

Title	チツジョセイギョ サレタ キドルイテンカハンドウ タイ ニ ハツゲンスル コウジリョウシキノウ ト デ バイスオウヨウ
Author(s)	テライ, ヨシカズ
Citation	大阪大学低温センターだより. 143 p1-p.7
Issue Date	2008-07
oaire:version	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/11369
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

秩序制御された希土類添加半導体に発現する 高次量子機能とデバイス応用

工学研究科 寺井 慶和、藤原 康文（内線7498）

1. はじめに

絶縁体や金属に添加された希土類元素の発光機能や磁気機能は良く知られており、蛍光体や希土類磁石として既に実用化されている。しかしながら、いずれの場合も発光機能、磁気機能という独立した、単一の機能が用いられている。また、これまでの希土類研究は経験に基づく試行錯誤の形態であり、希土類添加に関する精密制御（添加サイトや周辺局所構造）やエネルギー伝達機構の理解によるマテリアルデザインの思考が欠落しており、十分に希土類元素の特性を活用しているとは言い難いのが現状である。

我々は過去数年間に渡り、有機金属気相エピタキシャル（OMVPE）法*を用いてⅢ族半導体中で希土類元素を原子のレベルで操ることにより、新しい物性・機能を効果的に発現させるとともに、それらを有効に活用した新規デバイスを創出することを目指している。我々が取り組んでいる半導体への原子レベル制御希土類ドーピング技術は、希土類元素特有の発光機能や磁気機能をデザインすることは勿論のこと、それらを融合した新機能性を開拓する可能性も秘めている。現在のところ、Er原子周辺局所構造がEr-2O配置（Ga格子点を置換したErの最近接格子点に2つのO原子を有する原子配置）へ秩序制御されたEr,O共添加GaAs（GaAs:Er,O）においてEr発光強度が飛躍的に増大することが確認されている^[1]。また、それを活性層とした電流注入型1.5 μm帯Er発光ダイオードを作製し、その室温動作に世界に先駆けて成功している^[2]。さらに、Er発光ダイナミクス測定から電流注入下でのEr励起断面積*を見積り、活性層厚300 nmにおいて $1 \times 10^{15} \text{ cm}^2$ という巨大な値を得ている^[3]。この値は既に実用化されているEr添加光ファイバ増幅器（ $10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^2$ ^[4]）に比べて励起機構が異なるものの、5～6桁程度高いものである。また、最近では、フェムト秒レーザを用いたポンプ・プローブ光反射率測定によりGaAs:Er,Oにおける光励起キャリアダイナミクスを調べ、ピコ秒で発現する超高速なキャリア緩和過程を明らかにしている^[5]。

*この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

本研究では、既に関係しているEr発光ダイオードの励起機構である、Er準位を介した「間接励起」に、添加母体のバンド端でのレーザ発振による「直接励起」を加えた「ダブル励起」機構を有する新しいタイプの発光ダイオードを開発することを目指している。現在、その前段階としてOMVPE法によりEr添加濃度が極めて低いGaAs:Er,Oを作製し、Er-2O発光特性を評価した。また、そのGaAs:Er,Oを活性層としたレーザダイオードを作製し、バンド端レーザ発振を初めて観測するとともに、Er-2O発光との相関について検討した。

2 . Er超希薄添加GaAs:Er,Oの作製とEr発光特性

Er超希薄添加GaAs:Er,O試料はOMVPE法により半絶縁性GaAs (001) 基板の上にエピタキシャル成長した。有機Er原料としてEr(DPM)₃を用い、原料シリンダーに流すH₂流量 (Er流量) によりEr添加濃度を变化させた。成長雰囲気と共に添加する酸素の濃度は0.6 ppmに固定した。得られた試料中のEr濃度は2次イオン質量分析 (SIMS) 測定により評価したが、Er検出限界 ($1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度) 以下であった。

フォトルミネッセンス (PL) 測定において、すべての試料でGaAsバンド端発光とEr-2O発光がともに観測された。測定には、励起光源としてAr⁺レーザを、光検出器としてGe-pinフォトダイオードを用いた。GaAsバンド端発光強度とEr-2O発光強度のEr流量依存性を図1に示す。Er流量が500 SCCMの試料では非常に強いGaAsバンド端発光強度が得られ、その強度は良質な無添加GaAsホモエピタキシャル膜 (成長温度650 °C、V/比6) と比較して約0.7倍であった。GaAsバンド端発光強度はEr流量の増加とともに減少するが、Er-2O発光強度は次第に増大する。このことはEr濃度の増加に伴い、GaAsからEr³⁺へのエネルギー輸送の割合が増大していることを意味している。

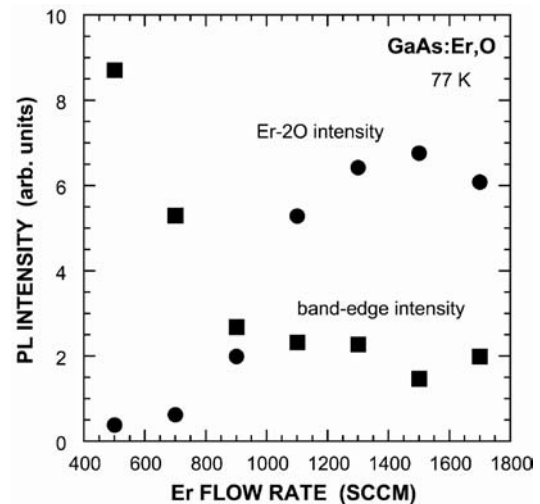


図1 Er,O共添加GaAsにおいて観測されるGaAsバンド端発光強度とEr-2O発光強度のEr流量依存性。

Er発光機構を理解するために、Er-2O発光強度および発光寿命の測定温度依存性を調べた。その結果を図2と図3に示す。室温から190 Kの温度領域では、測定温度の減少とともに、発光強度は増大する。同じ温度領域において発光寿命の増加が観測される。これは温度低下に伴い非輻射再結合過程が減少したことを意味しており、励起されたErイオンからGaAs母体へのエネルギーバックトランスファー*が、関与するフォノン数の減少により抑制されることに示唆している^[6]。

また、中温領域 (190 Kから30 K) では、発光寿命が一定であるが、発光強度が減少する。族半導体中に添加された希土類イオンは一般に 族サイトを置換し、等電子トラップとして作用することが知られている^[7]。このトラップ準位は伝導帯の下もしくは価電子帯の上に位置し、それ自身は電子や正孔を放出しないが、伝導帯の電子 (もしくは価電子帯の正孔) を捕獲する。また、

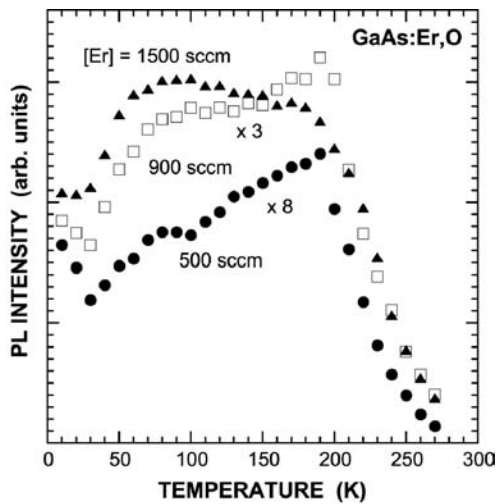


図2 Er,O共添加GaAsにおいて観測されるEr-2O発光強度の測定温度依存性.

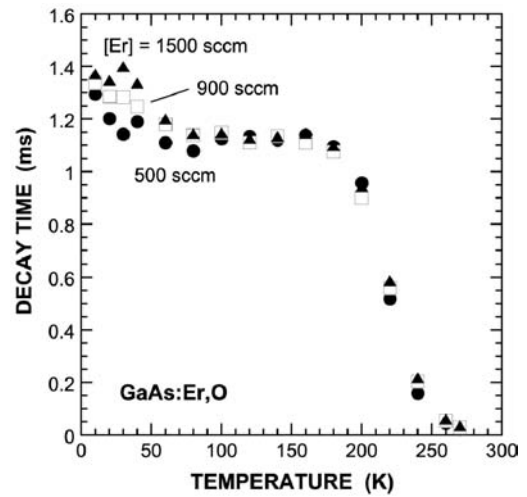


図3 Er,O共添加GaAsにおいて観測されるEr-2O発光寿命の測定温度依存性.

電子（あるいは正孔）を捕獲したトラップはクーロン力により、さらに正孔（あるいは電子）を捕獲し、電子 - 正孔対を形成する。希土類元素イオンの励起にはこの電子 - 正孔対が重要な役割を果たすが、たとえば電子の捕獲確率は次式で与えられ、温度の低下とともに減少する。

$$C_n = n v_{th} \quad (1)$$

ここで、 n は電子捕獲断面積である。また、 v_{th} は電子の熱速度であり、次式で表される。

$$v_{th} = \left(\frac{3kT}{m_e} \right)^{1/2} \quad (2)$$

したがって、中温度領域で観測される発光強度の減少は光励起キャリアの捕獲確率の減少に対応している。

一方、30 Kから4 Kの低温領域では、発光強度が再び増加する。同温度領域においてはやはりEr発光寿命の増大が観測される。GaAsバンド端発光に着目して測定温度依存性を調べたところ、残留C不純物に起因する発光強度が測定温度の減少とともに、やはり増大することが分かった。このことは低温域で観測されるEr-2O発光挙動はCの活性化により生じる正孔に起因するオージェ過程によることを示唆している。

3 . レーザダイオードの作製とEr発光特性

Er流量500 SCCMと1500 SCCMのGaAs:Er,Oを活性層に用いたレーザ構造を n^+ -GaAs(001)基板上に、GaAsに格子整合した $Ga_{0.52}In_{0.48}P$ をクラッド層として作製した。そのデバイス構造を図4に示す。電流狭窄のために、試料上面に SiO_2 絶縁膜を堆積し、開口幅10 μm ~ 50 μm のストライプを形成した。ELスペクトル測定は試料劈開面からの光を集光することにより行った。

すべての試料においてGaAsバンド端でのレーザ発振が初めて観測され、そのしきい値電流密度はEr流量とともに増加した(図5)。Er流量の増加はEr添加濃度の増大に対応していることを考慮すると、Er流量と発振しきい値電流密度の相関はErトラップによる注入キャリアの捕獲に起因し

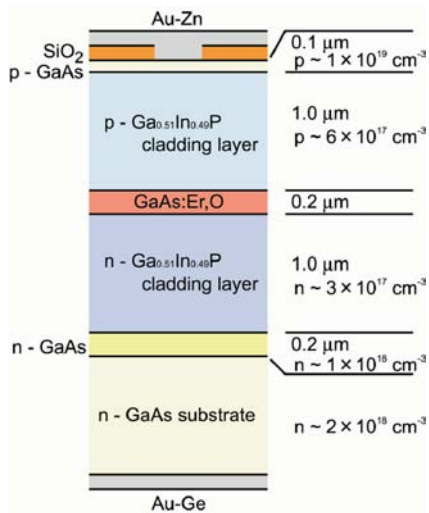


図4 作製したデバイス構造 .

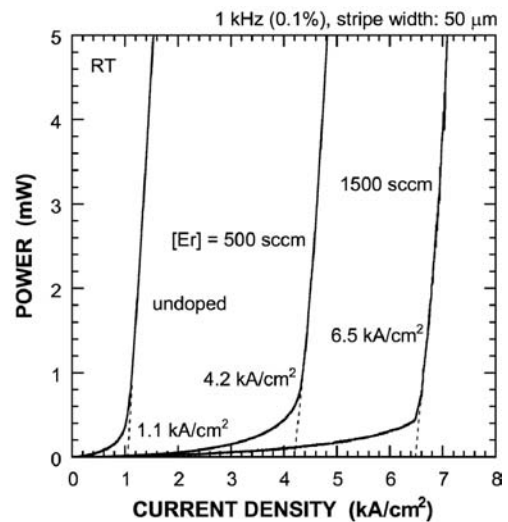


図5 GaAs:Er,Oを活性層としたレーザダイオードにおけるバンド端光出力の注入電流密度依存性 .

ている。図6に示されるように、しきい値電流密度は共振器長の逆数に対して線形的に変化する。また、その傾きはEr流量とともに増大することが分かる。しきい値電流密度 J_{th} の共振器長 L に対する依存性は次式により与えられる^[8]。

$$J_{th} = \frac{qd}{\alpha\tau L} \left(\alpha_{fc} + \frac{\ln(I/R)}{L} \right) + dJ_0 \quad (3)$$

ここで、 d は活性層厚、 α は光閉じ込め係数、 τ は注入キャリア寿命、 R は端面での光反射率を表す。キャリア寿命を除く、すべてのパラメータが共通であること、Er添加量の増加によるキャリア寿命の減少がポンプ・プローブ光反射率測定により明らかになっていることを考慮すると、Er流量とともに傾きが増大する傾向はキャリア寿命の減少を反映しているものと考えられる。

バンド端レーザ発振とEr-2O発光特性との関わりを調べた。図7にエレクトロルミネッセンス(EL)スペクトルの注入電流量依存性を示す。1.1 μm付近にピークを有するSの関与した複合欠陥

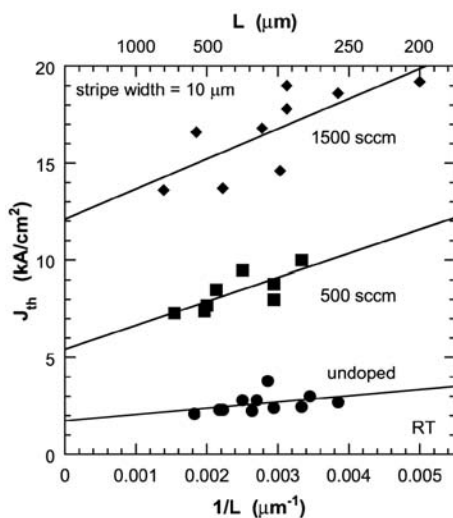


図6 発振しきい値電流密度の共振器長依存性 .

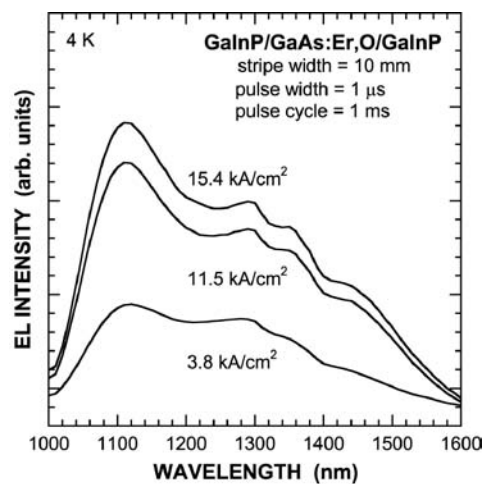


図7 ELスペクトルの注入電流量依存性 .

に起因するブロードな発光が観測され、その発光強度が注入電流量の増加とともに増大することが分かる。S複合欠陥発光の発光寿命がEr-2O発光に比べて短いことを利用してEr発光強度の注入電流量依存性を調べた結果を図8に示す。比較のために、バンド端でのレーザ発振特性も併せて示す。自然放出条件下ではEr-2O発光が注入電流密度とともに徐々に減少する。ここで、S複合欠陥発光強度はEr発光強度の減少とともに増大し、相補的に振る舞うことが明らかになっている。一方、誘導放出条件下では、Er-2O発光強度は注入電流密度に依存せず、ほぼ一定である。

本発光デバイスは、図4に示されるように、 n^+ -GaAs基板上に作製されており、活性層の堆積前に水素希釈 H_2S をドーピングガスとしてn型GaAsバッファ層およびn型GaInPクラッド層が成長されている。したがって、観測されるS複合欠陥発光はn型層の成長後に反応管内に残留するSのメモリー効果によるものと考えられる。そこで、成長用基板を p^+ -GaAs(001)基板に変更し、成長する層の順番を逆にしてデバイスを作製した。

得られたp型基板上での、GaAs:Er,Oを活性層とするデバイスにおいてもやはりGaAsバンド端でのレーザ発振が観測された(図9)。しかしながら、その発振しきい値電流はn型基板上のものに比べて増大した。これは上部電極ストライプ下のn型コンタクト層やn型GaInPクラッド層の抵抗率が、n型基板上のp型GaAsコンタクト層やp型GaInPクラッド層に比べて低いことによる注入電流の広がり起因するものと考えられる。また、ELスペクトル測定より、n型基板上のデバイスで観測されたS複合欠陥発光がほぼ完全に消滅していることが分かった。p型基板上のデバイスで観測されたEr-2O発光強度の注入電流量依存性を図9に示す。先に述べたn型基板上の結果と同様に、Er-2O発光強度は注入電流量の増加とともに減少し、バンド端のレーザ発振以降は一定となる。しかしながら、自然放出領域でのEr-2O発光強度の減少はS複合欠陥の消滅により抑制されていること

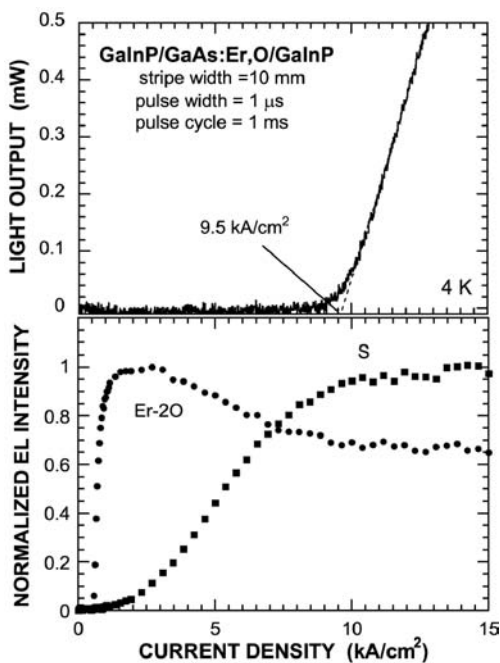


図8 Er-2O発光強度の注入電流量依存性 .

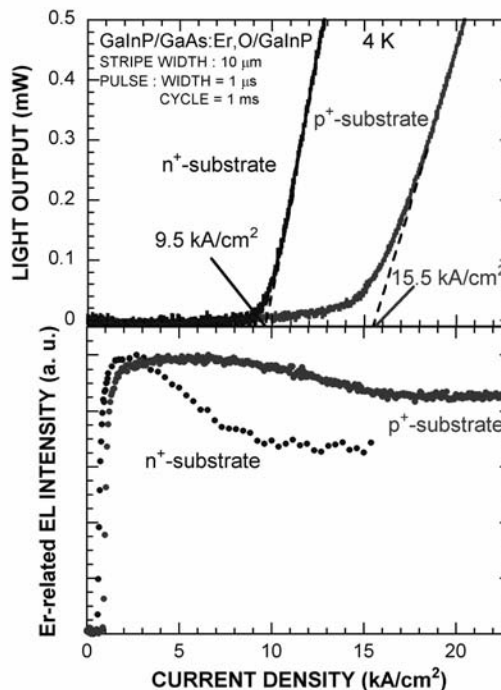


図9 光出力およびEr-2O発光強度の電流注入量依存性 . (n型とp型基板上デバイスの特性比較)

が分かる。一方、p型基板上においてなお観測されるEr-2O発光強度の減少は励起されたErイオンのエネルギーが注入キャリアへの移動するオージェ過程によるものと考えられる。

4 . まとめと今後の課題

OMVPE法によりEr添加濃度が極めて低いGaAs:Er,Oを作製した。すべての試料において、GaAsバンド端発光とEr-2O発光の両方が観測され、それらの発光強度が作製時のEr流量に依存して相補的に変化することを明らかにした。また、Er-2O発光強度の測定温度依存性において、低温域で発現する新奇な発光挙動を観測し、Cの関与したオージェ過程によることを明らかにした。

EL測定において希土類添加半導体を母体として初めて電流注入下でGaAsバンド端レーザ発振を観測した。また、バンド端でのレーザ発振とEr-2O発光との関わりを調べ、自然放出領域ではEr-2O発光強度は注入電流量の増加とともに減少し、誘導放出領域では一定となることを明らかにした。現在のところ、「ダブル励起」を行うには、GaAsバンド端レーザ発振エネルギーが、基底状態($^4I_{15/2}$) - 第3励起状態間エネルギー($^4I_{9/2}$)に比べて小さく、状態間の直接励起が期待できない。今後、レーザ発振エネルギーがErイオンの4f殻準位と共鳴するようにデバイス構造を見直し、レーザ発振がEr-2O発光特性へ及ぼす効果について調べる予定である。

謝辞

本研究成果の一部は本学先端科学イノベーションセンター兼松泰男教授、市田秀樹助教との共同研究によるものである。また、本研究の一部は、研究拠点形成費補助金グローバルCOEプログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」(大阪大学) 文部科学省科学研究費補助金学術創成研究費(19GS1209) 特定領域研究[希土類形態制御](19018014) 萌芽研究(19656082)の研究費支援のもとに実施された。

参考文献

- [1] K.Takahei and A. Taguchi, J. Appl. Phys., 74, 1979 (1993)
- [2] A. Koizumi, Y. Fujiwara, A. Urakami, K. Inoue, T. Yoshikane, Y. Takeda, Appl. Phys. Lett., 83, 4521 (2003)
- [3] A. Koizumi, Y. Fujiwara, A. Urakami, K. Inoue, T. Yoshikane, Y. Takeda, Physica B, 340/342, 309 (2003)
- [4] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, A. Carnera, Phys. Rev. B 57, 4443 (1998)
- [5] K. Nakamura, S. Takemoto, Y. Terai, M. Suzuki, A. Koizumi, Y. Takeda, M. Tonouchi, Y. Fujiwra, Physica B, 376/377, 556 (2006)
- [6] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa and A. Carnera, Phys. Rev. B. 57, 4443 (1998)
- [7] A. Taguchi, K. Takahei, and Y. Horikoshi, J. Appl. Phys. 76, 7288 (1994)
- [8] M. Pilkuhn, H. Rupperecht, S. Blum Solid state Electronics 7, 905 (1964)

用語説明

有機金属気相エピタキシャル (OMVPE) 法

原料物質の一部もしくは全部を有機金属化合物として基板結晶上に供給し、熱分解反応と表面反応によりエピタキシャル成長を行う方法であり、大面積にわたる均一なエピタキシャル成長に適している。

Er励起断面積

Er励起断面積とは、母体（本研究の場合GaAs）からEr³⁺イオンへ輸送されるエネルギー効率の指標となる値である。具体的には以下のレート方程式で表記される。

$$\frac{dN_{Er}^*}{dt} = \sigma\Phi(N_{Er} - N_{Er}^*) - \frac{N_{Er}^*}{\tau_{off}}$$

: Er励起断面積 (cm²)、 Φ : フォトンフラックス (cm⁻²s⁻¹)、N_{Er}: 添加したEr濃度 (cm⁻³)
N_{Er}^{*}: 励起状態にあるEr濃度 (cm⁻³)、 τ_{off} : 立ち下がり時間 (s)

エネルギーバックトランスファー

Er³⁺イオンからGaAs母体へのエネルギーの逆輸送を示す。Er³⁺内殻遷移のエネルギーはGaAsのバンド間より小さい。しかし、複数のフォノンからエネルギーを補うことで (Multi-phonon process)、GaAsへのエネルギーの逆輸送が可能となる。