

TR - o - 007*

143

Si選択ドーピングGaAs/AlGaAs量子井戸構造の
発光応答

鎌田憲彦 土屋博 尺田幸男 片浜久

1988. 12. 20.

ATR光電波通信研究所

概要

光ファイバーを利用した高速光通信システムの応用がさまざまな規模で図られている。さらに超高速性・並列性といった光の性質を生かした、並列空間光情報処理が次世代の情報処理通信技術として注目されている。通信デバイス研究室では、こうした光を用いた新たな通信システムを実現するための要素技術として、半導体発光素子の高速・高効率化の研究を進めてきた。

バンド間自然放出過程を用いた発光素子の応答の高速化は、不純物原子を発光領域に添加（ドーピング）して多数キャリア濃度を増加させることにより図られる。これは発光再結合率が電子とホールの濃度の積に比例することに基づいているが、不純物原子のドーピング量が増すと共に発光領域に光を発生しない再結合（非発光再結合）中心が生成され、発光効率が低下してしまうという問題点があった。この解決のために、障壁層のみに不純物をドーピングすることによって非発光再結合中心の分布領域とキャリア再結合領域を空間的に分離した量子井戸の選択ドーピング構造を発光層として利用することを考案し、非発光再結合中心の影響を受けずに高速・高効率化が可能であることを示した。本報告では、MBE成長GaAs/AlGaAs選択ドーピング量子井戸構造における発光強度のドーピング量依存性をフォトルミネッセンスで、キャリア再結合過程を時間分解フォトルミネッセンス応答、フォトルミネッセンス励起スペクトルにより調べ、井戸層内蓄積電子濃度、ディープ発光・非発光再結合中心の起源など選択ドーピング構造の発光特性を左右する要因の解析を行い、発光効率低下の原因を明らかにすると共に、高速・高効率化のための構造最適化の指針を示した。

S i 選択ドーピング GaAs / AlGaAs 量子井戸構造の発光応答

A T R 光電波通信研究所

鎌田 憲彦 土屋 博 尺田 幸男 片浜 久

目次

[1]	はじめに	1
[2]	半導体中の発光の高速・高効率化	3
[2 - 1]	自然放出発光と不純物ドーピング	
[2 - 2]	発光効率・速度のキャリア濃度依存性	
[2 - 3]	高濃度不純物ドーピングの問題点	
[2 - 4]	選択ドーピング量子井戸構造	
[3]	実験システム	1 3
[3 - 1]	選択ドーピング量子井戸構造の M B E 成長	
[3 - 2]	電氣的・光学的測定	
[4]	量子井戸発光強度・応答速度の S i ドーピング量依存性	2 0
[5]	考察	2 6
[5 - 1]	バンドの曲がりによるキャリア飽和の計算機解析	
[5 - 2]	非発光・ディープ発光中心と発光効率	
[5 - 2 - 1]	量子井戸内ディープ発光中心の観測	
[5 - 2 - 2]	非発光・ディープ発光中心の起源と量子井戸構造	
[6]	まとめ	4 9
	謝辞	5 2
	参考文献	5 3

[1]はじめに

通信システムを支える半導体光素子技術は、低損失光ファイバーの開発を契機として飛躍的に発展した¹⁾。現在日本全国に光ファイバーの基幹通信回線網が敷設され、1 G b i t / 秒の光信号が情報を運んでいる。光を用いることにより、長い距離を電気信号よりはるかに低損失に伝送することができる。地域内、ビル内等のより小規模な光通信システムも増加している。これら光通信システムの光源としては半導体レーザー(LD)や発光ダイオード(LED)が用いられており、様々な構造の工夫により発光特性の改善や波長領域の拡大、高信頼・低価格化が図られている^{2) 3)}。

通信技術の分野では光は低損失伝送媒体として使い始められたわけだが、技術の進歩に伴ってより本質的な光の属性が注目されるようになった。本来光は極めて速いパルス信号を発生させることができる(超高速性)。また情報を波長の程度に集束し(局所性)、互いに影響を受けずに交差させることが出来る(非干渉性)ため、接続を自由に切り替えながら大規模微細配線やマトリックス配線などの機能を実現し得る。さらに振幅のみならず位相まで含めて利用することにより多様な非線形信号伝送・処理が可能となる⁴⁾。これらの光の特徴は画像情報等の多次元並列情報処理や光相互接続を基本とした新しいアーキテクチャーの情報処理システムを実現する上で必要不可欠なものである。

こうした光の可能性を考えると、発展したとは言え現在の光通信技術はまだ光の性質を利用しきっていないとは言えない。現在光通信システムのスピードは半導体光源の変調帯域(LDで3~10 GHz, LEDで10~100 MHz程度)で制限されている。超短光パルスの分野では1ピコ(10^{-12})秒以下の光パルスが比較的容易に発生・観測されており⁵⁾、こうした光の超高速性を半導体光源で利用出来れば情報通信システムに大きな飛躍をもたらされることになる。しかし、これまでのように自然界に存在する半導体材料を基盤とする限り格段の進歩は望めない状況である。この観点から人工超格子・超薄膜成長による新材料の開発が期待される。

分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy, 略してMBE)法や有機金属気相成長(Organo-Metallic Vapor Phase Epitaxy, 略してOM-VPE)法のような超薄膜成長技術の進歩により、1原子層の精度で薄膜の組成を制御することが可能となった。従来の二重ヘテロ構造の活性層を電子の波動関数の広がり程度(100 Å)にした量子井戸構造や、数10 Å周期で異なる組成の薄膜を積層した超格子構造⁶⁾が実現した。量子井戸構造による電子とホール閉じ込め効果が発光の高効率化をもたらすことは当初から期待されており、不純物原子を添加(ドーピング)しない構造での半導体レーザーへの応用⁷⁾やフォトルミネッセンスによる発光再結合率の増大の確認⁸⁾が行われている。

半導体の発光再結合過程を高速・高効率におこさせるためには、電子とホールを同一の場所にできるだけ多数集める必要がある。そのために多数キャリア(n型半導体では電子)を供給する不純物原子を発光層に添加する方法(不純物ドー

ピング) が用いられてきた。この方法は n 型 GaAs の場合電子濃度 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ まで有効だが、それ以上の高濃度領域では不純物原子に伴って非発光再結合中心が生成され、発光効率の急減をもたらすという問題点がある。これを解決するには、多数キャリア濃度は増やすが非発光再結合中心はできるだけ避けるという特別の工夫が必要になる。

量子井戸構造では障壁層のみに不純物原子を添加し、そこから生じた多数キャリアをポテンシャルの低い井戸層に移動させることができる。この方法は選択ドープ (または変調ドープ) と呼ばれ⁹⁾、井戸層内電子の高移動度化を目指して研究が進められていた。不純物原子とキャリアを空間的に分離することは、不純物原子に伴う非発光再結合中心の井戸層内発光再結合への悪影響を低減する上で有効と考えられる¹⁰⁾。しかし選択ドープ構造を多数キャリアと少数キャリアの再結合による発光過程の面から系統的に検討した報告はない。本研究は量子井戸の選択ドープ構造を利用して不純物原子とキャリア再結合領域を空間的に分離することにより、高濃度ドープ領域での発光素子の高速・高効率化を目的とする。MBE 成長法により作製した Si 選択ドープ GaAs / AlGaAs 量子井戸構造の発光応答の構造依存性を調べることにより、選択ドープ構造が通常の両層ドープ構造より有効であること、発光効率改善の限界は障壁層からの非発光再結合中心の拡散で定まること、混晶障壁層を超格子とすることにより更に改善が期待し得ることが示された。以下、2 章では発光素子としての半導体への不純物ドーピングに関して、特に高濃度領域での問題点、選択ドープ構造の特徴とその可能性につき述べる。3 章では選択ドープ量子井戸の作製方法、及び実験装置、4 章では発光特性の不純物ドーピング量依存性につき述べる。5 章では空間電荷分布によるエネルギーバンドの曲がり調べるためのセルフコンシステントな計算の説明と、電子面密度の実験値と計算値の比較を行う。さらにパルス光励起での時間分解フォトルミネッセンス測定から、深い不純物レベルを介しての発光再結合、非発光再結合過程のバンド間発光再結合過程への影響を検討する。6 章ではそれまでの実験結果を踏まえて、選択ドープ量子井戸の構造最適化と現時点での問題点、超格子障壁層の可能性を論じて、まとめとする。

[2] 半導体中の発光の高速・高効率化

[2 - 1] 自然放出発光と不純物ドーピング

半導体の発光過程には自然放出過程と誘導放出過程の二つがある。自然放出過程は伝導帯の電子と価電子帯のホール（正孔）が他の要因なしに再結合して光を発生する過程であり、LEDの発光特性を定めている。一方誘導放出過程は、入射する光に呼応して電子とホールが再結合し、入射光と同位相の光を発生する過程であり、レーザ発振後のLDの発光特性を支配する^{3) 11)}。誘導放出が起こるためには発振の種としての自然放出光が必要なので、LDの発振しきい値付近までのふるまいは自然放出過程で定まる。そのために自然放出過程はLD, LEDの最も基本的な発光過程と言える。本報告では発光過程として自然放出過程のみを扱うので、以下は自然放出過程を単に発光過程と略記する。

発光過程を効率的に起こすためには、電子とホールを限定された場所に集めて高濃度状態を作る必要がある。キャリアの場所を限定するためには二重ヘテロ接合を利用した様々なキャリア閉じ込め構造^{1) 3)}が考案されている。キャリア数を増やすための方策としては大電流注入によるものと高濃度不純物ドーピングによるものの二つがある。キャリア濃度と発光特性の関係を最も簡単に表式化すると以下のようなになる。また図2.1に模式図を示す。熱平衡時の電子濃度が N_0 であるn型半導体に電流注入または光励起により過剰電子 ΔN が加えられると、電子濃度 $N (= N_0 + \Delta N)$ の時間変化は

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d\Delta N}{dt} = G - R_r - R_{nr} \quad (2.1)$$

で与えられる。Gは単位体積、単位時間当りに供給される過剰キャリア数、 R_r 、 R_{nr} はそれぞれ単位体積、単位時間当りの発光及び非発光再結合率である。バンド間発光再結合、トラップ準位とオージェ過程による非発光再結合（図2.1）を考慮すると¹²⁾、 R_r 、 R_{nr} は

$$R_r = B N \Delta P = B (N_0 + \Delta N) \Delta P \quad (2.2)$$

$$R_{nr} = C N_t \Delta P + A N^2 \Delta P \quad (2.3)$$

で表される。ここでBは発光再結合係数、 ΔP は電流注入あるいは光励起によって発生したホール濃度で電荷中和則により $\Delta P = \Delta N$ となる。Cは非発光再結合中心の再結合係数、 N_t は非発光再結合中心の濃度、Aはオージェ非発光再結合係数である。GaAsでは理論値としては $B = 2 \sim 9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 / \text{s}$ ¹³⁾、 $A = 4 \times 10^{-30} \text{ cm}^6 / \text{s}$ ¹⁴⁾、キャリア濃度依存性を含めた測定値としては $B = 4$.

$8 \sim 7.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$, $A = 5 \sim 8 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$ の報告がある¹⁵⁾。

脚注 文献15)ではAはキャリア濃度の3乗に比例する何らかの再結合過程(オージェ過程ではない)の係数として扱われている。

弱励起条件 ($N_0 \gg \Delta N$) では発光再結合寿命 τ_r 及び非発光再結合寿命 τ_{nr} は

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{R_r}{\Delta N} = B N_0 \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{\tau_{nr}} = \frac{R_{nr}}{\Delta N} = C N_t + A N_0^2 \quad (2.5)$$

で与えられる。過剰電子濃度 ΔN はこれら双方の影響を受けた全再結合寿命(またはキャリア寿命)

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (2.6)$$

で時間変化をするので、接合容量を充分低下させた時の発光出力の小信号正弦波変調帯域 f_c は式(2.6)の τ を用いて

$$f_c = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (2.7)$$

により近似的に与えられる¹²⁾。また内部量子効率¹²⁾は全再結合率に対する発光再結合率の割合から

$$\eta_{int} = \frac{R_r}{R_r + R_{nr}} = \frac{1/\tau_r}{1/\tau} \quad (2.8)$$

で与えられる。

[2-2] 発光効率・速度のキャリア濃度依存性

これらの基本式から発光の高速・高効率化の手段について考える。式(2.2)より発光再結合率 R_r を増すためには、 N_0 か ΔN を増加させればよいことが分かる。 N_0 を増加させる方法が高濃度不純物ドーピング、 ΔN を増加させる方法が大電流注入である。半導体レーザのパルス駆動時の発振遅れ時間から、 ΔN の増加による τ の短縮が示された¹⁶⁾。発光ダイオードでも N_0 及び ΔN の増加に伴う応答の高速化が示されている¹⁷⁾。一方いずれの方法でも発光効率はキャリア濃度 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上で低下する。従ってこれ以上の領域では τ_{nr} の短縮がトータルの τ の短縮をもたらしているが、発光速度が高速化しても効率が低下することになり¹⁸⁾、実用上問題となる。発光素子の観点から考慮すると、大電流注入はパルス動作では有効だが一般的には消費電力、発熱による信頼性低下、光出力の非線形性等の問題点を抱えている。高濃度不純物ドーピングは逆に消費電力、光出力の線形性に優れるが高効率発光層の作製、不純物原子の拡散による信頼性の低下といった問題点がある。新たな工夫によって高効率で安定な発光層が得られれば、今後の集積化・多機能化の可能性を広げる観点から高濃度不純物ドーピングの方法は重要である。もし、非発光再結合中心の影響(式(2.3)右辺第1項)がない理想的な不純物ドーピングが可能であれば、高濃度ドーピングによる発光出力の低下は、発光再結合率とオージェ課程による非発光再結合率が等しくなるキャリア濃度

$$N_{\text{limit}} = B / A \quad (2.9)$$

で定まることになる¹⁹⁾。GaAsでは前述した値より計算すると $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度となる。

[2-3] 高濃度不純物ドーピングの問題点

ここで素子構造を離れてフォトルミネッセンスについて検討する。GaAsのフォトルミネッセンスの研究は古くから進められ、不純物ドーピングにより τ_r を 1 ns 以下に短縮し得ること²⁰⁾、実際はバンドテイルの出現やそれによるフェルミ準位シフトの影響を受けて τ_r は理論極限までは下がらないこと¹³⁾²¹⁾等の報告がある。

SiをドーピングしたMBE成長n型GaAsでは、フォトルミネッセンス強度は図2.2(a)に示すようにキャリア濃度 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上で急減する。しかし図2.2(b)より、キャリア濃度は $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ までは増加するので²²⁾、発光効率の低下はキャリア飽和の機構と関連性は強いがキャリア飽和そのもので定まっているわけではない。キャリア飽和の原因は、液相成長のSiドーピングGaAsではドナー(GaサイトのSi: Si_{Ga})とアクセプター(AsサイトのSi: Si_{As})による補償効果であることがわかっている。MBE成長GaAsに

についても成長温度とV族/Ⅲ族フラックス比(γ)依存性からドナー・アクセプターの補償効果とした報告²³⁾がある。これに対してX線によるSiサイト測定²⁴⁾ではSiはGaサイトにあり、それらがクラスターを形成することによってキャリアの不活性化をもたらすと考えられる²⁵⁾。

Siのドーピング量を増加すると、フォトルミネッセンススペクトル中のバンド間発光成分が減少し、波長1~1.3 μm の深い準位を介した発光(以下ディープ発光と呼ぶ)成分が増加する(図2.3)。ディープ発光成分はSiドーピング量により少なくとも3つの発光帯に分離でき、ドーピング量が増すにつれ長波長の発光帯の寄与が強まる。ディープ発光中最も短波長の発光帯は従来のSAセンター($\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$ と考えられている)²⁶⁾に対応し、より長波長の成分が Si_{Ga} クラスターに関連した発光帯である²⁵⁾。ドーピング量が増すにつれ浅いドナーであったSiがクラスターや固有欠陥との複合体という形で禁制帯内に深いトラップ準位を形成する。それらを介してのディープ発光や非発光再結合にキャリアが捕獲されることによってバンド間発光再結合強度が減少する。

こうしたGaAsのフォトルミネッセンスは発光素子のふるまいと良く対応しており、発光素子での不純物ドーピングに伴う効率低下が、素子構造によるのではなく、高濃度不純物ドーピングに伴う半導体材料固有の問題であることがわかる。式(2.9)の値 N_{limit} と実際の効率低下の始まるキャリア濃度との相違はトラップ準位を介してのディープ発光や非発光再結合(式(2.3)右辺第1項)に起因すると考えられる。不純物原子とキャリアが同じ領域に存在する限り、こうしたトラップ準位は発光再結合に直接影響を及ぼし、本質的な改善は困難である。

[2-4] 選択ドーピング量子井戸構造

量子井戸のポテンシャルの高い層(障壁層)のみに不純物原子をドーピングし、そこから生じたキャリアをポテンシャルの低い層(井戸層)に移動させた構造(図2.4)を選択ドーピング構造(または変調ドーピング構造)という⁹⁾。選択ドーピング構造では積層界面に沿って走る井戸層内電子は不純物散乱を受けないため、電子デバイス(HEMTなど)の高移動度動作層としての研究が進められてきた。しかし井戸層内の発光再結合を障壁層内の不純物原子に付随したトラップ準位の影響を避けておこなうことができれば、前述の観点から光素子への応用上も選択ドーピング構造は有効となる。GaAs/AlGaAs系ではドーピングをしない量子井戸についてパルス光での高キャリア注入による $n=3$ までの遷移²⁷⁾や、選択ドーピングでのキャリア多体効果による禁制帯エネルギーシフト²⁸⁾の観測例がある。

ここで、本研究で議論する選択ドーピング量子井戸構造におけるキャリアの再結合過程を図2.5に模式的に示す。①は障壁層のバンド発光、②はキャリアが障壁層から井戸層へ緩和する過程、③は量子井戸発光である。ドーピング量が少なくディープ発光や非発光再結合が支配的でない場合は、①~③の過程の競合で発光特性は決まる。高濃度ドーピング領域では、さらに以下の④~⑦の再結合過程の影響が現われる。それぞれ、④は障壁層に存在するディープ発光中心、⑤は障壁層に存在す

る非発光再結合中心、⑥は井戸層内に存在するディープ発光中心、⑦は井戸層内に存在する非発光再結合中心を介した再結合課程である。これらは、量子井戸の発光速度を速くする一方で、その発光効率を下げる働きをする。このうち⑥と⑦は、理想的な選択ドープ構造では存在しないので、もし存在が確認されれば高濃度ドープした障壁層からの拡散が原因と考えられる。

本研究では、①～⑦の再結合過程を時間分解フォトルネセンス測定等の光学評価によって調べ、各々の過程の構造パラメーター依存性を議論している。量子井戸試料を障壁層のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光で励起した場合、①～⑦すべての再結合過程が生じるが、障壁層のバンドギャップ以下のエネルギーの光で井戸層のみを選択的に励起した場合は、③、⑥、⑦の再結合過程のみが起こる。

ここで、選択ドープ量子井戸の構造パラメーターについて図2.6で説明する。 L_w は量子井戸層厚、 L_b は障壁層厚である。 $GaAs / Al_xGa_{1-x}As$ 系の場合は、障壁層 $Al_xGa_{1-x}As$ の混晶比 x に対して、バンドギャップの差 ΔE_g がもとまる。さらにバンドオフセット($\Delta E_c / \Delta E_g$)を決めれば、伝導帯のポテンシャル差 ΔE_c 、価電子帯のポテンシャル差 ΔE_v が決定される。以上が量子井戸を特徴づける基本パラメーターである。さらに選択ドーピングに関するパラメーターとして S_i ドーピング濃度がある。これは電子濃度を定める重要なパラメーターである。また、ドーピング原子による不純物散乱を避けるため、界面近傍には、スペーサー層を設ける。 L_{s1} 、 L_{s2} はそのスペーサー層の厚さであるが、この厚みによって、バンドの曲がりに変化が生じ、井戸層に蓄積される電子濃度が変化する。

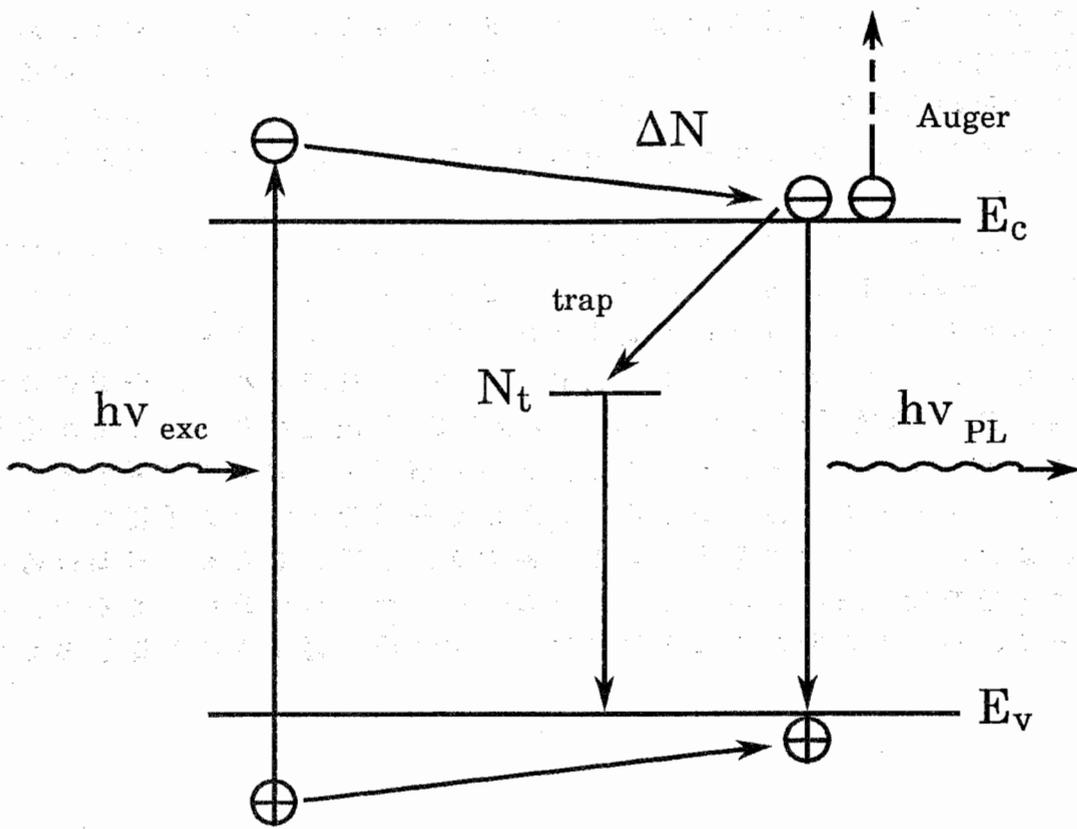


図2.1 半導体バルクにおけるキャリアの再結合過程

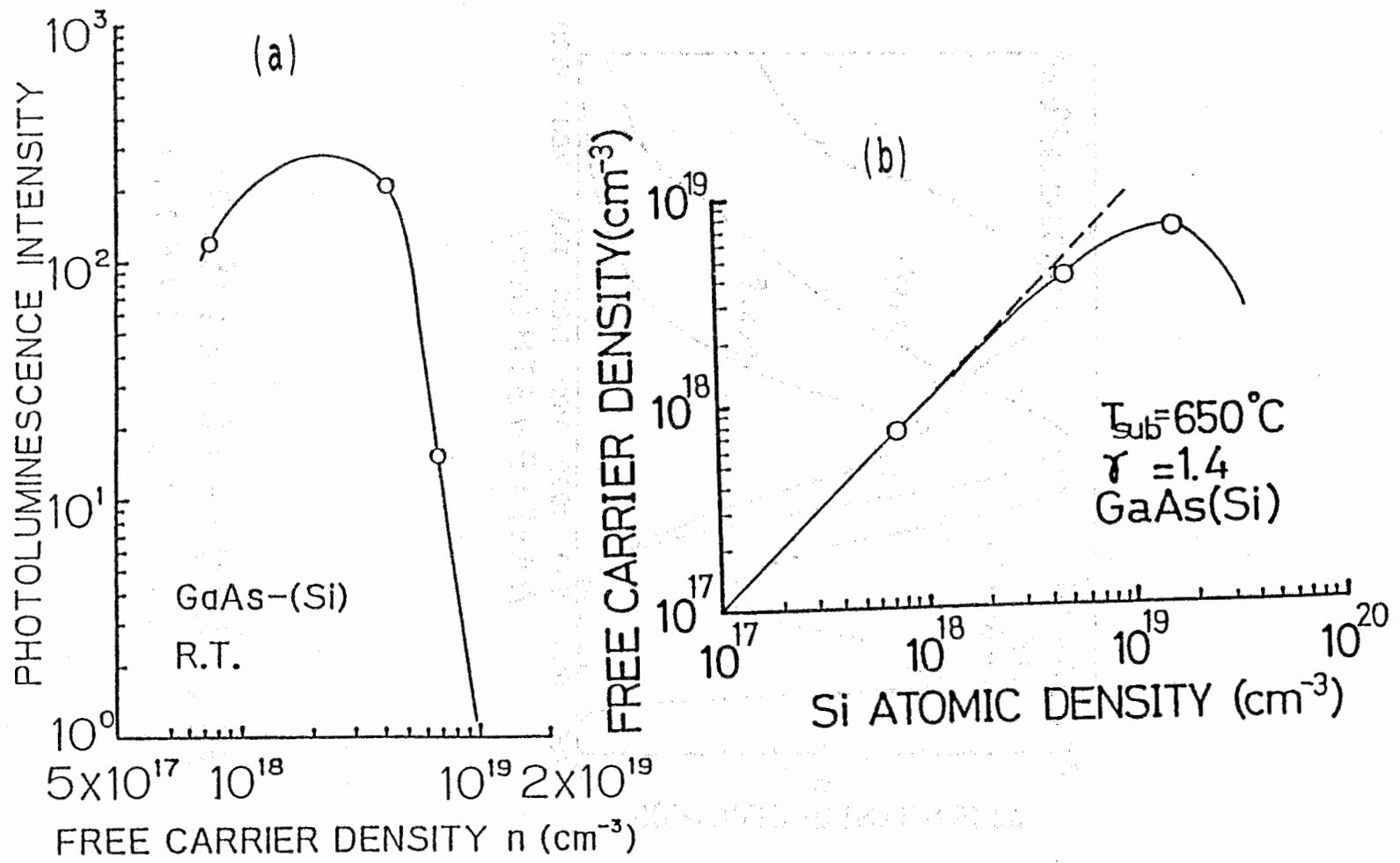


図 2.2 高濃度ドーパ GaAs:Si

- (a) 発光強度のキャリア濃度依存性
- (b) キャリア濃度のSi濃度依存性

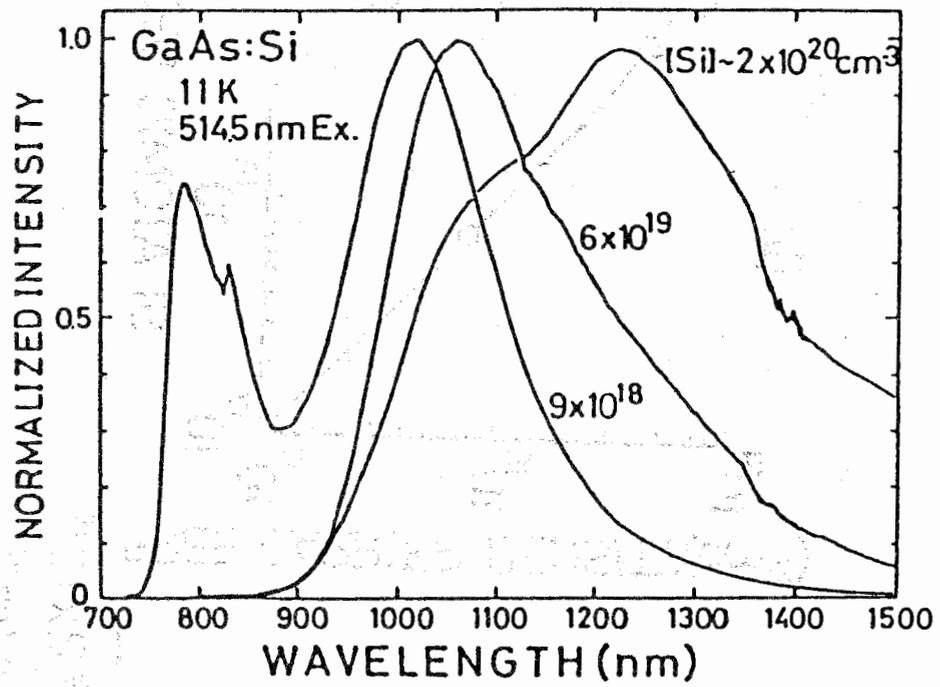


図 2.3 高濃度ドーピング GaAs:Si の
 フォトルミネッセンススペクトル

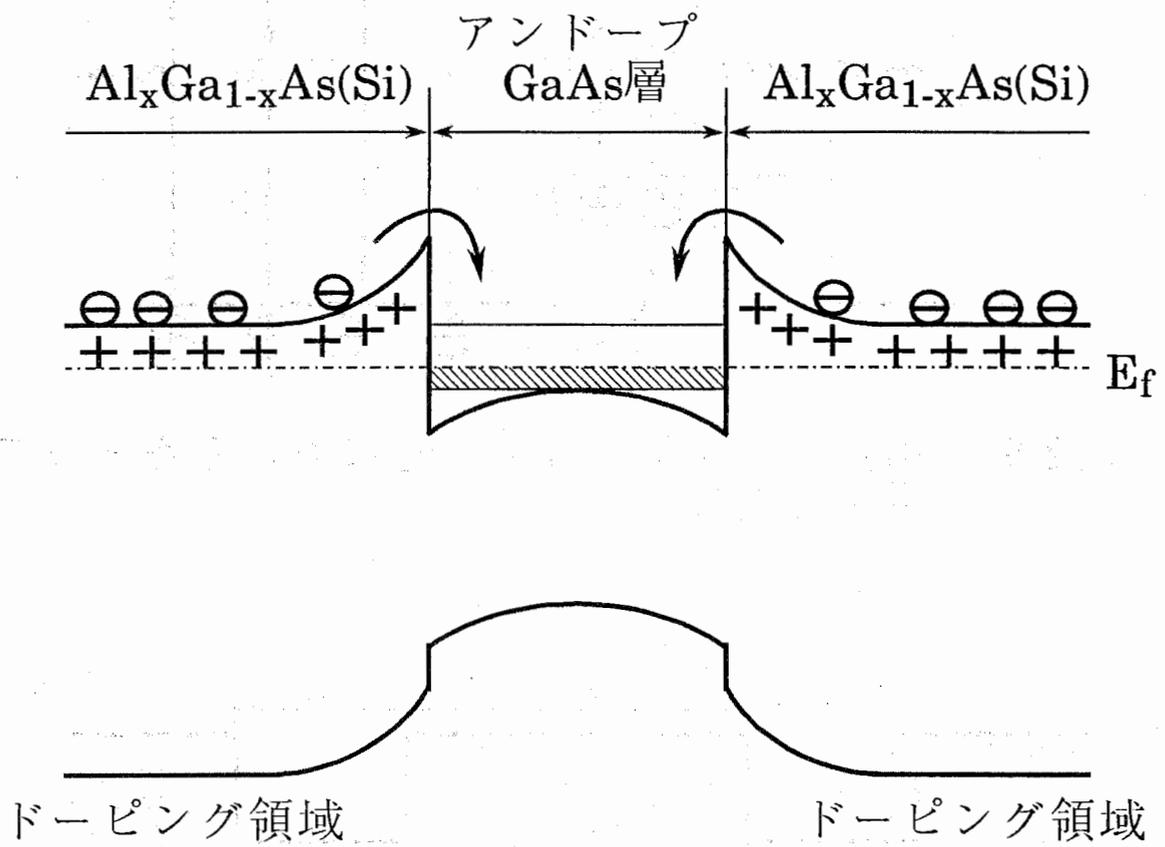


図2.4 選択ドーピング量子井戸構造

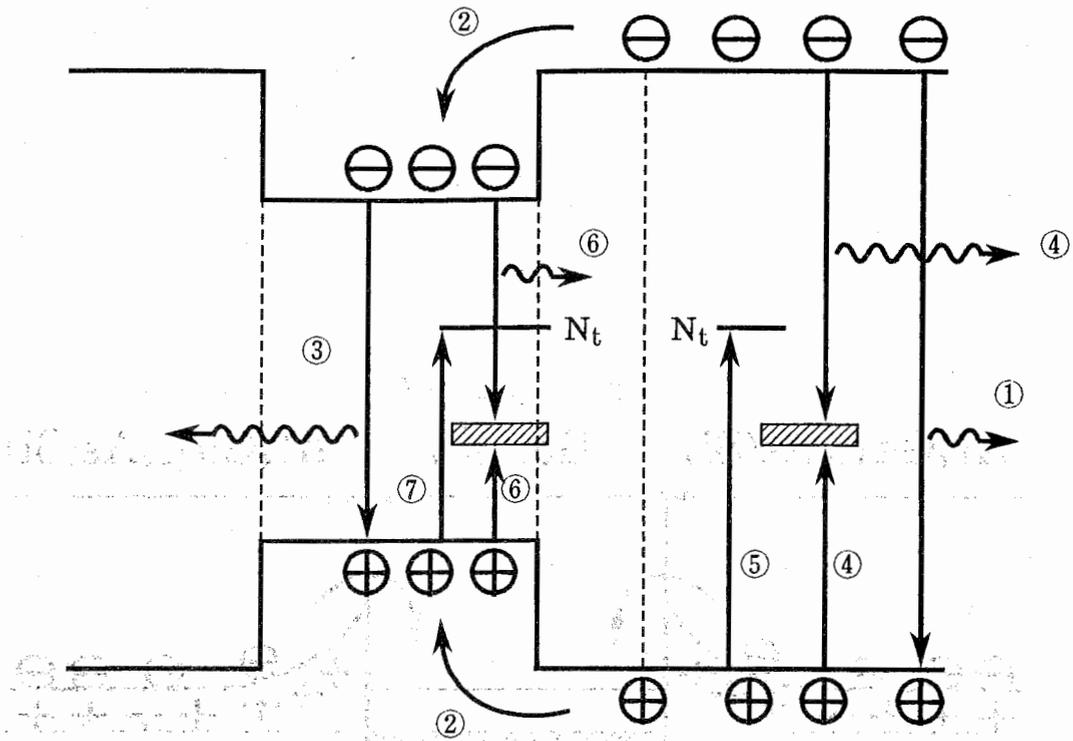


図2.5 選択ドーピング量子井戸構造におけるキャリアの再結合過程

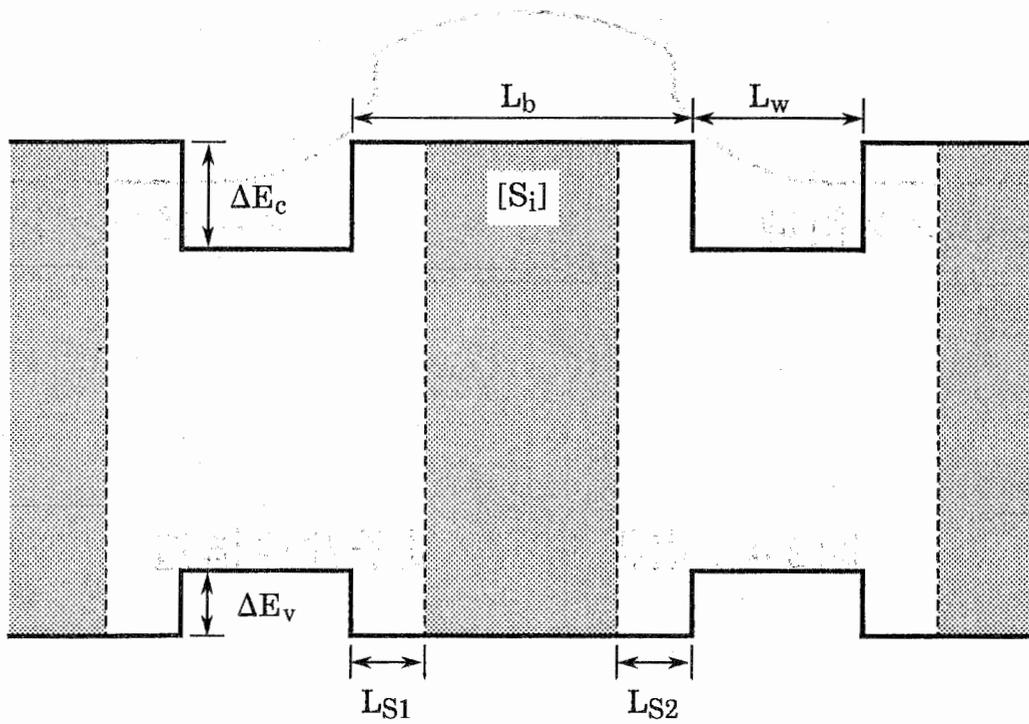


図2.6 選択ドーピング量子井戸の構造パラメータ

[3] 実験システム

[3 - 1] 選択ドーピング量子井戸構造の MBE 成長

Si 選択ドーピング GaAs / AlGaAs 量子井戸構造試料は MBE 法により作製した。MBE は VG 社の 80H を用いた。MBE 法は 10^{-10} Torr 以下という超高真空容器内で基板結晶に向けて原料を原子線や分子線の形で供給する蒸着成長法である。図 3.1 にその概念図を示す。原料の供給は原料ルツボの前にあるシャッターの開閉で制御され、1 原子層程度の精度で組成の異なる薄膜を積層することが可能である。

半絶縁性 (100) GaAs 基板上に GaAs バッファ層を $0.47 \mu\text{m}$ 、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 分離層を $0.1 \mu\text{m}$ 積層し、その上に GaAs 井戸層 100 Å、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 障壁層 500 Å を 10 周期連続した多重量子井戸 (Multiple Quantum Well, MQW と略す) 構造を成長させた (図 3.2 参照)。MQW 層の上には GaAs のキャップ層を 200 Å 積んで表面保護層とした。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層の Al 組成比 x は 0.22 である。成長速度は $1.3 \mu\text{m}/\text{h}$ 、成長温度は $590 \sim 600^\circ\text{C}$ 、V 族 / III 族分子線束比 γ は 1.4 である。これらの成長条件は X 線による MBE 成長 GaAs 膜のストイキオメトリー測定²⁹⁾に基づいて定めた。

選択ドーピングの効果を調べるために、Si を障壁層のみにドーピングした選択ドーピング試料、障壁層及び井戸層の両方にドーピングした両層ドーピング試料を Si シャッターの開閉により作製した。その Si のシャッターの開閉のタイミングと試料構造の関係を図 3.3 に示す。ドーピングを行った層のヘテロ障壁界面には Si の拡散を考慮して³⁰⁾、図中に示す層厚のスペーサー層を設けた。Si ドーピング量は原料ルツボの温度を $1000 \sim 1130^\circ\text{C}$ の間で変化させて制御した。

[3 - 2] 電氣的・光学的測定

キャリア濃度についてはホール測定、光学特性については、フォトルミネッセンス (PL)、時間分解 PL、PL 励起スペクトルの測定を行った。ホール測定は東陽テクニカ製ホール測定装置で 77 K と室温で行った。PL 測定の励起光源としては NEC の空冷 Ar イオンレーザー GLG3020A (発振波長 488 nm)、日本科学エンジニアリング製の半導体レーザー ULG-7830 (発振波長 780 nm) の 2 種類を用いた。出力は共に 5 mW で行った。図 3.4 に PL 励起スペクトル測定装置の光学系のブロックダイアグラムを示す。光源は Xe ランプ光をニコンの 25 cm の分光器 P-250 で分光したのち、試料に照射した。試料はイワタニテクノ製クライオミニにセットして 11 K ~ 室温まで変化させて測定した。PL スペクトルと PL 励起スペクトルは日本分光製の 1 m の分光器 CT-100C で分光した後、ノースコースト社の Ge ディテクターで検出し EG & G 社のロックインアンプ 5208 で測定した。この分光系システムは HP のコンピュータ HP9000 で制御・データ解析を行った。

時間分解 P L 測定装置の光学系のブロックダイアグラムを図 3.5 に示す。ピコ秒の光源としてスペクトラフィジクス社のモードロック A r イオンレーザと、同期励起色素レーザを用いた。発振波長は A r イオンレーザが 5 1 4 . 5 n m、色素レーザが 6 0 0 n m、パルス幅は 4 0 ~ 8 0 p s e c、繰り返し周波数は 4 M H z と 8 2 M H z で行った。時間分解 P L スペクトルはジョバンイーボン社の 2 5 c m の分光器 H R 3 2 0 で波長分解したのち、浜松ホトニクス製のストリークカメラ C 1 5 8 7 で測定した。検出系の時間分解能はおよそ 1 0 p s e c である。

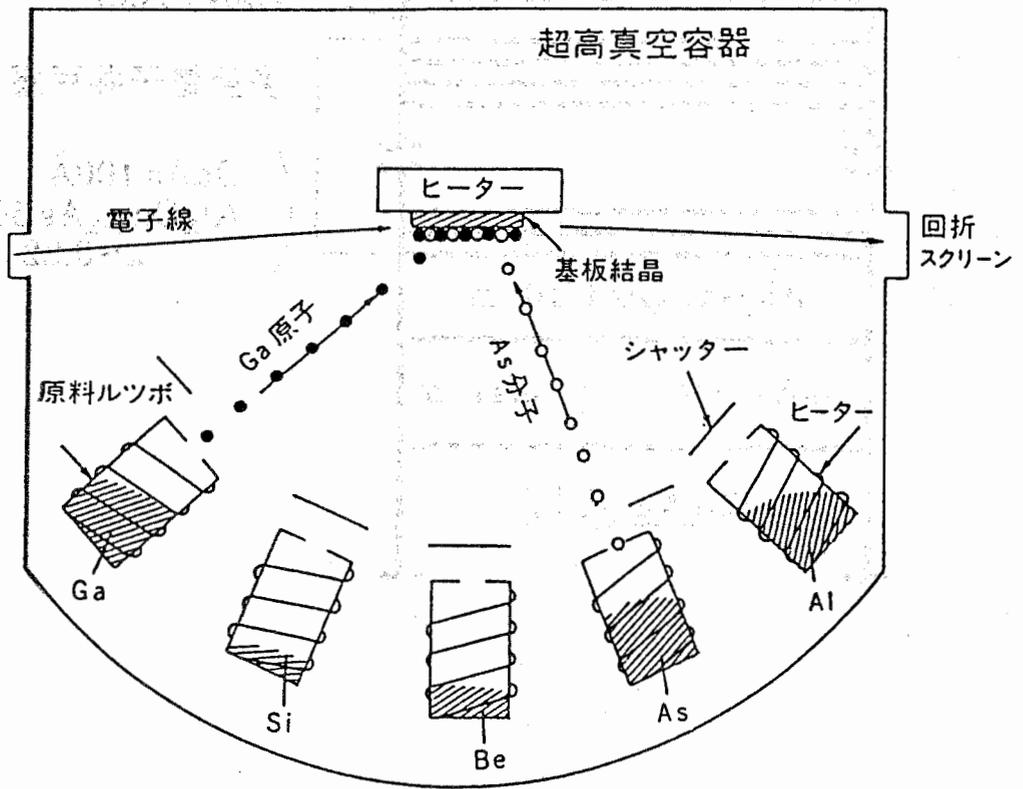


図 3.1 MBE の概念図

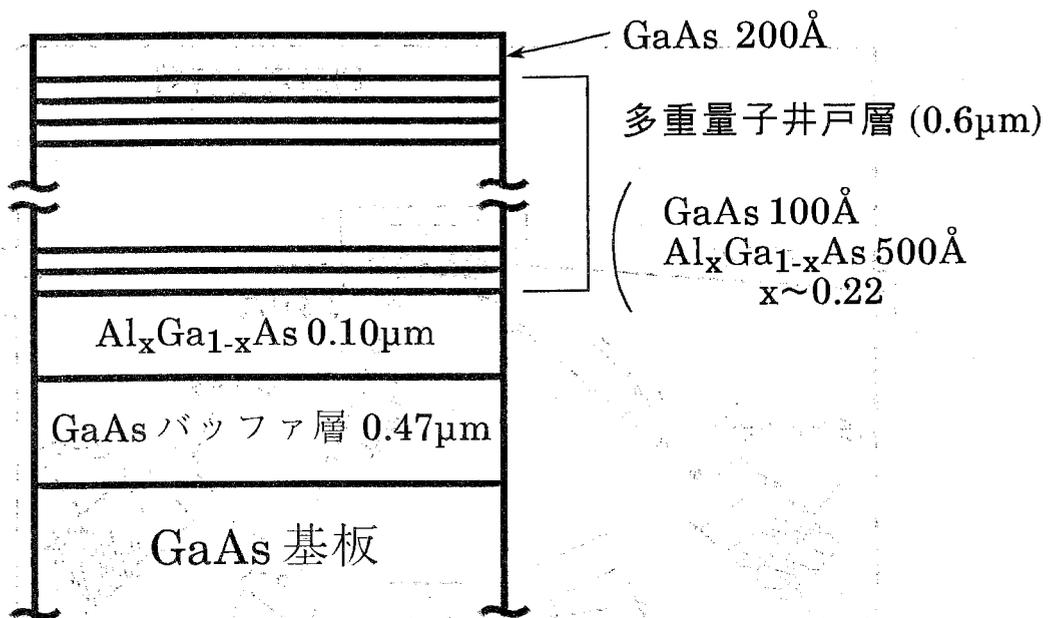


図3.2 MBE成長Si選択ドーピング量子井戸の試料構造

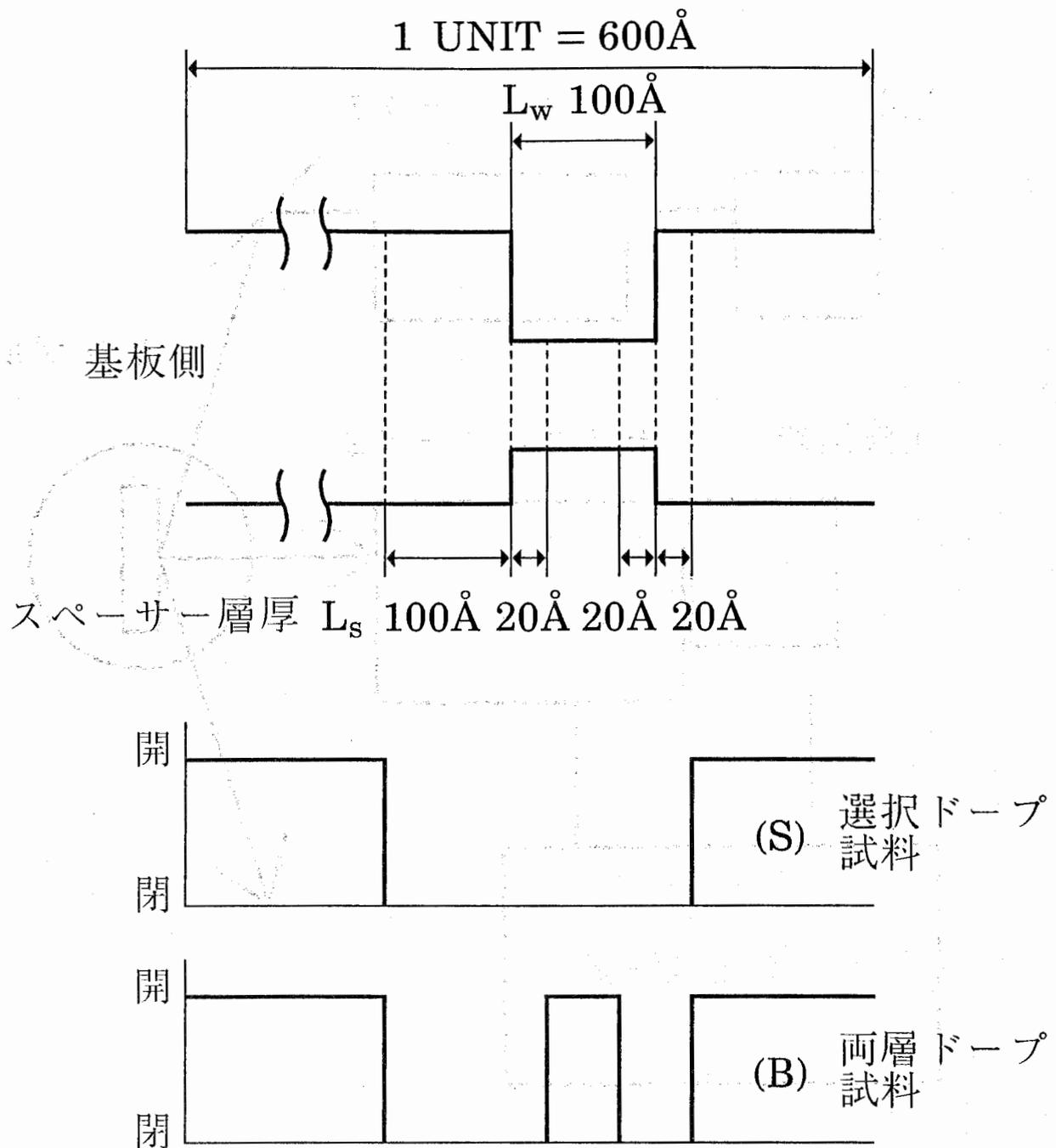


図3.3 量子井戸構造とMBE成長におけるSiシャッター開閉のタイミング

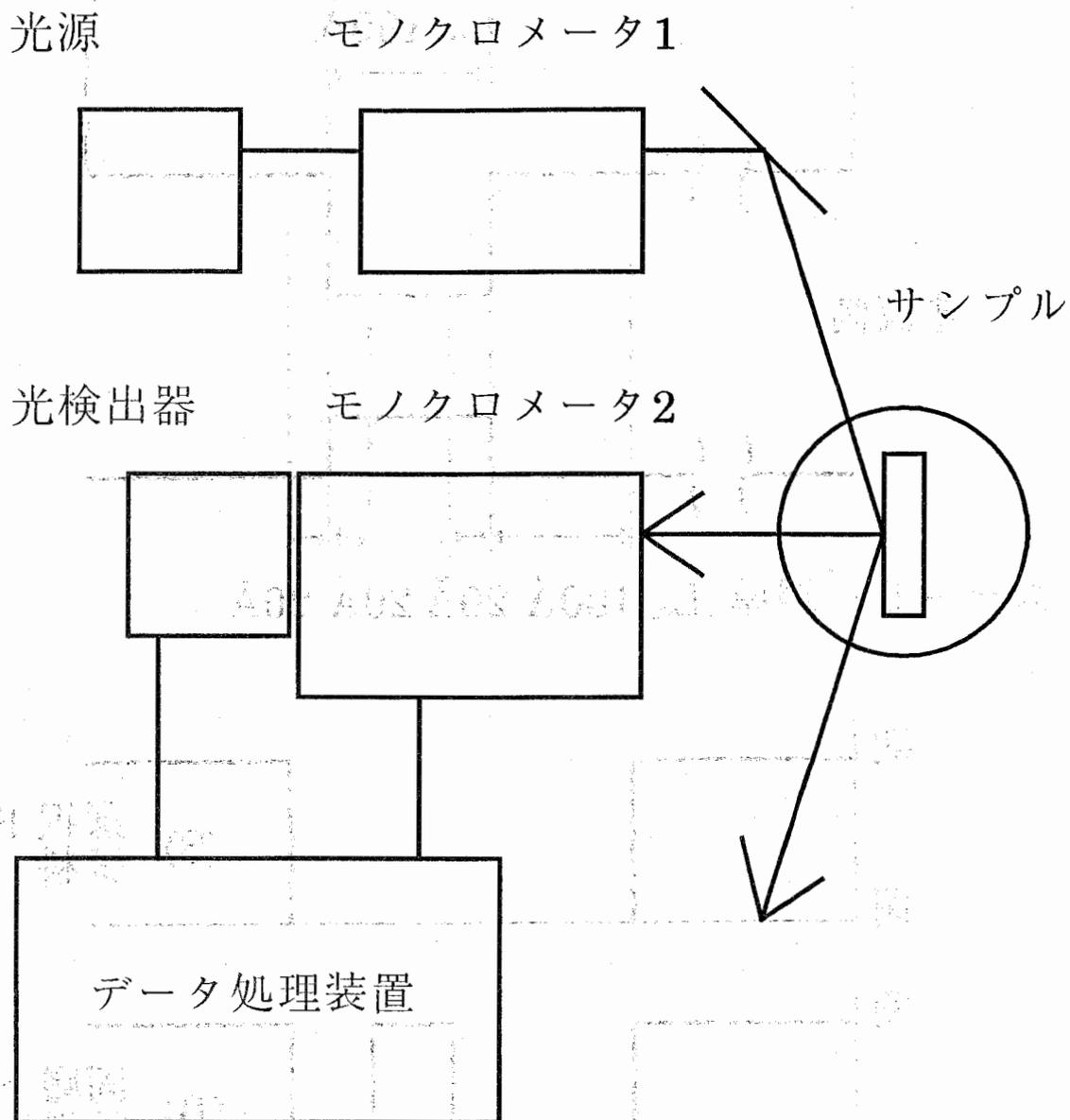


図3.4 PL励起スペクトル測定系

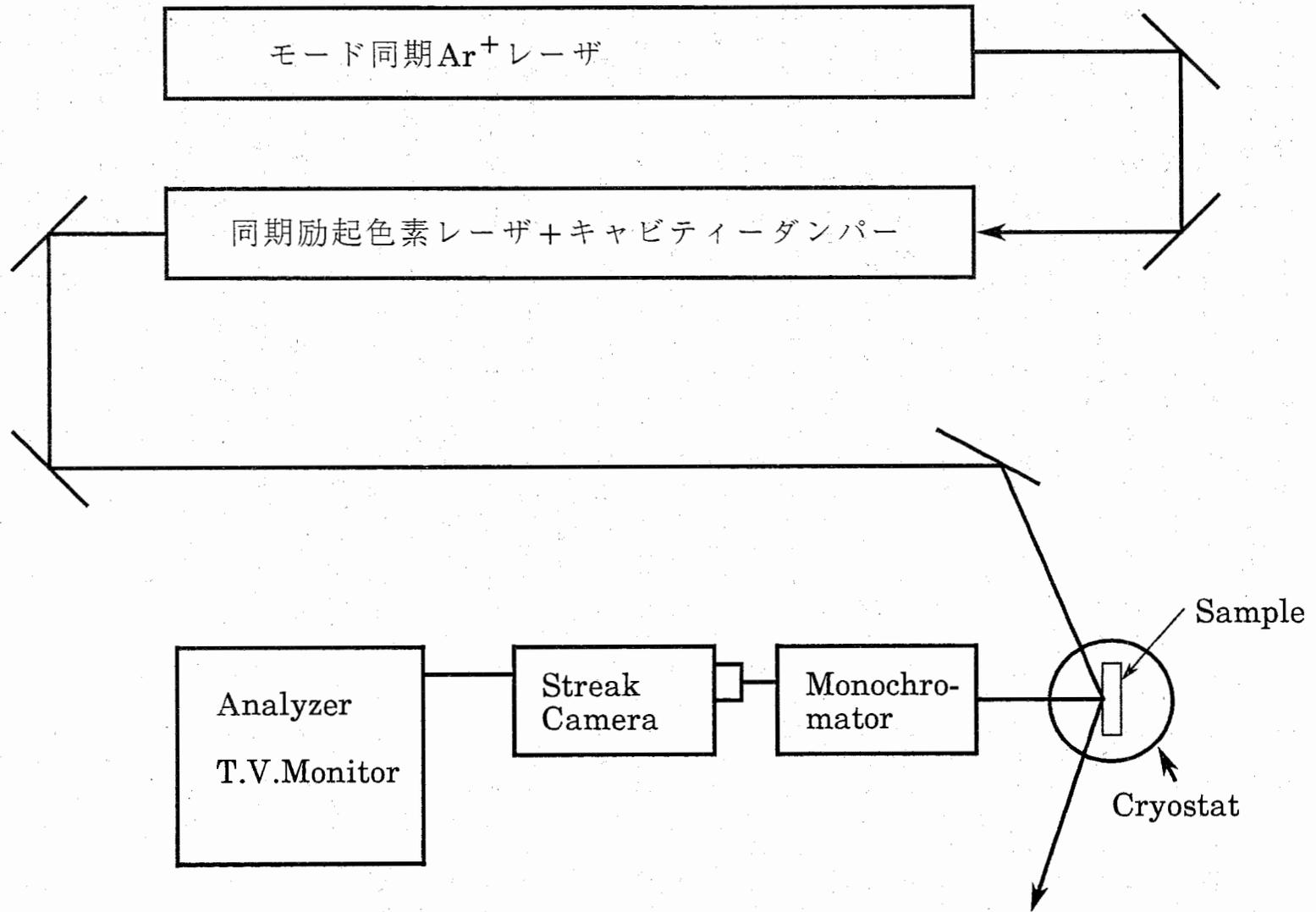


図3.5 時間分解フォトルミネッセンス測定装置

[4] 量子井戸発光強度・応答速度の Si ドープ量依存性

室温及び 77 K でのホール測定による電子移動度 μ_e とキャリア電面密度 N_s の測定の結果を図 4.1 に示す。図中 ● 印は選択ドープ試料、○ 印は両層ドープ試料を、また実線は室温、破線は 77 K での値を示す。電子移動度 μ_e は室温では両構造で大差ないが、77 K では選択ドープ試料の方が一桁高い値を示している。このことから選択ドープ試料では電子が不純物原子から空間的に分離されていることが確認される。量子井戸一層当りのキャリア面密度 N_s には μ_e ほどの顕著な相違は見られない。なお N_s の絶対値が $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ を越えているが、これはキャリア濃度が高くなるにつれて増加する障壁層内での電気伝導成分の影響を含んでいるためであり、実際に全てのキャリアが井戸層内に存在するわけではない。この点については後の 5-1 節でもう一度触れることにする。

Ar イオンレーザ励起によりフォトルミネッセンスを測定した。ピーク値で規格化した室温 PL スペクトルを図 4.2 に示す。障壁層内 Si 濃度はそれぞれ a) 3.3×10^{17} 、b) 1.6×10^{18} 、c) 7.3×10^{18} 、d) $1.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。発光は波長 800 ~ 850 nm の量子井戸発光（井戸層の量子化されたバンド間発光）と、波長 900 ~ 1100 nm のディープ発光とに分けられる。量子井戸発光のスペクトル形状を見ると、Si ドープ量の増加と共にキャリアのエネルギー分布を反映して第一量子準位（基底準位）間遷移に対する第二量子準位間遷移の比率の高まる様子がわかる。一方ディープ発光は Si ドープ量が増すにしたがって増大し、選択ドープ試料では $1.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、両層ドープ試料では $7.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上で顕著となる。

続いてパルス光励起での PL 応答波形からキャリア再結合寿命 τ を求めた。励起は半値全幅 150 ps 以下のモード同期 Ar イオンレーザで、発光応答は Si アバランシェ光検出器で受光した。室温での選択ドープ試料のフォトルミネッセンス応答波形を図 4.3 に示す。Si ドープ量の増加とともに発光の減衰が速まり、応答が高速化している様子がわかる。減衰半値幅から再結合寿命 τ を求めた。

図 4.4 は発光特性の Si 濃度依存性をまとめたものである³¹⁾⁻³³⁾。図の横軸はドープ層の Si 濃度を MBE の原料ルツボの設定温度 T_{Si} の逆数で示している。縦軸の N_s はホール測定から求めた 1 周期当りの電子面密度、P は量子井戸発光の強度で、図 4.2 の PL スペクトルからディープ発光成分を分離した後、積分することによって求めた。 τ は図 4.3 の発光応答波形から求めた再結合寿命である。

図 4.4 より電子面密度 $N_s < 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の領域では選択ドープ、両層ドープ試料間に有意な差は見られない。ドープされた Si はほぼ完全に電子を供給し、大部分の電子は井戸層内に蓄積されている。この領域では Si ドープ量の増加とともに量子井戸発光の強度は増大し、再結合寿命は短縮される。従って非発光再結合過程の寄与は充分小さく、井戸層内電子面密度の増加による発光再結合寿命 τ_r の短縮が意図通りに実現していることがわかる。

次に $5 \times 10^{12} < N_s < 1.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の領域では、選択ドープ試料ではさらに発光強度が増大しているのに対して、両層ドープ試料では発光強度の低下

が見られる。両層ドーピング試料の N_s (多数キャリア) は減少していないので、少数キャリアの非発光再結合が増速されたことになる。選択ドーピング試料でもスペーサー層厚を図 3.3 に示す値より極端に薄くすると発光強度が低下する実験結果が得られている。この発光強度のスペーサー層厚依存性については後で述べる。さらに $N_s \geq 1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ になると選択ドーピング試料の発光強度も急速に低下する。この機構に関しても後で述べる。再結合寿命は発光強度が増加する領域では発光再結合寿命 τ_r 、発光強度が低下する領域では非発光再結合寿命 τ_{nr} が短縮していることにより結果的に全領域で単調減少している。

ここで応用上重要な点は、選択ドーピングを用いても発光層への直接ドーピングと同様に τ_r の短縮が得られること、両層ドーピングに比較して選択ドーピングの方が発光効率が高い領域が存在すること、選択ドーピング試料もより高濃度領域では強い非発光再結合の影響をうけることである。

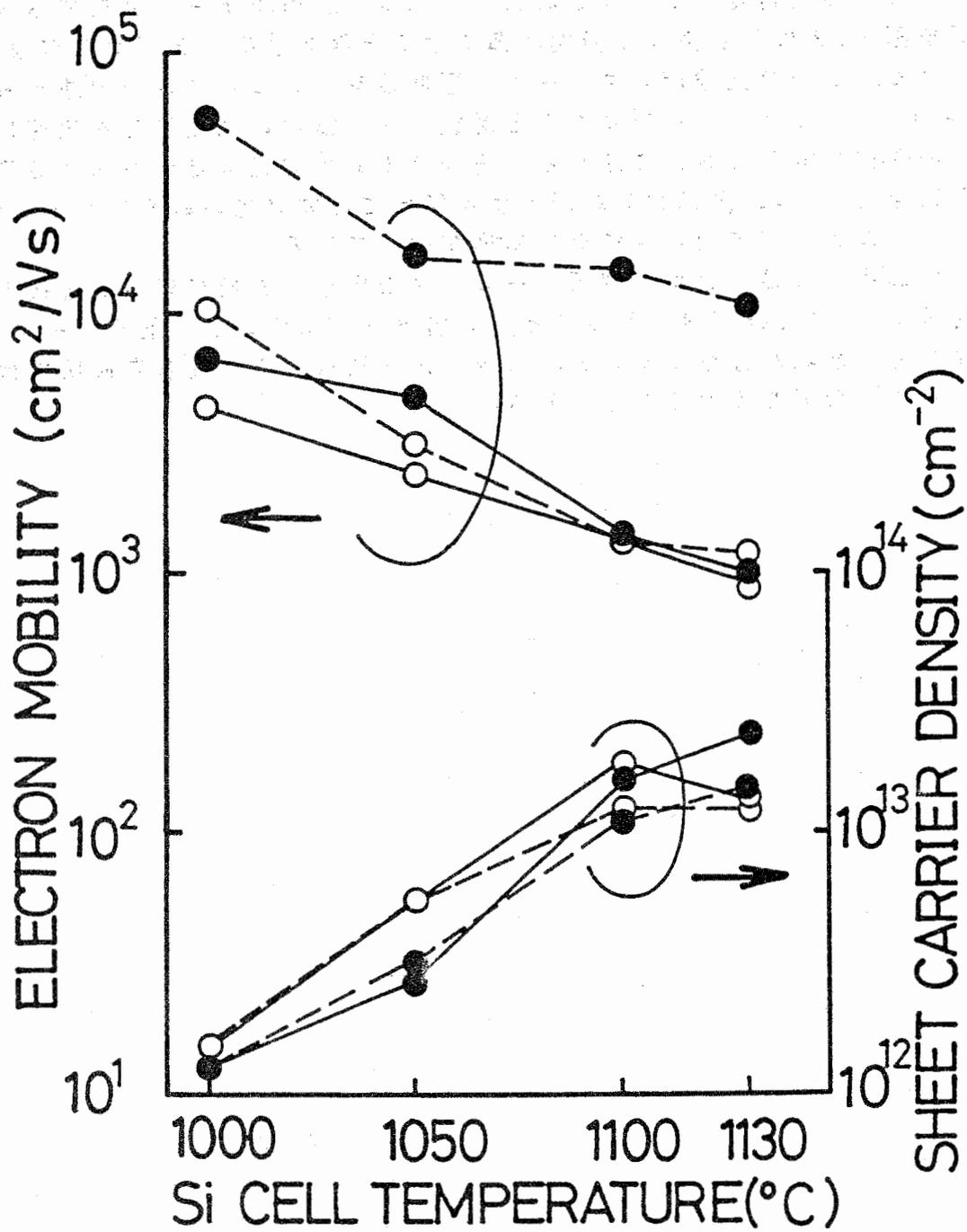


図 4.1 ホール測定より求めた選択ドーピング量子井戸構造の電子移動度とキャリア面密度

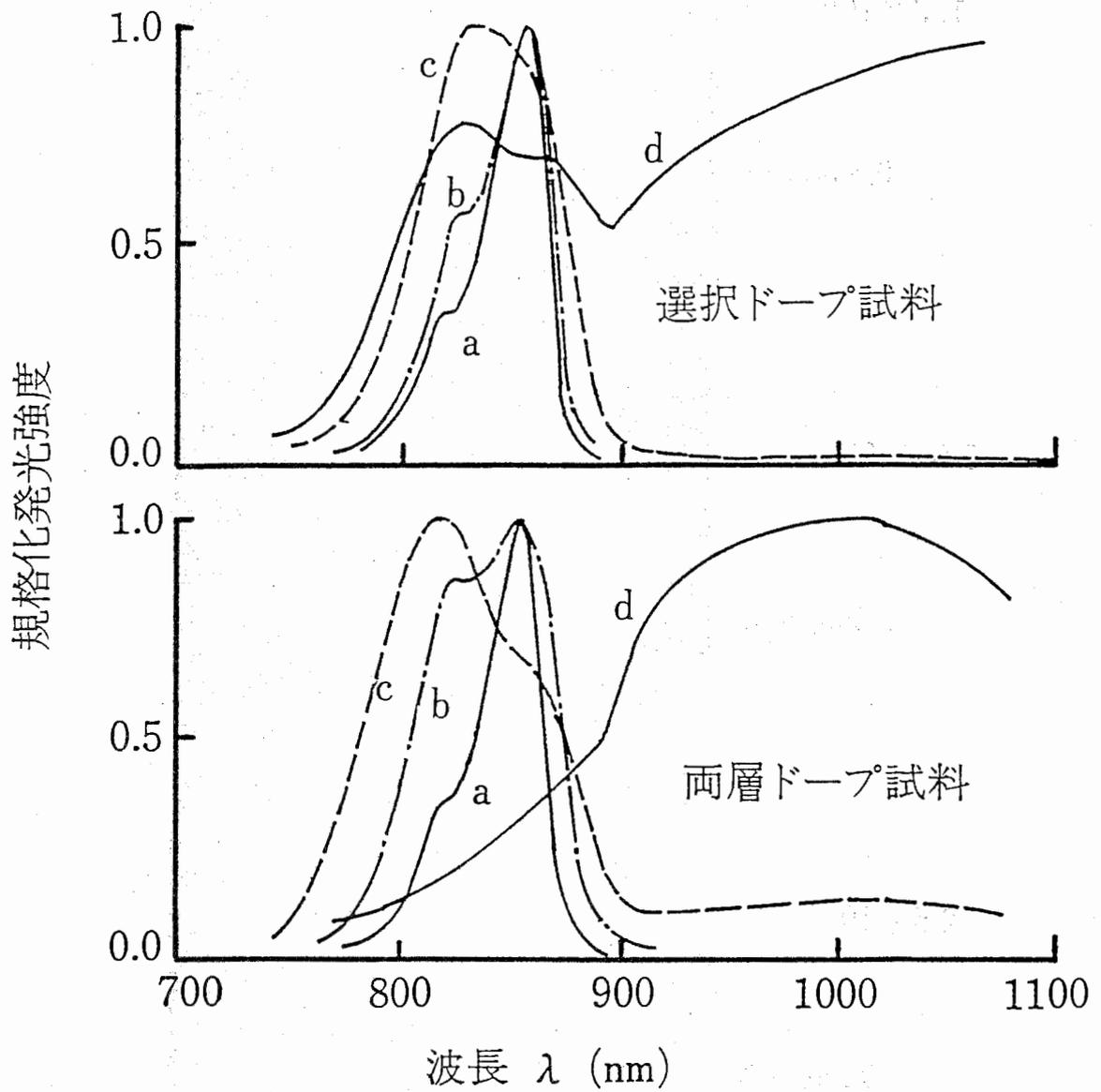


図 4.2 Ar イオンレーザー励起の
室温フォトルミネッセンススペクトル

N_S (cm⁻²)

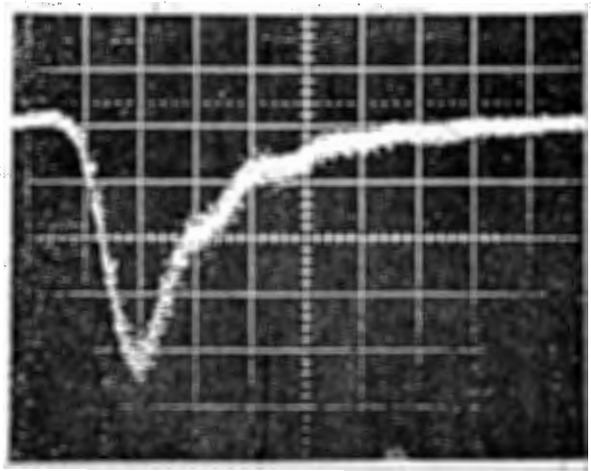
1.3×10^{12}

0.5ns/div.



1.6×10^{13}

0.5ns/div.



2.5×10^{13}

0.2ns/div.



図 4.3 選択ドープ量子井戸構造の時間分解
フォトルミネッセンス応答波形

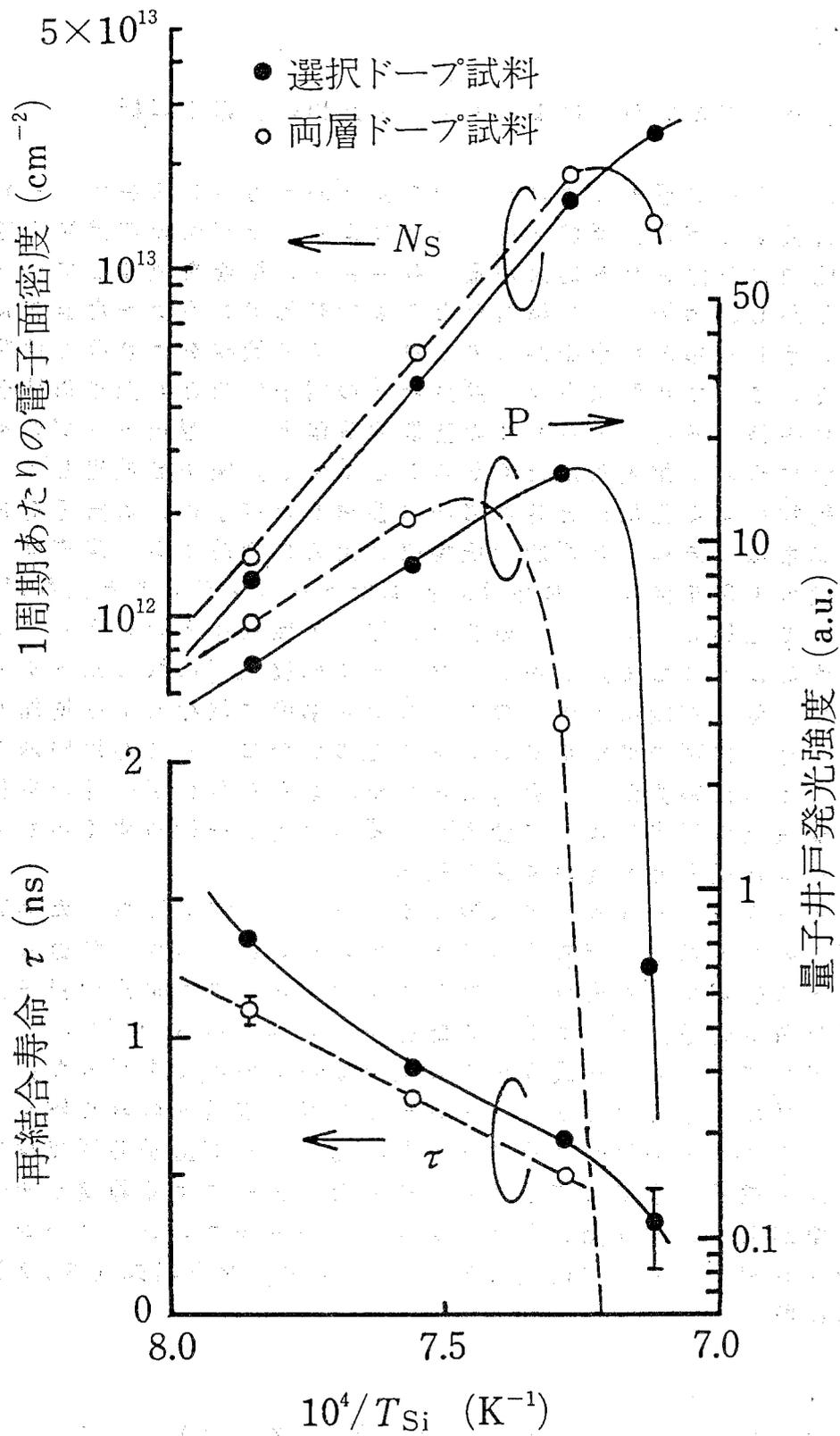


図 4.4 量子井戸試料における再結合寿命，
 電子面密度，量子井戸発光強度

[5] 考察

[5 - 1] バンドの曲がりによるキャリア飽和の計算機解析

前章で選択ドーピング量子井戸の基本的な光学的・電気的特性が示された。井戸層に電子が蓄積する事と、選択ドーピングによって障壁層の非発光再結合中心から電子が空間的に分離される効果が量子井戸発光に影響を及ぼしていることが確認された。しかし、選択ドーピング構造がどこまで有効であるかを定量的に議論するためには、こうした単純な予測からのずれと、その機構をより深く理解することが必要である。ここで重要な点は、井戸層への電子供給と非発光再結合中心からの井戸層内に蓄積する電子・ホールの空間的分離という選択ドーピングの利点が、ドーピング量を増すにつれて相入れがたくなることである。電子を放出してイオン化したドナー不純物による正電荷と井戸層内に蓄積した電子による負電荷によって、障壁層の伝導帯は下方に、井戸層の伝導帯は上方に湾曲する。高濃度ドーピング時のバンド図の1例を図5.1に示す。高濃度ドーピングすると、井戸内蓄積電子の増加によって上昇したフェルミ準位と、逆に不純物イオンによって下降した伝導帯が交差するようになる。しかし、フェルミ準位以下になったドナーはイオン化しないので、電子密度はドナーのドーピング濃度に依存しては増加しなくなる。この効果と量子井戸の障壁ポテンシャルとの釣合によって井戸層内の電子濃度が定まる。こうした限界がどの辺にあるのか、またそれは量子井戸を構成する材料の改質や構造上の工夫によって変えられるのか否かを検討する手始めとして、バンドの曲がりと電子面密度の関係を調べた。

GaAs-AlGaAs系では障壁ポテンシャルが高くないために、波動関数の障壁層へのしみだしを無視することができない。この点を考慮したセルフコンシステントな計算により選択ドーピングしたシングルヘテロ構造や量子井戸構造における電子分布や光散乱スペクトルの議論が行われている³⁴⁾³⁵⁾。この計算プログラムを援用してドーピング濃度のより高い領域での計算を行った。

アンドープの量子井戸では、シュレディンガー方程式のみを解くことによって井戸内のエネルギー順位を計算できるが、選択ドーピング量子井戸では井戸型ポテンシャルの他に電子の密度分布とイオン化したドナーによる静電ポテンシャルを考慮する必要がある。波動関数とポテンシャルをセルフコンシステントに求めるために、シュレディンガー方程式(5.1)とポアソン方程式(5.2)を連立させて数値的に解く。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V_0(z) + V_D(z) + V_{xc}(z) \right) \xi_i(z) = E_i \xi_i(z) \quad (5.1)$$

$$\frac{d^2 V_0(z)}{dz^2} = -q (\sum N_i |\xi_i(z)|^2 - N_d^+(z)) \quad (5.2)$$

ここで $V_0(z)$ は静電ポテンシャル、 $V_0(z)$ はヘテロ障壁ポテンシャルでバンドオフセット ΔE_0 にステップ関数を掛けた井戸型ポテンシャル、 $V_{x0}(z)$ は交換相関ポテンシャル、 $N_d^+(z)$ はイオン化したドナーの空間分布、 $\xi_i(z)$ は井戸層内 i 番目のサブバンドの電子の波動関数、 E_i は i 番目のサブバンドのエネルギー、 N_i は i 番目のサブバンドの電子面密度、 m は電子の有効質量、 h はプランク定数、 q は素電荷である。 z は量子井戸に垂直な方向にとる。計算は絶対零度で行うので井戸層内の電子は基底サブバンド E_0 からフェルミ準位 E_f まで詰まり、その電子分布は $\sum N_i |\xi_i(z)|^2$ で与えられる。また、バンドオフセット ($\Delta E_0 / \Delta E_q$) の値としては 65% を使った。

ドーピング濃度が増加するにつれて障壁層の伝導帯が下降する。同時に、電子面密度が増加するためフェルミ準位 E_f が上昇して障壁層内の S_i ドナー準位を横切るようになる。ここで絶対零度を仮定しているため E_f 以下のドナーはイオン化しなくなる。この様なイオン化しないドナー分布、井戸内に蓄積した電子分布、量子順位のエネルギーなどが式 (5.1) と (5.2) をセルフコンシステントに解くことによって求めることが出来る。

図 5.2 に $L_w = 100 \text{ \AA}$ 、 $L_b = 500 \text{ \AA}$ 、 $L_s = 20 \text{ \AA}$ 、 $V_0 = 180 \text{ meV}$ と一定にして N_d を 0 、 1×10^{17} 、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と変化させたときの計算結果を示す。ドーピング量が増加するにつれ E_f (1 点鎖線) は上昇し、バンドの曲がりが見著になる様子がわかる。図 5.2 の (a)、(b) ではドーピングした S_i はすべてイオン化しているが (c) ではイオン化領域はおよそ $1/3$ まで減少している (イオン化領域 L_i が 230 \AA から 85 \AA まで減少している)。図 5.3 は図 5.2 の構造パラメータの時の各量子準位 (実線)、フェルミ準位 (破線) の井戸層内蓄積電子面密度依存性を示す。図中上下 2 本の点線は障壁層及び井戸層各々の中心点でのポテンシャルを表している。 N_d が増加するにつれて E_f が上昇しているのが分かる。また E_f と障壁層中心のポテンシャルが交差するあたりより障壁層の伝導帯の下降が止まり、その後 E_f の上昇につれて障壁層のポテンシャルも上昇しているのが分かる。この編曲点より電子面密度の飽和傾向が始まる。

この計算結果と実際の選択ドーピング試料の測定値との比較を行うために、井戸層厚を 100 \AA と一定にして障壁層厚 L_b を 100 \AA 、 200 \AA 、 500 \AA と変化させた選択ドーピング試料を作製した。また各試料構造における 1 周期当りの電子面密度 N_s を上に述べた方法で計算した。図 5.4 にこれらの試料における電子面密度 N_s の計算値 (実線、点線及び破線) と実験値 (● 印) をドーピング層の S_i 濃度 $[S_i]$ に対して示した。計算結果は N_s が $[S_i]$ に比例して増加する領域 (完全イオン化領域) とそうでない領域 (飽和領域) とに分けられる。完全イオン化領域では同じ $[S_i]$ では N_s は L_b に比例するが、飽和領域では L_b 依存性はない。この図

から明らかのように、完全イオン化領域では計算結果と測定値との一致はよい。それに対して飽和領域では測定値は計算値のような明確な飽和傾向を示さない。これは、 $[Si]$ が増した時、井戸内のみならず障壁層にも電子が分布するようになり、ホール測定でその影響が含まれてしまうためである。

[5-2] 非発光・ディープ発光中心と発光効率

図4.2に見られるように、選択ドープ試料でも Si ドープ量を増すにつれディープ発光成分の全発光スペクトルに対する比率が高まり、やがて量子井戸発光成分は消失してしまう。 $GaAs$ で波長 $1\mu m$ 付近に観測されるディープ発光としては SA 中心がある²⁶⁾。 SA 中心はホール捕獲準位であり、 Si ドナーと Ga 空孔の複合体($Si_{Ga}-V_{Ga}$)と言われている。選択ドープ構造の限界を検討するためには、こうした量子井戸発光の効率低下が何によってもたらされるのかを調べる必要がある。発光スペクトルのふるまいからディープ発光をおこさせている深い不純物準位(ディープ発光中心)が Si ドープ量とともに増加することは明らかである。しかし量子井戸発光の効率低下をおこしているのがこのディープ発光中心そのものなのか、あるいは別の非発光再結合中心なのかは PL 測定だけでは明かでない。そこでパルス励起フォトルミネッセンスの時間応答を波長分解することにより、量子井戸発光に対するディープ発光及び非発光再結合中心の影響を検討した³⁶⁾。

[5-2-1] 量子井戸内ディープ発光中心の観測

まず初めに、選択ドープ試料でのディープ発光中心が障壁層にあるのか井戸層にあるのかを調べるため、可視光半導体レーザ(波長 $780nm$)で井戸層のみを励起して PL 測定を行った。図5.5は $[Si]=1.3\times 10^{19}cm^{-3}$ の試料の PL スペクトルで、井戸層励起(図中の破線)でもディープ発光が見られる。両層励起(図中の実線)とは励起強度が異なるため直接の比較はできないが、図では井戸層励起の方が両層励起よりディープ発光の比率がむしろ高くなっている。バルクの $GaAs$ と $AlGaAs$ ではディープ発光のピークエネルギーの相違³⁷⁾が報告されている。しかしこの試料では半値幅が広いためにピークエネルギーからディープ発光中心の順位を区別することはできない。そこで $11K$ における PL 励起スペクトルの測定を行った。

図5.6は Si を $8\times 10^{18}cm^{-3}$ 及び $1.3\times 10^{19}cm^{-3}$ ドープした選択ドープ試料の量子井戸バンド発光($1.512eV$)及びディープ発光($1.215eV$)の PL 励起スペクトルを示したものである。 $1.79eV$ (障壁層バンドギャップ)以下の形状を合わせて示している。図からわかるようにディープ発光は障壁層のみでなく井戸層の光吸収によっても起こっており、バンド発光とディープ発光の PL 励起スペクトルはほぼ同じ形状であると考えられる。従って井戸層内で励起されたキャリアはディープ発光を起こすことが確認される。これはディ

ープ発光中心が障壁層内ばかりでなく井戸層内にも存在するか、または井戸層の量子井戸発光を障壁層内のディープ発光中心が再吸収するかのどちらかを意味する。後者の場合、PL励起スペクトルを測定すると、ディープ発光中心の吸収帯とバンド間遷移による吸収帯とが重なって観測されると予想される。しかし図5.7に示すように、PL励起スペクトルで観測されたディープ発光の吸収帯はGaAsのバンドギャップ以下のエネルギーであるため、障壁層に存在するディープ発光中心による再吸収という可能性は否定され、結局ディープ発光中心が井戸層内に分布していることがわかった。

以上の結果は次に述べるディープ発光の時間PL分解応答の実験によって、さらに確かめられた。励起光源はモード同期色素レーザーで、測定試料構造は表5.1に示している。図5.8はパルス励起フォトルミネッセンスの応答波形を次の3つの波長別に示したものである。(a) AlGaAsバルクのバンド発光と量子井戸試料の障壁層発光、(b) 量子井戸発光、及び(c) ディープ発光である。応答の減衰波形を指数関数でフィットすることにより、再結合寿命 τ を求めた。表5.1に得られた量子井戸発光の τ の値を示す。まず(a)からSiを高濃度ドーピングしたAlGaAs(#1)の τ は0.2 ns以下で、アンドープAlGaAs(#4)に比べてかなり速いことがわかる。(b)の量子井戸発光ではスペーサーの厚い選択ドーピング試料が、スペーサーの薄い選択ドーピング試料及び井戸層ドーピング試料より応答が遅い。次に(a)と(b)を比べると、同程度のSiドーピング量ではAlGaAsの方がGaAsよりバンド発光の応答が速い。発光強度はAlGaAsの方が極端に低いので、非発光再結合中心の影響はAlGaAsの方が強いことがわかる。(c)のディープ発光については全体に応答速度が励起パルスの繰り返し周波数より遅いため直流分を含んだ形になっている。ディープ発光の再結合寿命はバルクAlGaAsでは50 ns、バルクGaAsでは3 ns、井戸層ドーピング試料では6 nsであり、AlGaAsとGaAsのディープ発光応答はかなり異なっている。選択ドーピング試料は10 ns程度でGaAsの速い成分とAlGaAsの遅い成分の双方の寄与を含んでいると考えられる。相対的には応答の速い成分の方が支配的となるから、GaAs井戸層内に存在するディープ発光中心の影響が強い事が本実験によっても示された。

[5-2-2] 非発光・ディープ発光中心の起源と量子井戸構造

次にディープ発光と非発光再結合の関係をスペーサー層厚依存性から調べる。図5.9は選択ドーピング試料の量子井戸発光、ディープ発光強度のスペーサー層厚依存性を示す。量子井戸発光はスペーサー層厚の増加に伴って単調に増大するがディープ発光はそうした明確な傾向を示さない。量子井戸発光の効率が低く応答が速い(表5.1)のは非発光再結合過程の影響である。スペーサー層の薄い試料の方が非発光再結合中心の寄与がおおきいことから、非発光再結合中心は障壁層内、または障壁層・井戸層界面にあることがわかる。これに対してディープ発光中心はこの非発光再結合中心とは別であり、その影響を量子井戸発光ほど直接的に受

けない。すなわち量子井戸発光の効率低下を引き起こすのはディープ発光中心とは別の非発光再結合中心である。

キャリアの再結合領域に非発光再結合中心が含まれ、非発光再結合過程によって全体の再結合率が定まっている場合には、少数キャリア濃度を増加させるにつれ発光応答が遅くなる。これは以下のように解釈される。非発光再結合中心（濃度 N_t ）が全て少数キャリアを捕獲した場合、それ以上少数キャリア濃度が増えても捕獲されたキャリア数は N_t を越えないから非発光再結合率は増加しない。これに対してバンド間発光再結合率は多数キャリアと少数キャリアの濃度の積に比例して増大するので、初めは非発光再結合の速い寿命で応答が定まっても徐々にその相対的な寄与が低下し、発光再結合の遅い寿命時間を示すようになる。非発光再結合中心の飽和効果は GaAsP の LED で以前から知られており³⁸⁾、量子井戸構造でも報告されている³⁹⁾⁴⁰⁾。本章の非発光再結合過程の議論がこれらのモデルと矛盾しないかどうかをより詳細に調べるためアンドープ、井戸層ドーピング及びスペーサー層厚の異なる選択ドーピング量子井戸試料（図 5.10）を用いてフォトルミネッセンス応答の励起強度依存性を測定した。強励起はキャピティードンパーを用いて行なった。

図 5.11 は選択ドーピング試料（B2）の応答波形例で、励起強度が増加するとともに再結合寿命が長くなる様子がわかる。前と同様に減衰曲線から求めた再結合寿命の励起強度依存性を図 5.12 に示す。まずアンドープ試料 N の τ は測定範囲ではほぼ一定の値 1.2 ns をとる。この値はアンドープの発光再結合寿命としては短く⁴⁰⁾、励起強度依存性がないことから表面またはヘテロ界面の非発光再結合寿命³⁹⁾と考えられる。次にドーピングした試料（B1, B2, W）ではいずれも励起強度が増すにつれて τ が 0.5 ns 以下から 1.0 ns 以上に増大していることがわかる。 τ の変化は B2, B1, W の順に弱い励起強度から始まり、励起強度を増すにつれてアンドープ試料の値に近づく。そこでドーピング試料の再結合寿命を励起強度に依存する成分と依存しない成分に分けることができる。励起強度に依存する成分の生じる機構を温度依存性から調べた。

図 5.13 は試料 B2 と W の発光強度、再結合寿命の温度依存性である。発光強度はそれぞれの量子井戸発光強度の最大値で規格化している。図から明らかのように、量子井戸発光とディープ発光とでは温度依存性が異なり、温度上昇に伴う量子井戸発光強度の減少がディープ発光の増大と結び付いているわけではない。量子井戸発光については W の方が B2 より元々の絶対値が低い上に強度の低下が著しい。また再結合寿命も温度上昇とともに急速に短縮する。なお試料 B2 についても寿命の温度依存性が発光再結合寿命のそれと異なる⁴⁰⁾ことから、非発光再結合の影響を受けていることがわかる。これらの測定結果から、室温での量子井戸発光応答はこのドーピング領域では非発光再結合過程で定まっており、非発光再結合の影響が強まるにつれ効率低下と再結合寿命の短縮をもたらすことがわかる。

これらの結果から先の図 5.12 は $N < B2 < B1 < W$ の順に非発光再結合中心の濃度が高まるために飽和効果の現れる励起強度がずれていることがわかる。捕獲キャリアの飽和と再結合寿命の増大化は図 5.14 のモデルで説明することがで

きる。キャリアの再結合は以下の表式

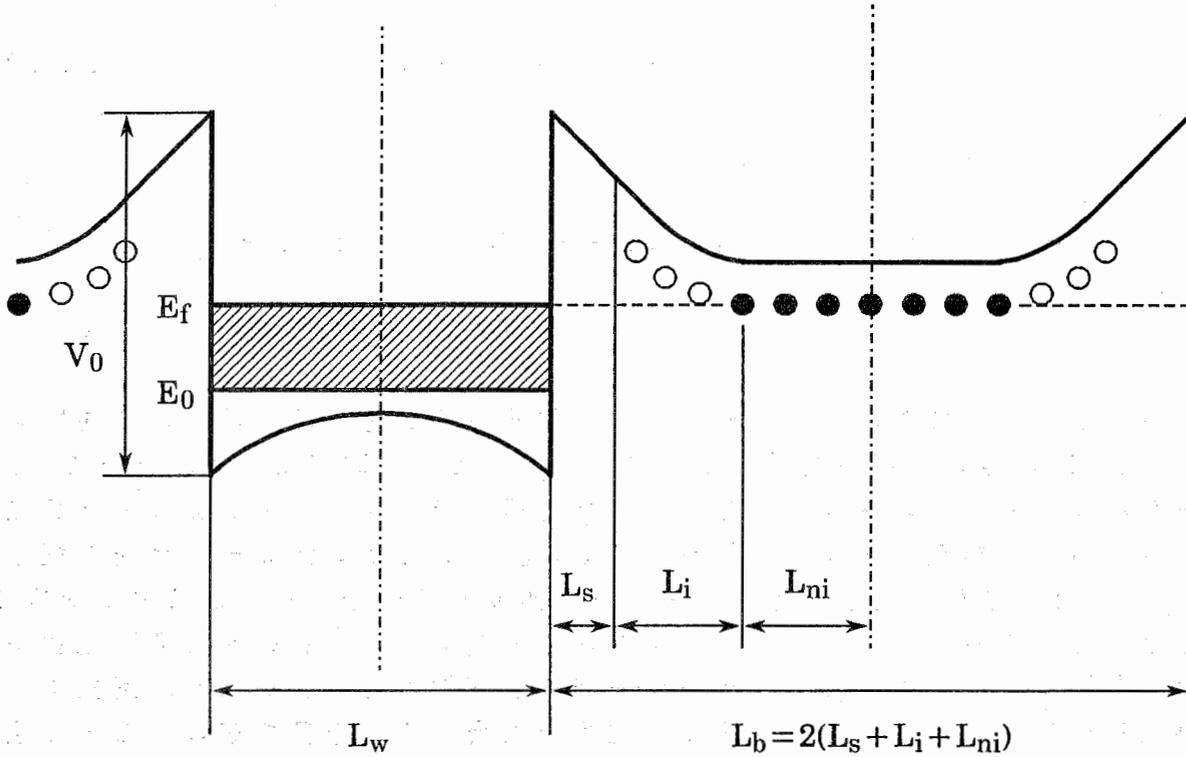
$$\frac{d \Delta N}{d t} = G - B (N_0 + \Delta N) \Delta P - \frac{\Delta N}{\tau_0} - C_e N_t (1 - f_t) (N_0 + \Delta N) \quad (5.3)$$

$$\frac{d f_t}{d t} = C_e (1 - f_t) (N_0 + \Delta N) - C_h f_t \Delta P \quad (5.4)$$

で与えられる。ここで C_e , C_h はそれぞれ非発光中心が電子及びホールを捕獲する割合、 f_t は非発光中心が電子によって占有されている確率である。式 (5.3) 右辺第3項はドーピングによらない非発光再結合過程、第4項はドーピングによる（飽和効果をもたらす）非発光再結合過程を意味する。ここで用いたモデルは先の報告³⁸⁾⁻⁴⁰⁾と同じであり、高濃度選択ドーピング時の非発光再結合中心のふるまいが従来の飽和効果で扱えることがわかった。また試料 $B_2 < B_1 < W$ の順で非発光再結合中心の影響が強まることは、スペーサー層厚依存性とも矛盾がなく、選択ドーピング試料で障壁層内またはヘテロ界面の非発光再結合中心の影響を避けることの重要性を示している。

ディープ発光と非発光再結合中心のこれまでの議論を模式図で整理する。まず量子井戸を形成する $GaAs$ と $AlGaAs$ のバルクの性質は、 Si ドープ量の増加とともにディープ発光及び非発光再結合中心を形成する点で定性的に同じである。相違点はディープ発光の応答寿命が $GaAs$ の方が速いこと（表5.1）、非発光再結合寿命は $AlGaAs$ の方が速いこと（図5.8）である。図5.15にこの様子を模式的に示す。

量子井戸構造ではドーピング層のバルクの性質がそのまま現れるので、図5.15を反映して選択ドーピング及び井戸層ドーピング試料について図5.16が描かれる。なお選択ドーピングを行っても $[Si] = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で井戸層内に相当量の Si 原子に関与したディープ発光中心が存在するという事は、 Si 原子単体の拡散だけでは説明できない。何らかの固有欠陥と複合した形で増速拡散が起こっている可能性が高い。非発光再結合中心に関しても Si 原子に関与しており成長温度が高いほど少ないという傾向はわかっている。選択ドーピング構造でのディープ発光中心及び非発光再結合中心の実体の議論は結局のところバルクでの議論に帰着するので、これらの再結合中心の結晶成長プロセスとの関わりやその実体の微視的な理解が望まれる。



○ :イオン化しているSi

● :イオン化していないSi

▨ :電子が詰まっている
電子面密度 N_s

図5.1 セルフコンシステントな計算に用いた
高濃度選択ドープ量子井戸モデル

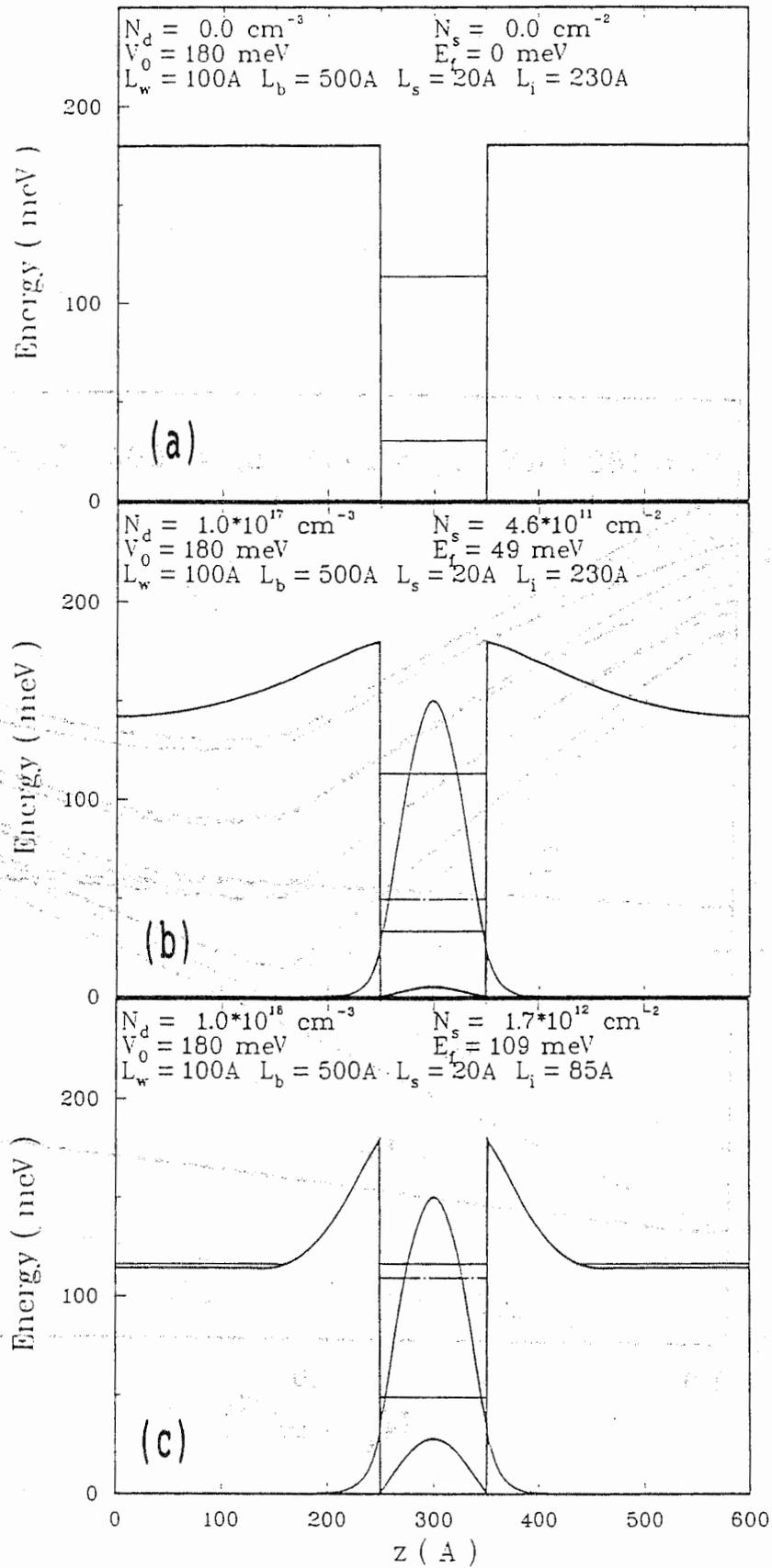


図 5.2 N_d を変化させた時の計算結果

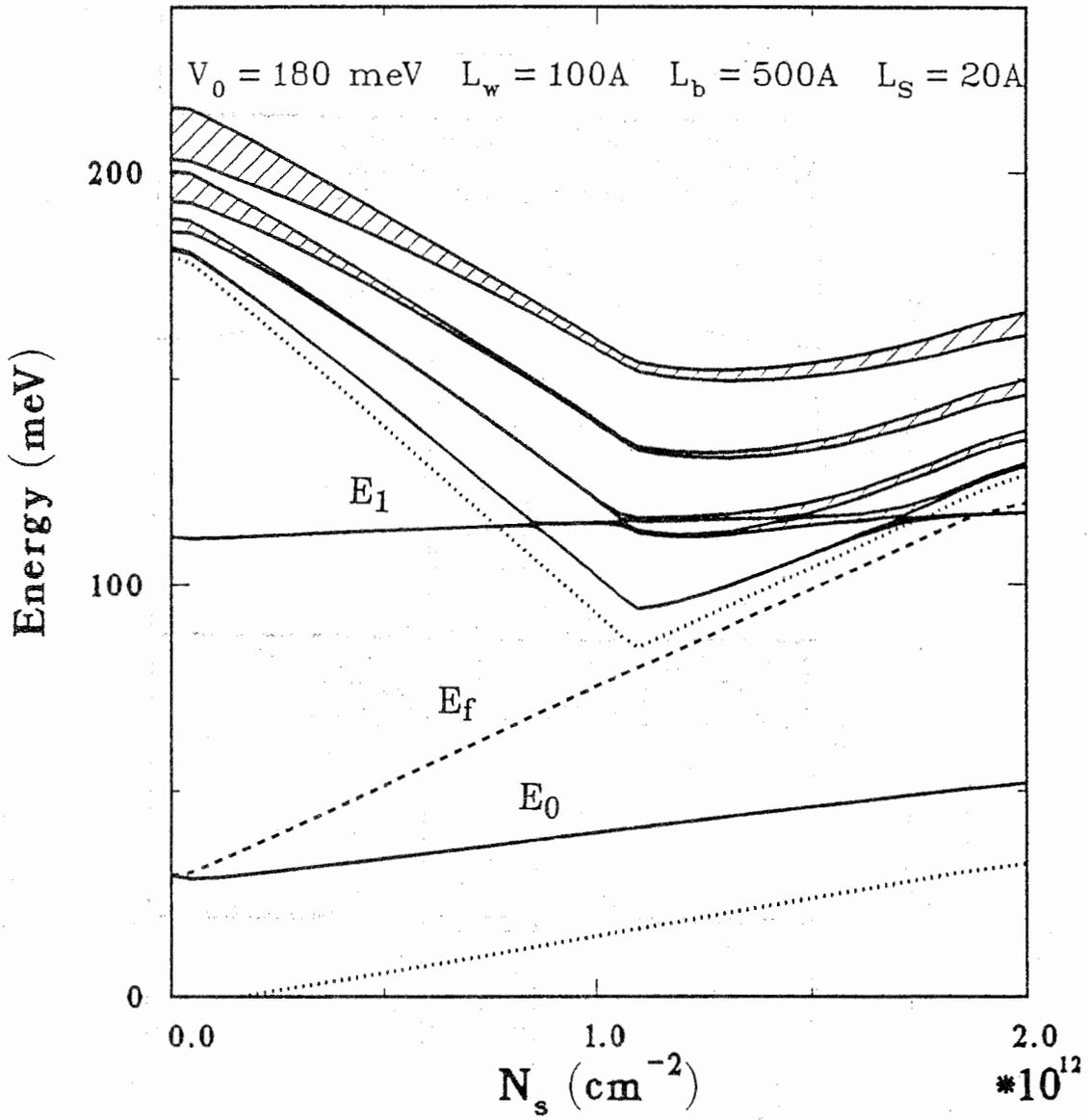


図 5.3 選択ドープ量子井戸構造におけるエネルギー準位の電子面密度 (N_s) 依存性の計算結果

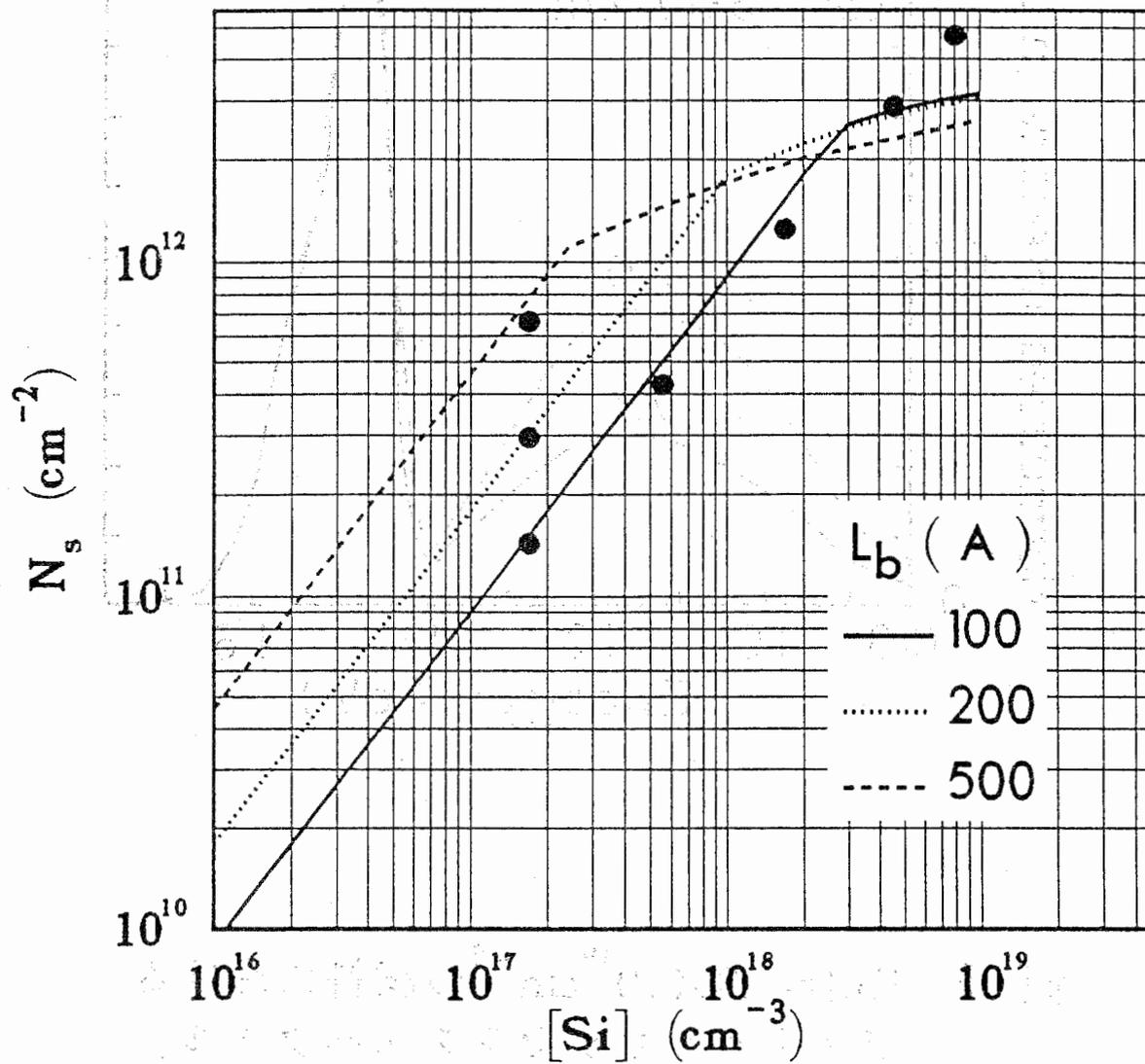


図5.4 選択ドーピング量子井戸構造における電子面密度のSiドーピング濃度依存性の計算結果と実験値(●印)

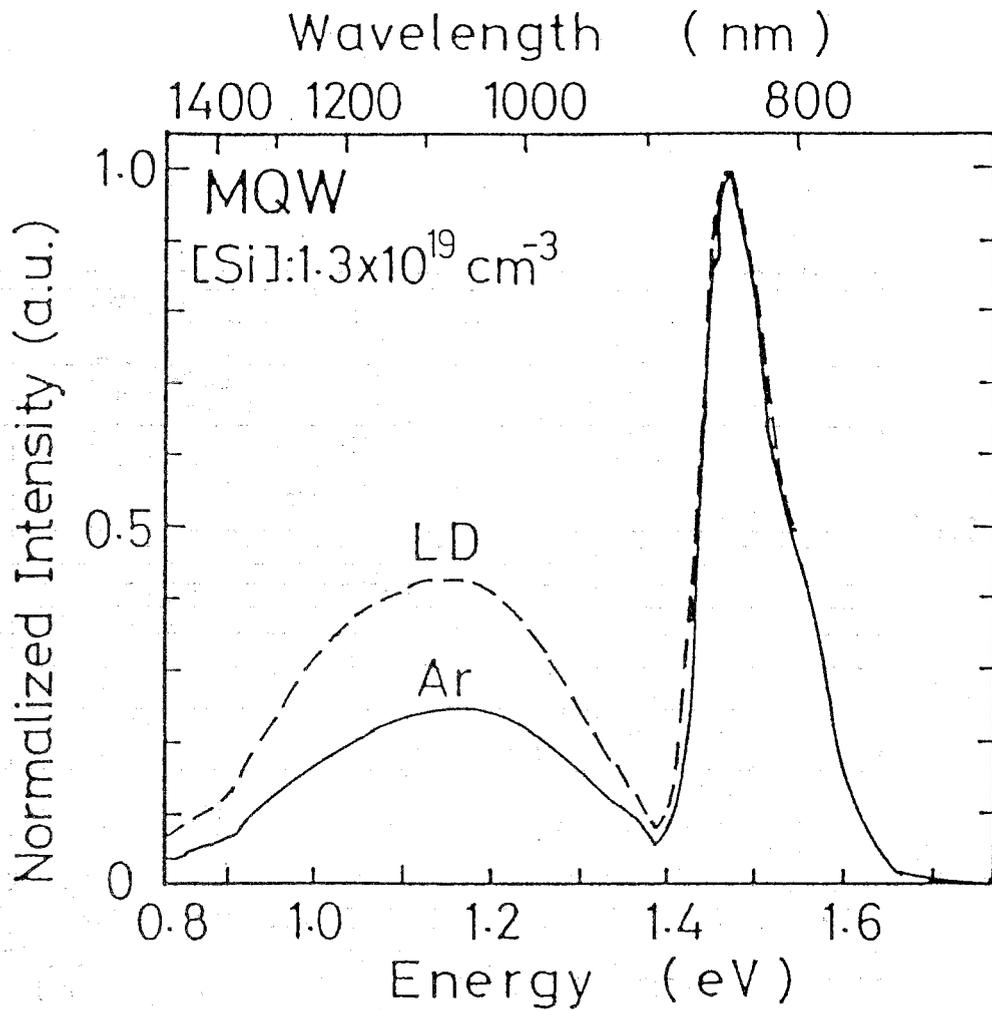


図 5.5 $[\text{Si}] = 1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の試料における
 フォトルミネッセンススペクトル。
 (実線はArイオンレーザー励起、破線は
 半導体レーザー励起)

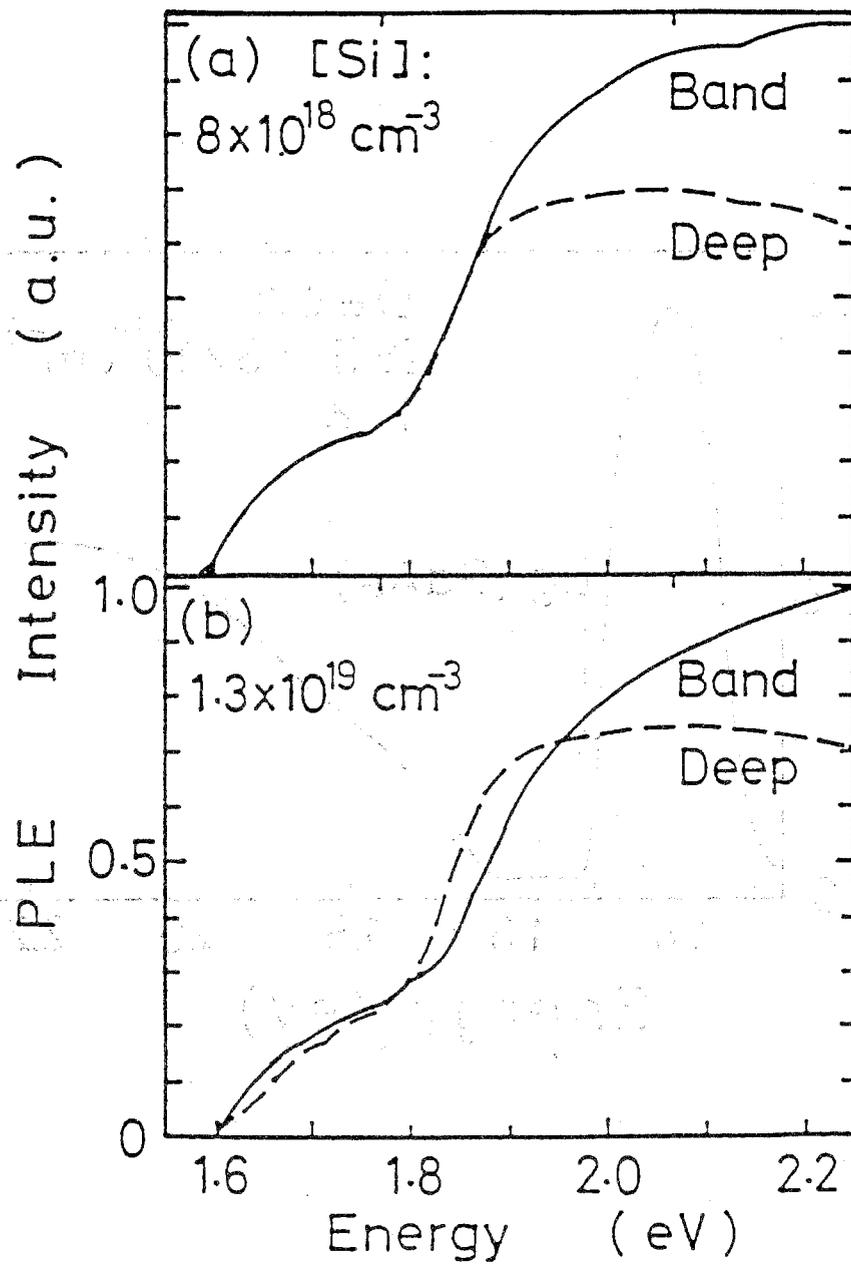


図 5.6 選択ドーピング量子井戸試料のフォト
 ルミネッセンス励起スペクトル。
 実線は量子井戸発光(1.512eV)、
 破線はディープ発光(1.215eV)。
 (a)[Si]= $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, (b) $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

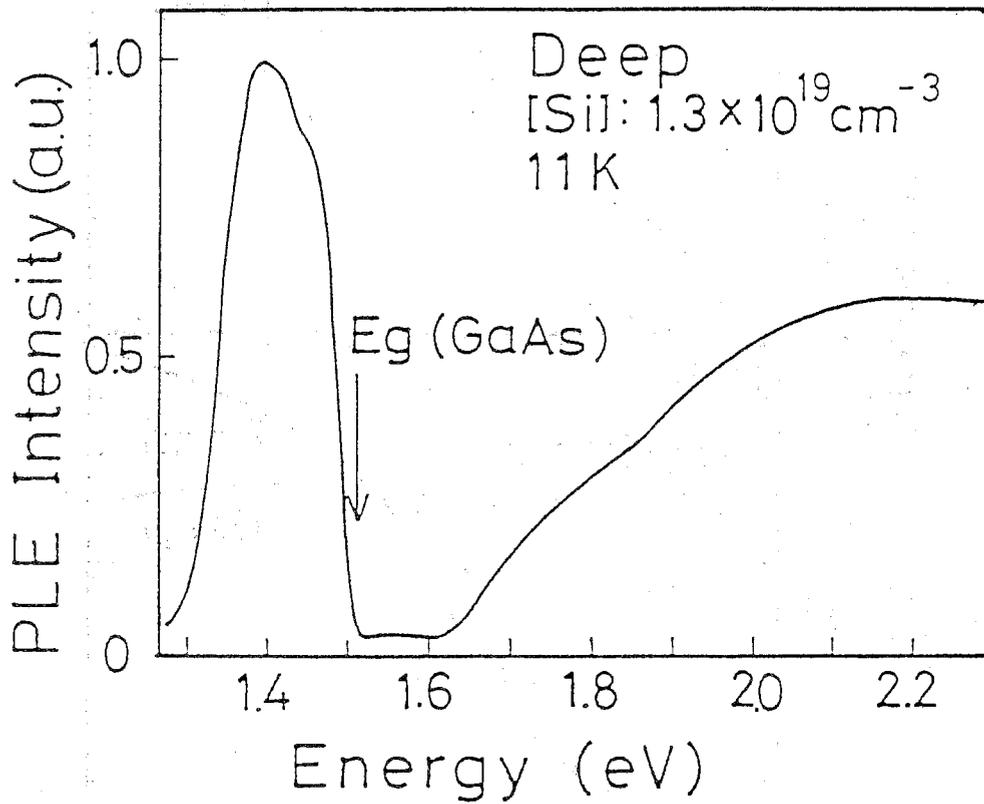


図 5.7 量子井戸試料のディープ発光のフォトルミネッセンス励起スペクトル。GaAsのバンドギャップ E_g 以下でディープ発光中心の吸収が観測される。

表5.1 時間分解測定に用いた試料とバンド発光、
ディープ発光の再結合寿命 (nsec)

sample	structure	spacer thickness(nm)	τ (band)	τ (deep)
# 1	bulk AlGaAs	—	—	50
# 2	selectively doped QW	0	<0.4	10
# 3	selectively doped QW	10	2.5	12
# 4	well doped QW	—	1.1	6

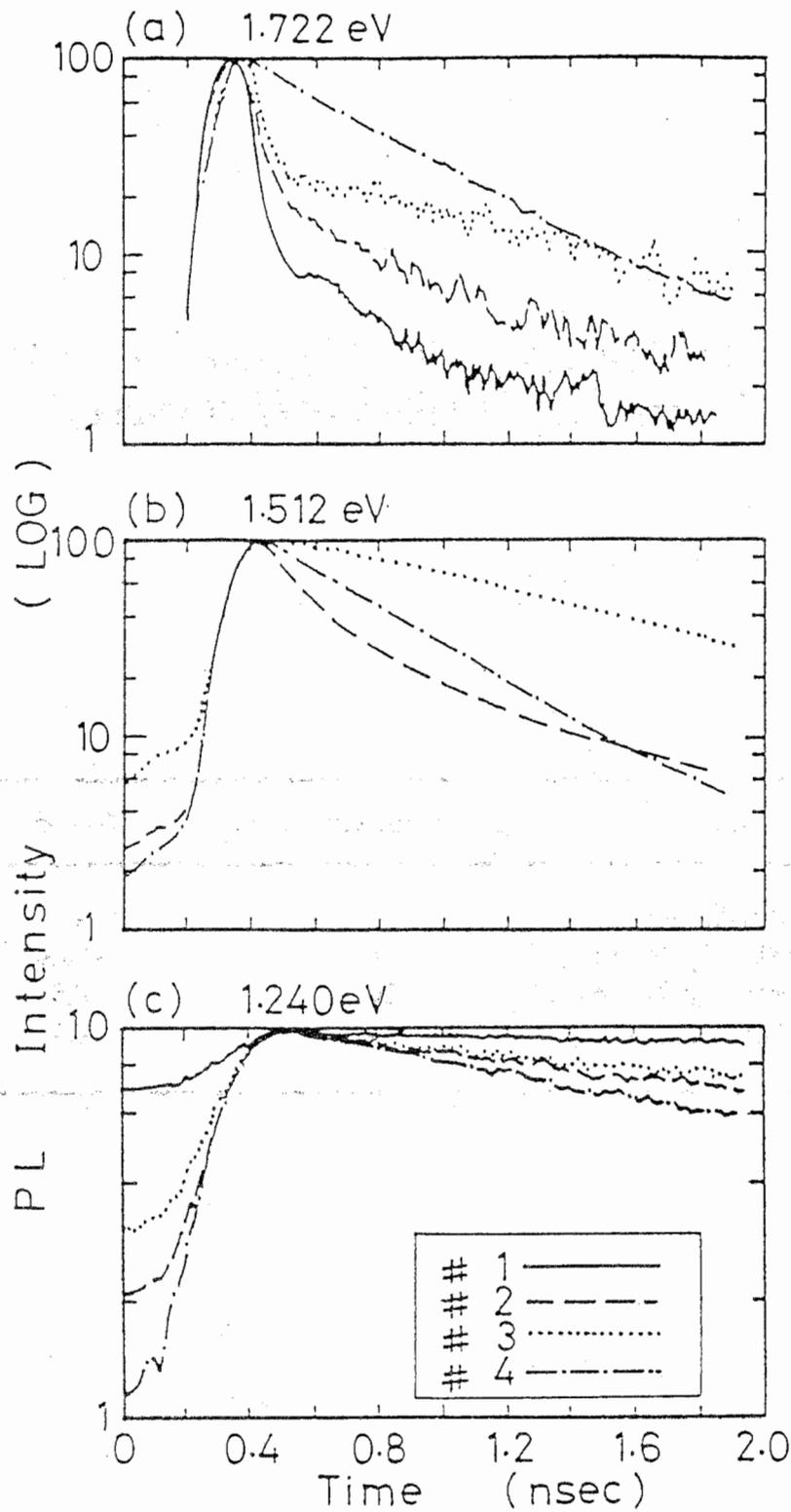


図 5.8 表 5.1 に示す 4 つの試料のフォトルミネッセンスの時間応答波形。(a)障壁層発光, (b)量子井戸発光, (c)ディープ発光。

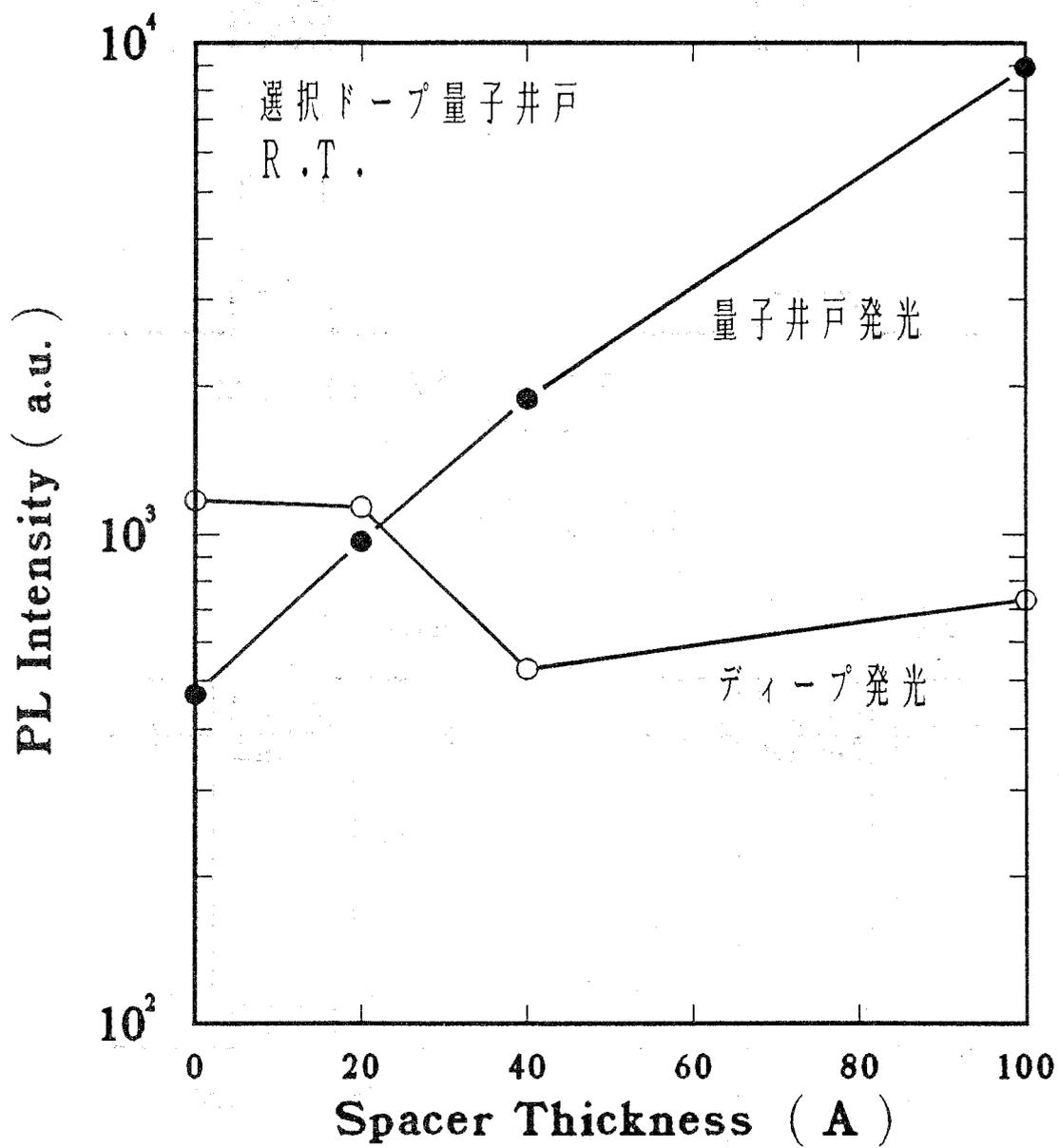


図 5.9 量子井戸発光とディープ発光の発光強度の
スペーサー層厚依存性

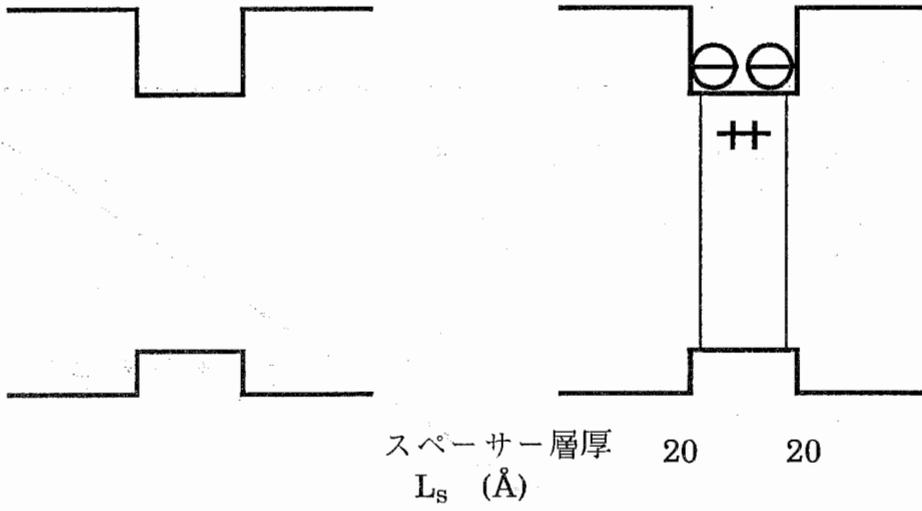
MQW試料構造

アンドープ

井戸層ドープ

N

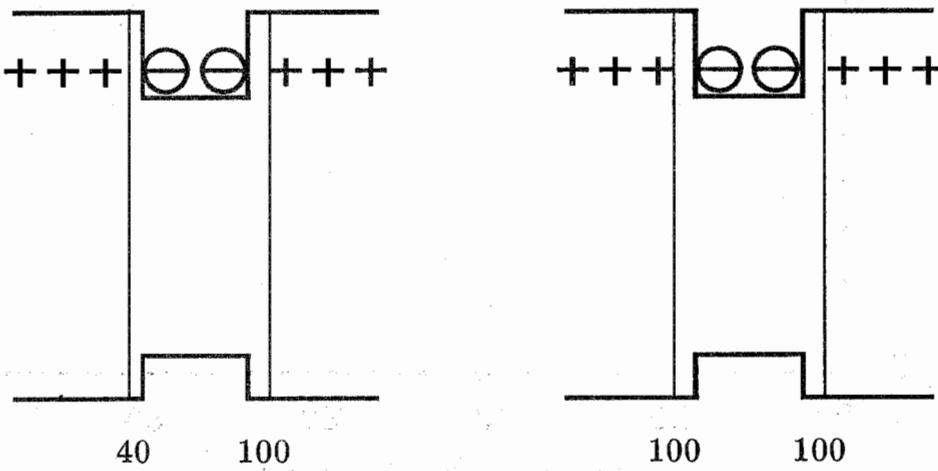
W



障壁層ドープ

B1

B2



$$[\text{Si}] \sim 1.6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$$

井戸層 $L_w = 100 \text{Å}$

障壁層 $L_b = 500 \text{Å}$

図5.10 フォトルミネッセンス応答の励起強度依存性に用いた試料

Time resolved PL

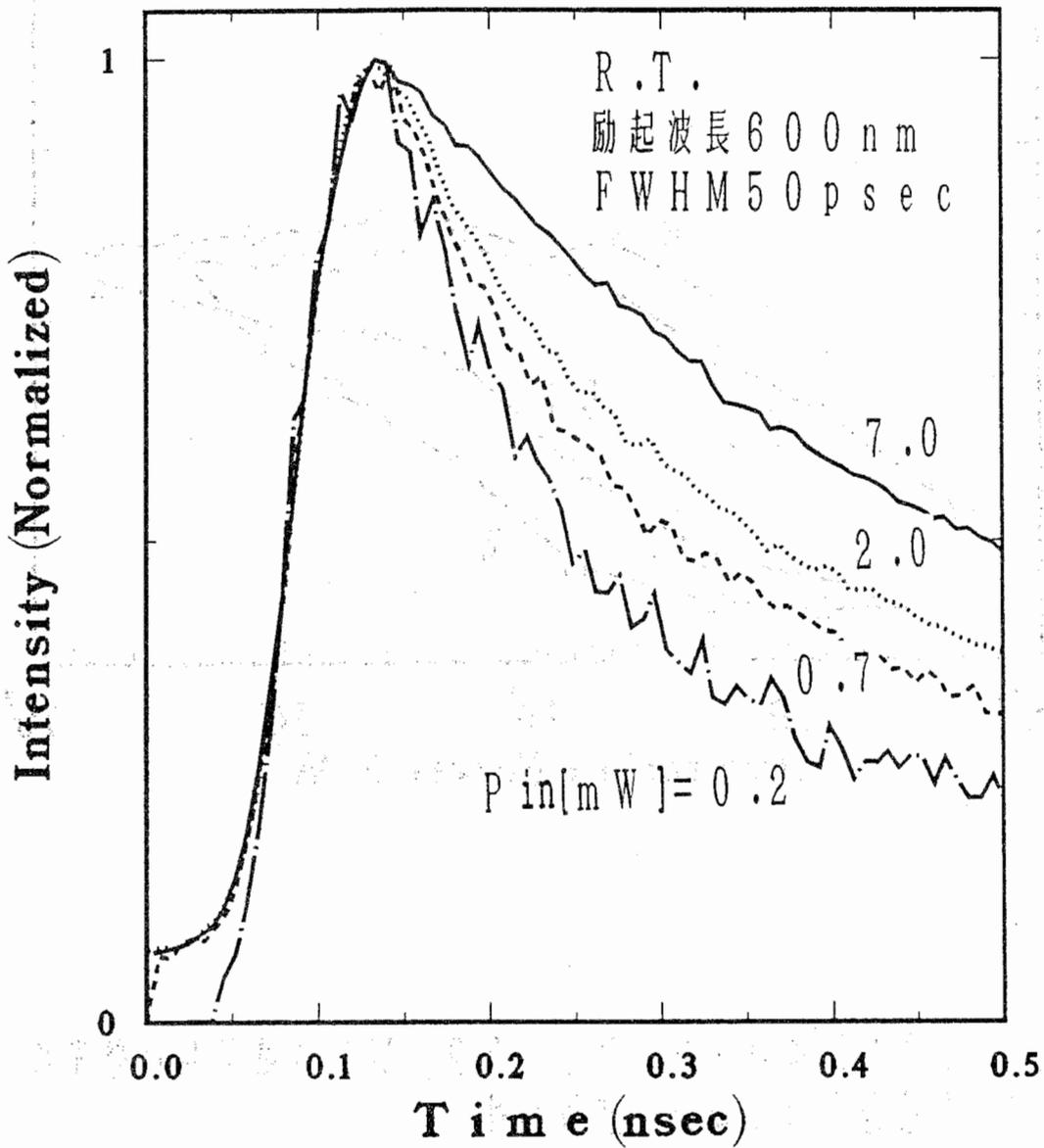


図 5.11 選択ドープ試料 (B2) の量子井戸発光の時間応答の励起強度 (P_{in}) 依存性

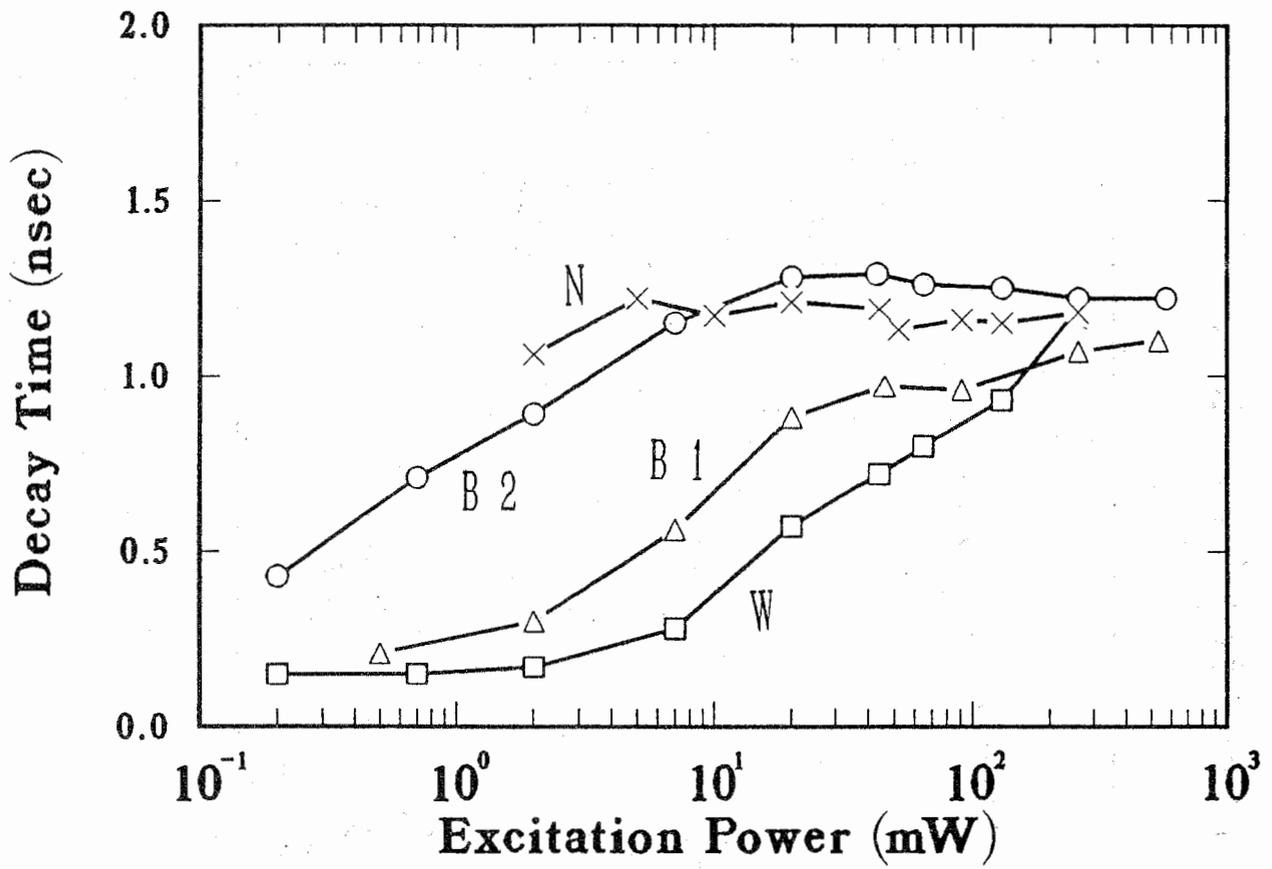


図 5.12 量子井戸試料 (N, B1, B2, W) の量子井戸発光の再結合寿命の励起強度依存性

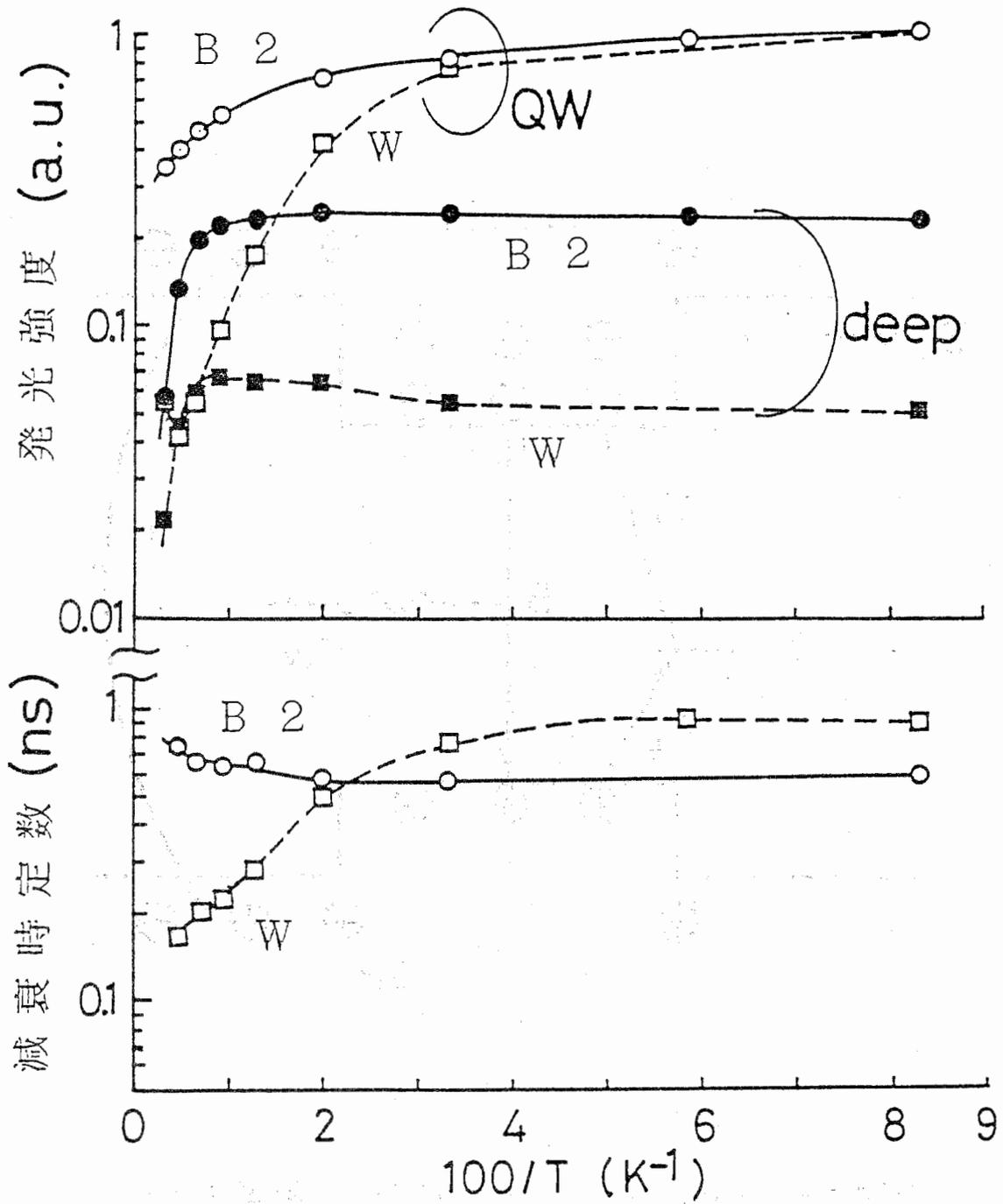


図 5.13 量子井戸試料 B 2, W における
発光強度・減衰時定数の温度依存性

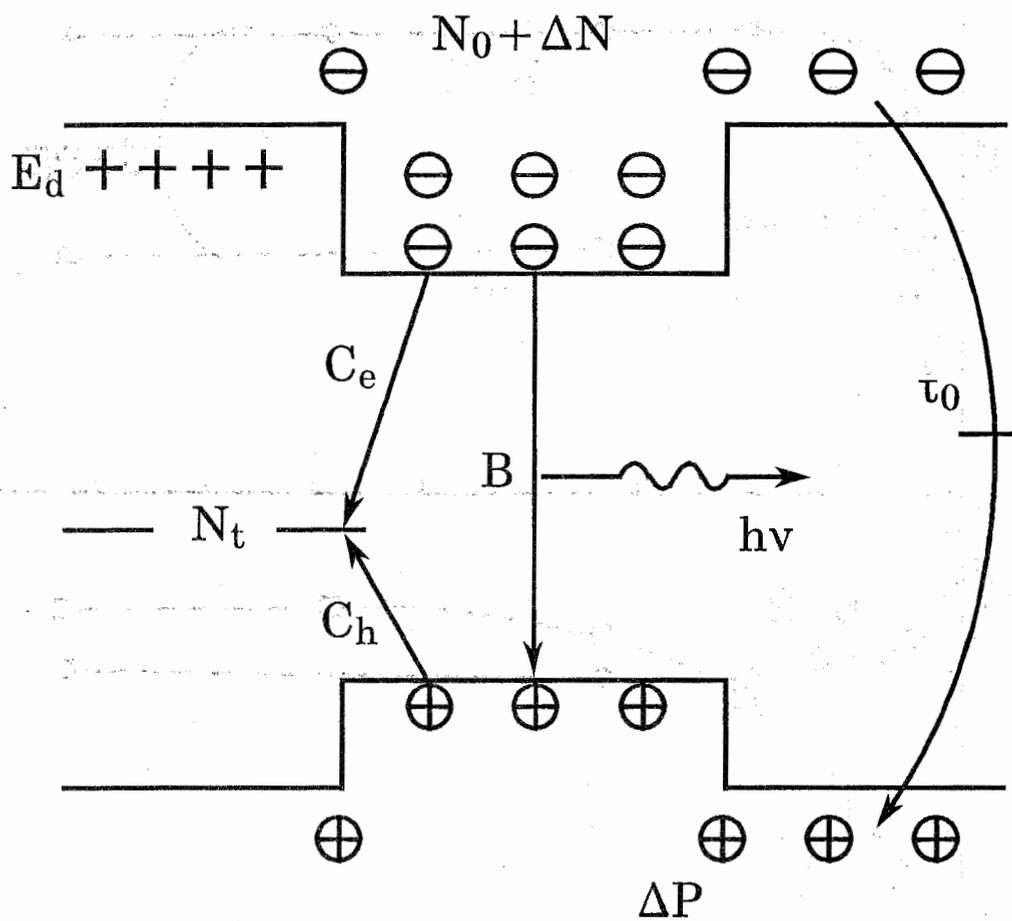
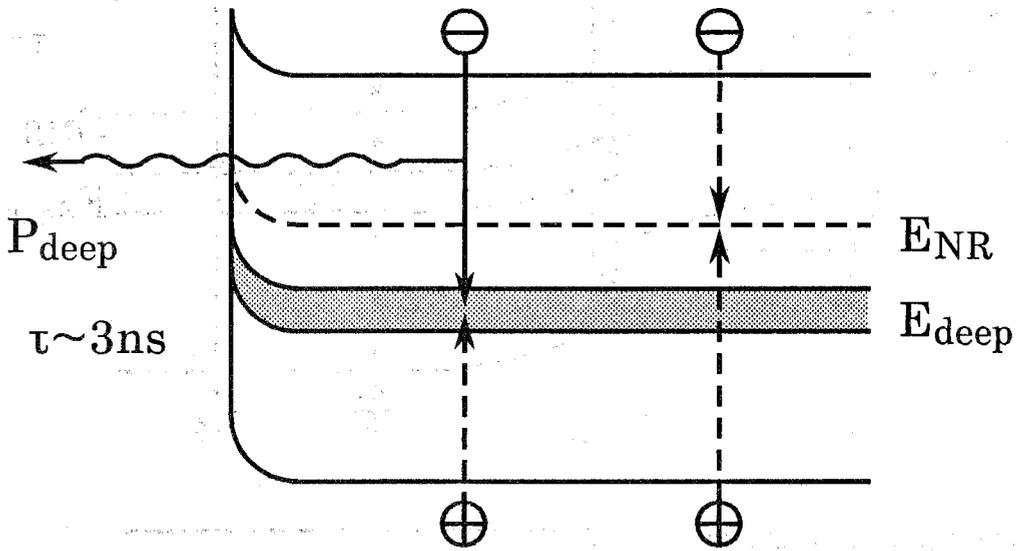


図5.14 捕獲キャリアの飽和を考慮した
キャリア再結合のモデル

GaAs : Si



AlGaAs : Si

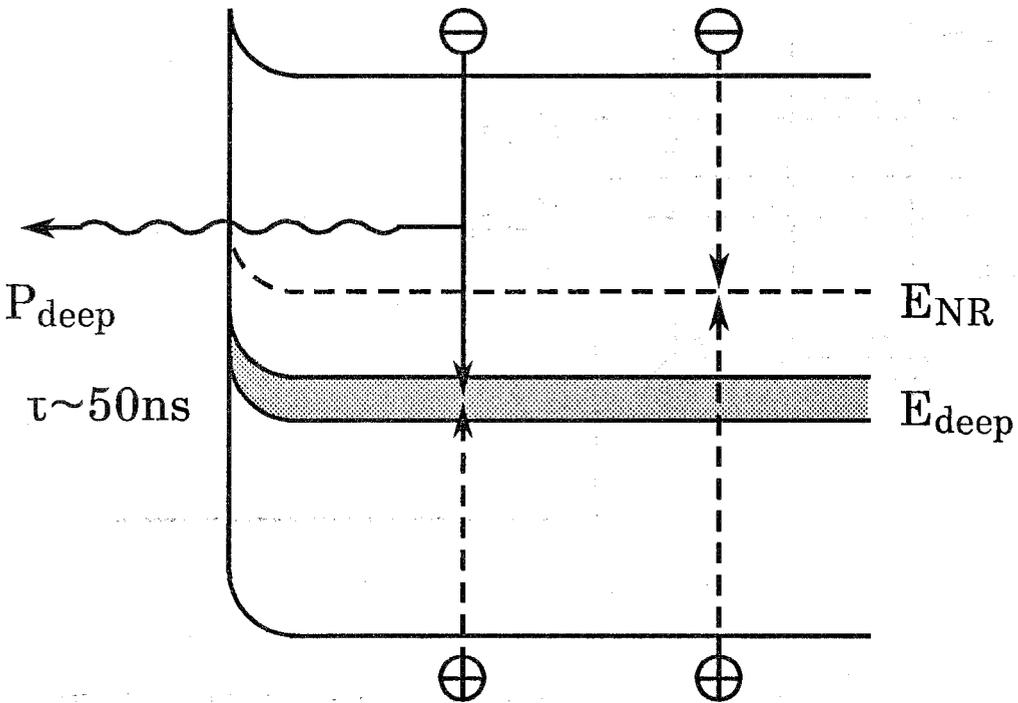


図5.15 高濃度SiドープGaAs, AlGaAsのキャリア再結合過程

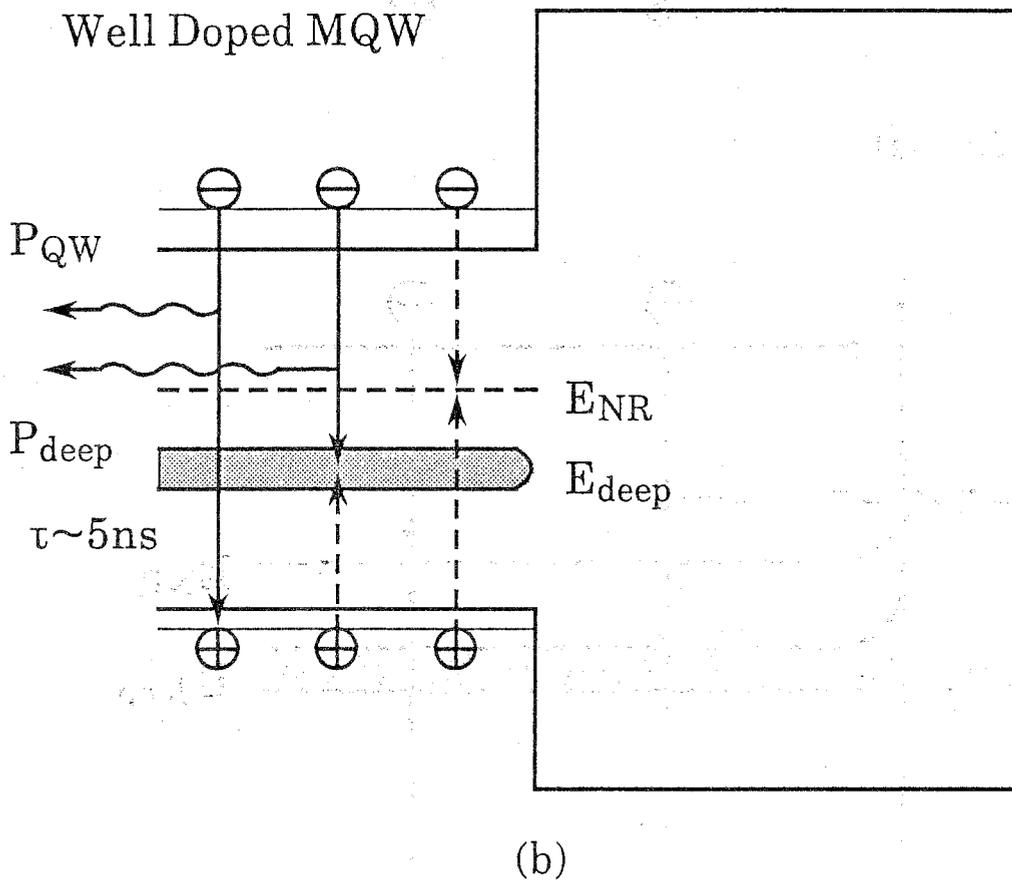
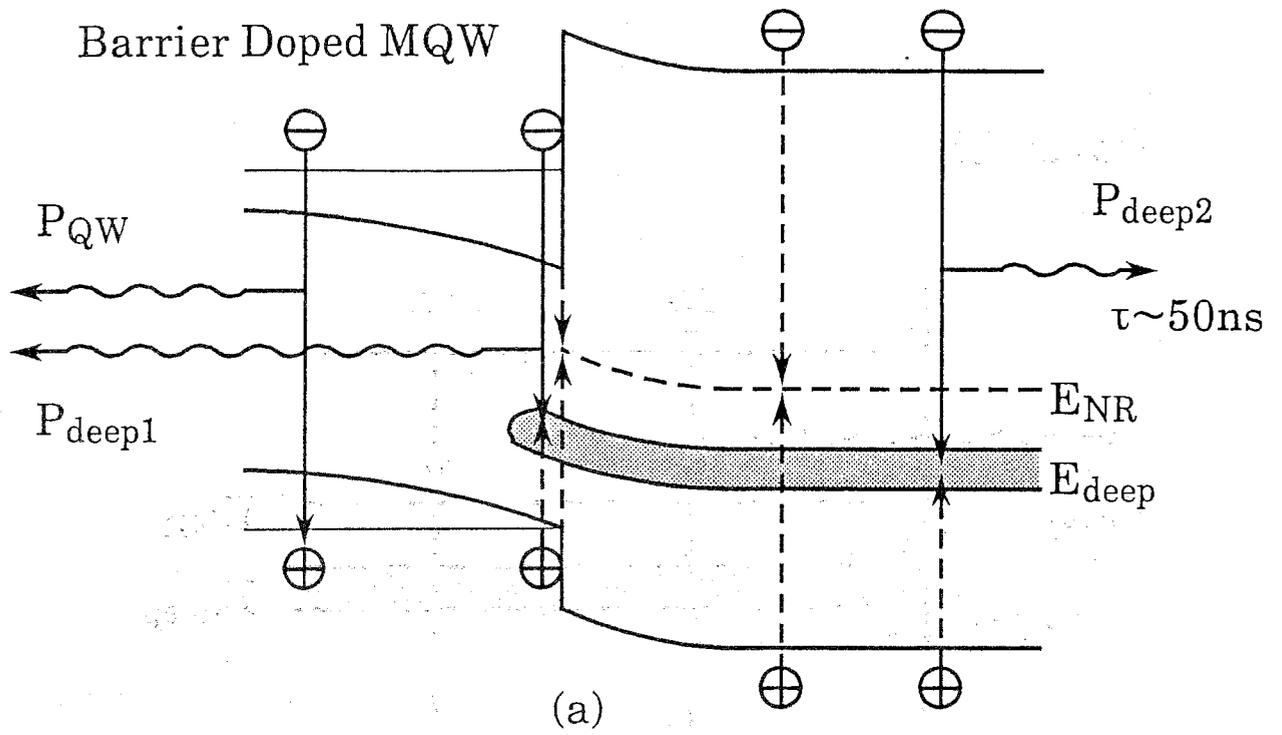


図5.16 量子井戸構造のキャリア再結合過程

(a) 選択ドープ量子井戸

(b) ウェルドープ量子井戸

[6] まとめ

Si 選択ドープ GaAs / AlGaAs 量子井戸構造を MBE 成長法により作製した。パルス励起時の波長分解フォトルミネッセンスを主とした分光測定により、高濃度不純物ドープ時の選択ドープによる発光応答の高速化、高効率化について調べた。得られた結果を以下に示す。

(1) 不純物原子とキャリア再結合領域を空間的に分離した選択ドープ構造により、井戸層内キャリア面濃度を増加させて発光の高効率化・応答速度の高速化を図ることが可能である。

(2) 両層ドープ試料との比較により、井戸層内キャリアが充分蓄積された状態では選択ドープ試料の方が発光効率が高いことが示された。発光効率の低下しないドープ領域で再結合寿命は 0.6 ns に短縮された。このことから選択ドープ構造は発光層の基本構造として有効と考えられる。

さらに高速化のために Si を高濃度にドーピングすると、次の問題点が現れる事が解った。

(1) バンドの曲がりの効果により障壁層の Si ドーピング濃度を増加させても、井戸層に蓄積できる電子濃度は飽和することが示された。

(2) 量子井戸発光の効率が低下する高濃度 Si ドープ領域では、選択ドープ試料の井戸層内にもディープ発光中心が存在する。ディープ発光中心は複数の Si または Si と固有欠陥の複合体である公算が強い。

(3) 量子井戸発光の効率低下を引き起こしている非発光再結合中心とディープ発光中心とは別であり、ディープ発光が直接量子井戸発光のキラーとなることはない。選択ドープ試料の非発光再結合中心は障壁層またはヘテロ界面付近にあって強いスペーサー層厚依存性を示す。また、量子井戸発光応答の励起強度依存性は非発光再結合中心に捕獲されたキャリアの飽和効果により説明される。

(4) ディープ発光中心や非発光中心は Si ドープした障壁層からの拡散に起因すると考えられる。

これらの問題点をふまえて、今後の課題について検討する。選択ドープ構造の発光素子への応用を図る上で構造を最適化することは不可欠である。発光再結合のみを考慮すると高速・高効率化のためにはキャリア濃度は高いほどよい。井戸層内に高濃度のキャリアを蓄積するためには障壁ポテンシャル (AlGaAs の Al 組成) を高く、スペーサー層厚を薄くする必要がある。しかしながら、現実の AlGaAs 系では Al 組成を増すと Si は浅いドナーから DX 中心に変化する⁴¹⁾ 他、高濃度ドープ時にキャリア不活性化、非発光再結合中心の生成といった多くの問題点を持つ。このために Si ドープ量や障壁高さ、スペーサー層厚が制限されている。

結晶成長の観点から、不純物原子の拡散³⁰⁾ やそれに伴う組成ミキシング⁴²⁾ を押さえるためには低温成長が望ましい。しかし AlGaAs の発光効率は成長温度を低くすると低下するので、その兼ね合いが問題である。低温での高品質成長で Be を $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ドープすることにより緩和振動周波数 30 GHz の L

Dが報告されている⁴³⁾。Siドーピングでは成長温度420℃でキャリア濃度 $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ が得られた⁴⁴⁾。しかし電氣的性質と光學的性質は必ずしも対応するとはかぎらないため、低温成長試料の発光効率が注目される。

超薄膜成長技術を利用して三元混晶であるAlGaAsの代わりに、図6.1に示すようなGaAs/AlAs超格子を用いることが可能である。これにより二重ヘテロ構造LDのヘテロ界面品質の向上が報告されている⁴⁵⁾。量子井戸構造ではフォトルミネッセンス効率⁴⁶⁾や再結合寿命⁴⁷⁾からヘテロ界面での非発光再結合の影響が低下することが示されており、4章の議論との関係で興味深い。

超格子を用いるもう1つの利点はDX中心の形成を避けられることである。SiドーピングGaAsとアンドーピングAlAsからなる超格子が単一ヘテロ構造のドーピング層として有効であり⁴⁸⁾、DX中心がほとんど観測できないことが示された。またSiをAlAs層にドーピングしてもキャリア活性化率は混晶の場合より高く⁴⁹⁾、ディープレベルも少ないこと⁵⁰⁾が報告された。こうした超格子技術は不純物原子を母体の特定の1原子層のみに加えるというプレーナードーピング技術⁵¹⁾に結び付くものであり、その発展性は大きいと考えられる。すでにGaAsへのSiプレーナードーピングによりキャリア濃度 $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ が得られている⁵²⁾。

超格子を選択ドーピング構造の障壁層に用いるとキャリアの活性化率を低下させずに障壁ポテンシャルを増大させ、井戸層内キャリア濃度を混晶障壁層の場合より増加させる可能性がある。このことは界面の性質を改善して非発光再結合の影響を低減することとあわせて選択ドーピング構造の特性改善に有望である。このように、選択ドーピング構造は超薄膜技術の進歩とともに量子井戸から超格子での選択ドーピング、さらにはプレーナードーピングへと発展していくべき基本構造である。本報告により混晶障壁層を用いた選択ドーピング構造での量子井戸発光、ディープ発光及び非発光再結合のふるまいがほぼ明らかになったが、各再結合中心の微視的実体やその機構は未だ明かではない。超格子を用いた構造最適化の議論とともに、高濃度に不純物をドーピングしたバルク結晶の微視的評価、結晶成長プロセスと固有欠陥の関係等の基礎的検討がより優れた結晶成長技術を開発する上で望まれる。

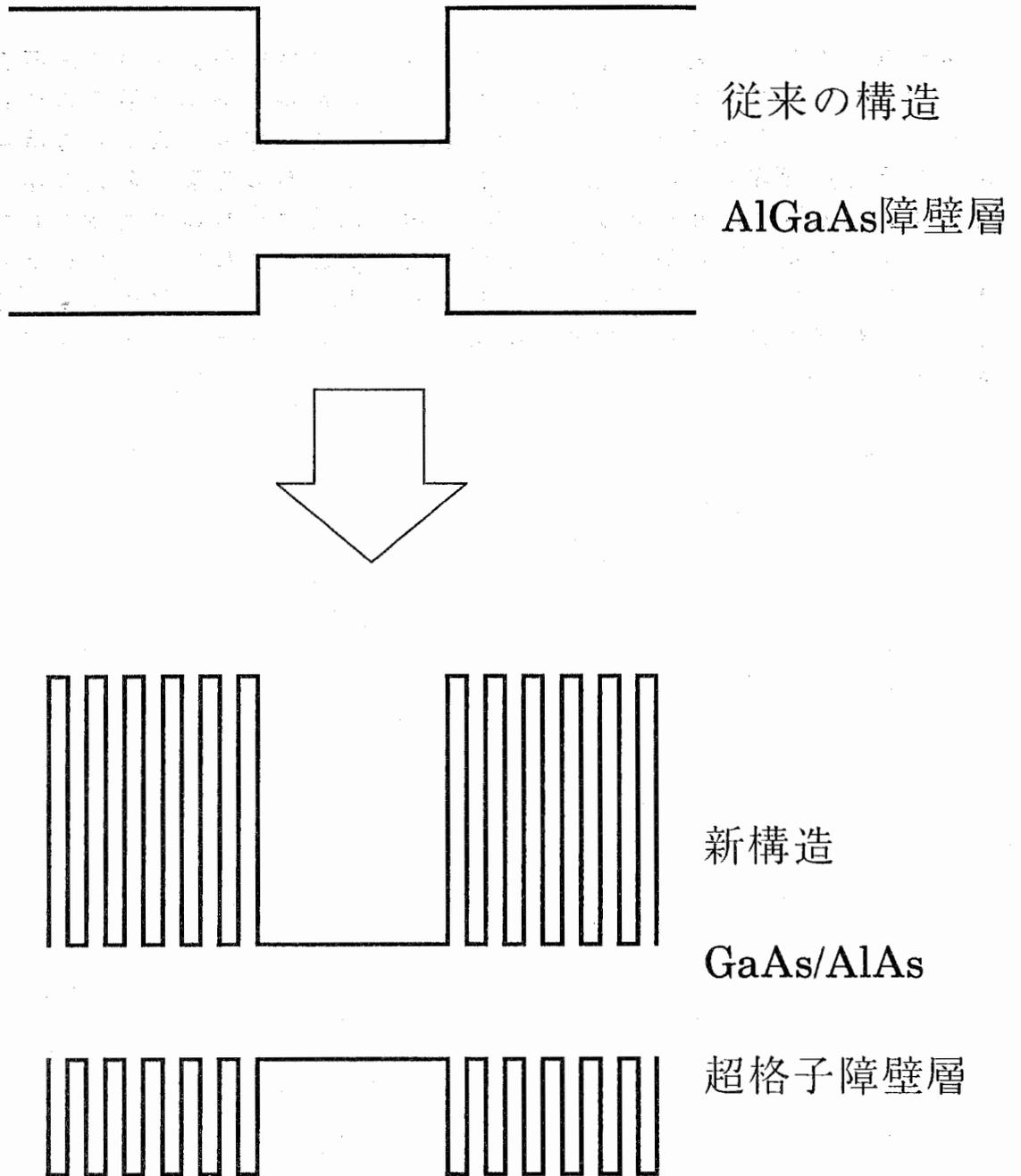


図6.1 障壁層に超格子を用いた新しい量子井戸構造

謝辞

本研究はATR光電波通信研究所とNHK放送技術研究所の共同研究の一環として行われたものであり、研究遂行に際し常に温かい理解と幾多の便宜を図っていただいたNHK氏原淳一共同研究室長、吉川重夫部長、ATR古濱洋治社長、藤本勲室長に感謝する。NHK鈴木健夫氏には試料の作製で多大の協力をいただき、また鈴木健夫、小林規矩男、岡田正勝の諸氏には有益な議論をしていただいた。バンド曲がりの計算では東大物性研究所安藤恒也教授にプログラムを参考にさせていただいた上、多くの助言をいただいた。これらの諸氏に深く感謝の意を表す。最後に日頃有益な討論をしていただいた通信デバイス研究室の方々に感謝する。

参考文献

第1章

- 1) 末松, 伊賀, "光ファイバ通信入門", オーム社, 1976.
- 2) 末松, "半導体レーザと光集積回路", オーム社, 1984.
- 3) H. C. Casey, Jr. and M. B. Panish, "Heterostructure lasers", Academic Press, Chapter 3, 1978.
- 4) 光材料開発調査委員会, "昭和62年度活動報告書", pp.87-240, 大阪科学技術センター, 1988.
- 5) 吉沢, 小林, "フェムト秒光パルスの発生", レーザー研究 12 pp.298-304, 1984.
- 6) 応用物理学会編, "半導体超格子の物理と応用", 培風館, 1984.
- 7) N. Holonyak, Jr., R. M. Kolbas, R. D. Dupuis and P. D. Dapkus, "Quantum-well heterostructure lasers", IEEE J. Quantum Electron. **QE-16** pp.170-186, 1980.
- 8) J. Christen, D. Bimberg, A. Steckenborn and G. Weimann, "Localization induced electron-hole transition rate enhancement in GaAs quantum wells", Appl. Phys. Lett. **44** pp.84-86, 1983.
- 9) R. Dingle, H. L. Stormer, A. C. Gossard and W. Wiemann, "Electron mobilities in modulation-doped semiconductor heterojunction superlattices", Appl. Phys. Lett. **33** pp.665-667, 1978.
- 10) N. Kamata, K. Kobayashi and T. Suzuki, "An improvement of light output efficiency by selective doping in a GaAs/AlGaAs(Si) multiple quantum well", Inst. Phys. Conf. Ser. No.79, Adam Hilger Ltd., pp.691-696, 1986.

第2章

- 11) J. I. Pankove, "Optical processes in semiconductors", pp.213-221, Dover Public., 1971.

- 12) N. Kamata, S. Hirose and T. Kamiya, "Carrier density dependent lifetime and output nonlinearity of InGaAsP LED's", Jpn. J. Appl. Phys. **22** pp. 311-314, 1983.
- 13) H. C. Casey, Jr. and F. Stern, "Concentration dependent absorption and spontaneous emission of heavily doped GaAs", J. Appl. Phys. **47** pp. 631-642, 1976.
- 14) 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.
- 15) R. Olshansky, C. B. Su, J. Manning and W. Powazinik, "Measurement of radiative and nonradiative recombination rates in InGaAsP and AlGaAs light sources", IEEE J. Quantum Electron. **QE-20** pp. 838-854, 1984.
- 16) H. Namizaki, H. Kan, M. Ishii and A. Itoh, "Current dependence of spontaneous carrier lifetimes in GaAs-GaAlAs DH lasers", Appl. Phys. Lett. **24** pp. 486-487, 1974.
- 17) K. Ikeda, S. Horiuchi, T. Tanaka and W. Susaki, "Design parameters of frequency response of GaAs-(Ga,Al)As double heterostructure LED's for optical communications", IEEE Trans. Electron Devices **ED-24** pp. 1001-1005, 1977.
- 18) 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.
- 19) 神谷, 鎌田, "InGaAsP発光ダイオードの出力飽和と温度特性", 応用物理 **52** pp. 485-492, 1983.
- 20) W. P. Dumke, "Optical transitions involving impurities in semiconductors", Phys. Rev. **132** pp. 1998-2002, 1963.
- 21) C. J. Hwang, "Quantum efficiency and radiative lifetime of the band-to-band recombination in heavily doped n-type GaAs", Phys. Rev. B **6** pp. 1355-1359, 1972.

- 22) J. H. Neave, P. J. Dobson, J. J. Harris, P. Dawson and B. A. Joyce, "Silicon doping of MBE-grown GaAs films", Appl. Phys. A **32** pp.195-200, 1983.
- 23) E. E. Mendez, M. Heiblum, R. Fisher, J. Klem, R. E. Thorne and H. Morkoc, "Photoluminescence study of the incorporation of silicon in GaAs grown by molecular beam epitaxy", J. Appl. Phys. **54** pp.4202-4204, 1983.
- 24) I. Fujimoto, N. Kamata, K. Kobayashi and T. Suzuki, "Analysis of lattice location of doped impurities in GaAs by the X-ray quasi-forbidden reflection(XFR) method", Inst. Phys. Conf. Ser. No.79, Adam Hilger Ltd., pp.199-204, 1986.
- 25) I. Fujimoto, N. Kamata, K. Nakanishi, H. Katahama, Y. Shakuda, K. Kobayashi and T. Suzuki, "Behavior of heavily doped Si atoms in MBE-grown GaAs revealed by X-ray Quasi-Forbidden Reflection(XFR) method and photoluminescence measurement", Inst. Phys. Conf. Ser., No. 91., IOP Publishing Ltd., pp.247-250, 1988.
- 26) E. W. Williams and H. B. Bebb, "Semiconductors and semimetals", Academic Press, Vol.8, pp.321-392, 1972.
- 27) Z. Y. Xu, V. G. kreismanis and C. L. Tang, "Photoluminescence of GaAs-AlGaAs multiple quantum well structure under high excitations", Appl. Phys. Lett. **43** pp.415-417, 1983.
- 28) A. Pinczuk, J. Shah, R. C. Miller, A. C. Gossard and W. Wiegmann, "Optical processes of 2D electron plasma in GaAs-(AlGa)As heterostructures", Solid State Comm. **50** pp.735-739, 1984.

第 3 章

- 29) K. Kobayashi, N. Kamata, I. Fujimoto, M. Okada and T. Suzuki, "Effect of growth conditions on stoichiometry in MBE-grown GaAs", J. Vac. Science and Techn. B **3** pp.753-755, 1985.
- 30) K. Inoue, H. Sakaki, J. Yoshino and Y. Yoshioka, "Effect of substrate temperatures on the doping profiles of Si in selectively doped AlGaAs/GaAs/AlGaAs double-heterojunction structures", Appl. Phys. Lett. **46** pp.973-975, 1985.

第4章

31) N. Kamata, H. Tsuchiya, K. Kobayashi and T. Suzuki, "Effect of Selective doping on the luminescence response of a heavily Si-doped GaAs/AlGaAs quantum well", *Journal de Physique* **48** pp.C5-399 - C5-402, 1987.

32) K. Kamata, H. Tsuchiya, K. Kobayashi and T. Suzuki, "Effect of selective doping on the emission characteristics of a heavily Si-doped GaAs/AlGaAs quantum well", *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** pp.L1082-L1084, 1987.

33) 鎌田, 片浜, 小林, 鈴木, " Si選択ドーピングGaAs/AlGaAs量子井戸の発光特性", *応用物理*, **57** pp.216-220, 1988.

第5章

34) T. Ando and S. Mori, "Electronic properties of a semiconductor superlattice I. Self-consistent calculation of subband structure and optical spectra", *J. Phys. Soc. Jpn.* **47** pp.1518-1527, 1979.

35) T. Ando, "Self-consistent results for a GaAs/AlGaAs heterojunction I. Subband structure and light scattering spectra", *J. Phys. Soc. Jpn.* **51** pp.3893-3899, 1982.

36) H. Katahama, H. Tsuchiya, Y. Shakuda, N. Kamata, K. Kobayashi and T. Suzuki, "Band and deep emission and their recombination processes in a heavily Si doped GaAs/AlGaAs quantum well", to be published in *Superlattices and Microstructures*.

37) T. Oh-hori, H. Itoh, H. Tanaka, K. Kasai M. Takikawa and J. Komeno, "Donor-cation vacancy complex in Si-doped AlGaAs grown by metal organic chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.* **61** pp.4603-4605, 1987.

38) H. D. Edmonds and A. W. Smith, "Radiative lifetime in GaAs p-n junctions", *Appl. Phys. Lett.* **23** pp.382-384, 1973.

39) J. E. Fouquet and R. D. Burnham, "Recombination dynamics in GaAs/AlGaAs quantum well structures", *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-22** pp.1799-1810, 1986.

40) T. Matsusue and H. Sakaki, "Radiative recombination coefficient of free carriers in GaAs-AlGaAs quantum wells and its dependence on temperature", Appl. Phys. Lett. **50** pp.1429-1431, 1987.

第6章

41) T. Ishikawa, J. Saito, S. Sasa and S. Hiyamizu, "Electrical properties of Si-doped AlGaAs layers grown by MBE", Jpn. J. Appl. Phys. **21** pp.L675-L676, 1982.

42) N. Kamata, K. Kobayashi, K. Endo, T. Suzuki and A. Misu, "Growth temperature dependence of disorderings in a Be-doped GaAs/AlAs multilayered structure", Jpn. J. Appl. Phys. **26** pp.1092-1096, 1987.

43) K. Uomi, T. Mishima and N. Chinone, "Ultrahigh relaxation oscillation frequency (up to 30GHz) of highly p-doped GaAs/GaAlAs multiple quantum well lasers", Appl. Phys. Lett. **51** pp.78-80, 1987.

44) M. Ogawa and T. Baba, "Heavily Si-doped GaAs and AlAs/n-GaAs superlattice grown by molecular beam epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys. **24** pp.L572-L574, 1985.

45) R. Fischer, J. Klem, T. J. Drummond, W. Kopp, H. Morkoc, E. Anderson and M. Pion, "Improved AlGaAs bulk lasers with superlattice interfaces", Appl. Phys. Lett. **44** pp.1-3, 1984.

46) K. Fujiwara, J. L. Miguel and K. Ploog, "Improved heterointerface and vertical transport in GaAs single quantum well confined by alternately GaAs/AlAs short-period-superlattices", Jpn. J. Appl. Phys. **24** pp.L405-L407, 1985.

47) K. Fujiwara, A. Nakamura, Y. Tokuda, T. Nakayama and M. Hirai, "Improved recombination lifetime of photoexcited carriers in GaAs single quantum well heterostructures confined by GaAs/AlAs short-period superlattices", Appl. Phys. Lett. **49** pp.1193-1195, 1986.

48) T. Baba, T. Mizutani and M. Ogawa, "AlAs/n-GaAs superlattice and its application to high-quality two-dimensional electron gas systems", J. Appl. Phys. **59** pp.526-532, 1986.

- 49) K. Kobayashi, N. Kamata and T. Suzuki, "Heavily Si-doped AlAs Films Grown by molecular beam epitaxy", Materials Research Soc. Symp. Proc., 56, Mat. Res. Soc., pp.61-65, 1986.
- 50) K. Kobayashi, M. Morita, N. Kamata and T. Suzuki, "Deep electron traps in AlAs-GaAs superlattices as studied by Deep Level Transient Spectroscopy", Jpn. J. Appl. Phys. 27 pp.192-195, 1988.
- 51) C. E. C. Wood, G. Metze, J. Berry and L. F. Eastman, "Complex free carrier profile synthesis by atomic-plane doping of MBE GaAs", J. Appl. Phys. 51 pp.383-387, 1980.
- 52) S. Sasa, S. Muto, K. Kondo, H. Ishikawa and S. Hiyamizu, "Si Atomic-Planar-Doping in GaAs made by molecular beam epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys. 24 pp.L602-L604, 1985.