hot carriers on the temperature dependence of threshold in 1.3- μm InGaAsP lasers", Appl. Phys. Lett., 41, pp.1018-1020, 1982.

- [47] 長谷川治, 榎生逸雄, 安部正幸, 遠山嘉一, “InGaAsP/InP 発光ダイオードの特性”, 電子通信学会技術研究報告, ED78-75, pp.73-81, 1978.
- [48] 長谷川治, 榎生逸雄, 安部正幸, 遠山嘉一, “InGaAsP/InP 発光ダイオードの温度特性”, 昭和53年度電子通信学会光・電波部門全国大会 No.416, p.416, 1978.
- [49] 安部正幸, 長谷川治, 浜口久志, 山岡豊, 鯉了介, “光通信用発光ダイオードの温度特性”, 昭和53年度電子通信学会総合全国大会 No.783, p.4-40, 1978.
- [50] H.Temkin, A.K.Chin, M.A.DiGiuseppe, and V.G.Keramidas, “Light-current characteristics of InGaAsP light emitting diodes”, Appl. Phys. Lett., 39, pp.405-407, 1981.
- [51] T.Uji, K.Iwamoto, and R.Lang, “Nonradiative recombination in InGaAsP/InP light sources causing light emitting diode output saturation and strong laser-threshold-current temperature sensitivity”, Appl. Phys. Lett., 38, pp.193-195, 1981.
- [52] M.Asada and Y.Suematsu, “Measurement of spontaneous emission efficiency and non-radiative recombinations in 1.58- μm wavelength GaInAsP/InP crystals”, Appl. Phys. Lett., 41, pp.353-355, 1982.
- [53] A.Haug, “Auger recombination in InGaAsP”, Appl. Phys. Lett., 42, pp.512-514, 1983.
- [54] N.K.Dutta and R.J.Nelson, “The case for Auger recombination in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ”, J. Appl. Phys., 53, pp.74-92, 1982.

第 4 章

1 μm 波長帯 InGaAsP レーザダイオードの発振効率の向上

4.1 はじめに

半導体レーザの多くの構造の中で、活性層幅を $1\ \mu\text{m}$ 程度に狭くして四方を異なる材料で埋め込んだ埋め込み型レーザは、横モードの安定な制御・高い発振効率・低い発振しきい値電流という他の型のレーザにない優れた特性をもっている。波長 $0.8\ \mu\text{m}$ 帯において AlGaAs で考案されたこの構造 [1] は、波長 $1\ \mu\text{m}$ 帯で光ファイバの優れた特性を活かす上で不可欠の構成として注目されることになり、実現のための多くの構造が提案され研究された [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]。本章では、この埋め込み型レーザの製作上の課題であり、性能向上に欠かせない電流漏洩改善に関する研究を行い、高性能化の指針を得る。

埋め込み型レーザの研究課題としては、次のものが考えられる。

埋め込み型レーザ製作の課題は、一辺が数 $100\ \mu\text{m}$ のチップ内の幅 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ の小さい活性層にどのようにして完全に電流を集中させるかということである。しばしば活性層外の電流阻止部で電流が漏洩し、著しくレーザの特性(発振効率)を低下させた [9, 10, 11, 12]。電流阻止用に設けられた *pnpn* 接合のターンオン (turn-on) によって完全に電流阻止機能が失われる現象も報告されている [13]。埋め込み型レーザ製作では活性層やその周辺が高温に置かれる工程があり、これが電流漏洩を引き起こす一因になっていると考えられている。レーザの発振特性から、簡便・迅速にこの電流漏洩を評価し、その結果をデバイス設計や作製プロセス改善に反映させることが必要である。

電流漏洩の原因追求を行ったり、電流漏洩に対する研究成果を活かしてデバイス特性を向上させるには、デバイス内部の電界分布や各層の抵抗値と各部の寸法・各層のキャリア濃度の関係を把握しておくことが必要である。埋め込み型レーザの断面構造は一般に複雑

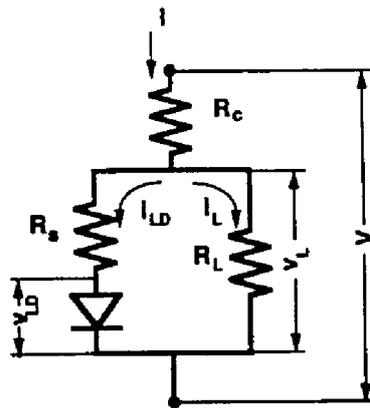


図 4.1: BH レーザの等価回路.

Fig. 4.1 Equivalent circuit of BH lasers.

であり、それに対処できる計算手法の確立が必要である。

上記課題に対し、本章では次の研究を行う。

埋め込み型レーザの電流漏洩を解析する新しい方法を研究する。その方法を筆者も開発に加わった埋め込み型レーザの一種である VSB レーザに対して適用し、漏洩電流の大きさや漏洩箇所の推定を行う。次いで、漏洩電流低減による発振効率の向上について考察する。以上の研究に必要なデバイス抵抗やデバイス内部の電界を有限要素法により計算する。

4.2 漏洩電流の解析法

埋め込み型レーザの漏洩電流の解析は、電流阻止部を含むレーザの等価回路を仮定して(非線形素子の特性や抵抗の値はあらかじめ仮定したり、実験に合うように決める)その電気的特性と実験結果とを比較して等価回路の妥当性を検討するという方法で行われていた [10, 11, 12]。電流漏洩箇所に対する非線形素子として pn 接合と抵抗の直列接続回路 [10, 11] や、2 個のトランジスタ (transistor) をサイリスタ (thyristor) のように組み合わせた回路 [12] が仮定された。この方法ではレーザの等価回路を実際のレーザにできるだけ精密に合わせる必要があるが、電流漏洩箇所の電気的特性をどのように仮定したらよいのか予め知ることは困難である。

本項では、従来から行われていたレーザの電流-電圧の微分特性解析に光出力-電流の微分特性を加えて解析する新しい方法を提案する。

図 4.1 に埋め込み型レーザの等価回路を示す。 R_c , R_s , R_L はそれぞれ電極接触抵抗 (p

型およびn型の合計), 結晶の抵抗, および電流漏洩箇所の抵抗である. R_L は非線形特性をもっているが良い. ダイオードは活性層における pn 接合を意味する. この図では電流漏洩が電極直下から生じているように画いているが, 解析の結果 $R_s=0$ であれば pn 接合と並列に電流漏洩があることになる. ダイオード電流 I は pn 接合を流れる電流 i_{LD} と漏洩電流 i_L に分配される. pn 接合両端の電圧を v_{LD} , 漏洩抵抗両端の電圧を v_L とする. レーザダイオードの発振後の微分抵抗 R'_d は次式で表される.

$$\begin{aligned} R'_d &= \frac{dV}{dI} \\ &= R'_c + \left(\frac{1}{R'_s} + \frac{1}{R'_L} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (4.1)$$

ここで, V はレーザの端子電圧, R'_c, R'_s, R'_L はそれぞれ R_c, R_s, R_L に対応する微分抵抗である. (4.1) 式の計算において, レーザ発振後 $dv_{LD}/di_{LD}=0$, すなわち接合電圧飽和 [14, 15] を適用した. レーザ発振中, ダイオード電流 I が ΔI 増加したとすると, 接合電流 i_{LD} は Δi_{LD} 増加する.

$$\Delta i_{LD} = \Delta I \frac{R'_L}{R'_s + R'_L} \quad (4.2)$$

この接合電流の増分は, 光出力を ΔP (レーザ両端面からの光出力) だけ増加させる.

$$\begin{aligned} \Delta P &= \alpha \frac{1.24}{\lambda} \Delta i_{LD} \\ &= \alpha \frac{1.24}{\lambda} \Delta I \frac{R'_L}{R'_s + R'_L} \end{aligned} \quad (4.3)$$

ここで, α はレーザ本来の微分量子効率, λ は発振波長 (μm) である. そのときレーザ両端面合計の微分量子効率 η は,

$$\eta = \frac{\lambda}{1.24} \frac{\Delta P}{\Delta I} = \alpha \frac{R'_L}{R'_s + R'_L} \quad (4.4)$$

(4.1) 式と (4.4) 式を組み合わせると,

$$R'_d = \frac{R'_s}{\alpha} \eta + R'_c \quad (4.5)$$

R_s, R_c は p 型結晶の抵抗および電極の接触抵抗と考えられるので, それらの電流-電圧特性は線形であると仮定してよい ($R'_s = R_s, R'_c = R_c$). さらに α が一定であれば R'_d と η は直線となるので, R_s/α と R_c をその勾配と縦軸切片から求めることができる.

$$R'_d = \frac{R_s}{\alpha} \eta + R_c \quad (4.6)$$

R'_L は, (4.4) 式より,

$$R'_L = (\alpha/\eta - 1)^{-1} R_s \quad (4.7)$$

レーザ本来の微分量子効率 α は, 発振直後の漏洩電流の影響が小さい電流領域での微分量子効率を採用することにした. このようにして得られたレーザ内部の抵抗値 R_s , R_c を用いて, 漏洩電流の大きさと漏洩箇所の電流-電圧特性を計算することができる.

$$v_L = V - IR_c \quad (4.8)$$

$$i_L = I - i_{LD} = I - \frac{v_L - v_{LD}^{osc}}{R_s} \quad (4.9)$$

ここで v_{LD}^{osc} はレーザ発振後飽和した接合電圧である.

電流漏洩の無い理想的なレーザダイオードでは, 微分量子効率は (4.4) 式より R'_L が無限大となるので発振後 α となるが, これは一定と考えてよい. (4.5) 式より, 微分抵抗も R_s や R_c に電流依存性が無い限り一定となる. よって発振後, 理想的には微分量子効率・微分抵抗は共に一定値になるべきで, それから変移があればそれは電流漏洩によることになる.

上述のように, 埋め込み型レーザの微分抵抗・微分量子効率を組み合わせるレーザ内部の状態を解析する新しい方法を提案した. 一見関係が無いと思われるデバイスの微分抵抗と微分量子効率に, 直線関係が存在することが示された. これは, 理想的には発振後一定である両者が電流によって変化する原因が, 共に漏洩電流によることにある. 本節で提案した新しい評価方法は, 電流漏洩箇所の電流-電圧特性をあらかじめ仮定する必要が無い点で, 従来からの微分抵抗だけを用いる方法より優れていると考えられる.

4.3 有限要素法によるデバイス抵抗の計算

本節では漏洩電流の解析を行う VSB レーザに対して, クラッド層 (cladding layer) のキャリア濃度・厚さとデバイスの抵抗値や内部の電界強度との関係を計算で求める. 一般に埋め込み型レーザの構造は複雑なため, 正確に抵抗値を求めるには複雑な形状に対処できる有限要素法が適している. 計算機プログラムを開発して計算を行った.

(1) 計算方法

図 4.2 は計算を行う VSB レーザの断面模式図 (a), および計算に用いたモデル (b) を示す. VSB レーザは, (001) 面 n 型 InP 基板 ①上に p 型 InP ②を成長したウェハに (111)

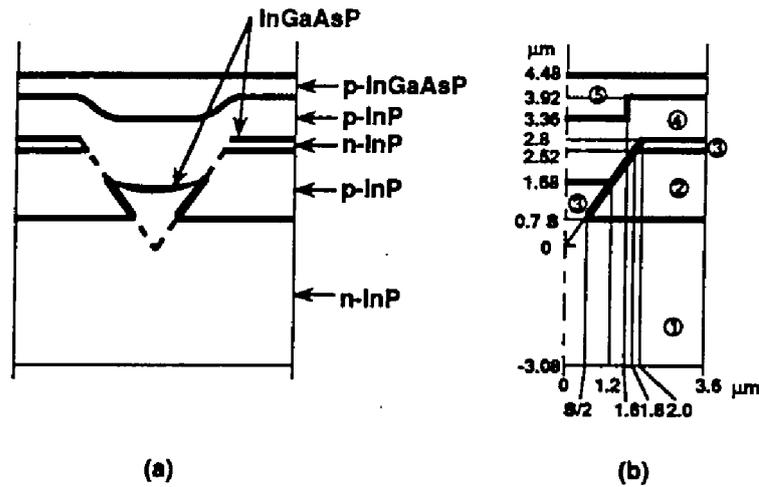


図 4.2: VSB レーザの断面模式図 (a), および計算に用いたモデル (b).

Fig. 4.2 Schematic drawing of cross section of VSB laser (a) and a model of it for calculation.

面からなるV字形の溝をエッチングで形成した後, 2回目の結晶成長で n 型 InP クラッド層③, InGaAsP 活性層, p 型 InP クラッド層④, p 型 InGaAsP 電極層⑤をV溝の内外に形成して作製される. InGaAsP 活性層はV溝の内外共, 層③と④の間にある. レーザとして動作するのはV溝内部である. V溝外部は *pnpn* 構造で, 領域③と②は逆接合でチップのほぼ全面の電流を阻止する. 一方V溝内部には4元活性層を流れる電流以外に, 領域④から②を経て①に流れる InP *pn* 接合電流が考えられる. 両者には電流-電圧特性に違いがあり, 理想的に作製された場合には活性層を流れる電流が大部分を占める.

各部の標準的な寸法は次の通りである. 活性層幅は $2.4 \mu\text{m}$ で厚さは $0.1 \mu\text{m}$, p 型 InP クラッド層の厚さは $1.7 \mu\text{m}$, 4元電極層の厚さは $1.1 \mu\text{m}$ (V溝内) および $0.6 \mu\text{m}$ (V溝外), V溝の開口部の幅 (領域①と③が接する幅) は $2 \mu\text{m}$, 導波路の長さは $250 \mu\text{m}$ である.

計算時間節約のため, デバイスの幅は $7.2 \mu\text{m}$, n 型 InP クラッド層と基板の厚さは合計 $4.5 \mu\text{m}$ とした. 計算に用いたデバイスの幅は実際よりはるかに小さいが, 後に計算結果を示すように電流はこの間に十分集中しており問題はない. また基板厚さも実際よりはるかに薄い, n 型基板を用いる限り全抵抗への基板抵抗の寄与は無視できるほど小さいので, 厚さを薄くしたことは問題とならない. p 型基板の場合は別に取り扱うことにする.

デバイス内部の電位・電流は, ボアソン方程式を有限要素法で解くことにより求めた. 領域⑤の最上部と領域①の最下部は電極が付くので, 等電位面とした. 電流は領域⑤から④, ③, ①と流れ, それ以外の漏洩電流は無いものとする. 活性層は薄いので抵抗計算が

表 4.1: 計算に用いた各領域のキャリア濃度, 移動度と伝導度.

Table 4.1 Carrier density, mobility and conductivity used in the calculation.

Region	Carrier density (cm ⁻³)	Mobility(cm ² /V s)	Conductivity (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
①	2 × 10 ¹⁸	2500	800
③	2 × 10 ¹⁸	2500	800
④	2 × 10 ¹⁷	80	2.5
	5 × 10 ¹⁷	80	6.4
	1 × 10 ¹⁸	80	12.8
	1.5 × 10 ¹⁸	80	20
⑤	1 × 10 ¹⁹	45	72

らは省き, *pn* 接合特性は計算には入れず, デバイスのオーミックな抵抗を求めた. レーザは左右対称であるので 1/2 だけ計算した. デバイスの抵抗に大きな比重を占めると考えられる領域④ p 型 InP クラッド層のキャリア濃度と厚さ d_p , V 溝の開口部の幅 s を変化させて影響を調べた. V 溝の開口部幅は領域②の下端を上下させて変化させた.

表 4.1 に計算に用いた各領域のキャリア濃度と実験から求めた移動度および伝導度を示す. なお, 領域④の標準的なキャリア濃度は $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である.

(2) 計算結果

(a) p 型 InP クラッド層正孔濃度とデバイス抵抗

図 4.3 は p 型 InP クラッド層正孔濃度 p とデバイス抵抗 R の計算結果で, $d_p = 1.7 \mu\text{m}$, $s = 2 \mu\text{m}$ である. $p = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で $R = 8.5 \Omega$ から $p = 1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で $R = 0.95 \Omega$ まで, ほぼ正孔濃度に反比例して抵抗値は増加している. このことから, p 型 InP クラッド層の抵抗がデバイスの全抵抗の大部分を占めていることが分かる.

(b) p 型 InP クラッド層厚さとデバイス抵抗

図 4.4 は p 型 InP クラッド層厚さとデバイス抵抗の計算結果で, $s = 2 \mu\text{m}$, p 型 InP クラッド層正孔濃度 $p = 5 \times 10^{17}, 1 \times 10^{18}, 1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に対して示す.

抵抗値は, クラッド層厚さに対して直線的に増加した. $p = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の場合, $d_p = 1.7 \mu\text{m}$ で $R = 3.5 \Omega$, $d_p = 3.4 \mu\text{m}$ で $R = 5.4 \Omega$ と, 厚さに対して抵抗は比

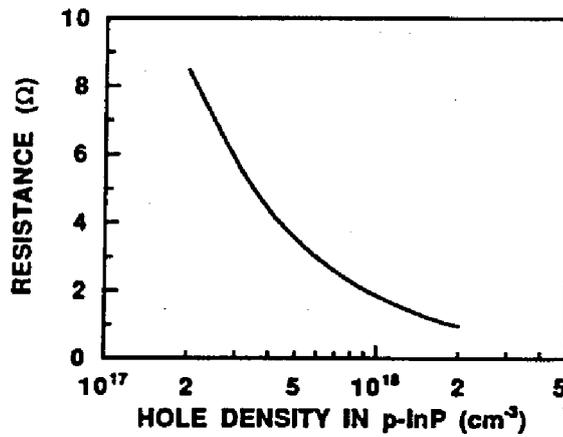


図 4.3: p 型 InP クラッド層正孔濃度とデバイス抵抗の関係 (計算). $d_p=1.7 \mu\text{m}$, $s=2 \mu\text{m}$.
 Fig. 4.3 Hole density in the p-InP cladding layer vs. device resistance (calculation).
 $d_p=1.7 \mu\text{m}$, $s=2 \mu\text{m}$.

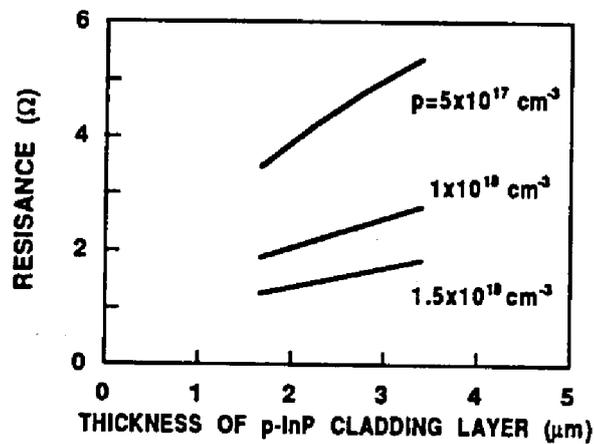


図 4.4: p 型 InP クラッド層厚さとデバイス抵抗の計算結果. 3 種類の p 型 InP クラッド層正孔濃度に対して示す. $s = 2 \mu\text{m}$.
 Fig. 4.4 Thickness of the p-InP cladding layer vs. device resistance for three kinds of hole density in the cladding layer(calculation). $s = 2 \mu\text{m}$.

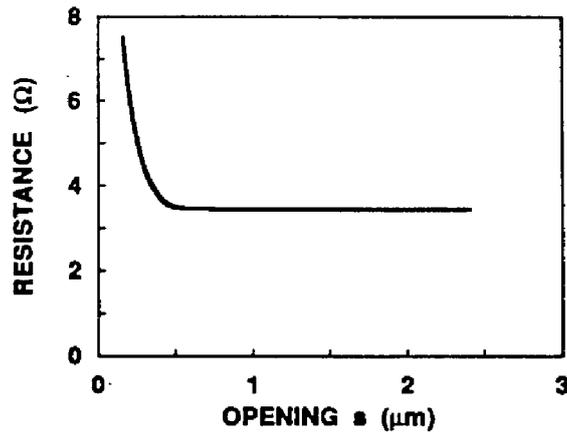


図 4.5: V溝先端における開口幅 s とデバイス抵抗の計算結果. $d_p = 1.7 \mu\text{m}$, $p = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

Fig. 4.5 s vs. device resistance (calculation). $d_p = 1.7 \mu\text{m}$, $p = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

較的緩やかに増加した. 正孔濃度が高くなるにつれて厚さに対する抵抗値の変化は少なくなるが, 計算を行った正孔濃度範囲では厚さが2倍になったとき抵抗は約1.5倍増加した.

(c) V溝開口幅とデバイス抵抗

図 4.5は, V溝先端における開口幅 s とデバイス抵抗の計算結果で, $p = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $d_p = 1.7 \mu\text{m}$ である. $s = 0.4 \sim 2.4 \mu\text{m}$ の間で, デバイス抵抗は 0.1Ω 変化するだけでほとんど一定であるが, $s < 0.2 \mu\text{m}$ で急激に増加する.

(d) 電極上の電流分布

図 4.6は電極上の電流分布を示す. p型電極では中心から $2 \mu\text{m}$ の間, すなわち活性層幅の2倍程度の幅に全電流の90%が集中している. このことから, チップ全面に電極があるレーザでもp型電極の接触抵抗を十分下げておく必要があることが分かる. 一方, n型電極上にも分布はあるもののその幅は約2倍になっている. 実際のレーザにおけるn型層の厚さは $100 \mu\text{m}$ 以上あるので, n型電極上の電流分布は小さいと考えてよい.

(e) p型 InP クラッド層内の電界

有限要素法では, 各要素節点の電位が求まる. 図 4.7は, デバイス電流 100mA におけるレーザ中心線上の電位分布を示す. $d_p = 1.7 \mu\text{m}$, $p = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $s = 2$

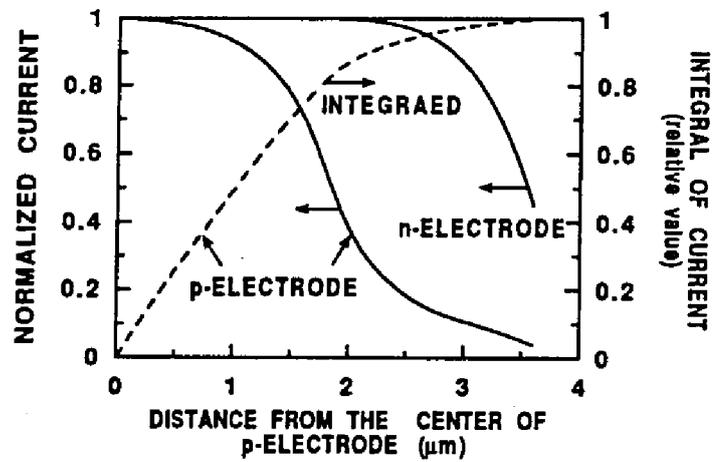


図 4.6: 電極上の電流分布 (計算). 破線は p 型電極上の中央からの電流の積算値.

Fig. 4.6 Calculated current distribution on the electrodes. Broken line: current on the p-electrode integrated from the center of the electrode.

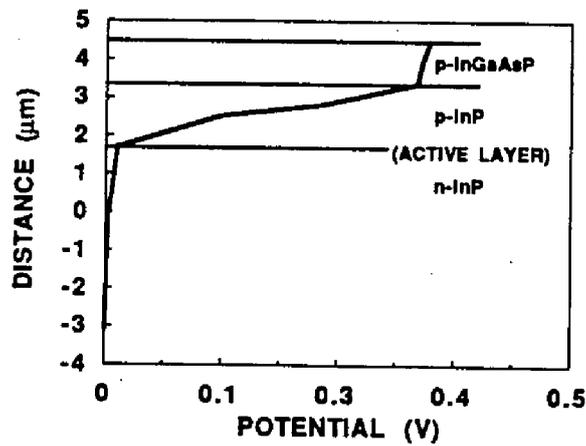


図 4.7: レーザ中心線上の電位分布 (計算). ただし pn 接合にかかる電位は省略. $i = 100$ mA, $d_p = 1.7 \mu\text{m}$, $p = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $s = 2 \mu\text{m}$.

Fig. 4.7 Calculated potential distribution on the symmetrical center of the laser. $i = 100$ mA, $d_p = 1.7 \mu\text{m}$, $p = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $s = 2 \mu\text{m}$. (calculation)

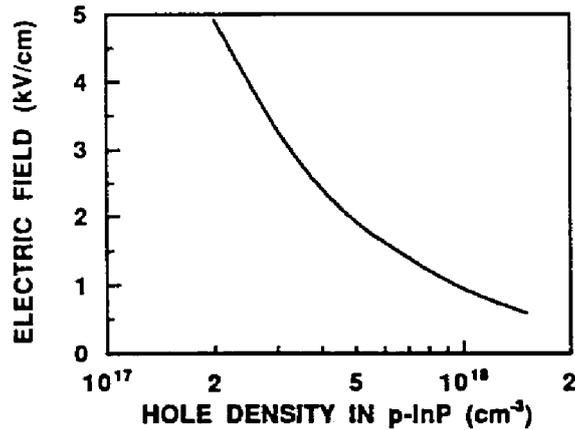


図 4.8: p 型 InP クラッド層正孔濃度と p 型 InP クラッド層内の平均電界 (計算). $i=100$ mA, $d_p = 1.7 \mu\text{m}$, $s = 2 \mu\text{m}$.

Fig. 4.8 Average electric field in the p-InP cladding layer vs. the hole density there (calculation). $i=100$ mA, $d_p = 1.7 \mu\text{m}$, $s = 2 \mu\text{m}$.

μm である。距離 0 の点が V 溝の先端である。pn 接合にかかる電圧は省いている。これより内部の電界を計算することができる。電流 100 mA において、p 型 InP クラッド層内には活性層に近い方で 1.3 kV/cm、遠い所で 1.9 kV/cm の電界が、n 型 InP クラッド層内には 47 V/cm の電界がそれぞれかかっていることになる。図 4.8 は、 $d_p = 1.7 \mu\text{m}$, $s = 2 \mu\text{m}$ の場合の p 型 InP クラッド層正孔濃度と p 型 InP クラッド層内の平均電界の計算結果である。電流は 100 mA である。電界はほぼ正孔濃度に反比例しており、 $p = 1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で 600 V/cm, $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で 4.9 kV/cm である。これらの電界は InP 障壁層を越えて漏洩する電子電流を増大させる原因となる。

(f) 伝導型を反転した構造の抵抗

図 4.2 の VSB レーザの伝導型を反転した構造の抵抗を検討した。p, n 伝導型を反転し、領域④および⑤の電子濃度を $n = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($\sigma = 800 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)、領域①および③の正孔濃度を $p = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($\sigma = 12.8 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) としたところ、デバイスの抵抗は 5.7Ω となった。計算では基板の厚さは $4.5 \mu\text{m}$ であったが、実際には少なくとも $100 \mu\text{m}$ は必要である。この厚さの基板の抵抗は約 1.6Ω と見積もられる [16]。したがってデバイス抵抗はこれを加えて、 7.3Ω と考えるのが妥当である。この値は n 型基板を用いた場合の 2 倍以上であり、発熱による温度上昇のためデバイスの駆動が困難になると予想される。

以上に述べたように、埋め込み型レーザの一種である VSB レーザの各層のキャリア濃

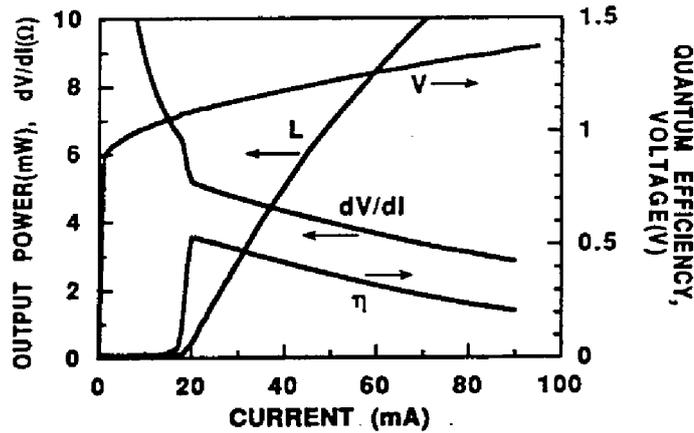


図 4.9: VSB レーザの電流に対する電圧, 光出力 (片面), 微分量子効率 (両面), 微分抵抗特性例.

Fig. 4.9 An example of current dependence of device voltage, optical output power (per facet), differential quantum efficiency (both facets), and differential resistance of VSB laser.

度や層厚などとデバイス抵抗・内部電界・電極上の電流分布などを計算により明らかにした。複雑な形状をもつレーザの電気的特性計算に有限要素法が有効であることが示された。

4.4 漏洩電流の実験的評価

VSB レーザの微分抵抗・微分量子効率を測定し, 提案した解析法を適用してレーザ内部の抵抗の評価や漏洩電流の大きさの見積もり, 漏洩箇所の推定などを行う。

(1) 実験法と結果

実験を行った VSB レーザの各層のキャリア濃度は, 表 4.1 に示した通りである。ただし, p 型 InP クラッド層の正孔濃度は $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で厚さは $1.7 \mu\text{m}$ である。V 溝の下端の開口部の幅は $2 \mu\text{m}$ である。測定はレーザのヒートシンクを 21°C に保って行った。微分特性の測定は, 直流バイアス電流に微小交流電流を重畳するいわゆる小信号変調法 [15, 17, 18] で行った。

図 4.9 は, 電流漏洩が予想される VSB レーザの電流に対する電圧, 光出力 (片面), 微分量子効率 (両面), 微分抵抗特性を示す。発振しきい値電流は 18.5 mA , 最大微分量子効率 $\alpha = 0.53$ である。微分抵抗は, 発振しきい値電流で接合電圧が一定値になるため不連続に

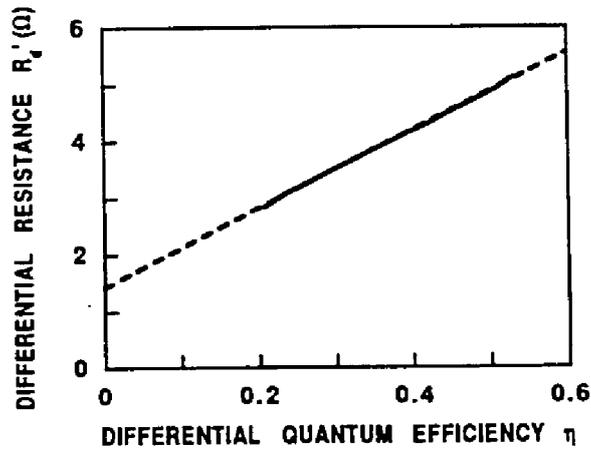


図 4.10: 微分量子効率と微分抵抗の関係. 実線部分は実験.

Fig. 4.10 Differential quantum efficiency vs. differential resistance. Bold line: experiments.

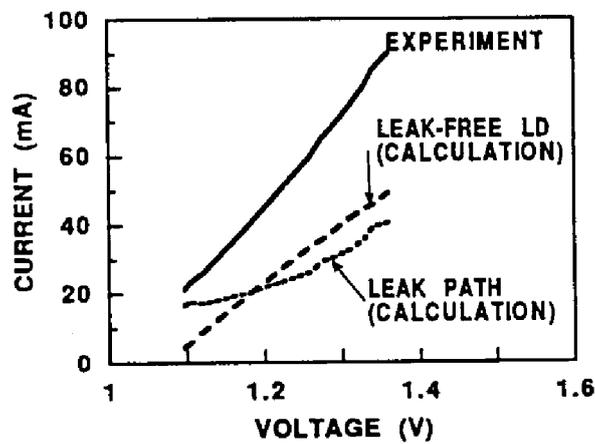


図 4.11: レーザダイオードの端子電圧とダイオードの電流 (実験値), 漏洩通路の電流 (計算) および両者の差 (漏洩の無いダイオード電流) の関係.

Fig. 4.11 Current vs. voltage of laser diode (experiment) and current in the leak path and that of leak-free diode (calculation).

変化している。発振後、微分量子効率・微分抵抗が共に一定に止まらずに減少しており、電流漏洩があることが分かる。

図 4.10は、このレーザの微分量子効率と微分抵抗の関係を電流 21 ~ 90 mA の範囲で示した図である。両者は直線関係にあり、式 (4.6) が成り立っていることが分かる。この直線は次式で近似される。

$$R'_d = 6.92\eta + 1.42 \quad (4.10)$$

α の値として 0.54 を用いると、 $R_s = 3.8 \Omega$, $R_c = 1.42 \Omega$ が得られる。

図 4.11は、レーザダイオードの端子電圧とダイオードの電流 (測定値)、式 (4.8), (4.9) から計算した漏洩電流、および両者の差である pn 接合の電流を示す。ここで $v_{LD}^{osc} = 1.05 V$ を用いた [11]。漏洩電流は、全電流 (pn 接合の電流と漏洩電流の和) が 20 mA のとき 17 mA, 90 mA のとき 40 mA に増加する。ただし、全電流に占める漏洩電流の割合は減少している (前の例で 80% から 45% へ減少)。

(2) 4.4 節の考察

(a) 通電による温度上昇の影響

VSB レーザの熱抵抗と入力電力から、接合部の温度上昇は $5^\circ C$ 以内と見積もられた。この温度上昇による内部量子効率の低下は 5% 以内 [2, 3, 4], R'_d の変化は 2% 程度である。これに対して、実験結果は、電流 18.5 mA にて $\eta=0.53$ で $R_d = 5.1 \Omega$, 電流 90 mA にて $\eta=0.2$ で $R_d = 2.8 \Omega$ と、温度上昇から予想されるより大きい変化を示した。このことから熱の影響は無視しうるほど小さいと考えられる。また、高温動作 ($50^\circ C$) 時の VSB レーザにおいても微分抵抗と微分量子効率の間に直線関係が成り立っていた。これらのことから、測定を行った電流の範囲内 ($\leq 90mA$) ではデバイスの温度上昇は少なく、 R_s/α および R_c は一定であったと推定される。このように、通電による温度上昇がわずかであることが、理論解析通り実験で微分抵抗と微分量子効率に直線関係が成立した理由と考えられる。

(b) レーザ本来の微分量子効率 α の決定方法の妥当性

式 (4.3) におけるレーザ本来の微分量子効率 α は、発振直後の微分量子効率を採用した。(4.4) 式より $R'_L \gg R'_s$ ならば、実験で得られた微分量子効率 η は、レーザ本来の微分量子効率 α に等しい。図 4.11から明らかなように、レーザ発振直後の漏洩電流は接合電流より大きいものの、微分抵抗は漏洩箇所の方がレーザ本体部よりは

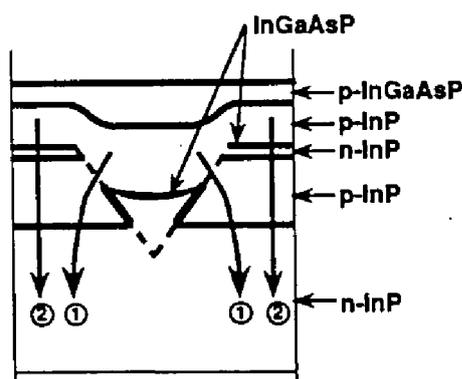


図 4.12: 考えられる電流漏洩通路.

Fig. 4.12 Possible paths of current leakage.

るかに大きい. このことから, $R'_L \gg R'_e$ は十分成立しており, α の決定方法は妥当であると考えられる.

(c) 漏洩箇所の推定

VSB レーザでは 2 か所の電流漏洩通路が考えられる. 図 4.12 にそれを示す. 通路①は, p 型 InP クラッド層から隣接する p 型 InP を経て n 型 InP に流れる通路である. 通路②は, 電流阻止層を貫いて流れる通路である. デバイス抵抗の計算結果を参考にして, 先ず R_s, R_c がどの部分の抵抗に当たるかを検討する. $R_s = 3.8 \Omega$ は, 電流漏洩が無い場合のデバイス抵抗の計算値 3.5Ω に極めて近い. また, 電極接触抵抗の値は, VSB レーザに使われている Pt/Ti の比接触抵抗値 ($p = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ に対して, 比接触抵抗値は $1 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$)[19, 20] を用いると, $0.4 \sim 1 \Omega$ (前節で示したように, 幅 $4 \mu\text{m}$ に電流が集中するとして計算) となり, 微分解析から求めた $R_c = 1.42 \Omega$ に近い. このことから, レーザ本体と漏洩箇所が共通の短い電流通路を共有し, 分岐後比較的長い (抵抗値の大きい) 電流通路があってレーザ接合部があると解される. この長い電流通路は, p 型 InP クラッド層と推定される.

漏洩電流通路①の場合は $R_c > R_s$ になると考えられるが, これは実験結果と合わない. 他方, 通路②には np 逆接合があり, 電流阻止部だけを切り出したダイオードでは通常のレーザ動作電圧範囲ではほとんど電流は流れない [3]. したがって, 通路①および②単独では実験結果を説明できないことになる. そこで, 周辺部の pnpn サイリスタ構造がゲート (gate) 電流によって導通状態になるという機構が考えられる. このとき, ゲート電流は電流通路①を流れる電流である. ゲート電流自身漏洩電

流の一部であるが、周辺のサイリスタ構造を流れる電流と比べて十分小さいと考えれば矛盾しない。導通状態になっている電流阻止部は、再結合層の比較的近傍、InP中の正孔の拡散長程度の領域であると考えられる。

上述のように、漏洩電流の存在が予想される VSB レーザに前節で考案した解析法を適用し、微分抵抗と微分量子効率の間に予想通り直線関係が成り立つことを確認した。得られたデバイス内部の抵抗値は有限要素法による計算結果と一致した。電流漏洩の原因は、サイリスタ構造をしている電流阻止部にゲート電流に相当する電流が流れて電流阻止機能が失われたためと推定した。

4.5 考察

4.5.1 新解析法の検討

本章では、動作電流を増加させていったときに生じるレーザの性能低下は、再結合領域周辺での電流漏洩のみに起因すると仮定した。当然、他に原因が存在する可能性はあり、光学測定(近視野像や遠視野像など)を併用する必要があるだろう。しかし、電流-電圧の微分特性はレーザ内部で行われている過程に非常に敏感である。例えば、正常でないレーザでは発振しきい値付近で微分特性が正常なレーザの場合と異なる [21, 22, 23]。そのため、微分特性を詳しく検討することにより、電流漏洩に対する解析法を適用してよいかどうか、識別することが可能と考えられる。前節の実験において α 、 R_0 および R_c は元々互いに独立な要素であった。それに対して微分抵抗と微分量子効率の間に直線関係が成り立っていたことから、レーザ本体は正常に動作していること、電極は実験を行った電流の範囲では正常なオーミック特性であることなどが分かる。

本研究で提案した解析法を、VSB レーザ以外の埋め込み型構造レーザに適用することを試みた。Wright らは、図 4.1 と同様な等価回路で埋め込み型レーザの電流漏洩を解析した [11]。かれらは電極にも非オーミック性を仮定し、 IdV/dI の実験と計算で定性的な一致を見た。かれらの微分抵抗と微分量子効率の実験結果を本研究で提案した方法で解析したところ、両者の間にほぼ直線関係が成立した。論文に示されている動作電流領域が狭いため精度は劣るものの、デバイス中の要素の値を得ることができた。

本章で提案した解析方法は、レーザ発振後 pn 接合電圧が一定になることを仮定している。しかし、Chen らは、レーザ発振後もヘテロ障壁を越える漏洩電流は飽和しないこと、すなわち、接合電圧は飽和しないことを報告した [24]。そしてその原因は、ヘテロ障壁以上のエネルギーをもった電子が p 型 InP クラッド層中の電界によって引き出されるため

あるとした。今回解析した VSB レーザの p 型 InP クラッド層の正孔濃度は $p = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、電流 100 mA における電界は、図 4.8 に計算結果を示したように 1.9 kV/cm である。一方、Chen らのクラッド層の正孔濃度は $p = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、クラッド層中の電界は 5 kV/cm と高い。この高い電界が飽和しない漏洩電流の原因と考えられる。Dutta らは InGaAsP ストライプ構造レーザによる実験で、高いデバイス抵抗をもつレーザは、低いデバイス抵抗をもつレーザよりヘテロ障壁を越える漏洩電流が大きいことを見出した [25]。デバイスの抵抗は、p 型 InP クラッド層の抵抗がほとんどを占める。したがって高デバイス抵抗のレーザとは高いクラッド層抵抗をもつレーザであり、そのため高い電界をもっているレーザであると考えられる。第 3 章で検討したオージェ再結合は、ヘテロ障壁を越える漏洩電流の原因になっている。レーザでは、発振と共にキャリア濃度が一定となるため発振後のオージェ再結合の頻度は一定になると考えられる。オージェ再結合によって生成された熱い電子を引き出す p 型 InP クラッド層中の電界が高くない限り、動作電流の増加による漏洩電流の増加は少ないと考えられる。オージェ再結合は、内部量子効率をある一定割合減じる効果をもっていることになる [26]。

以上の検討により、本研究で提案した漏洩電流解析法は埋め込み型レーザ一般に適用可能であると考えられる。

4.5.2 漏洩電流低減と発振効率向上

今までの議論によって、電気的な観点からレーザの発振効率を向上させる方法として次の 3 項目が考えられる。

- (a) 図 4.1 から明らかなように、 R_s をなるべく小さくして pn 接合通路の抵抗を電流漏洩通路の抵抗と比べて小さくする。
- (b) サイリスタ構造をした電流阻止部にゲート電流が流れこんでも導通しないようにサイリスタを構成するトランジスタの利得を低くする。
- (c) p 型 InP クラッド層の電界を低くして、クラッド層に引き出される漏洩電流を少なくする。

いずれも各層のキャリア濃度や厚さの最適化により実現可能と考えられる。特に、(a) 項と (c) 項に関しては、p 型 InP クラッド層の正孔濃度を増やすことにより実現可能である。図 4.9 に特性を示したレーザの p 型 InP クラッド層正孔濃度は $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、一層の高濃度化は可能であろう。本節では、クラッド層の正孔濃度を増やして R_s を下げ、漏洩

通路よりレーザの pn 接合により多くの電流が分配されるようにしたとき、微分量子効率などのように改善されるか計算する。その際、レーザ本来の量子効率 α や電流漏洩部の電流-電圧特性には変化はないと仮定すると、クラッド層抵抗を R_s から r_s に低減したときの発光効率 η^{imp} は (4.4) 式より次のように計算される。

$$\eta^{\text{imp}}(I') = \eta(I) \frac{1 + R'_L/R_s}{r_s/R_s + R'_L/R_s} \quad (4.11)$$

ただし、

$$R'_L/R_s = \{\alpha/\eta(I) - 1\}^{-1} \quad (4.12)$$

$$I' = I + (V - IR_c - v_{\text{LD}}^{\text{osc}})(1/r_s - 1/R_s) \quad (4.13)$$

図 4.13 は、 $r_s = 1/2 R_s$ および $1/3 R_s$ (ただし、 $R_s = 3.8 \Omega$) としたときの電流対微分量子効率の計算結果を示す。ここで、元の微分量子効率の電流依存性、およびデバイスの電流-電圧特性には図 4.9 を、 $v_{\text{LD}}^{\text{osc}}$ として 1.05 V を、 R_c 、 R_s としては前節で得た 1.42Ω 、 3.8Ω を用いた。電流漏洩が減少するため、特に高電流域で微分量子効率の改善が著しい。電流 100 mA で、量子効率は $R_s = 3.8 \Omega$ のときの約 0.2 から $1/2 R_s$ で 0.38 、 $1/3 R_s$ で 0.47 と大きく改善される。

Anthony らは、再結合層に注入された電子の p 型 InP クラッド層への漏洩がクラッド層内の電界によって加速されると考え、レーザの発振しきい値電流の温度特性を計算した。そして、クラッド層抵抗の増加によりレーザ本来の発振しきい値の温度特性が著しく劣化することを示した [27]。すなわち、クラッド層の正孔濃度の増加は、電流阻止部に漏洩がある場合はもちろん、無い場合にも発振効率向上に効果があることになる。

4.6 まとめ

本章では埋め込み型レーザダイオードの電流漏洩を解析する新しい方法を提案した。本方法は、ダイオードの発振後の微分抵抗と微分量子効率に直線関係が成り立つことに着目してその勾配と切片からダイオードの等価回路を決定する方法である。電流漏洩箇所の電流-電圧特性の非線形特性をあらかじめ仮定する必要がない点、グラフから容易に回路定数が求まる点で従来の微分抵抗だけの解析法より優れていると考えられる。

この解析方法を埋め込み型レーザの一種である VSB レーザに適用するに当たり、まず必要なデバイス抵抗や内部電界と各層のキャリア濃度などとの関係を求めた。計算には複雑な断面形状に対処しうる有限要素法の計算機プログラムを開発して適用した。その結果、デバイス抵抗は、 p 型 InP クラッド層正孔濃度 $p = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で $R = 8.5 \Omega$ か

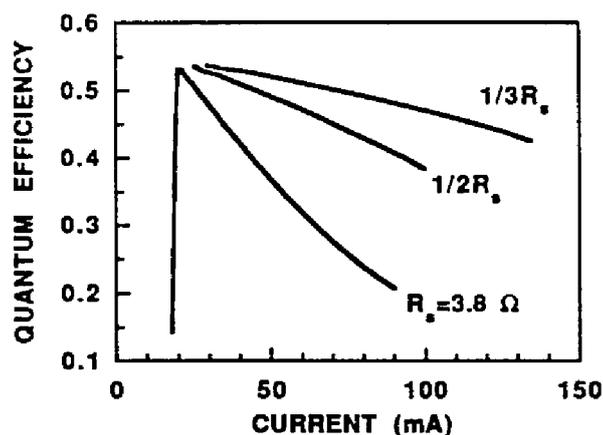


図 4.13: p 型 InP クラッド層抵抗値を元の値 (3.8Ω) の $1/2$ および $1/3$ としたときの電流対微量量子効率の改善 (計算).

Fig. 4.13 Improvement of differential quantum efficiency by reducing the resistance of p-InP cladding layer .

ら $p = 1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で $R = 0.95 \Omega$ まで, ほぼ正孔濃度に反比例した (ただしクラッド層厚さ $d_p = 1.7 \mu\text{m}$). また, クラッド層厚さに比例した. このことから, p 型 InP クラッド層の抵抗がデバイスの全抵抗の大部分を占めていることが分かった. p 型 InP クラッド層内の電界は, ほぼクラッド層正孔濃度に反比例して増加し, 電流 100 mA において $p = 1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で 600 V/cm , $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で 4.9 kV/cm であった. 以上の外に, 電極上の電流は p 型電極では中心から $2 \mu\text{m}$ の間に, n 型電極では約 $4 \mu\text{m}$ の間に分布すること, したがって特に良好な p 型電極を形成する必要のあることも明らかになった.

提案した解析方法を電流漏洩があると思われる VSB レーザに適用したところ, 期待通り発振後の微分抵抗と微量量子効率に直線関係が成り立っていた. これから得られたレーザの等価回路定数は, p 型 InP クラッド層抵抗値の計算値および p 型電極の接触抵抗の推定値と一致した. 漏洩電流の大きさはデバイスを流れる全電流が 20 mA のとき 17 mA, 同 90 mA のとき 40 mA と大きい値が得られた. 電流漏洩を起こしている箇所はサイリスタ構造をしている電流阻止部で, ゲート電流に相当する電流が流れて電流阻止機能が失われたためと推定された.

漏洩電流を低減する一つの方法として, p 型 InP クラッド層の抵抗値 (R_s) 低減を検討した. その結果, 電流 100 mA で, 量子効率は $R_s = 3.8 \Omega$ のときの約 0.2 から $1/2 R_s$ で 0.38, $1/3 R_s$ で 0.47 と大きく改善されることを示した.

本章で提案した電流漏洩を解析する新しい方法は, 埋め込み型レーザダイオード一般に適用可能である. 本研究により, 埋め込み型レーザに特有の電流漏洩現象を解明し, 発振効率の向上に対する指針を得ることができた.

参考文献

- [1] T.Tsukada, "GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs buried-heterostructure injection lasers", J. Appl. Phys., 45, pp.4899-4906, 1974.
- [2] H.Ishikawa, H.Imai, T.Tanahashi, Y.Nishitani, M.Takusagawa, and K.Takahei, "V-grooved substrate buried heterostructure InGaAsP/InP laser", Electron.Lett., 17, pp.465-467, 1981.
- [3] H.Ishikawa, H.Imai, T.Tanahashi, K.Hori, and K.Takahei, "V-grooved substrate buried heterostructure InGaAsP/InP laser emitting at 1.3 μm wavelength", IEEE J. Quantum Electron., QE-18, pp.1704-1711, 1982.
- [4] H.Imai, H.Ishikawa, and K.Hori, "V-grooved-substrate buried heterostructure InGaAsP/InP laser diodes", Fujitsu Scientific & Technical J., 18, pp.541-561, 1982.
- [5] I.Mito, M.Kitamura, K.Kaede, Y.Odagiri, M.Seki, M.Sugimoto, and K.Kobayashi, "InGaAsP planar buried heterostructure laser diode(PBH-LD) with very low threshold current", Electron.Lett., 18, pp.2-3, 1982.
- [6] I.Mito, M.Kitamura, Ke.Kobayashi, and Ko.Kobayashi, "Double-channel planar buried-heterostructure laser diode with effective current confinement", Electron.Lett., 18, pp.953-954, 1982.
- [7] E.Oomura, T.Murotani, H.Higuchi, H.Namizaki, and W.Susaki, "Low threshold InGaAsP/InP buried crescent laser with double current confinement structure", IEEE J. Quantum Electron., QE-17, pp.646-650, 1981.
- [8] H.Nagai, Y.Noguchi, K.Takahei, Y.Toyoshima, and G.Iwane, "InP/InGaAsP buried heterostructure lasers of 1.5 μm region", Japan. J. Appl. Phys., 19, pp.L218-L220, 1980.
- [9] R.J.Nelson, R.B.Wilson, P.D.Wright, P.A.Barnes, and N.K.Dutta, "cw electrooptical properties of InGaAsP($\lambda = 1.3 \mu\text{m}$) buried-heterostructure lasers", IEEE J. Quantum Electron., QE-17, pp.202-207, 1981.

- [10] E.Oomura, H.Higuchi, R.Hirano, Y.Sakakibara, H.Namizaki, and W.Susaki, "Degradation mechanism in 1.3 μm InGaAsP/InP buried crescent laser diode at a high temperature", *Electron.Lett.*, 19, pp.407-408, 1983.
- [11] P.D.Wright, W.B.Joyce, D.C.Craft, "Electrical derivative characteristics of InGaAsP buried heterostructure lasers", *J. Appl. Phys.*, 53, pp.1364-1372, 1982.
- [12] H.Namizaki, R.Hirano, H.Higuchi, E.Oomura, Y.Sakakibara, and W.Susaki, "Shunt current and excess temperature sensitivity of I_{th} and η_{ex} in 1.3 μm InGaAsP DH lasers", *Electron.Lett.*, 18, pp.703-705, 1982.
- [13] Y.Nakano, K.Takahei, Y.Noguchi, Y.Suzuki, and H.Nagai, "Output power saturation of BH laser under high current operation", *Electron.Lett.*, 18, pp.501-502, 1982.
- [14] J.N.Walpole, A.R.Calwa, R.W.Ralston, T.C.Harman, and J.P.McVittie, "Single hetero-junction $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ diode lasers", *Appl. Phys. Lett.*, 23, pp.620-622, 1973.
- [15] T.L.Paoli and P.A.Barnes, "Saturation of the junction voltage in stripe-geometry (AlGa)As double-heterostructure junction lasers", *Appl. Phys. Lett.*, 28, pp.714-716, 1976.
- [16] Y.Nakano, K.Takahei, Y.Noguchi, M.Tokunaga, H.Nagai, K.Nawata, and M.Fujimoto, "1.5 μm InGaAsP/InP BH lasers on p-type InP substrates", *Japan. J. Appl. Phys.*, 19, pp.L612-L614, 1980.
- [17] T.L.Paoli, "Determination of the lasing threshold in stripe-geometry double-heterostructure junction lasers", *Appl. Phys. Lett.*, 29, pp.673-675, 1976.
- [18] R.W.Dixon, "Derivative measurements of light-current-voltage characteristics of (Al,Ga)As double-heterostructure lasers", *The Bell System Technical J.* 55, pp.973-980, 1976.
- [19] A.Katz, W.C.Dautremont-Smith, P.M.Thomas, L.A.Koszi, J.W.Lee, V.G.Riggs, R.L.Brown, J.L.Zilko, and A.Lahav, "Pt/Ti/p-InGaAsP nonalloyed ohmic contact formed by rapid thermal processing", *J. Appl. Phys.*, 65, pp.4319-4323, 1989.
- [20] A.Katz, P.M.Thomas, S.N.G.Chu, W.C.Dautremont-Smith, R.G.Sobers, and S.G.Napholtz, "Pt/Ti Ohmic contact to p^{++} -InGaAsP(1.3 μm) formed by rapid thermal processing", *J. Appl. Phys.*, 67, pp.884-889, 1990.

- [21] P.A.Barnes and T.L.Paoli, "Derivative measurements of the current-voltage characteristics of double-heterostructure injection lasers", *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-12, pp.633-639, 1976.
- [22] T.L.Paoli, "Nonlinearities in the emission characteristics of stripe-geometry (AlGa)As double-heterostructure junction lasers", *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-12, pp.770-776, 1976.
- [23] P.J.Anthony and N.E.Schumaker, "Ambipolar transport in double heterostructure injection lasers", *IEEE Electron Devices Letters*, EDL-1, pp.58-60, 1980.
- [24] T.R.Chen, S.Margalit, U.Koren, K.L.Yu, L.C.Chiu, A.Hassan, and A.Yariv, "Direct measurement of the carrier leakage in an InGaAsP/InP laser", *Appl. Phys. Lett.*, 42, pp.1000-1002, 1983.
- [25] N.K.Dutta, R.J.Nelson, and P.A.Barnes, "Temperature dependence of threshold and electrical characteristics of InGaAsP-InP D.H. lasers", *Electron.Lett.*, 16, pp.653-654, 1980.
- [26] H.Temkin, A.K.Chin, M.A.DiGiuseppe, and V.G.Keramidas, "Light-current characteristics of InGaAsP light emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, 39, pp.405-407, 1981.
- [27] P.J.Anthony and N.E.Schumaker, "Temperature dependence of the lasing threshold current of double heterostructure injection lasers due to drift current loss", *J. Appl. Phys.*, 51, pp.5038-5040, 1980.

第 5 章

1 μm 波長帯 InGaAs/InP アバランシホトダイオードの低雑音化

5.1 はじめに

1 μm 波長帯 InGaAs/InP アバランシホトダイオードは、光の吸収はエネルギーギャップの狭い InGaAs で行い、キャリアの増倍はエネルギーギャップの広い InP で行う構造で、雑音特性で Ge アバランシホトダイオードを凌駕することを目指している。ダイオードの設計や性能予測には、InP 中の電子と正孔のイオン化率の値が不可欠である。

InP 中のキャリアのイオン化率の評価には、結晶・ダイオード・測定および解析に次のような課題が考えられる。

イオン化率評価に際してダイオードは逆方向破壊電圧付近の高電界状態で動作させるので、バルク中の漏洩電流を少なくする必要がある。そのため結晶にはキャリアの生成・消滅中心の少ない高い品質が求められる。また、結晶内部の不純物分布は面内均一で、成長方向には設計通りに制御されていることが必要である。イオン化率測定用ダイオードの層厚は光キャリアの拡散長を勘案して設計するので、なんらかの方法であらかじめキャリアの拡散長を評価しておく必要がある。適切な層厚は、通常、数 μm ~ 10 μm 程度となるので、極薄ダイオード作製技術が必要である。作製されたダイオードには、結晶内部および表面での漏洩電流が少ないこと、光に対する感度が面内で一様であることなどが求められる。イオン化率測定に際しては、一つのダイオードで電子だけ、または正孔だけを純粋に生成して空乏層へ注入すること、そして解析に際しては電圧印加に伴う空乏層厚さの変化に対して測定結果を補正する必要がある。

上記諸課題に対し、本章では液相法による InP 結晶成長の研究とキャリアのイオン化率の評価研究を行う。

結晶成長では、InP 結晶成長固有の蒸気圧の高い不純物の振る舞いと制御に関する研究、および結晶中の不純物の物性を研究する。キャリアイオン化率の評価では InP *pn* 接合ダイオードの作製と電氣的評価を行い、イオン化率評価に適したダイオードの条件を検討する。光増倍法にて InP 中のキャリアイオン化率を求め、得られた結果の信頼性を検討する。さらに増倍層中の雑音について考察する。

5.2 増倍層イオン化率と雑音の関係

本節では、アバランシホトダイオードの雑音とキャリアのイオン化率との関係を要約し、イオン化率精密評価の必要性を述べる。

アバランシホトダイオードの信号対雑音 (signal-to-noise: S/N) 比は、次式で表される。

$$\frac{S}{N} = \frac{\langle i_s^2 \rangle}{\langle I_s^2 \rangle + \langle I_D^2 \rangle + \langle I_{Amp}^2 \rangle} \quad (5.1)$$

ここで、 i_s は信号光の高周波電流、 I_s はその平均 (直流) 電流、 I_D は暗電流・表面漏れ電流・バルク領域からの拡散電流などの和、 I_{Amp} は増幅器の等価的な雑音電流を表す。記号 $\langle \rangle$ は平均操作を表す。(5.1) 式の雑音を表す分母の内、 $\langle I_s^2 \rangle$ は材料のイオン化率と受光デバイスの構造に依存する。 $\langle I_D^2 \rangle$ は受光デバイスの構造や結晶表面保護技術などに依存する。また、その中には増倍される暗電流が含まれるので材料物性にも依存する。したがって、デバイスの構造や表面保護技術が理想的で暗電流の少ない材料が使われた場合、アバランシホトダイオードの雑音はイオン化率と直接関係する $\langle I_s^2 \rangle$ となる。この項に対して、McIntyre は散弾雑音の考察から次式を導いた [1]。

$$\langle I_s^2 \rangle = 2qI_s M^2 B F \quad (5.2)$$

ここで、 q は電子の電荷の大きさ、 M は増倍率、 B は周波数帯域幅で、 F は過剰雑音係数と呼ばれる。空乏層に正孔を注入して増倍を開始する場合、 F は次式で与えられる。

$$F = M \left\{ 1 + \frac{1-k}{k} \frac{(M-1)^2}{M^2} \right\} \quad (5.3)$$

k は、正孔のイオン化率 β と電子のイオン化率 α の比である。

$$k = \beta/\alpha \quad (5.4)$$

イオン化率比 k は電界によらない定数と仮定して (5.3) 式を計算した結果を、図 5.1 に示す。この図から次のことが分かる。

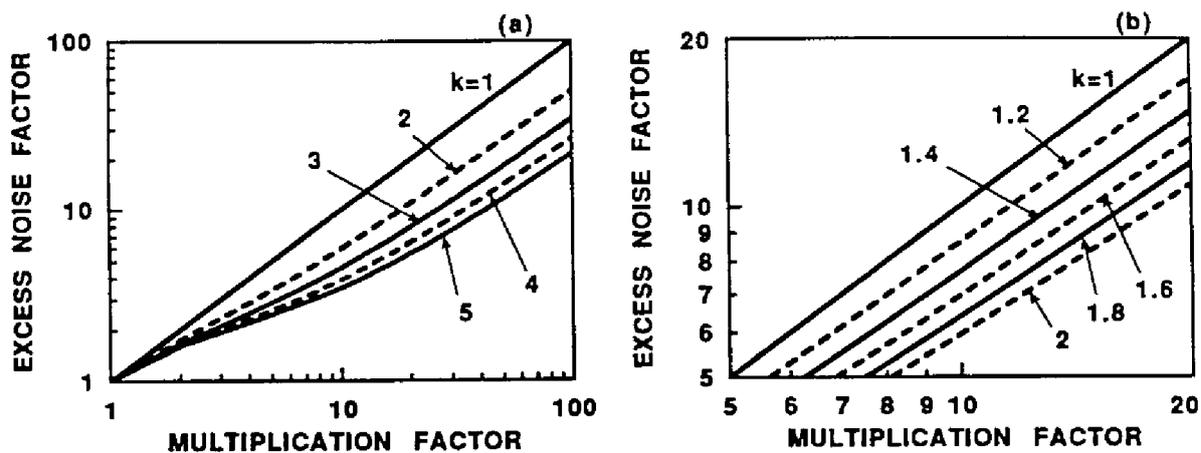


図 5.1: 過剰雑音係数の増倍率依存性 (計算). (a): 増倍率 1 ~ 100, (b): 増倍率 5 ~ 20.
 Fig. 5.1 Excess noise factor vs. multiplication factor (calculation). (a): $1 \leq M \leq 100$,
 (b): $5 \leq M \leq 20$.

- 本計算結果の場合 (正孔注入の場合) は k の値が大きい程 F の値が小さくなる. 同様な計算で電子注入の場合は k の値が小さい程 F の値が小さくなることが示されるので, 電子と正孔の内イオン化率の大きい方のキャリアが光生成されて空乏層に注入されるようにデバイスの層構造を採る必要がある. この条件は増倍を大きくするための条件と同じであり [2], この点からも重要な設計条件の一つである.
- 上記のように層構造を採った場合, $k = 1$ で最も F の値が大きく, $k = 1$ から遠ざかるほど F の値が小さく雑音の点で有利となる.

暗電流などが問題にならない場合, 材料を変更することによって過剰雑音係数が小さくなると両材料の F 値の比だけ S/N 比が向上できることになる. S/N 比が向上すれば通信システムの最低受信電力を低くできるため, 中継距離を延長することが可能となる. 光ファイバのように伝送損失の小さい線路では, 効果が大きい.

上記の議論では, キャリアのイオン化率比を一定としている. 厳密には, これは空乏層内の電界が一定の pin 型ダイオードにおいて成立することであるが, 階段接合型 pn 接合でも最大電界でイオン化率比を評価することにより, 低雑音化の指導原理になると考えられる.

5.3 InP 増倍層形成のための不純物制御

本節では, InP pn 接合ダイオード用結晶成長の研究を行う.

GaAsにおいてアクセプターとなりうる Ge や Si は, InP ではドナーとなる [3, 4]. そのため, p 型 InP を得るには II 族元素である Zn や Cd が使われる. これらの元素は蒸気圧が高く, 液相成長中の溶液からの蒸発による損失や他の溶液の汚染を引き起こして不純物濃度制御を困難にする. さらに, Zn や Cd の InP 中の拡散は比較的早く, これも不純物濃度の制御を困難にしている. これらは結晶中の *pn* 接合位置の変移を招くことがあり, レーザ性能の低下 [5] や発光ダイオード光出力の低下 [6] の原因となることが報告されている. 精密な正孔濃度制御が必要な受光デバイスでは特に注意を要する問題である. 本節では, InP の p 型不純物種の中では相対的に拡散が小さく階段接合作製がより容易と考えられる Cd を用いて, 液相成長溶液からの Cd の蒸発・結晶成長・結晶中の不純物濃度とそのエネルギー準位などの研究を行なう.

5.3.1 Cd の InP 成長溶液からの散逸に対する解析

液相成長溶液からの不純物の散逸を議論した論文は少ない [7, 8]. 本項では, InP 液相成長溶液に添加された Cd の散逸に関して, 実験・理論両面から検討する.

(1) 計算のモデルと計算方法

溶液からの溶質の散逸過程は, 溶液内部から表面への溶質の拡散と溶液表面からの蒸発からなると考えられる. この問題を 1 次元の拡散方程式を解いて検討する. 拡散方程式, 境界条件および初期条件は次のように与えられる.

$$\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial x^2 \quad (5.5)$$

境界条件:

$$x = l \text{ で } -D \partial C / \partial x = \alpha (C_0 - C_s) \quad (5.6)$$

$$x = 0 \text{ で } \partial C / \partial x = 0 \quad (5.7)$$

初期条件:

$$0 < x < l \text{ で } C = (\text{一定}) \quad (5.8)$$

ここで, x, t は距離および時間, C, C_s および C_0 は, それぞれ溶液中, 溶液表面および平衡蒸気圧を維持するに必要な溶質濃度, D は溶液中の溶質の拡散係数である. α は比例定数で, 溶液表面からの溶質の蒸発の容易さの指標である. 溶液濃度が十分小さい場合は, 濃度によらない定数と考えられる. 溶液は, 底で $x = 0$, 表面で $x = l$ とする.

(5.5)~(5.8) 式を解くと、時間 t における全溶質量 $s(t)$ は次式になる [9].

$$s(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2 \exp(-\beta_n^2 Dt/l^2)}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L^2 + L)} \quad (5.9)$$

ここで、

$$L = l\alpha/D, \quad \beta_n \tan \beta_n = L \quad (5.10)$$

(5.9) 式は、次の両極限の場合簡単化される.

- 溶液表面からの溶質の蒸発が、溶液中の溶質の拡散よりも十分早い場合

$$D/\alpha \rightarrow 0 \text{ で } s(t) = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{4l^2}\right) \quad (5.11)$$

- 溶液中の溶質の拡散が、溶質の溶液表面からの蒸発よりも十分早い場合

$$D/\alpha \rightarrow \infty \text{ で } s(t) = \exp\left(-\frac{\alpha}{l}t\right) \quad (5.12)$$

式 (5.11), (5.12) は、溶液中の溶質量の時間依存性とその溶液高さ依存性が分かれば、溶液からの溶質の散逸過程を理解できることを示している.

(2) In-P-Cd 溶液からの Cd 散逸の実験

Cd 添加 InP 液相成長中の成長溶液からの Cd の散逸を、液相成長装置を用いて研究した. 液相成長装置のガス系およびスライディング式カーボンボート (carbon boat) の模式図を図 5.2(a), (b) にそれぞれ示す. 炉は、Au の反射を断熱に利用したいわゆるゴールドファーネス (gold furnace) で、石英反応管の内径は 43 mm である. カーボンボートは、断面 8 mm×8 mm、深さ 10 mm の溶液溜を 3 個もっており、各溶液溜は 5 mm 厚の壁を隔てて配置されている. 雰囲気ガスとして、パラジウム膜純化器を通した H₂ ガスを流量 380 cm³/min で用いた.

カーボンボートの 1 個の溶液溜に、原子濃度で Cd 1%, P 0.75% の In-P-Cd 溶液を用意した. これは、670°C での In-P 溶液の飽和濃度で、正孔濃度 2×10^{17} cm⁻³ を与える溶液である. この溶液を急速に昇温し、670°C で 30 分保ち、後急冷した. 成長装置から溶液を取り出して重量を測定した後成長装置に戻し、さらに 30 分間同じ熱処理を行い溶液の重量を再び測定する.

図 5.3(a) は、In 重量 1.7, 2.1, 2.96, 3.87 g での熱処理に伴う溶液中の Cd の重量変化 (初期値で正規化) を示す. In だけを熱処理した場合の重量変化や、Cd を添加しない

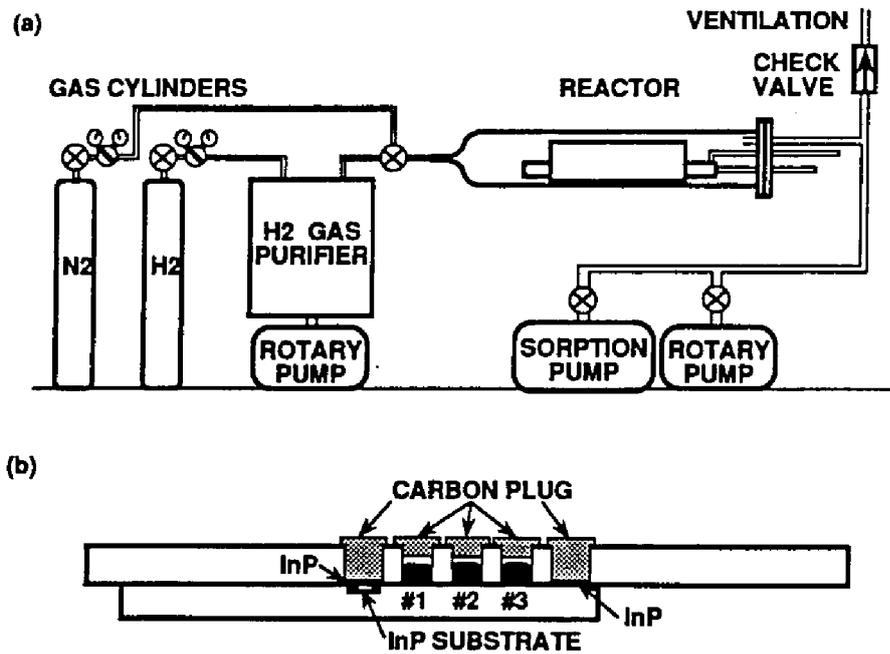


図 5.2: 液相成長装置ガス系模式図 (a), カーボンボート断面模式図 (b).

Fig. 5.2 Schematic drawing of gas system for LPE growth apparatus (a) and cross section of carbon boat (b).

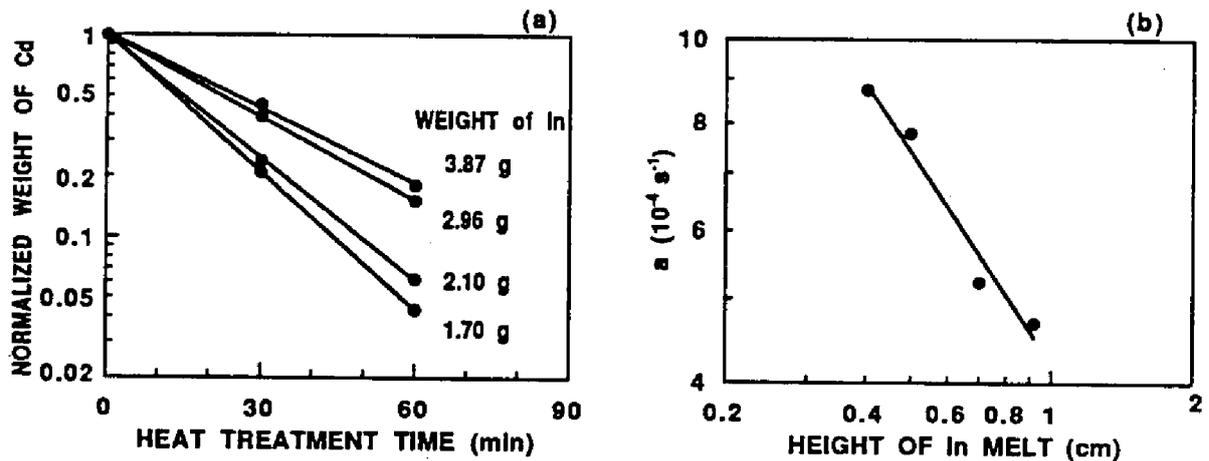


図 5.3: 熱処理に伴う Cd の重量変化 (初期値で正規化) (a), 変化の速さの溶液高さ依存性 (b).

Fig. 5.3 Change of Cd weight during heat treatment (a) and its speed against the melt height (b).

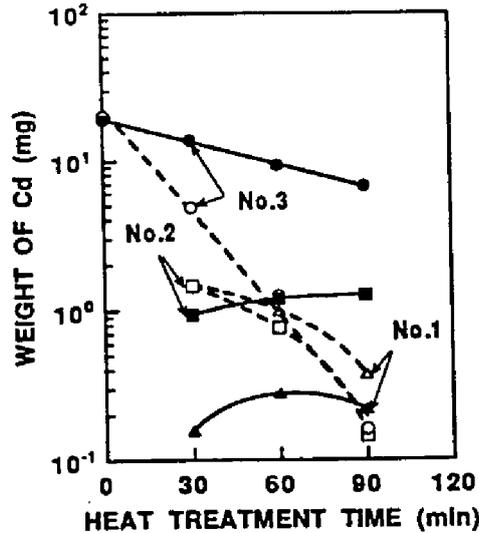


図 5.4: 熱処理中の三つの溶液溜の中の Cd の重量変化. 破線は溶液溜に蓋が無い場合, 実線は蓋がある場合.

Fig. 5.4 Change of Cd weight in three metal bins during heat treatment without plugs in melt bins (broken lines) and with the plugs (bold lines).

In-P 溶液の熱処理に伴う重量変化は, 別の実験により図 5.3(a) の結果と比べて無視する程小さいことを確認している. Cd の重量変化は $\exp(-at)$ に比例している. 係数 a は, 図 5.3(b) に示すような溶液高さ依存性をもっている. ここで, 溶液高さは In の比重を 6.6 として重量から換算した.

$$a = \gamma/l^n \quad (5.13)$$

l を cm 単位で表して $\gamma = 4.2 \times 10^{-4}$, $n = 0.81$ を得る. l のべき n は 1 に近く, 溶液中の溶質重量の変化は概ね式 (5.12) にしたがって変化していると考えられる. これより, 溶液からの溶質の散逸は溶液中の溶質の表面への拡散ではなく, 表面からの溶質の蒸発によって律速されていると結論される.

(3) In-P-Cd 溶液からの Cd 散逸とその隣接溶液による吸収

カーボンポートの 3 個の溶液溜に上流側から In のみ (No.1), In-P (No.2), In-P-Cd (No.3) を入れて前項と同様な熱処理実験を行った. In の量は全ての溶液溜で同じで 2.1 g, No.2 と No.3 の溶液溜の溶質濃度は, 先の実験と同じである. この溶液配置は, InP 結晶成長において *in situ* etching (以下, その場エッチング) 後, n 型層・p 型層を連続して成長することを想定したものである.

図 5.4に各溶液溜の Cd 重量の時間変化を示す. No.3 の溶液溜中の Cd 量は熱処理時間

の経過と共に蒸発して減少し続けており、 $\exp(-t/\tau)$ と表すと $\tau = 19$ (分)となる。これに対して No.1, No.2 の溶液溜は、30 分熱処理後の重量は、当初と比べて増加が見られる。この重量増加は、No.3 の溶液溜から散逸した Cd を吸収したためと考えられる。その後、In-P-Cd(No.3) 溶液中の Cd が枯渇するにつれて他の溶液中の Cd 量も減少していく。これは、吸収した Cd を放出しているものと思われる。この実験結果は、溶液から外に向かう Cd 原子があると共に、内向きの原子の流れもあることを示している。したがって、前項の実験で得られた Cd の散逸割合は、蒸発と吸収の割合の差であると言える。実験結果から蒸気圧を計算すると $P = 0.13$ Pa と小さい値となり、溶液上の Cd の蒸気圧と溶液中の Cd 濃度がほぼ平衡していることを示している。溶液からの Cd の散逸は、水素気流による平衡状態からのわずかな変移によって支配されていると思われる。

(4) Cd の散逸とその隣接溶液による吸収の低減

溶液からの Cd の蒸発と隣接溶液による吸収低減を図るため溶液溜にカーボン製の蓋(栓)をし、その効果を調べた。図 5.4 に、溶液溜にカーボンの蓋(栓)をした場合の各溶液中の Cd の重量変化も示す。当初 Cd を含んでいた No.3 の溶液中の Cd の量は、蓋が無い場合の 50 分で $1/10$ への減少から、60 分で $1/2$ への減少と大幅な散逸速度の低下が見られた。溶液中の Cd の量を $\exp(-t/\tau)$ と表すと、 $\tau = 84$ (分) となって蓋が無い場合の 4.4 倍に長くなった。

当初 Cd を含んでいない No.2 の溶液では、熱処理時間と共に Cd の量は増加し続ける。90 分の熱処理で、Cd 量は蓋が無い場合の 10 倍にもなっている。No.3 の溶液から最も離れた No.1 の溶液でも Cd 量は時間と共に増加し続けるが、No.2 と比べると Cd 量は $1/5 \sim 1/4$ である。蓋をしなかった場合と比べ、30 分で $1/10$ 、60 分で $1/4$ で、90 分では両者の Cd 量はほぼ一致する。蓋のしてあった No.1, No.2 の溶液で Cd の量が増加したのは、用いたカーボンポートがスライド式のためわずかな隙間があり、そこから Cd が侵入したものである。

以上の実験結果より、Cd を含む溶液溜の蓋は Cd の蒸発防止に効果が大きいこと、Cd を含まない溶液の汚染防止には両溶液溜を離して配置することが効果的である。

(5) 5.3.1 項のまとめ

溶液からの Cd の散逸は、溶液表面への Cd の供給ではなく溶液表面からの Cd 原子の

離脱の速さによって律速されていることが、理論と実験の対比により結論された。その低減には溶液溜に蓋(栓)をすることが効果的であることが分かった。1時間程度の結晶成長の場合、蓋がなければ目標ドーピング量の1/10程度迄ドーブ量に変化する可能性があるのに対して、蓋をすることにより1/2以内の変動に収めることが可能になり、大いに制御性が向上する。多層成長を行う場合、散逸したCdが他の溶液を汚染する恐れがあるが、溶液溜に蓋をした上で相互の距離を空けることにより、p型InPの正孔濃度の1/30以下の電子濃度のn型InPを成長することが可能であることが分かった。

5.3.2 InP 増倍層中の Cd 濃度の制御

(1) 実験方法

液相成長装置のガス系およびスライディング式カーボンポートの模式図は図5.2に示した。カーボンポートの溶液溜には蓋(栓)をして、Cdの蒸発・吸収が少なくなるようにした。結晶成長用基板は大きさ8mm×8mmで、成長前後は直上に置かれた10mm×10mmの大きさのInPの板で保護される。カーボンポートを石英反応管に入れた後ロータリポンプ(rotary pump)とソーブションポンプ(sorption pump)で真空にしてから水素ガスを導入する。水素ガス流量は380cm³/minで実験を行った。In-P相図にはHsiehのデータ[10]を用い、溶液の飽和温度 $T_s = 570^{\circ}\text{C}$ 、および 670°C で過冷却状態から徐冷法で成長を行った。過冷却度は 8°C 、冷却速度は $0.8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、成長温度幅は $T_s = 570^{\circ}\text{C}$ の場合 18°C 、 $T_s = 670^{\circ}\text{C}$ の場合 20°C で実験を行った。成長溶液は、成長前30分間飽和温度に保持される。InP基板は成長直前にInだけの溶液をくぐらせ、厚さ6~8 μm その場エッチングした。結晶成長後カーボンポートを炉から引き出し、急冷した。

カーボンポートには純度6Nの素材を用い、脱脂・酸洗い・純水洗浄・高周波加熱・水素中加熱などの処理を長時間行った。成長用材料InはJohnson Matthey社製のA1級またはCominco社製の純度6Nのもの、P源としてのInPは無添加、CdはMRL社製で6Nの純度のものを用いた。InP基板は(001)面で、不純物添加実験には半絶縁性基板を、pn接合ダイオード実験用には無添加($n = 7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)およびSn添加($1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)基板を用いた。各材料は、脱脂後InはHF:9HNO₃:5H₂Oで、InPは1%メタノールブロム(Bromine methanol)で、CdはHClでエッチング処理を行った。

(2) Cd ドープ InP の成長

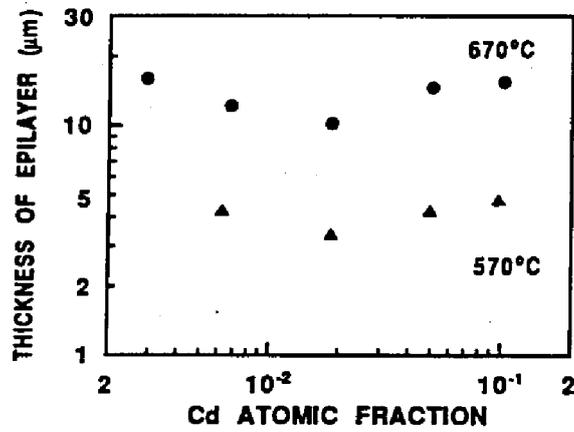


図 5.5: Cd ドープ InP 成長膜厚と溶液中の Cd の原子濃度の関係.

Fig. 5.5 Thickness of Cd-doped InP grown-layer vs. atomic fraction of Cd.

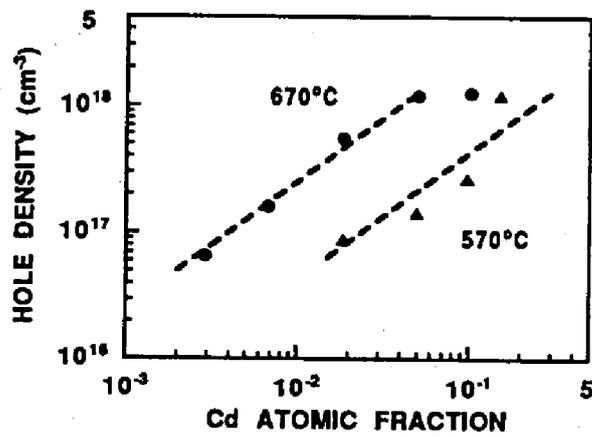


図 5.6: Cd ドープ InP 成長層中の正孔濃度と溶液中の Cd の原子濃度の関係 (測定温度は室温).

Fig. 5.6 Hole density in Cd-doped InP grown-layer vs. atomic fraction of Cd in the melt (measurement at room temperature).

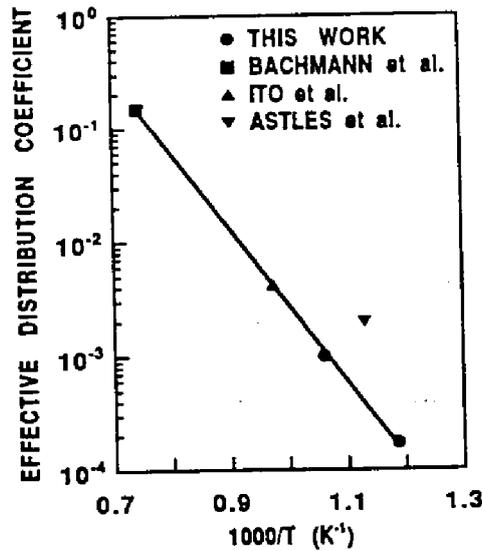


図 5.7: InP 中の Cd 実効分配係数の成長温度依存性.

Fig. 5.7 Effective distribution coefficients of Cd in InP vs growth temperature.

成長温度 570°C, 670°C において共に鏡面が得られ, スライディングによる溶液の切れは良好であった. 典型的な成長厚さは, $T_s = 670^\circ\text{C}$ で $16\ \mu\text{m}$, $T_s = 570^\circ\text{C}$ で $4.5\ \mu\text{m}$ であった. 図 5.5 に Cd の原子濃度 (Cd の溶液からの蒸発は考慮せず) と成長膜厚の関係を示す. 膜厚は Cd の濃度に特別な依存性は無い. $T_s = 670^\circ\text{C}$ における膜厚は, Hsieh の理論 [10] で予測される結果に良く一致しているが, $T_s = 570^\circ\text{C}$ において得られた膜厚は, 予測の 2 倍であった. 図 5.6 は, 溶液中の Cd の原子濃度と結晶中の正孔濃度 (室温) の関係を示す. 両成長温度で約 $7 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ の正孔濃度が得られたが, $1 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ を越えると正孔濃度に飽和傾向が見られた. Cd の実効分配係数 k_{Cd} として $T_s = 670^\circ\text{C}$ で 1×10^{-3} , $T_s = 570^\circ\text{C}$ で 1.7×10^{-4} が得られた. ここで, 実効分配係数は, 1 g の固体 InP 中の Cd のモル数 (gram atom) と 1 g の溶液中の Cd のモル数の比で定義される. ここでは, 固体中の Cd の量の代わりに室温における正孔濃度を用いた [3]. $T_s = 670^\circ\text{C}$ における分配係数 1×10^{-3} は, Astles らが 630°C で得た値の半分である [3].

図 5.7 は, 本研究および他の研究者達によって得られた Cd の分配係数の成長温度依存性を表す. 実効分配係数の温度依存性は, 次式でよく近似される.

$$k_{\text{Cd}} = 5.6 \times 10^3 \exp(-14.15 \times 1000/T) \quad (5.14)$$

ここで, 成長温度として成長開始温度と終了温度の midpoint をとった. また, 成長中の Cd の蒸発は考慮していないが, 前項の Cd の蒸発実験の結果から, 670°C での真の分配係数は本項の結果の 2 倍以内である. 570°C では, Cd の蒸気圧は 670°C の $1/5$ 程度になるので,

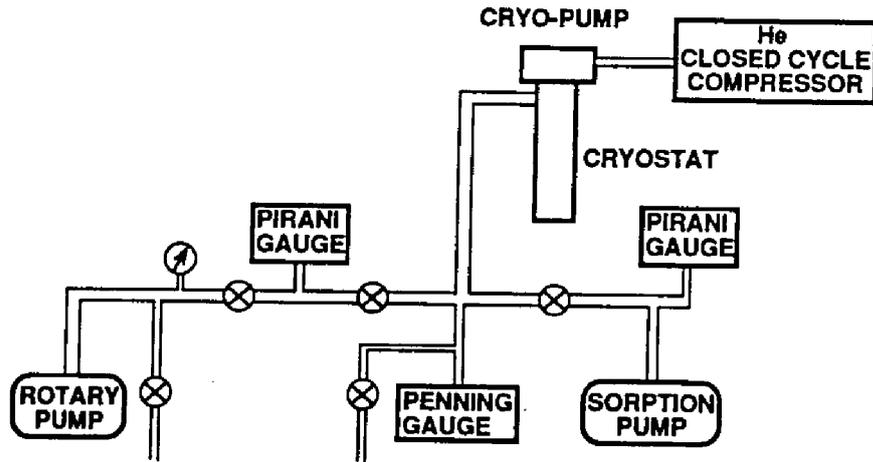


図 5.8: ホール測定実験装置.

Fig. 5.8 Hall measurement system.

Cd の蒸発に伴う分配係数の誤差は極めて小さいと考えられる.

以上, Cd 添加 InP の成長実験を行い, 良好な表面状態をもった結晶を得た. InP 中の正孔濃度は $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度が上限であった. 実効的な Cd の分配係数が 670°C と 570°C で得られ, 制御性のよい不純物添加が可能であることが分かった. 他研究者の InP への Cd 添加実験と合わせ, Cd の分配係数が成長温度の逆数に対して指数関数的に変化することを見出した.

5.3.3 ホール測定

本項では, 前項で結晶成長を行った半絶縁性基板上的 Cd 添加 InP のホール測定を行い, 正孔濃度および Cd のエネルギー準位を評価する. InP 中の Cd の準位は, PL 測定による報告がある [11] のみで, 電気的評価結果の報告はなかった.

ホール測定は, 半絶縁性基板の上に成長した InP に対して van der Pauw 法 [12] により行った. 試料は約 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ の大きさで, 電極は In 蒸着後 水素ガス中で 420°C 5 分熱処理して作製した. 図 5.8 に実験装置を示す. 試料はおよそ $2.7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ のクライオスタット (cryostat) 中に保持され, 閉サイクル (closed cycle) のヘリウム冷凍機で冷却される. 試料の温度は試料近くのヒータ (heater) の入力電力により調節される. 温度測定用熱電対には, クロメル (chromel)/ 金 0.07% 鉄を使用した. 磁場の大きさは 0.4 T である.

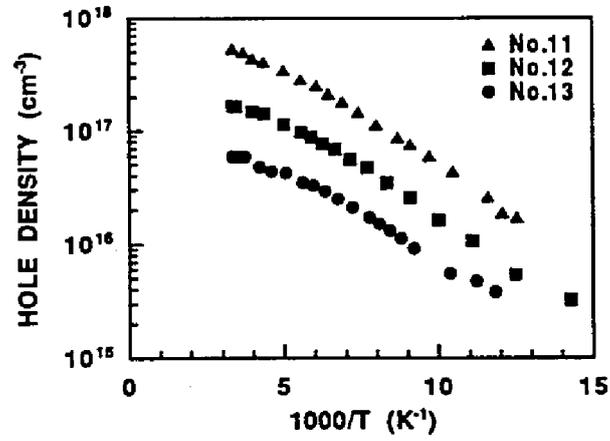


図 5.9: 正孔濃度の温度依存性.

Fig. 5.9 Temperature dependence of hole density.

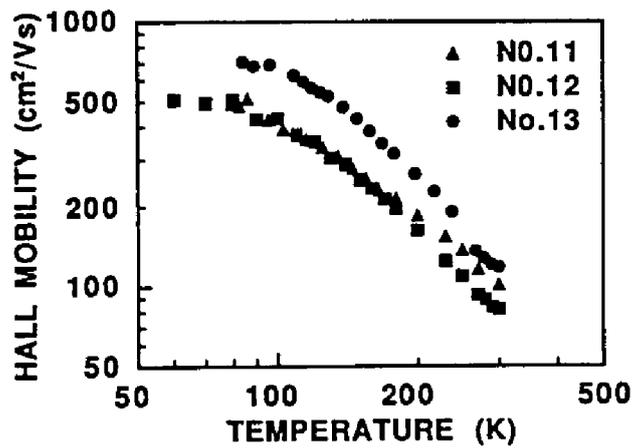


図 5.10: 正孔移動度の温度依存性.

Fig. 5.10 Temperature dependence of hole mobility.

図 5.9, 5.10は, 3種類の正孔濃度の試料に対する正孔濃度および移動度の温度依存性を示す. 測定は室温から 70K まで行った. 温度の低下と共に, 正孔濃度は温度の逆数の指数関数に比例して減少している. 一方移動度はほぼ $T^{-1.5}$ に比例しており, 格子振動による散乱で支配されていることを示している.

図 5.9の正孔濃度の温度依存性から, Cd の作るエネルギー準位を電荷の中性条件を用いて求める. 非縮退状態で不純物が補償されていない(ドナーが存在しない)場合, 低温での正孔濃度は次式で表される.

$$kT \ll \frac{E_a}{\ln(N_v/8N_a)} \equiv kT_1 \text{ の時,}$$

$$p = \left(\frac{N_v N_a}{2} \right)^{1/2} \exp \frac{-E_a}{2kT} \quad (5.15)$$

ここで, E_a は価電子帯から測ったアクセプタ準位, N_a はアクセプタ濃度, N_v は価電子帯の実効状態密度, k はボルツマン定数, T は測定温度(絶対温度)である. 次に, 非縮退状態で不純物がかなり補償されている場合 ($N_a > N_d > N_a/3$, N_d はドナー濃度), 低温 ($p \ll N_d$) における正孔濃度は次式で表される.

$$kT \ll \frac{E_a}{\ln[N_v(N_a - N_d)/2N_d^2]} \equiv kT_2 \text{ の時,}$$

$$p = \frac{N_v(N_a - N_d)}{2N_d} \exp \frac{-E_a}{kT} \quad (5.16)$$

T_1, T_2 は, それぞれ約 300K, 150K となるので, どちらの場合であってもホール測定結果から Cd の不純物準位を求められることが分かる. (5.15), (5.16) 式を図 5.9に適用する場合, 状態密度にも温度依存性が含まれるため, 測定結果を測定温度で次のように補正した後不純物準位を求めた.

- (5.15) 式の場合

$$\frac{p}{T^{3/4}} \propto \exp \frac{-E_a}{2kT} \quad (5.17)$$

- (5.16) 式の場合

$$\frac{p}{T^{3/2}} \propto \exp \frac{-E_a}{kT} \quad (5.18)$$

図 5.11に Cd のエネルギー準位の正孔濃度依存性を示す. ここでは, キャリアの主な散乱源が格子振動であったことから不純物が補償されていない場合の式 (5.17) を適用した. 実験の範囲内(室温における正孔濃度 $6.6 \times 10^{16} < p < 5.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) では, ほぼエネルギー

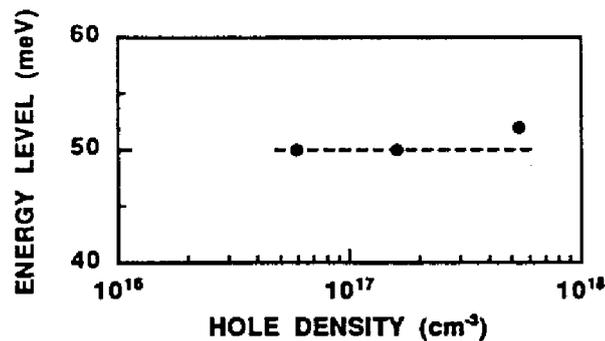


図 5.11: InP における Cd アクセプタ準位の正孔濃度依存性.

Fig. 5.11 Cd acceptor level vs. hole density in InP.

ギー準位は一定で 50 meV であった。この値は、PL 法で得られている Cd アクセプタ準位 58 meV[11] に近く、妥当な値と考えられる。

以上述べたように Cd を添加した InP のホール測定を室温から 70K の範囲で行い、正孔の移動度と濃度の温度変化を評価した。移動度は格子振動による散乱で支配されていること、Cd の不純物準位が 50 meV であることを明らかにした。

5.4 光増倍法による InP 増倍層中のキャリアイオン化率測定

本節では、光増倍法によるイオン化率測定を目指し、測定用ダイオードの作製と評価、およびイオン化率評価を行う。

5.4.1 測定用ダイオードの特性

5.1 節で述べたように、イオン化率測定用ダイオードには、

- (a) 測定光に対する吸収係数や光生成キャリアの拡散長から考えて適切な p 層・n 層の厚さであること、
- (b) 空乏層内部の正確な電界分布が分かっていること、
- (c) 深い準位などキャリアの発生・消滅を引き起こす源が少ないこと、
- (d) 結晶表面を流れる漏洩電流が少ないこと

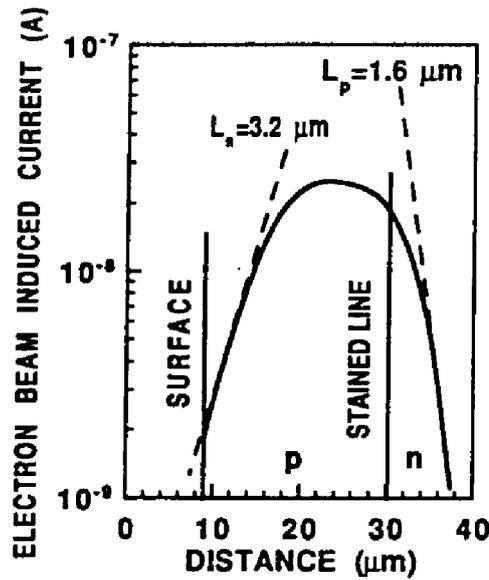


図 5.12: InP pn 接合における EBIC の分布. $p = 1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $n = 6.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.
 Fig. 5.12 EBIC profile at InP pn junction. $p = 1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $n = 6.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

などが求められる。条件 (b) は、測定した増倍率からイオン化率を計算する際に必要なことである。実際的には距離に対して一定電界を与える pin 型か、直線的に傾斜した電界となる p^+n または n^+p 階段接合型、もしくは放物線型電界となる pn 傾斜接合のいずれかでなければならない。

本項では、前節での InP 結晶成長の研究成果を用いてウェハを作製し、走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope: SEM) を用いて電子線誘起電流 (electron beam induced current: EBIC) 法にてキャリアの拡散長評価を行う。InP 中のキャリアの拡散長に関しては、Li[13] および Armiento ら [14] による報告があるのみであった。次いで、メサ型ダイオードを作製して容量 - 電圧 ($C - V$)、電流 - 電圧 ($I - V$) 特性を測定し、上記のイオン化率測定用ダイオードの条件と対照する。

(1) キャリア拡散長の評価

EBIC 測定用試料は、 n 型 InP 基板 ($n = 6.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, および $n = 1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 上に p 型 InP を一層積層したウェハを 4 辺劈開して作製した。 n 型電極には In, p 型電極には In-Zn (Zn: 7wt.%) を蒸着し、 450°C 5 分間熱処理を行った。ダイオードは、TO-5 型トランジスタシステム (transistor stem) に乗せて SEM 中に入れた。EBIC はエレクトロ

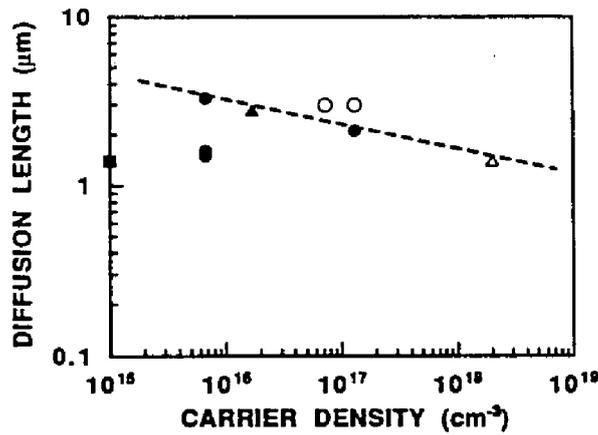


図 5.13: InP における キャリア拡散長. 本研究の結果 (黒丸: L_p , 白丸: L_n), および Li (黒四角: L_p), Armiento(黒三角: L_p , 白三角: L_n) らによる結果.

Fig. 5.13 Diffusion length of carriers in InP. Closed marks for L_p and open marks for L_n . Circle: by this work, square: by Li, and triangle: by Armiento.

メータ (electrometer) にて測定した. SEM の加速電圧は 25 または 50 kV, 電流 $50 \mu\text{A}$, 電子線直径は 64 nm, EBIC の大きさは最大で約 $2.5 \times 10^{-8} \text{ A}$ であった. EBIC を距離 x に対して $\exp(-x/L)$ で近似し, 小数キャリアの拡散長 L を求めた. 図 5.12 に EBIC と距離の典型的な関係を示す. EBIC には '肩' が見られ, 肩の n 側端にステインエッチング (stain etching) による線が見られた. 電子の拡散長 L_n は $p \approx 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で $3.3 \mu\text{m}$, 正孔の拡散長 L_p は $n = 6.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ で $1.5 \sim 3.3 \mu\text{m}$, $n = 1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で $2.1 \mu\text{m}$ であった. 図 5.13 に InP 中の電子と正孔の拡散長測定結果, および Li[13], Armiento[14] らの結果を示す. 本研究で得られた結果および他研究者の結果から, 電子・正孔共拡散長はほぼ同じで, キャリア濃度 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ での約 $5 \mu\text{m}$ から $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ での $2 \mu\text{m}$ まで, キャリア濃度の対数に対して直線的に減少していると推定される.

光照射によって生成されたキャリアが空乏層に十分到達するには, 表面と空乏層端の距離は拡散長の 2 ~ 3 倍以内にすべきであろう. イオン化率測定用ダイオードとして p^+n 型を考えた場合, 拡散長の評価結果から p^+ 層の厚さは $4 \sim 5 \mu\text{m}$ 以内, n 層の厚さは $10 \mu\text{m}$ 以内にするのがよいと考えられる.

(2) ダイオードの製作

ダイオード層構造として, 図 5.14 に示す 2 種類が考えられる. (a) は n 型 InP 基板上に低濃度の n 型 InP と p 型 InP を連続成長した構造で, (b) は n 型 InP 基板上に p 層のみを 1 層成長した構造である.

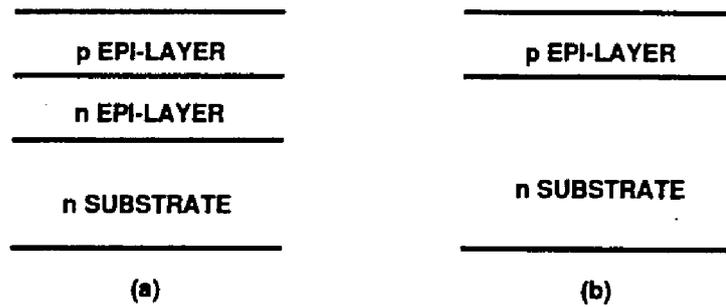


図 5.14: ダイオード層構造. (a) では n 型層, p 型層共成長層, (b) では p 型層を n 型基板上に成長.

Fig. 5.14 Layer structure of diode. (a): Both n- and p-type layers are grown. (b): p-type layer is grown on n-type substrate.

5.3.1 節で検討したように, Cd を含む溶液からの Cd の蒸発により Cd を含まない溶液が汚染される. 例えば, InP 中正孔濃度が $p = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ になる Cd を含む In-P-Cd 溶液からの Cd の蒸発によって, 隣接する In-P 溶液は InP 中正孔濃度 $p \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 相当の濃度にまで Cd 汚染されると推定される. p^+ 型 InP を得るため Cd の濃度を高めた場合, さらに Cd の汚染濃度は高くなると考えられる. このため, p^+n 構造を連続して成長する場合, 低濃度の n 型 InP を得るのは困難である. 構造 (b) では低電子濃度の基板を使用し, Cd で汚染された基板表面をその場エッチングにより除去すれば p^+n 構造を実現できる可能性がある. しかし, 増倍を起こす n 層が成長温度の高い引上げ結晶のため, 結晶欠陥がエピタキシャル成長より多い恐れがある. 結晶欠陥はキャリアの生成・消滅中心となるのでイオン化率測定用ダイオードに多く含まれるのは望ましくない. この点はダイオードの $I-V$, $C-V$ 特性で検討する.

以上の諸条件を勘案して, 本研究では p^+ 1 層のみの成長を基板のその場エッチング後行うことにした. n 型 InP 基板の電子濃度は 2 種類試みた. 結晶成長温度は 670°C とした. n 型 InP 基板の電子濃度は $n = 6.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ および $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, p 型層正孔濃度は $6.6 \times 10^{17} \leq p \leq 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である. メサ型ダイオードの直径は $190 \mu\text{m}$ および $70 \mu\text{m}$ で, p 型電極には Au-Zn(Zn: 5wt.%) 合金, n 型電極には Au-Sn(Sn: 10wt.%) を用いた.

(3) 容量 - 電圧特性評価

電子濃度 $n = 6.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の基板に p 型 InP を積層したところ, Cd の拡散によると思われる層がステインエッチングによって見られた. $C-V$ 測定の結果, $1/C^3 - V$ が直

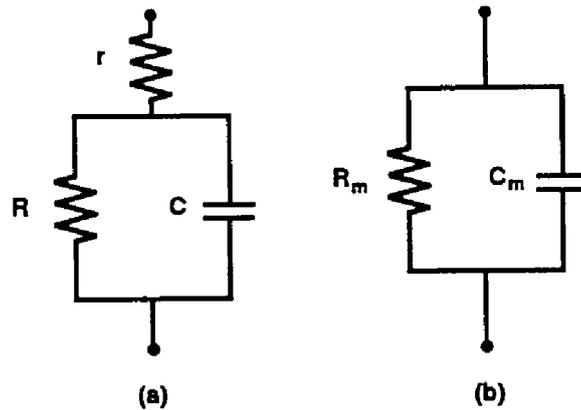


図 5.15: 逆方向バイアス時のダイオードの等価回路 (a) とブリッジで測定されるダイオードの等価回路 (b).

Fig. 5.15 Equivalent circuit of reverse-biased diode (a) and that obtained by capacitance bridge (b).

線となり、傾斜接合となっていることが分かった。拡散電位 V_D は 0.85 V, 逆方向破壊電圧 V_B は 120V であった。その $1/C^3 - V$ の勾配は途中で変化しており、広い範囲で Cd 濃度が一定勾配で変化していないことを示している。一方、電子濃度 $n = 1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の基板に積層した場合、 $p = 1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の高濃度でも基板内には Cd の拡散層は見られなかった。 $C - V$ 測定の結果は $1/C^2 - V$ が直線で階段接合であることを示した。 $V_D = 1.25 \text{ V}$, $V_B = 16 \sim 20 \text{ V}$ であった。

次に、上記 2 種類のダイオード内部に存在するキャリアの生成・消滅中心の濃度の大小関係を推定した。図 5.15 は、実際のダイオードの等価回路 (a) とブリッジ (capacitance bridge) で測定されるダイオードの等価回路 (b) である。前者は、電極接触抵抗などの直列抵抗 r , 空乏層などの容量 C , およびそれに並列に接続されている抵抗 R とからなる。後者は、容量 C_m と抵抗 R_m の並列接続回路で与えられる。 C_m, R_m と r, C , および R との関係は次式で与えられる。

$$1/C_m = (1 + r/R)^2/C + Cr^2\omega^2 \quad (5.19)$$

$$1/C_m R_m = (1 + r/R)^2/CR + Cr\omega^2 \quad (5.20)$$

$\omega = 2\pi f$ で、 f は測定周波数である。これらの式より、ダイオード内部の容量・抵抗が周波数依存性をもたなくとも、測定結果は周波数依存性をもつことが分かる。

図 5.16 は、電子濃度 $n = 6.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ および電子濃度 $n = 1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の基板に作製した pn 接合ダイオードに (5.19) 式と (5.20) 式を適用した結果を示す。印加電圧は零で、周波数は 50 kHz から 500 kHz の範囲で測定を行った。高濃度基板のダイ

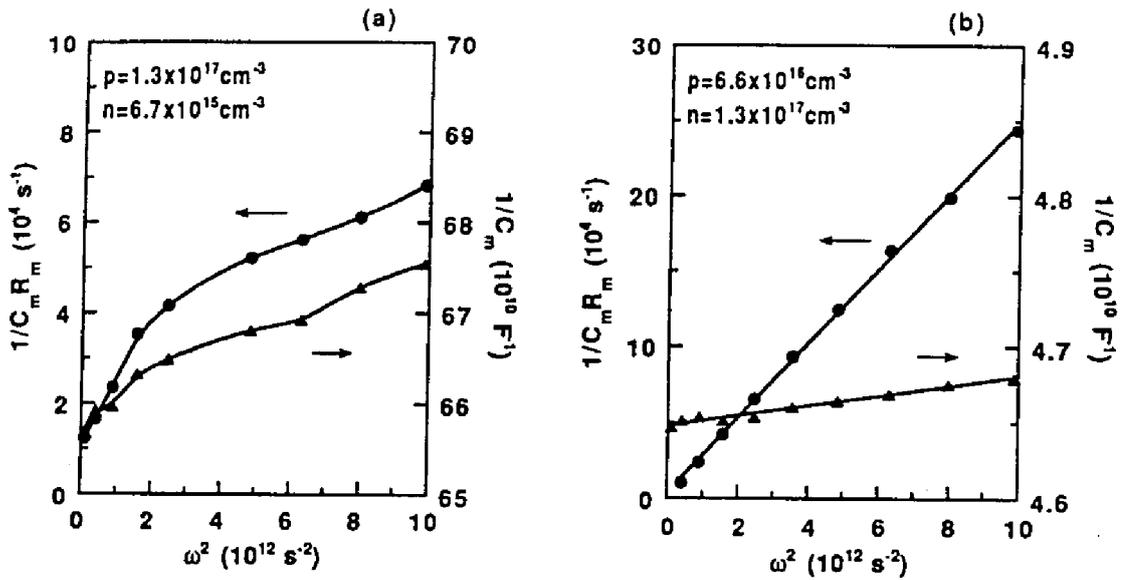


図 5.16: $1/C_m$, $1/C_m R_m$ の周波数依存性. 低電子濃度基板の場合 (a), 高電子濃度基板の場合 (b). $V = 0$.

Fig. 5.16 Frequency dependence of $1/C_m$ and $1/C_m R_m$ for low electron density substrate (a) and high electron density substrate (b). $V = 0$.

オードは $1/C_m$, $1/C_m R_m$ 共 ω^2 に関して直線となったが, 低濃度基板ダイオードは曲線となった. これより, 低濃度基板ダイオードの容量と抵抗は周波数依存性をもつことが分かる. この原因は, キャリアの生成・捕獲中心によるものと思われる. なお, (5.19) 式および (5.20) 式のグラフの切片と勾配より r , C , R などの値を求めることができる.

(4) 電流 - 電圧特性評価

pn 接合部を漏洩する電流やメサダイオードの周辺部を流れる電流, 空乏層内のキャリア生成・消滅中心の存在などは, 正確なイオン化率測定にとり支障となる. 作製したダイオードにおけるこれらの状況を, $I-V$ 特性から評価する. 表 5.1 にダイオードのキャリア濃度 n , p の組合せ, ダイオード直径 d , 逆方向破壊電圧 V_B を示す.

ダイオードの順方向特性を, 順方向電流 I_F 同電圧 V_F , 電流成分の指標を表すいわゆる n 値を使って近似した場合,

$$I_F \propto \exp(V_F/nkT) \quad (5.21)$$

n 値は 1.2 ~ 2 であった. これは, ダイオード電流は拡散電流が主であるが他にも成分があることを意味している. 逆方向特性を図 5.17 に示す. 逆方向破壊電圧は, $n = 1.3 \times 10^{17}$

表 5.1: 測定されたダイオードのキャリア濃度, 直径 d , 逆方向破壊電圧 V_B (電流 $10 \mu\text{A}$ と
なる電圧).

Table 5.1 Carrier densities, diameter d , and breakdown voltage V_B (voltage at current
 $10 \mu\text{A}$) of measured mesa diode.

Sample	$n(\text{cm}^{-3})$	$p(\text{cm}^{-3})$	$d(\mu\text{m})$	V_B (V)
13	1.3×10^{17}	6.6×10^{16}	70	20
11	1.3×10^{17}	5.5×10^{17}	70	20
28	1.3×10^{17}	2×10^{18}	180	17
20	6.7×10^{16}	7.2×10^{17}	360	120

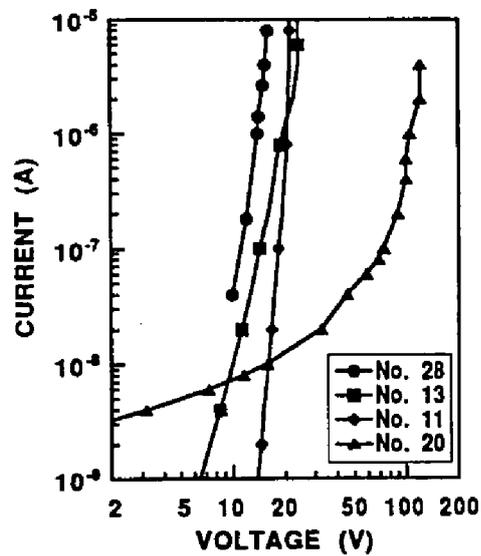


図 5.17: InP pn 接合ダイオードの逆方向電流 - 電圧特性.

Fig. 5.17 Reverse $I - V$ characteristics of InP pn junction diodes.

cm^{-3} の場合約 20 V, $6.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の場合約 120 V であった。電流の大きさとダイオードの面積との間には関係が見られない。基板 InP の電子濃度が $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と高い場合急峻な破壊が起こるのに対して、電子濃度が低い場合には破壊は緩やかに起こっている。

(5) 5.4.1 項のまとめ

InP *pn* 接合で EBIC 測定を行い、キャリアの拡散長を評価した。これにより、イオン化率測定用ダイオードの p 型層・n 型層の厚さの目標値が明らかになった。InP メサ型 *pn* 接合ダイオードを作製し、*C-V* 特性と *I-V* 特性を評価してイオン化率測定への適用の可否を検討した。その結果、電子濃度 $n = 1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の基板を用いたダイオードでは不純分布が段階的に変化していること、キャリア生成・捕獲中心が少ないと推定されること、逆方向漏洩電流が少ないことなどから、これらのダイオードはイオン化率測定に使用可能と判断された。

5.4.2 イオン化率

InP に対するイオン化率の最初の発表では、Zn 拡散によって作られた傾斜接合型 *pn* 接合が用いられ、 $\alpha = \beta$ を仮定してイオン化率が求められた [15]。Armiento らは、液相成長した np^+ 階段接合を用いてイオン化率を評価し、(001) 面方位で $\beta > \alpha$ であることを示した [14]。しかし、(001) 面ショットキー障壁ダイオード (Schottky barrier diode) [16] や (111) 面液相成長 *pn* 接合ダイオード [17] を使ったイオン化率測定では、反対に $\alpha > \beta$ の報告がなされた。これらの混乱は、イオン化率の評価に適したダイオード、理想的な階段接合または傾斜接合ダイオードの作製が容易でないことも一因と思われる。本項では、前項で検討したダイオードに対してイオン化率の評価を行う。

(1) イオン化率評価法

キャリアのイオン化率を、実験で得られる増倍率から計算する原理を示す。*pn* 接合の空乏層などの高電界中を流れる電子電流 J_n 、および正孔電流 J_p の増減は、次式で表される [2]。

$$\frac{dJ_n(x)}{dx} = \alpha(x)J_n(x) + \beta(x)J_p(x) + qG(x) \quad (5.22)$$

$$-\frac{dJ_p(x)}{dx} = \alpha(x)J_n(x) + \beta(x)J_p(x) + qG(x) \quad (5.23)$$

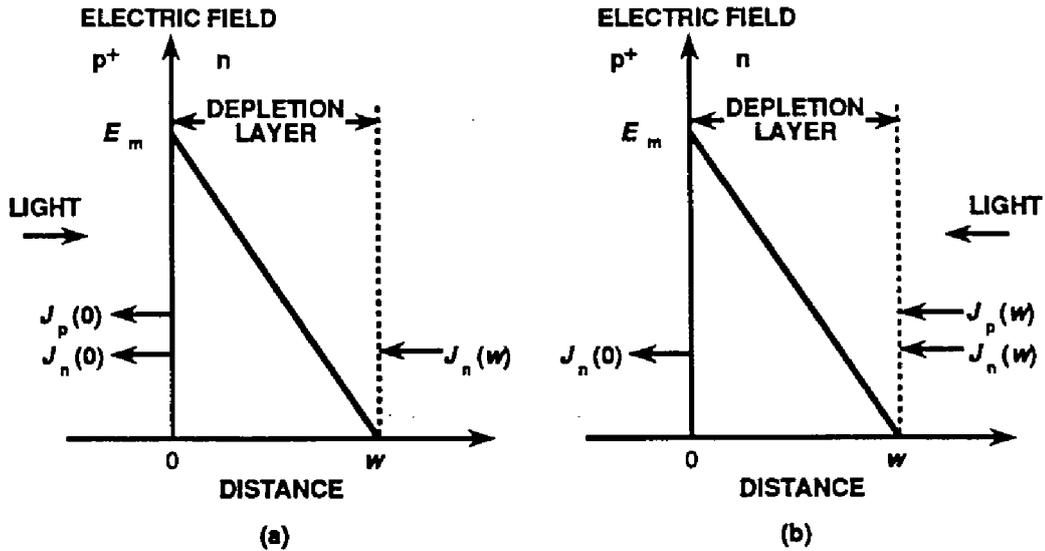


図 5.18: p^+n 型接合における電界 - 距離の模式図. J_n , J_p は光を当てた時に生じる電子電流および正孔電流. 電子注入 (a), 正孔注入 (b).

Fig. 5.18 Schematic drawing of electric field distribution in p^+n junction. J_n and J_p denote the electron current and hole current created by light, respectively. Electron injection to the depletion region (a) and hole injection (b).

ここで, α および β は電子および正孔のイオン化率で, キャリアが単位距離進む間に衝突電離によって電子・正孔対を生成する回数である. $G(x)$ は, 深い準位などによるキャリアの生成・消滅を表す. 空乏層内の電界分布に基づいて上記微分方程式を解くことにより, 電界の関数としてイオン化率を求めることができる. $G(x) = 0$ として, pin , p^+n または pn^+ の階段接合, および傾斜接合に対して増倍率からイオン化率を求める計算式が示されている [2]. 本研究で用いる p^+n 型階段接合に対しては, Woods らが導いた式 [18] を変形して用いるのが便利である.

$$\beta(E_m) = \frac{E_m}{M_n} \frac{d}{dV} (\ln M_p) \quad (5.24)$$

$$\alpha(E_m) = E_m \frac{d}{dV} \left(\ln \frac{M_n}{M_p} \right) + \beta(E_m) \quad (5.25)$$

ここで, E_m は空乏層中の最大電界で, 図 5.18 に示すように $x = 0$ で生じる.

$$E_m = 2V_D^{1/2}(V_D - V)^{1/2}/w_0 \quad (5.26)$$

$$w_0 = (2\epsilon V_D/qn_0)^{1/2} \quad (5.27)$$

ϵ は誘電率, V_D は拡散電位, n_0 は n 型半導体電子濃度, w_0 は無バイアス時の空乏層の幅, V は印加電圧 (< 0) である. M_n , M_p は電子または正孔がそれぞれ単独に高電界領域に注

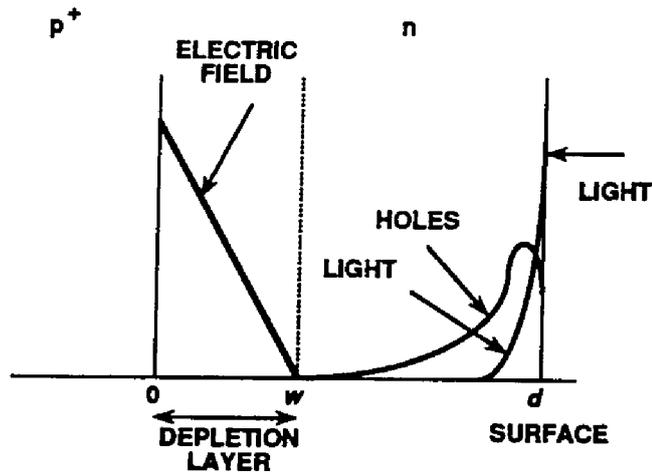


図 5.19: p^+n 型ホトダイオード内部の電界-距離および n 型表面から光を照射した時に発生する正孔の分布に対する模式図.

Fig. 5.19 Schematic drawing of electric field distribution in p^+n junction and hole distribution with light on n -surface.

入されるとき増倍率である. J を全電流として,

$$M_n = J/J_n(0) \quad (5.28)$$

$$M_p = J/J_p(w) \quad (5.29)$$

w は空乏層の幅で, 次のように表される.

$$w = w_0(V_D - V)^{1/2} V_D^{-1/2} \quad (5.30)$$

したがって, キャリアのイオン化率を求めるには同一のダイオードで電子および正孔注入に基づく増倍率を測定し, (5.24) 式と (5.25) 式によって計算すればよい.

衝突電離による pn 接合破壊電圧は, 増倍率が無限大となる電圧として定義される. イオン化率を使って次式を満足する電圧を求めることにより破壊電圧が得られる.

$$\int_0^w \beta \exp\left\{\int_x^w (\alpha - \beta) dx'\right\} dx = 1 \quad (5.31)$$

$$\int_0^w \alpha \exp\left\{-\int_0^x (\alpha - \beta) dx'\right\} dx = 1 \quad (5.32)$$

(5.31) 式と (5.32) 式は, 等価である. この破壊電圧を実験結果と比べることにより, イオン化率の正しさが実証される.

p^+n または n^+p 構造では, 光によって生成されたキャリアの収集効率がバイアス電圧によって変化する問題がある. 図 5.19 に p^+n 型に対する模式図を示す. n 型結晶表面 $x = d$

に照射された光は結晶内部で吸収され、 $\exp\{b(x-d)\}$ で減衰していく。 b は照射光に対する吸収係数である。これに伴いキャリアが生成される。キャリアは表面で再結合して消滅する一方、内部に向かって拡散していく。空乏層端 $x = w$ に到達したキャリアは、空乏層内の電界に引かれてダイオード電流となる。空乏層幅 w は逆方向電圧の増加により広がるので、電圧の増加と共に収集されるキャリアの数が増加し、見掛け上光電流が増倍されたように見える。これは誤差で、補正が必要である。測定された増倍率 - 電圧特性に対して電圧 0 で接線を引き、測定された増倍率から接線分を差し引く方法が行われている [14]。本研究では、生成された光キャリア (正孔) の拡散方程式を解き、より正確な補正を行う。なお、 p^+ 側から光を照射した場合は、 p 型結晶表面と空乏層との距離は逆方向電圧によって変化しないため補正は不要である。

1次元拡散方程式の解を用いると、正孔の拡散電流 J_{hole} は次式で表される。

$$\begin{aligned}
 J_{\text{hole}} &= qD \left. \frac{\partial p}{\partial x} \right|_{x=w} \\
 &= \frac{(Lb + \zeta) - \{\sinh(d-w)/L + \zeta \cosh(d-w)/L\} \exp\{-b(d-w)\}}{\zeta \sinh(d-w)/L + \cosh(d-w)/L} \\
 &\quad \times \frac{qLG_E(d)}{L^2b^2 - 1} + \frac{qbL^2G_E(d)}{L^2b^2 - 1} \exp\{-b(d-w)\} \quad (5.33)
 \end{aligned}$$

ここで、

$$\zeta = sL/D \quad (5.34)$$

$$G_E(d) = (1-R)bF(d) \quad (5.35)$$

s は表面再結合速度、 L は正孔の拡散長、 D は正孔の拡散係数、 R は照射光に対する結晶の反射率、 $F(d)$ は結晶表面での光子数を表す。拡散方程式を解く際に用いた境界条件は次のとおりである。

$$x = d \text{ で } D\partial p/\partial x = -sp \quad (5.36)$$

$$x = w \text{ で } p = 0 \quad (5.37)$$

InP の表面再結合は GaAs と比べて十分小さく [19]、また波長 632.8 nm に対する光の吸収係数は $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ と大きくて [20] 表面近傍で吸収される。本研究で用いるダイオードでは $(d-w) \approx 10 \mu\text{m}$ としており、EBIC による拡散長評価から $L \approx 3 \mu\text{m}$ であるので $(d-w)/L \gg 1$ としてよい。この結果、(5.33) 式は次のように簡単化される。

$$J_{\text{hole}} = \{qG_E(d)/b\} \exp\{-(d-w)/L\} \quad (5.38)$$

両辺の対数をとると,

$$\begin{aligned}\ln J_{\text{hole}} &= \text{const.} + w/L \\ &= \text{const.} + \frac{w_0}{L} \left(1 - \frac{V}{V_D}\right)^{1/2}\end{aligned}\quad (5.39)$$

w_0 は無バイアス時の空乏層の幅, V はバイアス電圧 (< 0), V_D は pn 接合の拡散電位である. これらの式により, 逆方向バイアスを増加することにより, 正孔電流が増倍とは無関係に増加することが分かる. この効果による電流の増加を修正した正孔の増倍係数 M_p は, 光電流を (5.38) 式で割ればよい.

$$\begin{aligned}M_p &= \frac{J}{J_{\text{hole}}} = \frac{J}{J_{\text{hole}}|_{V=0}} \frac{J_{\text{hole}}|_{V=0}}{J_{\text{hole}}} \\ &= M_{p\text{meas}} \exp \frac{w_0}{L} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{V}{V_D}\right)^{1/2} \right\}\end{aligned}\quad (5.40)$$

$M_{p\text{meas}}$ は, 測定したままの正孔電流増倍率である. 計算に必要な w_0/L は, 式 (5.40) を使って低バイアス時の $\ln J_{\text{hole}}$ 対 $(1 - V/V_D)^{1/2}$ の勾配から求められる.

以上, 電界分布が正確に規定できるダイオードを作製すること, そのダイオードに対して電子だけの注入と正孔だけの注入を行うこと, そして光キャリアの収集効率の補正を行うことがイオン化率評価の手順である.

(2) 測定方法と測定結果

評価用ダイオードは, n 型 (001)InP 基板の上に p^+ 層を液相成長した階段接合型ダイオードである. p^+ 層は Cd 添加で, 正孔濃度は $p \geq 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 厚さは 1.6 または 3 μm , n 型基板は Sn 添加で電子濃度 $n = 1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である. 結晶成長前後で基板のホール測定を行い, 電子濃度に変化のないことを確認した. ダイオードは直径 200 μm のメサ型で, ホトリソグラフ法にて作製した. p 型, n 型電極材料にはそれぞれ Au-Zn および Au-Sn を用い, 熱処理を行ってオーミック接触を得た. ダイオードの p および n 層の厚さは次のようにして決めた. p 側および n 側から照射された光は空乏層まで達してはならず, かつ発生した光キャリアは空乏層まで拡散によって到達しなければならない. そのため, p 型 InP の厚さは 1.6 および 3 μm とした. n 型 InP 基板は 2% のメタノールブロムで約 10 μm の厚さにエッチングした. でき上がったダイオードに $C-V$ 測定を行い, 階段接合型であることを確認した. 電子と正孔の濃度関係から, これらのダイオードでは空乏層は n 型 InP 層だけに生じているとしてよい. 逆方向破壊電圧 V_B は 17 V, 暗電流は $0.5V_B$ で $2 \times 10^{-8} \text{ A}$ であった.

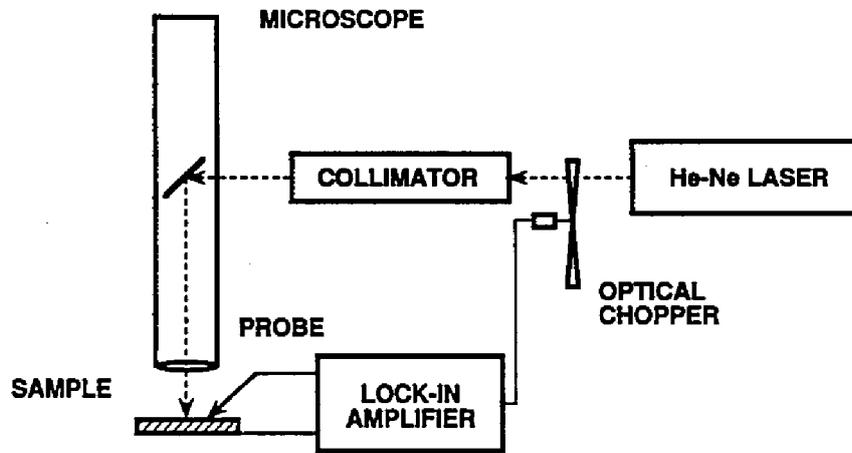


図 5.20: 増倍率測定装置模式図.

Fig. 5.20 Schematic drawing of measurement system for multiplication factor.

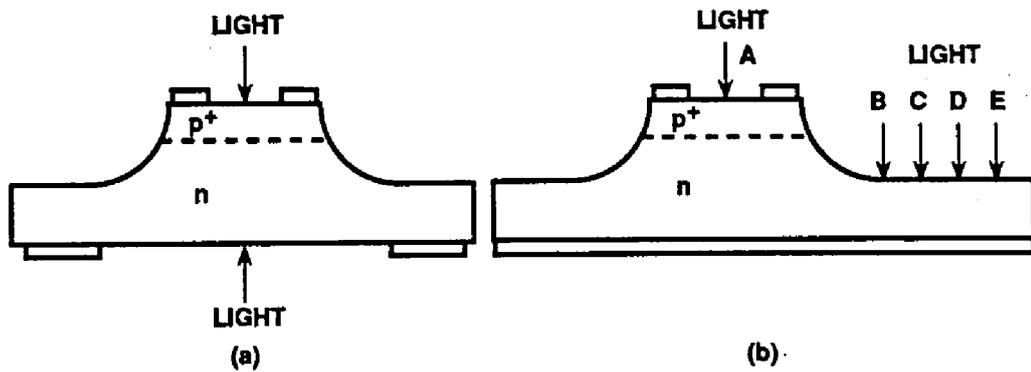


図 5.21: 実験を行なった2種類の光照射法.

Fig. 5.21 Two methods of light illumination tried in experiment.

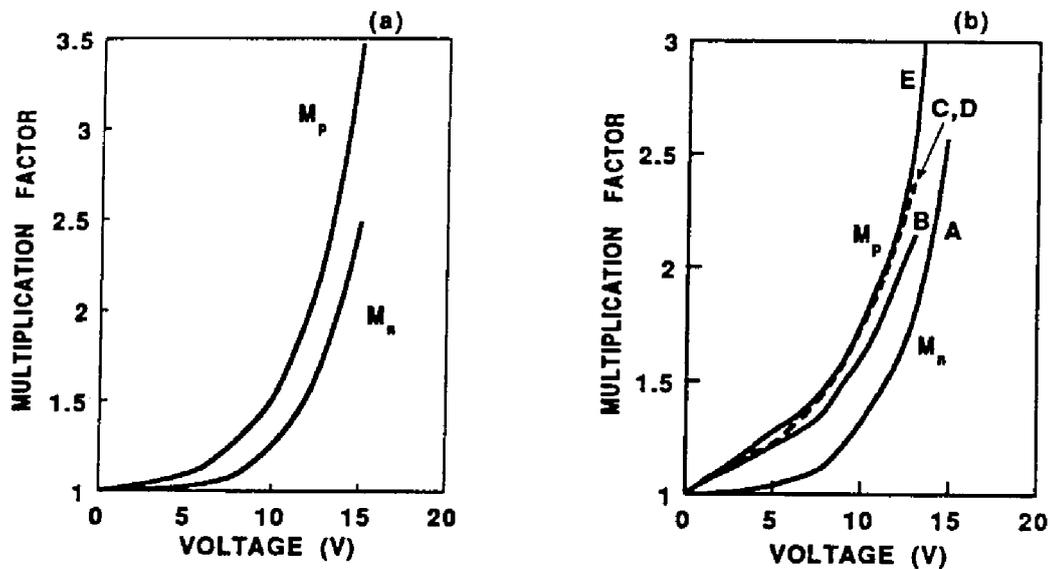


図 5.22: 増倍率の逆方向バイアス電圧依存性. (a) はダイオードの p, n 両面から光を照射, (b) は p 面のみから照射.

Fig. 5.22 Reverse-bias voltage dependence of multiplication factor. Introduction of light from p and n sides (a), and p side only (b).

図 5.20は測定装置の模式図である. 光源は波長 632.8 nm の He-Ne レーザで, 光チョップ・コリメータ (collimator) を通して金属顕微鏡に導入され, 試料に照射される. 試料上の光ビームの直径は最小 $5 \mu\text{m}$ である. 波長 632.8 nm での InP の吸収係数 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [20] から考えて, 上述の p 型および n 型層の厚さであれば光は空乏層に到達しない. n 型 InP に光を照射して正孔を空乏層に注入する際, 図 5.21 に示すようにダイオードの表裏から光を照射する方法と, p 型と同一面でメサダイオードから離れた n 型 InP に光を照射する方法も新しい方法として試みた. この場合, 光が p 型 InP にも当たると電子が生成されて空乏層に注入され, 測定誤差の原因となる. そこで光ビームをメサダイオードから少しずつ離していき, 光増倍が場所に依存しなくなる所で測定した. この方法では, 正孔注入だけが行われていることを確認しながら測定できる利点がある.

図 5.22は, 2 種類の光照射法に対する光電流の増倍と逆方向バイアス電圧の測定結果を示す. 両方法とも印加電圧が無い状態で光電流は約 $10 \mu\text{A}$ としたが, 照射方法 (b) で n 型 InP に光を照射する場合には点 B~E で無バイアス時の光電流はそれぞれ $0.6, 0.3, 0.2, 0.1 \mu\text{A}$ である. 図 5.22(b) より, 無バイアス時の光電流が $0.3 \mu\text{A}$ 以下であれば実験結果はほぼ同じで, 純粹の正孔注入になっていると考えられる. 両照射方法の実験結果とも, 正孔注入による増倍 M_p は低バイアス時から増加している. このような低バイアスでイオン化が起こっているとは考えられず, この原因として, 前項で説明したバイアス電圧の増加

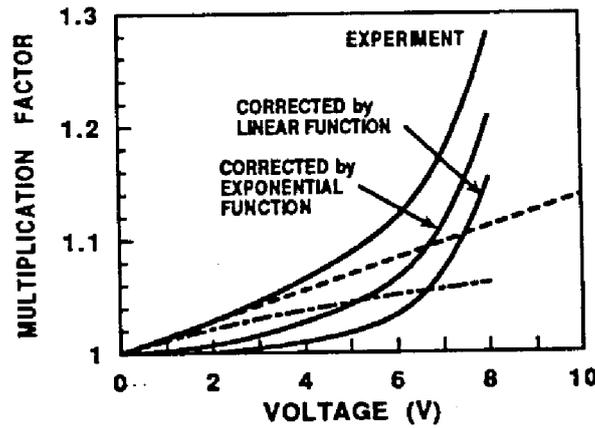


図 5.23: 増倍率のキャリア収集効率の補正. 破線は電圧の1次式による補正関数, 1点鎖線は本研究で用いた補正関数.

Fig. 5.23 Correction of multiplication factor. Broken curve: linear correction function, dash-dot line: exponential correction function used in this study.

に伴う空乏層の広がりが増加したためと考えられる。そこで(5.40)式に基づいて修正を行なった。\$V_D\$ の値には、\$C-V\$ 測定から求めた 1.25 V を用いた。\$\ln J_{\text{hole}}\$ 対 \$(1 - V/V_D)^{1/2}\$ の \$V = 0\$ での勾配からこのダイオードの \$w_0/L\$ は 0.035 と求められた。(5.27)式より \$w_0 = 0.115 \mu\text{m}\$ と計算されるので、\$L = 3.3 \mu\text{m}\$ となり、EBIC 法で求めた拡散長とよく一致している。修正前後の正孔電流増倍率を図 5.23 に示す。ダイオード毎にこの修正を施した。なお、電子に対しては、光キャリアの発生位置と空乏層との幾何学的配置はバイアス電圧によらないので、電子電流増倍率にはこのような修正は行わなかった。

図 5.24 は、式(5.24)、(5.25)を用いて計算した電子および正孔のイオン化率の電界依存性を示す。微分は数値微分で求めた。測定用ダイオードは、ウェハAから3個、ウェハBから2個選んだ。測定結果はウェハ・評価法が異なるが、そのイオン化率は良く一致している。このことから、ダイオード内の電界の一様性はかなり良いと思われる。イオン化率は次式で表される。

$$\alpha(E_m) = 7.36 \times 10^6 \exp(-3.45 \times 10^6/E_m) \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (5.41)$$

$$\beta(E_m) = 2.04 \times 10^6 \exp(-2.42 \times 10^6/E_m) \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (5.42)$$

ただし、\$E_m\$ は空乏層内の最大電界で、\$5 \times 10^5 \le E_m \le 8 \times 10^5 \text{ V/cm}\$ である。\$\beta \ge \alpha\$ であり、イオン化率比 \$\beta/\alpha\$ は \$E_m = 5 \times 10^5 \text{ V/cm}\$ で 2.2、\$E_m = 8 \times 10^5 \text{ V/cm}\$ で 1 になる。

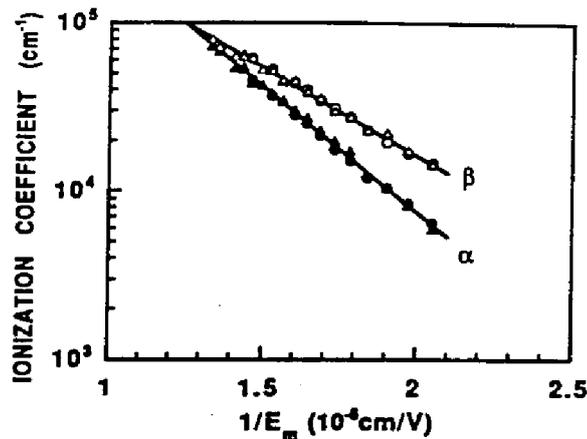


図 5.24: InP 中の電子および正孔のイオン化率 α および β .

Fig. 5.24 Ionization coefficients for electrons α and holes β in InP.

5.5 考察

5.5.1 p 型不純物種の比較

InP に対する p 型不純物として本研究で扱った Cd 以外に, Zn[3, 8, 21], Mg[21], Be[22], Bi[3], Mn[23] などが研究されている. 結晶成長における不純物添加の制御性は, 正確な分配係数が決定できる (存在する) かどうかにかかっている. これを左右するのは, 結晶成長中の不純物の成長溶液からの散逸・酸化, および不純物の秤量精度などである.

InP に対する p 型不純物として Cd と Zn が最も多く研究され使われているが, 共に他の不純物と比べて蒸気圧が高い. Cd は Zn と比べて拡散が遅いので, 急峻な不純物分布を作るのに適しているが, 蒸気圧が Zn より高い点が制御性の点で不利と言われてきた [23]. Zn の蒸気圧は 3.3×10^3 Pa, Cd の蒸気圧は 2.7×10^4 Pa (いずれも 650°C での値) で, 8 倍の違いがある. 5.3.1 節で述べたように, In-P-Cd 溶液中の Cd の量は溶液溜に蓋が無い場合, $\exp(-t/\tau_{\text{Cd}})$ で表された. 同様な実験が Zn に対して既に行われており, 溶液中の Zn の量は $\exp(-t/\tau_{\text{Zn}})$ で表されることが分かっている. 表 5.2 に本研究の結果と Wadara の Zn に対する結果 [8] を示す. Cd の場合 Zn と比べて実験温度が高く面積が大きいので Zn より蒸発し易い反面, 溶液高さが大きいので蒸発速度が小さくなる (図 5.3 参照) ことが考えられる. このように実験条件が異なるので定量的に Cd と Zn の蒸発のし易さを比較できないが, 溶液溜に蓋が無い場合, 少なくとも比較的よく似た実験条件で Cd の蒸発速度の方が Zn の蒸発速度より遅くなることは間違いない. 溶液溜に蓋がある場合, τ_{Cd} と τ_{Zn} の大小関係が蓋が無い場合と比べて反転している. これはカーボンポット

表 5.2: Cd(本研究) と Zn(Wada) の散逸実験の比較.

Table 5.2 Comparison of Cd dissipation from melt(this work) and Zn dissipation by Wada.

Species	Melt bin	Melt height	Temp.	τ (without plug)	τ (with plug)
Cd	8 mm×8 mm	5 mm	670°C	19 min.	84 min.
Zn	4 mm×4 mm	3 mm	650°C	12 min.	200 min.

の工作精度の高さに関係していると思われる。以上の比較から、Cd と Zn の蒸発速度には蒸気圧の違いほどの差がないことは明らかである。

Ettenberg らは、気体運動論から導かれる式を溶液から真空への蒸発に適用し、溶液中の不純物の蒸発を論じた [7]。単位面積当たりの蒸発割合 G ($\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$) を、平衡蒸気圧 P Pa、不純物の原子量 M 、絶対温度 T として次式で表わした。

$$G = (P/2280)(M/T)^{1/2} \quad (5.43)$$

本研究での実験結果の蒸発割合から P の値を計算すると、 $t = 0$ で $P = 0.13$ Pa となる。ところで、純粋の Cd の蒸気圧は 670°C で 2.7×10^4 Pa である。理想溶液を仮定すると、Cd 1% の In 溶液上の Cd の蒸気圧は 270 Pa となる。これは、(5.43) 式から計算した蒸気圧の 2000 倍も大きい値である。In-Cd 溶液が理想溶液である保証はないが、Cd の濃度が薄いため、理想溶液から大きく乖離しているとは考えられない。Ettenberg らは、(5.43) 式を導く際、溶液から真空へ飛び出す原子のみを考慮した。実際の結晶成長は、真空中ではなくほぼ 1 気圧の水素ガス中で行われる。そのため、蒸発した不純物が雰囲気ガスと衝突し、その結果溶液に戻る不純物も存在するものと思われる。その証拠が 5.3.1 節で実験結果を示した他溶液による Cd の吸収である。このように蒸発と吸収の両機構によって溶液からの不純物の散逸が決まっているため、不純物単体の蒸気圧が高いことは不利とはならないことになる。

p 型 InP 結晶成長上の他の課題は、添加された不純物の酸化である。Mg は化学的に活性で酸化されやすい。実際、成長溶液は水素中であっても高温で酸化され、結晶成長を行うことはできなかった。Kuphal はあらかじめ In との合金を作っておくことにより酸化を避けることができると述べている [21]。それでも溶液中の Mg の量と InP の正孔濃度の関係は分散し、実効分配係数は 0.05 ~ 0.5 と分散して信頼できる値は得られなかった。

液相成長の実際的な課題として、各元素の秤量精度の向上がある。不純物の場合、添加量は、(不純物原子量)/ k ($\equiv \alpha$) に比例する。ここで、 k は添加しようとする不純物の分配

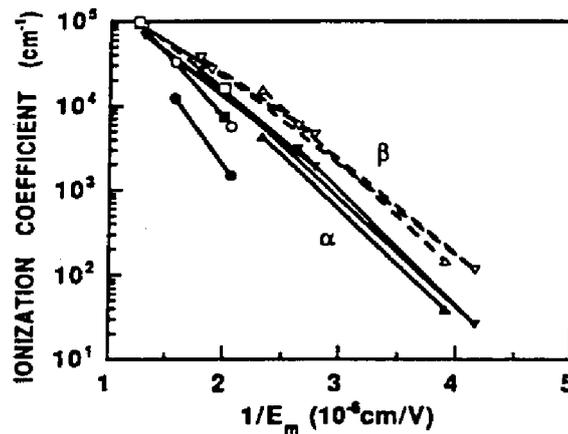


図 5.25: 報告されている InP 中の電子および正孔のイオン化率. 丸:Armiento, 上向き三角:Kao, 下向き三角:Cook, 四角:本研究. 黒印および実線は α , 白印および破線は β .

Fig. 5.25 Ionization coefficients for electrons and holes reported. Circle: by Armiento et al, upward triangle: by Kao et al, downward triangle: by Cook et al, and square: by this study. Closed marks and bold lines: α , open marks and broken lines: β .

係数である. Cd, Zn および Be の実効分配係数として $k_{Cd} = 0.001$ (670°C. 本研究結果), $k_{Zn} = 1.14$ [3] および $k_{Be} = 0.1$ [22] を用いて α の値を各元素に対して計算すると, $\alpha_{Cd} = 1.1 \times 10^5$, $\alpha_{Zn} = 57$, $\alpha_{Be} = 90$ となり, Cd の秤量が Zn の秤量の 1900 倍も容易となる.

一方, デバイスの電気的特性には, 不純物単位 E_a の大きさが大きな影響をもつ. E_a の値が大きいと, 温度変化によって正孔濃度が変化するのでデバイスには好ましくない. Zn の E_a は 41 meV と報告されており [23], 本研究で得た Cd の E_a より小さい. しかし図 5.9 に示したように室温付近で Cd 添加 InP の正孔濃度は温度に依存せず, いわゆる出払い領域にある. そのため, 室温付近での使用に対して正孔濃度は一定しており, Zn に対して特に不利ではない. その他の不純物単位は研究者間の違いが大きく信頼性に乏しいが, Mg で 31 または 108 meV, Be で 31 または 143 meV と深い可能性がある. Mn では 240 meV 以上と非常に深く, デバイスへの応用には適さないと思われる.

以上検討したように, Cd は結晶成長中の成長溶液からの散逸・酸化・不純物単位の深さなどの点から InP に対する p 型不純物として最も適していると考えられる.

5.5.2 イオン化率測定結果の信頼性

図 5.25 に Armiento らの報告 [14] および本研究後発表された Kao ら [24] および Cook ら [25] による InP のキャリアのイオン化率の電界依存性を示す. 実線が α , 破線が β であ

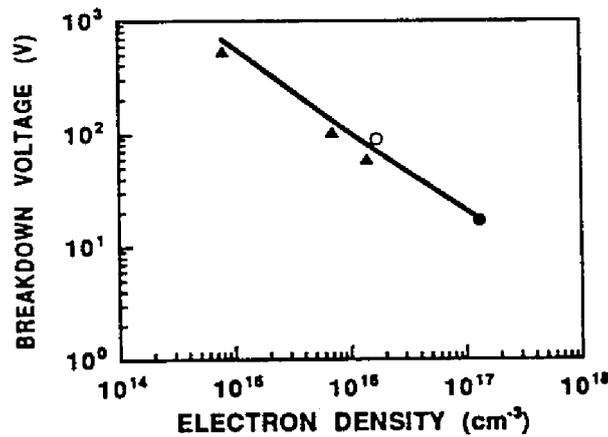


図 5.26: InP 逆方向破壊電圧計算結果 (実線). 三角:Devlin, 白丸:Armiento, 黒丸: 本研究は実験結果.

Fig. 5.26 Calculated breakdown voltage (bold line) and experimental results. Triangle:by Devlin et al, open circle: by Armiento et al, closed circle: by this study.

る. 全ての報告において $\beta > \alpha$ となっている. また, その値自身も Armiento らの報告 (丸印) を除き互いに良く一致している. したがって本研究結果も信頼度の高いイオン化率を与えていると考えられる.

イオン化率の測定誤差を生む要因として下記項目が考えられる.

- 純粋の電子注入または正孔注入にならず, 両キャリアが混じっている.
- 電子濃度見積もりの精度. 本研究での誤差は, 5% 程度と見積もられる.
- ダイオード面内の増倍の一様性. 不純物分布の面内不均一分布や, 端面での電界分布の不均一などにより引き起こされる. 本研究における面内の増倍係数は最大と最小で 6% 異なる.
- キャリア収集効率補正の妥当性. Armiento らは本研究で用いたのとは異なる補正法を提案し, 使用している. 図 5.23 に彼らの補正法を適用した結果も示した. 彼らの補正法を適用すると, イオン化率も彼らの報告値にやや近くなる.
- 式 (5.24), (5.25) における数値微分の精度

図 5.26 は, 本研究で得られたイオン化率を低電界でも成立するとして外挿して計算した p^+n 型ダイオードの逆方向破壊電圧の電子濃度依存性を示す. 計算で得られた破壊電圧は, 本研究の実験結果および Devlin[26], Armiento[14] らの実験値とも良く一致している. また, InP アバランシホトダイオードにおける雑音の測定結果と, 本研究で得られたイ

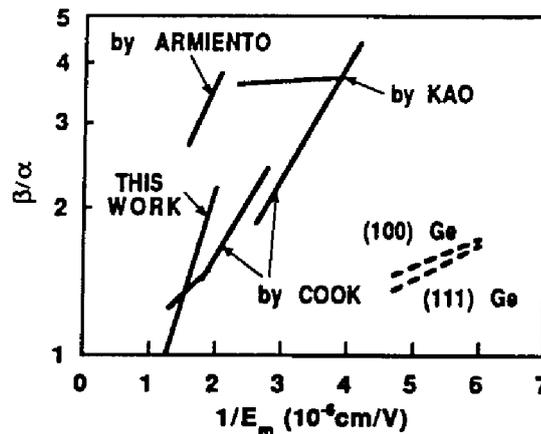


図 5.27: InP 中および Ge 中のキャリアのイオン化率比の電界依存性.
 Fig. 5.27 Ratio of ionization coefficients of carriers in InP and Ge.

オン化率の値を用いて計算した雑音特性は良く一致しているという報告があり [27], 本研究で得られたイオン化率の信頼性は充分高いと考えられる.

5.5.3 アバランシホトダイオードの低雑音化

本研究は、1 μm 波長帯唯一の実用受光デバイスであった Ge アバランシホトダイオードを上回る雑音特性をもつ新しい受光デバイスの開発を目指して行われた。図 5.27 は、本研究および Armiento[14], Kao[24], Cook[25] らによって得られた InP 中のキャリアのイオン化率比と、Mikawa[28] らによる Ge のイオン化率比の電界依存性を示す。両材料共、 $\beta > \alpha$ である。Ge においてこれまで信じられていた $\alpha = \beta$ とは異なり、最大 1.7 のイオン化率比が得られている。これに対して筆者が InP に対して得たイオン化率比は最大 2.2 であった。他研究者の成果も考慮すると、InP では低電界で 4 程度のイオン化率比が可能である。ただし、低電界にするには低濃度の材料を使うことが必要で、その場合動作電圧 (逆方向破壊電圧にほぼ等しい) は急激に高くなり実用的でない。動作電圧として 100 V を考えると、階段接合型の場合、電子濃度 $n = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となり、イオン化率比は 2.5 (本研究結果を外挿して使用) となる。より高いイオン化率比をとるために $n = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ とした場合、イオン化率比は 3 (本研究結果を外挿して使用) となるものの、動作電圧は 600 V になり、実用困難である。このことから、InP ではイオン化率比として 2.5 が事実上の上限と考えられる。一方 Ge ではイオン化率の電界依存性が InP より小さいため、イオン化率比を大きくとるには InP 以上に低濃度・高動作電圧となる。このため、Ge のイオン化率比は 1.7 が上限と考えられる。これらのイオン化率比の上限値で InP と Ge の過剰雑音係数を比較する。両者の過剰雑音係数の比は、図 5.1 によれば増倍率 $M = 10$ で

1.30, $M = 20$ で 1.37, $M = 50$ で 1.43 となり、この比の値だけ InP を増倍層とするアバランシホトダイオードの S/N 比は Ge アバランシホトダイオードより良くなる。InP pn 接合ダイオードは Ge アバランシホトダイオードと比べて原理的に暗電流が小さく、したがって増倍される暗電流も小さい。このことは、雑音に関して InP はさらに Ge より有利であることを意味している。

5.6 まとめ

本章では、1 μm 波長帯 InGaAs/InP アバランシホトダイオードの低雑音化に一義的な重要性をもつ InP 中キャリアのイオン化率評価に関する研究と、それに不可欠な InP の結晶成長および評価の研究を行った。

InP の p 型不純物である Zn や Cd は結晶成長温度で蒸気圧が高いため、液相成長中、溶液から蒸発して他の溶液を汚染する。成長溶液からの不純物の散逸は溶液内から溶液表面への拡散と表面からの蒸発とからなると考え、散逸に対する式を導いた。Cd を含む InP 成長溶液の熱処理実験を行なって理論式と照合し、散逸速度が溶液表面からの蒸発で決定されていることを明らかにした。また、この蒸発速度は平衡蒸気圧から予測される値よりはるかに小さく、Zn より平衡蒸気圧の高い Cd が使用上特に不利ではないことを示した。蒸発した不純物は他の溶液を著しく汚染すること、汚染の低減には Cd を添加した溶液溜に蓋をすること、および溶液溜の間に距離を空けることが有効であることを示した。

Cd 添加 InP の結晶成長を半絶縁性基板に行い、室温から 70K までホール測定を行うことによって Cd の分配係数として 1×10^{-3} (於 670°C) および 1.7×10^{-4} (於 570°C)、不純物準位として 50 meV を得た。また n 型基板上に結晶成長した Cd 添加 InP に対して $C-V$ 測定を行ない、結晶成長中の Cd の固体拡散によって形成される p 型層の正孔濃度は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下であり、 $n > 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の基板を用いることによって階段接合が形成できることを示した。電子濃度が 10^{15} cm^{-3} 台の低濃度基板では、空乏層中にキャリアの捕獲・生成中心が存在することが推定された。

不純物が十分制御された p^+n ウェハからダイオードを作製し、光増倍法によってキャリアのイオン化率を評価した。光増倍法による測定で重要な点の一つは、高電界領域に電子だけ、または正孔だけを両者混ぜることなく注入する実験を行うことである。他の一点は、光によって生成されたキャリアが高電界領域に到達する割合 (キャリアの収集効率) がバイアス電圧によって変化する現象を正しく補正することである。前者に対しては異なる 2 種類の光照射法を試み、両者が一致することで確実に一種類のキャリアだけが注入されていることを確認した。後者に関しては拡散方程式を解き、補正式を求めて適用

した。従来より議論のあった InP 中のキャリアのイオン化率 α と β の大小関係は、電界 $E_m < 8 \times 10^5$ V/cm で $\beta > \alpha$ であった。多数のダイオードで得られたイオン化率が良く一致していること、後の研究者らの研究結果とも良く一致していること、さらに逆方向破壊電圧の計算結果が実験結果とよく一致していることなどから、得られたイオン化率の信頼性は高いと考えられる。

InP に対する本研究の結果によれば、雑音特性を支配するキャリアのイオン化率比 $k = \beta/\alpha$ はダイオードの最大使用電圧を 100 V とすると約 2.5 である。一方、Ge での最新の研究成果は $k = 1.7$ 程度である。McIntyre によって導かれた過剰雑音係数の式にこれらの値を適用することにより、InGaAs/InP アバランシホトダイオードの雑音は Ge アバランシホトダイオードの 70% 程度に低減することが予測された。エネルギーギャップの大きい InP 系ダイオードの暗電流は Ge アバランシホトダイオードの暗電流よりかなり小さいので、実際には雑音はさらに相対的に小さくなると考えられる。

参考文献

- [1] R.J.McIntyre, "Multiplication noise in uniform avalanche diode", *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-13, 164-168, 1966.
- [2] R.K.Willardson and A.C.Beer ed., "Semiconductors and Semimetals", 12, Chapter 5. (New York: Academic Press), 1977.
- [3] M.G.Astles, F.G.H.Smith, and E.W.Williams, "Indium phosphide II. Liquid epitaxial growth", *J.Electrochem.Soc.*, 120, pp.1750-1757, 1973.
- [4] G.G.Baumann, K.W.Benz, and E.W.Williams, "Incorporation of Si in liquid phase epitaxial InP layers", *J.Electrochem.Soc.*, 123, pp.1232-1235, 1976.
- [5] J.J.Coleman and F.R.Nash, "Zinc contamination and misplaced p-n junction in InP-GaInAsP D.H.lasers", *Electron.Lett.*, 14, pp.558-559, 1978.
- [6] H.Temkin, W.B.Joyce, A.K.Chin, M.A.DiGiuseppe, and R.Ermanis, "Effect of p-n junction position on the performance of InGaAsP light emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, 41, pp.745-747, 1982.
- [7] M.Ettenberg and C.J.Nuese, "Comparison of Zn-doped GaAs layers prepared by liquid-phase and vapor-phase techniques, including diffusion lengths and photoluminescence", *J. Appl. Phys.*, 46, pp.3500-3508, 1975.
- [8] O.Wada, A.Majerfeld, and P.N.Robson, "Control of Zn doping for growth of InP pn junction by liquid phase epitaxy", *J.Electrochem. Soc.*, 127, pp.2278-2284, 1980.
- [9] J.Crank, "The mathematics of diffusion", p.60, (Oxford: Clarendon Press), 1975.
- [10] J.J.Hsieh, "Thickness of InP layers grown by LPE from supercooled solutions", *Int.Symp.on Gallium Arsenide and Related Compounds*, St.Louis USA, 1976, *Inst.Phys.Conf.Ser.*, No33b, pp.74-80.

- [11] E.W.Williams, W.Elder, M.G.Astles, M.Webb, J.B.Mullin, B.Straughan, and P.J.Tufton, "Indium phosphide I. A photoluminescence material study", *J.Electrochem.Soc.*, 120, pp.1741-1749, 1973.
- [12] L.J.van der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and Hall effects of discs of arbitrary shape", *Philips Res.Rept.*, 13, pp.1-9, 1958.
- [13] S.S.Li, "Determination of minority-carrier diffusion length in indium phosphide by surface photovoltage measurement", *Appl. Phys. Lett.*, 29, pp.126-127, 1976.
- [14] C.A.Armiento, S.H.Groves, and C.E.Hurwitz, "Ionization coefficients of electrons and holes in InP", *Appl. Phys. Lett.*, 35, pp.333-335, 1979.
- [15] I.P.Molodyan, A.I.Rodautsa, E.V.Russu, and S.V.Slobodchiko, "Avalanche multiplication of carriers in InP", *Sov.Phys.Semicond.*, 8, pp.879-880, 1975.
- [16] O.Hildebrand, W.Kuebart, R.Deufel, K.W.Benz, I.Strodtner, and M.H.Pilkuhn, "Ionization coefficient for electrons and holes in GaSb p-i-n and InP Schottky avalanche photodiodes", 37th Device Research Conf., TP-C13, 1979.
- [17] 伊藤正規, 金田隆夫, 中嶋一雄, 遠山嘉一, 神戸 宏, "InP におけるイオン化率の推定", 第 39 回応用物理学学会学術講演会, 5a-Z-3, p.492, 1978.
- [18] M.H.Woods, W.C.Johnson, and M.A.Lampert, "Use of a Schottky barrier to measure impact ionization coefficients in semiconductors", *Solid State Electronics*, 16, pp.381-394, 1973.
- [19] H.C.Casey, Jr. and E.Buehler, "Evidence for low surface recombination velocity on n-type InP", *Appl. Phys. Lett.*, 30, pp.247-249, 1977.
- [20] R.K.Willardson and A.C.Beer ed., "Semiconductors and Semimetals", 3. p.527. (New York: Academic Press). 1967.
- [21] E.Kuphal, "Preparation and characterization of LPE InP", *J.Crystal Growth*, 54, pp.117-126, 1981.
- [22] E.B.Abrams, S.Sumski, W.A.Bonner, and J.J.Coleman, "Be doping of liquid-phase-epitaxial InP", *J.Appl.Phys.*, 50, pp.4469-4470, 1979.
- [23] K.J.Bachmann, E.Buehler, B.I.Miller, J.H.McFee, and F.A.Thiel, "The current status of the preparation of single crystals, bicrystals, and epitaxial layers of p-InP and of

- polycrystalline p-InP films for photovoltaic applications", *J. Crystal Growth*, 39, pp.137-150, 1977.
- [24] C.W.Kao and C.R.Crowell, "Impact ionization by electrons and holes in InP", *Solid State Electron.*, 23, pp.881-891, 1980.
- [25] L.W.Cook, G.E.Bulman, and G.E.Stillman, "Electron and hole impact ionization coefficients in InP determined by photomultiplication measurements", *Appl. Phys. Lett.*, 40, pp.589-591, 1982..
- [26] W.J.Devlin, K.T.Ip, D.P.Leta, L.F.Eastman, G.H.Morrison, and J.Comas, "p-n junction formation in n-InP by Be ion implantation", *Int. Symp. GaAs and Related Compounds*, St.Louis USA, 1978, *Inst.Phys.Conf.Ser.No.45*, pp.510-518
- [27] T.Shirai, F.Osaka, S.Yamasaki, and T.Kaneda, "Multiplication noise of InP avalanche photodiodes", *Appl. Phys. Lett.*, 39, pp.168-169, 1981.
- [28] T.Mikawa, S.Kagawa, T.Kaneda, Y.Toyama, and O.Mikami, "Crystal orientation dependence of ionization rates in germanium", *Appl. Phys. Lett.*, 37, pp.387-389, 1980.

第 6 章

結 論

本論文では、光通信用発光および受光デバイスの特性向上に必要な結晶の成長とその評価技術、デバイスの作製技術、および動作特性の理論解析などの研究を行った。以下に本研究の結論を述べる。

第 2 章では、 $0.8\ \mu\text{m}$ 波長帯 AlGaAs 発光ダイオードに対して、デバイス作製技術の研究、および発光ダイオードの主要な特性である周波数特性と光出力に関して高性能化の指針を得るための研究を行った。

発光ダイオードを製作するための AlGaAs ウェハは、厚さ $50\ \mu\text{m}$ の n 型窓層、厚さ $1\ \mu\text{m}$ の p 型再結合層および厚さ $2\ \mu\text{m}$ の電子に対する p 型障壁層からなる。pn 接合において n 型窓層のエネルギーギャップを p 型再結合層に対して増大させることにより、シングルヘテロ構造からダブルヘテロ構造まで変化させることが可能な構造である。信頼性の観点から、GaAs 基板を除去したエピタキシャル層だけからなる厚膜構造を採用した。また発光径は、光ファイバとの光の結合効率を最適化するため $30\ \mu\text{m}$ とした。

デバイス作製プロセスに関しては、p 型電極形成技術と化学的方法による GaAs 基板除去技術の研究を行った。p 型電極形成に際しては、低い接触抵抗を得るため p 型 AlGaAs に Zn の表面拡散が行われていたが、拡散中の結晶の酸化によりしばしば高接触抵抗となっていた。これに対して Au/Zn/Au の 3 層構造からなる電極構造を考案し、Zn 拡散無しで $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ に対して $5 \times 10^{-6}\ \Omega\text{cm}^2$ の低い接触抵抗をもつ電極を形成することを可能とした。GaAs 基板の除去は、光の吸収を避けて高い光出力を得るために欠かせないプロセスである。研究対象とした発光ダイオードではウェハ全面にわたって GaAs 基板を除去する必要があり、その際露出した AlGaAs 面は光ファイバとの高い光結合効率を得るために鏡面でなければならない。これに対して、結晶欠陥導入などの問題のあった従来の

機械研磨に代わる化学エッチング法の研究を行った。その結果、 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NH}_4\text{OH}$ 溶液を用いてウェハ全面 (18 mm×14 mm) にわたって鏡面の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.3 \sim 0.4$) が得られる技術を確立した。

デバイス作製技術に関する成果を基に発光ダイオードを作製し、その特性を評価した。小信号変調時の遮断周波数 f_c に関しては、 pn 接合におけるエネルギーギャップ差 ΔE_g が零のシングルヘテロ構造では再結合層正孔濃度には依存せず窓層電子濃度増加によって高くなること、また $\Delta E_g = 3kT$ 程度でも p 型再結合層正孔濃度依存性をもつダブルヘテロ構造として動作すること、さらに両構造共、動作電流依存性は少ないことなどを実験で明らかにした。発光スペクトルの実験からは、シングルヘテロ構造の場合、窓層の電子濃度増加と共に主な発光領域が n 層から p 層へと移行していくことを確認した。発光スペクトルに対しても pn 接合におけるエネルギーギャップ差の影響は大きく、同じキャリア濃度をもつシングルヘテロ構造発光ダイオードと $\Delta E_g \approx 3kT$ のダブルヘテロ構造発光ダイオードとでは発光スペクトルの形状 (半値幅) が大きく異なり、後者は p 型再結合層のみで発光していることを示した。光出力は、シングルヘテロ構造では窓層電子濃度の増加と共に低下した。その際、拡散接合型は成長接合型より大きく低下した。ダブルヘテロ構造では、実験を行った $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下の正孔濃度では光出力は一定で、 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上で急速に低下した。遮断周波数と光出力 P の間の関係を見ると、シングルヘテロ構造では $P \propto f_c^{-1/2}$ が成り立ち、ダブルヘテロ構造ではある周波数 (本研究では約 30MHz) まで光出力は一定 (動作電流 100 mA で約 6 mW) であるが、それ以上では光出力は急速に低下した。また、光出力 - 電流の直線性に関してはダブルヘテロ構造発光ダイオードに対して画像アナログ信号変調にて評価し、ダイオードの発熱が原因であること、歪補正により高品位の伝送が可能であることを示した。

発光ダイオードの動作解析は、従来ほとんど全ての研究で電子のみの注入であるとして行われていた。これに対して本研究では、電子と正孔両者の注入を考慮して小注入時および大注入時の解析を行った。 p 型再結合層と n 型窓層の不純物濃度や pn 接合におけるエネルギーギャップ差、および動作電流に対する周波数特性の依存性を計算し、いずれも実験結果とよい一致を見た。発光スペクトルと光出力に関しては、内部量子効率および p 電極の反射率を共に 1 と仮定し、各層の吸収を考慮して計算を行った。両者とも、計算結果は実験結果と良い一致を見た。不純物添加量が少ない場合には、シングルヘテロ構造、ダブルヘテロ構造とも内部量子効率はほぼ 1 と推定された。不純物添加量増加に伴う光出力の低下に関しては、シングルヘテロ構造では Te 添加によって $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度の低濃度から結晶欠陥が導入されること、ダブルヘテロ構造では Ge を 10^{19} cm^{-3} 程度の高濃度に添加

した際に結晶欠陥が導入されることがその原因と推定された。

以上の研究成果により、信頼性の高い AlGaAs 厚膜結晶発光ダイオードにおいて周波数特性を向上し、高い光出力を得る技術および設計理論を確立することができた。具体的には、ダブルヘテロ構造により理論的に可能な最大出力(動作電流 100 mA にて約 6 mW)を維持して少なくとも 30 MHz の遮断周波数を得ることができた。さらに、30 MHz 以上の遮断周波数を実現することも可能であるが、光出力とトレードオフの関係にあることを明らかにし、デバイス設計の指針を得た。なお、不純物の添加量増大に代わる手段として 2 分子衝突による遮断周波数の向上について検討し、大きな電流密度が必要で実現性は明らかではないが原理的には可能であることを示した。

第 3 章では、1 μm 波長帯 InGaAsP 発光ダイオード用ウェハに対する評価法とデバイス作製技術の研究、および発光ダイオードの特性評価と解析について述べ、それらをもとに性能向上の指針をまとめた。

1 μm 波長帯でも、発光ダイオードの設計理論は基本的には 0.8 μm 波長帯と変わらない。そこで、ここでは 1 μm 波長帯 InGaAsP 発光ダイオードやその材料に固有の課題について検討を行った。

結晶評価技術に関しては、従来発光ダイオードの光出力をウェハの段階で評価することが困難であったため、ウェハの光励起発光強度と発光ダイオードの光出力との関係を研究した。

発光ダイオードを光励起して発光強度を評価したところ、数 10 W/cm^2 の励起パワー密度では発光強度と発光ダイオードの光出力の間に相関がないのに対して、数 kW/cm^2 以上の励起パワー密度では発光強度と光出力の間に 1 対 1 対応が存在するのを見出した。この高い励起パワー密度は、発光ダイオード動作電流密度で約 10 kA/cm^2 に相当する大きさであった。励起パワー密度と光出力に関して上記の関係が生じた理由として、この系における主な非発光再結合の機構が励起密度依存性のあるオージェ再結合であり、低励起状態と高励起状態では非発光性再結合の割合が異なるためと考えられた。以上のように、発光ダイオードの光出力をウェハの段階で強光励起発光強度から予測することを可能とした。

ダイオード作製技術では、p 型 InP に対する低接触抵抗 p 型電極形成技術の研究を行った。p 型 InP に対する接触抵抗は高く、これに対して p 型 InGaAsP 電極層を設ける方法が既に知られていた。InGaAsP 電極層のエネルギーギャップは小さいほど接触抵抗を低減することが可能であるが、再結合層で生成された光がこの層で吸収されることになる。

また電極を形成する合金化の温度は高い方が有利であるが高温化により InP *pn* 接合の逆方向特性を劣化させる。本研究では上記の諸条件を考慮し、電極層の最適組成、合金化の温度として波長 1.2 μm の発光ダイオードに対してそれぞれ $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($x: 0.17 \sim 0.24$, $y: 0.64 \sim 0.48$), 440°C を選定して $5 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}^2$ の接触抵抗を得た。

発光ダイオードの遮断周波数は動作電流の 1/2 乗に比例して増加し、再結合層の多数キャリアである電子濃度に対しては $n < 10^{18}\text{cm}^{-3}$ では一定で、それ以上で電子濃度増加とともに増加するなど 2 分子衝突特有の特性を示した。一方、光出力は電流に対して強い飽和特性を示した。エネルギーギャップの小さい半導体で顕著な非発光再結合機構であるオージェ再結合を仮定して計算したところ、光出力、飽和傾向共実験と良く一致した。またオージェ再結合があっても 2 分子衝突特有の周波数特性はほとんど変わらないことを示した。オージェ再結合により、内部量子効率 は 0.75 以下に低下していると推定された。オージェ再結合過程をより詳しく調べるため、再結合層を 2 層もつ発光ダイオードを作製して検討した。低電流領域では通常の再結合層からの発光が主であったが、高電流領域ではキャリア閉じ込め層を漏洩するキャリア（電子）による発光が主となった。オージェ再結合の主な機構である CHCC 機構と CHSH 機構が同程度の頻度で生じているとして計算を行ったところ、この実験結果を説明することができた。以上の研究により、光出力の飽和特性がオージェ再結合により生じていること、オージェ再結合の主な機構である CHCC 機構と CHSH 機構が同程度の頻度で生じていることなどを明らかにすることができた。

光出力飽和の原因である漏洩電子を積極的に利用して発光ダイオードの発光効率を向上させることを理論的に検討し、同一エネルギーギャップの再結合層を 2 層もつ発光ダイオードで発光効率や光出力を計算した。その結果、両再結合層の周波数特性をほぼ一致させて、再結合層が 1 層の発光ダイオードと比べて 20% の発光効率の向上が見込めることを明らかにした。

以上の研究により、1 μm 波長帯 InGaAsP 発光ダイオードの特性を理解し、必要な周波数特性と高い光出力を備えた発光ダイオードを設計・製作することが可能になった。

第 4 章では、1 μm 波長帯 InGaAsP/InP レーザダイオードの発振効率向上の研究を行った。埋め込み型レーザは、横モード制御・低発振しきい値電流という優れた特性を示す当波長帯の代表的なレーザであるが、その特性には電流漏洩によると思われる発振効率の著しい低下がしばしば見られた。製作過程に起因すると思われるこの原因を突き止めるために、簡便・迅速に評価する方法が強く求められていた。本研究では、この電流漏洩を解

析する新しい方法を提案し、漏洩電流量の算出、漏洩箇所の推定、漏洩電流低減によるレーザ発振効率向上のための方策の検討などを行った。

考案した方法は、レーザ発振後の微分抵抗と微分量子効率に直線関係が成り立つことに着目し、その勾配と切片からダイオードの等価回路を決定する方法である。微分抵抗による等価回路解析は既に行われていたが、等価回路の非線形特性などをあらかじめ仮定する必要があった。これに対して本研究で提案した方法は、電流漏洩箇所の電流-電圧特性の非線形特性をあらかじめ仮定する必要がない点やグラフから容易に回路定数が求まる点で従来の解析法より優れている。

本方法を電流漏洩があると思われる埋め込み型レーザの一種 VSB レーザに適用し、等価回路定数と漏洩箇所の電流-電圧特性を得た。漏洩箇所は非線形な電流-電圧特性をもち、レーザ電流が 20 mA のとき漏洩電流は 17 mA、同 90 mA のとき 40 mA と大きな値であることが分かった。これと並んで、複雑な形状をもつ埋め込み型レーザダイオードの抵抗値を有限要素法により計算し、各層のキャリア濃度や厚さなどとの関係を求めた。以上の成果を組み合わせ、VSB レーザの漏洩箇所と原因の推定を行い、サイリスタ構造をした電流阻止部がゲート電流の注入によって抵抗の低い状態になっている可能性があることを明らかにした。漏洩電流を低減する方法として p-InP クラッド層の抵抗低減を考え、その際のレーザ発振効率の計算を行った。その結果、p-InP クラッド層の抵抗を 1/2、1/3 に低減できた場合、発振効率をそれぞれ 1.9 倍、2.4 倍改善できることを示した。

以上の研究により、1 μ m 波長帯 InGaAsP/InP レーザダイオードの発振効率向上に必要な解析法の提案と効率向上のための設計指針を得ることができた。

第 5 章では、1 μ m 波長帯 InGaAs/InP アバランシホトダイオードの低雑音化に一義的な重要性をもつ InP 増倍層中のキャリアのイオン化率評価に関する研究を行った。デバイス性能予測や設計には InP 増倍層中のキャリアのイオン化率が必要であるが、信頼性のある値が得られていなかった。イオン化率評価用ダイオードでは正確な電界分布を得るために不純物濃度や分布がよく制御されている必要がある。そこで InP の結晶成長および評価の研究を行い、p 型不純物の振る舞いを研究した。InP pn 接合ダイオードを作製してキャリアのイオン化率を評価し、雑音特性の考察を行った。

InP では、p 型不純物として II 族元素を用いる必要がある。II 族元素は蒸気圧が高いため、液相成長中、溶液から散逸して他の溶液を汚染する。p 型不純物として InP での拡散が他の不純物と比べて相対的に小さい Cd を選んで熱処理実験を行い、溶液からの溶質散逸に対して立てた理論との比較を行った。その結果、溶液からの Cd の散逸が溶液表面から

の蒸発で規定されていることを明らかにした。また、その蒸発速度は平衡蒸気圧から予測される値よりはるかに小さく、蒸気圧が Cd の 1/8 (於 650°C) の Zn と比べて使用上不利ではないことが分かった。蒸発した不純物は他溶液を著しく汚染するが、その汚染の低減には溶液溜の蓋や溶液溜の間の距離が有効であることを示した。

Cd を添加して InP の結晶成長を行い、ホール測定によって Cd の実効分配係数として 1×10^{-3} (於 670°C) および 1.7×10^{-4} (於 570°C), 不純物準位として 50 meV を得た。容量-電圧測定により、 $n > 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の電子濃度をもつ基板を用いることによって階段接合が形成できることが分かった。また、電子濃度が 10^{15}cm^{-3} 台の低濃度基板では、空乏層中にキャリアの捕獲・生成中心が存在することが推定された。電子線誘起電流法で少数キャリアの拡散長を求め、イオン化率測定用ダイオードの層厚決定に活用した。電子・正孔共、拡散長は 2~3 μm であった。

以上の結晶成長の研究によって不純物が制御されたウェハからダイオードを作製し、キャリアのイオン化率を光増倍法で評価した。光増倍法による測定で重要な点の一つは、高電界領域に電子だけ、または正孔だけを両者混ざることなく注入して実験を行うことである。この条件を満足するために厚さ 10 μm の極薄のメサ型ダイオードを作製し、p・n 両面から光を照射した。また、厚いダイオードでも一種類のキャリアだけが高電界領域に注入されていることを確認できる方法を探った。他の重要な点は、バイアス電圧印加によって増倍とは無関係に光電流が増加する現象を正しく補正することである。これに関しては光キャリアに対する拡散方程式を解き、補正式を作製して適用した。複数のダイオードで得られたイオン化率は良く一致しており、電界 $5 \times 10^5 < E_m < 8 \times 10^5 \text{V/cm}$ の範囲で電子と正孔に対するイオン化率 α, β を得た。

$$\alpha(E_m) = 7.36 \times 10^6 \exp(-3.45 \times 10^6/E_m) \quad [\text{cm}^{-1}]$$

$$\beta(E_m) = 2.04 \times 10^6 \exp(-2.42 \times 10^6/E_m) \quad [\text{cm}^{-1}]$$

$E_m < 8 \times 10^5 \text{V/cm}$ で、 $\beta > \alpha$ であった。この α と β の値を用いて p^+n 階段接合の逆方向破壊電圧を計算したところ、実験結果と良く一致した。さらに、後の研究者らの研究結果とも良く一致していることから、得られたイオン化率の信頼性は高いと考えられる。

アバランシホトダイオードの雑音特性を支配する主要因は、キャリアのイオン化率比 $k = \beta/\alpha$ である。ダイオードの使用電圧を最大 100 V とした場合、イオン化率比は計算で $k = 2.5$ 程度となる。一方、最新の研究成果によれば Ge では $k = 1.7$ 程度である。McIntyre によって導かれた過剰雑音係数の式にこれらの値を適用することにより、InP 増倍層の雑音は Ge アバランシホトダイオードの 70% 程度に低減することが予測された。エネルギーギャップの大きい InP ダイオードの暗電流は Ge アバランシホトダイオード

の暗電流よりかなり小さいので、実際には増倍される暗電流が減少し、雑音はさらに相対的に小さくなると考えられる。

以上の InP 結晶成長およびイオン化率の研究により、InGaAs を光吸収層とし、InP を増倍層とする 1 μm 波長帯 InGaAs/InP アバランシホトダイオードは低雑音化の点で基本的に Ge のアバランシホトダイオードより優れたものであることを明らかにした。

謝 辞

本論文をまとめるに当たり、京都大学工学部電気工学科 佐々木 昭夫教授の御指導と御鞭撻があり、はじめてこれを完成させることができました。ここに心より感謝の意を表します。

また、同学 松波弘之教授と藤田茂夫教授には種々の御指導を頂くとともに有益な御助言を頂き、厚く御礼申し上げます。

本研究の一部(第5章)は英国シェフィールド大学電子・電気工学科 P.N.Robson 教授の下で行ったものであり、御指導に感謝致します。

本研究は筆者が株式会社富士通研究所において行った光デバイスおよび光デバイス用材料の研究をまとめたものであります。

本研究の機会を与えて下さった富士通研究所元社長 小島 哲博士、同小口文一博士、同フェロウ 黒川兼行博士、同顧問 岩井文彦博士、同 三杉隆彦博士、同元基礎デバイス研究部門長 柳山 脩博士、富士通株式会社計算科学研究センター長 田子精男博士に深謝致します。

また、本研究を進める間に御指導を頂いた富士通研究所 副社長高梨裕文博士、同小谷 健元半導体材料研究部長、同太宰浩一元光半導体研究部門長、同主席部長 大槻 修博士、同山岡 豊担当部長、同Lプロジェクト部長 安部正幸博士、富士通株式会社基幹通信事業部 田草川公人博士、同宇宙開発推進室室長代理遠山嘉一博士、財団法人無人宇宙実験システム研究開発機構第3開発部長 秋田健三博士に感謝致します。

本研究を進めるに当たり、長谷川 治氏、山腰茂伸博士、和田修博士、真田達行氏、浜口久志氏、五十榎祥二博士、小松保昭氏、山口昭夫氏、古宮 聡博士、上田 修博士、中村友二博士、吉田親子博士、石川 浩博士、今井 元博士ほか富士通研究所旧半導体研究部、半導体材料研究部、光半導体研究部、半導体結晶研究部の方々に多大な御協力を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

本研究に関する発表論文

I. 学会誌

- (1) M.Abe, I.Umebu, O.Hasegawa, S.Yamakoshi, T.Yamaoka, and T.Kotani,
“High-efficiency long-lived GaAlAs LED's for fiber-optical communications”,
IEEE Trans. Electron Devices, ED-24, pp.990-994, 1977.
- (2) I.Umebu, O.Hasegawa, and K.Akita,
“InGaAsP/InP DH LEDs for fiber-optical communications”,
Electron.Lett., 14, pp.499-500, 1978.
- (3) I.Umebu, A.N.M.M.Choudhury, and P.N.Robson,
“Ionization coefficients measured in abrupt InP junctions”,
Appl. Phys. Lett., 36, pp.302-303, 1980.
- (4) I.Umebu and P.N.Robson,
“LPE growth of Cd-doped InP”,
J.Crystal Growth, 53, pp.292-296, 1981.
- (5) I.Umebu and P.N.Robson,
“Evaporation of Cd from InP growth melts”,
J.Crystal Growth, 55, pp.392-394, 1981.
- (6) S.Yamakoshi, T.Sanada, O.Wada, I.Umebu, and T.Sakurai,
“Direct observation of electron leakage in InGaAsP/InP double heterostructure”,
Appl. Phys. Lett., 40, pp.144-146, 1982.

- (7) A.Yamaguchi, S.Komiya, I.Umebu, O.Wada, and K.Akita,
"Photoluminescence intensity in InGaAsP/InP double-heterostructures",
Japan. J. Appl. Phys., 21, pp.L297-L299, 1982.
- (8) I.Umebu,
"A proposal of a method for analysing the leakage characteristics of 1.3 μm semi-conductor buried heterostructure lasers",
Semicond. Sci. Technol., 8, pp.63-66, 1993.
- (9) I.Umebu,
"The effects of dopant concentration on the properties of single-heterostructure AlGaAs LEDs with diffused and grown junctions",
Semicond. Sci. Technol., 8, pp.283-289, 1993.
- (10) I.Umebu,
"Analysis of frequency characteristics of AlGaAs double heterostructure LEDs with a small energy-gap difference at the p-n junction",
Semicond. Sci. Technol., 8, pp.1770-1774, 1993.

II. 国際学会

- (1) I.Umebu, M.Abe, T.Yamaoka, T.Kotani, N.Hanano, K.Iguchi, and T.Yoshibayashi,
"GaAlAs LED's for high quality optical analog link",
1977 Int. Conf. on Integrated Optics and Optical Fiber Communication, Tokyo
Japan, A7-4, 1977.
- (2) I.Umebu, S.Komiya, T.Nakamura, S.Mutoh, and A.Iida,
"Multiple characterization of structural perfection in GaAs/AlAs",
3rd Int. Conf. on Modulated Semiconductor Structure, Montpellier France, 1987,
Journal de Physique, Colloque C5, supplement 48, pp.C5-41-43, 1987.