TR - 0 - 0027	48					
高濃度SiドープGaAsのラマン散乱と量子井戸サブバンド間吸収 の外部光制御						
片浜 久 尺田 幸男						

1990. 2. 28.

ATR光電波通信研究所

[概要]

高濃度SiドープGaAs中のSi不純物の格子位置をラマン散乱分光法によっ て調べた。(100)面上にMBE成長したGaAsの場合、ラマン散乱によっ て得られたSiの格子位置の知見は電気的特性と一致した。また、量子井戸構造 に見られるサブバンド間吸収が外部光によって制御出来るかを調べた。サブバン ド間吸収が外部光によって変化すること見いだしたが、その機構を検討した結果、 変化の原因は主として熱によると考えられ、光スイッチへの応用のためには量子 井戸構造の工夫・外部光の波長の選択が必要である。 高濃度SiドープGaAsのラマン散乱と 量子井戸サブバンド間吸収の外部光制御

片浜 久 尺田 幸男

目次

- §1 はじめに
- §2 高濃度SiドープGaAsのラマン散乱

§ 2-1 高濃度SiドープGaAsの電気・光学特性
§ 2-2 (100)面MBE成長GaAs: Siのラマン散乱
§ 2-3 (111)面MBE成長GaAs: Siのラマン散乱

§3 量子井戸サブバンド間吸収

§3-1 サブバンド間吸収の外部光による変化

§3-2 CO2レーザーを用いたサブバンド間吸収測定

§4 まとめ

§1 はじめに

電気通信の高速・大容量化や、インテリジェント化のためには、高速応答可能 で、新機能を持つデバイスの開発が必要であり、そのためには新材料の探索やプ ロセス技術の開発が重要となる。GaAsに代表される化合物半導体は、この分 野におけるキーマテリアルの1つと考えられる。化合物半導体は高速電子デバイ ス、半導体レーザーへの応用というバルク材料自身が持つ能力に加えて、半導体 量子井戸・超格子に代表される人工新材料としても精力的に研究されている。こ れらの材料は、低次元性や量子効果に基づく、非線形光学素子や電子波干渉デバ イスへの応用が期待でき、柔軟で知的な情報処理システムへの応用のポテンシャ ルを持っていると考える。特に、非線形光学素子は、光の高速性・並列性を利用 した高速並列光情報処理のキーデバイスであり、光力オスが持つ機能の多様性を 組み合わせる事によって、21世紀の電気通信に必要不可欠なものになるであろ う。

本報告では、以上の考え方をもとに進めている光素子の研究の中で、デバイスの高速化のためのGaAsへのSiの高濃度ドーピングに関する研究と、非線形 光学素子に関連して行ったGaAs系量子井戸のサブバンド間赤外光吸収の実験 について、これまでに発表していない点を中心に述べる。

前者は、高濃度GaAs: Siのラマン散乱によるSi原子の格子位置について調べた研究で、n型GaAs: Siのキャリア不活性の原因や、(111)A 面成長GaAs: Siの電気特性との関係について議論する。

後者は、量子井戸サブバンド間の吸収が外部光によって制御出来るかどうかを 調べた実験の報告である。 §2 高濃度SiドープGaAsのラマン散乱

§2-1 高濃度SiドープGaAsの電気・光学特性

不純物を高濃度にドープして、キャリアを多く発生させる事によって、光 デバイスや電子デバイスの高速動作が期待できる。分子線エピタキシー(MBE) 法による(100)面上のGaAsの成長では、 n型ドーパントとしてSiが広 く用いられている。しかしながら、不純物としてSiを用いる場合、次の問題が ある。(1)ドーピング濃度が5×10¹⁸ cm⁻³ より多くなると、活性化するキ ャリアが増えなくなる。(2)発光特性において、 3×10¹⁸ cm⁻³のSi濃度 で、バンド間発光の濃度が減少をはじめ、1000 nm付近に、ブロードなピー クを持つディープレベルからの発光が現れる。

これらの問題を解決して素子の高速化をはかるため、次に示す方法を試みてきた。

(1)光デバイスの応用として、バリアーにSiを選択ドープしたGaAs/
Alø.3Gaø.7As量子井戸構造を活性層に用いて発光の高速化をはかる[1]。
(2)(111)A面上にMBE成長したGaAs: Siを用いて、ドーピング
特性の改善をはかる[2]。

(1)の研究から得られた知見を要約すると、以下の様になる[3]。

- 3) 選択ドープしたGaAs/Alæ.3Gaæ.7As量子井戸構造においても、S i濃度が5×10¹⁸ cm⁻³以上になると、バンド間発光が減少し、ディープ レベルからの発光も観測された。
- 2) バンド間発光の減少や、ディープレベル発光が現れる原因は、バリアー層から井戸層へ、Siが複合欠陥の形で拡散したためと考えられる。
- 3)従って、高濃度選択ドープ量子井戸構造における、有効なSiドープ濃度の 上限は5×10¹⁸ cm⁻³程度と考えられる。

また、(2)の研究の概要を以下に示す[2,4]。

- (111) A面上にMBE成長したGaAs中のSiはアクセプターとして 振舞い、 6×10¹⁹ cm⁻³ までキャリアは活性化する。
- 2) (100) 成長に比べ、バンド間発光の強度の低下は少なく、ディープレベル発光も小さい。

3) (111) A面成長GaAs: Siの電気特性・フォトルミネッセンス特性 は成長時の基板オフ角、 V/III比、基板温度によって変化する。

これらの知見を得るにあたって、フォトルミネッセンス(時間分解測定、励起 分光法)やラマン散乱などの光学的評価は非常に重要な手段として用いた。この 中フォトルミネッセンスの結果については、すでにいくつかの報告がある[1-4]。本レポートでは、これまでに報告していないラマン散乱測定の結果を中心 に述べる。

§2-2 (100)面MBE成長GaAs: Siのラマン散乱

物質に光が入射すると、物質中に存在する種々の振動(格子振動、局在振動、自由電子のプラズマ振動等)によって、光子が非弾性散乱を受ける。これが ラマン散乱である。入射光エネルギーをhω;、物質中の振動エネルギーをhω。、 散乱光エネルギーをhω。とすると、

 $\omega_{s} = \omega_{i} \pm \omega_{o}. \qquad (2-1)$

の関係がある。従って、入射光と散乱光のエネルギー差から、物質中に存在する 振動のエネルギーを知ることができる。また、入射光エネルギーを変化させ、散 乱光強度を調べることにより、物質の電子エネルギー構造についての知見が得ら れる。(共鳴ラマン散乱)。

G a A s: S i のラマン散乱スペクトルでは、格子振動(L O フォノン: 2 9 O c m⁻¹、TOフォノン: 2 6 8 c m⁻¹)の他に、自由キャリアによるプラズマ 振動モードやS i 不純物による局在振動モードが観測される。プラズマ振動モー ドは極性フォノンであるL O フォノンと結合して結合モードをつくるが、その振 動数から自由キャリアの濃度を推定できる。

一方、Si不純物の局在振動モードの振動数はSi原子が占有する原子位置に より変化し、表2-1に示す様に77KではSiがGa原子サイトを占めドナー として振舞う場合は384cm⁻¹、Asサイトを占めアクセプターとして振舞う 場合は399cm⁻¹となる[5]。励起光源としてArイオンレーザーを使う場 合、Asサイトモードは観測されるが、Gaサイトモードは散乱強度が弱く[6] 観測するためには長時間の信号積算を要する。GaAsにSiをドープした場合、 SiがGa, Asどちらの原子サイトを占めるかという事は、§2-1で述べた n型でのキャリア不活性化の問題や、(111)A面での電気特性の基板オフ角 依存性と関係しており、これらを調べる上でラマン散乱は重要な評価方法の一つ となりうる。

図2-1に(100)面MBE成長GaAs: SiのSi局在振動モードのラ マンスペクトルを示す。Si濃度は6×10¹⁹ cm⁻³であるが、キャリア濃度は 10¹⁸ cm⁻³のオーダーで、キャリアの不活性化が起きている。励起光源はAr イオンレーザー(514.5 nm)で、出力パワーは400mWである。散乱配 置は図2-2に示すように、入射光は試料表面に対して60°程の角度で入射し、 散乱光は垂直方向で集光した(疑似後方散乱配置)。入射光の偏光方向は、(1 10)方向で、散乱光の偏光測定は行っていない。散乱光は日本分光NR-11 00(1m、ダブルモノクロメータ)を用いて分光し、フォトンカウンティング 法で検出した。分解能は5 cm⁻¹程で測定した。

図2-1において、結晶成長後に熱処理を行っていないas-grownの試料では、Si局在振動による明確なピークは観測されなかった。これに対して、 これらの試料を800°C, As雰囲気中でアニールすると、395cm-1付 近にAsサイトのSi局在振動モードが観測された。 さらに、 900° Cのアニ ールでは392cm-1にGaサイトSiとAsサイトSiのペアーモードが観 測された。

これらの実験結果とX線準禁制反射(XFR)の実験結果[7,8]とから、 n型GaAs: Siにおけるキャリア不活性の原因について考える。XFRの結 果によると、

(100)面にMBE成長したGaAs中のSiの大多数は、Gaサイトを占有 している事がわかる。ラマン散乱の結果も、XFRの結果と対応しており、as -grown試料では、SiはGaサイトを占めているため、(散乱断面積が小 さいため)SiAsモードは観測されていない。更に、熱処理の結果、SiAsモー ドや、SiGa-SiAsペアーモードが観測されるのは、Si原子がGaサイトか らAsサイトへ移動したためで、これもXFRの結果と一致している。

以上の結果は、キャリア不活性の原因が、従来言われていた単純なAsサイト のSiによる自己補償でない事を意味している。キャリア不活性の原因の1つと して、我々はGaサイトのSi原子のクラスターを提案しているが、その他にも、 伝導帯のL点に付随したDXセンター説[9]によるという考え方や、IR吸収 で見いだされたSiga-Xアクセプター[10]によるという説など多くの説が あり、問題解決のためには今後とも研究を進めていく必要がある。ラマン散乱に よる局在振動モードの測定方法として、最近光源としてKrイオンレーザー(h ω=3.00eV)を用いてGaAsのEiギャップに共鳴させた測定が行われ ている[11]。この光源を用いれば、Arイオンレーザーでは測定できないG aサイトの局在モードが観測する事が出来、更に有効な評価手段になると考えら れる。

§2-3 (111) A面MBE成長GaAs: Siのラマン散乱

(111) A面上にMBE成長したGaAs: SiはP型を示し、Siはアク セプターとして振舞う。しかしながら、その電気特性は、基板オフ角γ(V/II 比)、基板温度によって変化する。図2-3に、γ~1.4, 3.3, 5の時のキ ャリア濃度のオフ角依存性を示す。Siドーピング濃度は4. 5×10¹⁸ cm⁻³ で、成長温度は600°Cである。オフ角が大きくなるにつれて、γ~1. 4は ホール濃度が減少し、γ~3. 3の時は5°オフで、γ~5の時は3°オフで電 気伝導はP型からn型に変わる。

図2-4に、(111) A面成長GaAs中のSiの局在振動モードラマンス ペクトルを示す。Siドーピング濃度は2×10¹⁹ cm⁻³である。基板温度は、 (a) 650°C、(b) 550°Cである。それぞれの試料の電気特性は表2 -2に示している。550°Cの基板温度では、(111) A面ジャスト基板成 長の試料でも、キャリアの濃度が低下して補償が生じている。一方、650°C の基板温度では、キャリアの補償は大きくなく、SiはAsサイトを占めている と考えられる。しかしながら、観測したAsサイトのSi局在モードの強度は、 550°Cの方が強く、Siサイトを占めるアクセプターの数と直接対応してい ない。これ以外にも、いくつかの(111)A面ジャスト基板のSi局在モード のラマンスペクトルの測定を試みたが、Asサイトモードが観測できたのは、何 らかの原因でキャリアの低下が生じている試料のみで、活性度の高い試料ではむ しろAsサイトモードは観測できなかった。

このように、 A s サイトの S i 原子数とA s サイトモードのラマン強度とが直接比例しない原因として、 次の事が考えられる。

(1)キャリア数が低下していない試料の表面モフォロジーは、あまり良好でな く、そのため入射したレーザーが表面で強く散乱され、レーリー散乱によるバッ クグラウンドが上昇したため、微弱な局在モードのラマンスペクトルの観測が困 難となった。(測定技術の問題)

(2) A s サイトモードと同定されている 3 9 5 c m⁻¹のモードが、実は S i G a - S i A s ペアーモードであり、従ってキャリアの補償が大きくなるほど、その強度は強くなると考えると実験結果とは矛盾しない。

(3) A s サイトモードのラマン 散乱 強度 がキャリア 濃度に 依存して 変化し、キャリア 濃度 が高いほど 散乱 強度 が弱く なると考えると、実験 結果を説明できる可能性がある。

現在の所、原因が何であるかわかっていない。この問題を解決するためには、 信頼性の高い試料成長を行い、XFR・電気測定など総合的に評価する必要があ ると考えている。

表2-1 G a A s 中の局在振動の振動数(77K)

モード	振動数(cm ⁻¹)
Gaサイト	383
Asサイト	399
GaーAsペアー	394



図2-1 (100)面MBE成長GaAs中の Si不純物の局在振動によるラマン散乱スペクトル. [SI]=6×10¹⁶ cm⁻³. アニール処理(なし、900 ℃、800℃)





図 2 - 3 (111) A 面 M B E 成 長 G a A s: S i の キャリア 濃度のオフ 角 依 存 性 (白 抜: p 型, 塗りつ ぶし: n 型)

 7°



図2-4 (111) A面MBE成長GaAs中のSi不純物の 局在振動によるラマン散乱スペクトル. [Si] = 2×10¹°cm⁻³. 成長温度; (a) 650℃, (b) 550℃

§3 量子井戸サブバンド間吸収

§3-1 サブバンド間吸収の外部光による変化

G a A s や A 1 A s などの 2 種類の半導体を数十 n m 程度の厚さで交互に積層 した半導体量子井戸においては、電子の二次元的な閉じ込め効果により、井戸層 内にサブバンドと呼ばれる新たなエネルギー準位が形成される。サブバンド間吸 収は、図3-1に示すように、井戸層内に存在する伝導帯のサブバンドの間の光 学遷移で、赤外線領域に吸収が生じる。この遷移は、伝導帯内の電子遷移である ため、振動子強度が大きく、非線形光学定数が大きいことが期待できる[12]。

サブバンド間遷移の特徴をまとめると、(1)量子井戸層に垂直な偏光をもつ 光を吸収する。(2)緩和の速さは、10ピコ秒以下で、非常に高速である。主 たる緩和機構はLOフォノンによる散乱である[13]。(3)赤外光の発光プ ロセスはサブバンド間エネルギーがLOフォノンのエネルギーより小さいとき観 測される[14]。

応用面では、高速赤外線検知器への応用が試みられている[15, 16]。特に興味が持たれているのは、10µm付近の大気の窓と呼ばれる波長帯であるが、 サブバンド間吸収のエネルギーを大きくして、フッ化物ファイバーの波長帯(2 -3µm)に近づける試み[17, 18]もある。

このような背景のもとで、我々は次に示す研究を行ってきた。

(1)サブバンド間吸収が、何らかの外場によって制御できれば、赤外線領域に おける光変調器として利用できると考え、サブバンド間吸収の外部光照射による 変化を調べた[19]。

(2) サブバンド間吸収のエネルギーを大きくするために、 量子井戸層として I n G a A s 歪層を用いる [20]。

(3) 非対称型の量子井戸構造におけるサブバンド間吸収に伴う光学非線形性の 増大の可能性について調べる。

ここでは、 (1)の研究について述べる事とし、 (2) (3) についてはATR テクニカルレポート(Tr-o-0021)を参照されたい。

サブバンド間吸収の外部光変化の実験は、M.Olszakierら[21]によって行わ れているが、測定温度は90Kである。そこで我々は室温での測定を試みた。外 部光源としてCW-Arイオンレーザー(514.5nm)を用い、分光特性は、 フーリエ変換型赤外分光光度計(FTIR)を用いて測定した。赤外光源は、F TIR内蔵のグローバーランプを用い、赤外検知器はHgCdTeを用いた。実 験配置を図3-2に示す。赤外光は、サブバンド間吸収の偏光特性のため、73 。のブリュースター角で入射している。測定試料は、MBE成長をしたGaAs /A10.35Ga0.65As多重量子井戸で、井戸幅は5.2nm、障壁層幅は15 nmである。井戸層にSiをドープしている。

測定結果を図3-3に示す。 Arイオンレーザー照射がない場合は、160m eVにサブバンド間吸収が見られた。レーザーの照射パワーを大きくすると、吸

収ピークは低エネルギー側にシフトし、吸収係数も小さくなることがわかった。 本実験のサブバンド間吸収の変化のメカニズムとしては、電子分布の変化による か、あるいは熱の効果によるかが考えられる。そこで、サブバンド間吸収の温度 変化を調べた結果、Arイオンレーザーの時の変化と同じ変化を示した。この事 から、熱の効果が支配的であると考えられる。これはArイオンレーザーをCW で照射しているため、試料の温度が上昇したからである。

この実験で使用したBOMEM社のFTIRは基本的に高速スキャン型なので、 ロックインアンプを用いた変調測定には適していない。(駆動ミラーの動作速度 を遅くして1kHzほどの変調測定を試みたが、駆動ミラーが安定せず出来なか った。)そこで、赤外光源としてグローバランプでなく、CO2レーザーをもちい て、変調測定を試みた。

§3-2 CO2レーザーを用いたサブバンド間吸収測定

本節では赤外光源としてCO2レーザーを用いた量子井戸サブバンド間遷吸収の 外部光照射による変調効果についての実験について述べる。使用したレーザーは カルフォルニアレーザー社の封じきり型CO2レーザー(5W)で、チューニング 機構によって、10.6µm近傍(9.2~10.7µm)で不連続ながら、2 O本以上の発振線が得られる。従って、サブバンド間吸収が、この波長帯に現れ る量子井戸に対しては、吸収の波長依存性が測定できると考えた。そこで、外部 光変調の予備実験として、吸収測定を行ってみた。

| 測 定 用 試 料 と し て は、 I n ゚ . 1 ₅ G a ゚ . ゚ ₅ A s / A l ゚ . 3 ₅ G a ゚ . ゚ ₅ A s 歪 量 子 井 戸(井戸幅8.5nm)を用いた。この試料のサブバンド間吸収は、975cm 「と考えられる。 図3-4に示す実験配置で、 CO₂レーザービームをZnSeの 50%ハーフミラーで分割して、 測定試料(SiドープMQW)と参照試料(ア ンドープMQW)に73。で入射して、熱電対型のパワーメーターで透過強度を 測定した。しかしながら、73°のブリュースター角でCO2レーザーを入射した 場合、350µmのウエハー厚による干渉効果が現れ、その効果が吸収による変 化よりも大きく、各発振ラインで透過光強度は大きなバラつきを生じてしまった。 そこで次に、図3-5に示す様に、ウエハーの(110)面を45°の傾きに 研磨してCO₂レーザーを端面から入射させ、ウエハー中を多重反射される導波路 型で測定を行った。この構造では、干渉効果が小さくなるとともに、多重反射の 結果、 吸収度は73。のブリュースター角測定の場合よりも非常に大きくなる事 が期待できる。実際、CO2レーザーの偏光方向がMQW層に垂直な場合は、入射 した各ラインともほとんど透過光は吸収された。 図3-6に、 FTIRで測定し た時の吸収スペクトルを示す。図に示すように、1000cm-1の吸収は、ブリ ユースター角の場合(5%程度)よりも、非常に強くなっていることが分かる。 従って、 4 5 。 研 磨 試 料 を 用 い れ ば、 吸 収 の 外 部 光 変 化 の 測 定 も 容 易 に な る と 考 えられる。

そこで、図3-7に示すポンプ-プローブ法の実験配置で、外部光によるサブ バンド間吸収の変化の測定を行った。プローブ光にあたるCО2レーザー光 I。は、 45。に研磨した試料の斜め面から入射させ、ウエハー内を多重反射させた後、 透過光をHgCdTe検知器で受光する。 試料はアンドープMQWを用いた。 こ の試料では外部光がない時はサブバンド間吸収は生じない。 ポンプ光にあたる可 視光レーザーV(Arイオンレーザー、色素レーザー、半導体レーザー等)は、 1000Hzの周波数でチョップされ、シリンドリカルレンズを用いて試料に線 状に照射される。HgCdTe検知器からの信号の中で、チョッパーの周波数に 同期した変調成分は、ロックインアンプで分析した。 外部光源として780nm 発振の半導体レーザー(10mW出力)を用いた時のCO₂レーザー透過光の変調 成分のCO2レーザー波長依存性を図3-8に示す。 測定温度は常温である。 図に 示すように、10.3µm(970cm⁻¹)近くにピークを持つスペクトルが得 られた。最大変調度は約0.1%であった。当初、これが、サブバンド間吸収が 外 部 光 に よ っ て 変 化 し た 結 果 と 考 え た 。 し か し 、 こ の 変 化 は 外 部 光 を 試 料 の 裏 面 から照射した場合でも観測でき、熱によってCO2レーザーの光路が変化したこ と(あるいは熱によるGaAsの屈折率の変化)によると考えられる。 また、 逆 に考えれば、電子の効果によるサブバンド間吸収は、室温では 0. 1%以下であ ると言える。

1000Hzよりもさらに高速の変調を試みれば、熱効果は追随出来なくなる ので、電子の効果のみによる吸収変化が観測できると考えられる。82MHzモ ードロックArイオンレーザーを用いて、時間幅200ピコ秒ほどのパルス光を 試料に照射し、HgCdTeからの信号をオシロスコープで直接観測してみたが、 変調信号は観測出来なかった。外部光によって励起された電子が伝導帯に存在す る時間は、1ナノ秒位なので、この方法で直接変調信号を観測するためには、1 ナノ秒の応答を持つ高速で高感度な赤外線検知器が必要となる。

以上のように、室温において、CO2レーザーをプローブ光に用いて、外部光 として、1000H z チョップ光(A r イオンレーザー、 L D、 色素レーザー) や、82MH z モードロックA r イオンレーザーを用いた実験を試みたが、 熱に いる変調成分を見いだしただけで、 光励起の電子によるサブバンド間吸収の変化 は観測できなかった。

今後の実験の指針としては、実験方法として、

1) 高速応答する赤外線検知器を利用する。

2) T i サファイアレーザーを利用して、量子井戸のサブバンド間準位に共鳴した外部光で励起する。

3) A O 変調器等を利用して、 熱の効果が少ない周波数帯(数メガHz)で測定 する。

4)赤外のプローブ光として連続光源を使う。

5) M.Olszkierらと同様に低温での測定を行う。

が考えられる。さらに、

1) 測定が容易に出来る構造の工夫

2) 変調効果の大きくなる量子井戸構造の検討 の必要があると考える。



図 3 - 1 量子井戸サブバンド間吸収の模式図



図 3 - 2 FTIRを用いた量子井戸サブバンド 間吸収のCW-アルゴンイオンレーザー照射効果を 調べる実験配置図.

表 2 - 2 GaAs: Siのキャリア濃度 [Si] = 2×10¹°(cm⁻³) γ~2

基板温度	面方向	オフ角度	伝導タイプ	キャリア濃度(cm-3)
(a)650°C	(100) (111) A (111) A (111) A (111) A	ジャスト ジャスト 1° 5°	n p p p	5. 1×10^{18} 1. 3×10^{19} 1. 5×10^{19} 5. 5×10^{18}
(b)550°C	(100) (111) A (111) A	ジャスト ジャスト 1°	n p p	1. 7×10^{19} 4. 3×10^{18} 2. 8×10^{18}







図 3 - 4 C O 2 レーザーを用いた量子井戸サブバンド間吸収 の実験配置図.



図 3 - 5 多重反射導波路構造を用いた量子井戸 サブバンド間吸収測定.



図 3 - 6 FTIRを用いて測定した多重反射導入波路構造の 量子井戸サブバンド間吸収スペクトル.



ļ

図3-7 量子井戸サブバンド間吸収に可視光レーザーを照射した時の CO2レーザーの変調効果を測定するための実験配置図.



図 3 - 8 アルゴンイオンレーザーを照射した時の 量子井戸サブバンド間吸収によるC O 2 レーザー (波長: 9.2~10.7μm)の変調強度.