

混晶半導体自然超格子における新機能光物性の発現

New Functional Optical Properties of Spontaneous Superlattice Structures in Alloy Semiconductors

研究代表者 神戸大学工学部助手

喜多 隆

Research Associate, Faculty of Engineering, Department of Electrical and Electronics Engineering, Kobe University
Takashi KITA

Photocurrent polarization of long-range ordered $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ alloys have been systematically investigated. The ordered $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ is a compositional modulated superlattice of $\text{Ga}_{0.5+\eta/2}\text{In}_{0.5-\eta/2}\text{P}$ and $\text{Ga}_{0.5-\eta/2}\text{In}_{0.5+\eta/2}\text{P}$ monolayer planes, where η is long-range order parameter. Photocurrent (PC) spectra of ordered $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ show a continuous variation as a function of η . The PC edge of the [110] polarization is lower than one of the $[1\bar{1}0]$. The observed anisotropy in the PC spectra is due to a crystal-field splitting at the valence-band maximum in ordered $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$. From a theoretical analysis of PC, epitaxial film thickness and electronic properties such as carrier-diffusion length have influence on the anisotropy of the PC spectra together with the absorption coefficient. Especially oscillator strength is a key parameter in the anisotropic character. Our PC theory including a distribution of η in the epitaxial film well agrees with the measured data. The polarization spectra defined by $(I_{110} - I_{\bar{1}\bar{1}0}) / (I_{110} + I_{\bar{1}\bar{1}0})$, where I_{110} and $I_{\bar{1}\bar{1}0}$ are the PC signal intensities measured at the [110] and $[1\bar{1}0]$, respectively, show a single broad peak. The maximum polarization reaches about 50% at the lowest transition energy. Even at room temperature, a clear polarization signal was observed.

研究目的

近年急速にわれわれの生活に浸透し、欠くことのできないものとなってきた光エレクトロニクス技術では、混晶半導体の多層超薄膜構造によるポテンシャル制御技術が重要である。2種類以上の半導体からなる混晶半導体ではその組成制御によりバンドギャップを制御でき、組成制御された混晶半導体のヘテロ接合によりポテンシャル制御を可能にしてきた。近年のエピタキシャル薄膜結晶成長技術の進歩により、通常バルク結晶では無秩序合金となったり、混ざらないで相分離を起してしまうような2種類の化合物半導体を合金として結晶成長させることができるようになってきた。最近、このような非平衡状態でのエピタキシャル結晶成長過程において原子の配列に自己秩序化が発現し、混晶半導体中に“自然”に超格子が形成されることが発見

され、新機能材料として注目されている。混晶半導体中の自然超格子の形成はGaInP、GaAlAs、GaInAs、GaAsSb、SiGeなど多くの混晶半導体で発見され、単原子層単位の周期構造を持つことが明らかになっている。本研究では、これまでに得られた混晶半導体自然超格子の電子状態に関する知見に立脚し、さらに物性研究を発展・応用させるため、原子のスケールで摂動を受けた電子状態によって新しく発現する光物性の基礎的な特性を実験・理論の両面から明らかにし、新機能デバイスの検討を行うことを目的としている。

研究経過

実験ではOMVPE結晶成長法によりGaAs(001)基板に $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 成長した。試料は基板温度660~730°Cの間で制御し、V/III族ガス供給比は202に固定して成長した。透過電子顕微鏡による構造解析によりえられた結

晶学的秩序状態の異なる試料に対して実験を行った。本研究では自然超格子の基礎的な機能光学特性を調べるため実際にショットキー接合を持った素子構造を作製した。エピタキシャル膜の不純物タイプはn型で、濃度は $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ である。ショットキー表面の内部電圧は電流電圧特性から0.8Vであった。

自然超格子の光学的特性：

光電流測定を極低温(15K)から室温までの広い温度範囲で行い吸収過程で見られる光学的機能特性を調べた。また、エレクトロリフレクタンス・スペクトルの偏光解析によりバンド間遷移選択則を検証した。

規則化パラメータによる光学的特性の制御：

エピタキシャル条件をコントロールして得られたいくつかの試料について上記の一連の実験を行い、観測された光電流スペクトルと光電流理論との詳細な結果から規則化パラメータの決定、およびエピタキシャル膜中での分布を調べた。

研究成果

GaInP自然超格子は4つの等価な $\langle 111 \rangle$ の内 $[\bar{1}\bar{1}1]$ と $[1\bar{1}\bar{1}]$ の2方向に垂直なIII族原子面にGa、In原子が多く含まれる原子層が交互に配列して一種の組成変調型の超格子を形成する。この様子をモデルであらわしたのが図1である。この図で黒丸がP原子、白丸、白黒2重丸がそれぞれGa、Inが多く含まれる原子層で、 $\text{Ga}_{0.5+\eta/2}\text{In}_{0.5-\eta/2}\text{P}$ と $\text{Ga}_{0.5-\eta/2}\text{In}_{0.5+\eta/2}\text{P}$ の単原子層超格子として記述できる。ここで η は規則化パラメータと呼ばれ、自然超格子構造の秩序度を示す重要なパラメータである。図2は今回作製した試料の代表的なものについて実際に透過電子線回折像を観測した結果である。図1に示されるようにGa、Inが規則的に配列しているようすが明確に見て取れる。

このような長距離の規則構造の存在によって結晶の持つバンド構造は強く影響を受ける。この様子は図3に示してある。(1)自然超格子形成により $\langle 111 \rangle$ 方向に本来の周期構

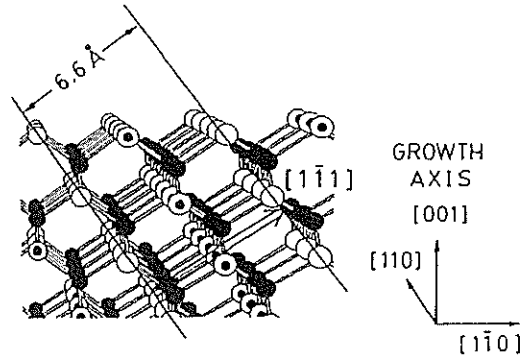


図1 GaInP自然超格子構造。

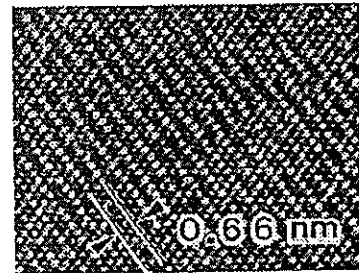


図2 GaInP自然超格子の透過電子線回折像。

造の2倍の構造が現れるために、L点方向のブリルアンゾーンが半分になる。その結果、従来のバンド構造はこの新しいブリルアンゾーンで折り返され、秩序構造を持たなければL端にあった電子状態が Γ 点に現れることになる。(2)折り返してきたL点はもともとあった Γ 点と相互作用し、その結果バンド間反発をする。(3) $\langle 111 \rangle$ 方向の結晶の周期的歪み場により価電子帯の頂上で縮退が解け、その結果光学遷移異方性が発現する。ここで、自然超格子の座標軸x, y, zの定義に注意しなければならない：秩序構造によって結晶の対称性が変わり、z軸は $[\bar{1}\bar{1}1]$ または $[1\bar{1}\bar{1}]$ に定義され、x, yはそれぞれz軸に垂直な面内で新しく決まる。従って、結晶成長面は(001)なのでエピタキシャル表面で $[110]$ と $[1\bar{1}0]$ の間で価電子帯分離に伴う大きな偏光異方性が期待できる。

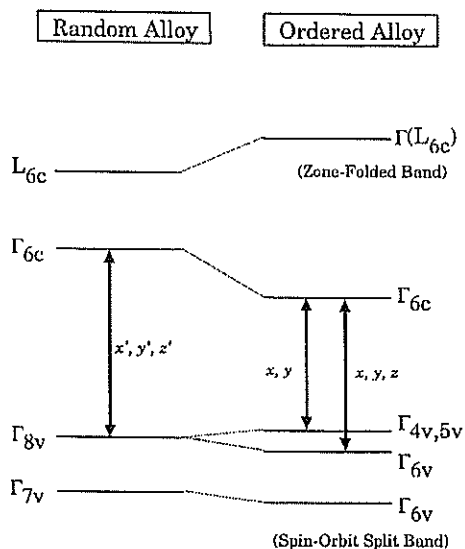


図3 自然超格子構造による新しいバンド構造の創製。

図4はいくつかの結晶成長温度で成長された試料について観測した光電流スペクトルである。測定は15Kで行った。黒丸、白丸はそれぞれ[110]、 $[1\bar{1}0]$ 偏光で測定されたスペクトルである。結晶成長温度が660°Cから730°Cにあげられるにつれ光電流スペクトルの立ち上がりは徐々に低エネルギー側にシフトし、偏光異方性もだんだんと大きくなっていくことが観測される。[110]偏光で測定したスペクトルは規則化に伴い低エネルギー側で立ち上がり、730°Cで作製した試料ではスペクトル立ち上がりの異方性は10meVに達している。[110]が低エネルギー側で立ち上がる理由はこの偏光方向において $\Gamma_{6c}-\Gamma_{4v}$ 、 Γ_{5v} 遷移の寄与が最大になるため、これは図3で示した自然超格子形成による遷移選択則と見事に一致する。しかも、成長条件により光電流スペクトルを連続的に制御できることが明らかになった。これは、規則化パラメーターが結晶成長条件で制御でき、 $\text{Ga}_{0.5+\eta/2}\text{In}_{0.5-\eta/2}\text{P}$ / $\text{Ga}_{0.5-\eta/2}\text{In}_{0.5+\eta/2}\text{P}$ の単原子層超格子の η が制御でき

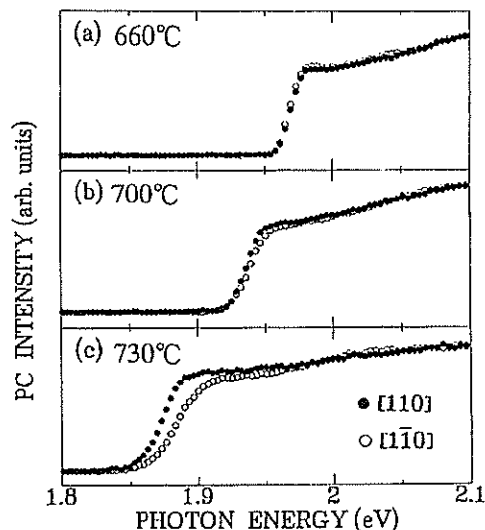


図4 結晶成長温度によって規則化パラメーターを制御した $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 自然超格子の光電流スペクトル。

ていることに他ならない。これまでの我々の研究結果と比較して、今回測定した試料の規則化パラメーター η は660°C、700°C、730°Cのものについてそれぞれ0.14、0.38、0.58であることがわかった。

光電流スペクトルの特性と自然超格子構造をより詳しく調べるために、理論計算によるスペクトルの解析を行った。ショットキー接合における光電流スペクトルは以下の式で与えられる。

$$I = e\gamma\Phi\alpha \left[\int_0^w \exp(-\alpha x) dx + \int_w^\infty \exp(-\alpha x - |w-x|/L_p) dx \right]$$

ここで、 α 、 γ 、 Φ はそれぞれ吸収係数、量子効率、光束をあらわし、 L_p 、 w 、 t はそれぞれキャリアの拡散係数、空乏領域幅、エピタキシャル膜厚を示す。計算では次の3つの重要な現象を考慮に入れている：(1) $\Gamma_{6c}-\Gamma_{6v}$ 遷移強度がスピン軌道分離バンドとの相互作用で変化する影響。(2) エピタキシャル膜内での秩序相ドメイン間での η の分布。

(3) 単原子層内でのランダムアロイ揺らぎの効果。

730°Cで成長した試料の光電流スペクトルに対して理論計算を行い比較したのが図5である。測定されたスペクトルを計算結果とより詳しく比較するために光電流スペクトルの微分スペクトルの比較を行っている。計算の結果は秩序相ドメイン間での η の分布が0.04としたときに実験結果とよい一致が得られ、エピタキシャル膜内での秩序相の分布や超格子構造による波動関数制御により光学遷移強度が変化していることが明らかになった。

光電流スペクトルの異方性をもう少し定量的に見るために新しく「偏光度」を $(I_{110} - I_{\bar{1}\bar{1}0}) / (I_{110} + I_{\bar{1}\bar{1}0})$ で定義して測定結果を分析した。ここで I はそれぞれの添字の偏光方向に観測される光電流強度をあらわす。図6は様々な温度で測定した光電流スペクトルの偏光度をプロットしている。偏光度スペクトルは1つのブロードな構造を持ち、ピークエネルギーは $\Gamma_{6c} - \Gamma_{4v}, \Gamma_{5v}$ 遷移に一致し、ピーク値は50%に達している。しかもこの偏光度

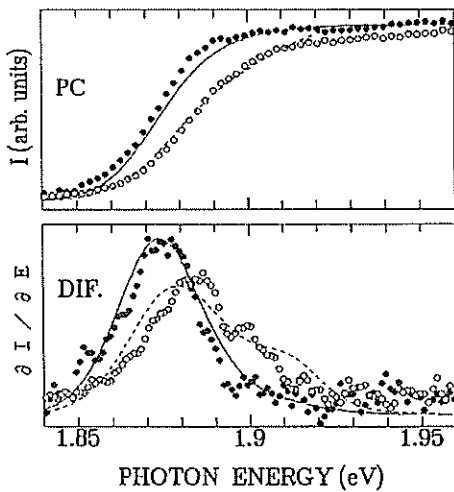


図5 光電流スペクトルおよびその微分スペクトルの理論計算との比較。丸印は実験、実線、点線が計算結果を示す。

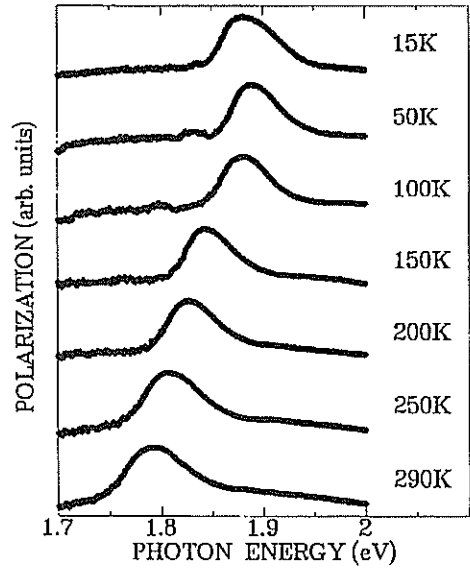


図6 光電流スペクトルの偏光異方度の測定温度依存性

は η の分布の影響で室温でもほとんど変化せず、偏光検出素子などの実用化にきわめて有望であるといえる。

今後の課題と発展

今回の研究で自然超格子構造による偏光異方性の発現が明らかになり、それに伴う吸収偏光異方度を実際にデバイス構造を作製して検証できた。今後は、より大きな偏光異方性を示す材料のデザインを行うとともに、電界や光による偏光異方度の制御が期待される。

発表論文リスト

1. T.Kita, A.Fujiwara, H.Nakayama, and T.Nishino, "Absorption Polarization in Monolayer Superlattices of Long-Range Ordered GaInP", Proc. 7th International Conference on Superlattices Microstructures and Microdevices, Banff, pp.393-394 (1994).
2. T.Kita, A.Fujiwara, H.Nakayama, and T.Nishino, "Photocurrent Polarization in Long-Range Ordered GaInP", Applied Physics Letters Vol. 66, No.14, pp.1794-1796 (1995).