

化合物半導体混晶における欠陥準位と欠陥反応

東京工業大学・工学部

松元 宏

GaP や GaAs と いった物質は、Ge や Si に 近い、いわゆる共有性の強い半導体である。ドナー不純物やアクセプター不純物の作るエネルギー準位は極めて浅く、それらは伝導帯の底や価電子帯の頂上のすぐ近くに一本の短い横棒で書き表わされているとつい忘れがちであるが、不純物や欠陥による深い準位には電子-格子相互作用の結果としての“格子緩和”が少しでもあるのは当然である。しかし、その大きさがこのような半導体においても配位座標モデルと同等な程度に達する場合があることが明らかになったのは、つい十数年前のことである¹⁾。次いで、そのような欠陥が、非発光再結合過程によって結晶内で移動したり、消滅したり、あるいは増殖したりするなど、いわゆる“欠陥反応”が観測されるにいたり²⁾、このような欠陥準位の振舞いはイオン性の強い物質だけでなく、共有性物質とも含む広範囲の物質に共通のものとして認識されるようになった。

イオン結晶においてすでに言う前のこの種の欠陥の挙動がこれらのⅣ-Ⅴ族化合物半導体にもみられることが注目される。今一つの理由は、これらの物質の応用上の問題とかわりあっている。つまりこれらの物質を用いる発光ダイオードやレーザーダイオードなどオプトエレクトロニクス素子の効率や寿命には、このような欠陥の存在と挙動が直接関係しているとみられるからである。ところで、このようなデバイスにおいては、GaAs, GaP, InP などの入手しやすい二元化合物を基板結晶として、その上に望みのバンドギャップを有しかつ格子定数が一致するような物質として、GaAlAs, GaAsP, GaInAs, GaInAsP などの三元あるいは四元のⅣ-Ⅴ族混晶を設計して成長させている。

混晶格子には、本来原子配列に自由度がかなりあり、そのために混晶特有の原子配列のゆらぎが生じる可能性がある。したがって、混晶においては、またさらに三元から四元へと多元素混晶となると原子配列の自由度が増すのでますます、格子が変形しやすくなり、いわば結晶格子の“柔軟性”が増すと考えられる。もし、そのような柔軟性が生じる場合に、含まれる欠陥の動力学振動などのようにならねば、基礎応用の両面からの一つの興味ある問題である。

まず、混晶における原子配列のゆらぎあるいは乱れは、統計的なランダムなものと原子間の相互作用によって生じるものすなわちクラスターとがあり、その乱れの及ぶ領域のサイズが異なると考えてよい。いずれにしても、そのような原子配列の乱れが存在することは、混晶中の欠陥準位のスペクトル（接合容量の過渡応答特性の測定を行う Deep Level Transient Spectroscopy におけるスペクトル）の幅が広がること³⁾や、ヘテロ接合の量子井戸構造を有する試料のフォトルミネッセンススペクトルに新しい発光線が観測されること⁴⁾などでよくと確かめられる。さて、そのような原子配列の乱れが、格子の変形しやすさあるいは柔軟性という概念と結びついていっているがどうかについては、次のような実験結果が興味深い。

GaP や GaAs のような二元化合物あるいは混晶でも特殊なもの（共有結合半径が極めて近い Ga と Al を混晶組成とする GaAlAs など）は、その格子定数が基板結晶のそれとわずかにずれしていると結晶性のよいエピタキシャル層とならない。それに対して、GaAs 基板結晶上の GaInP あるいは InP 基板結晶上の GaInAsP などの結晶成長においては、

格子定数のずれが少々生じると予想される組成のその増大に伴う成長率となる。しかし、その成長は、基板結晶面上で格子整合するように自分自身が増大して行われていふところがある。要するに、このようなヘテロエピタキシャル成長において、二元化合物と GaAlAs は "硬い結晶" であり、その他の混晶系に四元混晶は一般に、"柔い結晶" であるかのように振舞うのである。

さて、柔い結晶中での局在中心の電子-格子相互作用について十分な実験データがある訳ではないが、まず、格子緩和が増大することが考えられる。GaAs_xP_{1-x} 中の不純物 N は、その電子親和力が As, P と異なるため局在準位を形成する、いわゆるアインシュタイン型不純物である。この準位に束縛される励起子の吸収とルミネッセンスの測定で、 x が 0 から次第に増大するにつれてストークスシフトが増大することが観測されている²⁾。同様な現象は、Ⅳ-Ⅴ族ではないが ZnS_xSe_{1-x} 系において我々も観測している。これらは、混晶格子の柔軟性が局在準位での格子緩和を容易にしていることを示していると考えられる。

次に、欠陥の生成・消滅あるいは移動等の欠陥反応過程となると、現状のところほとんど想像にすぎないが、柔軟性のある混晶では格子緩和は大きくても欠陥反応は速くはくいののではないかと考えている。欠陥反応の過程についてイオン結晶中の色中心の生成機構と類似のことを考えるとすれば、欠陥自身が不安定となるような局在振動のモードを考えた必要があろう。すなわち局在準位に電子が捕えられた1/4の高エネルギー状態を局在フォノンが放出してから基底状態まで緩和するモードから原子が一方へ変位するモード(反応モード)に転換されることを考えねばならないであろう。もしこれが存在し"柔い"混晶格子にはこのはっきりした一室の反応モードは存在しにくく、多くのモードに分散してエネルギーが伝えられ、すなわち"柔いものほどこわれにくい"という直観的な概念が適用できるのではないかと考えられる。

実際、混晶応用デバイスにおいて、GaAlAs系混晶(上に述べたようにGaとAlとの共有結合半径が近いので格子定数もほとんど変らない系)を用いる近赤外および可視の半導体レーザーと InGaAsP系混晶を用いる赤外域の半導体レーザーとを比べた場合、前者のレーザーの方が劣化寿命が一般に長いという傾向がある。劣化には種々のモードがあり、素子の表面状態(用いる材料の表面電子状態)の差や、再結合エネルギーの差(大まかにバネギヤップエネルギーの差)など多くの要因を考慮しなければならぬのは勿論であるが、混晶格子の柔軟性を反映した欠陥の基本的な挙動が上述のようなストーリーで関与している気がしてならない。

1) H. Kukimoto, C. H. Henry and F. R. Merritt: Phys. Rev. **B7**, 2486 (1973)

2) D. V. Lang and L. C. Kimerling: Phys. Rev. Lett. **33**, 489 (1974)

3) 松田, 吉野, 松元: 応用物理学会講演会要稿集 (1981年春) p. 488.

4) N. Holonyak, Jr. et al.: Phys. Rev. Lett. **45**, 1703 (1980)

5) R. J. Nelson et al.: Phys. Rev. **B14**, 685 (1976).