

歪補償構造を有する

Si 基板上 III-V 族希薄混晶半導体発光素子に関する研究

2015 年 1 月

博士（工学）

浦上法之

豊橋技術科学大学

歪補償構造を有する Si 基板上 III-V 族希薄混晶半導体発光素子に関する研究

論文要旨

Si 基板上への擬似格子整合系 III-V 族希薄混晶半導体を基礎とした発光素子の形成により、Si 系モノリシック型光電子集積回路の実現が期待される。しかしながら、格子定数差に起因した歪の蓄積および発光層材料の高品質化が現状の問題点として挙げられる。本研究では、これらの問題に対して、歪補償層の検討および活性層材料として有望な GaAsN 系希薄窒化物混晶の高品質化を目的とした。

初めに、基板として用いる GaP/Si 構造における GaP 層に蓄積する圧縮歪に対する歪補償を、BGaP および GaPN 層の導入により検討した。結晶成長または素子作製時の熱工程における熱膨張を考慮して、B および N 組成をそれぞれ 3%とした場合に BGaP および GaPN 層の厚さを 200nm 以上と設計することで、歪補償が可能であることを示した。BGaP を分子線エピタキシー法により成長した結果、B 原料の供給の困難さに加えて成長表面での結合の歪による取り込み効率の低下により、歪補償に要求される B 組成 2.1%以上は得られなかった。そのため、GaP/Si 構造における歪補償可能な材料として、N 組成が安定して 3%以上得ることができる GaPN が適当であることがわかった。

次に、活性層材料とする自己形成 InGaAsN/GaP 量子ドット構造の成長条件の最適化を行った。原料供給量および窒素プラズマ電力を変化させて成長し、InGaAsN 島の密度として最大で $4.9 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ を実現した。本技術を基に、Si 上発光素子を見据えて、GaP/Si 構造上へ多積層化を行った結果、不純物添加 Si 基板と比較して InGaAsN QD の発光強度は極めて低かった。そこで、熱処理による発光強度の増大を検討した。熱処理後には、発光強度は最大で 2.5 倍程度増加したが、画期的な改善方策とはならず、結晶成長時点において高品質化が必要であることが明確となった。

希薄窒化物混晶の高品質化に対して、母材表面の窒化と数原子層の母材で埋め込む過程を繰り返す新たな結晶成長法を提案し、GaAsN 単一量子井戸(SQW)構造の作製に適用した。GaAs(001)表面において (1×4)表面超構造を示す窒化条件を用いたとき、GaAsN SQW の発光特性が最も優れていた。窒化後の GaAs 中間層の薄層化により、N 組成の空間的な揺らぎに起因した局在状態の形成を抑制可能であることを示した。更に、窒化層が単原子層であることから、相分離を抑制しながら一般的な GaAs の成長温度において成長可能であることが明らかとなった。以上の効果により、N 組成が 3.3%程度まで発光強度の低下のない高品質な GaAsN/GaAs SQW を実現した。

Study on III-V dilute semiconductor alloy on Si substrate for light emitting devices with strain compensated structure

ABSTRACT

Pseudomorphic formation of optical devices based on III-V dilute semiconductor alloys on Si substrate is one of the key techniques for realization of monolithic optoelectronic integrated circuit. However, strain accumulation related to lattice mismatch and low quality active materials in the layer structure are essential problems. This doctoral thesis presents study on strain compensation layer and growth of high quality GaAsN based dilute nitride alloys as the active material for optical devices on Si substrate.

First, BGaP and GaPN strain compensation layer were investigated for applicable to GaP/Si heterostructure. BGaP and GaPN layer over 200 nm thickness can compensate the compressive strain of GaP layer on Si substrate in cases of B and N composition of 3%, considering different thermal expansion coefficient between GaP based alloy and Si substrate. Growth of BGaP layer was demonstrated by molecular-beam epitaxy equipped with electron beam gun as a B source. The desired B composition of over 2.1 % couldn't be achieved, because of supply difficulty of B species due to low vapor pressure and high immiscibility. These results suggest that GaPN is suitable alloy as the strain compensation layer for GaP/Si heterostructure, realistically.

Next, an optimization of growth conditions for self-assembled InGaAsN/GaP quantum dot (QD) structure was investigated to apply for the active material. The maximum density of InGaAsN islands was achieved $4.9 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ with small height distribution. Luminescence intensity from InGaAsN/GaP QD active region grown on GaP/Si heterostructure was very low compared to doped Si substrate. It is clarified that the preparation of high quality crystals at as-grown is necessary, because thermal annealing is not breakthrough technique for the improvement of luminescence intensity.

The new method for growth of dilute nitride alloys included surface nitridation and few monolayer regrowth was proposed and application for GaAsN/GaAs single quantum well (SQW) structure. In case of GaAs(001) surface, good luminescence properties were obtained with (1×4) surface reconstruction after nitridation. Thinning the GaAs spacer layer after nitridation was suppressed the formation of localization states related to distribution of N composition. Additionally, high temperature growth could be achieved without phase separation. For these effects, high quality GaAsN/GaAs SQW without degradation of luminescence intensity up to 3.3% of N composition was realized.

2.4.2 PL 特性におよぼす構造不規則性の影響	25
2.4.3 測定装置構成	28
2.5 原子間力顕微鏡	29
参考文献	31
第3章 希薄硼素化および希薄窒化物 GaP 系歪補償層の検討	33
3.1 緒言	33
3.2 BGaP および GaPN 歪補償層の組成依存性	34
3.3 分子線エピタキシー法による硼素添加の実現および実験条件	36
3.4 BGaP 混晶の B の取り込みに与える成長条件依存性	37
3.5 GaP 中への B の取り込みに対する歪の影響	39
3.6 結言	44
参考文献	46
第4章 InGaAsN/GaP 量子ドット活性層の検討	49
4.1 緒言	49
4.2 実験方法	50
4.3 自己形成 InGaAsN/GaP QD 島の密度および高さ分布に対する成長条件依	53
4.3.1 III 族原料の供給量依存性	53
4.3.2 プラズマ電力依存性	57
4.4 多積層化および Si 上への成長	59
4.4.1 InGaAsN/GaP QD の多積層化における GaP 中間層厚さ依存性	59
4.4.2 Si 上積層 InGaAsN/GaP QD の成長	61
4.5 熱処理条件および熱耐性に関する検討	63
4.6 結言	64
参考文献	65

第5章 GaAsN系希薄窒化物半導体の高品質化に向けた表面窒化を用いた 結晶成長の検討	67
5.1 緒言	67
5.2 窒化によるGaAs表面超構造の変化	69
5.3 表面窒化GaAsN/GaAs量子井戸の作製方法	71
5.4 表面窒化GaAsN/GaAs量子井戸の成長および発光特性	73
5.5 表面窒化によるGaAsN成長法の非発光再結合中心の低減効果	80
5.6 結言	81
参考文献	83
第6章 総括	85
謝辞	89
研究業績	93

第1章 序論 —光電子集積回路に向けた材料開発—

1.1 光電子集積回路

1.1.1 半導体デバイスの発展と現状

1947 から 1948 年にかけて、AT&T ベル電話研究所の Bardeen、Shockley、Brattain によりゲルマニウム(Ge)を用いた点接触型および接合型バイポーラ・トランジスタが発明された[1]。そして 1958 年には、Texas Instruments 社の Kilby により集積回路(IC)が発明され、同時期の 1960 年には AT&T ベル電話研究所の Kahng、Atalla により金属酸化物半導体電界効果トランジスタ(MOSFET)が発明された[2]。これら個々の電子デバイスはモノリシック(monolithic)IC 化することで大規模集積回路(LSI)の性能は飛躍的に向上し、現在では情報化社会には必須であるマイクロプロセッサやメモリーを筆頭に、センサ、ネットワークを支える基盤技術となっている。IC の発展は、微細化により牽引されてきた[3]。素子の微細化によりトランジスタ 1 個当たりの消費電力は低減され動作速度は向上するが、集積された素子数の増大によりチップ全体の発熱量が増加する。また、素子サイズの減少により配線間隔や配線断面積も低減することになり、配線遅延の問題が顕在化している。この問題解決のためにはマルチコア化による並列処理が導入されているが、コア数の増大はプロセッサの処理がデータ転送により律速される状況を生み出している。MOSFET 自身は、短チャネル効果の抑制に有効な三次元ゲート構造による低消費電力化や低発熱化が図られている[4]。今後の微細化では、MOSFET のゲート長が 10nm 以下に縮小すると予測されており、マルチゲート構造を採用した場合の絶縁膜の厚さは 2nm 以下と予想されている[5]。その結果、漏れ電流や寄生抵抗・容量の充放電による消費電力の増加や信号伝播遅延などの問題に加え量子効果や表面散乱など新たな影響を考慮する必要がある。以上の様に、Si 電子技術は従来の延長線上で高性能化が図りにくく、新ゲート絶縁膜など新材料やスピンの導入など新構造に注目が集まっている[3]。

一方で光デバイスに関しては、1962 年に General Electric 社、IBM、マサチューセッツ(Massachusetts)工科大学の共同研究により達成された GaAs pn 接合レーザダイオード(LD)の液体窒素中でのパルス駆動発振[6]を契機に、1963 年に Kroemer による異種接合構造による低閾値化の提案、1970 年にはベル研究所の Hayashi、Panish らやソ連科学アカデミーの Alferov により同時期に GaAs/AlGaAs 二重異種接合(DH)構造 LD の室温連続発振が報告に至り[7]、今日のグローバルネットワークの根幹を成す光ファイバーによる長距離光通信の実用化へと続いている。更には、量子井戸(QW)や量子ドット(QD)などの低次元量子構造や面発光レーザ(VCSEL)などにより低閾値化や新構造などが実現されてきた[8]。現在では青色 LD の実現により、ほぼすべての色の光が実現された

表 1.1 Si 系 OEIC にて検討されている波長帯と受光素子と光導波路[16].

波長帯	可視光~1.1 μm	1.1 μm ~
受光素子	Si PD	InGaAs, SiGe PD
光導波路	SiO ₂ /SiON, α -Si:H	SiO ₂ /Si

ことにより半導体発光素子は光微細加工、照明および光通信など列挙しきれないほどに現代の生活に欠かせないものとなっている。

1.1.2 光電子融合技術

Si LSI 技術は、その基本素子である MOSFET の微細化技術の発展により高速化並びに高機能化を実現してきた。しかし現在では、微細化の物理的限界に直面し、データ転送がチップの性能を律速する状況に直面している。LSI には電気配線を用いることが当たり前の時代において、LSI に光配線を導入し信号伝送に用いる概念が 1984 年に Goodman により提唱された[9]。概念が発表されて以降、LSI 材料の Si 基板上に発光素子として III-V 族化合物半導体である GaAs あるいは InP を成長させ、電子回路と光素子を同一チップ上に集積した光電子集積回路(OEIC)の実現に向けて多くの研究開発が行われた[10]。今日では、LSI と光導波路により構成した光回路や変調器を集積し、電子技術の知能・情報機能と光素子の高速大容量伝送機能を融合する目標を掲げたシリコン・フォトニクス(silicon photonics)という研究分野が確立している[11-13]。光ファイバー通信の成功から光による情報伝送の有用性は明らかであり、スーパーコンピュータ内の配線を含むモジュール(module)間から LSI チップ間において光配線が実現され[14]、究極的には三次元配線やチップ内光配線が想定されている[15]。Si 貫通ビア(via)を通した三次元金属配線と比較して、伝送時間や放熱性に関して抵抗や容量成分が考慮されないため光配線は有利である[10]。

シリコン・フォトニクスの研究開発では、表 1.1 に示すように発光素子の波長帯により光導波路など光受動素子や受光素子の材料が変わる[16]。古くは、GaAs 系および InP 系化合物半導体 OEIC にて、それぞれ光通信波長帯である 0.8 μm および 1.3 μm ならびに 1.5 μm の波長帯が用いられてきた。しかし Si 系 OEIC においてチップ内光配線を想定した場合、既存の通信用石英光ファイバーを用いないため、光ファイバー内の光伝搬損失を減少するための光通信波長帯の使用は必ずしも要求されない。研究が分岐する発光素子の波長域は、1.1 μm といった単結晶 Si の吸収端以上またはそれ以下の波長域である。

1.3 μm ならびに 1.5 μm の長波長光通信帯の波長域では、Si は透明であるため光導波路のコアとして利用できる。Si の屈折率はおよそ 3.5 で、光導波路のクラッドとして屈折率が 1.4-1.5 の SiO₂を用いた場合、光導波路のコアとクラッドの屈折率差を 2 以上

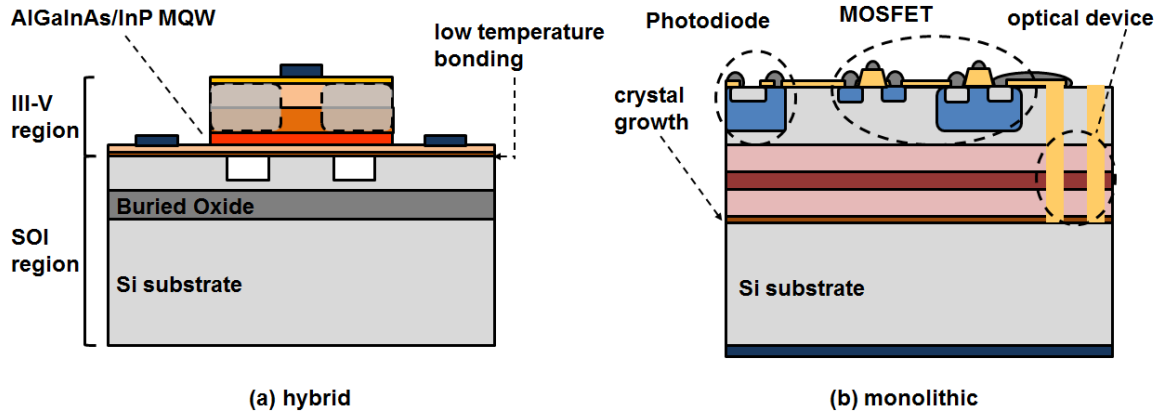


図 1.1 Si 上発光素子. (a)ハイブリッド型[19]および(b)モノリシック型[10,22].

と大きく取ることができるため、強い光閉じ込めが可能である[17]。SiO₂/Si 系光導波路では光閉じ込めが強いため、曲率半径を μm 単位に縮小することが可能となる。受光素子には、光通信用 InGaAs や(Si)Ge フォトダイオード(PD)が必要とされるが、InGaAs や Ge は Si に対する格子不整合率が 4%以上あり、格子不整合転位からなる貫通転位の解消が課題となる。その対策としては、有機系材料を介した接着や素子面積の縮小化が検討されている[10]。

Si の吸収端よりも短波長域は、Si を受光素子として用いることができ LSI との材料親和性は非常に高い。光導波路のクラッドに SiO₂ を用いた場合、光導波路のコアは SiON に加え $\alpha\text{-Si:H}$ が候補となる。光の波長が 0.8-0.9 μm において、SiO₂ の比屈折率は 1.4 である。SiON の屈折率は N 添加量によるが 1.5 程度とすると、屈折率差は 0.1 前後である。これは、微細な配線の形成が困難であることを意味する。その一方で、 $\alpha\text{-Si:H}$ の吸収端は 0.8 μm 程度であり波長 1.1 μm まで屈折率は 3.0-3.5 と非常に高いため[18]、発光素子の波長が 0.8 μm 以上で強い光閉じ込めが可能となる。それに加えて、化学気相堆積法により 300°C 以下での低温成膜可能であることから、耐熱性が低い低誘電率 (low- k) 層間絶縁膜の上へ光配線が形成可能である。

Si チップ上に光源を搭載する方法としては、LSI プロセス後の Si へ金属や有機樹脂を介して GaAs や InP 基板上に作製された発光素子を直接融着するハイブリッド (hybrid) 型が主流である[19-21]。ハイブリッド型は、図 1.1(a)に示すように、LSI と発光素子をそれぞれ成熟した技術により個々に作製した後に一体化するため、それぞれの素子性能が保証できる利点がある。ハイブリッド型 OEIC が用いる波長帯は、主に 1.1 μm 以上の長波長光通信帯が想定されている。近年では、1.31 および 1.55 μm 帯の発光素子に InAs/GaAsQD 構造および AlGaInAs/InP QW 構造をそれぞれ Si 基板に接着する材料の組み合わせとして実証されている[19,21]。しかし発光素子の大きさは光の波長に制限されるため、小型化が進む LSI の大きさと比較して 10 から 1000 倍程度大きい。また貼り付けにより一体化するため、本質的に多数の光源を搭載することは難しく、多

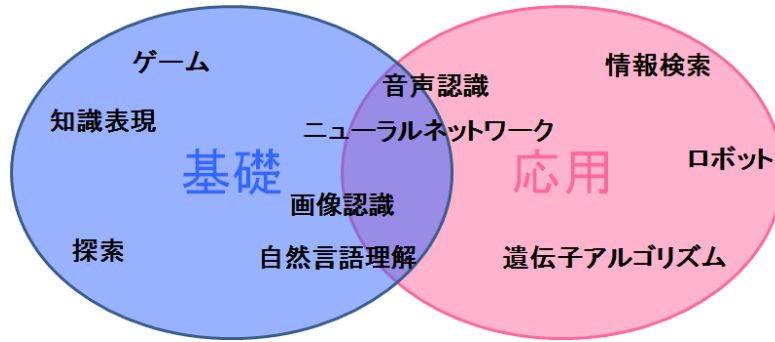


図 1.2 人工知能に関する研究分野[8].

数の発光素子を電子回路上に自在に配置することは困難である。その一方で、図 1.2(b) に示すように Si 基板上に発光素子を直接結晶成長により実現するモノリシック型が Yonezu らによって提案されている[10,22]。モノリシック型 OEIC が用いる波長帯は、可視光から $1.1\mu\text{m}$ 以上と発光材料の選択により幅広い。図 1.1 (b)に示すモノリシック型 OEIC は、光の並進性を利用した三次元多積層を想定した構造であり、光信号を並列に受光し、各回路単位で演算して光信号を出力することを想定している。また Si 層で発光素子層を挟み込む構造であるため、LSI 作製過程において自由な位置への発光素子の形成が可能となる。モノリシック型 OEIC を用いる場合、リソグラフィ技術により数 μm の LED をチップ内に自在に配置可能であるため[22]、発光素子の集積度はハイブリッド型 OEIC と比較して向上することが容易である。

Si 電子技術の代替素子としてだけでなく、モノリシック型 OEIC の応用先としてニューラルネットワーク(neural network)が挙げられる[23]。ニューラルネットワークは人の脳機能を模倣した情報処理システムであり、人と同じ程度に世の中の目標を達成し問題を解決できるコンピュータプログラムとして研究されている[24]。小型化や低消費電力化を想定した固体素子には、要素素子として超並列演算機能を有するモノリシック型 OEIC が適していると考えられる。更には、図 1.2 に示すように人工知能に関する研究分野[25]を組み合わせ、知識表現や画像認識だけでなく学習能力など脳機能を持った新しい固体素子への応用が挙げられる。

1.2 III-V/Si ヘテロエピタキシーによる発光素子の

現状と課題

図 1.3 に主な III-V 族化合物半導体の格子定数とバンドギャップ・エネルギーの関係を示す。LSI の材料である Si 上に結晶成長技術を用いて発光素子を構成する III-V 族化合物半導体を成長(III-V/Si ヘテロエピタキシー)することは、間接遷移型半導体である Si を高効率に発光する材料として用いることが困難なことから、Si 系モノリシック型

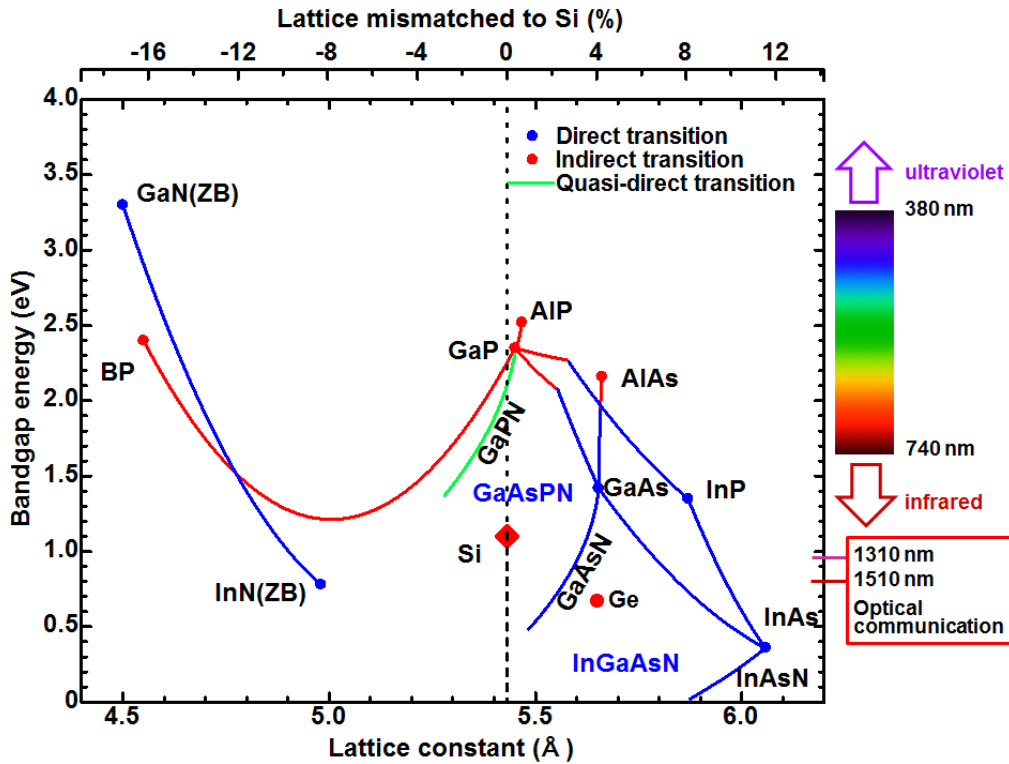


図 1.3 III-V 族化合物半導体混晶のバンドギャップ・エネルギーの格子定数依存性. ただし、ウルツ鉱構造を有する III 族窒化物半導体および Sb および Bi 系混晶は表示していない. 上側の横軸は、Si との格子不整合率を表している.



図 1.4 エピタキシャル成長の成長様式.

OEIC に搭載する発光素子の実現に対して重要な課題の一つである[15]。本節では、一般的な結晶成長様式に続き、Si 基板上へお n 発光素子形成の従来技術である格子不整合系ヘテロエピタキシーと擬似格子整合系ヘテロエピタキシーの現状と課題を述べる。

1.2.1 成長様式

III-V ヘテロエピタキシーの場合、結晶構造の違い、格子定数の違い、化学的性質の違いにより、結晶成長は複雑な様相を示す。同種の結晶成長(ホモエピタキシャル成長)や図 1.3 に示した GaAs 上の AlGaAs など、基板との格子定数がほぼ一致して結晶構造が同じ物質を成長する場合、Frank-van der Merwe(F-M)型の成長様式をとる(図 1.4 参照)。F-M 型成長様式では、基板上に二次元核が形成され、この結晶核が面内方向に拡大する過程で基板表面全体を覆うことにより、成長層が一原子層ずつ規則正しく層状成長

する。基板と成長層の格子定数が異なり両者の結合力が強い場合、初期は F-M 成長様式と同様に層状成長するが、成長膜厚が臨界値を越すと格子定数差に起因する歪エネルギーを緩和するように三次元に島状成長に移行する Stranski-Krastanov(S-K)型の成長様式を示す。GaAs 上の InAs や Si 上の Ge では、S-K 型の成長様式を用いた自己形成量子ドット(SAQD)の作製に用いられている[26]。基板と成長層の格子定数差が大きく、基板の表面エネルギーに対して成長層の表面エネルギーが大きいときは、成長初期から三次元島が形成して成長方向に大きくなることで結晶成長が進行するため、Volmer-Weber(V-W)型の成長様式となる。V-W 型成長様式はヘテロエピタキシー(hetero epitaxy)において最も一般的な成長様式である。

一般的に III-V/Si ヘテロエピタキシーでは、V-W 型成長様式を伴う三次元成長となる。三次元成長の過程で側面に(111)面に沿うファセット(facet)が形成することがあり、成長島の合体した連続膜において積層欠陥となる。また、島同士が合体して連続膜になった領域においても転位が発生する。転位や積層欠陥などは、一般的に成長層の電氣的・光学的特性を劣化させるため、排除しなければならない。結晶成長の核形成理論では、成長温度が低いほど核形成の自由エネルギーが大きくなるため、小さい核でも安定となることから核発生密度は高くなる[27]。そのため、低い成長温度を用いることで密に小さい成長島が形成され、成長島のファセット形成の抑制や二次元成長を促進させる。しかし低温成長のみでは、基板に供給された原子は熱活性による表面拡散長が短くなり、必ずしも基板表面の熱力学的に安定なサイト(site)に付着することはなく、結晶性の悪化に加えて温度が極端に低い場合は単結晶化しない。したがって、低温成長にて基板での原子の表面拡散長を長くする必要がある。拡散促進エピタキシー(MEE)法[28]は、成長表面に過剰なエネルギーを与えることなく実効的な表面拡散を促進する手法として有効である。MEE 法は、III 族原子と V 族原子をそれぞれ独立に交互に供給することで、供給原子は成長表面のステップやキンクへ優先的に取り込まれ、原子レベルで平坦な表面が得られる。

1.2.2 格子不整合系から擬似格子整合系へヘテロエピタキシーへの転換

一般に発光素子に利用される直接遷移型半導体である GaAs や InP 系 III-V 族化合物半導体を Si 上に直接成長すれば、成熟した素子形成技術を用いて Si 基板上へ発光素子を実現できると考えられるため、Si 基板上に高品質な結晶が形成することが目標となる。しかし Si と III-V 族化合物半導体は結晶構造が異なることに加えて、図 1.3 に示すように、Si に対して GaAs や InP の格子定数は 4%以上大きく、格子不整合系となる。そのため、III-V/Si 異種接合界面から格子不整合転位に加えて貫通転位や積層欠陥が高密度に生じることが問題となる[29]。1980 年代において、Si 上へ数 μm から $10\mu\text{m}$ 程度の GaAs を成長することで Si 基板上に GaAs 表面を形成し、GaAs/AlGaAs DH LD の作製などが行われてきたが、素子寿命が数十時間と短く信頼性の観点から実用化に至ら

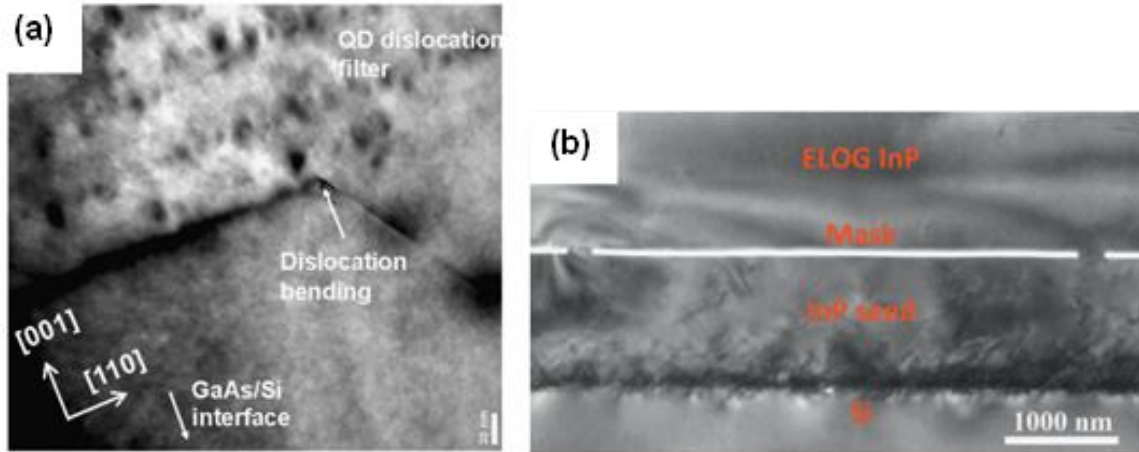


図 1.5 III-V/Si ヘテロ接合構造における転位伝搬抑制技術. (a)多積層 QD 構造による転位フィルター. 文献[32]より引用. (b)横方向マイクロ・チャンネル・エピタキシー. 文献[33]より引用. ELOG はエピタキシャル横方向成長を意味し、マイクロ・チャンネル・エピタキシーの横方向成長である.

なかった[30,31]。最近では、III-V/Si 異種接合界面から生じた構造欠陥の成長方向への伝搬を防ぐ方法が提案されている。図 1.5(a)に示すような多層の SAQD による転位フィルター [32]では、III-V 族化合物半導体層の転位密度や成長表面の転位密度を部分的に低減させることができる。しかし、GaAs 基板相当の転位密度 10^3cm^{-2} は実現されていない。その一方で、 SiO_2 マスクを用いたマイクロ・チャンネル・エピタキシー [33]により、III-V 族成長層の部分的な無転位化が実現されているが、大面積で一様に得ることが困難であることなどの問題がある。

実用化または実用化間近とされている GaAs および InP 系の発光素子の多くは、弾性変形による擬似格子整合(pseudomorphic)である。構造欠陥が発光素子の主に発光効率を低下させるため、格子緩和による転位の導入を防いでいる。近年では、構造欠陥に対して発光効率が鈍感な GaN などの III 族窒化物においても、信頼性の観点から低欠陥化した高品質自立基板の開発が進んでいる。格子不整合系ヘテロエピタキシーで例えば GaAs の場合、界面から発生する線欠陥および面欠陥など種々の構造欠陥の発生を抑制することはできても、Si に対して GaAs の格子定数差が 4%と非常に大きいため、格子不整合転位が発生しない臨界膜厚は 2nm 程度と非常に薄い。擬似格子整合系ヘテロエピタキシーによる Si 上発光素子の実現可能となれば、格子不整合系ヘテロエピタキシーに対して信頼性の観点から大きな利点を持つこととなる。GaP は Si に格子定数が近いため、本論では Si 上発光素子の形成において GaP 系混晶を用いることを擬似格子整合系 III-V/Si ヘテロエピタキシーとする。

Si に対する GaP の格子不整合率は 0.4%程度であり、格子不整合転位が発生しない臨界膜厚は実験的に 50-70nm である[34,35]。Si 上の化合物初期層として 20-50nm 程度と



図 1.6 Si 基板上 GaP 層の断面透過型電子顕微鏡像. (a)MOVPE による Si(001)just 基板上への成長. 像下部のコントラストは、アンチフェーズドメイン(Anti phase domain)である. 文献[41]より引用. (b)MBE による [110] 方向に 4° 微傾斜した Si(001) 基板上への成長. 文献[43]より引用. 電子線回折条件は両図とも $g=(002)$ ・暗視野.

臨界膜厚以下の成長膜厚に設定することで、格子不整合転位の発生は抑制可能である。これまでに GaP/Si 構造の作製に対して多くの機関により試みが行われている。Volz や Beyer らは、Si(001)just 基板上の Si ホモエピタキシー層へ MOVPE 法を用いた流量変調エピタキシーなる原料の間欠供給法により、図 1.6(a)に示すような GaP 層における欠陥の発生の抑制に成功している[36]。その一方で Yamane らにより、MBE 法を用いた原料供給を段階的に増加させる MEE と成長後の熱処理により、図 1.6(b)に示すような無転位 Si 基板上 GaP 層の成長法が確立された[37,38]。特に MBE 法により作製した GaP/Si 構造の表面エッチピット密度はおよそ $7 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ であり、市販の GaP 基板と同等の結晶性を有する[38]。この GaP/Si 構造をテンプレート基板^{*2}とし、擬似格子整合系による発光素子作製のアプローチが行われてきた。

GaP/Si 構造上に発光素子を作製する場合、最も単純な材料選択として Si 上の化合物初期層として用いた GaP が挙げられる。しかし、GaP のバンド構造は間接遷移型であるため、発光効率の観点から直接遷移型半導体が望ましい。ただし、格子緩和させない制約のもとで材料選択をする必要があるため、新たな材料を用いた層構造を設計する必要がある。そのような背景から、希薄硼素化物半導体や希薄窒化物半導体が有力材料として挙げられる。これらは、III-V 族化合物半導体へ原子半径が極端に小さい B および N を添加したものであり、例えば GaP へ B および N を数%程度と希薄に添加した場合、図 1.3 に示すように B および N 組成の増加に伴いバンドギャップが減少し尚且つ格子定数が小さくなる。N 組成が約 2%程度の GaPN 混晶は室温において Si と格子整合が可能であり[39]、MBE 法により無転位の GaPN 層を Si 基板上に実現されている[40,41]。伝導性制御[42,43]された $\text{GaP}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ を用いて、発光素子としてホモ接合 LED[44]や、キャリア閉じ込めによる光出力の増加のための InGaPN/GaP_{0.98}N_{0.02} DH 構造 LED[45]が格子整合系で実現されている。更には最上層に Si 層を成長した後に MOSFET を作製することで、同一基板上への MOSFET とのモノリシックな一体化にも

^{*2} GaP と Si は結晶構造が閃亜鉛構造とダイヤモンド構造で異なり、GaP 層の面内の格子定数は弾性変形により Si と一致しているため、テンプレート基板と表現した。

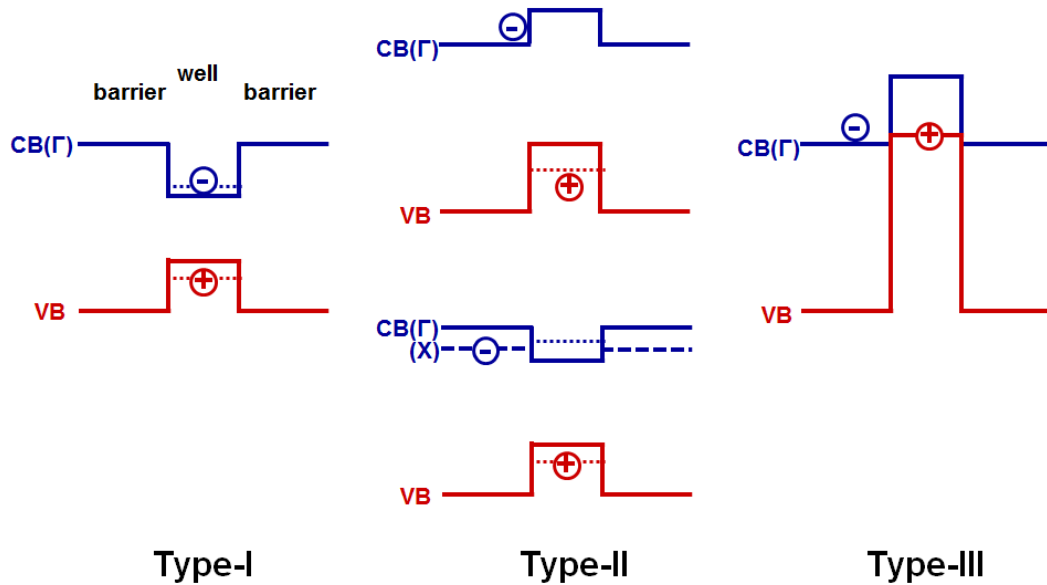


図 1.7 量子構造におけるバンドアライメント. 井戸内の破線は量子準位を意味している. Type-II は、空間的に電子と正孔が分離される場合と、波数空間において分離される場合がある. 後者を Γ -X クロスオーバーと呼ぶ.

成功している[22,44]。しかしその発光効率は十分でなく、OEIC に組み込む発光素子という観点からは、低消費電力化は不可欠である。先にも述べた様に、実用化されている GaAs 系発光素子は、量子構造の導入により低消費電力化を実現してきた歴史から[8]、GaP/Si 構造上においても量子構造を有する発光素子を作製すべきである。

1.3 擬似格子整合系 III-V/Si ヘテロエピタキシーに基づく

発光素子の実現に向けた課題

1.3.1 バンドエンジニアリングと歪制御

擬似格子整合系 III-V/Si ヘテロエピタキシーに基づき、GaP/Si 構造上への発光素子の作製が行われてきたが、その発光効率は十分でない。そこで、GaAs 系発光素子の高効率化の歴史にならい、量子構造の導入が改善策となる。図 1.7 に量子構造におけるバンドアライメント(band alignment)を示す。発光素子への応用の観点では、空間的に直接遷移となる Type-I 量子構造を得ることが必須となる。しかしながら、擬似格子整合系の場合、弾性変形を伴う歪により図 1.8 に示すようなバンドギャップの変化を考慮する必要がある。特に QW 層などに直接遷移型である GaAs や InP を用いる場合、Si と比較して格子定数が大きく圧縮歪系となる。圧縮歪系の場合はバンドギャップが広がるため、GaP/Si 構造上に量子構造の障壁層に GaP もしくはそれを基本とした混晶を用いる場合、実空間において井戸層の伝導帯が Type-II 量子構造になりやすい[46]。それ

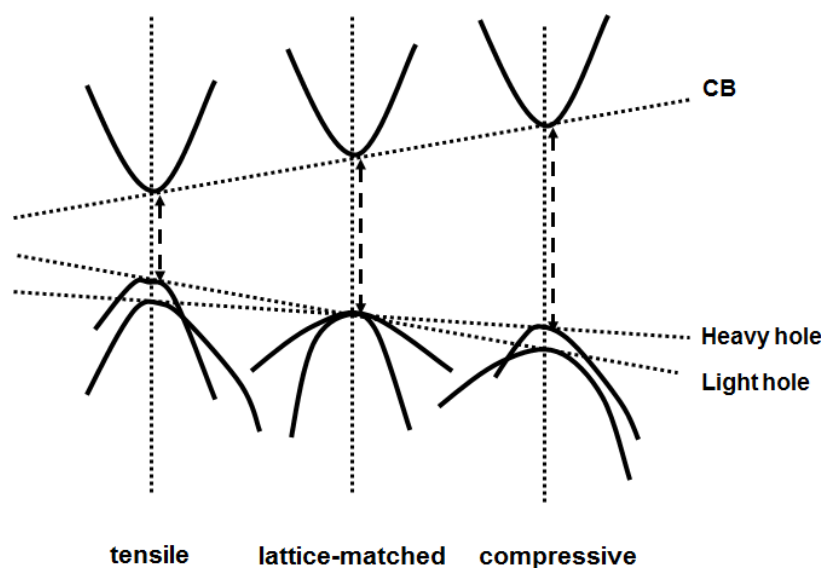


図 1.8 歪によるバンド構造の変化.

に加えて、格子定数差に起因した転位の発生が問題となる。図 1.3 に示すように、一般的に Si と比較して III-V 族化合物半導体の格子定数は大きい。例えば GaP 上に GaAs を成長する場合、実験的に格子不整合転位の導入されない臨界膜厚は 2.5nm 以下であり、量子構造の形成は困難である。格子不整合転位は成長層内の歪が臨界値を超えると、歪緩和の過程で発生する。したがって、Si に対して格子定数の小さい材料により層構造に引っ張り歪を導入し、GaAsP や GaP による圧縮歪を補償し歪制御の必要がある。GaP/Si 構造に対して歪補償を検討した例は少なく、設計方針と材料開発の両面から検討しなければならない。

1.3.2 希薄窒化物半導体による活性層の高品質化

現在までに、擬似格子整合系 III-V/Si ヘテロエピタキシーに基づく GaP/Si 構造上の希薄窒化物半導体による発光素子材料の多くの研究が報告されている[46-52]。表 1.2 に、GaP/Si 構造上の擬似格子整合系発光素子の活性層材料の比較を示す。全ての活性層材料は Type-I 量子構造を計算上実現しており、発光波長は可視光から単結晶 Si の吸収端以下の範囲にある。最初の案は、直接遷移領域である InGaPN/GaPN QW 構造であった[46,49]。Si 基板上における化合物初期層が GaP であるため、直接遷移型 InGaPN を用いることは多数 V 族原子を P で統一することとなり、V 族原子の切り替えによる界面制御などの結晶成長の困難さを緩和することになると考えられる。InGaPN/GaPN QW 構造において GaPN 障壁層の N 組成を 2%程度とした場合、Type-I 量子構造を実現するためには InGaPN 井戸層は 45%の In 組成と 2%を超える N 組成を実現する必要がある[46]。文献[49]では、In および N 組成をそれぞれ 45%および 4%とした InGaPN(1.8nm)/GaPN QW 構造を有する GaP/Si 構造上 LED の作製が報告されている。

表 1.2 GaP/Si 構造上の擬似格子整合系発光素子の主な活性層材料.

活性層材料	伝導帯バンド不連続量	発光波長
InGaPN QW [46,49] (In45%, N: 4%)	100meV (Type-I)	650nm (井戸層厚さ 2nm)
GaAsPN QW [47,50] (As; 90-100%, N: 3.5-4.0%)	310meV(Type-I)	850 (GaP 基板上) 950nm (GaP/Si 構造上) (井戸層厚さ 2.5-7.9nm)
InGaAsN QD [51] (In: 40-50%, N: 1-2%)	>300meV(Type-I) (増加量 120meV/%N)	900nm (GaP 基板上) (QD 高さ 5nm)

井戸層における伝導帯バンド不連続量は 100meV であり、第一量子準位エネルギーと障壁層における伝導帯端との正味のバンド不連続量は 50meV 程度と計算されている。その結果、注入電流の増加に伴い光出力は飽和傾向が見られキャリアのオーバーフローが示唆されたことから、バンド不連続量を更に大きくする必要があると考えられる。しかし、InGaPN における In および N 組成は、それぞれ結晶性の観点から得られる最大としているため、臨界膜厚およびバンド不連続量の増加は困難である[55]。結果として、GaP/Si 構造上へ擬似格子整合系により発光素子を実現する場合に層構造のすべての層に P 系材料を用いることが困難であることを示唆しており、現在では As 系を用いる場合が多く検討されている。P 系と比較して As 系材料はバンドギャップ・エネルギーが小さいためバンド不連続量を大きく設計可能であるためである。

As 系直接遷移型希薄窒化物半導体を用いた材料の候補として As 過剰 GaAsPN/GaP(N) QW[47,50]および InGaAsN/GaP(N) QD[51]が挙げられる。GaP 基板上に成長した GaAsPN/GaP QW(As: 90(-5%), P: 6(+6%), N: 4(-1%))は格子緩和なしに 7.9nm 成長することが可能であり、パルス電流の注入によるレーザ発振が確認されていることから、発光素子の構造として非常に有望な組み合わせである[50]。GaAsPN は N 組成が変化しない場合、P 組成が 0%の時にバンドギャップ・エネルギーが最小となるため、バンド不連続量は最小となる。GaAs_{0.965}N_{0.035}/GaP_{0.98}N_{0.02} QW 構造は井戸厚を 2.5nm とすることで、伝導帯のバンド不連続量は 310meV と非常に大きく設計することができる[50]。その一方で InGaAsN/GaP QD 構造[51]は、In 組成を 40-50%、N 組成を 1-2% とすることで格子不整合率はおよそ 8%程度となり、GaP 上で SAQD として成長することが可能である。その時の伝導帯のバンド不連続量の GaAsPN QW と同様に 300meV 以上に設計可能であり [52]、その変化量は N 組成の増加に伴い 120meV/%N と非常に大きい。ただし、現状で室温 PL が得られていることに留まる。

希薄窒化物半導体は、III-V 族化合物半導体の V 族元素より原子半径が小さい N を添加するため、混合によるエネルギー増大が非混和性の問題を引き起こす。熱平衡状態

において最近接原子間の結合エネルギーのみを考慮した正則容体近似によると、臨界温度^{*3}は GaP-GaAs では 250K 程度であるにもかかわらず、例えば GaP-GaN は 7000K を超える [27,53]。臨界温度が低いほど安定な混晶であるため、GaP-GaAs に対して GaP-GaN の臨界温度が非常に高いことは、GaP 母材へ N 原子の添加量を増加することが比較的困難であることに加え、添加された N 原子が V 族サイトで安定に存在できないことを示唆している。N 組成が 10% 以下の希薄 GaPN 混晶内の N 原子は対(ペア)もしくはクラスターを形成し、組成の分布が空間的に発生するだけでなく非発光再結合中心となる。これにより、伝導帯端のエネルギーが結晶内で一定に定まらず電子の (Anderson)局在の状態が形成される [54]。希薄窒化物半導体における電子の局在状態は、再結合寿命の長時間化や熱損失として寄与する。更に混合不安定性は、格子間原子やアンチサイト(anti site)など点欠陥を形成する。その結果、結晶性の劣化による発光効率の減少を引き起こす。

希薄窒化物半導体の結晶性悪化に対して、解決策として 700-1000°C における熱処理が多く取り組まれてきた [55-57]。熱処理前と比較して熱処理後の希薄窒化物半導体の結晶性は大きく改善するが、熱処理条件を最適化しても実用化レベルには及ばない。これは熱処理により、ある程度しか結晶性の回復が見込めないことを意味する。したがって、熱処理前段階の結晶成長により高い結晶性を実現する必要があると考えられる。これまでに、成長温度および V/III 比など様々な条件により多くの希薄窒化物半導体の成長が行われてきたが、殆どの場合には最終的に熱処理を行うことを想定しているため、本質的な解決手法は現状で挙げることはできない。

1.4 本研究の目的および論文構成

前節までに、Si 系 OEIC の実現方法、結晶成長による実現に対する問題点および材料選択に対する制約に関して述べた。その中でも Si 系モノリシック OEIC に搭載する発光素子は、GaP/Si 構造上の擬似格子整合系に基づく希薄混晶半導体による実現が有望な方法である。図 1.9 に目標とする GaP/Si 上発光素子の基本層構造を示す。Si 基板と GaP 初期層の歪制御ならびに GaAsN 系活性層の高品質が課題である。そこで本研究では結晶成長を基盤技術として、GaP/Si 構造上の発光素子の層構造における歪制御手法の確立をおよび GaAsN 系活性層材料の高品質化を目的とした。

本論文は、本章に続いて以下の様に構成される。第 2 章では、本研究で結晶成長に用いた MBE 装置ならびに各種評価装置および得られたデータの解釈に関して述べる。第 3 章では、GaP/Si 構造上において Si に対する GaP 層の格子不整合に起因した歪の計算を行い、歪補償が可能な希薄混晶半導体として希薄硼素化および希薄窒化物 GaP を

^{*3} MBE 法や MOVPE 法による結晶成長は非熱平衡状態下となるが、熱平衡状態において相分離なしに混晶形成が可能な最低温度として定義される臨界温度は、混合安定性を見る指標の 1 つとなる。

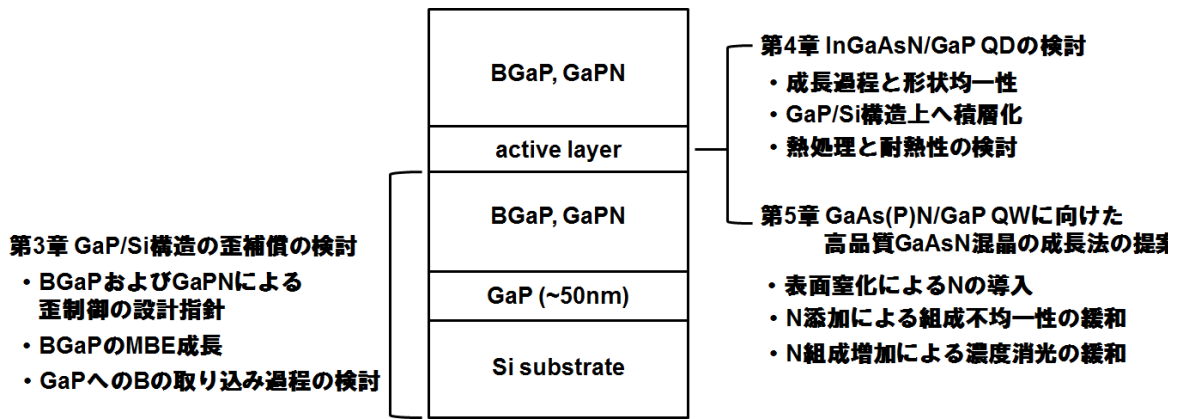


図 1.9 GaP/Si 上発光素子の基本層構造と論文構成。

検討し、GaP/Si 構造上の歪制御の設計指針を立てた。希薄硼素化物混晶である BGaP は、結晶成長例が少ないため結晶成長が可能であるかの検討を B の取り込み過程に着目して行った。第 4 章では、活性層である InGaAsN/GaP QD 構造の発光強度の増大を試みた。初めに結晶成長による三次元成長島の成長過程および形状均一性を検討した。次に多積層化の検討により発光強度の増大を試み、GaP/Si 構造上への成長に繋げた。それに加えて、熱処理により発光強度の増大および熱耐性を検討した。これらの検討は、モノリシック OEIC の電子・発光素子一貫形成過程における MOSFET 作製過程の熱工程に対して、InGaAsN/GaP QD 構造が熱耐性を有するかを判断するためである。本論文の第 4 章およびこれまでの報告により、結晶成長条件の追究および熱処理のみでは InGaAsN/GaP QD 構造および As 過剰 GaAsPN QW 構造の結晶性が完全に回復しないこと明らかになったため、第 5 章では、GaAsN 系希薄窒化物半導体の新たな結晶成長法の提案し行った。結晶への N 添加と成長過程を独立に行う方法により N の取り込み形態を制御し、結晶成長直後にてより高品質な結晶を得るための取り組んだ結果である。この方法は、相分離抑制のための低温成長と点欠陥の発生ならびに N 添加による点欠陥および局在状態の形成を同時に抑制可能とし、結晶成長による GaAsN 系希薄窒化物混晶の高品質化を実証する。最後に、第 6 章において、本研究により得られた結果を総括し、今後の課題および将来展望を述べる。

参考文献

- [1] 奥山幸祐, 日本半導体製造装置協会会報, **120**, 9 (2009).
- [2] 荒井英輔, 編著, “インターユニバーシティ 集積回路 A”, オーム社 (1998).
- [3] 荒川泰彦, 応用物理, **79**, 691 (2010).
- [4] D. Hisamoto T. Kage, Y. Kawamoto, E. Takeda, IEDM Tech. Digest, 833 (1989).
- [5] International Technology Roadmap for Semiconductors 2013:
<http://www.itrs.net/> (2015.1.20).
- [6] M. I. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Dill Jr., G. Lasher, Appl. Phys. Lett. **1**, 62 (1962).
- [7] 伊藤國雄, 著, “半導体レーザの基礎マスター”, 株式会社 電気書院 (2009).
- [8] 荒川泰彦, 塚本史郎, 応用物理 **74**, 293 (2005).
- [9] J. W. Goodman, F. J. Leonberger, S. Y. Kung, R. A. Athale, Proc. IEEE **72**, 850 (1984).
- [10] 米津宏雄, 応用物理 **78**, 405 (2009).
- [11] B. Jalali, M. Paniccia, G. Reed, IEEE Microw. Mag. **7**, 58 (2006).
- [12] David A. B. Miller, Proc. IEEE **97**, 1166 (2009).
- [13] Y. Arakawa, T. Nakamura, Y. Urino, T. Fujita, IEEE Commun. Mag. **51**, 72 (2013).
- [14] A. Alduino, L. Liao, R. Jones, M. Morse, B. Kim, W. Lo, J. Basak, B. Koch, H. Liu, H. Rong, M. Sysak, C. Krause, R. Saba, D. Lazar, L. Horwitz, R. Bar, S. Litski, A. Liu, K. Sullivan, O. Dosunmu, N. Na, T. Yin, F. Haubensack, I. Hsieh, J. Heck, R. Beatty, H. Park, J. Bovington, S. Lee, H. Nguyen, H. Au, K. Nguyen, P. Merani, M. Hakami, and M. Paniccia, OSA Technical Digest, Optical Society of America, paper PDIWI5 (2010).
- [15] 馬場俊彦, 電子情報通信学会誌, **94**, 1037 (2011).
- [16] 金光義彦, 深津晋, 共著 “シリコンフォトニクス”, オーム社 (2007).
- [17] J. Fujikata, K. Nose, J. Ushida, K. Nishi, M. Kinoshita, T. Shimizu, T. Ueno, D. Okamoto, A. Gomyo, M. Mizuno, T. Tsuchizawa, T. Watanabe, K. Yamada, S. Itabashi, K. Ohashi., Appl. Phys. Express **1**, 022001 (2008).
- [18] S. H. Lin, Y. C. Chan, D. P. Webb, Y. W. Lan, J. Electron. Mater. **28**, 1452 (1999).
- [19] A. W. Fang, H. Park, R. Jones, O. Cohen, M. J. Paniccia, J. E. Bowers, IEEE Photon. Technol. Lett. **15** 1143 (2006).
- [20] T. Okumura, M. Kurokawa, M. Shirao. D. Kondo, H. Ito, N. Nishiyama, T. Maruyama, S. Arai, Opt. Express **17** 12564 (2009).
- [21] K. Tanabe, D. Guimard, D. Bordel, S. Iwamoto, Y. Arakawa, Opt. Express **18** 10604 (2010).
- [22] Y. Furukawa, H. Yonezu, Y. Morisaki, S. Y. Moon, S. Ishiji, A. Wakahara, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L920 (2006).
- [23] 米津宏雄, 電子情報通信学会誌, **75**, 350 (1992).
- [24] 伊庭斉志, 著, “人工知能と人工生命の基礎”, オーム社 (2013).

- [25] 一般社団法人 人工知能学会, <http://www.ai-gakkai.ac.jp/whatsai/>, (2014.11.12).
- [26] M. Tabuchi, S. Noda, A. Sasaki, in S. Namba, C. Hamaguchi, T. Ando, (eds.), “Science & Technology of Mesoscopic Structures”, Springer-Verlag, Tokyo (1992).
- [27] 西永頌, 編著, “結晶成長の基礎”, 培風館 (1997).
- [28] Y. Horikoshi, M. Kawashima, H. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L868 (1986).
- [29] 梅野正義, 神保孝志, 江川孝志, *応用物理* **72**, 273 (2003).
- [30] J. P. van der Ziel, R. D. Dupuis, R. A. Logan, C. J. Pinzone, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 89 (1987).
- [31] T. Egawa, Y. Hasegawa, T. Jimbo, M. Umeno, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2995 (1995).
- [32] P. Bhattacharya, Z. Mi, J. Yang, D. Basu, D. Saha, *J. Cryst. Growth* **311**, 1625 (2009).
- [33] S. Lourdudoss, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **16**, 91 (2012).
- [34] I. Németh, B. Kunert, W. Stolz, K. Volz, *J. Cryst. Growth* **310**, 1595 (2008).
- [35] Y. Takagi, Y. Furukawa, A. Wakahara, H. Kan, *J. Appl. Phys.* **107**, 063506 (2010).
- [36] K. Volz, A. Beyer, W. Witte, J. Ohlmann, I. Németh, B. Kunert, W. Stolz, *J. Cryst. Growth* **315**, 37 (2011).
- [37] K. Yamane, T. Kobayashi, Y. Furukawa, H. Okada, H. Yonezu, A. Wakahara, *J. Cryst. Growth* **311**, 794 (2009).
- [38] K. Yamane, T. Kawai, Y. Furukawa, H. Okada, A. Wakahara, *J. Cryst. Growth* **312**, 2179 (2010).
- [39] 近藤正彦, 魚見和久, *応用物理* **65**, 148 (1996).
- [40] K. Momose, H. Yonezu, Y. Fujimoto, Y. Furukawa, Y. Motomura, K. Aiki, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4151 (2001).
- [41] H. Yonezu, Y. Furukawa, A. Wakahara, *J. Cryst. Growth* **310**, 4757 (2008).
- [42] Y. Furukawa, H. Yonezu, A. Wakahara, Y. Yoshizumi, Y. Morita, A. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 142109 (2006).
- [43] S. Mitsuyoshi, K. Umeno, Y. Furukawa, N. Urakami, A. Wakahara, H. Yonezu, *Phys. Stat. Sol. C* **7**, 2498 (2010).
- [44] K. Yamane, K. Noguchi, S. Tanaka, Y. Furukawa, H. Okada, H. Yonezu, A. Wakahara, *Appl. Phys. Express* **3**, 074201 (2010).
- [45] S. Y. Moon, H. Yonezu, Y. Furukawa, S. M. Kim, Y. Morita, A. Wakahara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 1752 (2005).
- [46] K. Umeno, S. M. Kim, Y. Furukawa, H. Yonezu, A. Wakahara, *J. Cryst. Growth* **301/302**, 539 (2007).
- [47] K. Umeno, Y. Furukawa, A. Wakahara, R. Noma, H. Okada, H. Yonezu, Y. Takagi, H. Kan, *J. Cryst. Growth* **311**, 1748 (2009).
- [48] B. Kunert, J. Koch, T. Torsten, K. Volz, W. Stolz, *J. Cryst. Growth* **272**, 753 (2004).
- [49] 畠中奨, “有機金属気相成長法による III-V-N/Si ヘテロエピタキシーと光・電子デバイスへの

応用”, 豊橋技術科学大学博士論文 (2009).

- [50] B. Kunert, S. Reinhard, J. Koch, M. Lampalzer, K. Volz, W. Stolz, *Phys. Stat. Sol. C* **3**, 614 (2006).
- [51] K. Umeno, Y. Furukawa, N. Urakami, R. Noma, S. Mitsuyoshi, A. Wakahara, H. Yonezu, *Physica B* **42**, 2772 (2010).
- [52] F. Fukami, K. Umeno, Y. Furukawa, N. Urakami, S. Mitsuyoshi, H. Okada, H. Yonezu, A. Wakahara, *Phys. Stat. Sol. C* **8**, 322 (2011).
- [53] G. B. Stringfellow, *J. Cryst. Growth* **27**, 21 (1974).
- [54] J. Teubert, P. J. Klar, W. Himbrodt, K. Volz, W. Stolz, P. Thomas, G. Leibiger, V. Gottschalch, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 747 (2004).
- [55] Z. Pan, L. H. Li, W. Zhang, Y. W. Lin, H. Wu, W. Ge, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1280 (2000).
- [56] S. G. Spruytte, C. W. Coldren, J. S. Harris, W. Wampler, P. Krispin, K. Ploog, M. C. Larson, *J. Appl. Phys.* **89**, 4401 (2001).
- [57] B. Kunert, D. Trusheim, V. Voßbürger, K. Volz, W. Stolz, *Phys. Stat. Sol. A* **205**, 114 (2008).

第2章 結晶成長および評価技術

2.1 緒言

本章では、本研究で結晶成長に用いた分子線エピタキシー(MBE)法の原理および装置構成に関して述べる。また、試料評価に用いた X 線回折(XRD)、フォトルミネッセンス(PL)、原子間力顕微鏡(AFM)に関して述べる。

2.2 分子線エピタキシー法およびその装置構成

2.2.1 分子線エピタキシー法および装置概要

MBE 法は有機金属気相成長(MOVPE)法と共に 1970 年ごろに開発された結晶成長法であり[1]、化学組成比制御やドーピング制御などで高い再現性を有することから、今日の結晶成長技術に用いられている。MBE 法は、超高真空チャンバ内(10^{-8} Pa 以下)において目的の原料を加熱することにより分子線を形成し、加熱された基板に照射することで単結晶薄膜を作製する結晶成長法である。超高真空中での結晶成長であることから、成長表面を清浄に保つことができ、原料原子の平均自由行程が非常に長くとれることから原料同士の間接反応を避けることができる。分子線の供給量制御は、原料を充填した坩堝を加熱するヒーター温度および坩堝から蒸発する分子線を遮るシャッターの開閉により制御される。このため原子層レベルで膜厚制御が行え、急峻な異種接合界面の作製が可能となる。また、反射高速電子線回折(RHEED)や走査トンネル電子顕微鏡(STM)などの結晶成長中の「その場観察」による成長表面の情報収集が可能であることから、I-III-VI、II-VI、IV、窒化物を含む III-V 族、磁性および有機半導体に留まらず超伝導体およびトポロジカル絶縁体などにおよぶ広範囲の材料の結晶成長に用いられている。特に高移動度トランジスタ、太陽電池および半導体レーザなどの材料探索からデバイス作製に幅広く貢献している成長法である [2,3]。また MBE 法は液相成長(LPE)法と比較して非平衡度が大きいことから、希薄窒化物半導体の材料作製において N 添加量を 10^{20}cm^{-3} 以上の組成域まで増やすことが可能である[4,5]。

図 2.1(a)に本研究で用いた MBE 装置(Epiquest 社製 RC2100WT)の構成を示す。化合物成長室はターボ分子ポンプ(TMP)および油回転ポンプ(RP)の真空排気システムにより高真空が保たれ、チタンサブレーションポンプ(TSP)も備えている。更には成長室に設置されたシュラウド(shroud)に液体窒素を注入することで、成長直前の真空度は 10^{-8} Pa 台が実現されている。成長室には、2.2.2 で述べる RHEED 並びに残留ガス成分を分析可能な四重極質量分析(QMS)が備えられており、結晶成長だけでなく装置の異常も早急に察知することができる。成長室への基板導入の際は、大気解放された導入室から基

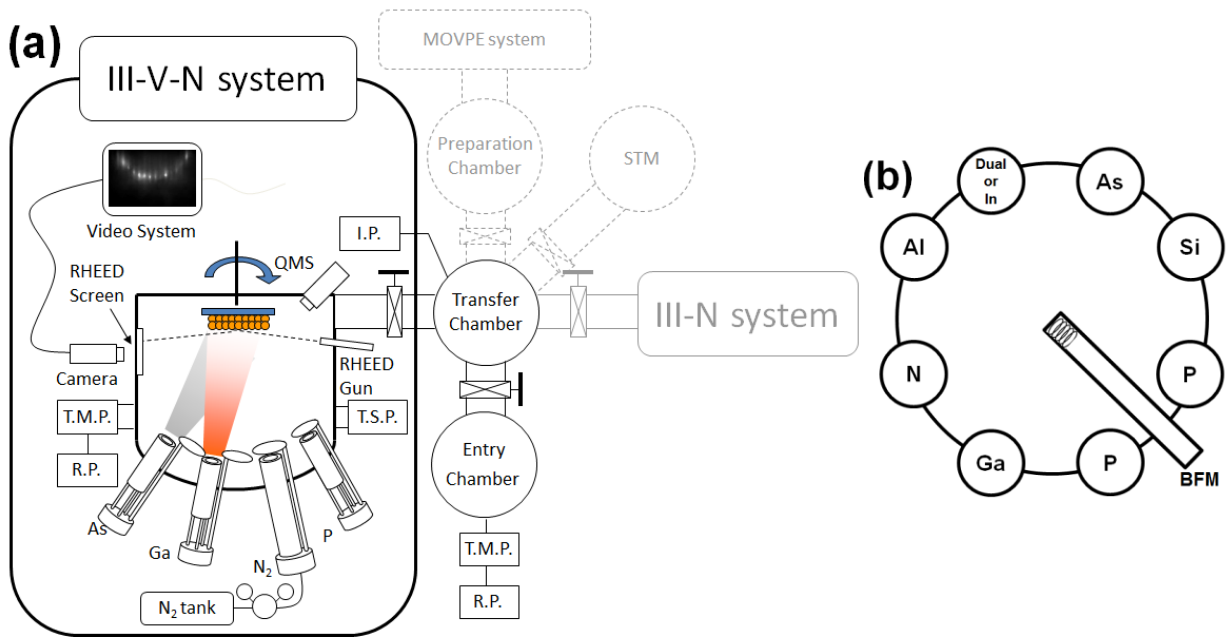


図 2.1 (a)本研究で用いた MBE 装置の構成. (b)セルポートの配置. Dual はドーパント用デュアルセル、cracker はバルブドクラッカーセルを意味する.

表 2.1 本研究における MBE 装置のセル構成

分子線	原料		セル
	原料(純度)	充填量	種類
Al	金属 Al(5N)	20-25g	エフュージョンセル
Ga	金属 Ga(7N)	20-25g	エフュージョンセル
In	金属 In(7N)	20-25g	エフュージョンセル
N	N ₂ ガス(6N)	N/A	RF プラズマセル
P ₂	多結晶 InP(6N)	40 cc	エフュージョンセル
As ₂	金属砒素(7N)	500 cc	バルブドクラッカーセル
Mg	金属 Mg(6N)	5g	デュアルセル
S	GaS(4N)	5g	デュアルセル
Si	多結晶 Si(10N)	10g	エフュージョンセル

板を導入した後に TMP で真空排気を行い、予備加熱により基板表面に吸着した水分の脱ガスを行う。その後イオンポンプ(IP)で真空排気された搬送室へ移送後、成長室へ移送する。この過程により成長室へ不純物持込みを極力抑制することができる。

本研究で用いた MBE 装置にはセル・ポートが 8 箇所設けられており、III 族原料として Ga、Al および In、V 族原料として N、P および As、不純物原料として Mg、S およ

び Si が供給可能である。図 2.1(b)にセルの配置および表 2.1 にセル構成の詳細を示す。特に As セルはバルブドクラッカー(valved cracker)型を用いており、As₄を熱分解した As₂分子線を供給でき、バルブの開閉により分子線圧力の調整が可能である。P 原料は、エフュージョンセル(effusion-cell)を用いて高純度 InP 多結晶を熱分解することで生成した P₂分子線を用いた。V 族原料に二量体を用いる利点としては、As₂分子線は As₄と比較して結晶成長時表面への付着係数が最大 2 倍となり、成長様式が単純となることから高品質な結晶が得られやすい[6,7]。N 源には、13.56MHz 高周波プラズマセル(plasma-cell)を用いて生成された N ラジカルを用いている。これは希薄窒化物半導体の成長温度が最大でも 600°C 近傍であることから、窒素(N₂)ガスやアンモニア(NH₃)ガスを N 源として用いることができないためである。p および n 型不純物である Mg および S は、1つのポートに2種類のエフュージョンセルを搭載したデュアルセル(Dual-cell)を用いた。これは、Mg および S が Al や Ga など他の元素と比較して使用量が少ないためである。セルからの分子線は、成長時における基板と同じ位置に移動可能な真空計のビーム・フラックス・モニター(BFM)を用いて測定し、所望の分子線圧力に設定している。特に分子線圧力の変化しやすい V 族元素の分子線圧力は、成長中に質量スペクトル強度として QMS を用いて確認や補正を行った。

3章で記述の B GaP 成長では、固体 B の蒸気圧が他の原料と比較して非常に高いために、2000°C 対応のエフュージョンセルを用いても所望の分子線圧力が得られなかったため、B 源に電子線加熱機構による蒸着セルを用いた。

2.2.2 反射高速電子線回折

RHEED は数 10keV の電子線を試料表面に数度の低角度で入射させ、結晶格子で回折された電子線を反対側に設置した蛍光スクリーンに投影して結晶表面の様子を調べる方法である[8]。電子線の入射角を浅くすることで、電子線の結晶内部への侵入深さが数原子層程度に抑えることができ、表面層からの回折の寄与が大きく表面状態に極めて敏感である。また成長を阻害することなく結晶成長中に観察が可能であるため、結晶成長機構の解明に有用な手段である。図 2.2 に RHEED における逆格子空間で得られる回折点の関係を示す[9]。RHEED の原理を理解するためには、入射した電子線が深さ方向にほとんど侵入しないため、原子配列は二次元結晶として考えると良い。二次元格子の場合、深さ方向の回折条件は緩和されるため、逆格子点を棒状(rod)として扱うことができる。電子線を試料に入射したとき、逆格子ロッドと Ewald 球の交点が入射条件を満たす時である。(0n)ロッドを含む面は円形となりその半径は $(2\pi/\lambda)\sin\theta_0$ となる。これを第 n Laue ゾーン(zone)という。ここで、 θ_0 は電子線の入射角である。RHEED では同心円状に回折点が見られるが、図 2.2 のように、シャドーエッジ(shadow edge)により区切られた下半分は、試料の影になり観察できない。図 2.3 に表面状態と RHEED の

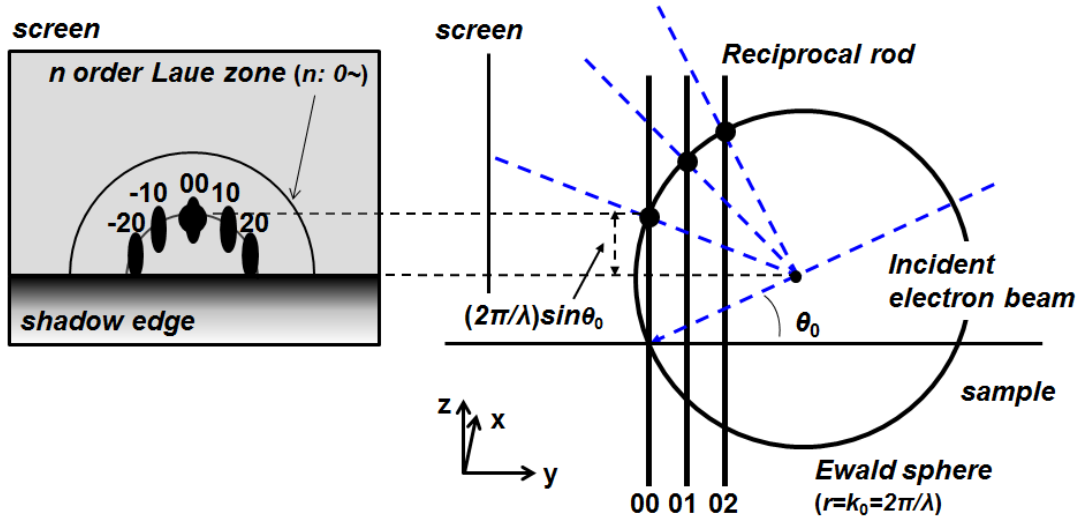


図 2.2 RHEED における逆格子ロッドと Ewald 球の関係および回折像.

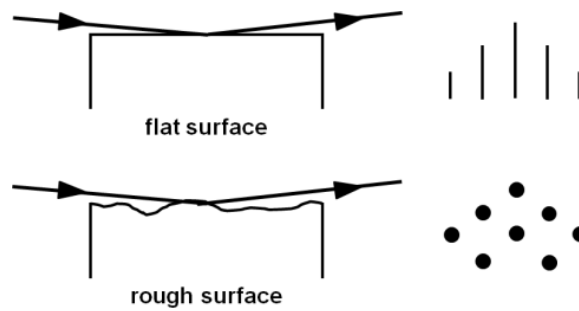


図 2.3 表面状態と RHEED パターンの対応.

関係を示す。結晶表面が原子層単位で平坦なとき、上述したように結晶表面は二次元格子として扱うことができるため、得られるパターンはストリーク(streak)となる。これに対して表面の平坦性が悪い場合、電子線が結晶内を透過するため、三次元格子による回折が起こり Ewald 球との交点は点となり、得られるパターンは点状(spot)となる。本研究では RHEED 観測により、第 3、4 章における異種接合成長の際のパターンの変化について検討したほか、第 5 章における GaAs 表面の窒化前後による表面超構造の変化と結晶性の関係を調査している。

図 2.2 における(00)回折点における鏡面反射点は、結晶が二次元核成長しているとき成長層の表面被服率の変化が輝度振動を起こす。輝度振動は、被服率が 100%の時に輝度が最大となり、50%の時に輝度が最小となる。振動曲線の 1 周期は、成長層の 1ML に相当することから、成長速度を見積もることが可能となる。本研究では、GaAs および GaP ホモエピタキシャル(epitaxial)層の成長において、図 2.2 に示すようにスクリーンへ映し出された RHEED 像の鏡面反射点における輝度の時間変化を、Si フォトダイオードにより記録し、成長速度を見積もった。

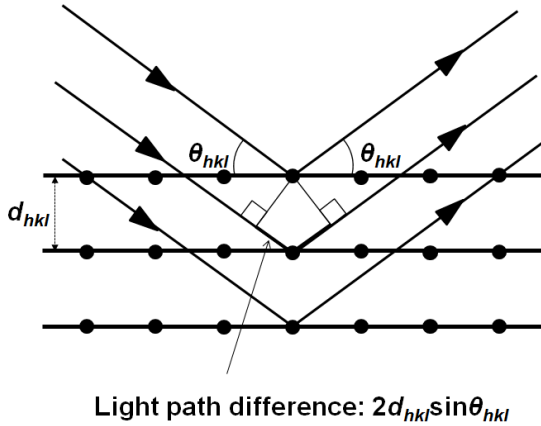


図 2.4 Bragg 回折.

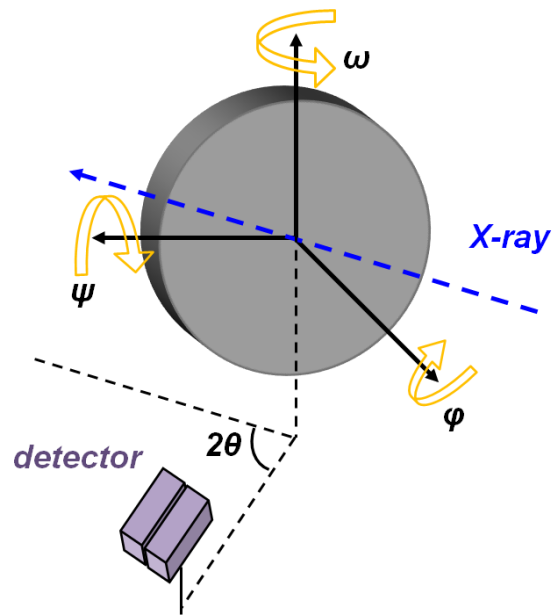


図 2.5 XRD 測定における X 線と試料台の関係.

2.3 X 線回折

2.3.1 X 線回折法

結晶は原子が周期的に配列し、間隔が数 Å 程度の結晶格子を形成している。それと同程度またはそれ以下の波長をもつ X 線が入射すると、結晶格子が回折格子としてはたらく、X 線は特定方向へ散乱する。XRD は非破壊かつ特殊な試料作製を必要としないことから、半導体異種接合の構造評価に有益な評価法の 1 つである。

図 2.4 に示すように、結晶の (hkl) 面が一定間隔 d_{hkl} で重なって構成されているとする。波長 λ の X 線が原子面と角 θ_{hkl} で入射するとき、表面と角 θ_{hkl} をなして反射される。隣り合う異なった面からの散乱波は、光路差 $2d\sin\theta_{hkl}$ が波長の整数倍 $n\lambda$ に等しいとき、すなわち Bragg の法則、

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (2.1)$$

を満たすならば、波の位相が揃って波は強め合い回折が起こる [10]。立方晶の場合、

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.2)$$

で与えられる。ここで、 a は結晶の格子定数である。本研究では、X 線源に波長 1.54052Å の $\text{CuK}\alpha_1$ 特性 X 線を用いている。

XRD は、基本的に結晶からの回折曲線すなわち回折 X 線強度の角度依存性を測定する。回折曲線には、回折角度、半値全幅 (FWHM) および回折強度の情報が含まれている。実際の測定にはディフラクトメーター (diffractometer) 法を用いており、図 2.5 に X 線と試料台の関係を示す。結晶格子の回折波は、逆格子空間において広がりを持つ。図 2.5 に示すように、X 線に対する計測系の角度 2θ を固定して試料台の X 線に対する角度 ω

を単独で回転させながら回折強度を測定する ω スキャンまたはロックンクカーブ (rocking curve)測定では、回折ピークの FWHM の大きさにより結晶の格子面の方位揺らぎを評価することができる。 ω の変化量と 2θ のそのの比が 1:2 となるように回転させながら回折強度を測定することで、逆格子空間において式(2.1)の Bragg の法則を満たす回折ピークが得られる。これを $\omega/2\theta$ スキャンと呼び、試料結晶における任意の格子面間隔を知ることができる。 φ および ψ は、X 線に対して試料の軸立ての際に使用することとなり、実際の測定の際は固定となる。本研究で用いた XRD 装置は高分解能型 XRD(PANalytical X'Pert-MRD)であり、X 線は2結晶および4結晶の回折結晶(Ge(220))を通した後に試料に向かう設計になっている。また計測系はロックンクカーブ系およびトリプル軸系(triple axis)系と分類されている。前者を使用した場合は分解能が低いが強い回折強度は得られることから、回折強度の低い結晶および測定時の軸立てに使用した。後者の場合は分解能が高く得られるが回折強度が低いことから、第3章における B GaP など基板とエピタキシャル層の格子定数が近い材料系に対して使用した。

2.3.2 混晶半導体の組成の同定および量子井戸構造に対する適用

図 2.6 に、(004)対称回折条件における $\omega/2\theta$ スキャンの測定例を示す。図 2.6(a)の試料構造は、GaP(001)基板上的 MBE により作製した希薄 B GaP エピタキシャル(epitaxial)層である。B GaP は多量の不純物の混入がない場合、格子定数は GaP のものより小さくなるため、GaP の回折ピークに対して高角側に B GaP の回折ピークが観測される。B GaP のような三元化合物半導体混晶の場合、XRD による $\omega/2\theta$ スキャンプロファイルを用いて混晶組成を見積もることが可能である。三元混晶(ABC)を構成している

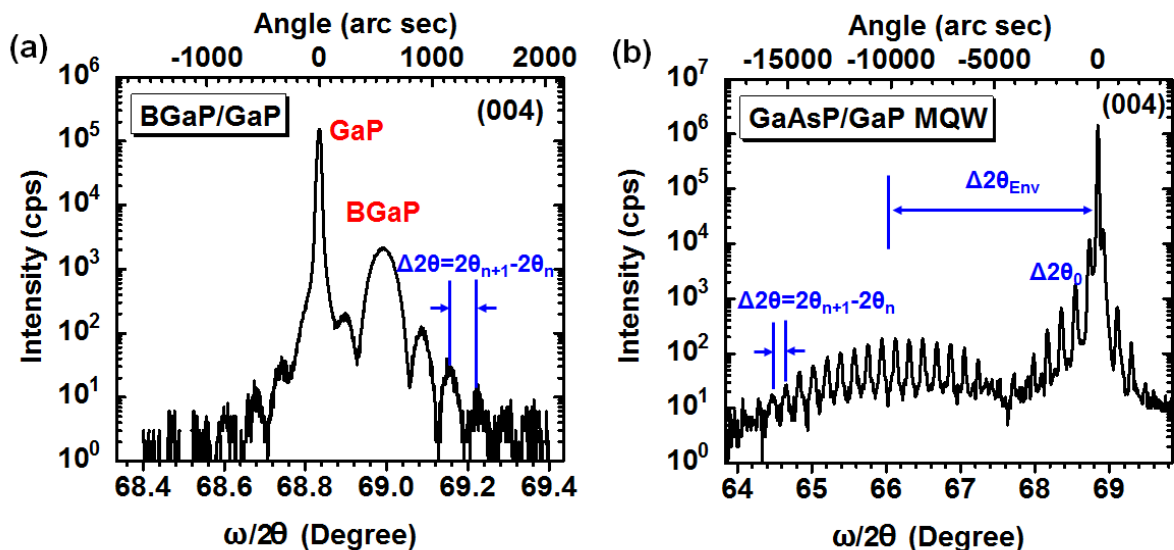


図 2.6 HRXRD による $\omega/2\theta$ スキャンの測定例. (a)MBE 成長した B GaP/GaP 異種接合. (b)MBE 成長した GaAsP/GaP 多重量子井戸. 横軸は角度および秒で示してある.

二元化合物半導体の格子定数をそれぞれ a_{AB} および a_{BC} とすると、三元混晶($A_xB_{1-x}C$)の格子定数は Vegard 則に従い、

$$a_{ABC} = x \cdot a_{AC} + (1-x) \cdot a_{BC} \quad (2.3)$$

と表される。ここで x は、三元混晶($A_xB_{1-x}C$)を構成している半導体(AB)の組成である。しかし、エピタキシャル層の格子定数が基板と同値でなく層厚が基板に対して十分薄い場合、エピタキシャル層は基板に対して歪む。そのため立方晶の場合、基板の面内方向の格子定数 a_{\parallel} と成長方向の格子定数 a_{\perp} が異なる。 a_{\parallel} の値は、(004)対称回折条件における $\omega/2\theta$ スキャンにおけるエピタキシャル層のピーク値に対して式(2.1)および(2.2)を適用することで得ることができる。対して a_{\perp} の値は、例えば(115)非対称回折条件において基板とエピタキシャル層の角度差 $\Delta\theta_{115}$ を測定し、次の式に適用することで得られる。

$$a_{\perp} = \frac{5}{\sqrt{2}} a_{\parallel} \tan(\theta_0 - \Delta\theta_{115}) \quad (2.4)$$

ここで θ_0 は、無歪での(115)面と(004)面のなす角 15.7932° である。無歪の格子定数を a_0 とすると、

$$a_0 = \frac{C_{11}a_{\perp} + 2C_{12}a_{\parallel}}{C_{11} + 2C_{12}} \quad (2.5)$$

となる。ここで、 C_{11} および C_{12} は混晶の二つの弾性スティフネス定数である。厳密には、混晶の弾性スティフネス定数は Vegard 則を適用することにより用いるべきであるが[11]、混晶組成が希薄の場合は母材のもので代用しても組成見積もりの誤差は少ない場合が多い。加えて図 2.6(a)において、回折ピークの周囲に等間隔の回折ピークが多数観測される。この回折ピークは、BGaP 層の表面と GaP との界面からの反射 X 線の干渉に起因しており、Pendellösung 干渉パターンと呼ばれる。Pendellösung 干渉パターンにおいて n 番目の回折ピークの角度を $2\theta_n$ 、 $n+1$ 番目の回折ピークの角度を $2\theta_{n+1}$ とすると、エピタキシャル層の膜厚 d_{epi} は、

$$d_{\text{epi}} = \frac{\lambda}{2(\sin\theta_{n+1} - \sin\theta_n)} \quad (2.6)$$

となる。式(2.6)は、Bragg の回折条件式(2.1)から導出可能である。

次に GaAsP/GaP 多重量子井戸(MQW)構造を例として、MQW 構造に対して XRD を適用した場合について述べる。GaAsP 井戸層は基板である GaP 層に対して圧縮歪系である。図 2.8(b)に示す回折プロファイルにおいて、井戸層および障壁層の厚さをそれぞれ d_{well} および d_{Bar} とすると、積層構造 1 周期分の厚さ d_{QW} は式(2.6)を用いて、

$$d_{\text{QW}} = d_{\text{well}} + d_{\text{Bar}} = \frac{\lambda}{2(\sin\theta_{n+1} - \sin\theta_n)} \quad (2.7)$$

となる。一方、図 2.6(b)に示す回折プロファイルにおいて基板から QW 層までの角度

差および0次のサテライトピーク(satellite peak)までの角度差をそれぞれ $\Delta 2\theta_{\text{Env}}$ および $\Delta 2\theta_0$ としたとき、井戸層および QW 構造全体にかかる基板と垂直方向の歪を含んだ格子定数差は次式を用いて算出可能である [12,13]。

$$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)^\perp = \frac{a_{0_{\text{sub}}} - a_{0_{\text{epi}}}}{a_{0_{\text{sub}}}} \cdot \frac{C_{11} + C_{12}}{C_{11}} = \tan(\Delta\theta) \cdot \cot \theta_{\text{sub}} \quad (2.8)$$

ここで、 θ_{sub} は基板の回折角度である。式(2.7)および(2.8)からそれぞれ得た膜厚および格子定数差から、以下の関係から井戸層の膜厚を見積もることが可能である [13]。

$$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)^\perp_{\text{QW}} \cdot d_{\text{QW}} = \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^\perp_{\text{well}} \cdot d_{\text{well}} \quad (2.9)$$

ただし、障壁層が基板に対して歪む場合、左辺に障壁層の項を加える必要がある。

2.4 フォトルミネッセンス(PL)法

PL 法は半導体のバンド構造や不純物などを反映した輝線(スペクトル)を情報として得ることができるため、半導体を評価する有効な手段の1つである。ここでは PL 法における半導体の基本的な発光過程を述べた後、結晶内の組成不均一性がある場合との比較を行い、最後に測定装置の説明を行う。

2.4.1 半導体における発光過程

本節では PL による半導体の基本的な発光過程 [14] について述べる。図 2.7 に半導体における単純な PL 過程を示す。ここでは、直接遷移型半導体について述べる。半導体のエネルギーバンドギャップより大きなエネルギーを持つ光が照射した場合、半導体は光を吸収し有限の波数において、電子が伝導帯へ励起され正孔が価電子帯に生成される。生成されたキャリアは、エネルギーが最小になるように運動量を緩和、再結合を行う過程でフォトンを放出する。実際の半導体材料は、点欠陥または構造不規則性の分布を持っており、殆どの場合、それらの影響が PL 測定から得られるスペクトル、励起光強度依存および測定温度依存に観察される。GaAs 系材料の場合、主に As アンチサイト(anti site)、空格子および格子間原子による点欠陥の発光の影響が見られる。また次項で述べる構造不規則性は、発光スペクトル形状、ピークエネルギー、再結合寿命に影響を及ぼす。

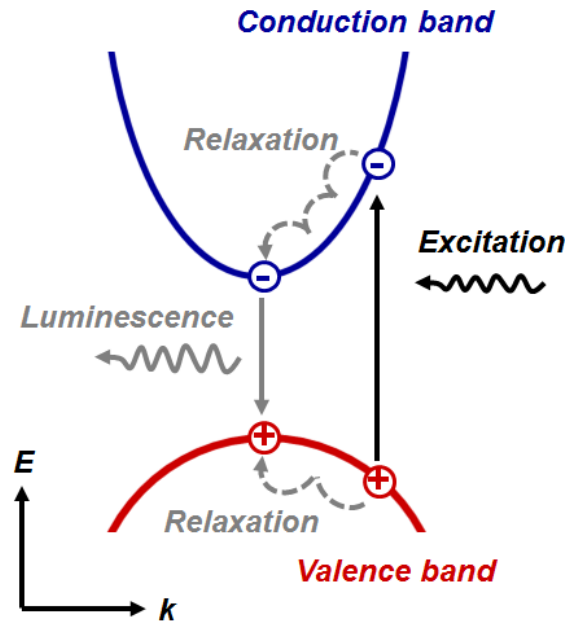


図 2.7 直接遷移半導体からの PL におけるキャリアの過程.

2.4.2 PL 特性におよぼす構造不規則性の影響

実際の半導体結晶からなる異種接合構造では、以下に述べる要因に起因して理想的な構造と発光特性に差異が観測される。1)化学組成比の不均一、2)量子井戸厚さの不均一など低次元構造における空間的な大きさの変動、3)歪または内部電界の変動。これらはキャリアの状態密度に影響し、それは図 2.8 に示すように発光および吸収特性に反映される。図 2.8(a)は、理想半導体における PL および吸収スペクトルを示している[15]。PL スペクトルは左右対称であり、吸収スペクトルは明瞭に励起子による吸収を示す。対して図 2.8(b)は、構造不規則性を持つ半導体による発光および吸収特性である。ここでは伝導帯端および価電子帯端が空間的に変動している場合、すなわち主に結晶内の組成不均一性が生じている場合を示している。この場合、PL スペクトルは左右非対称かつ広い[16,17]。それに加えて、キャリアはバンドの裾(テイル: tail)と呼ばれる低エネルギー側の裾に向かってポテンシャルを超えてバンド内を移動することができる。その結果、PL スペクトルと吸収スペクトルのピークにエネルギー差(Stokes シフト)が生じる[18]。

図 2.9 に、構造不規則性をもつ半導体からの典型的な低温かつ低励起測定条件下での発光減衰時間のエネルギー依存性および PL スペクトルを示す。ここで、PL スペクトルの低エネルギー側における勾配はバンドテイルの分布を示し、対して高エネルギー側はキャリアの温度に関連している。キャリアのエネルギー緩和過程は 2 つの異なる過程により説明される。励起されたキャリアは、エネルギーを散逸してポテンシャル

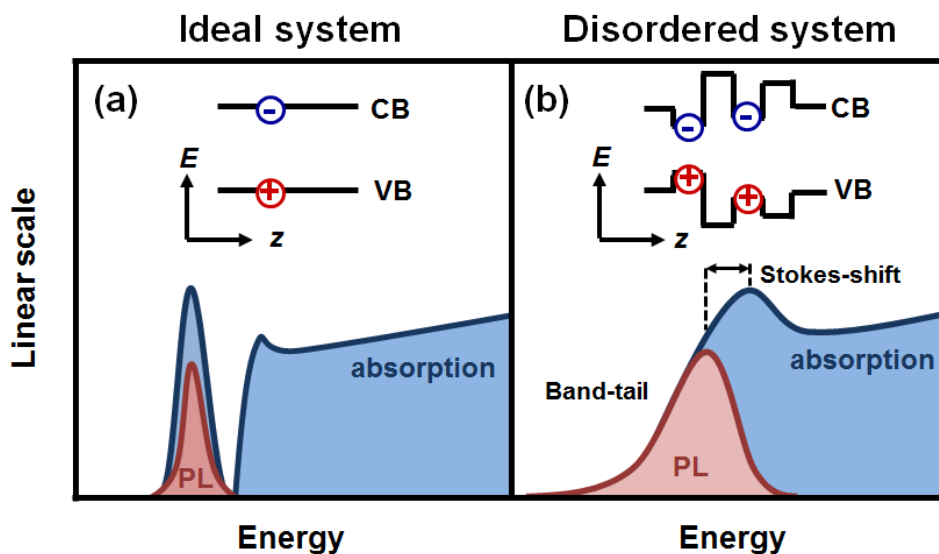


図 2.8 低温かつ低励起条件下における PL スペクトルおよび吸収スペクトルの概略図。(a)理想半導体(b)構造不規則性を持つ半導体.それぞれの挿入図は、実空間におけるバンド構造の概念を示している。

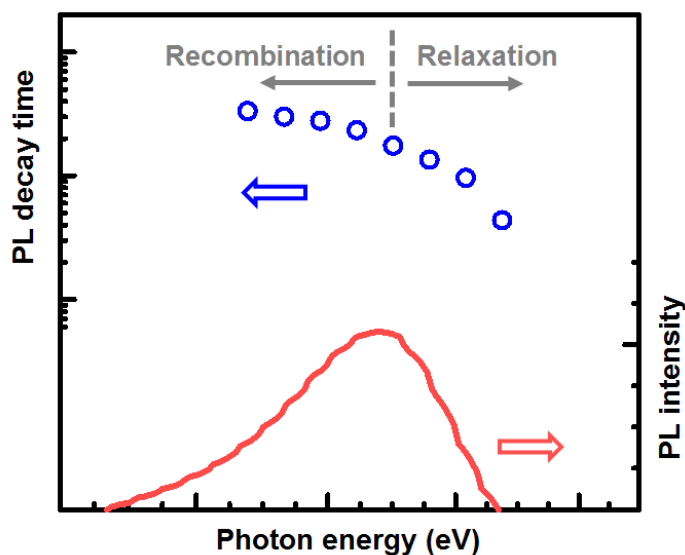


図 2.9 構造不均一性を持つ半導体からの低温および低励起条件下における PL スペクトルおの谷に落ち込む。組成ゆらぎにより形成されたポテンシャルの局所的な谷の深さは、高エネルギー側になるほど浅いため発光再結合以外の励起などの要因により、エネルギーを散逸することから、スペクトルにおける高エネルギー側の発光減衰時間は早くなる。それに対してスペクトルの低エネルギー側における局在状態は、キャリアがより深い状態に落ち込んで再結合するため寿命は長い。それゆえ発光減衰時間のエネルギー依存性が強く観測される[19,20]。また減衰時間のエネルギー依存性は、バンドテイルの分布のエネルギー尺度を見積もるために用いることもできる[21]。

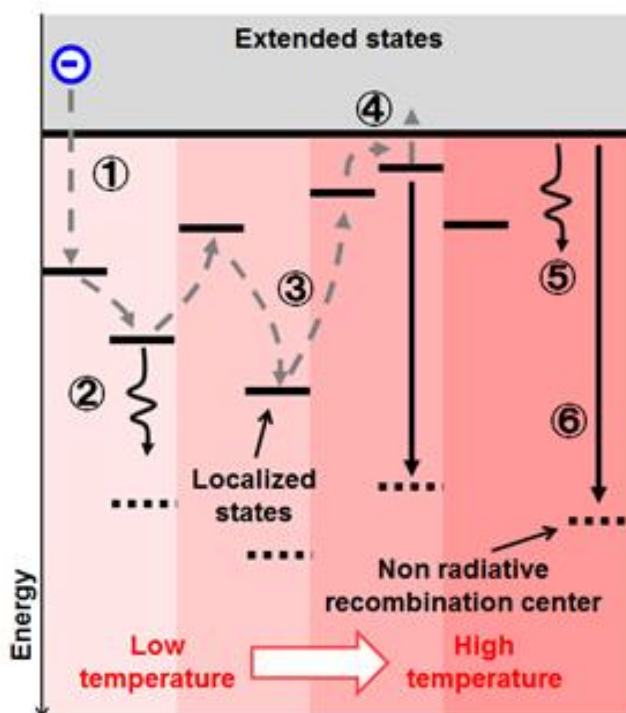


図 2.10 励起キャリアの緩和過程に対する温度依存性. ①電子の局在状態への捕獲. ②局在状態からの再結合. ③ホッピングによる局在状態間の遷移. ④局在状態からバンド端への熱活性による励起(非局在化). ⑤非局在状態(自由)からの発光再結合 ⑥非発光再結合中心への捕獲.

PL 測定においてキャリアの局在の影響を調査する最も有用な方法は、温度依存性を測定することである。図 2.10 にキャリアの緩和過程に対する温度依存性の概念図を示す[22]。ここでは伝導帯端付近に局在状態が形成されている系を例として説明するが、価電子帯端付近でも同様の考え方ができる[23,24]。温度が 10K 程度と十分低いとき、電子はポテンシャルが最も低い状態へ散乱し、PL はバンド端より低エネルギーで観測される。次に測定温度を上昇すると、電子はフォノン(phonon)の寄与などによる跳躍(hopping)によりポテンシャルが低い状態から高い状態またはその準安定状態へ移動することができる。その結果、高エネルギー側からの発光成分が重畳して PL ピークが高エネルギーへ偏移(ブルーシフト)する。エネルギーポテンシャルの最小点(局在エネルギー)が異なるエネルギーを持つことから、PL ピークの FWHM もブルーシフトが観測される温度域で増加を示す。この発光ピークの測定温度増加によるブルーシフトは、キャリアが強く局在する材料系の PL 測定において観測される S 型ピーク偏移の一部として知られている[25-27]。低温では、バンドテイル内の局在準位に励起キャリアが局在されることにより、非発光再結合中心に捕獲される確率が減少するため、発光減衰時間および発光強度は見かけ上ほとんど温度に影響されない。更に温度を上昇すると、電子はよりエネルギーの高い状態へ熱活性され、PL ピークは高エネルギー側へブルー

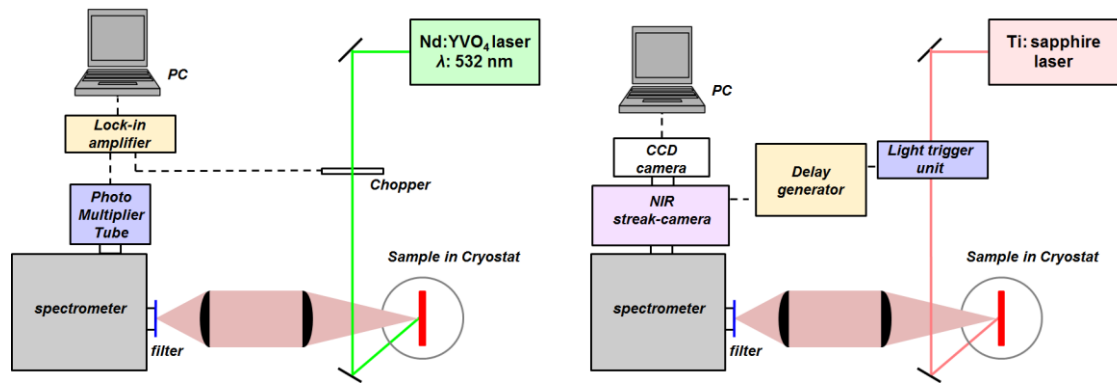


図 2.11 (a)CW-PL 測定装置の構成図. (b)TR-PL 測定装置の構成図.

シフトし、S 型ピーク偏移が観測される。発光中心のエネルギー分布を反映した PL ピークの FWHM の急激な増加が観測される。発光減衰時間および発光強度は、励起キャリアの実空間移動度の増加により、深い準位や非発光再結合中心への捕獲確率が増えることから、この温度より高温では温度上昇に伴い減少する。(In)GaAsN 系に対するブルーシフトの生じる温度は、通常 80-120K 程度とされている[26,27]。更に測定温度を増加させて室温程度に達したところでは、電子は完全に非局在化し PL ピークエネルギーは、GaAs など組成ゆらぎの無視できるような半導体におけるバンドギャップの温度依存性[28]と同様な傾向を示す。PL ピークの FWHM に対しても、同様にフォノン散乱の寄与による増加を示す[29]。以上のような PL 特性を得ることで、材料の品質を評価することができる。

2.4.3 測定装置構成

図 2.11(a)に本研究で用いた連続波 PL(CW-PL)測定装置の構成図を示す、励起光源には波長 532nm の Nd: YVO₄ レーザ(Spectra-Physics 製 Millenia)を使用し、光検出には可視光から長波長(1.4 μ m)まで量子効率がほぼ一定な光電子増倍管(Hamamatsu Photonics 製 R5509-42)を用いた。低雑音測定のために励起光を 1kHz でチョッパ(chopper)により変調させ、ロック・イン・増幅器(lock in amplifier)により信号増幅を用いた。励起光強度の調節は減光(ND: Neutral Density)フィルタを用い、分光器前には散乱された励起光を除去するためのフィルタを設置した。試料は He 冷凍機型のクライオスタット(cryostat)(岩谷瓦斯製)により 17K 程度まで冷却可能である。励起光のスポット径は、直径 0.2mm 程度とした。

図 2.11(b)に時間分解 PL(TR-PL)測定装置の構成図を示す。この測定装置は、Philipps University Marburg, Structure & Technology Research Laboratory 所有のものを使用させていただいた。励起光源には、波長可変モード固定 Ti: sapphire レーザ(Spectra-Physics 製 Tsunami)を使用した。この Ti: sapphire レーザは、波長 532nm の Nd: YAG レーザ

(Spectra-Physics 製 Millennia)による励起で発振を実現している。レーザの繰り返し周波数は $80 \pm 0.5 \text{ MHz}$ 、パルス幅は 100 fs である。PL 信号の検出は、ストリークカメラ(streak camera) (Hamamatsu Photonics 製 M5675(S-1))を用いた。測定時は、励起光を光トリガユニット(optical trigger unit)に入射させ、パルスレーザと同期したトリガ信号をディレイジェネレータ(delay generator)を介してストリークカメラへ入力し、ストリークカメラと励起光のタイミングを合わせる。一方で、光トリガユニットを通過した励起光は、クライオスタット内の試料に入射され、試料にて発生した発光を、分光器を通したストリークカメラにより受光する。

2.5 原子間力顕微鏡

AFM は SPM の一種であり、探針を測定表面に極限まで接近させて、局所的な近距離相互作用の測定を行うという発想のもと生み出された評価手法である[30]。原子 A と原子 B が近接する場合、B のポテンシャルエネルギー $E(r)$ は、

$$E(r) = -\frac{\alpha}{r^m} + \frac{\beta}{r^n} \quad (2.9)$$

と表される。ここで、 r は原子間の距離、 α 、 β 、 m および n は A-B 原子対に固有の定数であり、式(2.9)の右辺第 1 項は引力、第 2 項は斥力を表している。したがって原子間に働く力 $F(r)$ は、

$$F(r) = -\frac{dE(r)}{dr} = -\frac{m\alpha}{r^{m+1}} + \frac{n\beta}{r^{n+1}} \quad (2.10)$$

となる。A-B 原子間の力が nm 以下のオーダーで変化するため、A-B 原子間に働く力を測定することができれば、A-B 間の距離を精度よく測定できる。これは、Lennard-Jones ポテンシャルで理解することができる[10]。

実際の装置においては、試料表面に探針(cantilever: カンチレバー)を走査することに

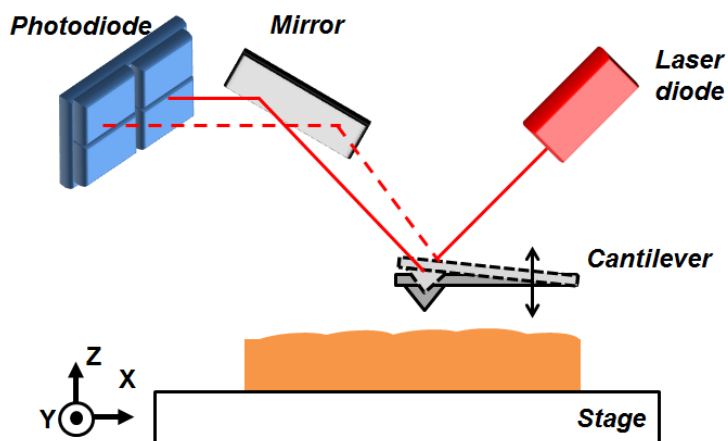


図 2.13 AFM の原理図

より、試料の凹凸を検出することができる。カンチレバーと試料表面との間には van der Waals 力や静電気力などの原子間力が発生し、この力を一定に保つようカンチレバーと試料の距離を制御し、試料表面を走査することで、試料の表面形状を三次元的に観察できる。測定にはタッピングモード* (tapping mode)を用いた。タッピングモードは、カンチレバーを共振周波数近傍で一定となるように上下させ走査させる方法で、原子レベルでの観察する方法である[30]。図 2.13 に AFM の原理図を示す。カンチレバーは試料の凹凸により振幅が変化し、この変化量はカンチレバー先端に照射したレーザー光によって検出される。レーザー光はカンチレバー先端で反射され、ミラーを経由してフォトダイオードに入射される。フォトダイオードは四分割されており、カンチレバーの変化量が光強度として取り出される。この光強度信号は試料ステージを駆動しているピエゾ(piezo)素子に伝えられ、カンチレバーの振幅が一定になるように試料ステージを上下に動かしている。このピエゾ素子に加わる信号と表面内を走査するときの位置情報から試料表面の凹凸情報が得られる。

本論文では、主に結晶成長後の表面形態の観察に AFM(SII SPA-400)を用いた。加えて第 4 章における量子ドット(QD)の密度および形状把握のため、観察像を分水嶺(watershed)法を用いたプログラムソフト Gwyddion[31]により解析した。

* または、dynamic force mode: DFM と呼ばれる。

参考文献

- [1] 西永頌, 著, “結晶成長”, 朝倉書店 (2014).
- [2] 高橋清, 編著, “分子線エピタキシー技術”, 工業調査会 (1984).
- [3] Robin F. C. Farrow, “Molecular beam epitaxy: applications to key materials”, Noyes Publications (1995).
- [4] J. N. Baillargeon, K. Y. Cheng, G. E. Hofler, P. J. Pearah, K. C. Hsieh, Appl. Phys. Lett. **60**, 2540 (1992).
- [5] M. Weyers, M. Sato, H. Ando, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L853 (1992).
- [6] L. P. Erichson, T. J. Mattord, G. L. Carpenter, P. W. Palmberg, P. J. Pearah, M. V. Klein, H. Morkoc, J. Appl. Phys. **56**, 2231 (1984).
- [7] T. Ogura, T. Nishinaga, J. Cryst. Growth **211**, 416 (2000).
- [8] 河津璋, 編集, “ナノテクノロジーのための表面電子回折法”, 丸善株式会社, (2003).
- [9] 吉原一紘 著, “入門 表面分析”, 内田老鶴圃, (2003).
- [10] C. Kittel, “*Introduction to Solid State Physics, 8th edition*”, John Willy & Sons (2005).
- [11] P. M. Petroff, A. C. Gossard, W. Wiegmann, A. Savage, J. Cryst. Growth **44**, 5 (1978).
- [12] R. Rettig, T. Marschner, W. Stolz, L. Tapfer, J. Appl. Phys. **84**, 237 (1998).
- [13] B. Kunert, “Herstellung von (GaIn)(NAsP)/GaP Mischkristallsystemen und deren Charakterisierung zur Realisierung eines direkten Halbleiters”, Philipps-University Marburg, doctoral thesis, (2005).
- [14] S. M. Sze, K. K. Ng, “Physics of Semiconductor Devices, 2nd edition”, Wiley-Interscience (1981).
- [15] G. W. Fehrenbach, W. Schäfer, R. G. Ulbrich, J. Lumin. **30**, 154 (1985).
- [16] D. Ouadjaout, Y. Marfaing, Phys. Rev. B **41**, 12096 (1990).
- [17] A. Aït-ouali, R. Y.-F. Yip, J. L. Brebner, R. A. Masut, J. Appl. Phys. **83**, 3153 (1998).
- [18] S. Baranovskii, R. Eichmann, P. Thomas, Phys. Rev. B **58**, 13081 (1998)
- [19] O. Rubel, W. Stolz, and S. D. Baranovskii, Appl. Phys. Lett. **91**, 021903 (2007).
- [20] T. Niebling, O. Rubel, W. Heimbrodtt, W. Stolz, S. D. Baranovskii, P. J. Klar, and J. F. Geisz, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 015217 (2008)
- [21] M. Oueslati, M. Zouaghi, M. Pistol, L. Samuelson, H. Grimmeiss, M. Balkanski, Phys. Rev. B **32**, 8220 (1985).
- [22] K. Jandieri, B. Kunert, S. Liebich, M. Zimprich, K. Volz, W. Stolz, F. Gebhard, S. D. Baranovski, Phys. Rev. B **87**, 035303 (2013).
- [23] M. K. Shakfa, D. Kalincev, X. Lu, S. R. Johnson, D. A. Beaton, T. Tiedje, A. Chernikov, S. Chatterjee, M. Koch, J. Appl. Phys. **114**, 164306 (2013).

- [24] A. R. Mohmad, F. Bastiman, C. J. Hunter, R. D. Richards, S. J. Sweeney, J. S. Ng, J. P. R. David, B. Y. Majlis, *Phys. Status Solidi B* **251**, 1276 (2014).
- [25] J. Li, K. B. Nam, J. Y. Lin, H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3245 (2001).
- [26] K. Hantke, J. D. Heber, S. Chatterjee, P. J. Klar, K. Volz, W. Stolz, W. W. Ruhle, A. Polimeni, M. Capizzi, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 252111 (2005).
- [27] O. Rubel, S. Baranovskii, K. Hantke, B. Kunert, W. Ruhle, P. Thomas, K. Volz, W. Stolz, *J. Lumin.* **127**, 285 (2007).
- [28] Y. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
- [29] S. Rudin, T. Reinecke, B. Segall, *Phys. Rev. B* **42**, 11218 (1990).
- [30] 河津璋, 重川秀実, 吉村雅満 編集, “ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡”, 丸善株式会社, (2002).
- [31] <http://gwyddion.net/> (2014/10/25).

第3章 希薄硼素化および希薄窒化物 GaP 系 歪補償層の検討

3.1 緒言

GaAs や InP などの一般的な III-V 族化合物半導体中に存在する格子不整合転位や積層欠陥など構造欠陥は、生成されたキャリアの非発光再結合中心として働く。非発光再結合中心の存在は、発光効率の低下を招くのみならず素子動作時において転位の増殖の起点としても働くことから、素子の動作特性の劣化原因となるため結晶内の構造欠陥は極力低減する必要がある。GaP/Si 構造上へ発光素子を作製する場合、格子不整合による歪の蓄積が問題となる。GaP の格子定数は Si よりも大きい、GaP 層厚が格子不整合転位発生の臨界膜厚以下の場合には転位は導入されない。ただし、GaP 層は弾性的に歪むことで面内方向の格子定数を Si に整合させているため、大きな弾性歪が加わった状態にある。GaP/Si 構造上へ発光素子の障壁層や GaAsN 系活性層を成長した場合、例え障壁層が Si に格子整合した場合であっても GaP 層の歪が GaAsN 系活性層に伝搬される。その結果、GaAsN 系活性層の層厚が Si に対する臨界膜厚(2-3nm 程度)以下であっても格子不整合転位が発生する。以上の理由から、GaP/Si 構造上の GaAsN 系活性層を構造欠陥なしに作製するためには、歪制御をすることが必要である。本研究では、GaP/Si 構造上の GaAsN 系活性層に対して歪補償層として有望である希薄硼素化および希薄窒化物 GaP 系材料として BGaP[1,2]および GaPN[3]に着目した。B および N は原子番号が 5 および 7 番目の軽元素であることから、共有結合半径は Ga および P と比較して小さく、添加量の増加により格子定数は減少傾向を示す。B および N 組成をそれぞれ増加することにより、GaP/Si 構造へ引っ張り歪を構造内へ与えることが期待できる。歪制御を有する構造設計は、InAs/GaAs QD 構造への GaAsN 層導入など多種の材料組み合わせにより実現されている[4-7]。

本章では、BGaP および GaPN による GaP/Si 構造への歪補償および BGaP 混晶の結晶成長過程について述べる。初めに GaP/Si 構造に対して、BGaP および GaPN 層を歪補償層として用いた場合の歪計算を行い、GaP/Si 構造に対する歪補償の可能性として適用範囲を見積もった。次に B 源に電子線(EB)加熱機構を用いた分子線エピタキシー(MBE)法により BGaP の成長を行い、組成制御性および表面平坦性を検討した。更に、GaP への B および N を導入した場合の成長表面での原子取り込み過程について、原子間結合長の変化を考慮した結合エネルギーに基づく考察を行った。最後に GaP/Si 構造上の発光素子用の歪補償層として BGaP と GaPN の比較検討を行った。

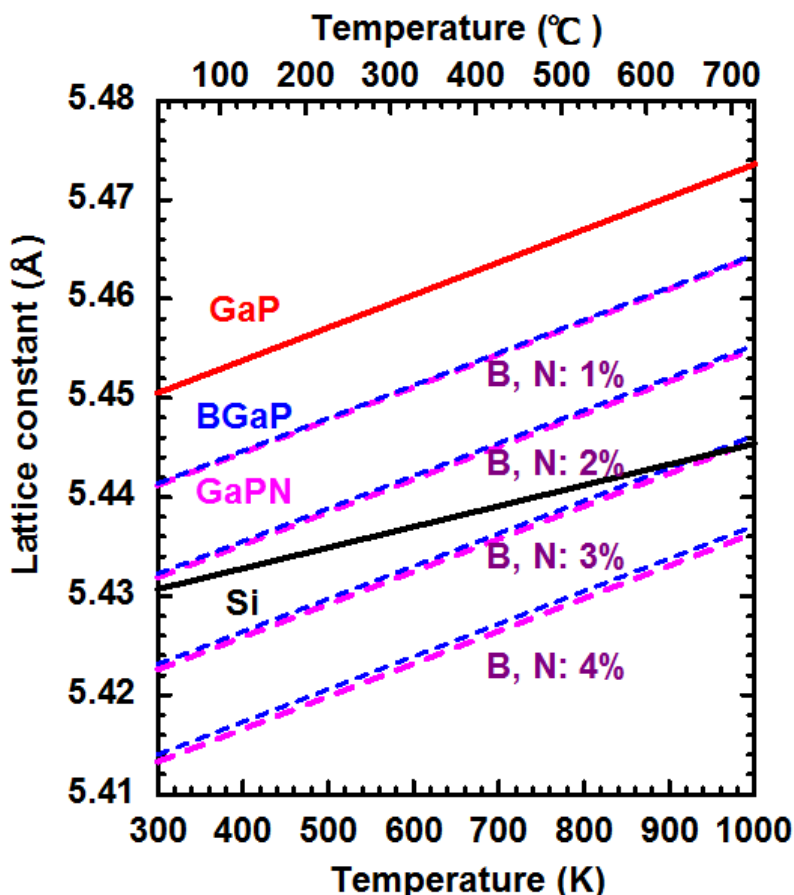


図 3.1 GaP 系希薄混晶および Si の格子定数に対する温度依存性. BGaP および GaPN の熱膨張係数は、GaP のものを使用している.

3.2 BGaP および GaPN 歪補償層の組成依存性

初めに GaP/Si 構造に対する歪量について考える。Si 基板が GaP 層に対して十分厚く GaP 層が弾性変形によりコヒーレント(coherent)に成長している場合、GaP 層にかかる歪は Si と無歪時の GaP の格子定数差および GaP 層の厚さに依存する。エピタキシャル層にかかる面内方向の歪を ε_{\parallel} とすると、

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a_{\text{Si}} - a_{\text{epi}}}{a_{\text{epi}}} \quad (3.1)$$

となる[8]。ここで a_{sub} は Si 基板の格子定数、 a_{epi} は成長層の無歪状態における格子定数である。式(3.1)を用いて Si 上 GaP 層の歪を算出すると、圧縮歪を正として 3.633×10^{-3} となる。実験的に報告されている Si 基板上 GaP 層の臨界膜厚は 70nm 程度である[9,10]。発光素子の活性層として GaP/Si 構造に対して圧縮歪系である InGaAsN や GaAsNP 量子構造を用いる場合、歪エネルギーの蓄積により、厚膜化が困難となるため、GaP/Si 構造に対して逆方向の歪すなわち引っ張り歪を加える必要がある。

歪補償層として有望な BGaP および GaPN の格子定数変化に対する B および N 組成

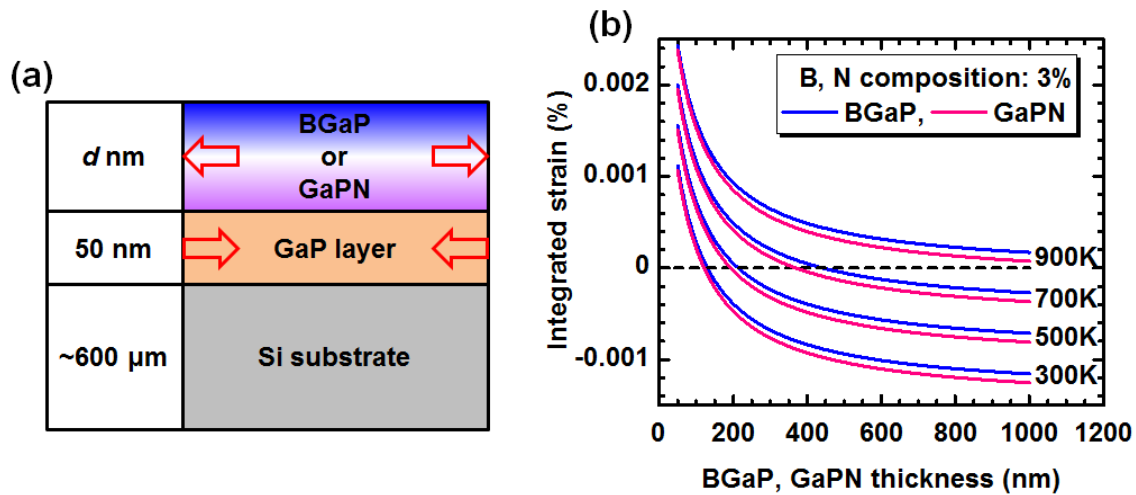


図 3.2 (a) BGaP および GaPN 層による Si 基板上 GaP 層の歪補償. 矢印は歪の方向を示している. (b) GaP(50nm)/Si 構造上に $B_{0.03}Ga_{0.97}P$ または $GaP_{0.97}N_{0.03}$ 層を接合した場合における歪の総量に対する膜厚および温度依存性.

依存性の計算結果を図 3.1 に示す[11]。また、温度に対する格子定数の変化も示してある。ここで、GaP、BP および立方晶 GaN の 300K における格子定数は、それぞれ 5.4505、4.5383 および 4.5200Å を用い[12-14]、BGaP および GaPN の格子定数は Vegard 則に従うものとして算出した。GaP 希薄混晶の熱膨張係数は GaP の $3.3 \times 10^{-5} \text{Å/K}$ を用い、Si は $2.1 \times 10^{-5} \text{Å/K}$ を用いた[15,16]。BGaP および GaPN いずれの場合も、B あるいは N 組成の増加に伴い格子定数が減少する。組成が希薄領域の範囲内(数%程度以下)では格子定数に大きな差がなく、300K において Si と格子整合する B および N 組成は、2.17 および 2.13% である。したがって、B および N 組成がそれぞれ 2.17 および 2.13% 以上であれば、GaP/Si 構造に対して引っ張り歪を加えられ GaP に蓄積されている圧縮歪の補償が可能である。ただし GaP 系の結晶成長温度は 800-900K であること、素子作製時にも熱工程が含まれることから、歪補償の設計には格子定数の温度依存性を考慮する必要がある。温度増加に伴い格子定数差は増加するため、Si に格子整合、または GaP/Si 構造へ引っ張り歪を加えるための混晶組成は増加する。

歪補償設計における温度設定は、素子作製における最高到達温度と室温の間で設計することが望ましいと考えられる。ただし最高到達温度および室温では、格子緩和しない程度の歪に設計する必要がある。図 3.2(a)に構造図を示す。Si 基板上の GaP 層は臨界膜厚以下の 50nm とし、連続的に BGaP および GaPN を成長するものとした。多層積層構造に加わる歪量は次式で与えられる[11]。

$$\text{Integrated Strain} = \frac{\sum(d \cdot \varepsilon)}{\sum d} \quad (3.2)$$

ここで、 d は各層の厚さ、 ε は式(3.1)で算出可能な基板に対するエピタキシャル層の面内方向の歪量である。式(3.2)は、格子緩和していない場合のみ成り立つ。図 3.2(b)に、図 3.2(a)に示す構造に対する歪の総量の膜厚および温度依存性を示す。BGaP および GaPN 混晶の B および N 組成は、組成の増大に伴う結晶性の悪化を考慮して、3%と仮定して設計した。計算上、BGaP および GaPN の歪量に大きな違いは見られなかった。図 3.2(b)より膜厚が 150nm 程度の場合、温度が 300K にて歪の総量はおよそ 0 となり歪補償が可能である。しかし、温度が結晶成長温度付近の 900K になると圧縮歪が構造内に蓄積されていることがわか。この場合、系の歪エネルギー総量が格子不整合転位発生の臨界値を超えると転位が発生するため、想定するすべての温度範囲で臨界値以下に抑制できる組成に設計することが求められる。BGaP あるいは GaPN の成長温度が 900K とすると、600K 付近で歪の総量が 0 になるように膜厚を設計すればよいと考えられる。B あるいは N 組成が 3% の場合には、BGaP 層および GaPN 層の膜厚を 300nm 以上とすれば、Si 基板上 GaP 層の圧縮歪を補償可能であることがわかった。

3.3 分子線エピタキシー法による硼素添加の実現および

実験条件

III-V 族化合物半導体混晶への B 添加は、BGaP と同様に B 添加量の増加に伴い格子定数が小さくなることが知られており、格子不整合系材料の組み合わせとなる InGaAs/GaAs[17-19]や(Al)GaN/6H-SiC[20,21]など格子不整合系について近年研究されている。B 濃度が 10%程度以下の B-III-V 混晶は、有機金属気相成長法を用いた成長が多く報告されており[11, 17, 19]、他の元素と同様に、有機金属によって B 原子種を容易に供給できることが 1つの要因であると考えられる。一方 MBE 法では、金属 B を用いた場合、B の蒸気圧が非常に低いためエフェュージョンセルの温度を 2000°C 近くまで上昇しなければならず、十分な量の B 分子線強度を得ることができない[22]。B 原料に $B_{10}H_{14}$ を用いた検討例[23]もあるが、 $B_{10}H_{14}$ の発火性や毒性への対策が必要になることに加えて、結晶中への H 混入が危惧さる。BGaP を III-V-N 系活性層に対する障壁層あるいは歪補償層として用いる場合、 $B_{10}H_{14}$ から III-V-N 混晶への H の混入は、局所的に結晶構造およびバンド構造の変化を及ぼすことが指摘されている N-H 結合をつくる可能性がある[24]。以上から、MBE 法による B 組成(1%以上)を有する希薄 B-III-V 混晶の画期的な成長方法は確立していない。そこで本章では、B 供給源に EB 加熱機構を備えた MBE 装置により BGaP の成長を試みた。

BGaP 試料は、半絶縁性 GaP(001)基板および GaP/Si(001)テンプレート上に成長した。表 3.1 に BGaP 層の成長条件を示す。成長基板は、GaP 表面の脱脂洗浄後に MBE 装置

表 3.1 BGaP/GaP 試料の成長条件.

Substrate	Semi insulating GaP (001)
GaP buffer	
Growth temperature	580 °C
Thickness	100 nm
BGaP layer	
Growth temperature	380-580 °C
Thickness	150 -200 nm
Beam equivalent pressure	$P_B=5.1-5.3\times 10^{-7}$ Pa $P_{Ga}=8.3\times 10^{-6}$ Pa $P_{P_2}=0.43-2.6\times 10^{-4}$ Pa (V/III=5-30)

にセットし、成長前に 630°C の P_2 分子線照射により基板表面の自然酸化膜を除去した。GaP 基板へ温度 580°C で膜厚 100nm の GaP 層を成長後、膜厚 200nm の BGaP エピタキシャル層を成長温度および $P_2/(B+Ga)$ フラックス比(V/III ratio)を変化させて成長させた。GaP/Si(001)テンプレート上への成長では、温度 580°C で膜厚 20nm の GaP 層を成長後に BGaP を成長し、B 組成の変化について検討した。本研究では、電子線加熱装置(EB)により得られた B 分子線圧力が $5.1-5.3\times 10^{-7}$ Pa と低いため、B に対する Ga の相対供給量を減少することにより B 取り込み促進を狙って、GaP 成長速度は $0.1\mu\text{m/h}$ とした。成長中に RHEED により成長表面状態の観察を行った。BGaP エピタキシャル層の B 組成は、XRD (004)対称回折および(115)非対称回折により自立結晶の格子定数を求め、Vegard 則を適用することにより見積もった。GaP および BP の 300K における格子定数は、それぞれ 5.4505 および 4.5383\AA とした[12,13]。成長後の表面モフォロジーは AFM により観察した。

3.4 BGaP 混晶の B の取り込みに与える成長条件依存性

図 3.3 に V/III 比一定の条件下で成長した BGaP 試料の B 組成の成長温度依存性を示す。成長温度が 500°C 以上の温度範囲では、B 組成は温度の低下に対して指数関数的に増加したが、成長温度が 450°C 以下では飽和傾向を示した。図 3.3 より B の GaP 母材中への取り込み過程は、B の熱活性脱離過程を示唆していると考えられる。Arrhenius 型の熱活性過程を仮定した活性化エネルギー E_a は、およそ 1.32eV と見積もられた。図 3.4 に成長温度の異なる BGaP 層表面の AFM 像を示す。成長温度が 500°C の試料表面は、二乗平均粗さ(RMS)が 0.15nm 程度と原子層レベルの平坦性を示した。一方、500°C 以上またはそれ以下の温度での成長試料の表面は、表面荒れが観測された。成長温度が

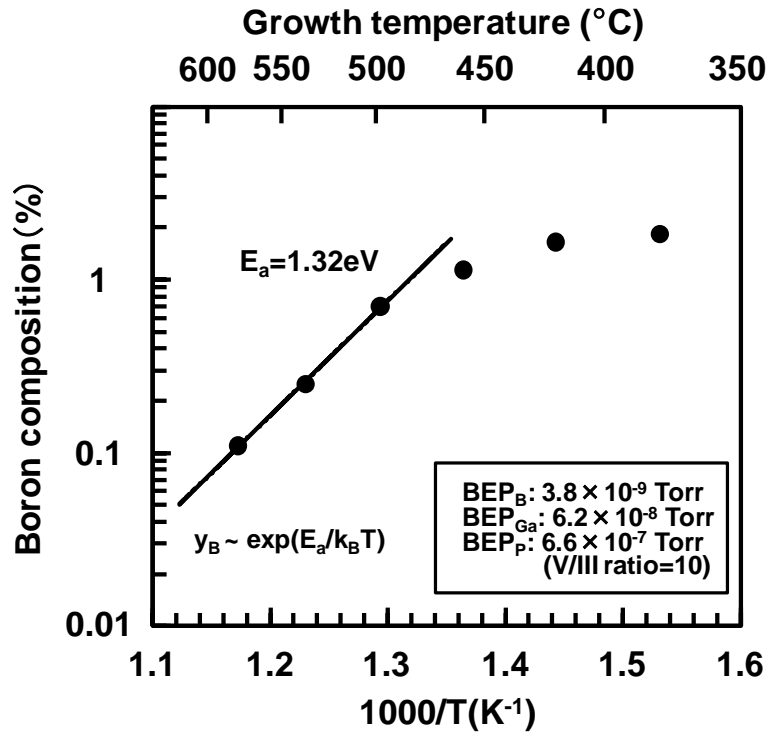


図 3.3 MBE 成長した B GaP エピタキシャル層に対する B 組成の成長温度依存性.

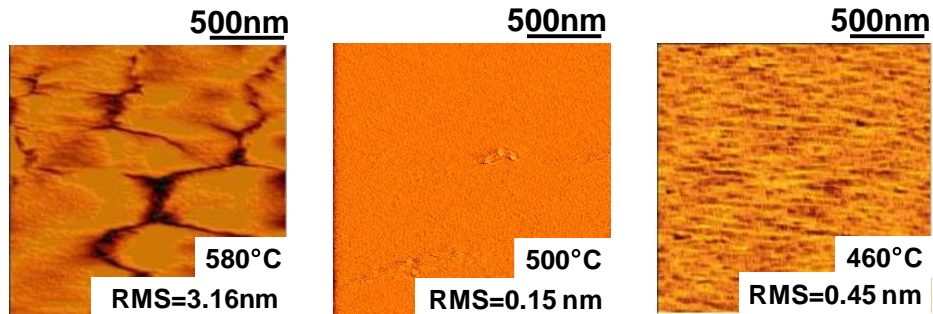


図 3.4 異なる温度において MBE 成長した B GaP エピタキシャル層の表面 AFM 像.

580°C の場合、クラック (crack) とと思われる像が観察されている。これに対して成長温度 500°C 以下の試料からはクラックと思われる像は確認できず、500°C では平坦な表面が得られている。また、460°C で成長した試料の表面は微少な荒れが観測された。GaP 上に成長した B GaP 層には、格子定数が GaP より格子定数が小さくなったために生じた引っ張り歪が印加されるが、580°C と比較して 500°C 以下の試料では成長温度と室温との温度差による熱歪が小さいことにより、クラック形成が抑制された可能性がある。一方、460°C の場合、GaP 系材料の一般的な成長温度よりも 100°C 以上低いことから、III 族原子の表面拡散が抑制されたために表面荒れが生じたと考えられる。

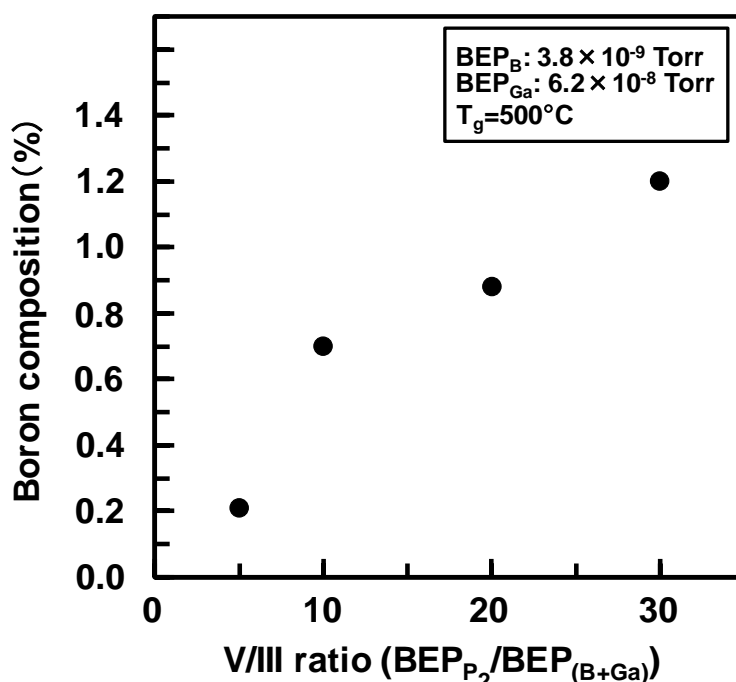


図 3.5 B GaP エピタキシャル層に対する B 組成の $P_2/(B+Ga)$ フラックス比依存性。

表面平坦性の観点から基板温度の極端な減少は望ましくないと考えられるため、本研究で用いた条件では 500°C 程度が適切な成長温度とした。図 3.5 に B 組成の V/III 比依存性を示す。成長温度は 500°C で固定した。B 組成は、V/III 比を増加するにつれて増加した。しかし、V/III 比が 30 の時 RHEED パターンはスポットを示しており、三次元成長していることが示唆された。以上の実験結果から、得られた B 組成の最大値は、基板温度 380°C 、V/III 比 10 の条件で 1.9% 程度であったが、この組成では B GaP の格子定数はまだ Si に対して大きい、GaP/Si 構造の歪補償層として用いることは不可能である。GaPN の MBE 成長では、基板による成長層の歪によって N の取り込み効率が変化することが報告されている[25]。そこで次節以降において、GaP 中への B および N の取り込み過程を原子間結合と歪エネルギーに着目して考察する。

3.5 GaP 中への B の取り込みに与える結合の歪の影響

結合長が異なる原子を母材に添加した場合、原子間結合長の伸縮と結合間の角度のゆがみが生じることにより格子定数が変化する[26-28]。GaP 母材に B または N を添加する場合、理想的には B および N 原子がそれぞれ GaP 母材の III 族および V 族サイトに取り込まれ、形成する結合はそれぞれ B-P および Ga-N となる。B 添加の場合、図 3.6 に示すように B-P 結合は Ga-P 結合と比較して無歪時の結合長が短いため、B 原子付近の Ga-P 結合は引っ張られて歪むことが予想される。これに対して In、As および

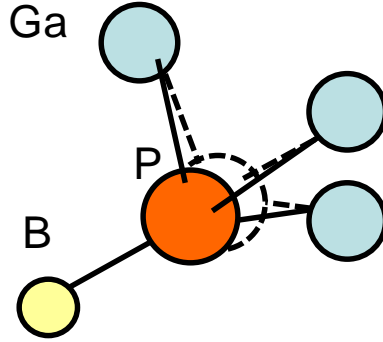


図 3.6 閃亜鉛鉱構造の BGaP における結合長の変化. 破線および実線は、無添加および B 添加による結合をそれぞれ表している. B 添加により、Ga-P 結合は伸長する.

Sb など GaP の構成元素である Ga および P より大きな原子が添加された場合、図 3.6 とは逆に Ga-P 結合は無歪時よりも圧縮されて歪むことが予想される。このような原子の再配置は、valence force-field(VFF)理論による局所的な結合に加わる歪エネルギー $E_{\text{strain}}(r_j)$ を見積もることができる[26-28]。

$$E_{\text{strain}}(r_j) = \sum_{i=1}^4 \frac{3}{8r_{0_{si}}^2} \alpha_{ji} (r_{ji}^2 - r_{0_{ji}}^2)^2 + \sum_{i=1}^4 \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^4 \frac{3}{8r_{0_{ji}} r_{0_{jk}}} \beta_{ijk} (r_{ji}^2 - r_{0_{ji}} r_{0_{jk}} \cos \theta_{0_{ijj}})^2 \quad (3.3)$$

ここで、 i, j および k は原子配置、 r_0 は無歪時の結合長、 θ_0 は結合の角度、 r_{ji} は原子 i から j へ向かう相対的なベクトルである。また α および β はそれぞれ結合の伸びおよび曲げに関する定数であり、これらは弾性スティフネス(stiffness)定数 C_{11} および C_{12} に関連している。本研究では文献値[26-29]の値を用いたが、以下の式によって簡易的に見積もることもできる[26]。

$$\alpha = \frac{r_0}{\sqrt{3}} (C_{11} + 3C_{12}) \quad (3.4a)$$

$$\beta = \frac{r_0}{\sqrt{3}} (C_{11} - C_{12}) \quad (3.4b)$$

表 3.2 に計算に用いたパラメーター[28-31]および結合長と歪エネルギーの計算結果を示す。実際の計算では、最近接の B-P 原子のみを考慮し、式(3.3)の歪エネルギー E_{strain} が最小となるように仮定した。ただし、結合の曲がり歪緩和の効果を増加させるのに対し、第 2 近接原子以降の歪エネルギーは歪緩和の効果を減少させる。したがって、最近接原子のみを考慮することで、結合の曲りによる効果は無視できる。式(3.3)を用いて B-P 結合に加わる歪エネルギー E_{strain} を、B 組成が GaP 母材中で均一に分布していると仮定して計算すると、1.408eV となった。BGaP の歪エネルギー E_{strain} は、同じ III 族元素である Al および In を添加した場合の AlGaP (0.2052meV) および InGaP (104.6meV)

表 3.2 VFF パラメーター(α , β)、無歪時の結合長(r_0)および GaP 母材中に各元素が添加された時の計算結果(r , r_{GaP} , E_{strain}). [27-30]

Compound	α (N/m)	β (N/m)	r_0 (nm)	Atom	r (nm)	r_{GaP} (nm)	E_{strain} (eV)
BP ¹	67.25	31.16	0.1948	B	0.2053	0.2479	1.408
GaP ^{2,3}	45.21	11.70	0.2360	-	-	-	-
AlP ^{2,3}	45.04	8.911	0.2367	Al	0.2365	0.2358	0.2052×10^{-3}
InP ^{2,3}	39.62	7.706	0.2541	In	0.2496	0.2318	0.1046
GaN ³	83.76	17.87	0.1957	N	0.2048	0.2482	1.420
GaAs ^{2,3}	39.49	10.07	0.2448	As	0.2425	0.2339	0.02813
GaSb ^{2,3}	31.22	8.074	0.2640	Sb	0.2560	0.2301	0.2100
GaBi ⁴	26.43	6.224	0.2642	Bi	0.2550	0.2304	0.2064

¹ 文献[30], ² 文献[28], ³ 文献[29], ⁴ 文献[31]

と比較して極めて大きい。正則容体近似によると、結合に加わる歪エネルギー E_{strain} は、混合エンタルピー(enthalpy)すなわち混合不安定性と比例関係にある相互作用パラメーターに関連しており、歪エネルギー E_{strain} が大きいほど混合不安定性が大きくなる[32,33]。GaP 母材への Al および In 添加と比較して、B 添加による結合の歪エネルギー E_{strain} が 1 桁以上大きいため、結晶成長学的に B の母材中への取り込み(結合形成)が困難であることがわかる。一方で、凝集エネルギーから見積もった B-P の単一の結合エネルギーは Ga-P 結合のそれと比較して大きいことから[34]、GaP 中への B 添加の成長初期過程において B-P 結合は Ga-P 結合よりも先に多くの結合を形成することが予想される。しかし、B-P 結合は先に述べた大きな歪エネルギーに起因して、結合の最少エネルギーが無歪と比較して高くなる。これは、化学吸着から物理吸着状態へ戻る逆過程のポテンシャル障壁の低下を招き、結合が無歪時と比較して熱振動などの外力により解離しやすいことを意味している。そのため、B-P 結合形成後においても GaP 中の N に予測されるような偏析減少が生じると考えられる[35]。

図 3.7(a)および(b)に、基板温度 500°C および 580°C での GaP 表面の[1-10]方向における RHEED パターンをそれぞれ示す。基板温度が 500°C では(2×4)超構造を示したのに対し、580°C では(2×1) または(2×2)表面再構成を示した。GaP 成長前の RHEED パターンは、本研究で用いた V/III 比の範囲内で変化はなかった。GaP 表面の P 表面被覆率は、(2×1) または(2×2)表面再構成の場合、(2×4)表面再構成と比較して最大 1.5 倍程度高い[36,37]。表面再構成の変化から、成長温度を 580°C から 500°C へ低下させることで原料供給比が一定の条件であっても、成長表面における実効的な V/III 比は増加することとなり、B-P 結合の形成量が増加すると考えられる。これは、図 3.3 の B 組成の成長温

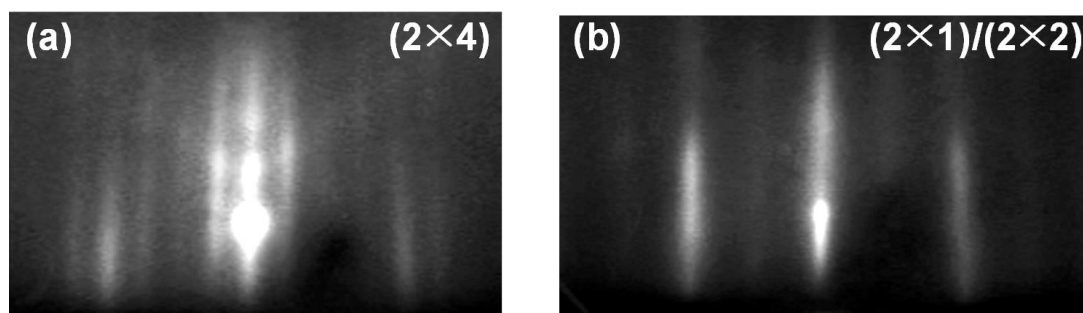


図 3.7 基板温度(a) 580°C および(b)500°C における GaP 表面の RHEED パターン.電子線入射は [1-10]方向.

度依存性にておよそ 500°C で観測された変曲点および図 3.5 の V/III 比依存性から導かれる表面反応と整合する。

次に、GaPN との比較を行う。表 3.2 の計算結果より、GaP 母材中へ B および N を導入した場合の結合に加わる歪エネルギー E_{strain} は両社ともほぼ同じ値となった。この結果は、BP-GaP 系と GaP-GaN 系の混合不安定性がほぼ同じであることを示唆している。しかしながら GaPN の成長の場合、GaP 母材への N の取り込みは本研究で示した B の取り込み過程と同様の熱脱離過程であるにもかかわらず、GaP の最適成長温度と同じ 580°C 付近においても 3%以上の十分な N 組成が得られることがわかっている。これは、以下に述べる 2 つの可能性が考えられる。

- (I). GaPN の場合、N 源にプラズマを用いており P に対する N の供給量を増加させることが容易であるが、BGaP の場合、B の蒸気圧が低いため Ga の供給量に対して多くの B 分子線量を増やすことができず成長速度を遅くせざるを得ない。このため、表面に吸着した B の再脱離確率が N と比較して大きくなってしまう。
- (II). 本研究では、固体 B の昇華により B 原子を供給した。この B 原子は、中性かつ基底状態であると考えられる。一方で GaPN の MBE 成長では、N 源にプラズマセルを用いて N ラジカルを供給する。この N ラジカルの基底状態のエネルギーは約 10eV と非常に高い[38]。そのため、プラズマを用いた GaP への N 添加では、基板表面への物理吸着から化学吸着状態への移行過程において、ポテンシャル障壁を超えやすく結合形成確率が高いと考えられる。

MOVPE による BGaP の成長では、固体 B の蒸気圧に関係なく有機金属により原料を供給できるため、Ga 源に対する B 源の供給量を同等以上にすることが可能である。MOVPE による成長では、B 源の供給量の増加により BGaP エピタキシャル層の B 組成は最大で 7%程度得られ[39]、GaPN で得られる最大 N 組成と同程度が実現可能である。したがって、母材として GaP 母材への B の取り込み量は N と比較して同等であると考えられる。MBE 法の場合、高真空中において分子線の照射による結晶成長であるため、成長に寄与しない原子は基板表面から脱離し排気される。MOVPE 法の場合、原料ガス

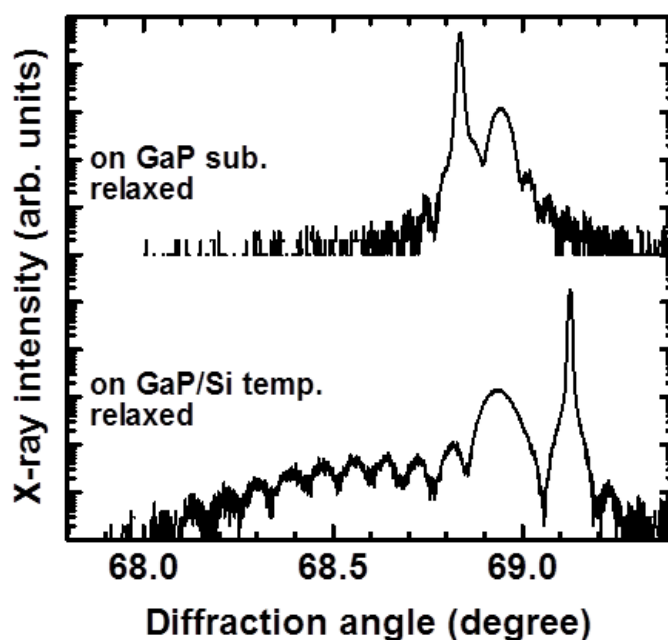


図 3.8 同成長条件により成長した GaP 基板および GaP/Si テンプレート上の BGaP エピタキシャル層の XRD プロファイル。B 組成は 0.7% 程度である。

により作られた雰囲気内での成長であるため、基板表面から脱離した原子はその原料雰囲気から基板へ再吸着することが考えられ、実効的な表面滞在時間が長くなり、取り込み確率が増加すると考えられる。MBE による BGaP の成長は、MOVPE と同等以下の取り込み効率しか得ることができないと考えられる。

本研究では、原料加熱に市販のエフュージョンセル以上の加熱能力(2000°C)を有する EB 銃を用いても、表 3.1 に示すように、得られる分子線圧力が Ga と比較して 1 桁以上低く、Ga の分子線圧力すなわち成長速度を 0.1 $\mu\text{m}/\text{h}$ と非常に低く設定しなければならない状況にあった。MBE 成長による BGaP の B 組成の増加では、B 以上の高融点材料である C(炭素)系薄膜の作製に用いられているアークプラズマ(arc plasma)銃[40]を用いるなどの対策が必要と考えられる。

図 3.8 に同条件で成長した GaP 基板および GaP/Si 構造上の BGaP エピタキシャル層の X 線(004)回折プロファイルを示す。GaPN の成長の場合、GaP/Si テンプレート上への成長層では、GaP 基板上への成長に比べて N 組成が 1% 程度増加する[26]。この N 組成取り込み効率の向上は、3.2 節で議論した GaP/Si 構造内の歪を緩和するために N が多く引き込まれるためと考えられる。しかし BGaP の場合、図 3.8 に示すようにほぼ同値の B 組成である。非混和性元素である B や N を GaP 結晶へ添加した場合、結晶内の

自由エネルギーは増加するため、偏析係数を決める要因は結合エネルギー¹よりむしろ歪場による影響が大きい[41]。表 3.2 に示したように結晶内における B-P および Ga-N 結合の歪エネルギーは同程度であるため、結晶の歪場が偏析へ与える影響は同程度と考えられる。本研究では、既に述べた様に B に対する Ga の相対供給量を減少するために成長速度は 0.1 $\mu\text{m}/\text{h}$ と非常に遅く設定した。したがって、N 添加の場合と比較して成長速度が遅いため、B の表面偏析の顕著に起こり B 組成の増加が見られなかったと考えられる。成長層の組成比が基板に依存しないということでは結晶成長の際の条件設定が容易であるが、GaP から GaP/Si テンプレート上に変更することでの組成の増加に利用することはできないことが明らかとなった。

3.6 結言

本章では、GaP/Si 構造上に格子緩和なしに発光素子を作製する際に、Si と GaP の格子定数差に起因して蓄積する圧縮歪を補償する材料として、希薄混晶半導体である B GaP および GaPN を取り上げ、歪補償設計の基礎的な検討を行った。結晶成長または素子作製時の熱工程に対して熱膨張を考慮した歪補償層の設計では、Si 上の GaP 層に蓄積する圧縮歪を B GaP および GaPN 層により補償する場合、室温と最大到達温度の間に歪が 0 となる設計する方針を立てた。Si 基板上 GaP 層の厚さを臨界膜厚以下の 50nm とした場合、B および N 組成が 3% とした B GaP および GaPN 層の厚さを 300nm とすることで、歪補償が可能であることを示した。

次に、成長報告例の少ない B GaP の結晶成長に対して、B 源に EB 銃による加熱源を備えた MBE 法による成長を試み、基礎的な成長特性を検討した。成長温度の低下および V/III 比の増加により、成長層の B 組成は増加することを示した。しかし本研究では、十分に高い B 分子線強度が実現できなかったことから、Si と格子整合または GaP/Si 構造内の蓄積した圧縮歪の補償を可能とする B 組成 2.1% 以上は得ることはできなかった。希薄 B GaP 混晶内の成長過程に関して、VFF 理論を用いた GaP 母材中の III-V 族混晶構成元素の結合に加わる歪エネルギーの解析により検討を行った。解析の結果、GaP 中の B-P 結合の歪エネルギーは 1.408eV となり、GaP 母材へ Al や In を添加した場合と比較して 1 桁以上大きいことを示した。この歪エネルギーが大きいほど混合の不安定性が増加することから、GaP 母材への B 添加はエネルギー的には GaP 中への N 添加と同様に困難であることが明らかとなった。B GaP 層の GaP/Si テンプレート上への成長では、GaP 基板上への成長と比較して B 組成の変化は見られなかった。結果として、3% 以上という所望の B 組成を有する B GaP 混晶の成長は実現することができなかった。

¹ B-P 結合と G-N 結合のエネルギーは、2.2-2.5eV/bond で同程度である[34]。

B 組成を増加させる方法として、EB 銃以上の原料供給量能力を有するアークプラズマ銃を用いることが例として挙げられる。

本章において GaP/Si 構造に対する歪補償層として B GaP および GaPN を取り上げて比較検討を行った結果、歪補償の観点では両材料とも大きな差異はなく、最大 7% 程度の N 組成が比較的容易に得られる GaPN を用いることが現実的であると考えられる。

参考文献

- [1] B. Kunert, S. Liebich, A. Beyer, R. Fritz, S. Zinnkann, K. Volz, W. Stolz, *J. Cryst. Growth*, **315**, 28 (2011).
- [2] S. Rogowsky, M. Baeumler, M. Wolfer, L. Kirste, R. Ostendorf, J. Wagner, S. Liebich, W. Stolz, K. Volz, B. Kunert, *J. Appl. Phys.* **109**, 053504 (2011).
- [3] Y. Furukawa, H. Yonezu, K. Ojima, K. Samonji, Y. Fujimoto, K. Momose, K. Aiki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 528 (2002).
- [4] K. Eberl, S. S. Iyer, S. Zollner, J. C. Tsang, F. K. LeGoues, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 3033 (1992).
- [5] T. Fukunaga, M. Wada, T. Hayakawa, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 248 (1996).
- [6] P. Lever, H. H. Tan, C. Jagadish, *J. Appl. Phys.* **95**, 5710 (2004).
- [7] R. Oshima, A. Takata, Y. Okada, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 083111 (2008).
- [8] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **39**, 1871 (1989).
- [9] Y. Takagi, Y. Furukawa, A. Wakahara, H. Kan, *J. Appl. Phys.* **107**, 053506 (2010).
- [10] K. Volz, A. Beyer, W. Witte, J. Ohlmann, I. Németh, B. Kunert, W. Stolz, *J. Cryst. Growth*, **315**, 37 (2011).
- [11] B. Kunert, S. Zinnkann, K. Volz, W. Stolz, *J. Cryst. Growth*, **310**, 4776 (2008).
- [12] G. A. Slack, S. F. Bartram, *J. Appl. Phys.* **46**, 89 (1975).
- [13] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).
- [14] C. Mietze, M. Landmann, E. Rauls, H. Machhadani, S. Sakr, M. Tchernycheva, F. H. Julien, W. G. Schmidt, K. Lischka, D. J. As, *Phys. Rev. B* **83**, 195301 (2011).
- [15] I. Kudman, R. J. Paff, *J. Appl. Phys.* **43**, 3760 (1972).
- [16] Y. Okada, Y. Tokumaru, *J. Appl. Phys.* **56**, 314 (1986).
- [17] J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz, R.C. Reedy, A.B. Swartzlander, B.M. Keyes, A.G. Norman, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1443 (2000).
- [18] P. Rodriguez, L. Auvray, H. Dumont, J. Dazord, Y. Monteil, *J. Cryst. Growth* **298**, 81 (2007).
- [19] F. Saidi, R. Hamila, H. Maaref, Ph. Rodriguez, L. Auvray, Y. Monteil, *J. Alloys Compd.* **491**, 45 (2010).
- [20] T. Takano, M. Kurimoto, J. Yamamoto, M. Shibata, Y. Ishihara, M. Tsubamoto, T. Honda, H. Kawanishi, *Phys. Status Solidi A* **180**, 231 (2000).
- [21] T. Akasaka, T. Makimoto, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 041902 (2006).
- [22] V. K. Gupta, M. W. Koch, N. J. Watkins, Y. Gao, G. W. Wicks, *J. Electron. Mater.* **29**, 1387 (2001).

- [23] A. Nakajima, Y. Furukawa, H. Yokoya, H. Yonezu, *J. Cryst. Growth* **278**, 437 (2007).
- [24] S. Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedman, J. Geisz, J. Olson, R. King, D. Joslin, N. Karam, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 748 (2001).
- [25] A. Utsumi, Y. Furukawa, H. Yonezu, A. Wakahara, *J. Cryst. Growth* **295**, 12 (2006).
- [26] P. N. Keating, *Phys. Rev.*, **145**, 637 (1966).
- [27] R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **1**, 4005 (1970).
- [28] J. L. Martins, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 6217 (1984).
- [29] O. Rubel, I. Németh, W. Stolz, K. Volz, *Phys. Rev. B* **78**, 075207 (2008).
- [30] S. Q. Wang, H. Q. Ye, *Phys. Status Solidi B* **240**, 45 (2003).
- [31] M. Usman, C. A. Broderick, A. Lindsay, E. P. O'Reilly, *Phys. Rev. B* **84**, 245202 (2011).
- [32] T. Takayama, M. Yuri, K. Itoh, T. Baba, J.S. Harris Jr., *J. Appl. Phys.* **88**, 1104 (2000).
- [33] K. Onabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, 287 (1983).
- [34] W. A. Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids", W.H. Freeman and Company, United States of America, 1980.
- [35] M.E. Groenert, R. Averbeck, W. Höslér, M. Schuster, H. Riechert, *J. Cryst. Growth* **264**, 123 (2004).
- [36] O. Pulci, W.G. Schmidt, F. Bechstedt, *Phys. Status Solidi A* **184**, 105 (2001).
- [37] L. Töben, T. Hannappel, K. Müller, H.-J. Crawack, C. Pettenkofer, F. Willig, *Surf. Sci.* **494**, L755 (2001).
- [38] 中島一雄, 編著, "シリーズ: 結晶成長のダイナミクス 4巻 エピタキシャル成長のフロンティア", 共立出版(株) (2002).
- [39] N. Sommer, R. Buss, J. Ohlmann, T. Wegele, C. Jurecka, S. Liebich, B. Kunert, W. Stolz, K. Volz, *J. Cryst. Growth* **370**, 191 (2013).
- [40] T. Y. Yen, C. P. Chou, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2801 (1995).
- [41] 西永頌, 編著, "結晶成長の基礎", 培風館 (1997).

第4章 InGaAsN/GaP 量子ドット活性層の検討

4.1 緒言

発光素子における量子ドット(QD)構造は、形状の均一性が保証されることで、量子井戸(QW)および量子細線と比較してレーザ発振時の閾値電流密度が最も低いことが理論的に算出されている[1]。作製方法においても、QD に用いる材料と基板材料との格子不整合に起因した歪により生じる Stranski-Krastanov(S-K)型成長様式の制御により、パターンニングなどのプロセスを行うことなく自己形成 QD(SAQD)による実現が可能であり[2,3]、SAQD 構造は主に、1.31~1.55 μm 帯の光通信用光源として広く研究され実用化されている[4,5]。

SAQD 構造は Si 上発光素子の応用に関しても、InGaP および InGaAs を基本材料として検討が行われている[6-9]。特に InGaAs QD 構造は、In 組成によらず直接遷移型半導体であり、発光素子応用として有望な材料である[8,9]。しかし InGaAs/GaP QD 構造では、障壁層である GaP が間接遷移半導体であることや InGaAs QD へ強い圧縮歪が加わることから、QD の高さが一般的な 5nm としても Γ -X 交差に起因した type-II 量子構造になる[10,11]。発光素子の活性層はキャリア閉じ込めの観点から、Type-I 量子構造が望ましい。InGaAs/GaP QD 構造を Type-I 量子構造とするためには、層構造内への歪減少層の導入および QD 材料のバンドギャップ・エネルギーの減少が必要となる。歪減少層を用いる場合、例えば InAs /GaAs QD 構造において、InGaAs(In<10%,~10nm)層といった基板と活性層の間の格子定数を持つ材料を用いて QD 層を完全に埋め込むことにより、InAs QD 島の頂上付近の格子定数を無歪時へ近づけ、構造内の歪を緩和することができる[12]。この歪緩和の構造を dot-in-a-well 構造と呼ぶ。InGaAs/GaP QD 構造における歪減少層として、InGaP または GaAsP (In, As<10%)が候補となるが、実験的な実証は行われていない。一方で、単純な方法として QD 材料のバンドギャップ・エネルギーを減少することが挙げられる。

InGaAs/GaP QD 構造において、InGaAs の In 組成を単純に増加することでバンドギャップの減少は実現可能である。しかし、InGaAs は In 組成を増加することにより格子定数が増加する。例えば In 組成が 100%とした InAs/GaP QD 構造とした場合、S-K 型成長様式による SAQD の形成は可能であるが、QD 内に格子不整合転位が導入されてしまうため格子不整合率の観点からも組成決定が必要である[13]。InGaAs への N 添加すなわち InGaAsN を用いることで、バンドギャップエネルギーおよび格子定数の減少を同時に実現可能であり、理論的に type-I 型バンド・アライメントを実現することができる[14]。これまでに Umeno らは、MBE 成長により InGaAsN の In 組成を 40-50%、N 組成を 2%程度とすることで、転位の導入なしに歪を利用した自己形成による QD 構造が

作製できることを明らかにしている[15]。この場合、InGaAsN と GaP または Si との格子不整合率は、SAQD の得られている InAs/GaAs と同程度の 7-8% 程度となる。さらに、QD 構造形成時に InGaAsN SAQD を GaP 障壁層で埋め込む際の原料供給シーケンスを最適化し、界面で起こる As/P 置換反応を抑制することに成功した[15]。その結果、GaP 基板上に成長した 5 重積層 InGaAsN/GaP QD 試料から、フォトルミネッセンス(PL)光を得ることに成功した。しかし、InGaAsN/GaP QD の成長条件の最適化は行われておらず、PL スペクトルの半値全幅(FWHM)はおよそ 350meV となり、形状制御による発光の狭線幅化の課題が残されている。本章では、N 源に RF プラズマセルを用いた MBE 法により、InGaAsN/GaP QD の成長時の原料供給量およびプラズマ電力に対する QD の密度および形状分布を調査し、成長条件の最適化を行った。素子応用に向けて構造内の QD 密度の増加を図るため積層化の検証を行った後に、GaP/Si テンプレート上への成長を行い、Si 上に InGaAsN/GaP QD 構造を作製した。最後に、InGaAsN/GaP QD 構造に熱処理を行い、発光強度の増大と QD の熱耐性について検証し、Yonezu らが提唱している Si 上電子素子に準拠した作製工程による OEIC 用発光素子への適用可能性を検討する。

4.2 実験方法

InGaAsN QD 構造は、N 源に RF プラズマセルを用いた MBE 法により作製した。GaP 上の QD 構造の作製に先立ち、GaAs 基板上 InGaAsN 単一 QW(SQW)を作製し、InGaAsN の品質を確認した。成長温度 460°C、 $As_2/(In+Ga)$ フラックス比(V/III ratio)20 の条件下にて、InGaAsN の In および N 組成はそれぞれ 40% および 2% とした。成長速度は 0.3 分子層/秒(monolayer per second: ML/s)とし、組成と膜厚は X 線回折および X 線光電子

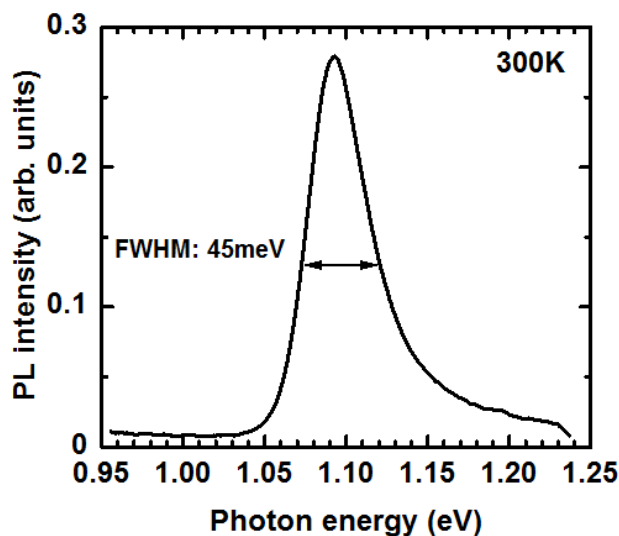


図 4.1 MBE 成長した InGaAsN/GaAs QW 試料の 300K における PL スペクトル。

分光測定により設計通りになっていることを確認した。図 4.1 に、GaAs 基板上 InGaAsN/GaAs SQW に対する室温 PL スペクトルを示す。スペクトルの半値全幅 (FWHM) が 45meV の明瞭な単峰スペクトルが得られており、InGaAsN 系量子井戸からの発光として一般的な値が実現できたことから、この成長温度および V/III 比を GaP 上 QD 構造作製の基本条件とした。

InGaAsN/GaP QD 試料は、半絶縁性 GaP(001)just 基板および GaP/Si 構造上に成長した。結晶成長条件を表 4.1 に示す。GaP 基板は脱脂洗浄後に成長チャンバーへ導入し、成長直前に P₂ 分子線照射下にて基板表面の自然酸化膜を 630°C で除去した。その後、基板温度 600°C にて膜厚 100nm の無添加 GaP 層を成長後、V 族分子線を P₂ から As₂ に切り替え基板温度を 460°C に降温した。InGaAsN の成長は、N プラズマセルを点火後直ちに開始した。本研究で用いた N プラズマセルは、N₂ 流量が 0.1sccm の時の最低動作可能電力 140W であるが、確実にプラズマ点火を行い且つ点火後にプラズマ安定のための時間を設けず直ちにブライトモードによる成長を開始するためには 180W 程

表 4.1 InGaAsN/GaP QD 試料の成長パラメータ。

Substrate	Semi insulating GaP (001)
GaP buffer	
Growth temperature	580-600 °C
Thickness	100 nm
InGaAsN QD (In: 40%)	
Growth temperature	460 °C
Thickness	1.5-2.4 ML
GaP cap	
Growth temperature	460 °C
Thickness	20 nm
GaP top layer	
Growth temperature	580-600 °C
Thickness	80 nm
N ₂ flow rate	0.1sccm
RF plasma power	180-350W
Beam equivalent pressure	P _{In} =1.74 × 10 ⁻⁵ Pa
	P _{Ga} =1.35 × 10 ⁻⁵ Pa
	P _{As2} =6.18 × 10 ⁻⁴ Pa
	P _{P2} =1.00 × 10 ⁻⁴ Pa

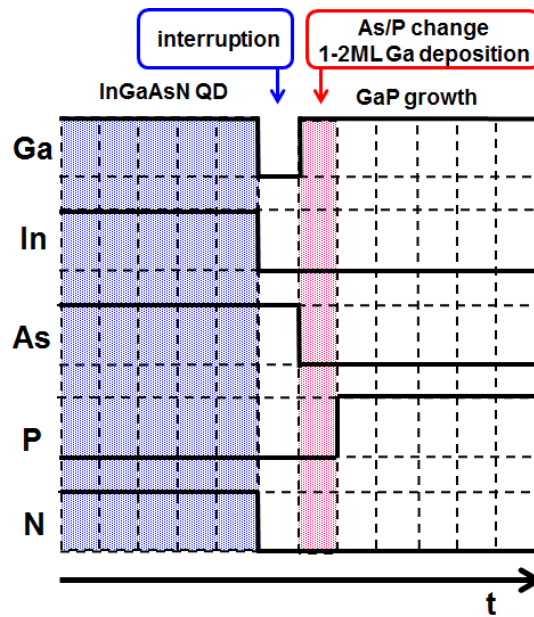


図 4.2 自己形成 InGaAsN 島を GaP 層により埋め込む際における As/P 置換反応を抑制するための原料供給シーケンス。

度の電力が必要である。プラズマ点火後にプラズマ安定化のための時間を設けると、基板表面が窒化し成長様式が複雑となるため実験条件の下限を 180W とした。AFM 観察用の試料は、上述の手順による成長後、RHEED パターンが変化しなくなるまで成長中断した後に、As₂ 分子線照射下において試料を急冷した。PL 測定用の試料は、InGaAsN 島の成長後に GaP キャップ層を InGaAsN の成長温度で 20nm 成長後、基板温度を 600°C に昇温して 80nm 成長した。InGaAsN 島を GaP キャップ層で埋め込む際には、界面における As/P 置換反応を抑制するために図 4.2 に示す原料供給シーケンスを用いた。InGaAsN 島を Ga 安定化面で覆うことで As/P 置換反応を抑制できることが報告されていることから[15]、InGaAsN 成長終了後に As₂ 分子線の供給を止め、Ga 分子線を 1-2ML 供給することで Ga 安定化面を形成してから P₂ 分子線の供給を開始した。1-2ML の Ga 分子線の供給は、As 雰囲気から P 雰囲気に切り替える際に成長雰囲気中の残留 As 分圧を低減させる効果もあり、界面への As の混入を抑制している[16]。

発光素子の活性層内の InGaAsN 島密度増加のため、QD 層の多積層化について検討を行った。積層時に InGaAsN 三次元島を層間で分離するための GaP 中間層の厚さを 5 から 20nm と変化させて発光特性を評価した。この時の GaP 中間層は、InGaAsN QD と同様に 460°C にて所望の GaP 層厚を成長した。その後、600°C へ昇温して As₂ と P₂ 分子線の交換を行い、再度 460°C にて QD 層を成長した。この工程を繰り返すことで、表面荒れを防ぎつつ P 系/As 系の成長層交換を行った。GaP/Si テンプレート上へは、第 3 章で述べた GaPN 歪補償層を設け、InGaAsN/GaP を 5 層積層した 5QD 試料を成長し、Si 上発光素子として適用可能であるかを検討した。

希薄窒化物半導体系で報告されている成長後のアニールによる発光強度の増大の効果および InGaAsN QD の熱耐性について検討を行った。熱処理は、N₂ 雰囲気の大気圧において、赤外線加熱による高速熱処理(RTA)装置を用いて 50°C/s の昇温速度にて 675°C から 900°C の範囲で温度を変化させた。熱処理の最適温度は、発光強度に着目して実験的に見出した。また OEIC の要素素子の一つである MOSFET の作製過程との共存の可能性を調べるため、一連の実験において InGaAsN の結晶性が劣化しない最大温度についても調べた。熱処理は、GaP キャップ層表面からの P 抜けによる結晶性悪化を防ぐため、保護用の GaP 基板を対向させて行った。

4.3 自己形成 InGaAsN/GaP 島の密度および高さ分布の成長条件依存性

4.3.1 III 族原料供給量依存性

初めに GaP 基板上にエピタキシャル成長した自己形成 InGaAsN 島の密度および高さ分布について検討する。S-K 成長様式により成長した島の密度および高さ分布は、発光スペクトルの強度および FWHM にそれぞれ大きく影響し、高さ分布が狭いほど発光強度が強くなり FWHM が狭くなる。SAQD において、成長島の密度および高さ分布の制御は、SAQD 構造の発光素子応用に対して重要な検討事項の一つである。

図 4.3 に、キャップ層がない InGaAsN/GaP QD 試料の成長において、III 族原料の供給量を 1.5-2.4ML 相当と変化させたときの RHEED 像および AFM 像を示す。原料供給量が 1.5ML 相当のとき、RHEED 像が二次元成長を示すストリークパターンから節のあるパターンに変化する過程が観察された。AFM 像では、三次元成長島はほとんど観測されず、この膜厚までは S-K 型成長様式における三次元成長への転移直前で InGaAsN 濡れ層が成長していると考えられる。原料供給量を 1.8ML 相当へ増加させると、RHEED 像のストリークが完全に切れ、三次元構造を示唆する特定の指数面に起因するファセットストリークを伴うスポットパターンに変化した。その時の AFM 像から、三次元成長島が形成されていることを確認した。更に原料供給量を 2.1-2.4ML 相当まで増加させると、RHEED 像のスポットパターンはより明瞭に観測され、AFM 像では、三次元成長島が 1.8ML と比較して大きくなっていることがわかる。

図 4.4 に、図 4.3 に示した AFM 像を解析することにより得た自己形成 InGaAsN 島の面密度および高さ分布の原料供給量依存性を示す。原料供給量が 1.5ML 相当の時は、三次元成長島が数個しか形成されていないため、図 4.4 には載せていない。原料供給量が 1.8、2.1 および 2.4ML 相当のとき、面密度はそれぞれ $4.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、 $3.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ および $3.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ と見積もられ、SAQD の面密度に対して高密度とされる値が得られ

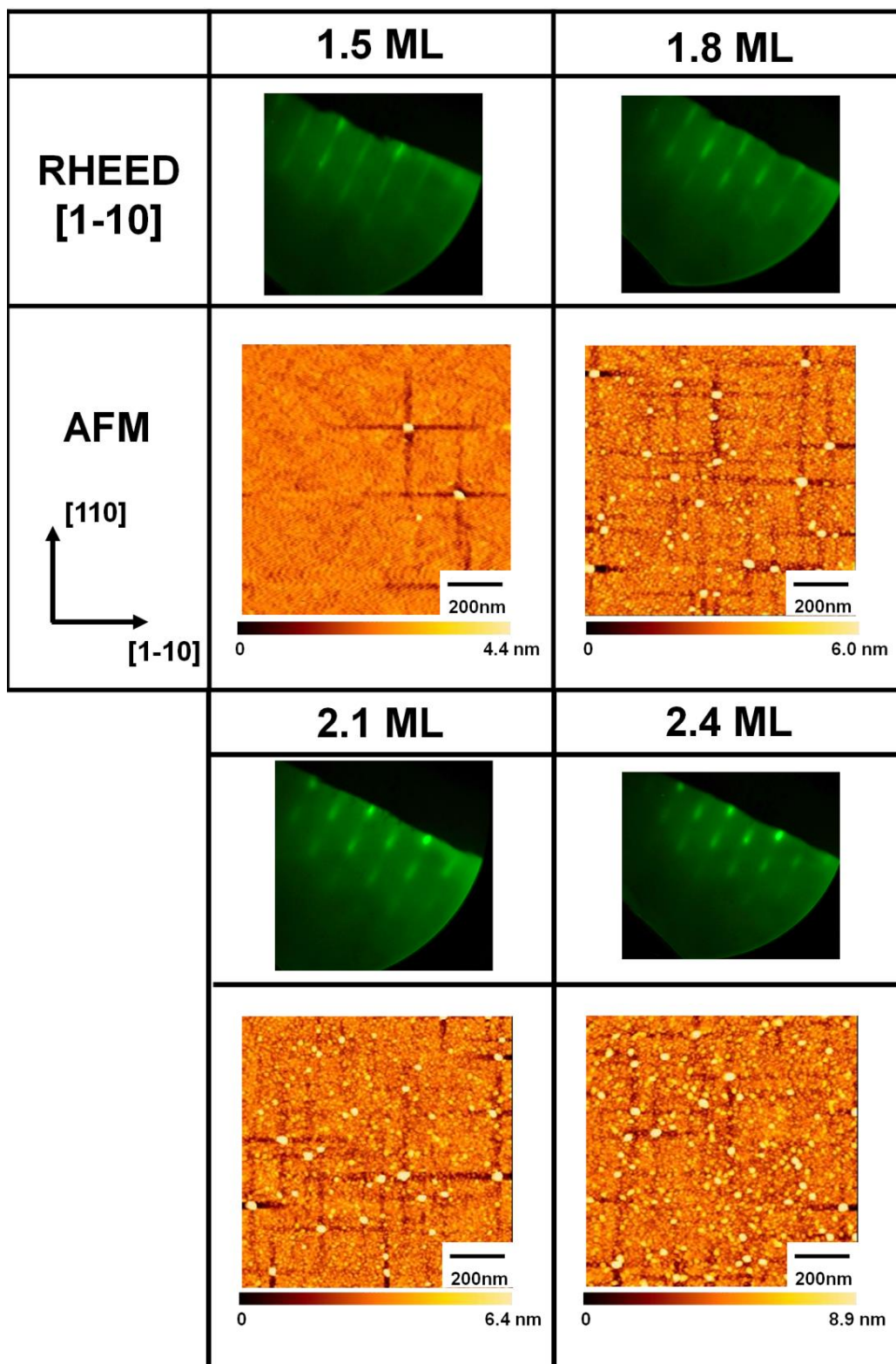


図 4.3 異なる原料供給量により成長した GaP 基板上的自己形成 InGaAsN 島の形成直後における RHEED および AFM 像. N プラズマ電力は 180W とした.

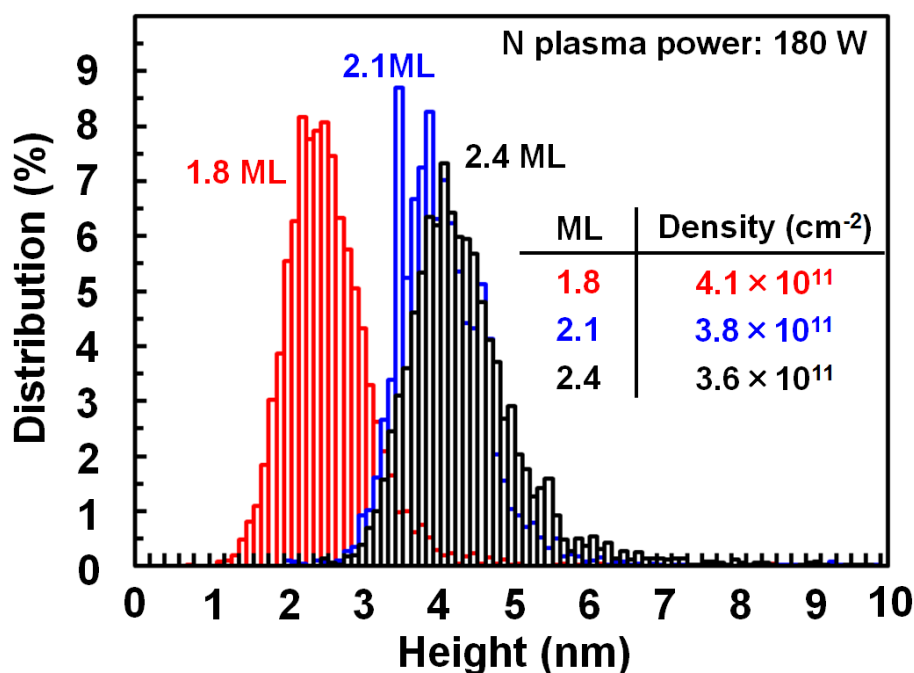


図 4.4 異なる原料供給量により成長した GaP 基板上的自己形成 InGaAsN 島の面密度および高さ分布. N プラズマ電力は 180W とした. 図 4.3 に示す AFM 像を watershed 法により解析した.

た。島の平均高さは、原料供給量が 1.8、2.1 および 2.4ML 相当と増加に伴い、それぞれ 2.6、4.3 および 4.4nm と増加傾向を示した。図 4.4 に示す高さ分布がポアソン分布に従うとすると、原料供給量が 1.8、2.1 および 2.4ML 相当の時、標準偏差はそれぞれ 0.747、0.793 および 0.847 となり、原料供給量の増加に伴い高さ分布の揺らぎも大きくなる傾向を示した。原料供給量の増加に伴い、三次元成長島の高さが増大しかつ分布が広がっていることから、原料供給量が 2.1ML 以上では原料の過剰供給であると考えられる。一方で図 4.3 から、横方向すなわち[110]および[1-10]方向に沿った島の平均幅は 20nm 程度であった。量子井戸構造の量子準位エネルギーは、井戸幅の構造の厚さの 2 乗に反比例する。QD 構造の場合、井戸幅は島の高さ並びに幅に相当する。QD 島内の化学組成比が一定であると仮定すると、島構造の平均幅は平均高さに対しては 10 倍程度広く、InGaAsN の有効 Bohr 半径 10-12nm[4]以下であることから、QD 島の幅の異方性に関しては無視できるものとした。ただし、高さ方向に関しては分布のばらつきが小さいほど望ましいため、S-K 成長様式を利用した InGaAsN/GaP SAQD の成長において、高さの標準偏差が最も小さくなる原料供給量は 1.8ML 程度が適当である。

図 4.5 に、異なる原料供給量により成長した InGaAsN/GaP QD 試料の 18K における PL スペクトルを示す。原料供給量が 1.5ML 相当の時は、GaP 基板中の深い準位を介した発光と考えられる 1.3eV にピークを持つ弱い PL が見られるのみで、InGaAsN 層からの発光と考えられる明確な発光は得られなかった。原料供給量が 1.8ML 相当の時には、

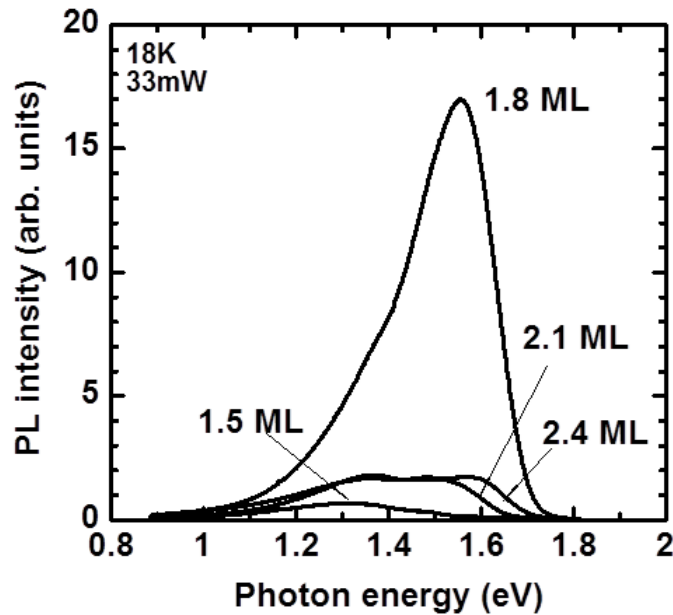


図 4.5 異なる原料供給量により成長した InGaAsN/GaP QD 試料の PL スペクトル。

1.6eV 付近に明確な発光ピークをもつスペクトルが観測された。この発光スペクトルの FWHM は 230meV であり、これまでの報告値であった 350meV[13,15]より 100meV 狭い値が得られた。原料供給量が 2.1 および 2.4ML 相当の時、1.4 および 1.6eV 付近においてピークを持つ PL スペクトルが観測された。供給量が 1.5ML 相当ではほぼ層状に成長しているため、InGaAsN 濡れ層の厚さがおよそ 0.42nm(1.5ML)の QW になっていると考えられる。この場合、InGaAsN と GaP による Γ -X 交差が起こり、Type-II 量子構造になるため、発光が得られなかったと考えられる。原料供給量が 2.1ML 以上の試料で観測された 1.4eV 付近のピークは、ピラミッド型の量子ドット形状を仮定して計算した量子準位エネルギーから、6-9nm の高さの巨大化した QD からの発光であると推測され、1.6eV のピークは原料供給量が 1.8ML 相当の試料の主ピークに相当することから、図 4.4 に示す分布において支配的な高さ 3-5nm 程度の QD からの PL であると考えられる。しかし、原料供給量が 1.8ML 相当の試料と比較して 2.1 および 2.4ML 相当の試料の PL 強度が 1/10 程度に低下した。原料供給量を 1.8ML 相当から 2.1ML 相当に増加した場合、三次元成長島が巨大化する過程で合体が起こり、内部に格子不整合転位などの欠陥が発生したと考えられる[17]。また、原料供給量を 2.4ML 相当まで更に増加した場合、歪が緩和する傾向になり発光エネルギーが高エネルギー側へ偏移したと考えられる。PL 測定の結果からも、原料供給量 1.8ML 相当が適当であることが示唆された。

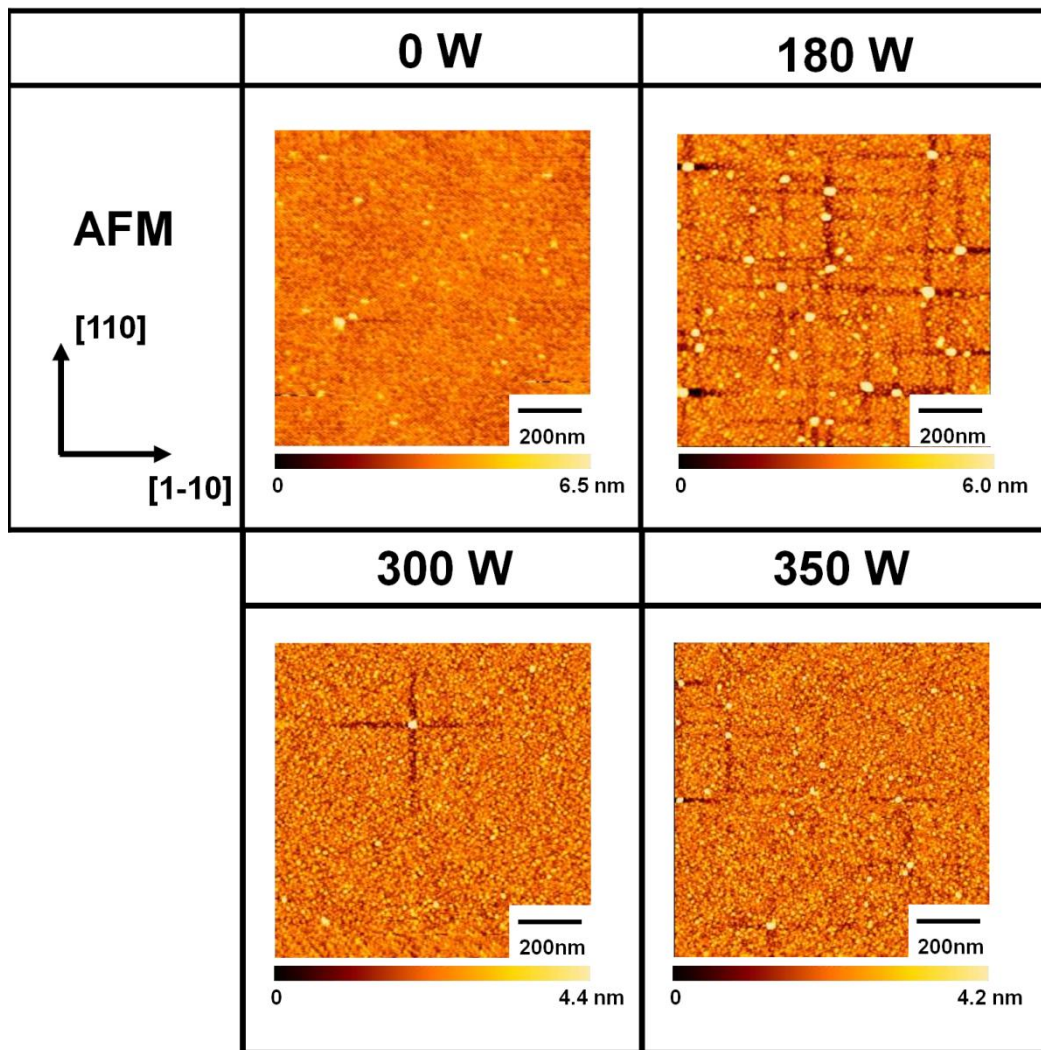


図 4.6 異なるプラズマ電力により成長した GaP 基板上的自己形成 InGaAsN 島の表面 AFM 像.

4.3.2 プラズマ電力依存性

次に、N プラズマセルのプラズマ電力依存性に関して検討した。図 4.6 にキャップ層のない InGaAsN/GaP QD 試料の成長において、成長時のプラズマ電力を変化させたときの AFM 像を示す。ここで N プラズマ電力が 0W の時は、プラズマを点火していないことを意味しており、成長層は InGaAs となる。原料供給量は 1.8ML とし、RHEED 像は図 4.3 における 1.8ML のものと同様にスポットパターンを示した。プラズマ電力が 0W の時、S-K 成長様式における三次元成長が開始されており、自己形成 QD 島が形成されている。プラズマ点火すなわち N 添加した場合、三次元成長島の面密度が明らかに増加した。プラズマ電力を 180W から 350W の範囲で、プラズマ電力の増加に伴い、巨大化した成長島が減少することが観測された。図 4.7 に、図 4.6 に示した AFM 像を解析することにより得た自己形成 InGaAsN 島の高さ分布のプラズマ電力依存性を示す。挿入図は、自己形成 InGaAsN 島の面密度のプラズマ電力依存性を示している。プラズ

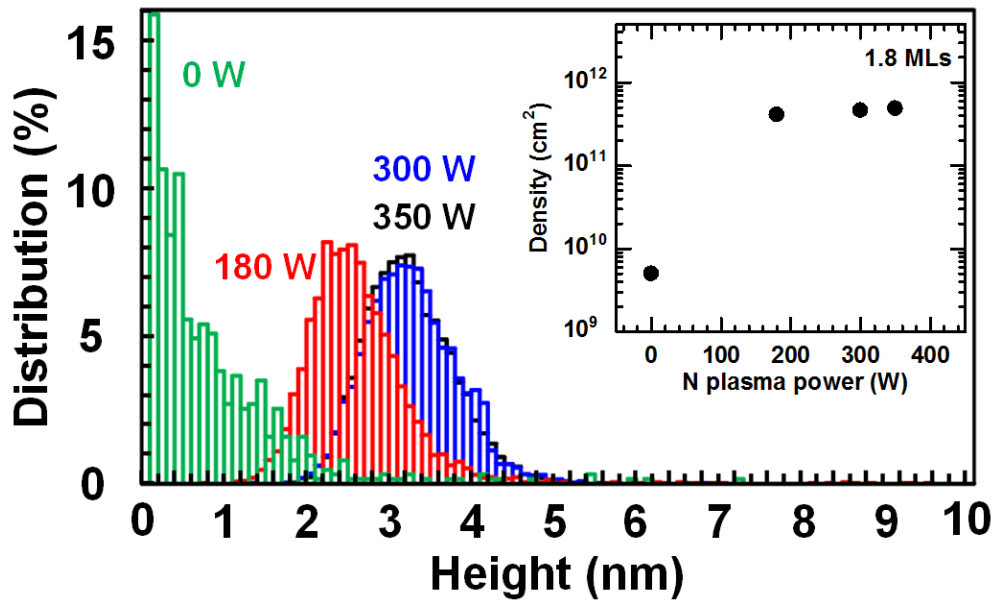


図 4.7 異なるプラズマ電力により成長した GaP 基板上的の自己形成 InGaAsN 島の高さ分布度。挿入図は面密度に対するプラズマ電力依存性。原料供給量は 1.8ML とした。

マ電力が 0W の時、三次元成長島の平均高さは 0.85nm であった。S-K 成長において、濡れ層の成長が 1ML を超えて歪エネルギーを緩和させるための三次元成長化が始まりつつある段階であると考えられる。その時の面密度は、 $5.0 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ であり、N プラズマが 180W 以上の時と比較して二桁程度低かった。プラズマ電力を 180 W に増加して N 添加した場合、三次元成長化が劇的に促進され、プラズマ電力を 350W へ増加したとき、QD 密度は最大 $4.9 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ まで高密度化が促進した。プラズマ電力が 180、300 および 350W の時、平均高さはそれぞれ 2.6、3.2 および 3.2nm となった。図 4.7 の高さ分布がポアソン分布に従うと仮定すると、プラズマ電力が 180、300 および 350W の時、標準偏差はそれぞれ 0.747、0.552 および 0.543 となった。プラズマ電力の増加に伴い、高さ分布のばらつきが抑制された。

N 添加により、三次元成長島形成が促進され、更には高さ分布が狭くなることについて考察する。InAs/GaAs QD などの S-K 型成長様式を利用した SAQD 構造は、S-K 型成長様式における成長初期の二次元成長層である濡れ層の厚さはおよそ 1ML から 1.5ML であり、圧縮歪が臨界値に達することでその歪を緩和するように三次元成長するとされている。本研究の InGaAsN/GaP QD 構造では、図 4.3 に示すように、1.5ML から 1.8ML の間に二次元成長から三次元成長への変化が起こった。一方で、InGaAs/GaP の場合、原料供給量が 1.8ML においても、N 添加した場合と比較して三次元成長が促進されなかった。したがって、一般的な S-K 型成長様式とは異なる成長過程が存在すると考えられる。成長初期において、二次元成長層として 1ML から 1.5ML 程度の InGaAsN 濡れ層が成長する際に、面内において組成揺らぎが起きることが InGaAsN/GaAs QW の報告例から考えられ[18]、In-N 結合が形成されにくいことに加え

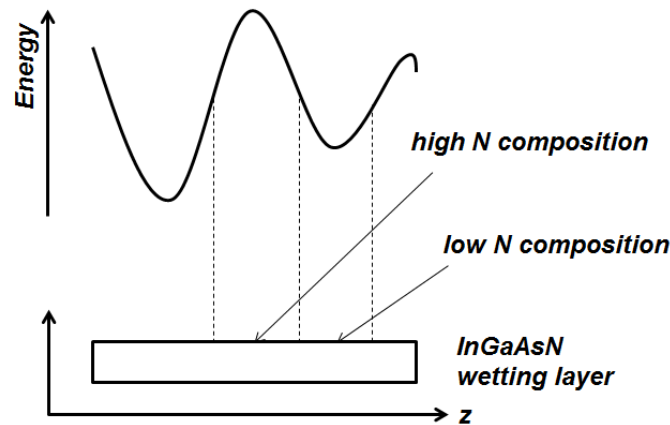


図 4.8 組成不均一による表面エネルギーの揺らぎ.

N クラスタが形成されやすいことに起因している[19]。その結果、面内に格子定数が局所的に変動している領域が存在するため、図 4.8 に示すように表面へ吸着した原子の表面エネルギーは揺らぎを持つと考えられる。特に N 組成が多い領域は格子定数が小さくなるため、表面エネルギーは高くなる。そのため、N 組成が高い領域は核形成サイトとして機能しにくくなり、核形成に寄与する III 族原子である In や Ga はエネルギーの低い領域へ集合し、成長核として成長に寄与して三次元成長島を形成すると考えられる。更には、N プラズマ電力の増加に伴い供給される N ラジカルが増加するため、組成揺らぎが発生しやすくなることから[18]、表面におけるポテンシャルエネルギーの揺らぐ領域が多くなり、核形成確率が増加することによる三次元成長島の増加し、巨大化した三次元成長島が減少したと考えられる。

4.4 多積層化および Si 上への成長

4.4.1 InGaAsN/GaP QD の多積層化における GaP 中間層厚さ依存性

QD 構造による発光は、キャリアの状態密度が QD 密度に比例するため、発光強度を強くするためには密度が多ければ多いほどよい。しかし前節で求めたように、S-K 型成長様式により形成された三次元成長島の面内方向の幅は、図 4.6 から 15nm から 20nm 程度と見積もられている。そのため、図 4.7 に示したような面密度 $4.9 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ の試料は、QD が円形であると仮定して算出した表面における面積の充填率はおおよそ 76% であり、それぞれの三次元成長島が合体なしに独立に形成可能となる形状および密度の限界であると考えられる[20]。ここでは、単純に構造内における QD 密度を増加する方法として、成長方向への QD 構造の積層化に着目した。

図 4.9 に、異なる GaP 中間層厚さを有する作製した 2 重積層 InGaAsN/GaP QD の 18K における PL スペクトルを示す。GaP 中間層が 5nm から 20nm の範囲において、積層した InGaAsN/GaP QD 試料の PL ピークエネルギーは、単層のものと比較してすべて高エ

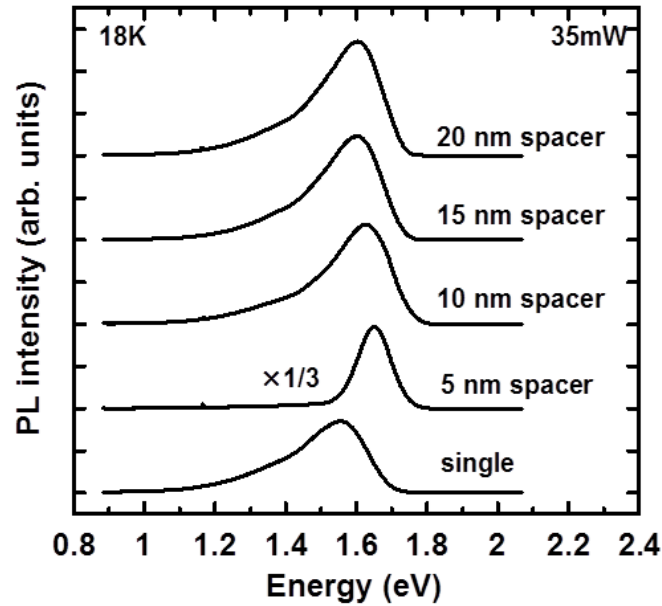


図 4.9 二重積層 InGaAsN/GaP QD 試料の PL スペクトルに対する GaP 中間層厚さ依存性。

エネルギー側に観測された。GaP 中間層が 5nm から 20nm と増加するのに伴い、PL ピークエネルギーは低エネルギー側へ偏移した。GaP 中間層が薄い積層構造の場合、QD 層間の距離が近くなるため、構造内に蓄積した圧縮歪が積層された QD 層に伝搬し、PL ピークエネルギーが単層のものと比較して、高エネルギー側へ偏移したと考えられる。これは、第 1 章で述べた様に、圧縮歪が結晶に加わることでバンドギャップエネルギーが広がるために起きた現象によるものと考えられる。一方で、PL スペクトルの FWHM に着目すると、GaP 中間層が 5nm の場合に 112meV となり、他の中間層厚さのもの 220meV と比較して半分程度となった。しかし PL 積分強度は、他の中間層厚さと比較して大きく変化はなかった。積層 InAs/GaAs QD に関する報告では[21,22]、QD 層を分離する中間層の厚さを薄くすると、2 層目の QD 層における三次元成長島は、下層(1 層目)の直上に形成しやすい。すなわち、中間層の格子定数変化により三次元成長島が比較的縦方向に配列しやすいことを利用して、実効的に単一の QD として形成させることが可能となる[21]。その場合、PL スペクトルの FWHM は減少する。しかし、波動関数の連結により実効的な量子構造の井戸幅が広がるため、PL ピークは低エネルギー側へ移動する。本研究において、GaP 中間層 5nm を有する二重積層 InGaAsN/GaP QD で近積層構造になっているとすると、PL ピークエネルギーが高エネルギー側へ移動しているために矛盾する。QD の近積層構造において、PL ピークが高エネルギー側へ移動する要因として、残留歪による QD 層と中間層の界面における III 族原子の相互混合(intermixing)が挙げられる[23,24]。III 族原子の相互混合により InGaAsN QD の In 組成が減少し高エネルギー側へ移動した可能性が挙げられる。GaP/Si 構造上に InGaAsN QD 構造を形成することを想定すると、GaP 中間層を薄膜化することは積層数

を増加させるために重要である。しかし本研究で検討した中間層厚さが最薄の 5nm では、III 族原子の相互混合による In 組成が変化することに加え、近積層 QD 構造は、QD 間の波動関数の連結などにより、測定温度が室温に近づくと極端に発光強度が減少するため[21,22]、10nm 以上の中間層厚さを採用すべきであると考えられる。

4.4.2 Si 上積層 InGaAsN/GaP QD の成長

InGaAsN/GaP QD 構造を Si 基板上発光素子の活性層に適用することを見据え、成長特性および発光特性を GaP 基板上の結果と比較するために、GaP/Si 構造[25,26]上へ成長した。試料構造を図 4.10 に示す。第 3 章で述べた結果を踏まえ、Si 基板上 GaP 層の歪補償を膜厚 100nm の $\text{GaP}_{0.97}\text{N}_{0.03}$ により行い、この歪補償層構造の上に、InGaAsN/GaP QD を 5 層成長し、再度 $\text{GaP}_{0.97}\text{N}_{0.03}$ を成長することにより QD 構造の歪補償した構造とした。 $\text{GaP}_{0.97}\text{N}_{0.03}$ 歪補償層の N 組成は、GaP/Si 構造上へ成長したことによる N 組成の増加[27]を考慮した設計としている。自己形成 InGaAsN QD は、プラズマ電力 180W、 N_2 流量 0.1sccm の条件下において 1.8ML 相当の原料を供給して形成した。GaP/Si 構造上への GaPN の成長では、GaP 基板上と比較して、歪により N の取り込み効率が高くなることから[27]、InGaAsN の N 組成は GaP 上と比較して多くなる可能性がある。よって、図 4.7 に示したようなプラズマ電力の増加による三次元成長島の高さ分布のばらつきを抑制されていると考えられる、積層時における中間層の厚さは、10nm とした。これは、Si 基板上では、GaP の臨界膜厚は実験的に 50 から 70nm 程度となっていることから、InGaAsN QD 層を 5 層積層するときには転位の発生を防ぐために中間層の総層厚を臨界膜厚以下に設定した。InGaAsN 島を GaPN により埋め込む場合は、As/P 交換と併せて N プラズマの点火および消火のタイミングを考慮しなくてはならないほか、GaPN の最適成長温度が 600°C 付近と InGaAsN の成長温度である 460°C と大きく異なる

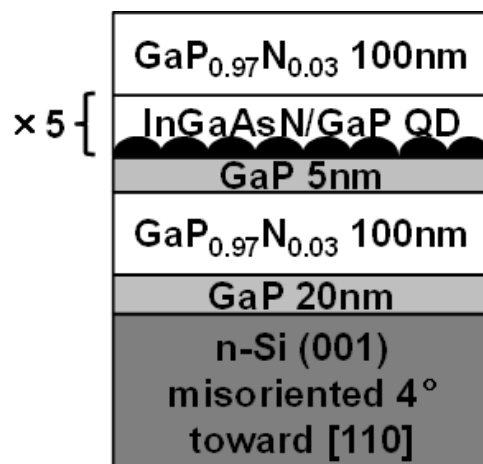


図 4.10 GaP/Si テンプレート上の InGaAsN/GaP 5QD 試料の層構造。

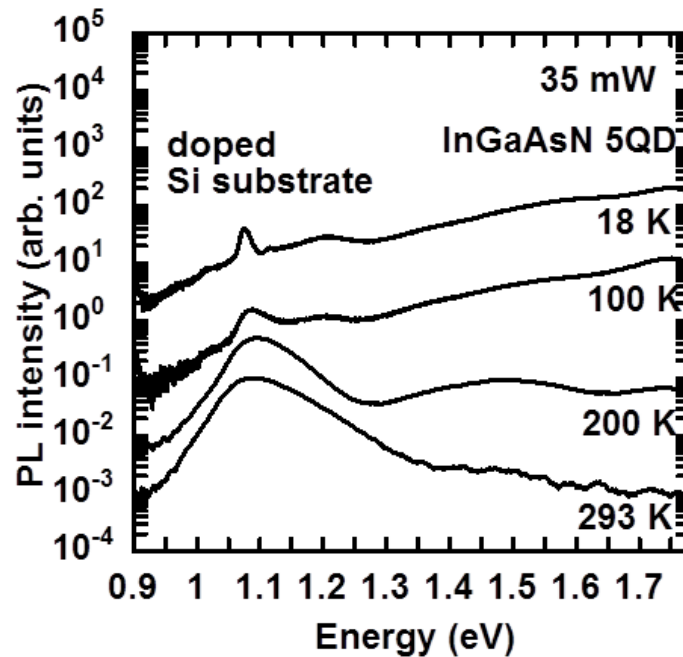


図 4.11 GaP/Si テンプレート上の InGaAsN/GaP 5QD 試料の PL スペクトルの温度依存性.

る。そのため、比較的平坦に成長可能な GaP を中間層とした。

図 4.11 に GaP/Si 構造上の 5 重積層 InGaAsN/GaP QD 試料に対する PL スペクトルの温度依存性を示す。1.1eV 近傍に Si 基板中の不純物に起因する発光ピークが観測された。一方で、18K から 200K までは、1.7eV 付近に観測された GaPN 歪補償層の発光の裾が観測されており、InGaAsN QD からの発光は観測されなかった。測定温度を 200K まで増加すると、GaPN の温度消光により、1.45eV 付近に InGaAsN QD 構造からの発光が観測された。しかし、室温近傍の 293K においては、InGaAsN QD からの発光は確認できないほどに微弱となった。n 型により自由電子が増加したとはいえ、間接遷移型半導体である Si 基板からの発光に対して、活性層の発光が極めて弱い発光であった。GaP 基板上と比較して GaP/Si 構造上で N の取り込み効率が増加したとすると[25]、N 組成の増加により非発光再結合中心が増加した可能性がある。電気陰性度が他の原子と比較して大きい N 原子の結晶内への取り込みが不規則であり、制御が困難であることに由来する。それに加えて、GaPN 歪補償層の結晶性が InGaAsN QD に影響を与えた可能性がある。18K から 200K までの PL スペクトルにおいて、1.7eV 付近に GaPN に関連した発光が見られ、温度上昇に伴い発光強度は極端な減少を示している。そのため、室温近傍においては GaPN 層の非発光再結合が影響している可能性がある。今後は、GaPN 層の成長条件の見直しも考慮すべきと考えられる。次節では、非発光再結合中心に関して熱処理による低減を検討し、発光強度の改善を行った。また、InGaAsN/GaP QD 構造の熱耐性も検討した。

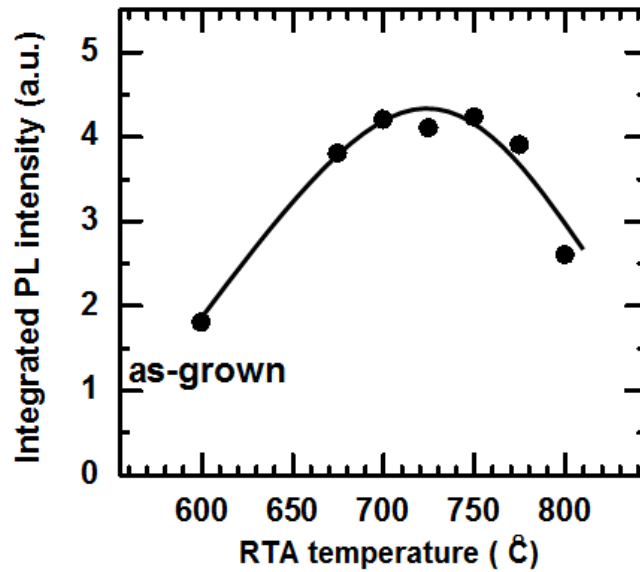


図 4.12 InGaAsN/GaP QD 試料の PL 積分強度に対する熱処理温度依存性。

4.5 熱処理条件および熱耐性に関する検討

一般的に、III-V-N 混晶半導体は、N 組成の増加および成長温度の低下により点欠陥が発生するため、熱処理により原子の再配列による点欠陥の低減など結晶性回復が行われる[28-30]。本節では、InGaAsN/GaP QD 試料に対して発光強度に与える熱処理効果を検討するため、675°C から 800°C の範囲において赤外線加熱による高速熱処理(RTA)を施した。図 4.12 に、InGaAsN/GaP QD 構造における PL 積分強度の RTA 温度依存性を示す。図中で成長直後の温度を 580°C としたのは、試料作製時に GaP キャップ層を 580°C にて成長しているためである。RTA 温度が 700°C から 750°C 付近で結晶性改善により PL 積分強度が最も高くなり、InGaAsN/GaP QD 構造に対しても熱処理により発光強度が改善されることがわかった。しかし RTA 温度が 775°C 以上では、PL 積分強度が減少しており、これは RTA 温度が高すぎることによる N 抜け等による化学組成比の乱れが原因であると考えられる。特に、結合エネルギーの小さい In-As および In-N 結合が切れることによる V 族原子の脱離[31]や、InAs/InP 異種接合構造で報告例がある As/P 内部拡散[32]などが InGaAsN QD と GaP 障壁層の界面で起きたと考えられる。

Yonezu らにより提案されたモノリシック型 OEIC[33]に対して化合物半導体による発光素子として組み込むことを想定する場合、考慮すべき点の一つに発光素子の熱耐性が挙げられる。これは電子素子として用いる MOSFET の作製工程[33]における熱工程が、発光層を内蔵したウエハに対して行われるためである。近年では、極力低温において作製する方法に対して研究開発が行われているが、現実的には 800°C から 900°C

程度が一般的である。本研究における InGaAsN/GaP QD 構造は、図 4.12 に示すように 775°C より高温では、結晶への損傷による PL 強度の減少が見られた。SiO₂ により発光素子部を覆うことにより、熱耐性をあげる取り組みも挙げられるが[32]、決定的な解決策とはなっていない。今後は、MOSFET の作製工程の更なる低温化が進むことで、本研究における InGaAsN/GaP QD 構造が発光素子の候補となると考えられる。

4.6 結言

本章では、Si 上発光素子への活性層応用を目標として、In 組成 40%を有する S-K 型成長様式による InGaAsN/GaP SAQD 構造に関して検討を行った。初めに、III 族原料の供給量依存性を検討した。ここでは、原料供給量が 1.8ML 相当以上の時、自己形成 InGaAsN 島の形成を確認し、特に原料供給量が 1.8ML 相当の時、 $4.1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ という高密度の InGaAsN 島が得られた。その時の高さ分布は、他の原料供給量と比較して最も狭く、最も輝度の強い発光が得られた。N プラズマ電力依存性では、N プラズマ電力の増加に伴い、InGaAsN 島の面密度は維持しながら高さ分布が減少した。この現象は、N 添加量の増加に伴う濡れ層の表面ポテンシャルの揺らぎが大きくなることにより、面内において核形成確率が増加し、島の巨大化が抑制されたためと考えられる。

次に、多積層化による構造内の QD 密度の増加を試みた。GaP 中間層が 5nm の時、InAs/GaAs QD において観測される近積層 QD 構造の振る舞いが PL スペクトルから観測された。GaP 中間層が 10nm 以上でそれぞれの QD 層が独立に存在することが示唆された。GaP/Si 構造上への成長では、n 型 Si 基板と比較して室温における PL 強度が極めて弱く、構造内の QD 密度不足および N 添加による結晶性の劣化が課題として明るみとなった。

最後に、InGaAsN QD 層の結晶性改善並びに OEIC 用光源を想定して熱工程に対する耐性を RTA により検討した。InGaAsN/GaP QD 構造に対して、700°C から 750°C の温度範囲における RTA は PL 強度の増加に対して有効であることを実証した。しかし 775°C 以上の温度における熱処理では、構造の損傷により発光強度は減少した。InGaAsN/GaP QD 構造を OEIC における発光素子を想定した場合、800°C から 900°C における熱工程が MOSFET の作製工程に含まれる。結果として、現行の MOSFET 作製工程においては、OEIC の発光素子として InGaAsN/GaP QD 構造は適用できないことが明らかとなった。そのため、Si 系 OEIC 用光源のもう一つの候補である GaAsPN QW を用いる必要があると考えられる。

参考文献

- [1] Y. Arakawa, H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 939 (1982).
- [2] L. Goldstein, F. Gias, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, G. Le Roux, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1099 (1985).
- [3] Y. Nabetani, T. Ishikawa, S. Noda, A. Sasaki, *J. Appl. Phys.* **76**, 347 (1994).
- [4] K. Kamath, P. Bhattacharya, T. Sosnowski, T. Norris, J. Phillips, *Electron, Lett.* **32**, 1374 (1996).
- [5] M. Sugawara, K. Mukai, H. Shoji, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2791 (1997).
- [6] J-W. Lee, A. T. Schremer, D. Fekete, J. R. Shealy, J. M. Ballantyne, *J. Electron. Mater.* **26**, 1199 (1997).
- [7] S. Fuchi, Y. Nonogaki, H. Moriya, A. Koizumi, Y. Fujiwara, Y. Takeda, *Physica E* **7**, 855 (2000).
- [8] Y. Song, M. L. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 141906 (2013).
- [9] M. Heidemann, S. Höfling, M. Kamp, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 011113 (2014).
- [10] S. Fuchi, Y. Nonogaki, H. Moriya, A. Koizumi, Y. Fujiwara, Y. Takeda, *Physica E* **21**, 36 (2000).
- [11] T. Nguyen Thanh, C. Robert, C. Cornet, M. Perrin, J. M. Jancu, N. Bertru, J. Even, N. Chevalier, H. Folliot, O. Durand, A. Le Corre, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 143123 (2011).
- [12] G. T. Liu, A. Stintz, H. Li, K. J. Malloy, L. F. Lester, Phillips, *Electron, Lett.* **35**, 1163 (1999).
- [13] 浦上法之, 野間亮佑, 梅野和行, 光吉三郎, 岡田浩, 古川雄三, 若原昭浩, 信学技報, ED2009-31, pp.71-76.
- [14] F. Fukami, K. Umeno, Y. Furukawa, N. Urakami, S. Mitsuyoshi, H. Yonezu, A. Wakahara, *Phys. Status Solidi C* **8**, 322 (2011).
- [15] K. Umeno, Y. Furukawa, N. Urakami, R. Noma, S. Mitsuyoshi, A. Wakahara, H. Yonezu, *Physica E* **42**, 2772 (2010).
- [16] K. Umeno, Y. Furukawa, A. Wakahara, R. Noma, H. Okada, H. Yonezu, Y. Takagi, H. Kan, *J. Cryst. Growth*, **311**, 1748 (2009).
- [17] H. L. Tsai, R. J. May, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 265 (1989).
- [18] B. V. Volovik, A. R. Kovsh, W. Passenberg, H. Kuenzel, N. Grote, N. A. Cherkashin, Yu G. Musikhin, N. N. Ledentsov, D. Bimberg, V. M. Ustinov, *Semicond. Sci. Technol.* **16**, 186 (2001).
- [19] M. Kondow, F. Ishikawa, K. Umeno, Y. Furukawa, A. Wakahara, *Appl. Phys. Express* **3**, 011001 (2010).

- [20] K. Akahane, N. Yamamoto, T. Kawanishi, *Phys. Status Solidi A* **208**, 425 (2011).
- [21] O. G. Schmidt, O. Kienzle, Y. Hao, K. Eberl, F. Ernst, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1272 (1999).
- [22] Y. Nakata, Y. Sugiyama, T. Futatsugi, N. Yokoyama, *J. Cryst. Growth* **175/176**, 713 (1997).
- [23] A. Somintac, E. Estacio, A. Salvador, *J. Cryst. Growth* **251**, 196 (2003).
- [24] J. S. Wang, S. H. Yu, Y. R. Lin, H. H. Lin, C. S. Yang, T. T. Chen, Y. F. Chen, G. W. Shu, J. L. Shen, R. S. Hsiao, J. F. Chen, J. Y. Chi, *Nanotechn.* **18**, 015401 (2007).
- [25] K. Yamane, T. Kobayashi, Y. Furukawa, H. Okada, H. Yonezu, A. Wakahara, *J. Cryst. Growth* **311**, 794 (2009).
- [26] K. Yamane, T. Kawai, Y. Furukawa, H. Okada, A. Wakahara, *J. Cryst. Growth* **312**, 2179 (2010).
- [27] A. Utsumi, Y. Furukawa, H. Yonezu, A. Wakahara, *J. Cryst. Growth* **295**, 12 (2006).
- [28] S. Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedman, J. Geisz, J. Olson, R. King, D. Joslin, N. Karam, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 748 (2001).
- [29] S. R. Bank, H. B. Yuen, M. A. Wistey, V. Lordi, H. P. Bae, J. S. Harris Jr., *Appl. Phys. Lett.* **87**, 021908 (2005).
- [30] K. Volz, J. Koch, B. Kunert, I. Nemeth, W. Stolz, *J. Cryst. Growth* **298**, 126 (2007).
- [31] H. P. Xin, K. L. Kavanagh, M. Kondow, C. W. Tu, *J. Cryst. Growth* **201/202**, 419 (1999).
- [32] Q. D. Zhuang, S. F. Yoon, H. Q. Zheng, *Solid State Commun.* **117**, 465 (2001).
- [33] Y. Furukawa, H. Yonezu, A. Wakahara, S. Ishiji, S. Y. Moon, Y. Morisaki, *J. Cryst. Growth* **300**, 172 (2007).
- [34] L. H. Li, Z. Pan, Y. Q. Xu, Y. Du, Y. W. Lin, R. H. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2488 (2001).

第5章 GaAsN系希薄窒化物半導体の高品質化 に向けた表面窒化を用いた結晶成長の検討

5.1 緒言

GaAsN系希薄窒化物混晶を基本としたInGaAsNおよびGaAsPN混晶は、構成元素の化学組成比の制御により様々な格子定数およびエネルギーバンドギャップが実現できるため、Si上の発光素子の活性層材料[1-3]としてだけでなくGaAs上光通信用レーザ[4,5]およびSi上太陽電池[6]などにも応用が期待されている。特にAs組成が80%程度の直接遷移型のバンド構造を有するGaAsPNは、925°Cまでの熱処理に対して発光強度は増加傾向を示し[3]、Yonezuらにより提案されたSi MOSFETと発光素子の一貫形成プロセス[7]へ適用可能であることが示されている。

希薄窒化物混晶のバンド構造に関するバンド反交差(BAC)モデル[8]による定性的な説明では、GaAsNの伝導帯はGaAsの伝導帯とN準位との相互作用により形成される。一般的にGaAsNの結晶成長では、相分離および三次元成長を防ぐため、GaAsNの結晶成長温度は高くても500°C程度である。それに加えて、結合長の違いによる非混和性およびGa-Nの最安定な結晶構造の違いに起因して、熱力学的に希薄GaAsN混晶の結晶は準安定または不安定構造となる。その結果、点欠陥やN組成の揺らぎによる局在状態が多く形成され、非発光再結合の増加や発光スペクトルの半値全幅(FWHM)の増加など発光特性の悪化を引き起こす。一般的には、結晶成長後の熱処理により結晶性回復が行われているが[9,10]、形成された点欠陥や局在状態を完全に消失させることが不可能であり、結晶作製時により高品質な結晶を得ることが本質的である。

GaAsN希薄混晶半導体の成長に対する別の検討では、Nのデルタドーピング(delta doping)技術を用いたGaAsへのN取り込みサイト制御[11,12]やバンド構造[13,14]が検討されている。これらの方法はN源にプラズマを用いたMBE法の場合、NプラズマをGaAs表面に照射することにより表面に単原子層の窒化層を形成し、GaAsで埋め込むことによりGaAs中へNを導入する。この表面窒化法は、Nの取り込みサイト選択が可能になるように、成長中断中に窒化を供給する方法である。取り込まれたN原子は、熱処理なしに比較的安定なGa-N結合を形成することが予想される[11]。報告例のほとんどは単層のN添加層を形成するものであったが、Nagamotoらは、有機金属気相成長法によりGaP表面に窒化層の形成および3原子層(ML)のGaPで埋め込む構造を500周期成長したことを報告した[15]。XRDプロファイルによると短周期超格子に起因したサテライトピークではなく単層構造の回折パターンが得られ、GaPに対して成長層の

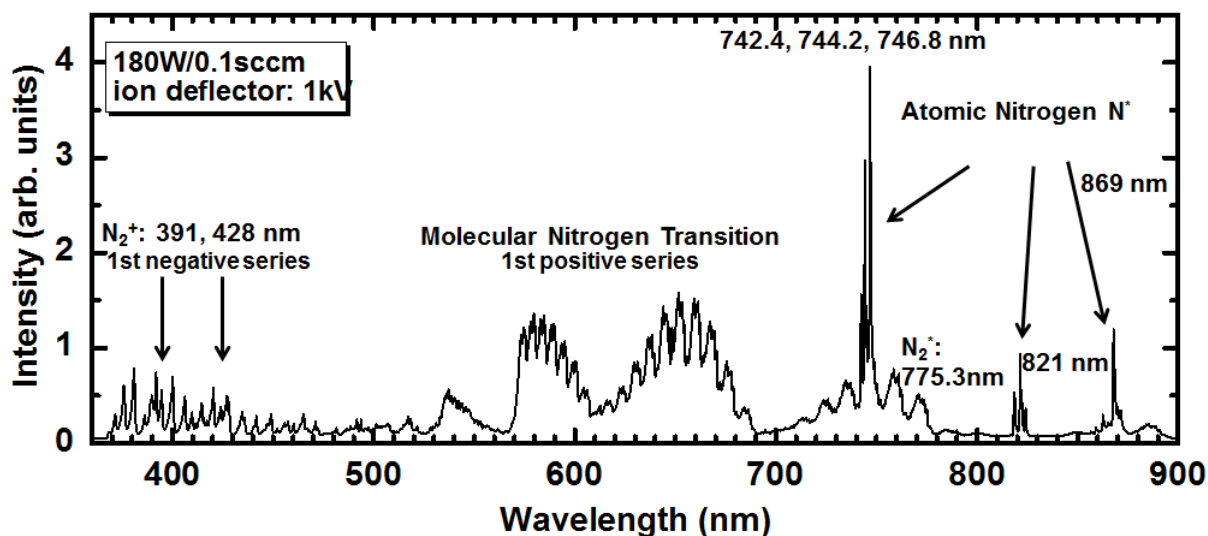


図 5.1 本研究で用いた RF プラズマセルにより生じたブライトモード(bright mode)における N プラズマの発光スペクトル. 主に成長に寄与する N の発光は、原子状 N 起因の 745、821、869nm 帯のスペクトルである. また、原子状 N の発光は 940nm 帯にも観測される.

格子定数は減少した。この結果により、N の表面被服率が 10%以下と小さい表面窒化層と数原子層程度の GaP 層の繰り返しから構成される層構造は、短周期 GaPN/GaP 超格子ではなく原料の連続的供給により成長した GaPN 層のように N が結晶中でランダムに分布している構造として擬似的にみなすことができると考えられる。以後、これを擬似混晶と呼ぶ。

本研究では発光層への応用に向けて、N の取り込みサイト制御が可能と予想される表面窒化層の形成およびそれを数原子層で埋め込む構造を GaAsN に適用する。初めに基礎実験として表面窒化時間の変化により、GaAs の表面超構造の変化を RHEED によりその場観察を行った。次に窒化時間、成長温度および GaAs 埋め込み層厚依存性から、発光強度および発光特性から見積もられる N の局在状態の変化により、表面窒化法の結晶成長条件の要点を実験的に見出し、希薄窒化物混晶の新たな成長法を提案する。

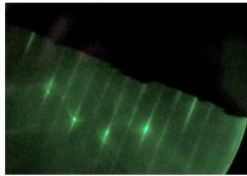
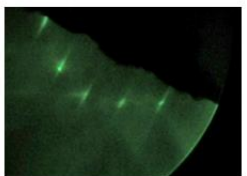
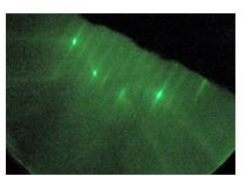
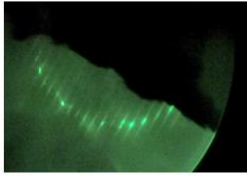
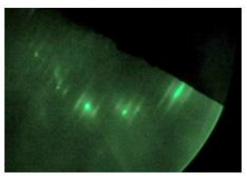
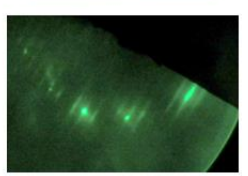
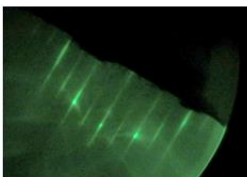
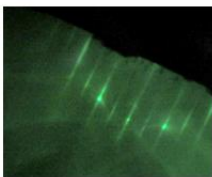
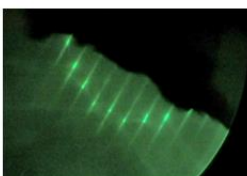
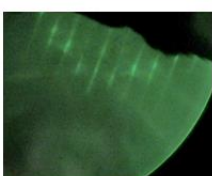
	Before N irradiation	Irradiation 5~40 s	Irradiation 40s ~
540 ~ 600 °C			
[110]			
[1-10]			
~ 540 °C			
[110]			
[1-10]			

図 5.2 GaAs(001)表面の RHEED 像に対する基板温度および窒化時間依存性.

5.2 窒化による GaAs 表面超構造の変化

本項では構造作製に先立ち、GaAs 清浄表面の窒化による超構造の変化について議論する。一連の表面窒化に関する実験は、GaAs(001)just 基板上に GaAs を成長後、N プラズマを照射することで成長表面を窒化した。表面窒化中は、As 抜けによる表面荒れならびに Ga 液滴の発生を防ぐため、As₂ 分子線を供給し続けた。As₂ 分子線の供給速度は 5.22 ML·s⁻¹ または 3.26×10¹⁵ cm⁻²·s⁻¹ と設定した。

図 5.1 に、本研究で用いたプラズマセルのプラズマ電力 140W かつ N₂ 流量 0.1scm の条件下における N プラズマの発光スペクトルを示す。発光スペクトルには、各種励起状態の N による発光が観測されるが、結晶成長に寄与する N の反応種は 745、821、869 および 940nm に観測される原子状 N ラジカルである[16,17]。本研究で用いた N プラズマセルは、GaN の MBE 成長において最大 6μm/h という非常に速い成長速度を実現可能であり[18]、成長に寄与する原子状 N ラジカルは非常に多いと考えられる。N のイオン成分は取り込まれると結晶性を劣化させるため[19,20]、本研究ではセルの先端に平行平板型のイオン偏向器を設け、1kV の直流電圧を印加することにより N イオンが基板に到着することを防いだ[21-23]。N プラズマの点火および表面窒化中のプラズマ損傷を最小限に抑制するため、プラズマ点火は実験的に点火後直ちに安定なプラ

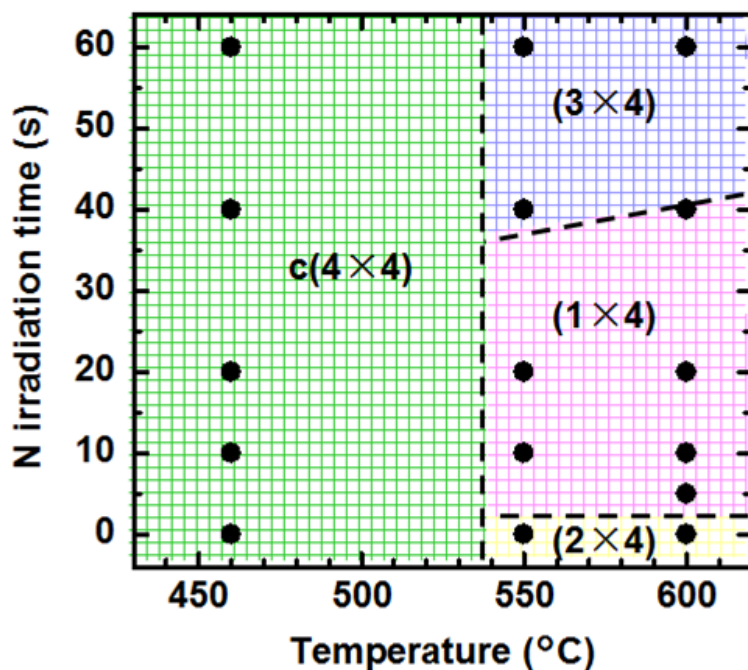


図 5.3 GaAs(001)表面超構造の窒化温度および窒化時間依存性.

ズマが得られるプラズマ電力 180W、 N_2 流量 0.1sccm にて行った。窒化中はブライトプラズマモードを維持するための最少電力である 140W まで 8W/sec の速度で減少させ、その後 140W を維持した。460°C で成長した GaAsN 層の N 組成から見積もった実効的な N 供給速度は、 $1.34 \times 10^{-2} \text{ ML} \cdot \text{s}^{-1}$ または $8.41 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ である。

図 5.2 に、異なる窒化時間の RHEED 像を示す。すべての RHEED 像で Laue ゾーンを反映した明瞭なストリークパターンが観測された。極端な表面荒れは見られず、窒化時間 60 秒までの表面窒化では表面平坦性を悪化させないことが明らかとなった。

図 5.3 に、GaAs(001)表面超構造と窒化時の基板温度および窒化時間依存性から作成した相図を示す。基板温度がおよそ 540°C 以上では As 安定化(2x4)超構造を示す。(2x4)超構造を示す表面に対して窒化を行うと、(1x4)を経て(3x4)超構造へと変化した。(3x4)超構造は As 安定化(2x4)面から N 安定化(3x3)面へ変化する際に観測される中間相であり、最表面において As ダイマーと N ダイマーが混在するというモデルが提案されている[24,25]。これまで N 供給に対する GaAs 表面に関して(1x4)超構造の報告例はないが、(3x4)再構成へ変化する過程の様々な超構造の混在により観測されたと考えられる。基板温度が GaAs の成長温度である 600°C 付近では、N の表面吸着および N ダイマー形成に起因した(3x3)超構造が観測されにくいという Ohtake による報告[26]に合致しており、GaAs の表面超構造を反映して N 原子が取り込まれたと考えられる。窒化前の表面超構造が基板温度 540°C 以下の c(4x4)超構造を示す場合、窒化時間の増加による他の表面超構造への変化は観測されなかった。GaAs の c(4x4)再構成面への N 原子の取り込み関するモデルでは、表面エネルギーの安定の観点から N の置換サイトは c(4x4)おけ

る準表面すなわち二層目であるとがされている[27-29]。すなわち再表面が二層の As に覆われている c(4×4)再構成に N が供給された場合、二層目の As と N の競合により結晶内へ取り込まれると考えられる。しかし、N の供給速度が As と比較して極めて少なく、As の表面脱離量が少ない温度域であるために N の吸着を反映した表面再構成を示さなかったと考えられる。この仮説は、N プラズマ条件 300W で 60 秒程度窒化したとき、[1-10]電子線入射において N 原子の吸着を反映した 3×超構造が観測されていることから説明される。

5.3 表面窒化 GaAsN/GaAs 量子井戸の作製方法

前項の結果を踏まえ、表面窒化を用いて GaAsN/GaAs SQW 構造を GaAs(001)基板上に成長し、発光特性の検討から表面窒化法による結晶成長の要点を調べた。表 5.1 に GaAsN/GaAs SQW 試料の成長条件を示す。成長基板は GaAs 表面の脱脂洗浄後に MBE 装置にセットし、成長前に 620°C にて As₂分子線照射下で基板表面の自然酸化膜を除去した。次に、基板温度 600°C にて膜厚 100nm の GaAs 緩衝層を成長し、As 安定化(2×4)

表 5.1 GaAsN/GaAs SQW 試料の成長パラメータ。

Substrate	Semi insulating GaAs (001)
GaAs buffer	
Growth temperature	600 °C
Thickness	100 nm
GaAsN layer (nitridation)	
Growth temperature	460-600 °C
GaAs spacer layer thickness	2-8 ML
Period	3-4 time
GaAs cap	
Growth temperature	460-600 °C
Thickness	20 nm
GaAs top layer	
Growth temperature	600 °C
Thickness	80 nm
N ₂ flow rate	0.1 sccm
RF plasma power	180 W (irradiation) → 140 W (reduce 8 W/sec)
Beam equivalent pressure	P _{Ga} = 2.70×10 ⁻⁵ Pa
	P _{As₂} = 3.88×10 ⁻⁴ Pa

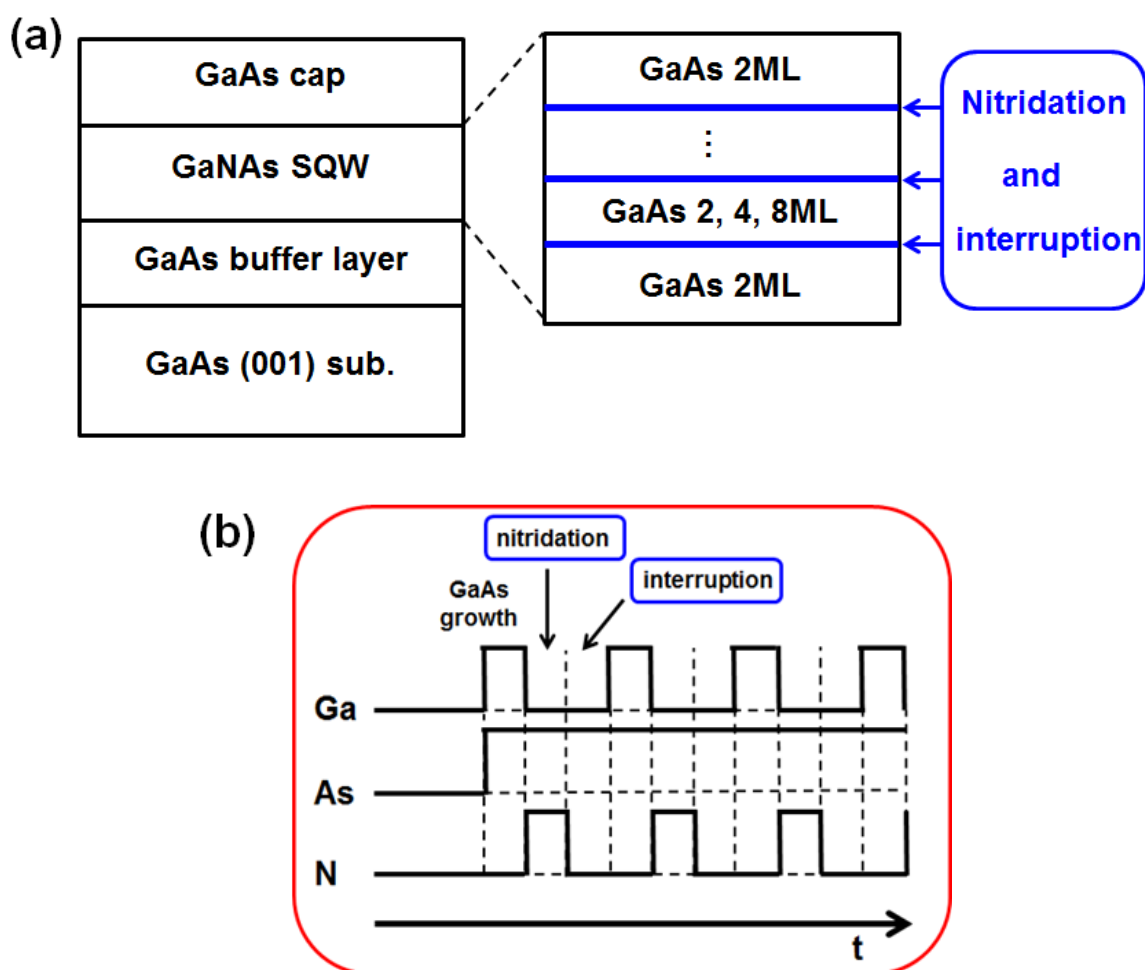


図 5.4 (a)表面窒化 GaAsN/GaAs SQW 試料の層構造. (b)表面窒化法の原料供給シーケンス.

再構成面を形成した。その後、基板温度 460 から 600°C の範囲で表面窒化法を用いて GaAsN SQW 層を成長し、同温度で 20nm の GaAs キャップ層を成長した。最後に基板温度を 600°C に戻して GaAs 層を 80nm 成長した。層構造を図 5.4(a)に、表面窒化 GaAsN 層の成長に関する原料供給シーケンスを図 5.4(b)に示す。表面窒化過程は、初期層として GaAs を 2 原子層(Monolayer: ML) (0.55nm)成長し、表面窒化およびそれに続く待ち時間を設けた。窒化時間は 10 秒から 60 秒、窒化後の待ち時間は 10-20 秒とした。窒化後に GaAs 層を 2~8ML 成長することで GaAsN 層を埋め戻した。この工程を繰り返すことで、QW となる GaAsN 擬似混晶層を形成した。したがって、表面窒化 GaAsN 層間は 2~8ML の GaAs により隔てられた構造となっている。N プラズマの供給条件は、5.2.1 節と同様に、 $1.34 \times 10^{-2} \text{ ML} \cdot \text{s}^{-1}$ または $8.41 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。成長温度および窒化時間をパラメータとして、フォトルミネッセンス(PL)および時間分解(PL)により発光特性を評価した。N 組成は、X 線回折から得られた格子定数により見積もった。

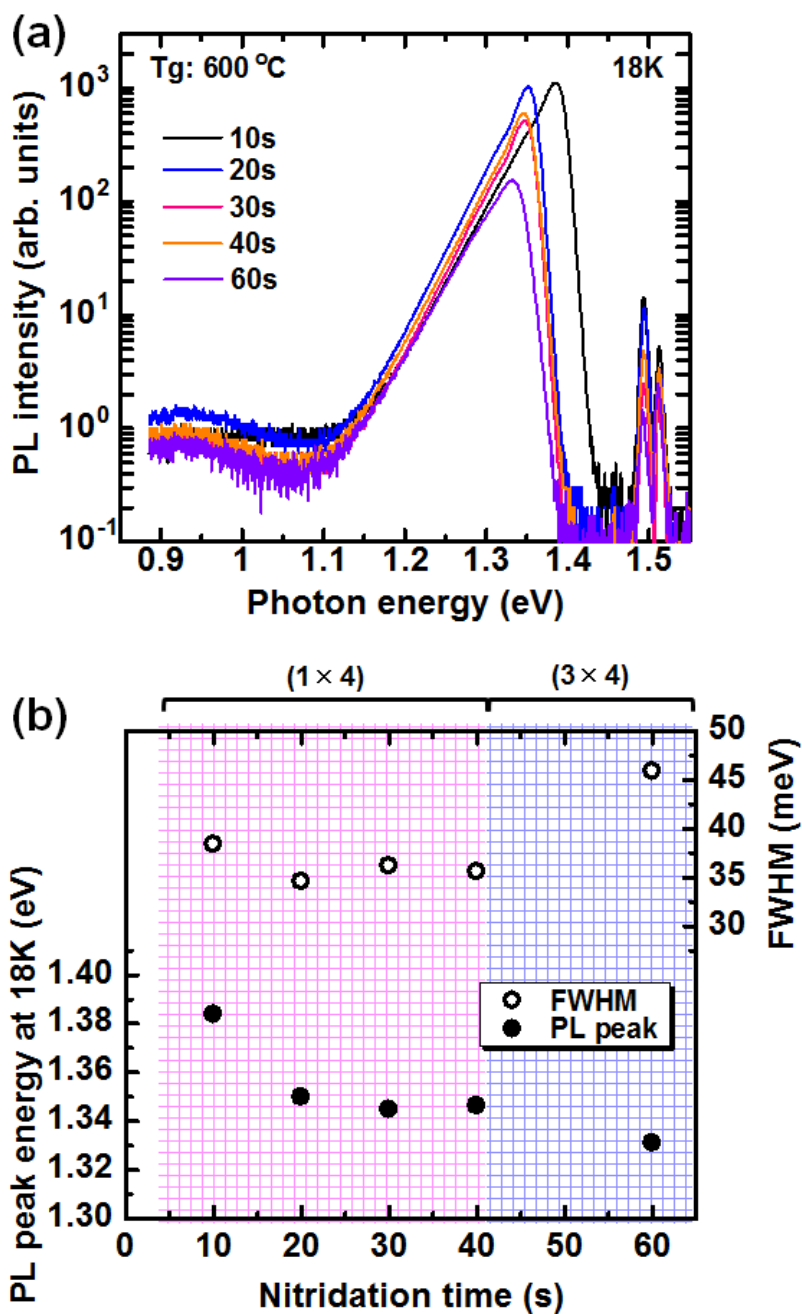


図 5.5 (a)表面窒化 GaAsN/GaAs SQW 試料に対する 18K での PL スペクトル. (b)PL ピークエネルギーおよび FWHM の窒化時間依存性.各時間における窒化後の表面再構成も示している.

5.4 表面窒化 GaAsN/GaAs 量子井戸の成長および発光特性

図 5.5(a)に、表面窒化法を用いて成長した GaAsN/GaAs SQW 試料の 18K における PL スペクトルを示す。GaAsN の成長温度はすべて GaAs と同じ 600°C とし、窒化時間を 10 秒から 60 秒、窒化後の待ち時間は 10 秒、埋め戻し GaAs 層の厚さ 2ML(0.55nm)として表面窒化 GaAsN 厚さは 8ML(2.2nm)とした。1.35eV 付近に表面窒化 GaAsN/GaAs

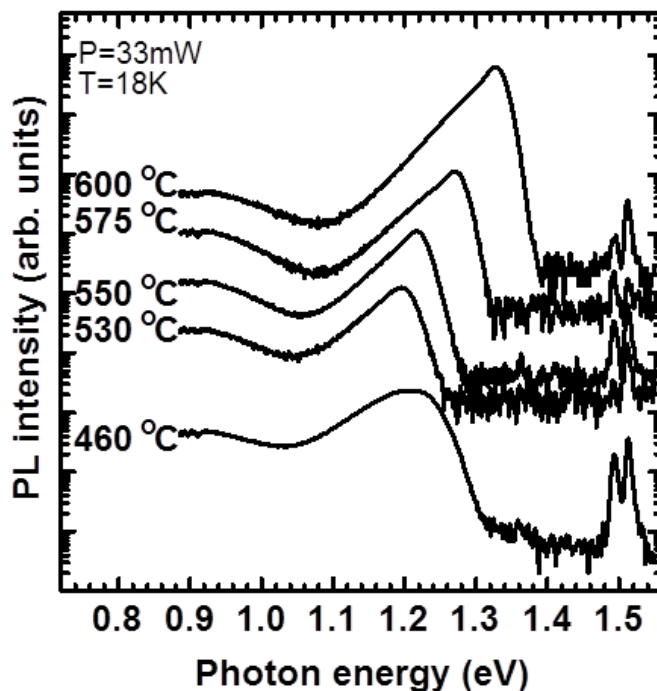


図 5.6 表面窒化 GaAsN/GaAs SQW 試料の 18K における PL スペクトルの成長温度依存性.

SQW からの単峰型発光が観測された。1.49 および 1.51eV の発光は、GaAs 中の浅い不純物および GaAs からの発光である。1.1eV 以下の発光は、GaAs または GaAsN 中における As のアンチサイト(anti site)および空格子欠陥が形成する深い準位を介した発光である。深い準位を介した発光強度は、GaAsN 層からの発光強度と比較して十分低いものとなった。

GaAsN SQW 層からの発光強度は、窒化時間の増加に伴い減少した。窒化時間が 60 秒の試料では、窒化時間が 10 秒および 20 秒の試料と比較して 1 桁低くなったことから、非発光再結合が増加したと考えられる。図 5.5(b)に、GaAsN SQW の PL ピークエネルギーおよび FWHM の窒化時間依存性を示す。PL ピークエネルギーは、窒化時間を 20 秒まで増加すると低エネルギー側へ偏移し、窒化時間を 40 秒まで増加しても変化は見られなかった。更に窒化時間が 60 秒まで増加すると、PL ピークエネルギーは更に低エネルギー側へ偏移した。GaAsN などの希薄窒化物半導体は、N 組成の増加に対してエネルギーバンドギャップが減少するため、窒化時間 40 秒までは、窒化時間を増加することにより GaAsN の N 組成が増加し、その後飽和したことが示唆される。この時の N 組成は 1.9%であった。窒化時間が 60 秒の場合、飽和傾向にあった窒化時間 40 秒から N 組成は更に増加したと考えられる。この時の N 組成は 2.1%であった。その一方で PL スペクトルの FWHM は、窒化時間が 10 秒から 40 秒の試料において 35meV 程度と窒化時間に依存しなかった。これに対して窒化時間が 60 秒の場合、46meV と増加傾向を示した。窒化後の表面超構造に着目すると、窒化時間が 40 秒までの場合は(1×4)超構造であり、窒化時間が 60 秒の場合は(3×4)となった。実空間におい

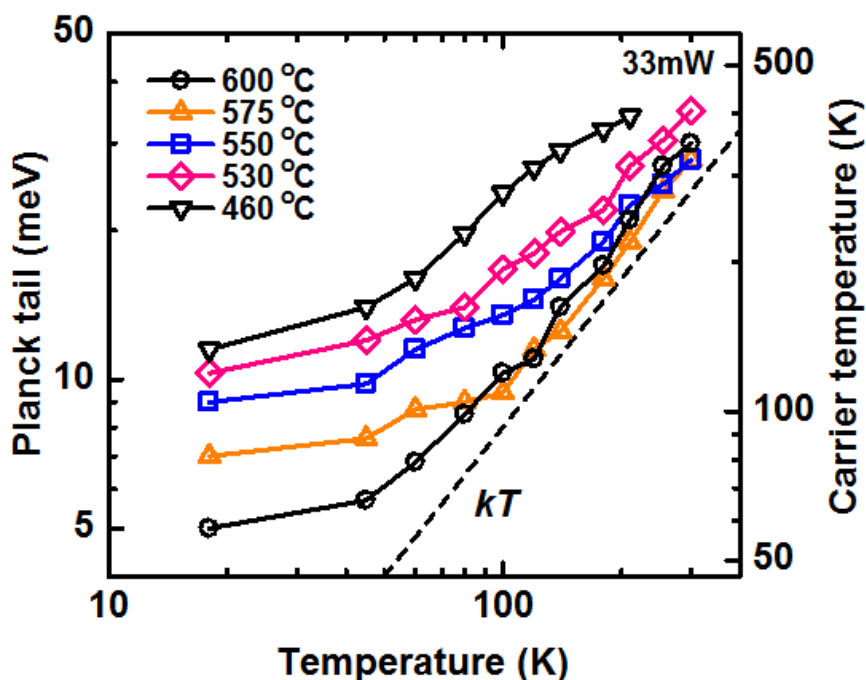


図 5.7 異なる温度にて成長した表面窒化 GaAsN/GaAs SQW 試料の PL スペクトルのピークに対する高エネルギー側の傾きから見積もった格子振動(Planck)の裾およびキャリア温度の格子温度依存性. 図中の kT は、格子温度における熱エネルギーを示している.

て $3\times$ の構造は、N ダイマーやそれが複数集合した N クラスタに起因した超構造の存在を示すため[24,25]、結晶内へ非発光再結合や組成揺らぎの原因となる N-N 対や N クラスタが形成され、結晶性が損なわれたと考えられる[30,31]。その結果、窒化を (3×4) 超構造が明確に観測されるまで行った場合、 (1×4) 超構造で窒化を終えた場合と比較して結晶性が低下した可能性がある。表面窒化による GaAsN の成長により高品質な結晶を得るためには、 $3\times$ の構造が形成される前の超構造である (1×4) 表面超構造が形成されるまでの窒化条件下に設定すべきであると考えられる。

基板温度が 600°C における (1×4) 表面再構成面の形成までの窒化時間で作製した試料の N 組成は 1.9% 程度であった。GaAsN への N の取り込みが熱脱離過程であることから[32,33]、更に N 組成を増加させるため表面窒化を、成長温度を低下させて行った。図 5.6 に、表面窒化 GaAsN/GaAs SQW 試料に対する 18K の PL スペクトルの成長温度依存性を示す。成長温度を 460°C から 600°C 、窒化時間 20 秒、窒化後の待ち時間は 20 秒、GaAs 中間層の厚さは 8ML とし、表面窒化 GaAsN 層の厚さは 26ML (約 7.7nm) とした。成長温度の低下により、PL ピークエネルギーが低エネルギー側に移動し、N 組成の増加を示唆した。成長温度が 460°C から 550°C のとき、N 組成は $3.3\pm 0.1\%$ であった。図 5.7 に、異なる温度にて成長した表面窒化 GaAsN/GaAs SQW の格子振動(Planck)の裾およびキャリア温度の測定温度依存性を示す。Planck の裾 E_p は、PL スペクトルのピークに対して高エネルギー側の傾きを、 $\exp(-hv/E_p)$ の関係式を用いてフィッティングによ

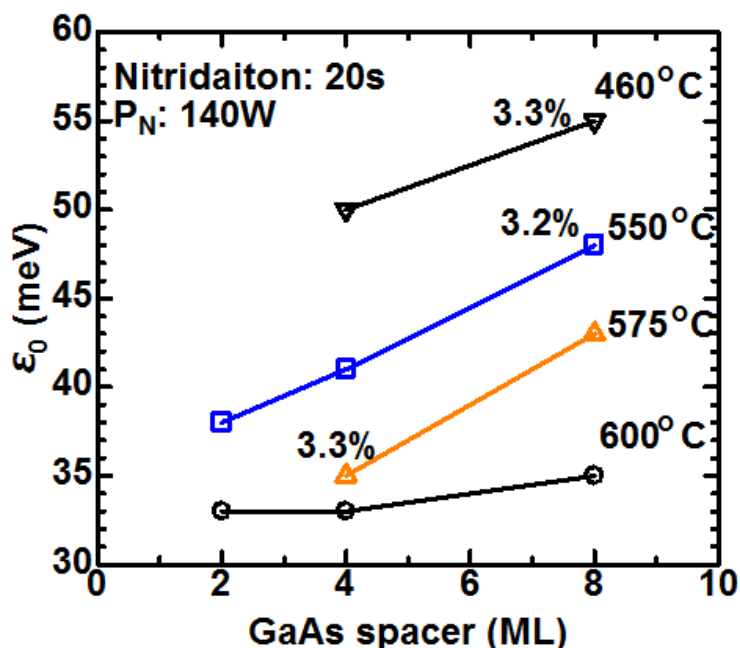


図 5.8 異なる温度にて成長した表面窒化 GaAsN/GaAs SQW 試料の局在状態の深さ ϵ_0 の GaAs 中間層厚さ依存性.

り見積もった[34]。Planck の裾はキャリアの温度分布と関係しており、 $E_p = kT_e$ としたキャリア温度は理想的に kT すなわち測定温度に対する傾きは 1 となる。ここで、 k はボルツマン定数である。測定温度が 80K 以下の低温領域では、すべての試料で測定温度に対してキャリア温度は高く、成長温度が低いほどキャリア温度は高くなった。PL のレーザ励起により試料の温度が上昇し非発光再結合中心とする点欠陥の活性化に加え、N の不純物バンドや局在状態[34]を複数介した遷移による温度上昇と考えられる。測定温度が 100K 以上では、成長温度が 550°C から 600°C の試料のキャリア温度は kT に従う様に増加した。これに対して、成長温度 460°C および 530°C の試料のキャリア温度は kT から逸脱が見られ、成長温度の低下による結晶性の悪化が示唆されている。

図 5.8 に、異なる温度にて成長した表面窒化 GaAsN/GaAs SQW に対する局在状態の深さの GaAs 中間層厚さ依存性を示す。局在状態の深さ ϵ_0 は、18K にて測定した PL ピークの低エネルギー側の傾きを、 $\exp(hv/\epsilon_0)$ の関係式を用いてフィッティングにより見積もった。GaAs 中間層の厚膜化により、成長層に対する窒化層の相対密度が減少するため、平均 N 組成は増加することになる。GaAs 中間層の厚膜化により、成長温度によらず局在状態の深さ ϵ_0 は高くなった。この結果は、GaAsN の N 組成の減少に伴い、局在状態の深さ ϵ_0 は増加したことになる。N 組成 3.2-3.3% で比較すると、成長温度 575°C かつ GaAs 中間層が 4ML の場合は成長温度 460°C および 550°C かつ GaAs 中間層が 8ML の場合と比較して、局在状態の深さは低くなった。

表面窒化法を用いた GaAsN 擬似混晶は、図 5.9 に示すように窒化層は互いに数原子

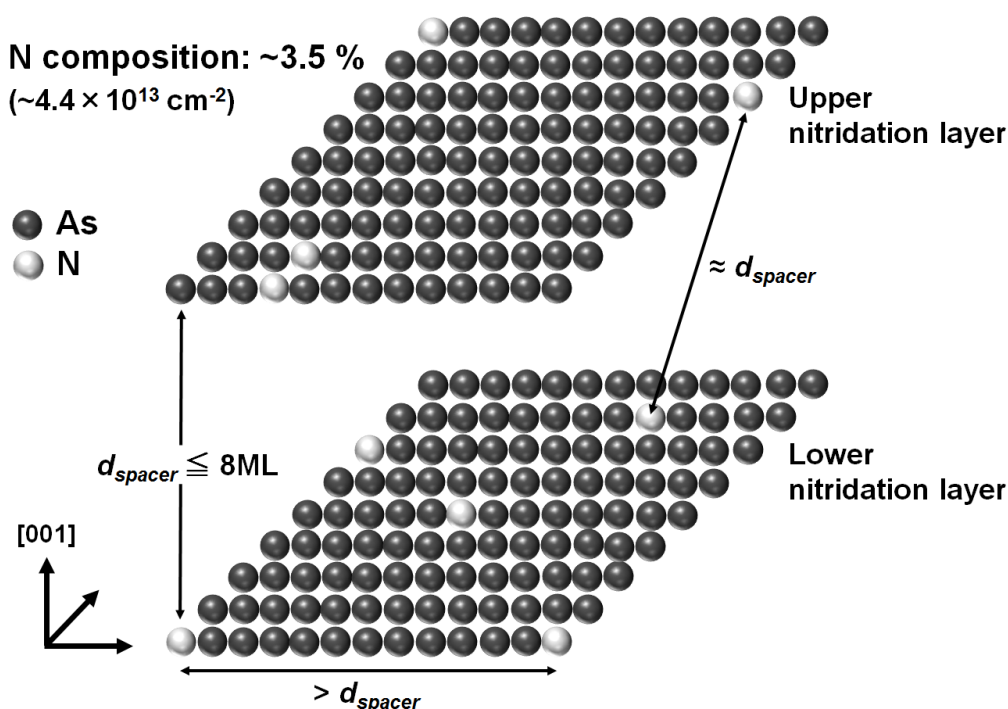


図 5.9 GaAs 層を隔てた GaAsN 窒化層間および面内における N 原子の距離.単純化のため、図中の原子は V 族の格子点のもののみを表現しており、N 原子は不規則に配置しているものとする.またアンチサイトおよび格子間などに存在する N 原子すなわち格子点のものは表現していない.GaAs 中間層の格子定数は、 5.65\AA (2ML)である.

層の GaAs 中間層を隔てた構造となる。N 組成が 3.5%程度の場合、表面窒化 GaAsN 層の N 原子の面内密度は $4.4 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ となる。表面窒化 GaAsN 層に N 原子は面内において不規則に配置しているものとする、GaAs 中間層の厚さが 8ML 程度の場合、面内および成長方向において N 原子または N クラスター間の距離は GaAs 中間層の厚さと同等またはそれ以下となる。したがって、中間層の薄膜化は上下の窒化層における N 原子間の距離が近くなることになり、GaAsN 結晶内の N 組成の不均一性が解消され、N の局在状態が減少すると考えられる。ただし、Ga-As 結合に対して Ga-N 結合が短いため、表面窒化層の格子定数は GaAs より小さくなり、埋め込み時に格子不整合を緩和するように 1-2ML の三次元成長が起こる[35]。本研究でも GaAs 中間層を最薄の 2ML として厚膜成長を実際に試みたが、合計膜厚が 12ML(3.3nm)程度成長した時点において、RHEED がスポットパターンを示し、平坦な表面への N 原子の取り込み制御が不可能になるとともに発光強度が極端に低下した。これは、窒化後の GaAs による埋め込みによる表面平坦性が完全に回復していないために起こったと考えられる。表面窒化法による GaAsN 層の形成は、N 組成が 3.5%程度すなわち N 原子の面内密度が $4.4 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 程度の場合までは、GaAs 中間層を 4ML 以上とすることで、埋め込み初期の三次元成長を回復しながら、N の局在状態の抑制が可能であると考えられる。

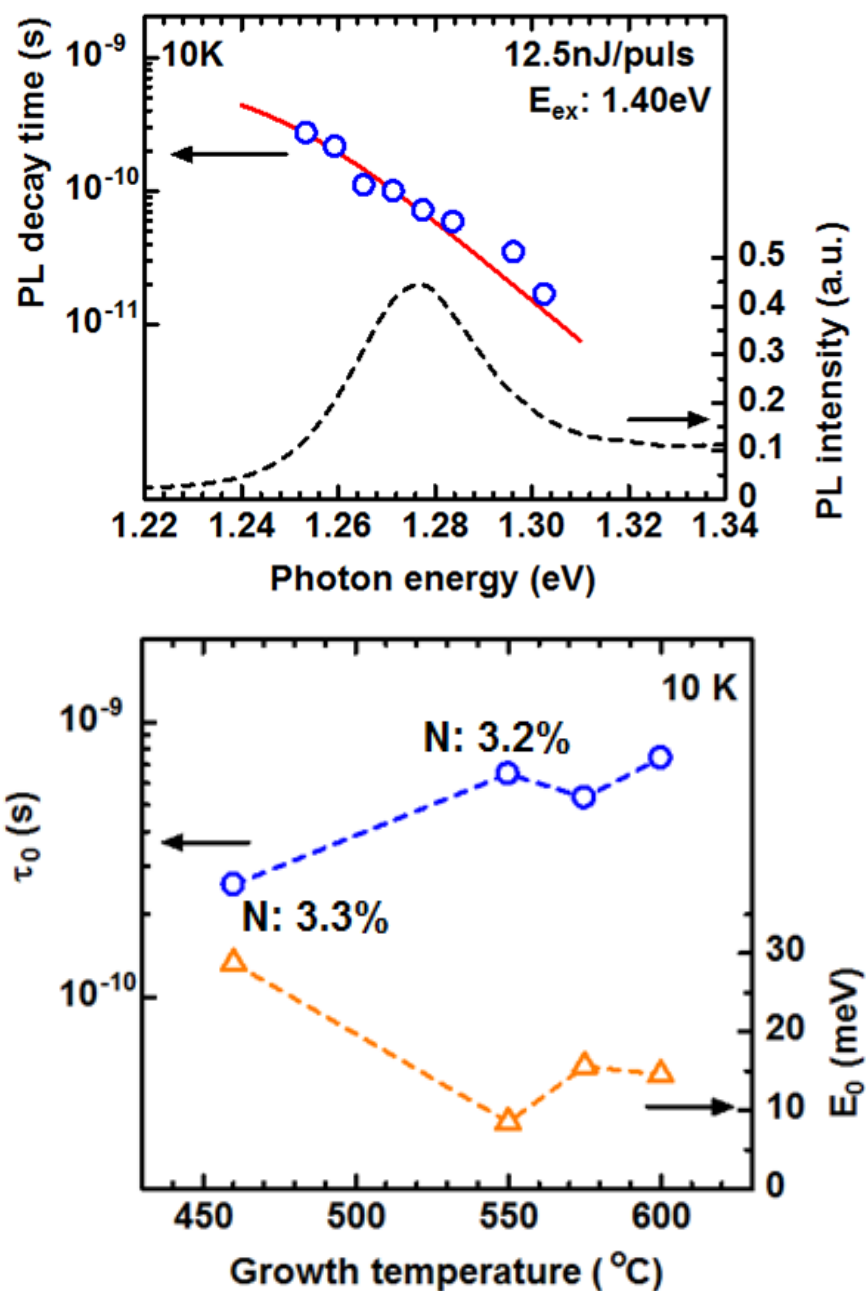


図 5.10 (a)成長温度 600 $^{\circ}\text{C}$ 、GaAs 中間層 8ML の条件下において成長した表面窒化 GaAsN/GaAs SQW の 18K における PL スペクトルおよびフォトン・エネルギーに対応する発光減衰寿命。減衰時間は、式(5.1)を実験値にフィッティングして得た。(b)表面窒化 GaAsN/GaAs SQW の 10K における発光再結合寿命 τ_0 および局在状態の深さ E_0 。

キャリアの再結合過程および N クラスターに関連する局在状態の深さは、低励起および低温条件下に対してそれぞれ敏感であるため[36]、時間分解 PL 測定はキャリアの局在状態を調べることに有効である。図 5.10(a)に、表面窒化 GaAsN/GaAs SQW の 10K における PL スペクトルおよびフォトン・エネルギーに対する減衰時間を示す。PL スペクトルにおける 1.31eV 以下の裾は、励起に用いたレーザ光の裾が GaAsN のスペクトル

ルに重畳されたものである。GaAsNだけでなくInGaNやZnMgOなどのバンド端近傍に局在状態を形成する材料系は、フォトン・エネルギーの低温減衰寿命が一定でない[37,38]。局在状態を介するPLの減命時間 τ を次式によりフィッティングすることで、再結合寿命 τ_0 を見積もることができる[39]。

$$\tau^{-1} = \tau_{rec}^{-1} + \frac{\pi}{2t} N_0 \alpha^2 \exp\left(\frac{E - E_{me}}{E_0}\right) \ln\left(\frac{t\nu_0}{\ln 2}\right) \quad (5.1)$$

ここで、 N_0 は局在状態の密度、 α は局在中心の質量中心における減衰長さである。 $N_0\alpha$ は局在サイトの数を示し、GaAsN系の場合で報告されている0.5を用いた[40]。また、 E_{me} は移動度端、 ν_0 は局在状態からの脱出周波数(10^{13} s^{-1})を用いた[39]。 E_0 は局在状態の深さである[41]。図5.10(b)に、表面窒化GaAsN/GaAs SQWの10Kにおける再結合寿命 τ_0 および局在状態の深さ E_0 の成長温度依存性を示す。成長温度が550°Cから600°Cの場合に再結合寿命 τ_0 は550-750psであるのに対し、成長温度が460°Cの場合に再結合寿命 τ_0 は256psとなった。低温成長では、非発光再結合中心の形成が促進され再結合寿命 τ_0 が短くなったと考えられる。一方で、成長温度が550°Cから600°Cおよび460°Cの局在状態の深さ E_0 はそれぞれ8-15meVおよび29meVとなった。局在状態の説明では、2つの局在状態を有するモデルがGaAsNやInGaNに対して提案されている[42,43]。図5.8および図5.10(b)に示した局在状態の深さ ϵ_0 および E_0 を用いると局在状態密度は、

$$g(E) = \frac{N_0}{\epsilon_0 - E_0} \left\{ \exp\left(\frac{E}{\epsilon_0}\right) - \exp\left(\frac{E}{E_0}\right) \right\} \quad (5.2)$$

となる[42,43]。このモデルでは、 ϵ_0 は移動度端付近のバンドの揺らぎを示しており、QW層と障壁層間の組成変調による界面の不完全性[43]に関連する。 E_0 はNクラスターによる伝導帯のポテンシャル揺らぎ[36,42]にそれぞれ関連していると考えられている。本研究で得られた局在状態の深さ ϵ_0 および E_0 がこのモデルに従うとすると、表面窒化GaAsNの成長温度460°Cは同N組成を実現する成長温度550°Cの場合と比較して、局在状態の深さ ϵ_0 および E_0 が大きく、N添加に起因した局在状態密度が多いことが示唆される。460°Cで作製した試料の E_0 は、550°Cで成長した試料と比較して約2倍で、Nの組成変調によるNクラスターの形成および伝導帯のポテンシャルの揺らぎが大きくなることが示唆される。成長温度460°Cの窒化前のGaAs表面超構造はc(4×4)であり、成長温度550°Cの窒化前は(2×4)であったことから、窒化前の表面超構造が(2×4)再構成の時にNの取り込みを制御しやすくNクラスターなどによる局在状態を形成しにくいと考えられる。

5.5 表面窒化による GaAsN 成長法の非発光再結合中心の低減効果

GaAsN系希薄窒化物混晶を用いた素子応用を念頭に置くと、N組成は3%以上が必要である[3,5,7]。特に GaP/Si 構造上の発光層として GaAsN/GaP(N) QW を用いる場合、格子不整合の緩和および量子閉じ込めの観点から、N組成は3.5%程度必要となる[2]。原料を同時に供給する通常の成長法では、GaAsN系希薄窒化物混晶のN組を1.5%から増加すると、PL強度の濃度消光が生じる[44]。この濃度消光は、点欠陥による非発光再結合中心の影響とされている。そこで表面窒化法により作製した試料の、発光強度のN組成による違いを比較検討する。

図5.11に、異なる温度において成長した GaAsN/GaAs SQW の室温 PL スペクトルを示す。ただし、460°Cで成長した試料は、室温近傍においてPLが得られなかったため、発光が得られた温度の中でも最大の240Kのものを示している。成長温度が550°Cから600°Cの範囲では図5.7に示すキャリア温度は320K程度とほぼ室温と一致したが、成長温度が530°Cの場合にはキャリア温度は410Kまで増加した。5.4節で述べた様に、キャリア温度の増大は非発光再結合の増加による局所加熱によるものである。また、

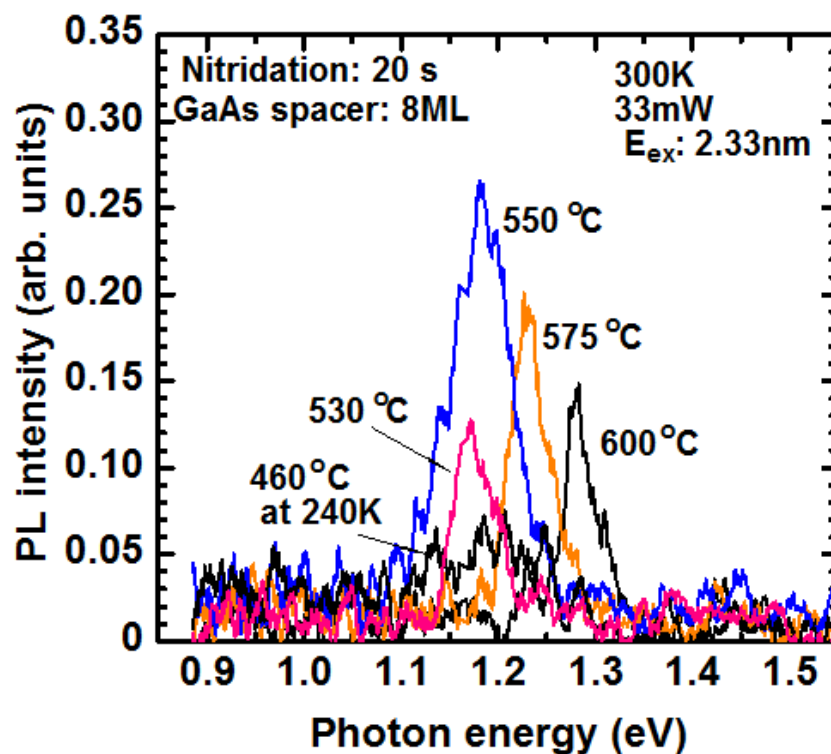


図 5.11 表面窒化 GaAsN/GaAs SQW の 300K における PL スペクトルの成長温度依存性. GaAs 中間層は 8ML とし、460°C において成長した試料のみ、240K のものを示している。

表面窒化を用いて作製した試料の PL 強度は、N 組成が最大 3.3%程度までは同程度であり、濃度消光が見られなかった。表面窒化法により通常の成長法と比較して、以下に述べる点が利点として挙げられる。

I). N の取り込み制御が可能である。

原料を同時に供給する通常の成長法では、N の脱離や安定サイトへの取り込みを待たずして成長が進行する。結晶性を左右する成長パラメータは成長温度、V/III 比および成長速度である。これに対して表面窒化法を用いた場合、N 添加過程は成長過程とは独立に行われる。図 5.2 および図 5.3 に示したように、窒化前の超構造が(2×4)の場合には窒化層形成の際に表面超構造を用いた N 取り込みの制御が可能である。N ダイマーや N クラスターが形成された場合に観測される 3×の超構造形成前の段階で窒化を止めることで、N 添加に起因した点欠陥の抑制が可能である。

II) 高温成長が可能である。

GaAsN 系希薄窒化物半導体の成長温度は、相分離や三次元成長を抑制するために母材である GaAs の成長温度 600°C と比較して 100°C 以上低い温度が用いられている。さらに、600°C 付近での N 取り込み効率は一桁程度低くなることから成長温度を下げて N 取り込み効率の改善を図っている[32,33]。一般に低温成長では原子の表面拡散長が短くなるため、基板表面のステップを無視した核形成およびその拡大が起こる。その結果、空格子や格子間原子などの点欠陥が増加する。点欠陥発生の抑制に関する観点からは、成長温度は V 族抜けの生じない範囲で高温に設定することが好ましい。表面窒化法による成長の場合、表面にのみ N 添加層の形成を留めることが可能なため、三次元成長化は埋め込み時の 1-2ML 程度のみである[35]。それに加えて、成長中断中に窒化による Ga-N の結合形成を促進するため取り込み効率は増加する。したがって、点欠陥の発生を抑えやすい高温にて成長が可能となる。

5.6 結言

本章では、GaAsN 系希薄窒化物混晶の結晶成長法の新たな試みとして、表面窒化により形成した単層 GaAsN 層を数 ML の GaAs 層で埋め込む過程を繰り返すことにより GaAsN 擬似混晶を成長し、発光効率向上に有効であることを確認した。As₂ 分子線照射下における GaAs(001)清浄表面の窒化過程は、基板温度が 550°C 以上の場合、窒化前の(2×4)表面超構造は窒化時間の増加により(1×4)から(3×4)表面超構造へと変化し、GaAs の表面超構造を反映しながら N が取り込まれること示した。その一方で、表面に As が二層形成されていることを示す c(4×4)表面超構造の場合には、窒化の進行による超構造の変化は観測されなかった。As との競合により N が置換されるため、As に対して N の供給量が少ないことから、N 吸着または取り込みに起因した表面再構成が見

られなかったと考えられる。

次に、表面窒化により GaAsN/GaAs SQW 構造を作製し発光特性から結晶成長条件の要点を実験的に見出した。成長温度 600°C の場合、窒化後の表面超構造が(1×4)の時に、PL 強度および PL スペクトルの FWHM に大きな差がないことを示し、最適な窒化条件であることを示した。成長温度の低下に伴い、局在状態の深さが増加した。窒化層を隔てる GaAs 中間層の薄層化することにより、成長温度によらず局在状態を形成を抑制可能であることを述べた。再結合寿命に着目すると、成長温度が 550°C から 600°C の試料と比較して、成長温度が 460°C の試料のみ 2-3 倍程度短くなり非発光再結合が多いことが示唆された。室温 PL により表面窒化 GaAsN の N の濃度消光を検討した。成長温度が 550°C から 600°C の場合、N 組成は 3.3% まで PL 強度の濃度消光は見られなかった。この結果は、結晶内への N の取り込み制御と高温成長による点欠陥発生を抑制した効果であると考えられる。以上の結果は、発光強度から示唆される結晶性の観点から、表面窒化を用いた GaAsN 系希薄窒化物混晶の成長法は有効であるという知見が得られた。

参考文献

- [1] Y. Fujimoto, H. Yonezu, A. Utsumi, K. Momose, Y. Furukawa, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1306 (2001).
- [2] B. Kunert, S. Zinnkann, K. Volz, W. Stolz, *J. Cryst. Growth* **310**, 4776 (2008).
- [3] S. Gies, M. Zimprich, T. Wegele, C. Kruska, A. Beyer, W. Stolz, K. Volz, W. Heimbrod, *J. Cryst. Growth* **402**, 169 (2014).
- [4] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, Y. Yazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1273 (1996).
- [5] J. S. Harris Jr., *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 880 (2002).
- [6] D. J. Friedman, J. F. Geisz, S. R. Kurtz, J. M. Olson, *J. Cryst. Growth* **195**, 409 (1998).
- [7] J. F. Geisz, D. J. Friedman, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 769 (2002).
- [8] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E.E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, S. R. Kurtz, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1221 (1999).
- [9] S. Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedman, J. Geisz, J. Olson, R. King, D. Joslin, N. Karam, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 748 (2001).
- [10] N. Urakami, K. Umeno, Y. Furukawa, F. Fukami, S. Mitsuyoshi, H. Okada, H. Yonezu, A. Wakahara, *Phys. Status Solidi C* **8**, 263 (2011).
- [11] T. Kita, O. Wada, *Phys. Rev. B* **74**, 035213 (2006).
- [12] K. Takamiya, T. Fukushima, S. Yagi, Y. Hijikata, T. Mochizuki, M. Yoshita, H. Akiyama, S. Kuboya, K. Onabe, R. Katayama, H. Yaguchi, *Appl. Phys. Express* **5**, 111201 (2012).
- [13] H. Zhao, S. M. Wang, Q. X. Zhao, M. Sadeghi, A. Larsson, *J. Cryst. Growth* **311**, 1723 (2009).
- [14] F. Ishikawa, S. Furuse, K. Sumiya, A. Kinoshita, M. Morifuji, *J. Appl. Phys.* **111**, 053512 (2012).
- [15] Y. Nagamoto, K. Matsuoka, H. Sekiguchi, H. Okada, A. Wakahara, *39th International Symposium on Compound Semiconductors*, 27-30 August 2012, Santa Barbara, USA, Tu-1B.5.
- [16] H. Carrère, A. Arnoult, A. Ricard, X. Marie, Th. Amand, E. Bedel-Pereira, *Solid-State Electron.* **47**, 419 (2003).
- [17] Kikuchi, A. S. Somintac, O. Ariyada, M. Wada, T. Ohachi, *J. Cryst. Growth* **292**, 221 (1998)
- [18] Application Note 1001, SVT Associates, Inc. (1998).
- [19] D. Dagnelund, I. A. Buyanova, T. Mchedlidze, W. M. Chen, A. Utsumi, Y. Furukawa, A. Wakahara, H. Yonezu, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 101904 (2006).
- [20] M. A. Wistey, S. R. Bank, H. B. Yuen, J. S. Harris, Jr., M. M. Oye, A. L. Holmes, Jr., *J. Vac. Sci Technol. A* **23**, 460 (2005).
- [21] T. Kageyama, T. Miyamoto, S. Makino, F. Koyama, K. Iga, *J. Cryst. Growth* **209**, 350 (2000).
- [22] M. A. Wistey, S. R. Bank, H. B. Yuen, H. P. Bae, Harris, Jr., *J. Cryst. Growth* **278**, 229 (2005).

- [23] A. Utsumi, Y. Furukawa, H. Yonezu, Y. Yoshizumi, Y. Morita, A. Wakahara, *Phys. Status Solidi A* **202**, 758 (2005)
- [24] T. Imayoshi, H. Oigawa, H. Shigekawa, H. Tokumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 3875 (1999).
- [25] N. Shimizu, T. Inoue, T. Kita, O. Wada, *J. Cryst. Growth* **301/302**, 34 (2007).
- [26] A. Otake, *J. Appl. Phys.* **110**, 033506 (2011).
- [27] S. B. Zhang, A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 677 (1997).
- [28] A. Jenichen, C. Engler, G. Leibiger, V. Gottschalch, *Phys. Status Solidi B* **242**, 2820 (2005).
- [29] H. Abu-Farsakh, J. Neugebauer, *Phys. Rev. B* **79**, 155311 (2009).
- [30] T. Kageyama, T. Miyamoto, S. Makino, F. Koyama, K. Iga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L298 (1999).
- [31] T. K. Ng, S. F. Yoon, S. Z. Wang, W. K. Loke, W. J. Fan, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 964 (2002).
- [32] B. Kunert, K. Volz, J. Koch, W. Stolz, *J. Cryst. Growth* **298**, 121 (2007).
- [33] K. Nishimura, H. S. Lee, H. Suzuki, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 2844 (2007).
- [34] C. Gogineni, N. A. Riordan, S. R. Johnson, X. Lu, T. Tiedje, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 041110 (2013).
- [35] N. Nishimoto, M. Kondow, F. Ishikawa, *J. Vac. Sci. Technol. B* **32**, 02C121 (2014).
- [36] S. Imhof, C. Wagner, A. Thränhardt, A. Chernikov, M. Koch, N. S. Köster, S. Chatterjee, S. W. Koch, O. Rubel, X. Lu, S. R. Johnson, D. A. Beaton, T. Tiedje, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 161104 (2011).
- [37] M. Funato, A. Kaneta, Y. Kawakami, Y. Enya, K. Nishizuka, M. Ueno, T. Nakamura, *Appl. Phys. Express* **3**, 021002 (2010).
- [38] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, H. Koinuma, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S78 (2005).
- [39] O. Rubel, W. Stolz, S. D. Baranovskii, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 021903 (2007).
- [40] O. Rubel, S. D. Baranovskii, K. Hantke, B. Kunert, W. W. Ruhle, P. Thomas, K. Volz, and W. Stolz, *Phys. Rev. B* **73**, 233201 (2006).
- [41] T. A. Wassner, B. Laumer, S. Maier, A. Laufer, B. K. Meyer, M. Stutzmann, M. Eickhoff, *J. Appl. Phys.* **105**, 023505 (2009).
- [42] L. Grenouillet, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, P. Gilet, P. Duvaut, C. Vannuffel, A. Million, A. Chenevas-Paule, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2241(2000).
- [43] C. Karcher, K. Jandieri, B. Kunert, R. Fritz, M. Zimprich, K. Volz, W. Stolz, F. Gebhard, S. D. Baranovskii, W. Heimbrod, *Phys. Rev. B* **82**, 245309 (2010).
- [44] A. R. Kovsh, J. S. Wang, L. Wei, R. S. Shiao, J. Y. Chi, B. V. Volovik, A. F. Tsatsul'nikov, V. M. Ustinov, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 1158 (2002).

第6章 総括

今日の情報化社会は、計算機分野を支える電子技術と情報通信分野を支える光技術により成り立っている。電子技術の根幹技術である Si 大規模集積回路(LSI)の発明以降、コンピュータの実現などにより人類の知的発展に与える影響は非常に大きく、高速・高機能化による更なる発展を遂げている。また光技術は半導体による発光ダイオードやレーザの実現以降、光ネットワークによる超高速光通信を可能とただけでなく、光ディスクや照明などの光源として発展し、現代の生活に欠かせないものとなっている。近年では電子技術と光技術を融合した新しい技術の創出が期待されており、その基本デバイスとして Si 系光電子集積回路(OEIC)がある。光素子を高密度に集積した Si 系モノリシック OEIC は、LSI の直列演算システムを光の並進性を利用した超並列演算システムへ転換することを可能性として秘めている。更には、Si 電子技術の代替だけでなく、脳機能を持った新しい固体素子など並列演算処理を必要とする新発想への足掛かりとなりうる。

光素子を高密度に集積した Si 系モノリシック OEIC の実現には、LSI の基本材料である Si 上へ発光素子の基本材料である III-V 族化合物半導体を直接成長することが必須となる。Si に格子定数の近い GaP と III-V 族化合物半導体へ N を数%添加した希薄窒化物混晶を基本材料とした擬似格子整合系(III-V/Si ヘテロエピタキシー)では、転位や積層欠陥などの構造欠陥なしに Si 上へ III-V 族化合物半導体による発光素子の形成が可能である。発光素子の更なる高効率化に向けては、低次元量子構造の導入や活性層に直接遷移型半導体を用いることが検討されている。しかしながら、Si 表面を化合物表面へ変換する GaP 初期層の残留歪が問題となる。また GaAs(N)など直接遷移型の III-V 族化合物半導体には Si との格子定数差が 4%以上あり、擬似格子整合系では成長層は弾性変形するため格子不整合による残留歪が結晶成長において問題となる。例えば、格子不整合による格子緩和が原因で最大 10nm 程度の低次元量子構造の無欠陥化は実現しない。それに加えて、弾性変形により成長層が歪むとバンド構造が変化し、発光素子として必要な Type-I バンド・アライメントを実現しない。その一方で、活性層材料として用いられている GaAsN 系希薄窒化物混晶は、N の非混和性により点欠陥や N の組成揺らぎが発生し結晶性が悪化する。高効率な発光素子の実現には、結晶性の改善が不可欠である。

そこで本研究では、擬似格子整合系に基づいて Si 上へ発光素子を形成するために、基板として用いる GaP/Si 構造の歪補償および活性層材料である GaAsN 系希薄窒化物混晶の高品質化を目的として検討した。以下に、各章で議論した内容をまとめる。

第3章では、GaP/Si 構造上において、Si と GaP の格子定数差に起因する残留歪を補償する層構造の設計を行った。その歪補償層として、希薄混晶半導体である B GaP および GaPN を検討した。結晶成長または素子作製時の熱工程における熱膨張を考慮した歪補償層の設計では、室温と最大到達温度の間に歪が 0 となる設計をする方針を立てた。結晶性の悪化を考慮して B および N 組成が 3%とした場合、B GaP および GaPN 層の厚さを 300nm とすることで、歪補償が可能であること計算により示した。

検討例の少ない B GaP の成長を B 源に EB 銃を備えた MBE 装置により成長し、基礎的な成長特性を検討した。成長温度の低下および $P_2/(B+Ga)$ フラックス比の増加により、B GaP 層における B 組成はそれぞれ増加した。しかし、得られた最大 B 組成は 1.9% 程度であり、GaP/Si 構造の蓄積した圧縮歪の補償を可能とする B 組成 2.1% 以上は得ることはできなかった。GaP への B 添加により B-P 結合に加わる歪エネルギーは、Al 添加や In 添加と比較して 1 桁以上高いため、B GaP は混合不安定性が高い材料系であることがわかった。それに加えて、固体 B の低い蒸気圧のために B 分子線を十分に供給できないため B 組成の増加が困難であると考えられる。B GaP 層の GaP/Si テンプレート上への成長では、GaP 基板上と比較して B 組成の変化はほとんど変化せず、GaPN に見られる N の引き込み効果はなかった。結果として、3% 以上という所望の B 組成を有する B GaP 混晶の成長は実現することができなかった。GaP/Si 構造における歪補償層として、安定して N 組成が 3% 以上得られる GaPN を用いることが現実的であると考えられる。

第4章では、Si 上発光素子への活性層応用に向けて、S-K 型成長様式により形成した In 組成 40% を有する InGaAsN/GaP 量子ドット(QD)構造の作製の高品質化を検討した。低消費電力光源が必要とされる OEIC において、低次元量子構造である QD による発光素子は有望である。結晶成長による高品質化の検討事項として、初めに III 族原料の供給量依存性を検討した結果、原料供給量が 1.8ML 相当以上の時、自己形成 InGaAsN 島の形成を確認し、 $4.1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 程度の高密度な成長島の形成が確認され、PL による発光が得られた。次に N プラズマ電力依存性では、N プラズマ電力の増加に伴い、最大 $4.9 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 程度の高密度な成長かつ狭い高さ分布を実現した。GaPN 歪補償層を有する GaP/Si 構造上への多積層 QD の成長では、n 型 Si 基板と比較して室温における発光強度が極めて弱くなり、Si 上への成長による QD 層の結晶性の劣化だけでなく、GaPN 層の低結晶性を原因として指摘した。結晶性改善を目的として熱処理を行い、更には Yonezu らにより提案された OEIC における MOSFET と発光素子の一環形成プロセスの熱工程に対する熱耐性を検討した。InGaAsN/GaP QD 構造に対して、700°C から 750°C の温度範囲における熱処理は発光強度の増加に対して有効であることを示した。しかし、発光強度の増加量はおよそ 2.5 倍であり、結晶性を完全に回復するには至っていない。一方で、775°C 以上の温度における熱処理では、N 抜け等による化学組成比の

乱れが原因で発光強度は減少し、前述の OEIC に搭載する発光素子として InGaAsN/GaP QD 構造は適用できないことが明らかとなった。Si 系擬似格子整合系に基づく OEIC に向けては、光源の材料としてもう一つの候補である GaAs(P)N QW を用いる必要がある。

InGaAsN と同様に GaAs(P)N は、N 添加により N の組成揺らぎや点欠陥形成など結晶内における N 原子の特異的な振る舞いが見られ N 組成が 1.5% を超えると濃度消光が生じる。しかし第 4 章およびこれまでの報告により、熱処理による結晶性改善では、N の組成揺らぎや形成された点欠陥を完全に解消させること不可能であり、結晶作製時により高品質な結晶を得ることが本質的であることが明るみとなっている。そこで第 5 章では、GaAsN 系希薄窒化物混晶の結晶成長法において、N の取り込みを制御し、高品質な結晶を成長段階において作製する方法を検討した。新たな成長法として、GaAs 表面の窒化により形成した単層 GaAsN 層を数原子層の GaAs 層で埋め込む過程を繰り返すことを提案した。窒化した GaAs 表面は、面内の N 組成が 10% 以下と少ないことに加え数原子層で埋め込まれることで、GaAsN/GaAs 異種接合構造を擬似的に GaAsN 混晶としてみなすことができる。

GaAs(001)清浄表面に対して As₂ 分子線照射下における窒化過程を表面超構造の変化により観察した結果、窒化前の(2×4)表面超構造は窒化時間の増加により(1×4)から(3×4)表面超構造へと変化した。N の取り込みを確認することができた。表面に As が二層形成されていることを示す c(4×4)表面超構造の場合には、窒化の進行による超構造の変化は観測されなかった。窒化後に(1×4)パターンを示す条件により作製した GaAsN/GaAs SQW 構造の発光特性では、(3×4)パターンのものと比較して PL 強度および PL ピークの FWHM が良好であり、最適な窒化条件であることを示した。(3×4)パターンは N 対または N クラスターにより示されるため、発光特性に対してそれらが欠陥として作用したと考えられる。同程度の N 組成では成長温度の低下に伴い、N の組成揺らぎによる局在状態の深さが増加した。窒化層を隔てる GaAs 中間層の薄層化により、構造内の N の組成揺らぎを解消し局在状態を浅くすることが可能であることを述べた。再結合寿命に着目すると、成長温度が 550°C から 600°C の試料と比較して、成長温度が 460°C の試料のみ 2-3 倍程度短くなり非発光再結合が多いことが示唆された。室温近傍における発光強度を比較し結果、成長温度が 550°C から 600°C の場合、N 組成は 3.3% まで PL 強度の濃度消光は見られなかった。この結果は、結晶内への N の取り込み制御と高温成長による点欠陥発生を抑制した効果であると考えられる。以上の結果より、希薄窒化物混晶の高品質化に成功した。

以上各章の概要を述べた。本研究では、擬似格子整合系 III-V/Si ヘテロエピタキシーに基づく GaP/Si 構造上への発光素子の実現に向けて、歪補償ならびに活性層材料の高品質化の検討を行った。Si 上レーザまたは高輝度 LED のモノリシック集積に向けては、

直接遷移型の活性層材料の格子定数が Si と大きく異なるため、第3章で述べた歪補償技術は必須となる。しかし、歪補償層として選択した GaPN は、高い結晶性が実現できていないため、第5章で提案した表面窒化などにより高い結晶性を実現することが今後解決すべき課題といえる。活性層材料の高品質化では、N 供給と成長工程を独立させる成長法により、GaAsN に対する N 添加起因の結晶性悪化を抑制した。GaP/Si 構造上への成長による発光素子化が課題となった。これらの技術課題が解決された時、将来的に Si 系モノリシック OEIC が実現、更には実用化することを期待する。また、Si 基板上における発光素子だけでなく、擬似格子整合系に基づく Si 上太陽電池などの研究に対しても影響を与えることができたと信じて、本論文を終える。

謝辞

本論文は、筆者が豊橋技術科学大学在籍中に、非常に多くの方々からご指導、ご協力を賜りながら遂行した結果であります。ここに深く感謝の気持ちを表します。

本研究は、豊橋技術科学大学工学研究科電気・電子工学情報系教授 工学博士 若原昭浩 先生のご指導の下に遂行いたしました。素晴らしい研究環境を与えてくださり、装置の改造などにも御助言をいただきました。研究の方向性に対して、筆者の発想や意志を尊重しながらも時には適切な御指摘をいただきました。また、研究者としての心構えなども学ばせて頂き、目標の研究者とさせていただきます。ここに、深く感謝いたします。

豊橋技術科学大学工学研究科電気・電子情報工学系教授 工学博士 澤田 和明 先生、同教授 工学博士 福田 光男 先生、豊橋技術科学大学エレクトロニクス先端融合研究所兼電気・電子情報工学系准教授 博士(工学) 岡田 浩 先生には、本論文を纏めるにあたり審査委員として格別のご指導を賜りました。ここに、深く感謝いたします。

前豊橋技術科学大学准教授 博士(工学) 古川雄三 先生は、本研究を開始する機会を与えて頂いた方であり、たくさんのご指導をいただきました。先生が大学在籍時には、筆者のことを気にかけていただき、研究だけでなく進学に関することなど多くのことを親身になって相談していただきました。ここに、深く感謝致します。

岡田 浩 准教授、豊橋技術科学大学工学研究科電気・電子情報工学系 講師 博士(工学)関口 寛人 先生、同助教 山根 啓輔 先生には、日々のミーティングにおいて有益な御議論をしていただき、英語添削や時には装置の維持管理に多くの時間を割いていただき、ご協力して頂きました。また、山根啓輔 先生には、先生が学生時にも同研究室の先輩として親身になって御指導して頂きました。ここに、深く感謝致します。

本研究を遂行するにあたり、共同利用装置の利用に関して御便宜を取り計らって頂き、時には有益な御助言を頂きました集積電子システムコースの諸先生方に深く感謝いたします。

ドイツ共和国 Philips Universität Marburg, Wolfgang Stolz 先生、Kerstin Volz 先生には、筆者が博士後期課程在学時に短期留学を提案し受け入れを快諾して頂きました。二ヶ月という短い期間ではありましたが、議論や研究室で気さくにお声をかけていただくなど大変お世話になりました。同大学在籍生 Tatjana Wegele 氏には、研究協力ばかりでなく、現地での諸手続きなどに御協力頂きました。現地では、普段の生活もままならない海外に身を置き、研究を遂行するという研究者としてだけでなく人として大変貴重な機会を与えて頂きました。皆様に深く感謝致します。

津山工業高等専門学校 名誉教授 工学博士 伊藤國雄 先生には、筆者が同学校在籍時に御指導を賜り、半導体工学に関連する研究分野に興味を持つことができました。また当時の共同研究により豊橋技術科学大学の本研究室と関係を築くことができ、大学進学へ導いて頂きました。ここに、深く感謝致します。

豊橋技術科学大学博士後期課程修了生である 博士(工学) 梅野 和行 氏(古河電気工業株式会社)には、筆者が学部4年から修士1年において研究方針や研究手法に関して親身になって御教示頂きました。時には実験結果に対する白熱した議論をして頂きました。当時の御指導なくして本論文は完成に至りませんでした。豊橋技術科学大学修士課程修了生 野間 亮佑 氏(ローム株式会社)、同大学修士課程修了生 光吉 三郎 氏(住友電気株式会社)には、梅野 和行氏と共に親身になって御指導して頂きました。同じグループの先輩方に、深く感謝致します。そして今後の更なる御活躍をお祈り申し上げます。

本研究で用いた分子線エピタキシー装置および評価装置の維持管理に御協力頂いた、豊橋技術科学大学博士後期課程在学学生 深見太志氏、同大学博士前期課程修了生 伊藤宏成 氏(株式会社エピクエスト)、同大学博士前期課程在学学生 麦倉 俊 氏、同大学学部在学学生 佐藤 健人 氏に感謝致します。

豊橋技術科学大学博士後期課程在学学生 土山 和晃 氏とは、結晶成長とプロセス系の研究内容で研究に対する志や目標を語り合い、意見交換をして頂きました。また後輩であるにも関わらず、筆者よりも考え方がしっかりしており、同じ研究室の博士後期課程学生として研究室運営にも協力して頂きました。互いにモチベーションを高めていったことは、日々の研究において非常に有意義でした。ここに、深く感謝致します。

若原・岡田・関口研究室在籍時に同級生であった河合 剛 氏、河上 貴仁 氏、橋元 芳昇氏、出口 裕輝 氏、諏訪 尊信 氏とは、互いに切磋琢磨して研究や勉強会に励み、同級生には負けないという気持ちを一身に過ごしてきました。実験に失敗したときの愚痴を言い合い、一緒に食事をとるなど苦楽を共に過ごすことができた仲間の存在は、これからの人生においてかけがえのない財産になると思います。若原・岡田・関口研究室および旧古川研究室の諸氏には、週間および月例報告会において議論して頂きました。皆様に深く感謝致します。

学会へのお出張や物品購入など諸手続きに際し、御協力頂きました集積電子システムコース秘書 白井浩子 様、若原研究室前秘書 河村修見 様に御礼申し上げます。

大学院在学中において、奨学金の借用をさせて頂いた独立行政法人日本学生支援機構に厚く御礼申し上げます。それに加えて、修士在籍時に借用した同機構第一種奨学金の返済免除制度に採用していただきました。ここに、深く感謝致します。

一般財団法人丸文財団ならびに財団法人村田学術振興財団には、国際会議参加にあたり海外渡航費を御支援して頂き、公益財団法人東電記念財団には、筆者がドイツ連

邦共和国へ短期留学する際に、渡航費および滞在費を御支援頂きました。ここに、厚く御礼申し上げます。

最後に、大学院進学に関して深く御理解頂き、これまで筆者を精神面ならびに金銭面で支えて頂いた家族に感謝の意を表して謝辞の結びとする。

2015年1月 浦上法之

研究業績

学術論文

- [1] N. Urakami, K. Umeno, Y. Furukawa, S. Mitsuyoshi, F. Fukami, H. Yonezu, A. Wakahara, “*Annealing behavior on luminescence properties of self-assembled InGaAsN/GaP quantum dots grown by molecular-beam epitaxy*”, *Physica Status Solidi C* 8, pp.265-268 (3 pages) (2011).
- [2] N. Urakami, F. Fukami, H. Sekiguchi, H. Okada, A. Wakahara, “*Growth of dilute BGaP alloys by molecular beam epitaxy*”, *Journal of Crystal Growth*, 378 pp. 96-99 (4 pages) (2013).

他、関連する学術論文5件。

国際会議

- [1] N. Urakami, K. Umeno, Y. Furukawa, S. Mitsuyoshi, F. Fukami, H. Yonezu and A. Wakahara, “*Annealing effects on luminescence properties of self-assembled InGaAsN/GaP quantum dots grown by molecular-beam epitaxy*”, *37th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2010)*, Takamatsu, Japan, May 31-June 4, 2010, p. 369. (Poster presentation)
- [2] N. Urakami, F. Fukami, H. Sekiguchi, H. Okada, A. Wakahara, “*Growth of dilute BGaP alloys by Molecular Beam Epitaxy*”, *17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE2012)*, MoP-19, Nara, Japan, Sep. 23-28, 2012. Extended Abstracts, pp.39-40. (Poster presentation)
- [3] N. Urakami, H. Ito, H. Sekiguchi, H. Okada, A. Wakahara, “*Growth of GaAsN quantum well structure by surface nitridation*”, *40th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2013)*, MoB3-4, Kobe, Japan, May. 19-23, 2013, (Oral presentation)
- [4] N. Urakami, H. Ito, H. Sekiguchi, H. Okada, A. Wakahara, “*Growth and multiple stacking of self-assembled InGaAsN/GaP quantum dot by molecular beam epitaxy*” *17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17)*, Warsaw, Poland, Aug. 11-16, 2013, Abstracts pp. 217-218. (Oral presentation)

- [5] N. Urakami, H. Sekiguchi, H. Okada, A. Wakahara, “Growth of Dilute Nitride by Embedding Nitrided Layer and Its Application to GaAs(P)N Quantum well Structure” *18th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE2014)*, Flagstaff, Arizona, USA, Sep. 7-12, 2014 Extended Abstracts, pp.503-504. (Poster presentation)

他、関連する国際会議5件

国内会議

- [1] 浦上法之, 野間亮佑, 梅野和行, 光吉三郎, 岡田浩, 古川雄三, 若原昭浩, “自己形成 InGaAsN/GaPN 量子ドットの成長と発光特性”, 電子情報通信学会電子デバイス研究会, 豊橋技術科学大学サテライトオフィス, 豊橋市, 信学技報, ED2009-31, pp.71-76.
- [2] 浦上法之, 梅野和行, 光吉三郎, 米津宏雄, 岡田浩, 古川雄三, 若原昭浩, “Si 基板上的 InGaAsN/GaPN 量子構造のバンドアライメントの解析”, (2009 秋季) 第 70 回応用物理学会学術講演会, 富山大学, 富山市, 9p-C-2.
- [3] 浦上法之, 梅野和行, 光吉三郎, 深見太志, 米津宏雄, 古川雄三, 若原昭浩, “自己形成 InGaAsN/GaP 量子ドットの発光特性に与える熱処理効果”, (2010 春季) 第 57 回応用物理学会関連連合講演会, 東海大学, 平塚市, 17p-TW-12.
- [4] 浦上法之, 深見太志, 関口寛人, 岡田浩, 若原昭浩, “B 源に電子ビーム蒸着を用いた B GaP の MBE 成長”, (2011 春季) 第 58 回応用物理学会関連連合講演会, 神奈川工科大学, 厚木市, 25a-BQ-8.
- [5] 浦上法之, 深見太志, 関口寛人, 岡田浩, 若原昭浩, “B GaP の分子線エピタキシー成長”, 電子情報通信学会電子デバイス研究会, 名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー, 名古屋市, 信学技報, ED2011-11, pp.55-58.
- [6] 浦上法之, 若原昭浩, 関口寛人, 岡田浩, “B GaP の成長様式に関する検討” (2011 秋季) 第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形大学, 山形市, 30a-ZA-14.
- [7] 浦上法之, 深見太志, 関口寛人, 岡田浩, 若原昭浩, “自己形成 InGaAsN/GaP 量子ドットの成長” (2012 秋季) 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学 松山大学, 松山市, 12p-PB11-14.

- [8] 浦上法之, 伊藤宏成, 関口寛人, 岡田浩, 若原昭浩, “高密度 InGaAsN/GaP 量子ドットの多積層化における中間層厚さの影響”, (2013 春季) 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 厚木市, 29a-PB7-5.
- [9] 浦上法之, 伊藤宏成, 関口寛人, 岡田浩, 若原昭浩, “GaAsN 擬似混晶による量子井戸構造の形成”, (2013 春季) 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 厚木市, 29p-G20-17.
- [10] 浦上法之, 関口寛人, 岡田浩, 若原昭浩, “希薄窒化物 GaAsN 混晶の成長における表面窒化の有効性”, (2014 春季) 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学, 相模原市, 17p-E11-14.

他、関連する国内会議7件

研究会発表

- [1] N. Urakami, K. Umeno, R. Noma, S. Mitsuyoshi, H. Yonezu, H. Okada, Y. Furukawa, and A. Wakahara, “MBE growth of self-assembled InGaAsN/GaPN quantum dots for photonics applications on Si substrates”, 28th Electronic Materials Symposium (EMS28), Moriyama, July 8-10, 2009. Extended Abstracts of the 28th Electronic Materials Symposium pp.167-168.
- [2] N. Urakami, F. Fukami, H. Sekiguchi, H. Okada, A. Wakahara, “Growth characterization of dilute BGaP alloys grown by Molecular Beam Epitaxy” 31th Electronic Materials Symposium (EMS-31), Izu, July 11-13 2012. Extended Abstracts of the 31th Electronic Materials Symposium, pp.73-74.
- [3] N. Urakami, H. Ito, H. Sekiguchi, H. Okada, A. Wakahara, “Growth of GaAsN quantum wells by using surface nitridation enhanced N incorporation”, 32th Electronic Materials Symposium (EMS32), Moriyama, July 10-12, 2013. Extended Abstracts of the 32th Electronic Materials Symposium pp.111-112.

他、関連する研究会発表3件

研究助成

- [1] 一般財団法人 丸文財団, 国際交流助成, 20 万円, (2013).
- [2] 公益財団法人 東電記念財団, 国際技術交流援助, 25 万円, (2014).
- [3] 公益財団法人 村田学術振興財団, 研究者海外派遣, 20 万円, (2014).