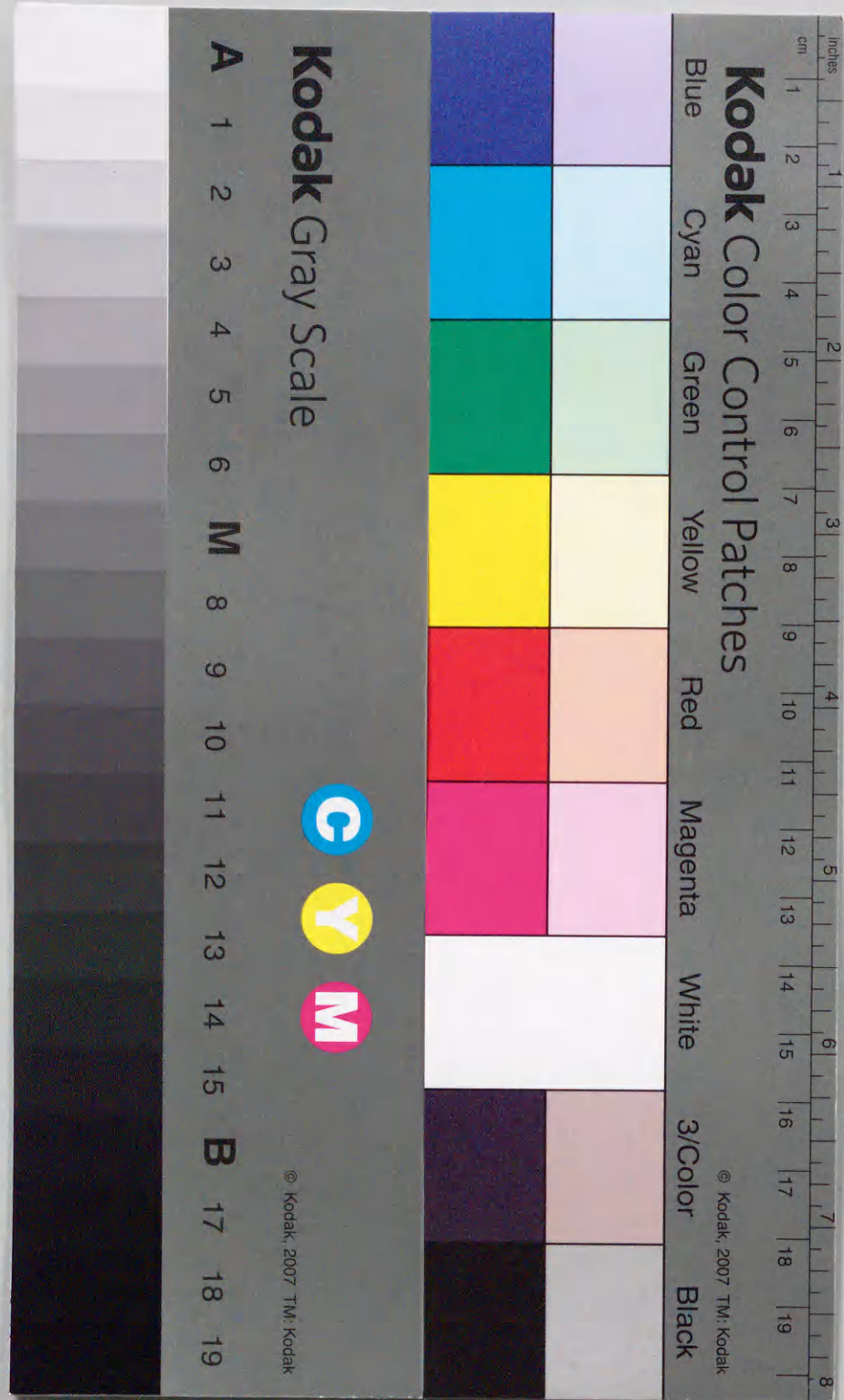


MOVPE 法による高品質 InAlGaAs 成長と
その受光素子への応用に関する研究

1999 年 3 月
博士 (工学)

辻 正芳

豊橋技術科学大学



MOVPE 法による高品質 InAlGaAs 成長と
その受光素子への応用に関する研究

1999 年 3 月

博士（工学）

辻 正芳

豊橋技術科学大学

High Crystallinity InAlGaAs Grown by MOVPE and Its Application to Photodiodes

March, 1999

Doctor of Engineering

Masayoshi Tsuji

Toyohashi University of Technology

MOVPE 法による高品質 InAlGaAs 成長とその受光素子への応用に関する研究

論文要旨

現在まで、光デバイスの構成材料としては、InP 基板に格子整合する InGaAsP 系材料が用いられてきた。これは、バンドギャップエネルギーが光通信で利用される $1\ \mu\text{m}$ 帯に一致するためである。この InGaAsP 材料を用いて、半導体レーザ、光変調器、受光素子等が作製されており、近年では、異なるマスク幅を用いた選択成長により、同一基板上に複数の素子を形成した光集積素子が開発されている。

一方、同じく InP 基板に格子整合する InAlGaAs 系材料は、その物性上、InGaAsP 系材料を越えるポテンシャルを主に二点有していると考えられる。一つは、InAlAs/InGaAs ヘテロ界面の伝導帯不連続エネルギー(ΔE_c)が $0.5\ \text{eV}$ あり、InP/InGaAs の $0.2\ \text{eV}$ より大きい点である。この大きな ΔE_c は、デバイス設計において、電子の閉じ込め強化、あるいは、電子へのエネルギー供給に利用することができる。もう一つは、単一V族組成であり、III族原料ガスの切り換え（制御）のみにより、急峻なヘテロ界面、あるいは、組成傾斜層を作製できるという点である。これらの物性上の特長は、デバイス特性を改善し、さらに新デバイスの創出に寄与できると考えられる。

しかしながら、この InAlGaAs 系材料は、高活性な Al を含むため、従来、高品質結晶を得ることが難しく、また、選択成長も困難と考えられたため、光デバイスへの応用はもちろん、その成長報告もわずかしかなかった。本論文は、有機金属気相成長（MOVPE）法による InAlGaAs 結晶成長の高品質化、選択成長技術の開発、歪超格子構造や組成傾斜多重層等のバンドエンジニアリング技術の開発についてまとめたものである。さらに、これらの技術のデバイス応用として、二種類の新型の受光素子を実現し、その基本特性を実証した。

まず、InAlGaAs 結晶の高品質化において、膜中の残留不純物濃度が Hall 測定値と C-V 測定値で異なることを指摘し、高不純物濃度の原因が、酸素に起因した電気的に不活性な深い準位の形成にあることをつきとめた。InAlGaAs 成長の高純度化の手法として、高 V/III 比、高温成長等の成長条件の最適化が有効であることを見だし、不純物濃度 $n < 2 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ の高純度化結晶を実現した。また、InAlGaAs:Zn の特性を検証し、Al 組成の増加に伴い、Zn アクセプタレベルの位置が変化することを明らかにした。

次に、InAlAs の選択成長技術を確立した。成長基板の前処理、及び、成長条件の最適化により、選択成長厚 $1\ \mu\text{m}$ 程度に対し、マスク幅 $100 \times 200\ \mu\text{m}$ 上においても全く多結晶が析出しない、高選択比な成長を実現した。さらに、InAlAs/InGaAs MQW の選択成長において、成長面内でのバンドギャップ制御量として、InP/InGaAs MQW の記録である $253\ \text{meV}$ を大きく越える、 $354\ \text{meV}$ のシフトを実現し、 ΔE_c の大きなこの材料系の特長を実証した。

InAlGaAs 材料系の特長を利用した、二種類の新型の受光素子を実現し、その基本的特性を明らかにした。一つは、軽い正孔質量の寄与による素子の高速特性の改善を目的に提案した歪超格子 APD である。歪導入により、利得帯域幅積の改善が確認された。もう一つは、組成傾斜多重層を増倍層に適用した Staircase APD である。高品質な InAlGaAs 組成傾斜多重層の成長技術を構築し、長波長系の Staircase APD を初めて実現した。また、バルク層、超格子構造、組成傾斜多重層におけるイオン化率比を光増倍特性から導出、比較し、電子に対する障壁がなく、且つ、 ΔE_c でのエネルギー付加が得られる、組成傾斜多重層の優位性を実験的に初めて明らかにした。

High Crystallinity InAlGaAs Grown by MOVPE and Its Application to Photodiodes

Abstract

Optical devices for long wavelength optical transmission have been mainly composed of InGaAsP materials lattice matched to an InP substrate because the bandgap-energy of these materials corresponds to a long wavelength in the $1\text{-}\mu\text{m}$ range. Optical devices such as laser diodes (LDs), modulators, and photodiodes using InGaAsP materials have been developed. Recently, photonic integrated devices where the in-plane bandgap-energy can be controlled through selective metal-organic vapor phase epitaxy (MOVPE) growth have also been realized.

On the other hand, InAlGaAs materials lattice matched to an InP substrate have superior potentials for device application, compared with InGaAsP materials. One advantage they offer is a large conduction band offset ΔE_c of $0.5\ \text{eV}$, which enables enhancement of the electron-confinement energy for LDs and the impact ionization rate ratio for superlattice avalanche photodiodes (SL-APDs). Another advantage is the unity group-V composition, which leads to an abrupt hetero-interface and enables fabrication of a graded bandgap layer through control of the group-III gas sources. These advantages of InAlGaAs materials should permit improved device characteristics and the creation of new devices.

There have been few reports on InAlGaAs MOVPE growth, though, due to the difficulty of obtaining high quality Al-containing materials. Also, there have been no reports of highly selective InAlAs growth being achieved because the high reactivity of the Al species results in polycrystalline growth on masks. This paper describes the development of high crystallinity InAlGaAs growth, a highly selective InAlAs growth method, and a newly developed band-engineering technique. Furthermore, using these methods, two new types of photodiode were achieved.

In InAlAs growth, a large discrepancy in the impurity concentration was observed between C-V measurements and Hall measurements. This suggests the existence of a deep donor-like level. The high impurity concentration was attributed to O_2 contamination from the TMIIn of the group-III gas source. The low impurity

concentrations of less than $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ were obtained by optimizing growth conditions. The Zn doping characteristics of InAlGaAs were also investigated. The hole concentration of InAlGaAs decreased with an increasing Al content, due to the relationship between the Al content and the Zn acceptor binding energy.

Next, highly selective InAlAs growth was first realized by optimizing both the substrate preparation and the growth conditions. No poly-crystals were observed on a $100 \times 200 \text{ }\mu\text{m}$ SiO_2 mask after $1\text{-}\mu\text{m}$ -thick InAlAs selective growth at a growth temperature of 650°C and a growth rate of $0.6 \text{ }\mu\text{m/h}$. The growth mechanism of the InAlAs selective growth was mainly dominated by gas-phase diffusion through the lateral concentration gradient, like that in InGaAs, and no noticeable segregation of highly active Al species was observed. A relationship between the induced strain and the mask width was also observed: the In content was increased by a wider mask width and a narrower growth width, which led to compressive strain. Furthermore, extremely large in-plane bandgap-energy control exceeded 354 meV was demonstrated for the selectively grown InAlAs/InGaAs MQW layer. This is the best value yet reported.

Two new kinds of photodiode were achieved using the superior points of InAlGaAs materials. One was a strained SL-APD that provides improved high-frequency characteristics due to a suppressed hole pile-up at the valence-band offset ΔE_v in the MQW avalanche region. This InAlAs/InGaAs strained SL-APD had separate photoabsorption and multiplication regions, and the gain bandwidth product was improved to 50 GHz , compared with 39 GHz in a non-strained SL-APD.

The second device was a staircase APD with a graded bandgap multilayer as the avalanche region. Although the device concept was proposed in the early 1980s, there has been no reports on staircase APDs with high multiplication characteristics. This was the first InAlGaAs staircase APD with an InGaAs photo-absorption region. The structural dependence suggested that thinner graded bandgap stage lengths were effective in obtaining high multiplication factors and low dark current characteristics in the staircase APD. For a $10 \times 200 \text{ }\text{\AA}$ -period graded bandgap multilayer structure, multiplication factors greater than 100 and gain bandwidth products of more than 100 GHz were obtained while maintaining a low dark current. To confirm the potential

advantage of the graded bandgap multilayer, the impact ionization rate ratio α/β was determined, and compared this with that of the bulk and SL structure. The α/β ratio in the graded bandgap multilayer was larger than that in the SL structure, which was attributed to a lack of electron energy loss at the hetero-interface.

These results confirm that InAlGaAs materials can be applied to various optical devices, such as LDs, modulators, photodiodes and photonic integrated circuits, and offer distinct advantages compared to conventional materials.

目次

第1章 序論

1.1 緒言	1
1.2 長波長帯光半導体素子材料の物性	2
1.3 有機金属気相成長(MOVPE)法の特長	5
1.4 MOVPE 法による InAlGaAs 系材料成長の問題点	6
1.5 受光素子の開発動向	7
1.6 本研究の目的と意義	8
参考文献	11

第2章 MOVPE による InAlGaAs の高品質化

2.1 緒言	15
2.2 MOVPE 成長方法	15
2.3 InAlAs の高純度化	17
2.4 InAlAs 中のディープドナー発生原因	24
2.5 InAlAs/InGaAs MQW の高品質化	27
2.5.1 InGaAs 井戸層の結晶品質	27
2.5.2 InAlAs 障壁層の結晶品質	30
2.5.3 InP 基板のオフ角依存性	33
2.6 InAlGaAs への Zn ドーピング特性	36
2.6.1 Zn ドーピング	36
2.6.2 Al 組成依存性	39
2.6.3 V/III 比依存性	42
2.7 結言	44
参考文献	46

第3章 InAlGaAs 選択成長

3.1 緒言	48
3.2 Al 系材料の選択成長の課題	49

3.3 InAlGaAs 選択成長	50
3.4 InAlAs 選択成長	57
3.5 InAlAs 選択成長メカニズム	61
3.5.1 選択成長層の場所依存性・ガス拡散	62
3.5.2 選択成長における原料取り込み率変化と成長速度増加	65
3.5.3 選択成長による歪印加	69
3.6 InAlAs/InGaAs MQW の選択成長	73
3.7 結言	77
参考文献	79

第4章 InAlGaAs 系材料による新型の受光素子の実証

4.1 緒言	80
4.2 InAlAs/InGaAs 超格子 APD の概念	81
4.3 InAlAs/InGaAs 歪超格子 APD	82
4.3.1 従来素子の課題と歪超格子 APD の提案	82
4.3.2 素子設計と試作	89
4.3.3 デバイス特性	92
4.4 InAlGaAs Staircase APD	97
4.4.1 従来素子の課題と Staircase APD の特長	97
4.4.2 InAlGaAs 組成傾斜多重層の成長	100
4.4.3 素子設計とデバイス特性	108
4.5 結言	116
参考文献	117

第5章 InAlGaAs 系材料のイオン化率

5.1 緒言	120
5.2 イオン化率測定と素子構造	120
5.3 イオン化率	126
5.3.1 InAlAs バルク層のイオン化率	126
5.3.2 InAlAs/In _{0.5} Al _{0.2} Ga _{0.3} As 超格子構造のイオン化率	129

5.3.3 InAlAs- In _{0.5} Al _{0.2} Ga _{0.3} As 組成傾斜多重構造のイオン化率	133
5.4 組成傾斜多重構造におけるイオン化率の伝導帯不連続エネルギー依存性	137
5.5 結言	141
参考文献	143
第6章 総括	
6.1 本論文で明確にした点	144
6.2 今後の課題と展望	145
謝辞	147
本研究に関する発表論文	148
本研究に関する主要学会発表リスト	148
参考論文	150

第1章 序 論

1.1 緒 言

1990 年代初頭に始まったコンピュータのオープン化の波は、世界の通信網を一変させている。コンピュータと通信の融合の産物であるインターネットは、各職場はもとより、各家庭までも浸透しつつあり、「エレクトロニック・マーケティング」という新しいキーワードが注目されている。これは、21 世紀において、全世界で 10 億人が参加すると予想される、インターネットのサイバースペース（仮想空間）における電子商取引のことを意味する。これらによる爆発的な通信網及び通信量の拡大は、従来の電話等による音声帯域をカバーする通信網と比較して、1000 倍以上の大容量通信網の構築を要求しつつあり、更なる幹線系光通信網の高速化（大容量化）と、各家庭までの光ファイバー導入（Fiber to the home: FTTH）が期待されている。

この光通信の歴史は、1960 年代の Kao 等[1]による光ファイバの低損失化の理論的提唱から始まる。1970 年には、希しくも、Kapron 等[2]による 0.8 μm 帯低損失シリカ光ファイバの開発と、Hayashi 等[3]による AlGaAs 系（0.8 μm 帯）半導体レーザ（LD）の室温連続発振が同時期に達成され、光通信の基幹技術の開発に成功している。その後、光ファイバ製造技術の進展に伴い、光伝播における最小損失帯が 1 μm 帯にシフトし、1979 年には、Miya 等[4]が、波長 1.55 μm で伝送損失 0.2 dB/km という理論限界に近い極低損失光ファイバを実現している。現在、長距離・大容量光通信の波長としては、この 1.55 μm 帯と、光ファイバ屈折率の材料分散が零となる 1.3 μm 帯が利用されるに至っている。これにより、半導体レーザや受光素子の半導体材料も、0.8 μm 帯の AlGaAs 系から 1 μm 帯をカバーする InGaAsP 系に変わっていった。

波長 1 μm 帯において、InGaAsP 材料が選ばれたことには必然性がある。1 μm 帯光デバイスの構造設計を考えた場合、利用しうる半導体基板には、InP 基板と GaSb 基板がある[5]。これらの基板には、ともに、格子整合する混晶化合物半導体材料があるからである。InP 基板の場合は、InGaAsP の他に InAlGaAs 系や InGaAsSb 系をヘテロエピタキシャル層とすることができ、GaSb 基板に対しては、AlGaAsSb 系が存在する。しかしながら、1970 年代当時主流であった結晶成長法である液相成長（liquid phase epitaxy: LPE）は、偏析係数の関係やメルトバックの問題で、またハイドライド気相成長法では Al の塩化物が反応管を腐食する問題等で InAlGaAs、InGaAsSb や AlGaAsSb の材料系の成長が困難

であった。したがって、その歴史的背景のために、光デバイスを構成する半導体材料としては、有機金属気相成長法（metal organic vapor phase epitaxy：MOVPE）や分子線エピタキシャル法（molecular beam epitaxy: MBE）などの高制御半導体薄膜成長法が一般的に用いられている現在においても、LD や外部変調器、受光素子に至るまで、ほとんどの光デバイスは InGaAsP 系材料で構成されている[5,6]。

しかしながら今日、光デバイスの高性能化、高機能化の要求に対し、InGaAsP 材料の物性を越えるデバイス特性が求められつつある。また、上述の光ファイバの家庭への導入要求に伴い、安価で、且つ、対環境特性に優れる（家庭用では素子動作温度として 60℃を越える信頼性が必要）高性能光素子の開発が待たれるようになった。

本論文では、このような背景のもとで研究を行ってきた、MOVPE 法による光デバイス用 InAlGaAs 材料の高品質化、高選択比の選択成長技術の開発、バンドエンジニアリングによる新構造、新物性の創出について、その結果を述べる。さらに、この材料系の特長を利用した二種類の新型の受光素子を実現し、その基本的特性を明らかにした。

1. 2 長波長帯光半導体素子材料の物性

光半導体デバイスを設計及び製作するためには、バンドギャップや屈折率の異なる異種の材料の多層構造を形成すること、すなわちヘテロエピタキシャル成長が必須となる。このヘテロエピタキシャル成長において、用いられる数種類の半導体材料は、原則的に格子定数が一致している必要がある。これは、格子不整合が生じた場合、界面に導入される歪により格子欠陥や転位が発生し、良好な光デバイス特性が実現できないからである。したがって、用いられる半導体基板によって利用できる半導体材料は制限されることになる。

図 1.1 は、III-V 族半導体の格子定数とバンドギャップの関係を示したものである[5]。ここで、InP 基板に格子整合する、InGaAsP と InAlGaAs について考える。ともに、波長 1.0 ～1.6 μm 帯の長波長光通信帯をカバーする材料である。InGaAsP の場合、2 種類の III 族元素と 2 種類の V 族元素からなる混晶で、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ と記述され、これら x と y の組成比の割合によりバンドギャップと格子定数が決定される。一方、InAlGaAs の場合は、3 種類の III 族元素と 1 種類の V 族元素からなり、 $\text{In}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{As}$ と記述でき、 $x + y = 0.5$ の条件において、ほぼ InP 基板に格子整合する。

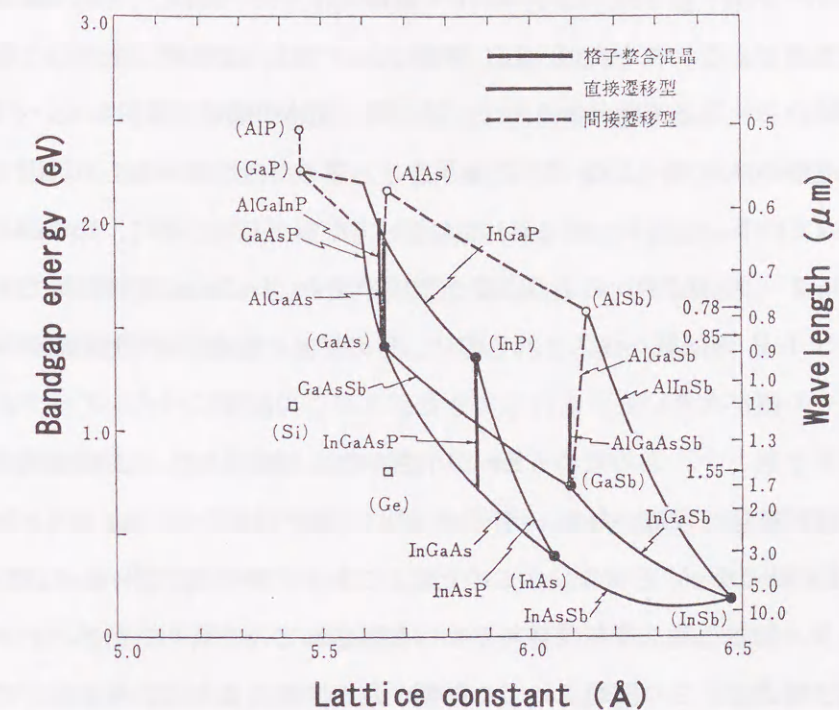


図 1.1 2 元、3 元及び 4 元 III-V 族半導体結晶の格子定数とバンドギャップ[5]

この構成元素の違いは、デバイス設計上、InAlGaAs 系の InGaAsP 系に対する優位点の一つになりえる。1.3 節で説明する有機金属気相成長法においては、反応炉内の V 族原料ガスの分圧比が III 族ガスに比べて 100 倍程度以上大きいために、反応炉に供給される V 族原料ガスの切れがヘテロ界面の急峻性を支配する。InAlGaAs の場合、III 族元素の切り替えのみで InAlAs/InGaAs ヘテロ界面が形成できるので、容易に急峻な界面を形成することができる。このことは、意図的に結晶に歪を導入しその物性を変化させる歪超格子層を形成する場合にも、より正確に歪導入量を制御できることを意味する。また、III 族の混晶比のみを変化させることで、InP 基板に格子整合し、且つ、バンドギャップが連続的に変化した組成傾斜混晶半導体層を形成することができる。InAlGaAs 系材料におけるこれらの特長は、従来の矩形超格子構造によるデバイス特性の改善を越える新構造を実現できる可能性を有しており、バンドエンジニアリングの可能性を大きく広げるものと期待できる。

ヘテロ接合形成時のもう一つの重要な物性定数に、ヘテロ界面の伝導帯と価電子帯のバンド端不連続エネルギーがある。表 1-1 に格子整合する半導体ヘテロ接合のバンド端不連続エネルギーを示す[7-11]。このバンド不連続エネルギーは、デバイス構造を設計する上で極めて重要である。たとえば、LD 構造においては、活性層に注入した電子と正孔を効率よく再結合させる必要があるので、活性層に超格子構造を採用している構成が多いが、伝導帯不連続エネルギー ΔE_c が小さすぎると、電子が活性層からあふれ出て効率よく発光再結合しなくなる。この点から ΔE_c は大きい方が望ましい。次に、InGaAs アバランシェフォトダイオード (APD) のような受光素子の場合、InGaAs 光吸収層で生成された正孔が隣接する InP 増倍層へ注入される際に、その界面に価電子帯不連続エネルギー ΔE_v が存在し、その値が大きいと、走行してきた正孔がこの障壁にパイルアップされ、応答特性の低下を引き起こす。このため ΔE_v が小さいことが望まれる。これらのバンド不連続エネルギーは材料固有の値であり、InP/InGaAs の場合、 ΔE_c が 0.2 eV と比較的小さく、且つ、 ΔE_v が 0.4 eV と大きい。このため、これらの物性値がデバイス設計上課題になる場合がある。もちろん、現在開発あるいは市販されている種々の光デバイスにおいては、設計上及び構造上、この問題点による影響が最小になるように工夫され、デバイス特性を向上させ続けてきたが、1.1 節に述べたように、更なる特性改善を考えた場合、デバイス構成材料の抜本的な変更も候補の一つと考えられるようになった。

表 1.1 格子整合する半導体ヘテロ接合のバンド端不連続[7-11]

	ΔE_c (meV)	ΔE_v (meV)
$\text{Al}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{As}/\text{GaAs}$	350	215
$\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}/\text{GaAs}$	221	262
$\text{InP}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	203	397
$\text{InP}/\text{InGaAsP}$	0.39 ΔE_g	0.61 ΔE_g
$\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	500	200

$$\Delta E_g = \Delta E_c + \Delta E_v$$

InAlAs/InGaAs 系の場合、表 1.1 に示すように、 ΔE_c が 0.5 eV と大きく、且つ、 ΔE_v が 0.2 eV と小さい。このことは、上述のデバイス構造におけるヘテロ界面に起因する課題を考えた場合、InAlGaAs を用いた方が、従来の InGaAsP より有利であることを示して

いる。

このように、材料構成元素、及び、材料物性等を見る限り、InAlGaAs 系には InGaAsP 系を越える優位点がある。具体的には、急峻なヘテロ界面を得やすく、且つ、バンドエンジニアリングによる組成傾斜構造が作製できる点や、大きな ΔE_c と小さな ΔE_v を有している点等である。これら物性値は従来からよく知られていた内容である。しかしながら、著者等が研究を始めた 1980 年代後半にあっても、MOVPE 法による InAlGaAs 材料の研究報告例はほとんどなく、その背景には Al を含む材料系、特に InAlAs の MOVPE 成長の難しさがあった。次節以降では、この有機金属気相成長法について解説し、InAlAs 系材料の MOVPE 結晶成長の問題点について述べる。

1. 3 有機金属気相成長 (MOVPE) 法の特長

有機金属気相成長法(MOVPE)の起源は、1956 年の Reuhrwein[12]の提案に遡る。その後 1968 年に Manasevit[13]が、サファイア基板上への化合物ヘテロエピタキシャル成長法として開発した。当初、原料である有機金属の純度が悪く、成長層の特性がデバイス応用に耐えるほどではなかったため、液相成長 (LPE) やハイドライド VPE ほど注目されていなかったが、1978 年に Dupuis と Dapkus[14]により、AlGaAs/GaAs ダブルヘテロ構造 LD の室温連続発振が報告されて以来、特に光デバイス作製用の成長方法としてその地位を確立してきた。

光デバイス作製におけるこの有機金属気相成長法の特長は、主に以下ようになる。

1) 薄膜制御性に優れる。

原料をすべてガスまたは蒸気形で反応炉内に導入でき、且つ、そのガス流量を各々独立にマスフローコントローラで厳密制御できるので、再現性良く膜厚を制御できる。また、原料ガス濃度のコントロールにより、数原子層から数 μm の厚膜まで積層可能である。

2) 均一性に優れる。

単一成長温度領域しか必要とせず、且つ、成長が輸送律速で行われるため、反応炉内のガスフローの設計により大面積で同一成長が可能である。量産性に優れる。

3) 混晶の組成及び構造制御に優れる。

原料ガスの流量変化及び切り替えによって、瞬時に、混晶組成、及び、積層材料の変化が可能である。

4) 濃度プロファイルの形成に優れる。

原料ガスがエッチング成分を含まないので、オートドーピングがほとんどない。また、n, p ドーパントともにガスで供給するので、ガス流量の制御で任意のドーピング濃度を得ることが出来る。

5) 埋め込み再成長が可能である。

デバイス作製過程において、成長したウエハを一度成長炉から取り出し、ウエハをメサ構造等に加工した後、再び成長する場合がある。これは、LD 構造を作製する際に、よく使われる手法であるが、この際、ウエハを一度大気にさらすため、ウエハ表面に酸化膜が自然形成されており、その酸化膜を成長炉内での昇温過程で除去する必要がある。また、メサ構造側面に密着性良く結晶成長させる必要性がある。この工程は、埋め込み成長と呼ばれるが、この難しい条件下の成長も、MOVPE 法では比較的容易に実現可能である。

6) 選択成長が可能である。

同一半導体基板上に複数の光素子を集積化する場合、あるいは、組成または膜厚の異なる半導体層を一括成長する場合、基板上に SiO_2 等のマスクを形成し、それ以外の成長領域のみを成長する選択成長が重要となる。この際、部分領域への高品質な結晶成長とマスク上への堆積物の無い高選択比の両立が求められるが、MOVPE 法では比較的容易に再現性良く実現できる。

現在、化合物半導体結晶成長における高精度、高制御成長手法としては、上述の MOVPE 法以外にも、分子線エピタキシャル法 (MBE 法、GS-MBE 法、CBE 法など) がある。しかしながら、この分子線エピタキシャル法では、超高真空を必要とするため、上記 2) の量産性の点に課題がある。また、上記 5) と 6) の再成長及び選択成長においても、マスク上に多結晶が析出したり、再現性が得られない等の問題が存在する。したがって、今日、光デバイス作製においては、MOVPE が最も一般的な成長手法として採用されている。

1. 4 MOVPE 法による InAlGaAs 系材料成長の問題点

前節で述べたように、InAlGaAs の MOVPE 成長においても、基本的には、Ⅲ族元素の材料となる有機金属 (トリメチルインジウム: TMIn、トリメチルアルミニウム: TMAI、トリエチルガリウム: TEGa など) 原料ガスと V 族元素の材料となる水素化合物 (アルシン: AsH_3 など) 原料ガスを反応炉内に導入し、熱反応させることにより結晶成長が可能

である。しかしながら、著者等が研究を始めた 1980 年代後半、MOVPE 法で作製した InAlGaAs 層はデバイスに応用できるレベルにはなかった。最大の問題は、得られる結晶品質が不十分であった点にある。とくに、ノンドープの InAlAs 層の不純物濃度が n 型 10^{17} cm^{-3} 以上あったり [15]、その不純物濃度に再現性がない等の問題があった。また、Hall 測定上 10^{15} cm^{-3} 台の高純度を示す結晶の報告 [16] もあったが、実際追試してみると Hall 測定上は確かに高純度を示すものの、pin 構造では全く耐圧がない等の矛盾点を抱えていた。当時、不純物濃度劣化の原因として、Si や C の取り込みが疑われていた [16] が、この不純物の同定及び混入経路の特定は未解明であった。

さらに、Al 系材料特有の問題もあった。前節で MOVPE 法の特長として、選択成長ができることを挙げたが、Al 系材料においては、この選択成長が困難と考えられていた。選択成長を行った場合、高活性な Al がマスク上へ付着し、多数の多結晶が析出するからである [17,18]。この多結晶析出を抑制する手法として、同じ Al 系材料である AlGaAs 成長においては、HCl [19,20]、 AsBr_3 [21] や CH_3I [22] などの腐食性ガスを反応炉内に導入して、選択度を上げる方法が取られている例もある。しかしながら、この方法では、腐食性ガスの導入による不純物混入の問題や、成長装置に対するダメージ (装置の腐食) などの問題が懸念され、別の手法による解決が望まれていた。

1. 5 受光素子の開発動向

この節では、内部増倍作用を持つ受光素子である、アバランシェフォトダイオード (APD) の研究開発経緯について述べる。

光通信伝送の開発当初、APD 開発は、波長 $0.8 \mu\text{m}$ 帯の Si-APD が主体であった。Si では、電子と正孔のイオン化率比が 20~50 と非常に大きく、低雑音受光素子を容易に実現することができた [23-27]。その後、通信波長帯が $1 \mu\text{m}$ 帯に移るに伴い、新材料の探索が始まった。当時、長波長帯の受光素子としては Ge-APD が存在していたが、暗電流と雑音が大きいため、さらなる特性改善が求められていたからである。この新材料の探索は、主に InGaAs/InP 系 [28-35] と AlGaSb/GaSb 系 [36-39] について研究が進められた。その後、前者の材料系において、アバランシェ増倍層をバンドギャップの狭い光吸収層 (InGaAs) からバンドギャップの広い半導体層 (InP) 中に分離・独立させた、機能分担型 (光吸収・増倍分離構造) の APD が開発され、研究開発の主流となった [40-45]。ここで、光吸収・増倍分離構造ゆえの問題点も生じた。InP/InGaAs ヘテロ界面での価電子帯不連続エネルギー

一 ΔE_v が0.4 eVと大きく、光励起された正孔キャリアがこのバンドオフセットに蓄積され、光応答速度を低下させる問題である[46]。その後、この問題は、InGaAsP 4 元層を導入し、価電子帯エネルギー差を階段状構造で見かけ上小さくすることによって解決され[47-50]、長波長帯長距離光通信の受光素子としてその地位を固めた[50-54]。現在、InGaAs-APD として商用化され、2.4Gbit/s の高速幹線系光通信システムにも採用されている。

近年、低雑音化、高速化の観点から、この InGaAs-APD に対しても、更なる改善が求められている。問題点は、InGaAs-APD のイオン化率比である。この APD では、増倍層が InP であるため、そのイオン化率比は2程度にとどまる[55]。前述の Si-APD における20~50 と大きな開きがあり、長波長帯においても更なる低雑音化（高感度化）が求められるようになった。また、イオン化率比が拡大されれば、増倍層を薄膜化することができるので、素子の高速化も図れる。その解の一つとして、増倍層に超格子構造を適用する超格子 APD が提案された[56,57]。これは、超格子構造内のヘテロ界面のバンド不連続エネルギーを利用して、キャリアの衝突イオン化を増大させ、低雑音化を目指す試みである。長波長帯の材料としては、InAlAs/InGaAs 超格子構造で高増倍が確認[58,59]されて以来、超格子 APD の研究が盛んになった[60-62]。その後、暗電流低減の観点から、超格子材料として、InAlAs/InAlGaAs 系[63]、InAlAs/InGaAsP 系[64]、及び、InAlAs/InGaAs 短周期井戸超格子構造[65]等のワイドギャップ量子井戸構造が提案され、研究開発が続けられてきている。これらの超格子 APD では、100 GHz を越える利得帯域幅積が実現され[64,66,67]、10 Gb/s の超高速光伝送において、-27 dBm を越える APD として世界最高の受信感度を達成している[68-70]。さらに、著者等が開発してきた InAlAs/InAlGaAs 超格子 APD においては、10 万時間を越える信頼性が確認され[71]、また新プレーナ構造において 100 万時間を越える信頼性の初期データを得るに至っている[72]。

このように、光デバイス開発においては、人工的に材料の物性値を変化させるバンドエンジニアリングの手法が取り入れられ、デバイス設計の自由度を大幅に拡大できる段階に来ている。

1. 6 本研究の目的と意義

以上述べてきたように、光デバイスの構成材料として考えた場合、InAlGaAs 系材料は、デバイス設計上、InGaAsP に比べて主に2点の特長を有している。①InAlAs/InGaAs の

伝導帯不連続エネルギー差が 0.5 eV と、InP/InGaAs の 0.2 eV より大きく取れる点、②単一 V 族原子の材料系であり、成長手法上、III 族原料ガスの切り換え（制御）のみで、急峻な界面、あるいは、組成傾斜層を形成できる点である。①の利点に対しては、たとえば、LD における電子の閉じ込めを強くできるため高温特性の改善が期待できる、また、超格子 APD のようにヘテロ界面の大きな伝導帯不連続エネルギー ΔE_c を利用して電子の衝突イオン化を促進する、等のメリットが考えられる。また、②に対しては、歪多重量子井戸（multi-quantum well: MQW）の歪量の高精度な制御や、組成傾斜層の導入によるキャリアのパイルアップ防止等がメリットとして挙げられる。

本論文は、上記の特長を生かした InAlGaAs 材料系の新型光デバイスの創出を目的として行われた、MOVPE 法による InAlGaAs 結晶成長の高純度化、及び、バンドエンジニアリング技術開発、そして、これらの技術のデバイス応用である新型の受光素子の開発についてまとめたものである。

第2章では、MOVPE 法による InAlGaAs 成長層の高純度化と MQW の高品質化、そして p ドーピング特性について述べる。開発当初の InAlAs 成長層の残留不純物濃度が、Hall 測定と C-V 測定において食い違うことを指摘し、C-V 測定における高不純物濃度の原因が、酸素の取り込みに起因する電気的に不活性な深い準位の形成にあることを明らかにする。そこでは、その酸素の混入の原因が TMIIn（トリメチルインジウム）原料の純度にあり、高純度化手法として高 V/III 比、高温成長等の成長条件の適化が有効であることを見いだした。その結果、残留不純物濃度として $n < 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の世界トップレベルの高純度化を達成した。また、InAlAs/InGaAs MQW の光学特性を検討し、InAlAs 障壁層中のディープレベルが MQW の光学特性に影響を与えることを示した。さらに、InAlGaAs への Zn ドーピングにおいても諸特性を明らかにし、Al 組成の増加に従い、バンドギャップ中の Zn によるアクセプタレベルが深い準位に形成されることを確認した。上記結果により、MOVPE 成長 InAlGaAs 層が、デバイス適用に十分なレベルの結晶であることを示した。

第3章においては、InAlGaAs 選択成長技術の開発について述べる。従来、Al 系材料の選択成長は、その高活性な Al に起因するマスク上への多結晶の析出等により、デバイス応用は困難と考えられていたが、本論文では、基板の前処理条件や選択成長条件の最適化等により、選択成長厚 1 μm 程度の InAlAs 成長において、マスク幅 100 x 200 μm 上に全く多結晶が析出しない高選択比の成長技術を初めて確立した。この選択度は、通常的光デバイスの作製において全く支障のないレベルである。また、InAlAs 選択成長におけるガ

ス拡散のメカニズムや歪の導入について、InGaAs 選択成長と比較検討し、その特長を明らかにした。さらに、 ΔE_c が大きく取れるこの材料系の優位点を利用し、InAlAs/InGaAs MQW 選択成長面内でのバンドギャップ制御量として、InP/InGaAs MQW のレコードである 253 meV を大きく越える、354 meV のシフトを実現した。

第4章では、InAlGaAs 系材料の特長を利用した二種類の新型の受光素子を実現し、その基本的特性について明らかにする。一つは、InAlAs/InGaAs 超格子 APD において懸念された、価電子帯不連続エネルギー ΔE_v による正孔のパイルアップの緩和を目的として提案した歪超格子 APD である。歪導入による InAlAs/InGaAs 超格子層の物性の変化を確認し、光吸収・増倍分離型の APD を初めて試作した。その結果、素子の動特性において、歪導入の効果が確認された。もう一つは、組成傾斜多重層を増倍層に適用した Staircase APD である。組成傾斜多重層の成長手法を開発し、高増倍特性を具備する Staircase APD を初めて実現した。その増倍特性は、超格子 APD の特性を上回っており、伝導帯不連続エネルギー ΔE_c によるキャリアのエネルギーロスのない素子構造の特長を初めて実証した。また、組成傾斜多重層では、電界印加時の吸収端のシフトが、その特異な三角ポテンシャルに起因して、矩形型超格子構造における量子閉じ込めシュタルク効果 (QCSE) 時より極めて小さいことを実験的に明らかにした。

第5章では、バンドエンジニアリングによる物性値の人工的な改善について検討する。具体的には、InAlGaAs 材料系のバルク構造、超格子構造、組成傾斜多重構造のイオン化率を比較検討した。増倍特性からイオン化率を算出し、第4章で実現した組成傾斜多重構造の優位性を実証した。また、その特異なバンド構造に起因する内部電界の影響とその効果についても考察し、その伝導帯不連続エネルギー依存性についても明らかにした。

第6章では、本研究によって得られた結果を総括する。

参考文献

- 1) K. C. Kao and G. A. Hockham, Proc. IEE(London), No.113, p. 1151 (1966).
- 2) F. P. Kapron, D. B. Keck, and R. M. Maurer, Appl. Phys. Lett. 17, 423 (1970).
- 3) I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Foy, and S. Sumski, Appl. Phys. Lett. 17, 109 (1970).
- 4) T. Miya, Y. Terunuma, T. Hosaka, and T. Miyashita, Electron. Lett. 15, 106 (1979).
- 5) 米津, “光通信素子工学,” 工学図書 (1984).
- 6) 池上監修, 土屋, 三上編, “半導体フォトリソグラフィ工学,” コロナ社 (1995).
- 7) H. Kroemer, Surf. Sci. 174, 229 (1986).
- 8) S. D. Gunapala, B. F. Levine, R. A. Logan, T. Tanbun-Ek, and D. A. Humphrey, Appl. Phys. Lett. 57, 1802 (1990).
- 9) M. A. Haase, N. Pan, and G. E. Stillman, Appl. Phys. Lett. 54, 1457 (1989).
- 10) S. R. Forrest, P. H. Schmidt, R. B. Wilson, and M. L. Kaplan, Appl. Phys. Lett. 45, 1199 (1984).
- 11) R. People, K. W. Wecht, K. Alavi, and A. Y. Cho, Appl. Phys. Lett. 43, 118 (1983).
- 12) R. A. Reuhrwein, 日本特許公報 538-7709.
- 13) H. M. Manasevit, Appl. Phys. Lett. 12, 156 (1968).
- 14) R. D. Dupuis and P. D. Dapkus, Appl. Phys. Lett. 31, 466 (1977).
- 15) M. A. di F-Poisson, M. Razeghi, and J. P. Duchmin, J. Appl. Phys. 54, 7187 (1983).
- 16) L. Aina, M. Mattingly, and L. Stecker, Appl. Phys. Lett. 53, 1620 (1988).
- 17) M. Kushibe and K. Takaoka, J. Crystal Growth 145, 263 (1994).
- 18) T. Kimura, S. Ochi, T. Ishida, E. Ishimura, T. Sonoda, Y. Mihashi, S. Takamiya, and W. Susaki, J. Crystal Growth 158, 418 (1996).
- 19) K. Shimoyama, Y. Inoue, M. Katoh, H. Gotoh, Y. Suzuki, and H. Yajima, J. Crystal Growth 107, 767 (1991).
- 20) M. Nido, I. Komazaki, K. Kobayashi, K. Endo, M. Ueno, T. Kamejima, and T. Suzuki, IEEE J. Quantum Electron. QE-23, 720 (1987).
- 21) T. F. Kuech, E. Marshall, G. J. Scilla, R. Potemski, C. M. Ransom, and M. Y. Hung, J. Crystal Growth 77, 539 (1986).
- 22) C. A. Wang and C. W. Krueger, J. Electron Mater. 21, 299 (1992).

- 23) J. Conradi, Solid-State Electron. **17**, 99 (1974).
- 24) S. Takamiya, A. Kondo, and K. Shirahata, IEEE Int. Quantum Electron. Conf. p. 85 (1975).
- 25) P. P. Webb, R. J. McIntyre, and J. Conradi, RCA Review **35**, 234 (1974).
- 26) H. Kanbe, T. Kimura, Y. Mizushima, and K. Kajiyama, IEEE Trans. Electron Devices **ED-23**, 1337 (1976).
- 27) K. Nishida and K. Taguchi, NEC Res. & Dev. No.55, 48 (1979).
- 28) G. A. Antypas and R. L. Moon, J. Electrochem. Soc. **120**, 1574 (1973).
- 29) P. D. Wright, E. A. Rezek, and N. Holonyak, Jr., J. Crystal Growth **41**, 254 (1977).
- 30) R. E. Nahory, M. A. Pollack, W. D. Johnston, Jr., and R. L. Barns, Appl. Phys. Lett. **33**, 659 (1978).
- 31) S. B. Hyder, R. R. Saxena, and C. C. Hooper, Appl. Phys. Lett. **34**, 584 (1979).
- 32) M. Feng, L. W. Cook, M. M. Tashima, G. E. Stillman, and R. J. Blatter, Appl. Phys. Lett. **34**, 697 (1979).
- 33) K. Nakajima, S. Komiya, K. Akita, T. Yamaoka, and O. Ryuzen, J. Electrochem. Soc. **127**, 1568 (1980).
- 34) L. W. Cook, M. M. Tashima, and G. E. Stillman, Appl. Phys. Lett. **36**, 904 (1980).
- 35) S. J. Anderson, F. Scholl, and J. S. Harris, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 33b, p. 346 (1977).
- 36) R. L. Moon, G. A. Antypas, and Y. G. Chai, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 45, p. 78 (1979).
- 37) A. Joulie and P. Gautier, J. Crystal Growth **47**, 100 (1979).
- 38) G. Motosugi and T. Kagawa, J. Crystal Growth **49**, 102 (1980).
- 39) H. D. Law, R. Chin, K. Nakao, and R. A. Milano, IEEE J. Quantum Electron. **QE-17**, 275 (1981).
- 40) H. Kanbe, N. Susa, H. Nakagome, and H. Ando, Electron. Lett. **16**, 163 (1980).
- 41) F. Osaka, K. Nakajima, T. Kaneda, T. Sakurai, and N. Susa, Electron. Lett. **16**, 716 (1980).
- 42) V. Diadiuk, S. H. Groves, and C. E. Hurwitz, Appl. Phys. Lett. **37**, 807 (1980).

- 43) Y. Matsushima, K. Sakai, and Y. Noda, IEEE Electron Device Lett. **EDL-2**, 179 (1981).
- 44) O. K. Kim, S. R. Forrest, W. A. Bonner, and R. G. Smith, Appl. Phys. Lett. **39**, 402 (1981).
- 45) S. R. Forrest, G. F. Williams, O. K. Kim, and R. G. Smith, Electron. Lett. **17**, 918 (1981).
- 46) S. R. Forrest, O. K. Kim, and R. G. Smith, Appl. Phys. Lett. **41**, 95 (1982).
- 47) Y. Matsushima, S. Akiba, K. Sakai, Y. Kushiro, Y. Noda, and K. Utaka, Electron. Lett. **18**, 291 (1982).
- 48) K. Yasuda, T. Shirai, Y. Kishi, S. Yamazaki, and T. Kaneda, in Proc. 14th Conf. Solid State Devices, p. 291 (1982).
- 49) K. Taguchi, Y. Sugimoto, T. Torikai, K. Makita, K. Minemura, and K. Nishida, in Tech. Dig. Topical Meet. Optical Fiber Commun., p. 18 (1983).
- 50) J. C. Campbell, A. G. Dentai, W. S. Holden, and B. L. Kasper, Electron. Lett. **19**, 818 (1983).
- 51) T. Shirai, T. Mikawa, T. Kaneda, and A. Miyauchi, Electron. Lett. **19**, 534 (1983).
- 52) Y. Matsushima, N. Seki, S. Akiba, Y. Noda, and Y. Kushiro, Electron. Lett. **19**, 845 (1983).
- 53) Y. Sugimoto, T. Torikai, K. Makita, H. Ishihara, K. Minemura, and K. Taguchi, Electron. Lett. **20**, 653 (1984).
- 54) K. Taguchi, T. Torikai, Y. Sugimoto, K. Makita, H. Ishihara, S. Fujita, and K. Minemura, IEEE Electron Device Lett. **EDL-7**, 257 (1986).
- 55) K. Taguchi, T. Torikai, Y. Sugimoto, K. Makita, and H. Ishihara, J. Appl. Phys. **59**, 476 (1986).
- 56) R. Chin, N. Horonyak, Jr., G. E. Stillman, J. Y. Tang, and K. Hess, Electron. Lett. **16**, 467 (1980).
- 57) F. Capasso, W. T. Tsang, A. L. Hutchinson, and G. F. Williams, Appl. Phys. Lett. **40**, 38 (1982).
- 58) T. Kagawa, H. Iwamura, and O. Mikami, Appl. Phys. Lett. **54**, 33 (1989).

- 59) K. Makita, T. Torikai, K. Fukushima, I. Watanabe, and T. Uji, Proc. 16th Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Karuizawa, p. 907 (1989).
- 60) T. Kagawa, Y. Kawamura, H. Asai, and M. Naganuma, Appl. Phys. Lett. **57**, 1895 (1990).
- 61) H. Nakamura, S. Hanatani, T. Nozu, S. Tanaka, S. Otoshi, K. Ishida, and N. Chinone, Tech. Dig., ECOC '90, p. 216 (1990).
- 62) T. Kagawa, H. Asai, and Y. Kawamura, IEEE Photonics Tech. Lett. **3**, 815 (1991).
- 63) I. Watanabe, K. Makita, M. Tsuji, T. Torikai, and K. Taguchi, in Proc. 4th Int. Symp. InP Related Materials, p. 246 (1992).
- 64) T. Kagawa, Y. Kawamura, and H. Iwamura, IEEE J. Quantum Electron. **28**, 1419 (1992).
- 65) H. Nakamura, S. Hanatani, S. Tanaka, T. Notsu, H. Nakano, and K. Ishida, Tech. Dig., ECOC '91, p. 261 (1991).
- 66) S. Hanatani, H. Nakamura, S. Tanaka, C. Notsu, H. Sano, and K. Ishida, Tech. Dig., OFC/IOOC '93, p. 187 (1993).
- 67) I. Watanabe, M. Tsuji, K. Makita, and K. Taguchi, IEEE Photonics Tech. Lett. **8**, 269 (1996).
- 68) H. Ishikawa, I. Watanabe, T. Suzaki, M. Tsuji, S. Sugou, K. Makita, and K. Taguchi, Electron. Lett. **29**, 1874 (1993).
- 69) Y. Miyamoto, K. Hagimoto, M. Ohhata, T. Kagawa, N. Tsuzuki, H. Tsuzuki, H. Tsunetsugu, and I. Nishi, IEEE J. Lightwave Tech. **12**, 332 (1994).
- 70) L. D. Tzeng, O. Mizuhara, T. V. Nguyen, K. Ogawa, I. Watanabe, K. Makita, M. Tsuji, and K. Taguchi, IEEE Photonics Tech. Lett. **8**, 1229 (1996).
- 71) I. Watanabe, M. Tsuji, K. Makita, and K. Taguchi, IEEE Photonics Tech. Lett. **8**, 824 (1996).
- 72) I. Watanabe, M. Tsuji, K. Makita, and K. Taguchi, IEEE Photonics Tech. Lett. **8**, 827 (1996).

第2章 MOVPEによるInAlGaAsの高品質化

2. 1 緒言

現在、長波長帯通信用光デバイスの構成材料としては、たとえば、LD や受光素子等では、ほとんど InGaAsP 系が用いられている[1,2]。これは、1章でも述べたように、波長 1 μm 帯のデバイス構造に適合できる物性値を有していることや、結晶成長法の開発の歴史的経緯を背景にした結果である。しかしながら、一方で、光デバイスの特性向上の観点から新材料の探索も続けられてきている。たとえば、受光素子に関しては、超格子構造を増倍層とし、そのバンドギャップエネルギー差によりキャリアの衝突イオン化を促進させる超格子 APD のアイデアが提案され[3,4]、伝導帯不連続差 ΔE_c の大きな InAlAs/InGaAs 系に注目が集まった[5,6]。

1980 年代後半当時、有機金属気相成長 (MOVPE) 法による InAlGaAs 系材料に関する報告はわずか二、三例のみであり、それも不純物濃度が高かったり[7]、Hall 測定上は高純度を示すものの追試をすると耐圧がない[8]など、デバイス応用には不十分な結晶であった。つまり、この材料系の MOVPE 成長における最大の問題点は、結晶成長技術とその理解が未熟な点にあった。

本章では、本研究全般にわたり使用した MOVPE 装置の概略について説明した後、InAlAs 成長層の高純度化に関する著者等の研究結果について述べる。Hall 測定と C-V 測定の相反する結果を指摘し、InAlAs における高不純物濃度の原因が、III族原料であるトリメチルインジウムに混入している酸素が関与した深い準位の形成にあることを明らかにする。また、InAlAs/InGaAs MQW においても、この InAlAs 障壁層に形成された準位により、MQW の光学特性が影響を及ぼされることを示す。さらに、InAlGaAs 層への Zn ドーピングに関して、そのドーピング特性、Al 組成依存性、及び、V/III比依存性について明らかにする。

2. 2 MOVPE 成長方法

図 2.1 に本研究で用いた MOVPE 装置の概略図を示す。反応炉は、縦形、減圧(70Torr)型である。その中に、直径 1 インチのカーボンセプタがあり、高周波誘導加熱により基板温度を制御する。基板温度の制御能力は $\pm 1^\circ\text{C}$ 程度である。ガス配管系は、内部電解研磨がなされたローカーボンのステンレスチューブ(1/4, 1/8 インチ管)で構成されており、各

Ⅲ族原料ガス及びⅤ族原料ガスは、それぞれ合流し別ラインから反応管に導入される。ここで、Ⅲ族ライン、及び、Ⅴ族ラインには、それぞれ Run/Vent 用の 2 本のラインがあり、これらのラインへの原料ガスの切り替えにより、成長/中断が行われる。これらの Run/Vent ラインには最後方から H_2 キャリアガスが導入されており、原料ガスがすばやく反応管に注入されるように工夫されている。各Ⅲ族ラインから Run/Vent ラインへの合流は、常圧下で行われるが、原料バブラへのガスの逆流が生じないように、Run/Vent ラインに PCV (pressure control valve) が配置されており、Run/Vent ライン間の差圧が等圧になるように制御されている。

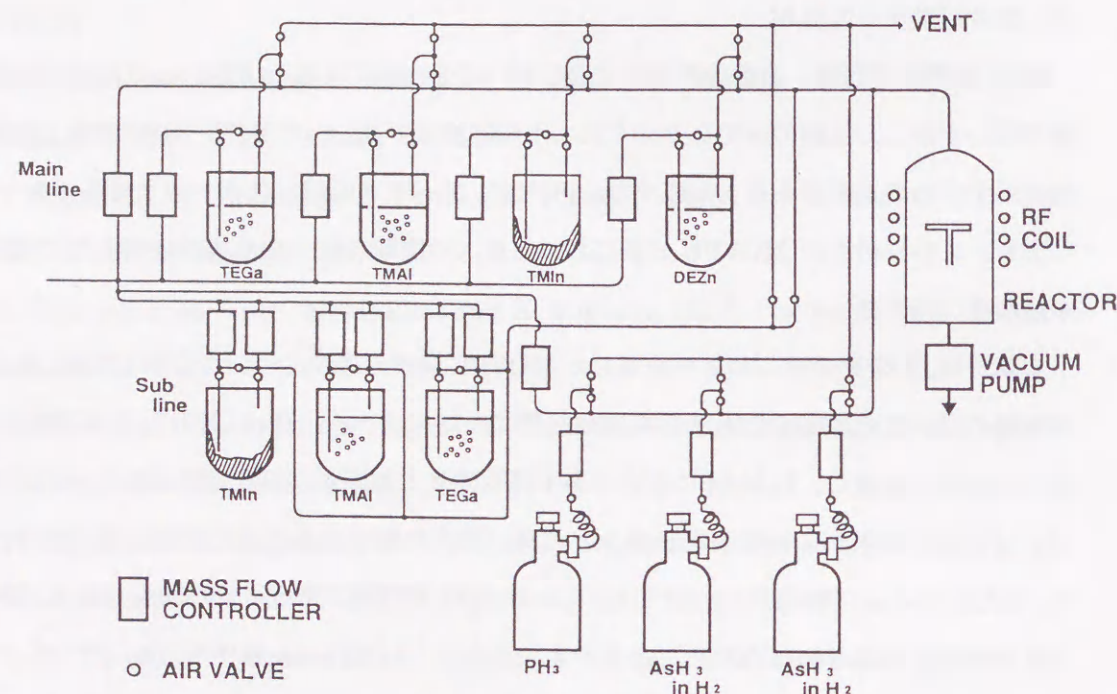


図 2.1 MOVPE 装置の概略図

Ⅲ族原料ガスには、有機金属ガスのトリメチルインジウム (TMIn)、トリメチルアルミニウム (TMAI)、トリエチルガリウム (TEGa) を各々 10℃、20℃、5℃の恒温槽に入れて使用した。Ⅴ族原料には、アルシン (5% AsH_3/H_2 希釈) とホスフィン (100% PH_3) を用いた。また、ドーパントとして、シラン (10ppm SiH_4/H_2 希釈; n 型用) とジエチルジ

シク (DEZn、20℃恒温槽利用; p 型用) を用いた。反応炉に導入される全ガス流量は約 4 l/min で、サセプタ上のガス流速は 29 cm/sec とした。成長温度は 650~700℃、成長速度は通常の成長においては約 1.6 $\mu m/h$ とした。なお、本成長装置のシーケンサはパソコンと連動可能であり、マスフローコントローラの流量及び変化時間は任意に設定可能である。

2. 3 InAlAs の高純度化

1980 年代後半当時、MOVPE 成長における InAlAs 層の問題点は、高純度結晶が得られない点にあった。その原因の一つに Al 原料であるトリメチルアルミニウム (TMAI) の流量の制御が難しい点があげられる。TMAI の蒸気圧は、20℃において 9 mmHg 程度と、トリメチルインジウム (TMIn) やトリエチルガリウム (TEGa) より高く、且つ、融点が 18℃であるので、液体として使用するためには恒温槽の温度をそれ以下に下げることができない。よって、数 cc レベルの微少流量を制御する必要性があり、この点が再現性を難しくしていた。また、微少流量であるから、Vent/Run 時のガス流量のふらつきに影響されやすく、TMAI バブラへの逆流も生じていた。これらの問題は、メーカーによるマスフローコントローラの精度アップ、及び、少流量品の開発や、MOVPE 装置側での TMAI ラインへのダイリューションラインの増設による逆流防止、またノンディップ型の TMAI バブラの採用等により解決を図った。

装置上の問題は上記により改善されたが、次に成長上の問題があった。1987 年の Aina らの報告 [8] では、InAlAs の不純物濃度は成長温度 600℃から 700℃にかけて線形に上昇するとある。当時我々の実験においても、図 2.2 に示すように、この論文と同様の傾向を示した。図 2.2 は、V/Ⅲ比 100 の成長条件において、成長温度 T_g を 600~700℃まで変化させたときの InAlAs 成長層の Hall 濃度 (n_H) の測定結果である。Hall 測定は、室温において van der Paul 法で行った。この結果、Hall 濃度の低下に伴い、Hall 移動度が増加する傾向を示し、高純度化が図られたと考えられた。しかしながら、この InAlAs 成長層を i 層 (1 μm 厚) とした pin 構造を作製し逆電界特性を測定すると、図 2.3 のように全く耐圧がなく、受光素子等のデバイス応用には不適当な特性であった。

通常、低不純物濃度の半導体層に逆方向電圧を印加した場合、空乏層領域が広がり、その領域全体にほぼ均一な電界が印加される。逆方向電圧を増して電界強度を増加させると、キャリアのエネルギーが大きくなり、その一部はついに格子原子と衝突してイオン化を生

じさせるアバランシェ・ブレイクダウンに至る。このときの電圧 V_B (\equiv 耐圧) は、空乏層の幅を W 、電界強度を E_{\max} とした場合、次式で近似されることが知られている[9]。

$$V_B = (E_{\max} \cdot W) / 2 \quad (2.1)$$

$$= 60 (E_g/1.1)^{3/2} (N_B/10^{16})^{-3/4} \quad (\text{片側階段接合}) \quad (2.2)$$

ここで、 E_g はエネルギー・ギャップ、 N_B は不純物濃度である。

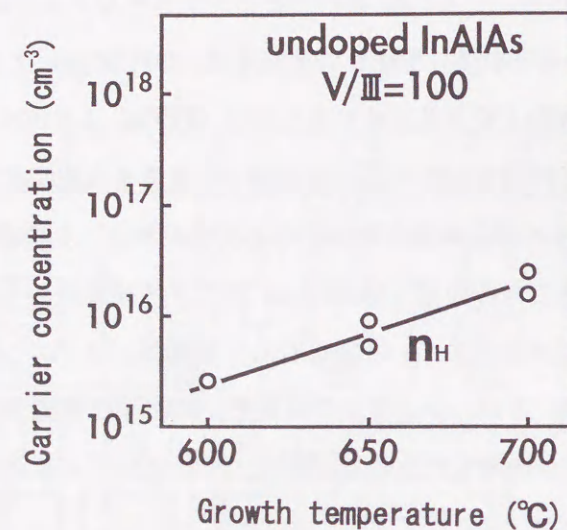


図 2.2 Hall 測定による InAlAs 不純物濃度の成長温度依存性

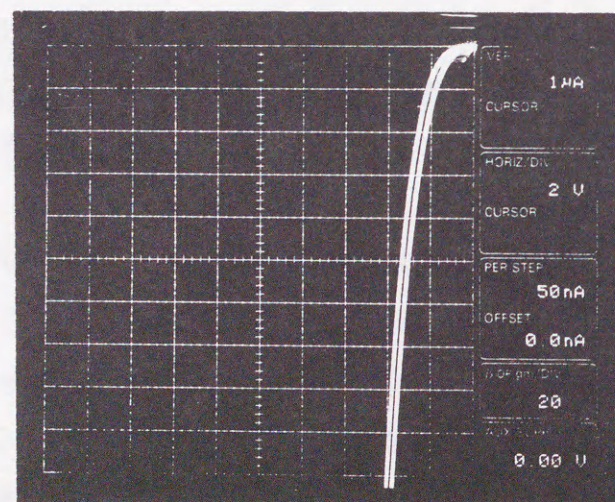


図 2.3 成長した InAlAs pin 構造の耐圧 ($T_g = 600^\circ\text{C}$)

上述の pin 構造では、InAlAs 層厚は $1\ \mu\text{m}$ であるから、 $600\ \text{kV/cm}$ の電界が印加されたとすると、式(2.1)から 30V 程度の耐圧を有することになるが、得られた結果は図 2.3 に示すように 4V 程度の耐圧しかなかった。Hall 測定の示す低濃度特性とこの耐圧の無さは、原理的に矛盾する結果であり、その原因について検討を行った。

図 2.2 に示した結果と同一の試料に対し、別の手法により不純物濃度測定を試みた。試料上に、径 $500\ \mu\text{m}$ の Au 電極を作製し、触針型の C-V 測定装置により測定を行った。その結果 (n_{c-v}) を、図 2.2 の結果と合わせて図 2.4 に示す。図から分かるように、Hall 測定と C-V 測定の結果と全く相反する傾向を示した。

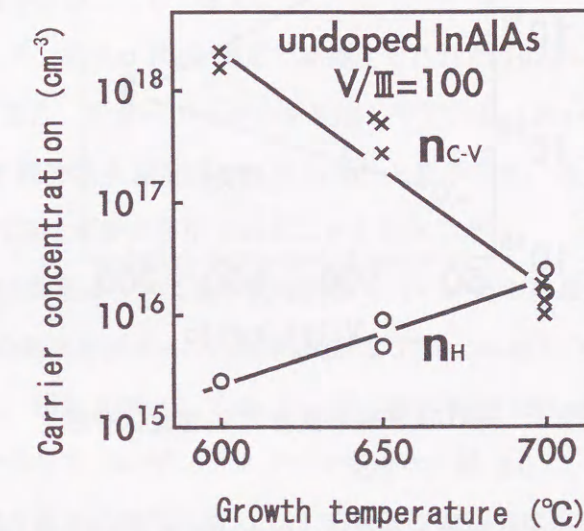


図 2.4 InAlAs 不純物濃度の成長温度依存性

この C-V 測定の結果では、 V/III 比 100、成長温度 600°C の成長試料において、 $10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ を越える不純物濃度を示している。この値は、図 2.3 の耐圧結果を説明することができる。つまり、測定に使用したサンプル構造は、InAlAs 層を i 層 ($1\ \mu\text{m}$) とした pin 構造であるが、InAlAs の濃度が $2 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ であるために、空乏層は p -InP 層 ($p = 1 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$) 側へも広がることになる。式(2.2)から InAlAs 層側及び InP 層側への耐圧をそれぞれ求めると、合計は 4.3V となり、図 2.3 の耐圧結果 4V とほぼ一致する。

また、図 2.4 では、成長温度の増加に伴い不純物濃度 (n_{c-v}) が線形に減少しており、 700°C において Hall 測定の結果 (n_H) と同等の数値を示している。このことは、低温成長の場合、Hall 測定では検出されない不純物レベルが生成されることを示すと考えられた。

上記、InAlAs の不純物濃度の成長温度依存性と同様に、V/III比依存性についても Hall 測定及び C-V 測定の比較検討を行った。その結果を図 2.5 に示す。V/III比依存性についても、同様に、Hall 測定と C-V 測定で全く逆の傾向を示した。C-V 測定では、V/III比が高くなるに従い、不純物濃度が低減されている。低 V/III比成長時には、Hall 測定では検出されない不純物レベルが生成されていると考えられた。

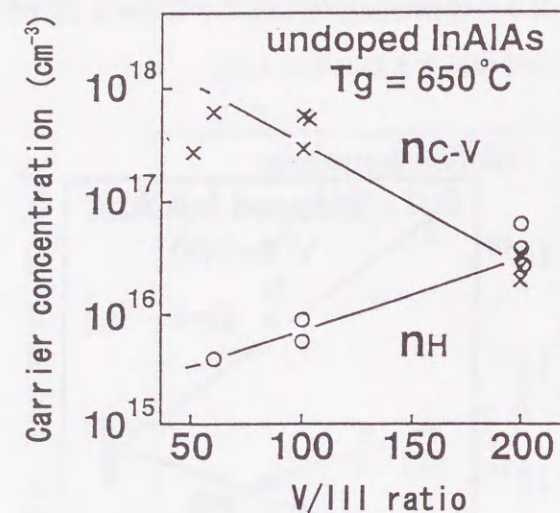


図 2.5 InAlAs 不純物濃度の V/III比依存性

図 2.4 及び 2.5 に示される C-V 測定の結果は、従来成長条件としていた低温、低 V/III比成長における InAlAs 結晶の耐圧不足を説明できる共に、Hall 測定で検出されない不純物レベル、すなわち結晶内のディープドナーの存在を示唆した[10]。Hall 測定と C-V 測定の実験結果の乖離は、これらの測定原理の違いにより、ディープドナーを検出できるか出来ないかの違いによると考えられた。つまり、Hall 測定は、電気的に自由なキャリアのみを測定して不純物濃度を算出するため、トラップに捕獲された電子を計測できず、キャリア濃度が低く算出されるのに対し、C-V 測定においては、空乏層の伸びにより固定電荷総量を測定する手法であるため、トラップに捕獲されていた電子が印加電界によって排出され、空乏層内の正イオンすべてが計測される。したがって、C-V 測定では、電気的に不活性なディープレベル等を含めてすべての固定電荷を検出できるため、上記の実験結果の乖離が生じたと考えることができる。

ここで、Hall 測定で検出できる浅い準位と C-V 測定で検出できる深い準位の発生のメ

カニズム（成長条件依存性）は異なると考えている。図 2.4 及び 2.5 に示される Hall 測定では、その Hall 移動度は Hall 不純物濃度の低下に伴い増加する傾向を示した。このことは、電気的に活性化される浅い準位に関しては、低温・低 V/III比成長により低減でき、そのため不純物散乱が小さくなり、Hall 移動度が増加したと考えられる。一方、この低温・低 V/III比成長条件下においては、C-V 測定で明らかにしたように、深い準位が多数形成され固定電荷が大幅に増大する。これらの現象は、不純物低減の観点からは、成長条件に対して異なる傾向を示しているが、InAlAs 層のデバイス応用を考えた場合、深い準位を含めた不純物濃度の低減が必須であるので、InAlAs 層の高純度化には高温・高 V/III比成長が有用であると結論づけることができる。

以上の結果により、従来、Hall 測定で高純度とされた InAlAs 成長層で耐圧がない理由が明らかとなり、また、ディープレベルを生成しやすい InAlAs のような結晶の評価には、C-V 測定による不純物濃度測定が必要であることを示した。さらに、InAlAs の高純度化には、高温・高 V/III比成長が有用であることを見出した。

次に、InAlAs 成長層について光学的な評価も行い、その結晶性について調べた。図 2.6 及び図 2.7 に、その結果を示す。この光学評価は、77K におけるフォトルミネッセンス (PL) 評価により行った。励起光源として Ar レーザ（励起強度 150 mW/cm²）を用い、PL 光をモノクロメータを通して Ge ディテクターで受けた。図 2.6 は PL ピーク強度の成長温度依存性である。成長温度の増加に伴い、ほぼ線形に PL 強度が高くなっていることが分かる。また、図 2.7 は V/III比依存性である。V/III比 200 において、低 V/III比成長時より、5 倍以上 PL 強度が増加している。これらの光学的評価の結果、高品質な結晶を得るための成長条件は、高温・高 V/III比成長であり、このことは上記 C-V 測定による電気的評価の結果と一致した。

図 2.6 及び 2.7 の結果から、さらに次の考察もできる。一般に、PL 発光強度は、この弱励起条件のもとではキャリア濃度に比例して強くなる。上記の PL 発光強度の結果はこれに反しており、C-V 測定によるキャリア濃度が低いサンプルの方が、PL 強度が強くなっている。この結果からも、低成長温度、あるいは、低 V/III比成長における InAlAs 成長層の高不純物濃度の原因は、Si 等の典型的なドーパントが III 族サイトに入った形ではなく、ディープドナー等の非発光 DX センターが関与していると考えられる。その物理的な実体については、2.4 節で検討する。

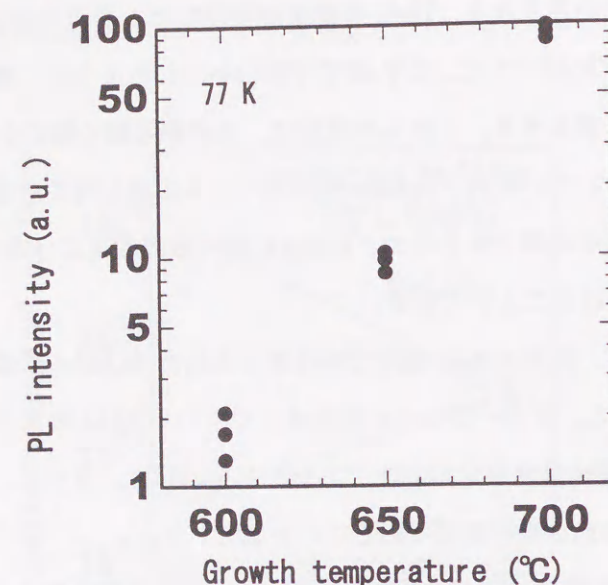


図 2.6 InAlAs の 77 K PL 強度評価による成長温度依存性

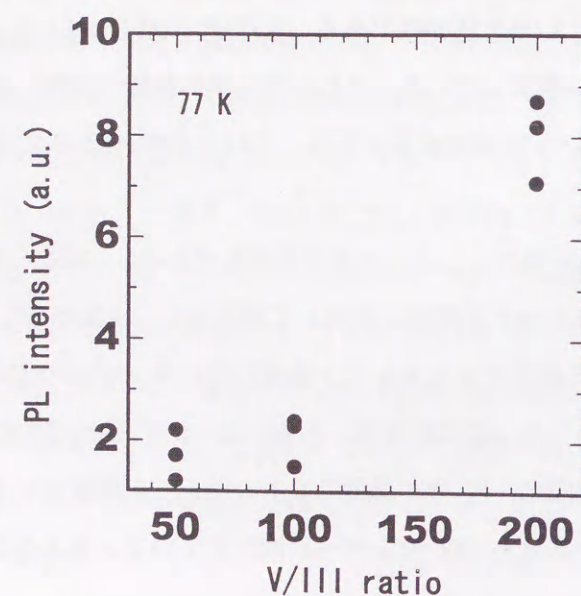


図 2.7 InAlAs の 77 K PL 強度評価による V/III 比依存性

この InAlAs 中のディープドナーを確認するために行った DLTS (deep level transit spectroscopy) 測定の結果を図 2.8 に示す[10]。サンプルは、Au 電極によりショットキーダイオードを形成したものであり、逆バイアスのパルス印加によって、電子トラップに関する情報を得た。

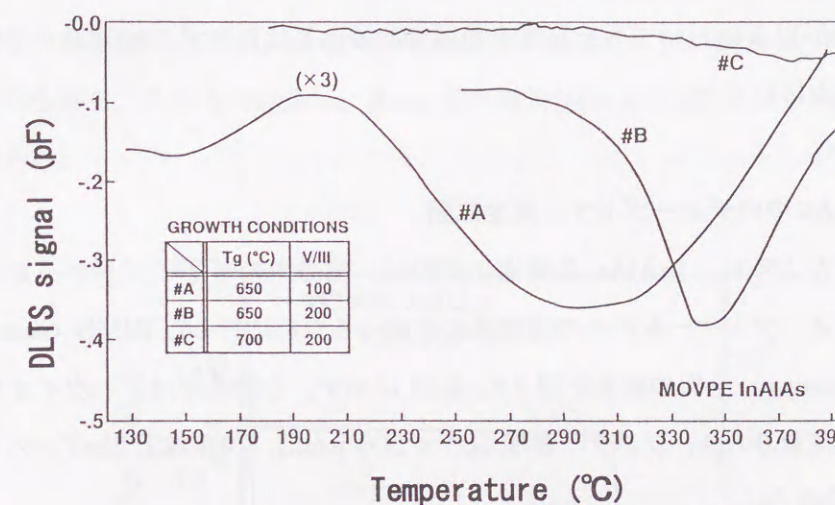


図 2.8 InAlAs の DLTS 測定結果[10]

図 2.8 において、#A は成長温度 $T_g = 650^\circ\text{C}$ 、V/III 比 = 100 の成長条件により作製したサンプル、#B は $T_g = 650^\circ\text{C}$ 、V/III 比 = 200、及び、#C は $T_g = 700^\circ\text{C}$ 、V/III 比 = 200 であった。#A においては、低温から高温にかけて多数のディープレベルに起因するブロードなピーク（重ね合わさっている）が見られるが、V/III 比の増加により低温のピークが激減し(#B)、さらに T_g を上昇することにより、ほとんどピークが観察されなくなっていることが確認できる(#C)。

以上のように、MOVPE 法による InAlAs 成長においては、成長温度及び V/III 比の増加により、結晶品質の向上（不純物濃度の低減、発光効率の向上）が図られることが明らかになった。また、この結果は、InAlAs 結晶中のディープドナーレベルの低減と密接に関連していることが分かった。本成長装置において、成長温度 700°C 、及び、V/III 比 200 の条件下で、 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (C-V 測定) の世界トップレベルの高品質結晶を得ることができた。また、この条件下における $1 \mu\text{m}$ 厚 InAlAs 成長層の室温 Hall 移動度は、 $2800 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。さらに、2 K における PL 測定の半値全幅 (full width half maximum : FWHM)

は 14 meV であった。これらの値は、当時においても現在でもトップクラスの高品質結晶であることを示している。さらに、この InAlAs 結晶は、600 kV/cm 以上の耐圧を有しており、このことからデバイス応用に支障のない高品質結晶であることが確認できた。

ここで、成長条件について補足しておく。上記のように、本実験においては、InAlAs の最適成長条件は、成長温度 700°C、及び、V/III 比 200 であった。それ以上の成長温度に対しては、V 族の表面脱離による表面モロロジー劣化の傾向が見られた。また、V/III 比に関しては、200 以上においてもそれ以上の純度改善効果は見らず、300 以上で不純物濃度がやや増加傾向に転じた。

2. 4 InAlAs 中のディープドナー発生原因

前節で述べたように、InAlAs 品質劣化要因は、結晶中のディープドナーレベルに起因する。このディープドナーレベルの形成原因を調べるために行った SIMS (secondary ion mass spectroscopy) 分析の結果を図 2.9、2.10 に示す。分析条件は、一次イオン種 Cs⁺、一次イオン電流量 0.1 μA、ラスタ領域 500 x 500 μm²、加速電圧 3 keV、スパッタレート 0.4 nm/s である。

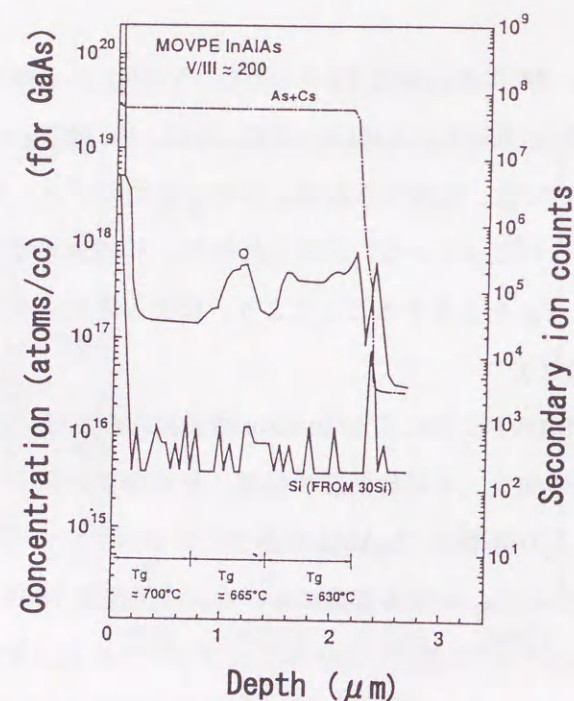


図 2.9 SIMS 分析結果：成長温度依存性

図 2.9 に成長温度依存性を示す。サンプルは、同一成長中に成長温度 T_g を 630°C、665°C、700°C と変化させたものである。このときの V/III 比は 200 に固定している。同図に見られるように、Si は各領域中で一定であるのに対し、酸素が低温成長時により多く取り込まれていることが分かる。各領域中の酸素濃度は一定値を示しておらず、明確な差異は現れていないが、積分値で考えると明らかに温度依存性を有していることが分かる。また、サンプル表面側 (T_g = 700°C 領域) の酸素濃度が低いことから、表面からの酸素汚染による影響を受けたことは考えられない。よって、成長温度の低温化に伴い酸素コンタミ濃度が増加したと考えられる。これらの結果は、Aina 等の報告[8]にある Si コンタミ説とは不一致する結果である。

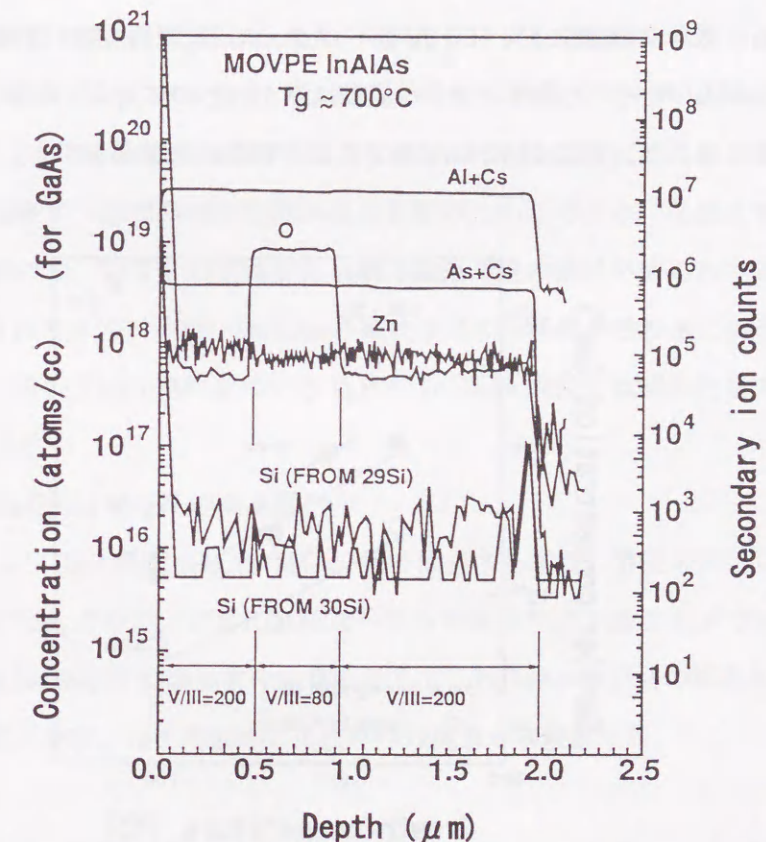


図 2.10 SIMS 分析結果：V/III 比依存性

図 2.10 は V/III 比依存性である。成長温度 700°C 一定下において、V/III 比を 200、80、200 と変化させたサンプルであるが、低 V/III 比領域のみ、酸素の取り込みが 50 倍程度多いことが明瞭に観察できる。この結果においても、Si 濃度に変化は見られず、Si コンタミ

原因説は退けられた。

これらの結果、InAlAs 品質を支配するディープドナーレベルの正体は、酸素を介在した複合体であると推定される。ただし、そのメカニズム、例えば、低 As 圧時（低成長温度・低 V/III 比下）に何故酸素の取り込みが増えるのかは、明確になっていない。現状では、高活性な Al と酸素が結合しやすいことが根底にあると考えている。熱平衡上、As 分圧が減少すると相対的に雰囲気中の酸素濃度が上昇し、成長層中への酸素の取り込みが増加する、あるいは、As 分圧の減少により V 族空孔が生成され、そこに酸素が取り込まれると推定している[10]。

次に、酸素の混入ルートについて検討を行った。混入経路として、一般的には、反応管への大気中の微少リークや V 族原料ガス（ガスの乾燥度；露点の問題）が疑われていた[11]。しかしながら、我々の実験において、配管ベーク、AsH₃ 原料交換、TMAI 原料交換等に対しては、InAlAs キャリア濃度に大きな変動は無かったのに対し、III 族原料である TMIIn 依存性が明瞭に現れた。図 2.11 に C-V 測定により得られた結果を示す。

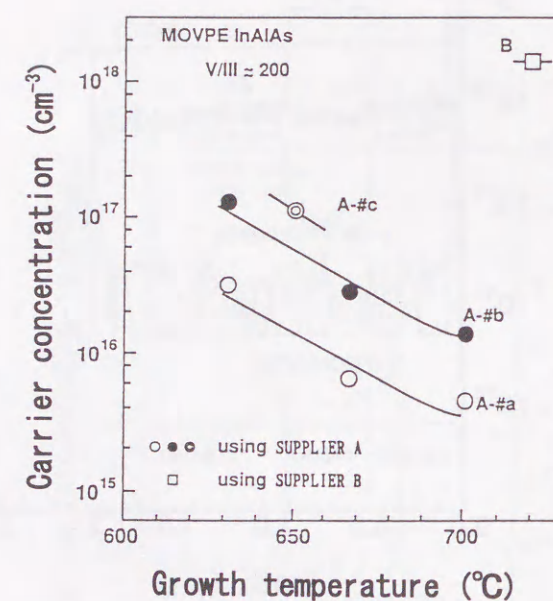


図 2.11 InAlAs 不純物濃度の TMIIn 原料依存性

同図は、V/III 比 200 における InAlAs 不純物濃度の成長温度依存性を示しているが、パラメータとして、A メーカーの TMIIn を利用した場合と、B メーカーのものを利用した場合を比較している。同じ A メーカーにおいても、バブラーのロットにより、A-#a、A-#b

及び A-#c の 3 種類を比較した。この実験において、InAlAs 成長は連続して行われ、且つ、他の原料、成長条件すべて同一である。この結果、図 2.11 に示すように、使用する TMIIn によって InAlAs のキャリア濃度は大きく異なった。B メーカーの TMIIn 使用時には、不純物濃度は 10¹⁸ cm⁻³ 以上であったのに対し、A メーカーでは成長温度 700°C において、10¹⁶ cm⁻³ 台以下であった。ただし、A メーカー品であっても、製造ロットにより不純物濃度は異なる場合があった (A-#a,b,c)。この原因としては、当時、原料生成技術が未熟であったこと、さらに固体の TMIIn においてはなおさら困難であったこと、また、TMIIn が固体であるので蒸気圧を一定にする目的でバブラー内が工夫されており、それらによる汚染等が考えられた。この TMIIn に起因する酸素混入説は、その後、1994 年に Roberts 等が報告している[12]。

この TMIIn 原料依存性は、当時、InAlAs 高純度化に大きな困難をもたらした。高純度化の手法として、結果的に、高温成長、高 V/III 比が有用であることを明らかにしたが、この条件下においても、TMIIn 原料の純度により InAlAs 不純物濃度にバラツキが出るため、その切り分けが出来ず、原因の同定作業が混迷を極めたからである。現在に至るまで、各原料メーカーにおいて、TMIIn の高純度化、特に酸素濃度の低減が図られており、その純度は大幅に改善されてきているが、InAlAs 不純物濃度の原料依存性は未だに存在する。一方、この問題は、同じ TMIIn 原料を用いる InP や InGaAs 成長では顕在化していない。

2. 5 InAlAs/InGaAs MQW の高品質化

MOVPE 法により InAlAs/InGaAs MQW 層を成長する場合、界面のガス切り替えが III 族原料ガスのみで行えるので、容易に急峻なヘテロ界面を作製することができる。本節では、InAlAs/InGaAs MQW の高品質化を目的として、InGaAs 井戸層の結晶品質、InAlAs 障壁層の結晶品質、及び、InP 基板オフ角依存性の観点から検討する。

2. 5. 1 InGaAs 井戸層の結晶品質

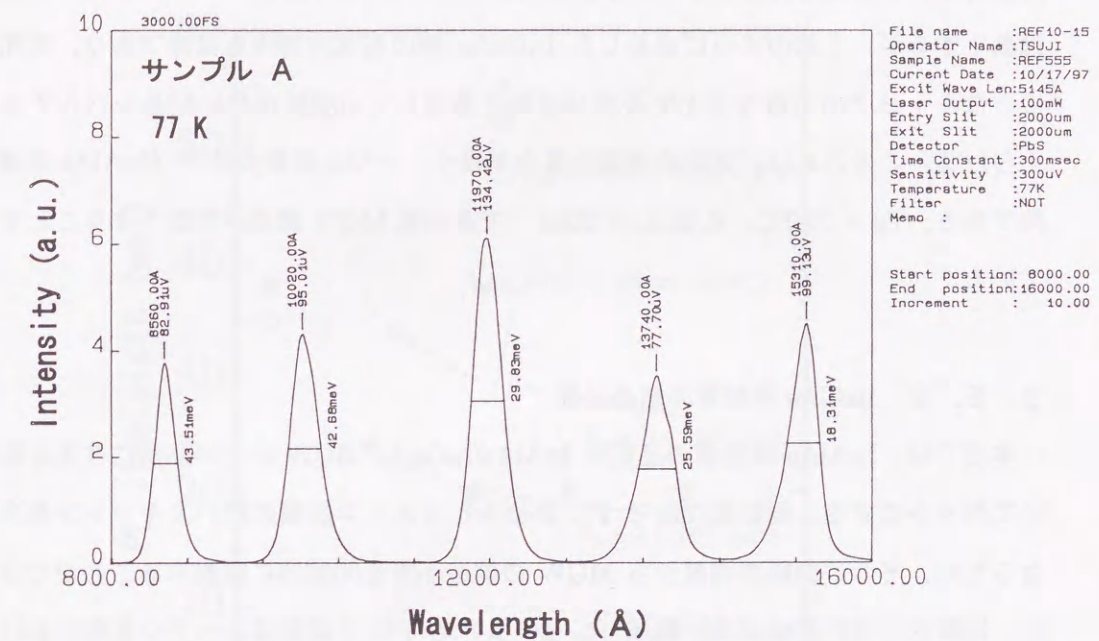
InAlAs/InGaAs MQW 層を作製する場合、InAlAs と InGaAs の最適成長条件は異なるので、その成長条件をどこにとるかが問題となる。本成長装置における InAlAs の最適成長条件は、前節で述べたように、成長温度 700°C、V/III 比 200 である。一方、InGaAs の最適成長条件は、成長温度 630°C、V/III 比 80 程度である。光学特性のみを考慮すれば、発光層である InGaAs 井戸層の最適成長条件をとることが理想的とも考えられるが、前述

してきたように、InAlAs 層の高純度化が難しいこと、その最適成長条件範囲が狭いこと、さらにディープレベルを生成しやすいこと等を考慮した場合、InAlAs の最適成長条件に合致させた場合が有利と考えられた。別途行った、InGaAs の成長実験では、この InAlAs の最適成長条件で成長した場合 (InGaAs では V/III 比=150 となる)、その不純物濃度は $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度と高純度特性を有しており、電気的特性は問題なかった。

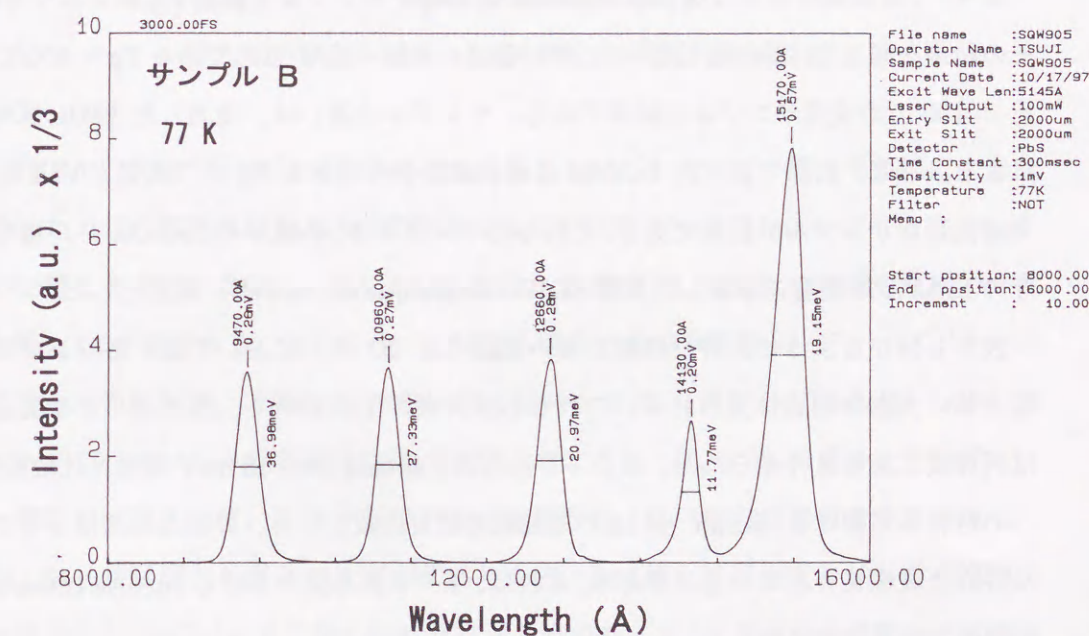
そこで、InAlAs/InGaAs MQW 成長において、その InGaAs 井戸層の成長条件を変化させ、MQW の光学特性を比較する実験を行った。成長サンプルは、成長温度 T_g を InAlAs 成長時の最適温度である 700°C 一定とし、InGaAs 井戸層成長時の V/III 比の異なる 2 種類の SQW (single quantum well) 構造である。InAlAs 障壁層の V/III 比は最適条件である 200 とし、サンプル A では InGaAs 井戸層成長中も同条件 (InGaAs での V/III 比は 150 となる)、サンプル B では InGaAs 井戸層成長時のみ V/III 比を 75 に下げて成長した。サンプル構造は、InGaAs 井戸層 (0.9, 2, 4, 8 nm) と、これらの井戸層をはさむ InAlAs 障壁層 50 nm からなる SQW (single quantum well) 構造である。InGaAs 井戸層の V/III 比依存性を調べた。ここで補足であるが、InGaAs 井戸層の最適成長温度は 630°C であり、実験の主旨としては、サンプル B の InGaAs 井戸層は 630°C で成長することが望ましい。しかし、InAlAs 障壁層と InGaAs 井戸層との間でそれぞれの最適温度である 700°C と 630°C に設定する場合、1 分以上の待機時間が必要となり、その間に結晶中への欠陥等の導入されることが懸念された。また、そのような成長シーケンスは、実際の成長を行う上で現実的でないため、本実験においては V/III 比のみを変化させて成長し、それらの光学特性を比較した。光学特性は 77K のフォトルミネッセンス測定により評価した。

その結果を図 2.12 に示す。サンプル A (同図(a)) 及びサンプル B (同図(b)) において、InGaAs buffer 層 $0.2 \mu\text{m}$ からの発光を含めて、5 つのピークが明瞭に観察された。各ピークの半値幅及びピーク強度を比較した場合、サンプル B の方が良好な結果を有している。サンプル B の方が、サンプル A に比べて、PL ピーク強度は 3 倍程度強く半値幅も若干狭い。よって、当然のことながら、各層の最適条件に近い成長条件を取ることが、高品質 MQW 層を作製する上でも理想的であることが分かる。なお、同図(a)と(b)ではピーク波長が一致していないが、これは実際に作製した井戸層幅が若干異なったためである。

一方、光デバイス作製の観点から図 2.12 の結果を見ると、サンプル A でも比較的高品質であると言える。つまり、最小 well 幅である 0.9 nm 厚の InGaAs 層からの PL 光の FWHM は、両サンプルとも 40 meV 程度であり、サンプル A においても 2 分子層程度の極薄膜が



(a) InAlAs 最適条件で MQW 全体を成長した場合



(b) 障壁層と井戸層それぞれに最適条件を用いて成長した場合

図 2.12 InAlAs/InGaAs MQW 成長サンプルの 77K PL 評価結果

比較的良好に形成されていることが分かる。サンプル A ではサンプル B に比べて発光強度は低下するが、上記のように成長した InGaAs 層の電気的特性も良好であり、受光素子のようなキャリアの走行を主とするデバイスに適用しても支障がない結晶レベルであると考えられる。このことは、実際の成長上都合が良く、一つの成長条件下 (InAlAs 最適成長条件である、 $T_g = 700^\circ\text{C}$, $V/\text{III} = 200$) で高品質 MQW 構造が作製できることを意味している。

2. 5. 2 InAlAs 障壁層の結晶品質

本項では、InAlAs 障壁層の品質が InAlAs/InGaAs MQW の光学品質に与える影響について明らかにする。極低温 (2K) で PL 評価を行うと、半値幅の狭いエキシトン発光が主となるため、その半値幅の増減から MQW の構造品質を間接的に推測することができる。特に、比較的に井戸層幅が狭い領域 ($\leq 20 \text{ \AA}$) の PL 半値幅は、ヘテロ界面における原子レベルの凹凸 (界面揺らぎ) や、各混晶における構成原子の局所的な偏析 (混晶揺らぎ) 程度により、増減することが知られている [13, 14]。

よって、成長条件の異なる InAlAs/InGaAs MQW サンプルを低温 PL 法により評価した。その結果を図 2.13 に示す。図中の Δ 及び \bullet は、低温・低 V/III 比である $T_g = 650^\circ\text{C}$, $V/\text{III} = 100$ での成長サンプルの結果である。サンプルの違いは、使用した TMIIn 原料の相違による。 \circ は、前節で述べた InAlAs の最適成長条件である $T_g = 700^\circ\text{C}$, $V/\text{III} = 200$ で成長したサンプルの結果である。これらのサンプルは、各膜厚の InGaAs 井戸層を 50 nm 厚の InAlAs 障壁層で分離した多層 SQW (single quantum well) 構造とした。

図から分かるように、井戸層幅が狭い領域 ($\leq 20 \text{ \AA}$) においては、各サンプルの半値幅の値に大きな相違は見られず、これらの成長条件下において、界面揺らぎや混晶揺らぎは同程度であると考えられた。また、これらの半値幅は 34~38 meV 程度と比較的小さく、この材料系における Singh ら [13] の理論的考察と比較しても、界面の凹凸は小さく、良好な界面急峻性を有していると言える。これは、単一 V 族界面からなる InAlAs/InGaAs MQW の特長であると考えられる。

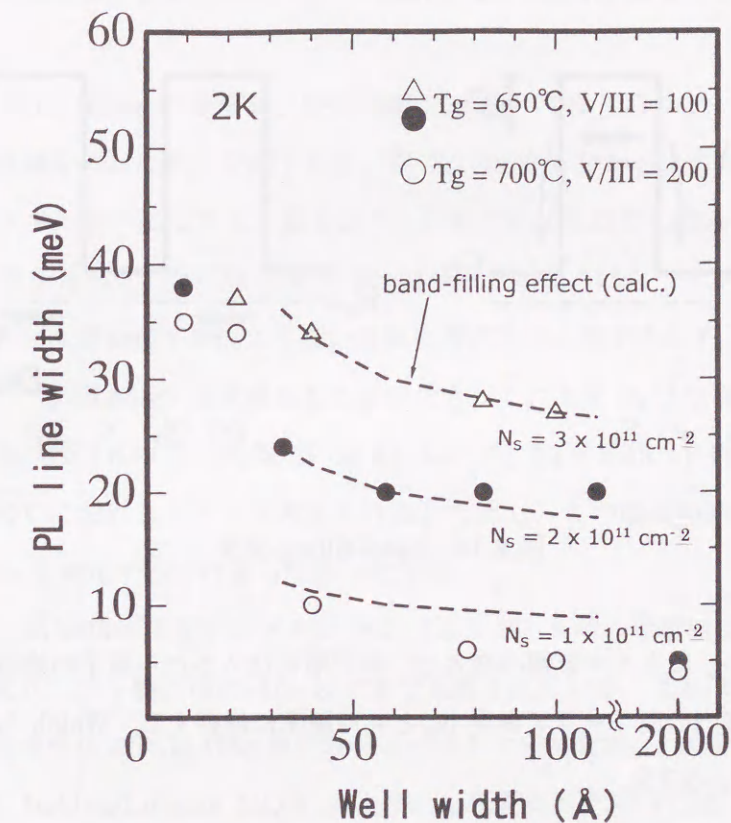


図 2.13 InAlAs/InGaAs MQW の PL 評価結果

一方、図 2.13 の井戸幅が広い領域 ($> 20 \text{ \AA}$) において、サンプル間の半値幅に大きな相違が現れた。この原因は、InAlAs 障壁層に形成されたキャリアトラップによる band-filling の影響と考えられた [15]。この Band-filling 現象が PL 半値幅に影響を及ぼすメカニズムを図 2.14 で説明する。図のように、MQW 構造では、障壁層中にディープドナーが存在する場合、そのトラップ準位 E_T がフェルミレベル E_F より浅いか (同図(a))、深いか (同図(b)) の二つのケースが考えられる。同図(a)のように、 $E_F > E_T$ の場合、そのディープドナー準位に捕獲されていた電子が井戸層へ注入され、井戸層内の電子濃度が上がる。その結果、量子井戸層内の電子の分布が広がり、PL 半値幅を広げる現象が生ずる。つまり、発光層である InGaAs 井戸層の結晶品質が良好であっても、InAlAs 障壁層の結晶品質によって PL 半値幅が影響を受けることになる。この現象を band-filling という。

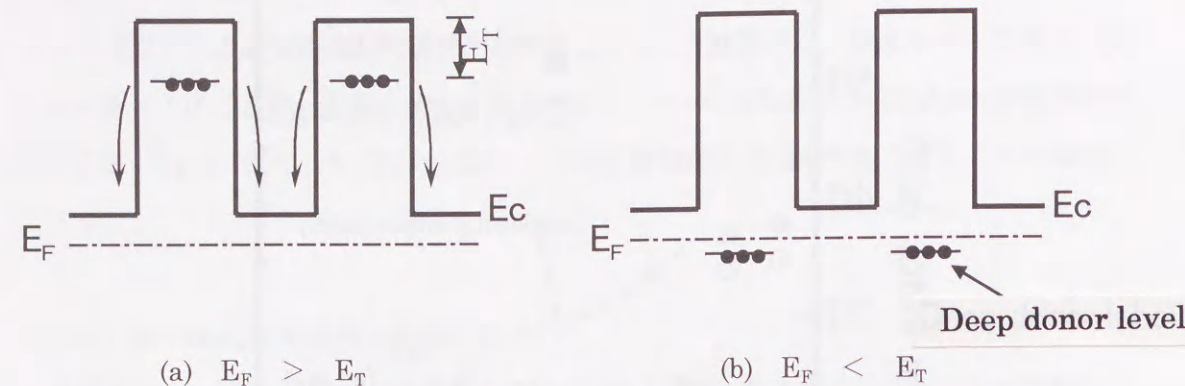


図 2.14 band-filling 効果

この Band-filling による半値幅の増大は、井戸層に注入される電子の総数に起因するので、InAlAs 障壁層内の面キャリア密度 N_s と井戸層厚に依存する。Welch らはその増分 ΔE を次式で表している[15]。

$$\Delta E = \frac{N_s \pi^2 \hbar^3}{L_z m_e^* \sqrt{2m_e^* E_c}} \quad (2.3)$$

ここで、 N_s は面キャリア密度、 L_z は井戸幅、 m_e^* は電子の有効質量、 E_c は電子の第一準位エネルギーである。

上記(2.3)式において、面キャリア密度 N_s を $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、 $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 及び $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ と仮定したときの計算結果を図 2.13 に破線として示す。実験値と比較すると、低温・低 V/III 比成長のサンプル (Δ 、 \bullet) では、面キャリア密度 $2 \sim 3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度以上の計算値に対応していることが分かる。

この面キャリア密度から、InAlAs 障壁層の不純物濃度をおおまかに推算することができる。つまり、InAlAs 障壁層の厚さは 50 nm であるから、面キャリア密度を乗算して、InAlAs 層の電子濃度を $4 \sim 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上と見積もることができる。この値は C-V 測定から求めた InAlAs のキャリア濃度 ($2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; 図 2.4, 2.5 参照) にほぼ対応している (上記数値の間には 4 倍程度の差が存在するが、実際の InAlAs のキャリア濃度はトラップレベルのみでなく、不純物濃度も加算されるので、上記相違は許容範囲内と考える)。この結果、

極低温 PL の評価結果からも、低温・低 V/III 比成長時の InAlAs 層の不純物濃度は高いと示された。

また、この band-filling の影響は、井戸層幅 20 Å 以下では見られないことから、トラップ準位 E_T の位置をおおまかに予測できる。図 2.14(a)から分かるように、量子準位が E_T の位置より高エネルギーになると、量子井戸への電子の注入はなくなる。この観点から図 2.13 の実験結果を見ると、井戸層 20 Å 以下ではサンプル間のばらつきが小さいことから、 E_T は井戸層幅 20 Å 時の量子準位より深い位置に存在すると考えられる。井戸幅 20 Å 時の電子の量子準位は約 0.35 eV と見積もることができ、これより E_T は 0.15 eV 近傍に存在すると推定できる (図 2.8 の DLTS 測定の結果において、 $E_T = 0.15 \text{ eV}$ 近傍に対応するピークは 290~370°C におけるピークと考えられる。ただし、この温度範囲のピークは多数重なり、 E_T を確定するには至らなかった[10])。

一方、高温・高 V/III 比成長サンプル○では、 $L_z = 80 \text{ Å}$ 時の半値幅は 6 meV であり、低温・低 V/III 比サンプル●の値の 1/3 以下まで低減されている。これは、前節で述べたように、最適成長条件により InAlAs 層中のディープドナーが低減されたためと考えられる。

このように、InAlAs/InGaAs MQW の光学的な品質向上においては、InAlAs 障壁層の高品質化が、20 Å~100 Å 程度の InGaAs 井戸層からの PL 半値幅の低減に大きく寄与することが明らかとなった。また、InAlAs/InGaAs MQW 構造の界面揺らぎ、及び、混晶揺らぎの程度は小さく、III 族原料ガスの切り換えだけで界面を形成できるこの材料系の特長を示す結果を得た。以上より、InAlAs 最適成長条件である成長温度 700°C、V/III 比 200 下において、光学的にも高品質な MQW 層が得られることを明らかにした。

2. 5. 3 InP 基板のオフ角依存性

次に、InAlAs/InGaAs MQW 結晶品質の基板オフ方位・角度依存性についても検討を行った。サンプルは、リファレンスとして(001) just InP 基板を用い、他に[111]A 方向に 1、2、4、6° off した基板を用いたサンプルと[111]B 方向に 2° off したサンプルの計 6 種を用いた。InAlAs/InGaAs MQW の構造は、前項のサンプルと同一である。成長温度は 680°C、V/III 比は 200 であった。成長温度を最適温度である 700°C から 20°C 下げた理由は、オフ角が大きなサンプルにおいて As 脱離による表面荒れを懸念したためである。

これらの結果を図 2.15 に示す。まず、オフ方位依存性について、同じ 2° のオフ角について見ると、[111]A 方向オフより B 方向オフの方が半値幅は広がっている。特に、井戸

幅が狭い 20 Å において、A 方向オフより 30%程度広がっている。このことは、A 方向にオフした方が、界面揺らぎ及び混晶揺らぎの程度が小さくなっていることを示している。

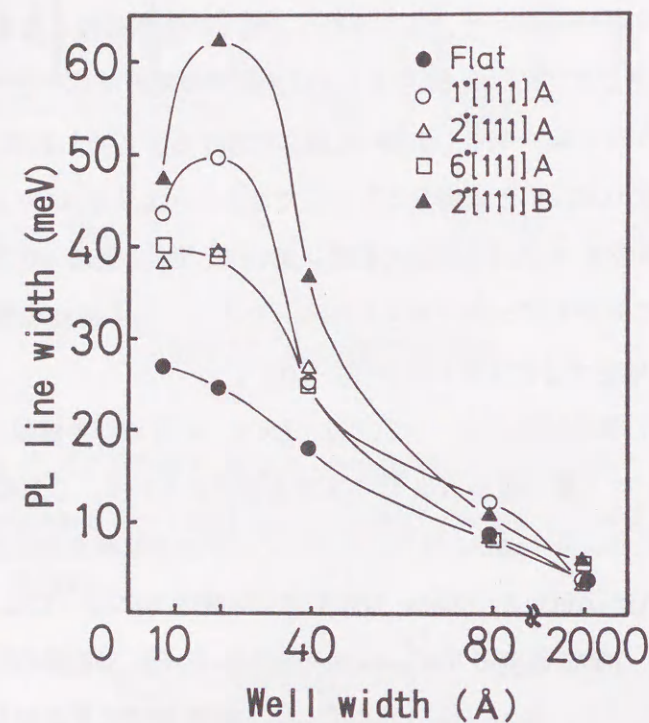


図 2.15 InAlAs/InGaAs MQW のオフ方位・角度依存性

この理由は次のように考えられた。図 2.16 に A 方向及び B 方向にオフした原子ステップを、[110] 方向及び $\bar{1}\bar{1}0$ 方向から見た場合の原子配列の模式図を示す。図のように MOVPE 成長では、水素 H 原子が存在するために、表面の As 原子は H 原子によりターミネイトされる。同図(a)のように、A 方向にオフした場合、ステップにおけるダングリングボンドはⅢ族原子の sp^3 的なボンドの 1 つであり、H 原子との結合は As-H 結合に比べて極めて弱い[16]。したがって、このボンドは、成長中活性なまま残り、表面に供給されるⅢ族原子はステップで反射されると考えられる。しかし、MOVPE 成長では、V/Ⅲ比が高く、As 分圧が高い条件が作られるので、ステップに存在するボンドに As 原子が吸着する確率が高くなる[17]。これにより、ステップエッジでは、この吸着した As 原子と下地の As 原子の持つ 2 本の計 3 本のダングリングボンドによって、ステップに到達したⅢ族原子が捕獲されることになる。一方、テラス上では下地の As が 2 本のダングリングボンドを有

するのみであるので、ステップエッジに比べてⅢ族原子の安定度は落ちる。したがって、Ⅲ族原子はステップエッジに吸着し、ステップフロー成長が生じていると推察できる。

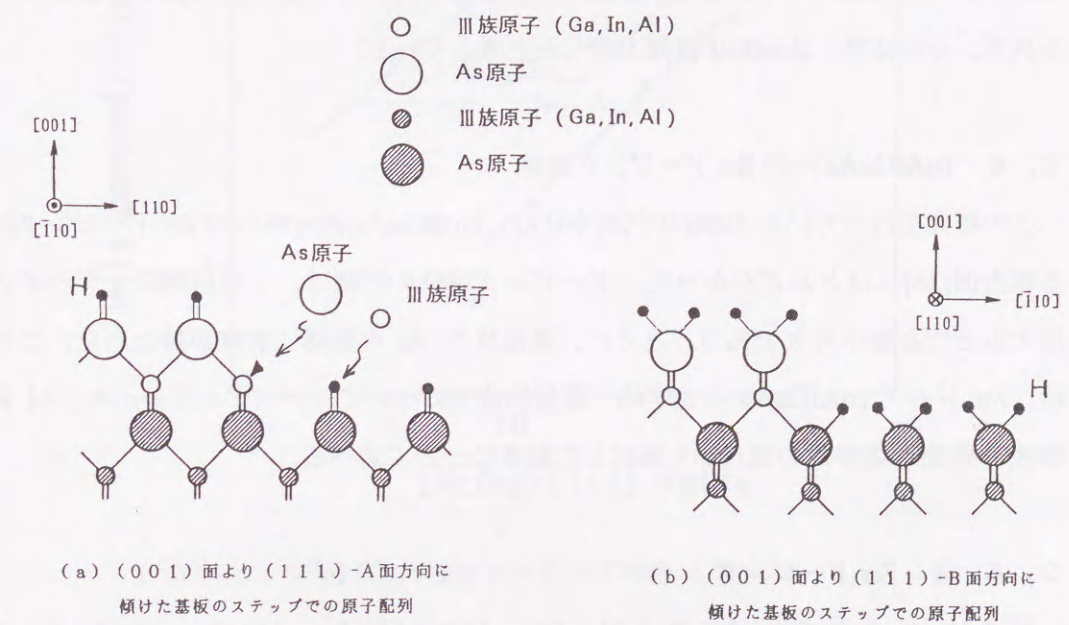


図 2.16 ステップでの原子配列の相違

これに対し、B 方向にオフの場合 (図 2.16(b))、ステップにおけるダングリングボンドは下地の As から供給される 2 本のみで、テラスと同等であるので、Ⅲ族原子がステップエッジに選択的に取り込まれることはなく、ランダムな場所で 2 次元核成長が生じると考えられる。したがって、B 方向オフの場合、ステップエッジでの成長フロントのランダム化 (乱れ) や 2 次元核成長の影響により、界面揺らぎや混晶揺らぎの程度が大きくなっていると推察される。

次に、オフ角度依存性について検討する。図 2.15 にみられるように、A 方向オフに関しては、1° オフと 2° オフのサンプル間で顕著な差が見られた。この差は原子のマイグレーションに起因すると考えられる。それぞれのオフ角度におけるテラス幅は、約 160 Å と 80 Å である。テラス幅の 1/2 の距離を進めばステップエッジに到達できるので、各Ⅲ族原子のマイグレーションが 80 Å に到達しない場合、1° オフ基板ではテラス上で 2 次元核成長が始まることになる。これにより界面揺らぎや混晶揺らぎが増加したと考えられる。

ここで、本実験においては、フラット基板を用いた結果が最も良好であった。この事実

は、上記ステップエッジからのステップフロー成長を良しとした考察と一見矛盾し、この点に関する明快な説明は現在出来ていない。フラット基板の場合、面内密度の高いステップが存在していると仮定すると、層状成長に近い形をとる、あるいは、2次元核形成がエキシトンサイズに比べて十分短い距離で発生するので、その微小凹凸は PL 測定では捉えられず、その結果、良好な半値幅を示したと考えている。

2. 6 InAlGaAs への Zn ドーピング特性

この研究を行っていた 1990 年代前半には、InAlGaAs 系材料への Zn ドーピングに関する報告例[18]はほとんどなかった。ドーピング特性の把握は、この材料系をデバイスに適用する上で必要不可欠である。とくに、高活性な Al の影響に興味を持たれた。この節では、Zn ドープ InAlGaAs の光学的・電気的特性について、ドーピングレベル、Al 組成依存性、V/III 比依存性の観点から検討した結果について述べる。

2. 6. 1 Zn ドーピング

図 2.17 に、 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 、 $\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$ 、及び、 $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ への Zn ドーピング特性を示す。成長条件は、各材料での最適成長温度（高純度化）を用い、InGaAs の場合 $T_g = 650^\circ\text{C}$ 、InAlGaAs 及び InAlAs の場合 $T_g = 700^\circ\text{C}$ とした。V/III 比は 150~200 である。本実験においては、p ドーパントとしてはジエチルジンク（DEZn）を用いた。

図 2.17 から、どの材料系に対しても 10^{18} cm^{-3} 程度まで良好にドーピングがなされていることが分かる。このことは、InAlAs:Zn がデバイス構造の p 型層として適用可能であることを示している。また、Al 系材料におけるドーピング濃度の傾きも InGaAs と同程度であり、制御良くドーピングできることが分かる。図 2.17 をドーピング効率の観点でみると、Al 組成の増加に伴い、効率が下がっていることが分かる。この点の詳細な議論は後で行う。なお、各サンプルの表面は鏡面であり、ドーピングによるモロロジーの劣化は観察されなかった。

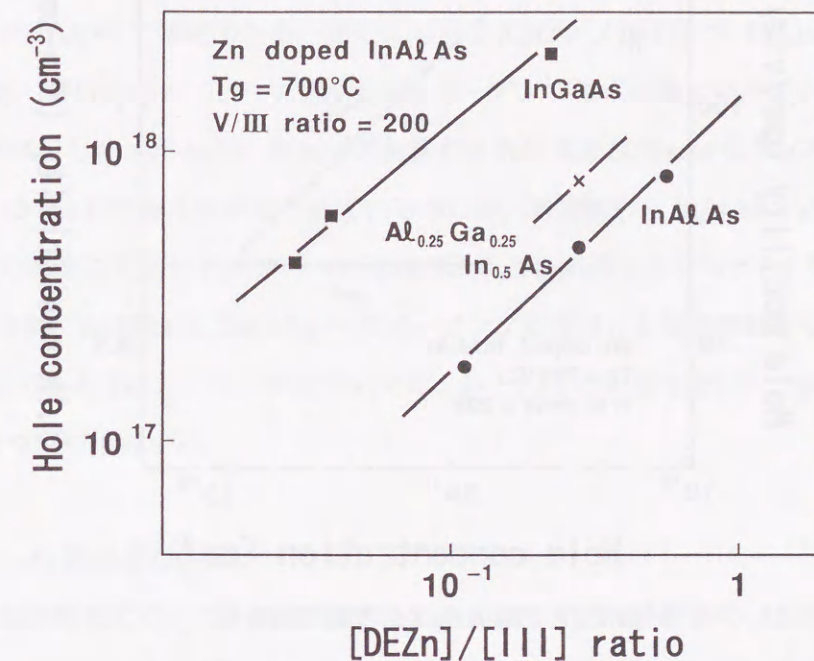


図 2.17 Zn ドーピング特性

図 2.18 は、Zn ドープ InAlAs の電気的特性である。成長条件は、最適条件である成長温度 700°C 、V/III 比 200 を用いた。InAlAs 層の Zn ドーピング濃度 $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ において、その移動度は $20 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 程度であった。この値は、MBE 法による Be ドープ InAlAs の移動度と同程度であり、Zn ドーピングに起因する InAlAs 内でのキャリア散乱等の問題は生じていない。抵抗率もドーピング濃度と線形関係を有しており、InAlAs:Zn 層は電気的特性にも問題がなく、良好な結果を示した。

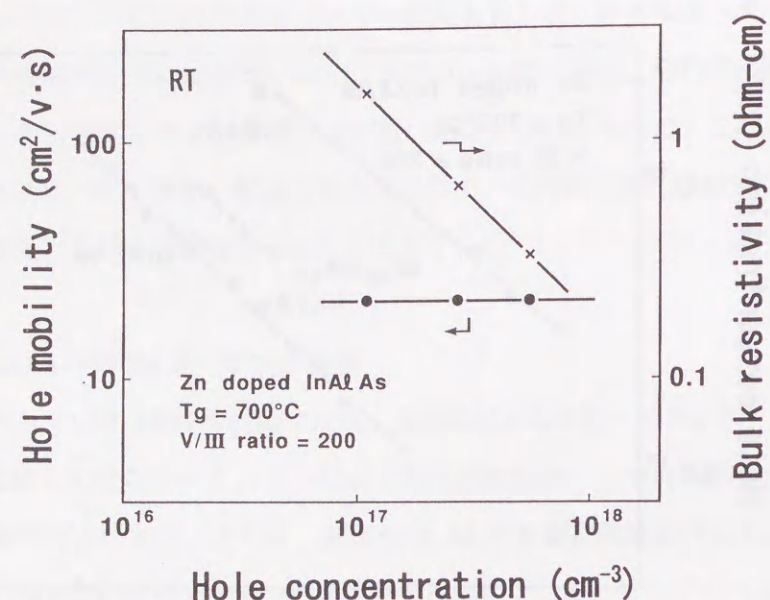


図 2.18 InAlAs:Zn の電気的特性

次に、ノンドープ InAlAs と Zn ドープ InAlAs (DEZn/III 比 = 0.54) の 2 K で測定した PL スペクトルを図 2.19 に示す。

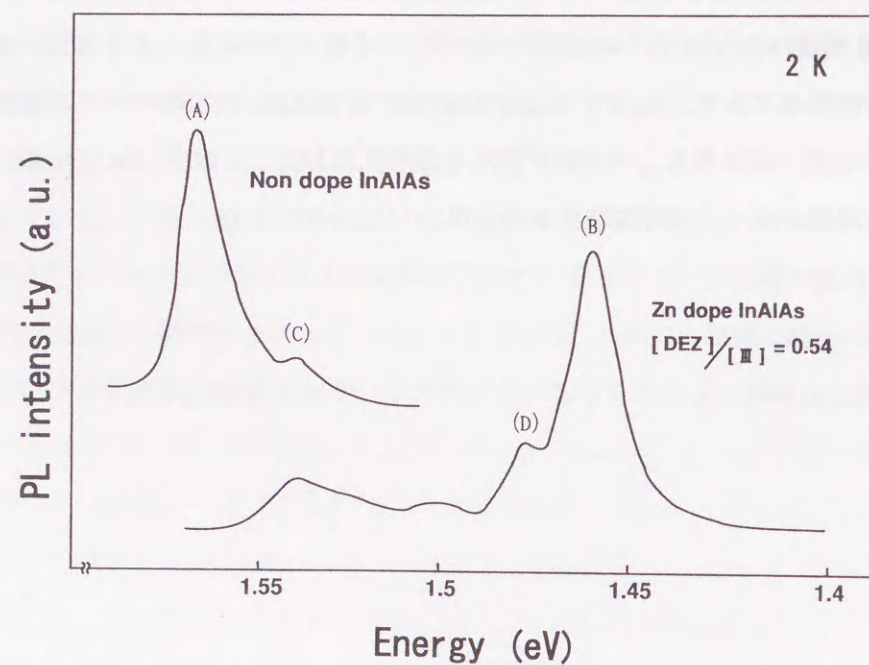


図 2.19 Zn ドープによる InAlAs の PL スペクトルの変化

ピーク(A)は、バンド端からの発光であり、ピーク(B)が Zn ドープにより形成されたドナーアクセプタ(D-A)ペア発光である。また、ピーク(C)は、ノンドープ InAlAs にも存在する(共通する)準位であり、ピーク(D)は、Zn ドーピングにより新たに生ずる準位である。InAlAs とほぼ等しいエネルギーギャップを有する InP または GaAs の Zn アクセプタレベルは、25~40 meV である事が知られているが[18]、本実験から InAlAs では 70~90 meV のかなり深い準位にアクセプタレベルが形成されることが明らかになった。しかも、図 2.17 に示したように、InAlAs と InGaAs へのドーピング効率は、5 倍程度異なっている(ここで、MBE 法による Be ドーピングにおいては、ほとんどこの差はない)。次項では、この Al 依存性について検討する。

2. 6. 2 Al 組成依存性

まず、電気的特性について、Hall 測定による p 濃度と正孔移動度の Al 組成依存性を図 2.20 に示す。Zn ドーピング量は一定 (DEZn/III = 0.272) 下の成長であり、Al 組成の増加に伴い、ドーピング濃度がほぼ線形に低下しているのが分かる。一方、ホール移動度も、ドーピング濃度増加に伴い同様に減少している。

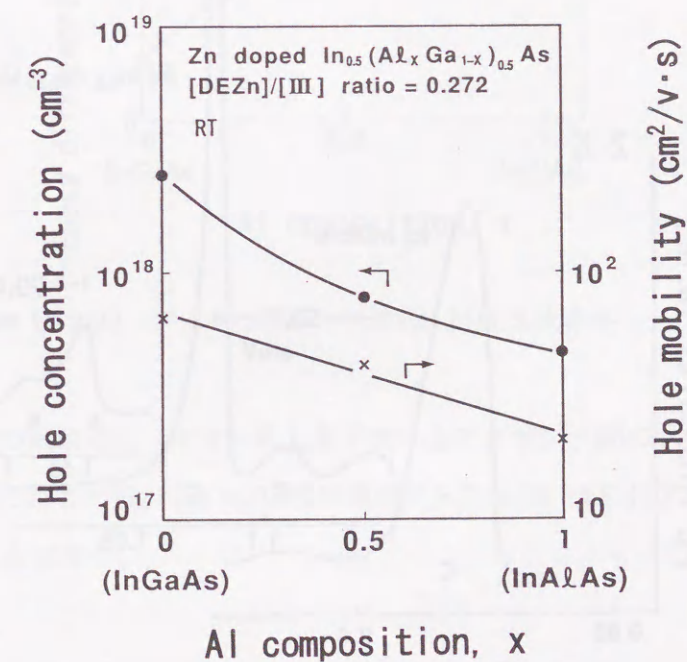


図 2.20 Zn ドープ In_{0.5}(Al_xGa_{1-x})_{0.5}As の電気特性の Al 組成依存性

一般に、ドーピング濃度が $5 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲では、不純物散乱による正孔移動度への影響の差は小さいことが知られているので (InP のデータ [19])、このホール移動度の低下は、Al 組成の増加に伴って、主に、混晶散乱の増加 (In と Ga の原子半径と、In と Al の原子半径の差は、後者の方が大きく散乱が生じやすい。) 、あるいは、高活性な Al に起因する欠陥等が関与した散乱体の形成によると考えられる。すなわち、Zn ドーピングによる影響ではなく、組成元素による本質的な問題に起因すると推定される。

次に、これらのサンプルの 2K での PL スペクトルを図 2.21 に示す。この図において、ピーク A はバンド端発光、ピーク B は InAl(Ga)As 特有の発光、そしてピーク C は D-A ペア発光である。InAlGaAs 及び InAlAs における ΔE (バンド端発光と D-A ペア発光位置のエネルギー差) は、それぞれ 56.7 meV と 90.4 meV であり、Al 組成の増加により D-A ペア発光がより深いエネルギー位置に遷移していることが分かる。InGaAs のバンド端発光は観察されていないが、別途測定したノンドープ InGaAs の結果との比較により ΔE は 17 meV と見積もられた。

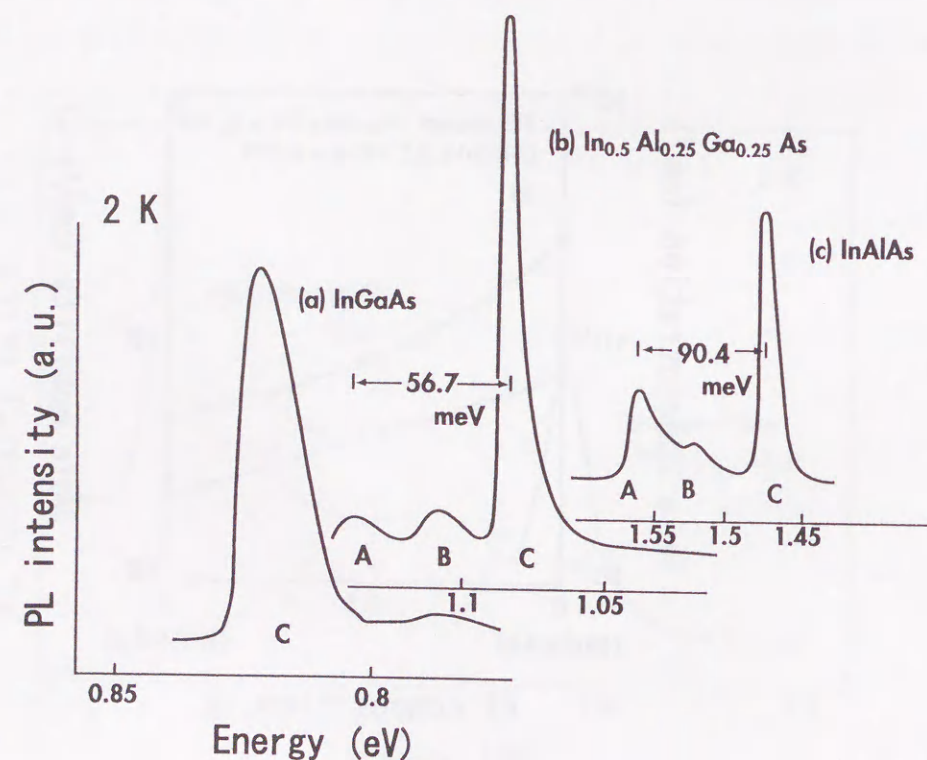


図 2.21 PL スペクトルの Al 組成依存性

これらの ΔE の Al 組成依存性を図 2.22 に示す。これより、 ΔE が Al 組成に対して線形に増加する傾向が分かる。一般に、この ΔE は次式で記述できる [20]。

$$\Delta E = E_D + E_A - e^2 / \epsilon_s R \quad (2.4)$$

ここで、 E_D 及び E_A は、ドナー及びアクセプタのレベル、 R はドナー準位とアクセプタ準位の距離、 ϵ_s は比誘電率である。

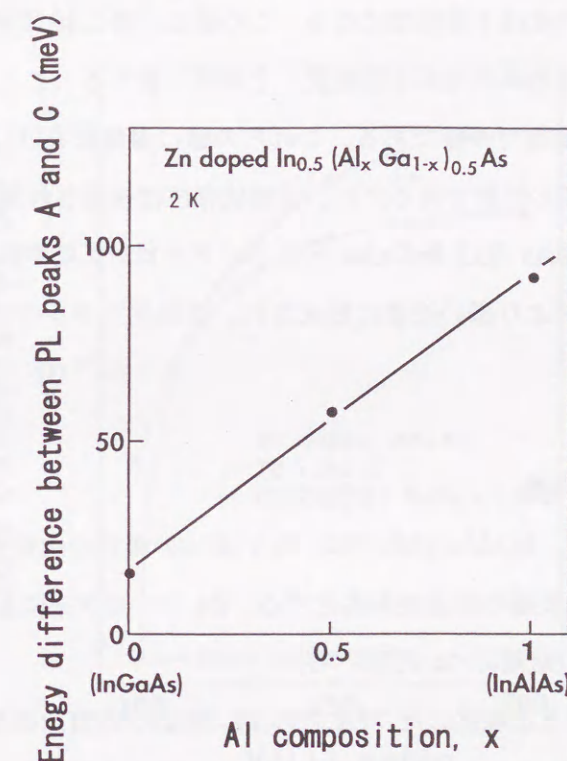


図 2.22 アクセプタレベルの Al 組成比依存性

式(2.4)において、その最終項は、イオン化したドナーとアクセプタ間のクーロン相互作用に関する項である。この項と E_D は数 meV 程度の値であるから、 ΔE はアクセプタレベル E_A とほぼ一致することになる。

また、正孔濃度と活性化エネルギーの関係は、近似的に次式で表すことができる[21,22]。

$$p \propto \exp(-E_a / 2kT) \quad (2.5)$$

ここで、 E_a は活性化エネルギーである。

この活性化エネルギー E_a とアクセプタレベル E_A が等価であると仮定すると、上記により式(2.5)の E_a に ΔE の値を導入して、 p 濃度を算出することができ、その結果、InAlAs と InGaAs の正孔濃度の比は4倍程度になる。この値は、図 2.18 で示した実験値 (InAlAs と InGaAs のドーピング効率の比が5倍程度) とほぼ一致する (ここで、 E_a は 2K での測定値であり、 p 濃度は室温での値である。これらの値に温度依存性は存在するが、上記比較は、おおよその相対値の比較であるため、温度依存性は相殺され無視することできる)。

以上の結果から、InAlAs 及び InGaAs への Zn ドーピング効率の差は、Al 組成増加に伴いアクセプタレベルがより深い位置に形成され、活性化エネルギーが変化することによって起因すると考えられる。

2. 6. 3 V/III比依存性

2.3 節で述べたように、InAlAs 成長では、低 V/III 比の条件で成長を行うと、ディープドナーを発生し InAlAs 成長層の結晶性が劣化する。Zn ドーピングにおいても、V/III 比依存性は顕著であった。その結果について述べる。

図 2.23 に、正孔濃度と正規化した 77K での PL 強度の V/III 比依存性を示す。成長温度は 700°C、ドーパント流量比 (DEZn/III) は 0.272 である。V/III 比の低下に伴い、正孔濃度、及び、PL 強度がともに低下した。特に、V/III 比 100 以下において、Zn ドープ InAlAs は高抵抗化した。

この高抵抗化の原因について考察する。InAlAs 成長層のバックグラウンド不純物濃度が大きな V/III 比依存性を有することを 2.4 節で述べた。低 V/III 比の成長条件では、ディープレベルが誘起され C-V 測定では高い不純物濃度を示すが、Hall 測定では電氣的に活性なキャリアのみを測定するため、Hall 濃度は 10^{16} cm^{-3} 以下を示した。したがって、本ドーピング条件では、電氣的に活性なドナーとアクセプタが補償して高抵抗化になったという説明はできない。また、別途行った InAlAs:Zn サンプルの SIMS 分析の結果、V/III 比変化による InAlAs 層中の Zn 濃度は一定であり、Zn の取り込み率の V/III 比依存性はなかつ

た。したがって、低 V/III 比成長では、InAlAs 中に取り込まれた Zn が何らかの原因で電氣的に不活性になったと考えられる。一方、図 2.10 に示したように、低 V/III 比成長では、InAlAs 中へ酸素の取り込みが増大する。高活性な Al と酸素は結合しやすいことから、V 族サイトに酸素が取り込まれ、その Al-O 結合を切って Zn が III 族サイトに入ることができず、結果として Zn が格子間原子となった可能性が考えられる。つまり、低 V/III 比の成長条件下における正孔濃度の低下は、Zn の取り込み効率の低下が原因ではなく、酸素を介在として Zn が電氣的に活性化されなくなったことに起因すると推察される。

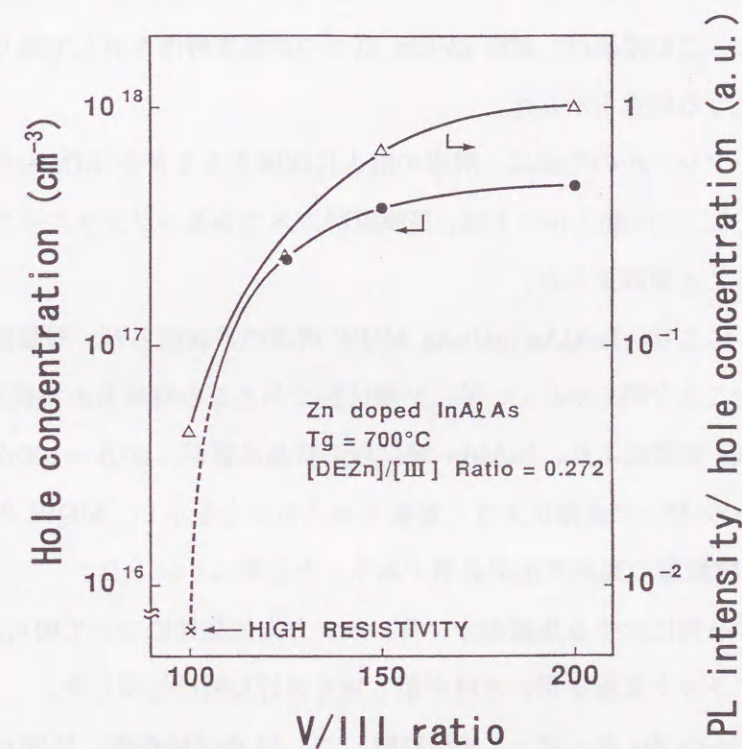


図 2.23 ホール濃度の V/III 比依存性

一方で、この結果は、InAlAs 高抵抗層が容易に成長できることを示している。すなわち、InAlAs においては、Fe 等のドーピングを必要とせずに InAlAs 高抵抗層を形成することができる。InAlAs はバンドギャップが 1.49 eV と比較的広いので、たとえば、半導体 LD の埋め込み層等への適用が期待される。

2. 7 結 言

MOVPE 成長による InAlGaAs の高品質化の検討を行い、以下の結果を得た。

- 1) InAlAs 層の不純物濃度が Hall 測定と C-V 測定で異なることを指摘し、その原因が高活性な Al を含むこの材料系のディープレベル生成にあることを明らかにした。上記測定値の相違は、電氣的に活性なキャリアのみを計測する Hall 測定と、固定電荷すべてを計測する C-V 測定の測定原理の相違によると考えられた。
- 2) InAlAs 高純度化の成長条件は、高成長温度・高 V/III 比であり、本実験系では、それぞれ 700°C 及び 200 において、 $n = 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の世界トップレベルの高純度結晶が実現できた。この結晶は、600 kV/cm 以上の逆電界特性を有しており、デバイス応用に十分耐えうる特性を示した。
- 3) 上記ディープレベルの生成は、酸素の混入に起因することを SIMS 分析により明らかにした。また、その混入ルートは、III 族原料ガスであるトリメチルインジウム (TMIn) からであることを同定した。
- 4) 極低温 PL により、InAlAs/InGaAs MQW 構造の界面揺らぎ、混晶揺らぎの程度が比較的小さいことを明らかにし、単一 V 族材料であるこの材料系の特長を示した。また、band-filling 効果により、InAlAs 障壁層の結晶品質が、20 Å ~ 100 Å 程度の InGaAs 井戸層からの PL 半値幅に大きく影響を与えることを示し、MQW の光学品質の改善に InAlAs 障壁層の高純度化が必須であることを明らかにした。
- 5) MQW 光学品質に対する基板のオフ角、オフ方向依存性について明らかにした。PL 半値幅は、フラット基板を用いた時が最も狭く良好な特性を示した。
- 6) InAlGaAs への Zn ドーピング特性に関して、Al 組成依存性、V/III 比依存性の観点から検討を加え、InAlAs に対しても良好な Zn ドーピングが得られることを明らかにした。ドーピングによる電氣的・光学的特性の低下は全く観測されず、デバイス適用に支障がないことを示した。また、Al 組成の増加に伴いドーピング効率は低下したが、これはアクセプタレベルがより深い位置に準位を形成し、活性化率が低下したためであることを明らかにした。
- 7) Zn ドープ InAlAs 層の正孔濃度は、成長時の V/III 比に大きく依存し、低 V/III 比において InAlAs:Zn が高抵抗化した。この現象は、高活性な Al と酸素の結合により Zn が III 族サイトに入ることができず格子間原子となったためと推察された。

以上の検討によって、MOVPE 成長において、高品質 InAlGaAs が再現性良く実現できるようになった。また、p 型ドーピング特性も明らかにし、デバイスへの適用を可能にした。これらの結果は、本論文第 4 章の新型受光素子の実現につながった。

参考文献

- 1) 米津、"光通信素子工学," 工学図書 (1984).
- 2) 池上監修、土屋、三上編、"半導体フォトニクス工学," コロナ社 (1995).
- 3) R. Chin, N. Horonyak, Jr., G. E. Stillman, J. Y. Tang, and K. Hess, *Electron. Lett.* **16**, 467 (1980).
- 4) F. Capasso, W. T. Tsang, A. L. Hutchinson, and G. F. Williams, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 38 (1982).
- 5) T. Kagawa, H. Iwamura, and O. Mikami, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 33 (1989).
- 6) K. Makita, T. Torikai, K. Fukushima, I. Watanabe, and T. Uji, *Proc. 16th Int. Symp. GaAs and Related Compounds*, Karuizawa, p. 907 (1989).
- 7) M. A. di F-Poisson, M. Razeghi, and J. P. Duchmin, *J. Appl. Phys.* **54**, 7187 (1983).
- 8) L. Aina, M. Mattingly, and L. Stecker, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1620 (1988).
- 9) S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley and Sons, Inc., New York, p. 114 (1969).
- 10) K. Makita, I. Watanabe, M. Tsuji, T. Torikai, and K. Taguchi, in *Proc. 10th Rec. Alloy Semicond. Phys. and Electronics Symp.*, Nagoya, p. 335 (1991).
- 11) R. Bhat, M. A. Koza, K. Kash, S. J. Allen, W. P. Hong, S. A. Schwarz, G. K. Chang, and P. Lin, *J. Crystal Growth* **108**, 441 (1991).
- 12) J. S. Roberts, C. C. Button, and A. Chew, *J. Crystal Growth* **135**, 365 (1994).
- 13) J. Singh and K. K. Bajaj, *J. Appl. Phys.* **57**, 5433 (1985).
- 14) E. F. Schubert, E. O. Gobel, Y. Horikoshi, K. Ploog, and H. J. Queisser, *Phys. Rev.* **B30**, 813 (1984).
- 15) D. F. Welch, G. W. Wicks, and L. F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 991 (1985).
- 16) *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, vol.1, ed. G. Brauer (Academic Press, New York) p. 841 (1963).
- 17) H. Asai, *J. Crystal Growth* **80**, 425 (1987).
- 18) F. W. Reier, E. Jahn, N. Agrawal, P. Harde, and N. Grote, *J. Crystal Growth* **135**, 463 (1994).
- 19) J. Kuphal, *J. Crystal Growth* **54**, 117 (1981).

- 20) K. -H. Goetz, D. Bimberg, H. Jurgensen, J. Selders, A. V. Solomonov, G. F. Glinskii, and M. Razeghi, *J. Appl. Phys.* **54**, 4543 (1983).
- 21) J. J. Yang, W. I. Simpson, and L. A. Moudy, *J. Appl. Phys.* **53**, 771 (1982).
- 22) E. H. Putley, "The Hall Effect and Semi-conductor Physics", Dover, New York, p. 122 (1960).

第3章 InAlGaAs 選択成長

3.1 緒言

光通信用半導体デバイスの構成材料として InAlAs/InGaAs 系考えた場合、従来の InP/InGaAs 系材料に対する優位点として、主に次の二点が挙げられる。①伝導帯不連続エネルギー ΔE_c が 0.5 eV と大きいこと、②Ⅲ族ガスのみの切り替えでヘテロ界面が形成できるので、急峻な界面を得やすいことである。この①の特長を利用して、1995 年に高温特性を有する半導体レーザ (LD)[1]が報告されて以来、この材料系への興味と期待が急速に広がっている。この InAlAs/InGaAs MQW LD では、大きな伝導帯不連続エネルギー ΔE_c を利用して電子の閉じ込め効果を改善させ、動作温度 85℃、出力 5 mW 以上の条件下で 10 年に近い推定寿命 (8 万 2 千時間) を得ている。特に注目すべき点は、従来、デバイスの信頼性の観点から疑問視されていた Al 系光デバイスにおいて、高寿命を合わせて達成している点である。これらの結果を契機として、InAlGaAs 系材料の適用による光デバイスの特性改善を目指す研究開発活動が、実用化をも視野に入れて考えられるようになってきた。しかしながら、これら Al 系 LD の構造は、Al を含む材料での選択成長が困難であったために、リッジ型構造に留まっており、しきい値電流が高いなどの問題点を有していた。低しきい値化には埋め込み構造が適していることが知られているが、それを実現するためにも、InAlGaAs 材料における高選択比の選択成長の実現、技術確立が望まれた。

一方、InGaAsP 材料においては、構成元素として Al のような高活性な原子を含有していないために、高選択比の成長は容易に可能であり、さらに、近年、選択成長におけるバンドギャップ制御技術が開発されて以来、光デバイス、特に集積素子への適用が急速に進展している。この技術の特長は、被成長領域に対して相対時する一対のストライプ形状のマスク幅をウエハ面内で変化させることで、組成及び膜厚の異なる成長層を一括成長できる点にある。1991 年に光デバイスの作製に適用した例[2,3]が報告されて以来、その選択成長技術は基礎検討[4,5]を含めて盛んに研究が行われ、光デバイス、及び、光集積素子の基盤技術の一つとして確立されてきた。この選択成長におけるバンドギャップ制御技術では、そのバンドギャップ制御量を拡大する目的で多重量子井戸 (MQW) 構造を利用することが多い。これは、マスク幅に対する組成変動 (バルク層内の効果) に加えて、量子井戸幅変化に起因する量子準位の変動が加算できるので、バンドギャップ制御量をより大きく取ることができるからである[4,5]。この量子準位の変動に着目すると、 ΔE_c が大きな

InAlAs/InGaAs 系材料においては、さらに大きなバンドギャップ制御量を期待することができる。この点からも Al 系材料の選択成長技術の開発、確立が望まれた。

本章では、InAlGaAs 系材料の高選択比成長技術の開発について述べる。選択成長条件、及び、ウエハの前処理工程の最適化により、InAlAs における高選択比成長を初めて実現した。また、InAlAs 選択成長のメカニズムについて基礎検討を行い、種々の知見を得た。さらに、InAlAs/InGaAs MQW 選択成長において、従来の InP/InGaAs MQW でのバンドギャップ制御量のレコード 253 meV を大きく越える、354 meV の制御量を実現し、InAlGaAs 系材料の優位性を示した。

3.2 Al 系材料の選択成長の課題

Al 系材料の選択成長の課題は、高活性な Al の影響によりマスク上に多結晶が析出し、良好な選択比が得られない点にある。この研究を開始した 1995 年当時、InAlGaAs 選択成長に関する報告例は、著者等が知る限り二例のみであった。一つは、半導体 LD の電流ブロック層に InAlAs/InGaAs MQW 構造を適用するために行った基礎実験である[6]。その結論として、InAlAs の累積膜厚が 100 nm 以上では多結晶が析出し、選択性が低下するとしていた。もう一つは、InAlAs/InGaAs MQW 選択成長に関する報告である[7]。InP をクラッド層とした DH 構造を作製しているが、InAlAs 層の膜厚はトータルで 100 nm 以下であり、その範囲の膜厚であれば選択比を確保できることを示していた。いずれの報告もマスク上の多結晶析出の抑制が不完全であり、InAlAs 選択成長をデバイス作製に適用できうる十分なレベルにはないと考えられた。

一方、良く知られた Al 系材料である AlGaAs においては、HCl ガス等の腐食性ガスを用いて選択成長を行った報告例がある[8]。この報告では高選択比成長が達成されているが、腐食性ガスを使用していることから二つの課題が挙げられる。一つは成長膜中への不純物の取り込みである。HCl ガス等は水分等が ppm オーダーで混入していることが知られており、これを InAlAs 選択成長に適用した場合、第2章で述べた酸素取り込みによる結晶性の低下が懸念される。もう一つは、腐食性ガスが MOVPE 装置本体に与えるダメージである。とくに、減圧成長装置の場合、排気系に圧力コントロールバルブを有しており、このバルブの腐食が懸念される。

以上のように、Al 系材料の選択成長においては、その高活性な Al 原子をどう扱うかがポイントになる。次節では、まず、その Al の比率を小さくした InAlGaAs 選択成長に関

して検討した結果について述べる。

3. 3 InAlGaAs 選択成長 (Al 組成が小さい場合: < 0.1)

InAlGaAs 選択成長は、2.2 節で説明した減圧 MOVPE 法により行った。選択成長基板として、図 3.1 に示すように、InP(100)基板上に、[011]方向に幅 $2\ \mu\text{m}$ の成長領域(W_o)、及び、これを挟む一対のストライプ形状の SiO_2 マスクを形成したものを用意した。 SiO_2 マスクは、熱 CVD (chemical vapor deposition) 法によって形成し、その膜厚は $0.12\ \mu\text{m}$ とした。 SiO_2 マスクのストライプ幅(W_m)は、5, 10, 20, 40, $60\ \mu\text{m}$ とした。また、選択成長した四元組成層は、マスクの影響の無い通常成長領域において $\text{In}_{0.528}\text{Al}_{0.087}\text{Ga}_{0.385}\text{As}$ であり、成長速度 $1\ \mu\text{m}/\text{h}$ で、膜厚 $0.3\sim 0.6\ \mu\text{m}$ 程度を成長した(後述のように、選択成長層の組成や膜厚はマスク幅により変化する)。この時の成長温度は 700°C 、V/III比は 200 である。また、リファレンスとして成長した InGaAs の成長温度は 650°C 、V/III比は 150 であった。

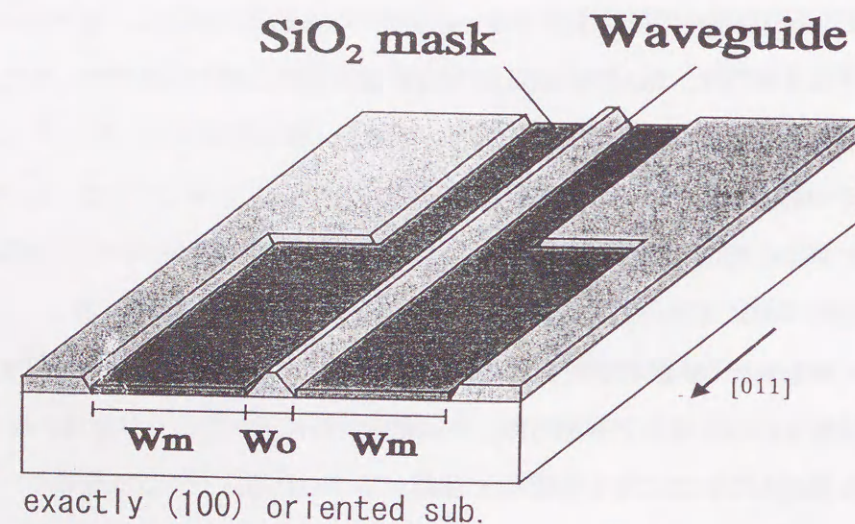


図 3.1 選択成長マスク形状

図 3.2 に InAlGaAs 選択成長の表面モホロジーを示す。観察は、ノマルスキー型干渉顕微鏡を用いている。マスク幅 $40 \times 90\ \mu\text{m}$ 上に、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の多結晶が数個認められる程度の良好な選択性を有していることが分かった。成長膜厚は $0.3\ \mu\text{m}$ であり、前述の報告例における InAlAs 選択成長の結果[6,7]より高選択比を示していると言える。但し、こ

の実験の Al 組成は 0.087 であり、InAlAs の場合の 0.48 より極めて少ない。今回の高選択比成長の結果は、Al 組成が少ないため、高活性な Al の影響が少なかったことによるとも考えられた。

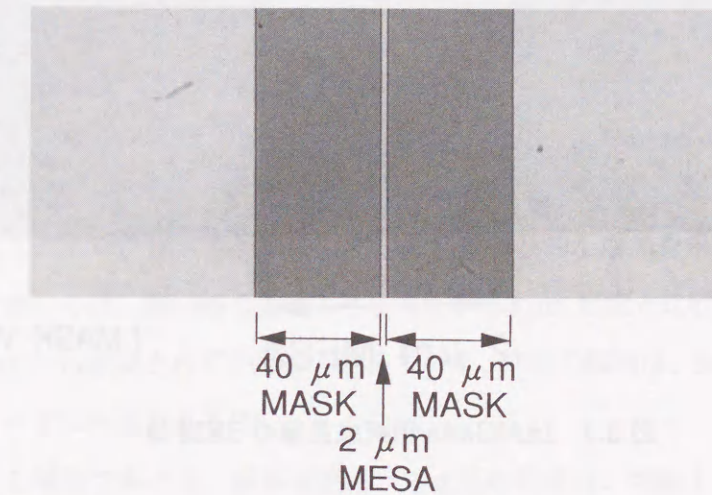


図 3.2 $\text{In}_{0.528}\text{Al}_{0.087}\text{Ga}_{0.385}\text{As}$ 選択成長の表面モホロジー

また、図 3.3 には、InAlGaAs 選択成長の二次電子走査顕微鏡像 (SEM 像) を示す。マスク幅 $10\ \mu\text{m}$ 、選択成長幅 $2\ \mu\text{m}$ のサンプルである。メササイドの(111)面およびメサトップの(100)面が明瞭に観察できており、Al を含む InAlGaAs 系材料においても InGaAsP 系材料と同様な良好な選択成長形状が形成されていることが確認できる。Al 系材料の選択成長の場合、マスク上から成長領域に供給される Al 原子が、その高活性な性質のためにマスクと成長領域界面でトラップされ、エッジ成長を促進することが懸念されたが、図 3.3 の結果ではエッジ成長は観測されなかった。

次に、InAlGaAs 選択成長における成長速度の増大効果のマスク幅依存性を InGaAs と比較して示した結果を図 3.4 に示す。各マスク幅に対する成長膜厚を、マスクが無い領域の膜厚で規格化して示した図であり、成長膜厚測定には触針型段差測定装置 (α -step) を用いた。InAlGaAs 選択成長の場合も、Al 組成が小さいためか InGaAs 選択成長とほとんど同様の傾向であった。図 3.4 より、マスク幅 $40\ \mu\text{m}$ において約 2 倍の成長速度の増大効果が得られていることが分かる。

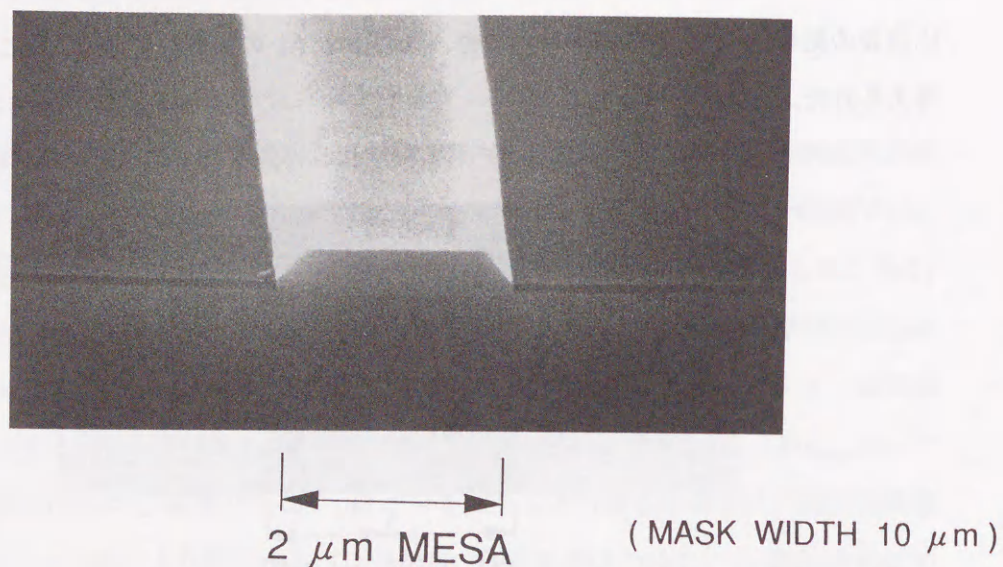


図 3.3 InAlGaAs 選択成長層の SEM 像

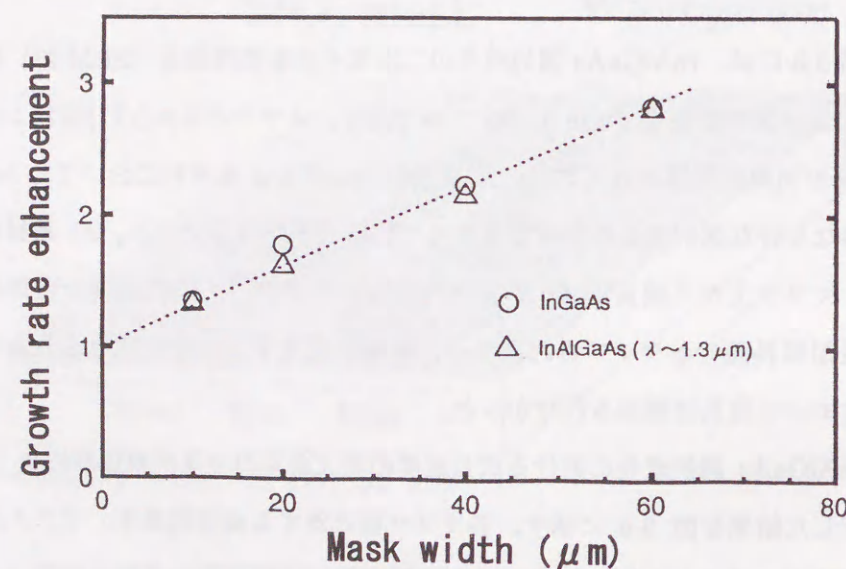


図 3.4 成長速度のマスク幅依存性

上記の結果は、InGaAsP 系材料と同様に、マスク上のガス原料拡散、あるいは、原子のマイグレーションによって、成長領域に供給される原子数が増加し、成長速度が増大したものと理解できる。一般に、MOVPE 成長における原子のマイグレーションはおおきく見

積もっても $\sim 10 \mu\text{m}$ 程度と考えられており、図 3.4 の結果のようにマスク幅 $60 \mu\text{m}$ 域までにわたり線形に成長速度増大が見られることは、マスク上のガス原料拡散が大きく寄与しているものと予想される[4]。

ここで、図 3.4 において、成長速度増大がマスク幅 W_m と比例関係にある点について考察を述べる。本選択成長条件において、成長層は(111)B 面を側壁として台形状に積層される(メサ形状)。その(111)B 面は基板と 54° の角度をなすので、成長に伴い成長幅は $2d \cdot \cot 54^\circ$ だけ狭くなる(ここで d は成長厚)。よって、計算上は、成長厚 d が大きくなるに従い成長領域が狭くなり、成長速度が大きくなる。つまり、成長速度増大とマスク幅の関係は、マスク幅増加とともに、線形関係よりわずかに指数関数的な増加を示すことになる。しかし、本実験においては、開口幅 $2 \mu\text{m}$ に対し成長厚 $0.3 \mu\text{m}$ 程度と比較的薄膜であり、上記の効果は実験的には観測されていないと考えている。同様の傾向は、Suzuki らの InGaAsP 選択成長のデータにも見られる[5]。

上記に関する補足であるが、成長速度とマスク幅の関係は、理論上、原料ガスのマスク上の拡散距離、つまり濃度分布も考慮する必要がある。マスク上では原料ガスは消費されず、開口幅(成長領域)でのみ消費されるので、定常状態を考えるとマスク上から成長領域に向かって、指数関数的に減少する分布を有することになる。この分布関数の傾斜はガスの拡散定数により決まり、マスク幅が広くなると成長領域へのガス供給の増分が減少する。よって、上記、成長厚による開口幅(成長領域)の減少と、このガス原料の供給量の飽和現象は、成長速度に対してトレードオフの関係にあることになる。しかし、図 3.4 の実験結果は、上記のように、これらの詳細な現象まで観測されていないと考えている。なお、原料ガスのマスク上の拡散に関しては、3.5.1 項(選択成長層の場所依存性・ガス拡散)で実験結果を交えて具体的に検討する。

次に、InAlGaAs 選択成長において、原子の取り込み率の相違がどのように変化したかを調べるために、オージェ電子分光(AES)分析により、各マスク幅に対する組成変動を測定した。その結果を図 3.5 に示す。測定装置は、PHYSICAL-ELECTRONICS 社製 PHI-660 型である。測定条件としては、電子銃の加速電圧 5 kV 、試料電流約 20 nA 、イオン銃 Ar^+ 、測定領域約 $0.5 \mu\text{m} \phi$ を用いた。マスク幅 $W_m = 0$ のデータ、すなわち通常成長における組成データをリファレンスとして、その組成と各膜厚に対して得られた選択成長領域の組成とを対比することにより、マスク幅依存性を算出している。

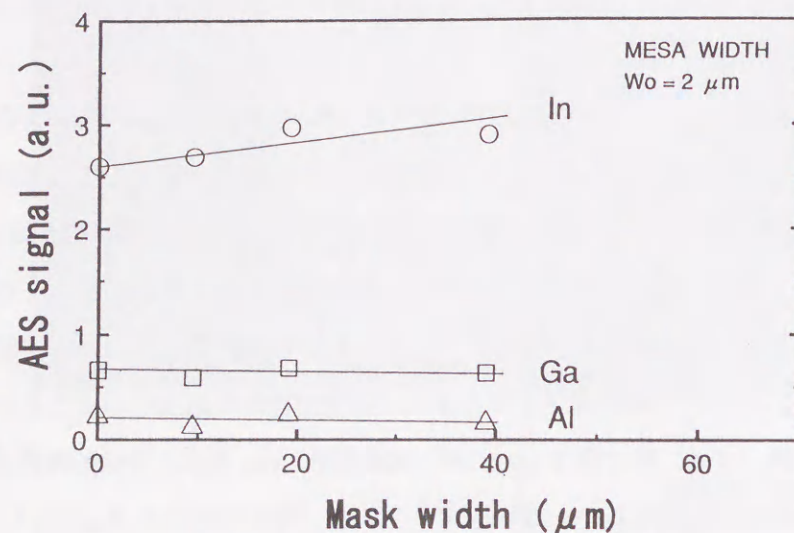


図 3.5 InAlGaAs 選択成長における原子取り込み率の変化

図 3.5 から、マスク幅増大に伴い、In の取り込み率のみが線形的に増加していることが分かる。Ga 組成や Al 組成については、顕著な変化は見られなかった。よって、InAlGaAs 選択成長においても、In 取り込み増加による組成の長波長化シフトが生じることになる。この実験における最大の興味は、Al の取り込み率がマスク幅に対してどのように変化するかにあった。InGaAs(P)選択成長においては、In の取り込みが増大し、組成が長波長化することが既によく知られている[2-5]が、その組成変動は選択成長層への歪の導入を意味する。InAlGaAs 選択成長において、Al の組成が増加することになれば、この InGaAsP 系の歪導入を相殺することができ、デバイス適用上の優位点になると考えられたが、結果は上記のように InGaAsP 成長と同様に In の取り込み増加であった。本実験では、成長した InAlGaAs 層の Al 組成が少ないため、顕著な効果が見えていない可能性もあり、この点に関する詳細な検討は後述の 5.3.2 項（選択成長における原料取り込み率変化と成長速度増加）で再び行う。

次に、In の取り込み率増大による InAlGaAs 組成の長波長化の確認実験を行った。図 3.6 に、選択成長時の各マスク幅に対する室温 PL ピークの測定結果を示す。選択成長幅は 2 μm である。測定には、マイクロ PL 測定装置 (μ-PL) を用いた。励起光源は Ar レーザ 5mW、ND20 フィルタ使用を入れて、Ge のディテクターで検出している。また、ビームスポットは対物レンズによって 1 μm φ に絞られている。

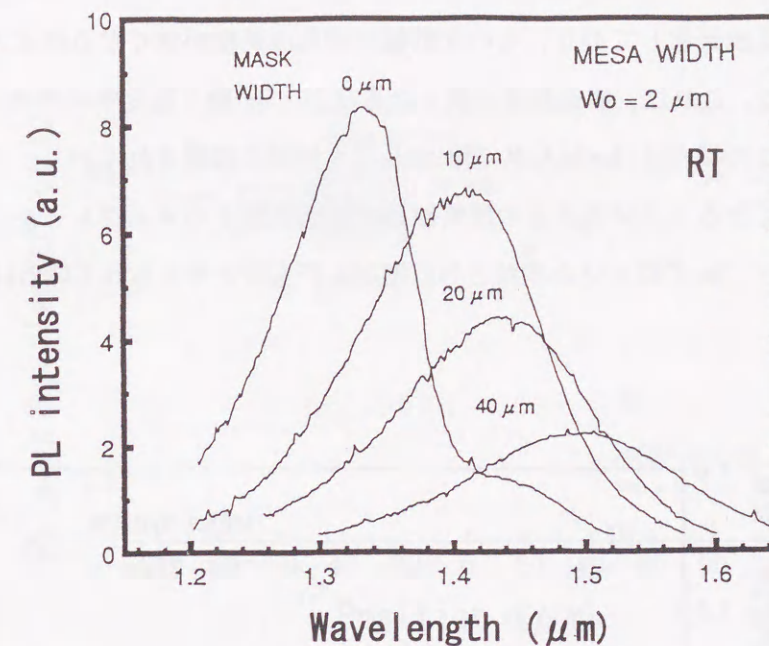


図 3.6 InAlGaAs 選択成長における PL ピークシフト

図から分かるように、マスク幅増加に伴い PL ピーク波長は長波長化し、マスク幅 40 μm に対して 170 nm 程度のピークシフトが観測されている。この実験においては、マスク幅 0 において格子整合しており、これに対応して最も高いピーク強度と狭い半値幅が得られている。マスク幅拡大に伴い In の取り込み率が増え、これに伴う歪導入量が増加するため、結晶性が劣化して、ピーク強度低下、及び、半値幅増大を引き起こしているものと理解される。ここで、 $\text{In}_{0.528}\text{Al}_{0.087}\text{Ga}_{0.385}\text{As}$ のバンドギャップは、波長にして 1.3 μm 程度である。同じ 1.3 μm 組成の InGaAsP の減圧選択成長におけるピークシフト幅は ~100 nm 程度であったので、バルク層選択成長において、InAlGaAs 系の PL ピークシフトの方がより大きい傾向を有していると言える。

図 3.6 の結果に加えて、異なる選択成長幅 W_0 の試料での PL ピークシフトの選択成長幅依存性を図 3.7 に示す。PL 測定のポイントは、いずれのサンプルにおいても選択成長幅 W_0 の中央部において行った。選択成長幅 W_0 の広いサンプルでは、中央部とマスク近傍では組成のずれが生じていることが予測されるが、デバイス応用を考えた場合、中央部のみを使う（マスク近傍はエッチオフする）ことが一般的であるため[3]、中央部の組成変動

について測定している。

選択成長幅 W_o ; 2, 5, 15 μm に対し、いずれの場合もマスク幅に対して PL ピーク波長が線形近似で長波長化しており、その変動幅は選択成長幅が狭くなるほど大きくなっていることが分かる。これは、成長領域が狭くなるほど、In 取り込み率が増加していることを示している。この傾向は InGaAsP 選択成長でも同様に確認されており、その理由は、選択成長幅が狭くなると、マスク上の原料拡散に加えて原子のマイグレーション効果が相対的に大きくなり、In の取り込み率がさらに増加したものと考えられている[4,5]。

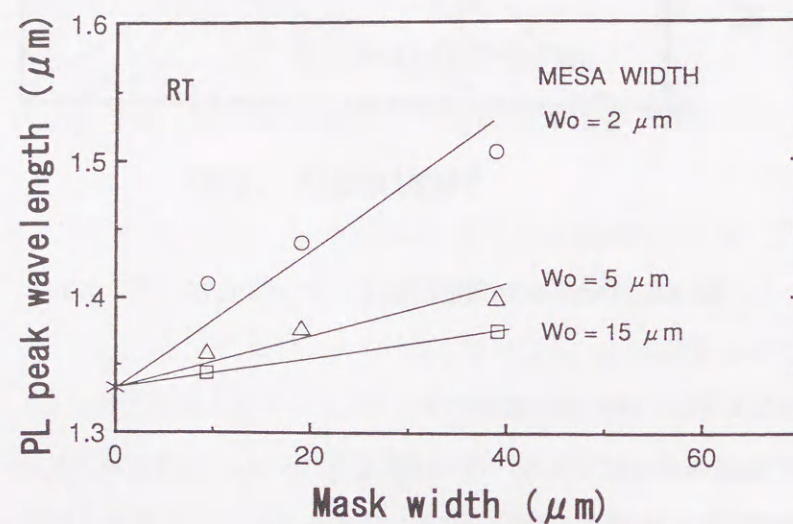


図 3.7 PL ピークシフトの選択成長幅依存性

次に、マスク幅変化に対するストライプ方向での PL ピークシフトの急峻性を確認するために行った実験の結果について述べる。このストライプ方向における組成急峻性は、デバイス設計上のトレランスを考える上で重要になってくる。実験結果を図 3.8 に示す。内挿図は用いたマスク形状である。選択成長幅 W_o は 2 μm であり、マスク幅 10 μm と 20 μm が隣接している。その界面を基準位置として、PL ピーク変化を示した結果であるが、図から、 $\pm 40 \mu\text{m}$ 程度で各マスク幅に対する PL ピーク値が飽和に達していることが分かる。この急峻性は InGaAsP 選択成長の場合と同程度であり、Al 原子に起因する特徴的な結果は観測できなかった。

以上の結果から、InAlGaAs 材料での選択成長において、比較的良好な選択性が得られ、

かつ、結晶品質もデバイス適用上支障のないレベルであることが確認できた。

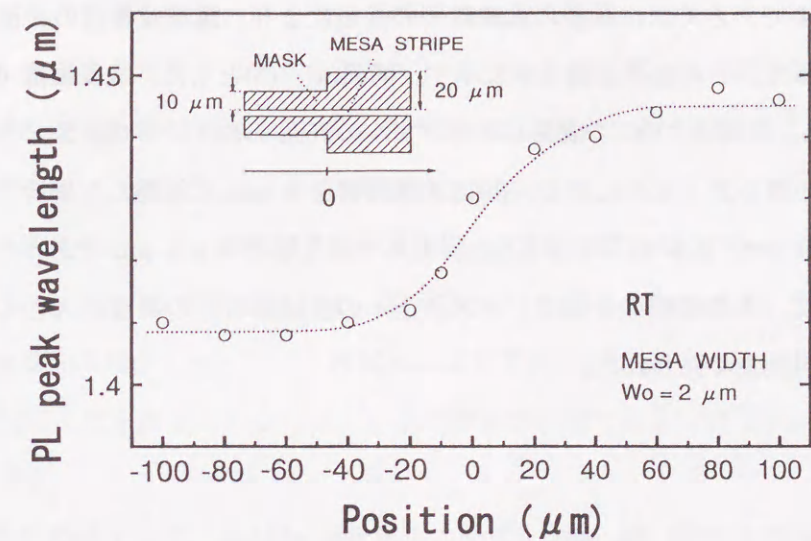


図 3.8 選択成長ストライプ方向の PL ピークシフトプロファイル

3. 4 InAlAs 選択成長

前節では、 $\text{In}_{0.528}\text{Al}_{0.087}\text{Ga}_{0.385}\text{As}$ と比較的 Al 組成が小さな材料系での選択成長について述べてきた。ここでは、InP 基板に格子整合する $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ の選択成長について検討する。現在までに、InAlAs において、デバイスへの適用を可能とする膜厚 0.4 μm 程度以上の高選択比成長を実現した報告例は全くない。

選択成長用の基板は、前節で用いた基板と同様に、InP(100)基板上、[011]方向に幅 W_m の一対の SiO_2 マスク (熱 CVD により 0.12 μm 堆積) を形成したものをを用いている。選択成長領域幅 W_o は、ここでも実験パラメータとして用いており、2, 5, 10 μm とした。マスク幅 W_m は、0~200 μm まで変化させたものを用意した。

当初、成長条件として、通常成長における条件、すなわち成長温度 700 $^{\circ}\text{C}$ 、V/III 比 200、成長速度 1.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ で成長したが、この場合、従来の報告[6,7]と同様、マスク上に粒系 1 μm 程度の無数の多結晶が析出した。この多結晶析出の程度は、成長温度の低下及び成長速度の減少により若干の改善を見たが、最も効果的であったのは、選択成長基板の前処理手法であった。最適化前処理手法を以下に示す。

有機洗浄 → N₂ブロー → BHF 2sec. etch(SiO₂マスクエッチ) → 水洗>10min. → N₂ブロー
→ H₂SO₄:H₂O₂:H₂O(5:1:1)30°C 30sec. etch(InP 基板エッチ) → 水洗>30min.

この工程の中で、とくに、最後の水洗時間の長短により、選択成長後の表面モロロジーが大きく異なった。この結果を図 3.9 に示す。同図(a)、(b)ともに、成長温度 650°C、成長速度 0.6 μm/h、V/Ⅲ比 200 で成長したサンプルの表面モロロジーである。ここで、(a)は上記の最適前処理を施したのに対し、(b)は水洗時間を 5 min に短縮した場合である。マスク幅 W_m は 10 μm、成長幅 W_o は 2 μm、そして成長膜厚は 0.4 μm であった。この図から分かるように、水洗時間の長短で、マスク上への多結晶析出の程度が大きく異なった。この傾向は再現性良く見られた。

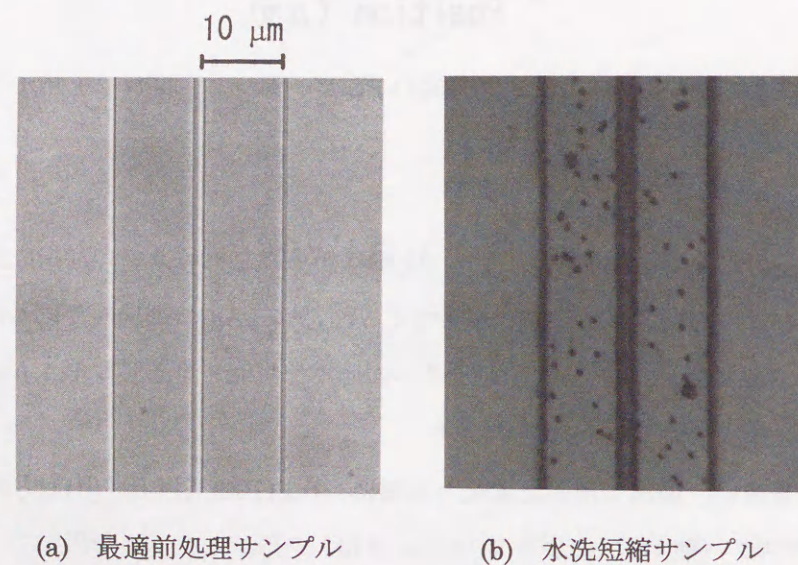


図 3.9 InAlAs 選択成長後の表面モロロジー

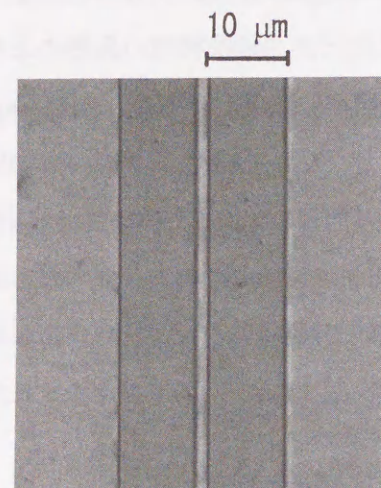
従来、InAlAs 選択成長においては、Al の活性度が高いためにマスク上へ多結晶が多く析出し、高選択比成長が困難と言われてきた[6]。しかしながら、図 3.9 の結果から、多結晶の析出を抑制するために重要なことはマスク上の清浄度にあり、マスク上に存在する多結晶の核になり得る原子、あるいは、分子をいかに完全に除去するかであると考えられる。現在、この原子あるいは分子の正確な同定はできていないが、大気中の無機炭素、あるい

は、半導体エッチングによる被エッチング物質（エッチャントとの反応物を含む）の再付着を疑っている。特に、前者に関しては、別途の実験により、半導体表面のエッチング後に清浄表面を大気に晒すと、大気中の無機炭素が瞬時に半導体表面に付着することが確認されており、その対策として、エッチング終了は大量の超純水を注入することによりエッチング停止、そのまま水洗する手法を取っている。このときの水洗時間の長短により、結晶成長後の基板と成長層の界面における、酸素及び炭素濃度に変化が出ることを Auger 分析により確認している。SiO₂ マスクは単結晶ではないので、ダングリングボンドの出現に差異はあると考えられるが、無機炭素の付着に関しては同様の傾向を持つと考えている。

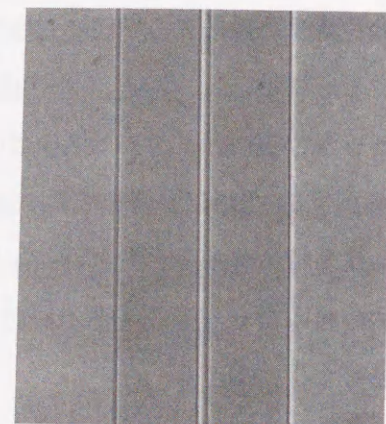
上記のように、InAlAs 選択成長では、高活性な Al を含んでいるので、他の材料系の選択成長より多結晶が発生しやすいが、超純水による基板の前処理 (>30 min.) により、多結晶発生の起因となる原子、あるいは、分子の除去が可能であり、高選択比の成長が実現できたと考える。

なお、上記前処理手法は、InAlAs 選択成長の研究を開始した 1995 年当時の最適手法である。1998 年現在、マスク基板表面のクリーニングをより確実に行うために、酸素プラズマによるアッシング工程を基板前処理の最初に入れている。O₂ アッシングは、通常、素子作製等のプロセスにおいて、ウェハー上にわずかに残ったレジストを完全に除去するために行う工程であるが、上記のように Al 系の選択成長ではマスク基板上の清浄度が高選択比に大きく影響するために、この工程を導入した。アッシング条件は、酸素雰囲気 0.8 Torr において、励起パワー 200 W で 15 分間である。その後、前述の前処理工程を引き続き行うが、このアッシング工程を導入したことにより、最終の水洗時間を 10 分程度に短縮しても、図 3.9(a)と同程度の高選択比の成長が再現性良く得られている。この O₂ プラズマ処理の効果は、マスク基板形成時 (SiO₂ デボ及びウェットエッチング工程を含む) の有機炭素による汚染の除去、及び、半導体層表面の強制酸化にあると考えている。マスク基板上の有機炭素を燃焼除去し、且つ、半導体表面を 10 nm 程度強制酸化、その後の BHF エッチングで除去することにより (マスク表面も含む)、表面の汚染物質を除去していると考えている。このことは、Al 系の選択成長において、前処理によるマスク基板の清浄化が極めて重要であることの傍証であるといえる。

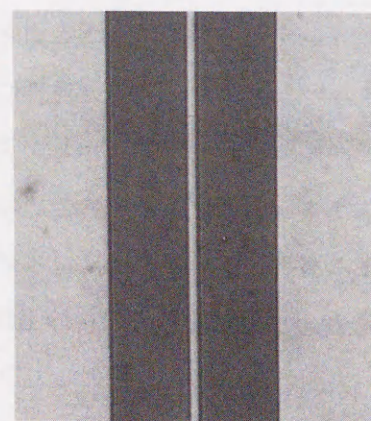
選択比の程度は、前述のように、成長温度や成長速度に関しても依存した。次にこの成長条件依存性について述べる。図 3.10 に、成長条件の異なる 4 つのサンプルの表面モロロジーを示す。



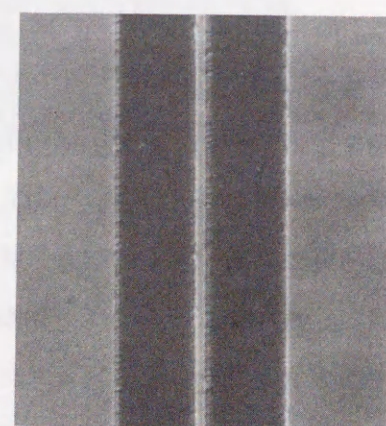
(a) $T_g = 700^\circ\text{C}$ 、成長速度 $0.6 \mu\text{m/h}$



(b) $T_g = 650^\circ\text{C}$ 、成長速度 $0.6 \mu\text{m/h}$



(c) $T_g = 650^\circ\text{C}$ 、成長速度 $1.0 \mu\text{m/h}$



(d) $T_g = 650^\circ\text{C}$ 、成長速度 $1.6 \mu\text{m/h}$

図 3.10 InAlAs 選択成長の成長条件依存性

同図(a)は成長温度 700°C 、成長速度 $0.6 \mu\text{m/h}$ 、(b)は 650°C 、 $0.6 \mu\text{m/h}$ 、(c)は 650°C 、 $1.0 \mu\text{m/h}$ 、(d)は 650°C 、 $1.6 \mu\text{m/h}$ である。マスク幅 W_m は $10 \mu\text{m}$ 、成長幅 W_o は $2 \mu\text{m}$ 、そして成長膜厚は $0.5 \mu\text{m}$ であった。高温成長の(a)においては、マスク上に粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の多結晶が $20 \mu\text{m}$ 間隔程度以下で観測された。一方、成長温度 650°C においては、低成長速度の(b)では多結晶析出のない高選択比成長が達成された。成長速度の増加に伴い ((c)→(d))、マスク上への多結晶の析出が多くなり、(d)においてはマスク端にエッジ成長が確認された。

これらの実験から、比較的低温・低成長速度の条件が、多結晶析出の抑制に効果的であることが分かる。この低温化による高選択比の傾向は、Al 系材料においても、選択成長の支配的メカニズムが原子のマイグレーションではなく、原料ガスの拡散・分解過程で支配されていることを示唆している。なぜなら、Al 原子のマイグレーションが支配的であれば、高温化によって原子の運動エネルギーを増加させ、成長領域まで移動する確率を上げる方が、高選択比を得やすいと考えられるからである。この選択成長のメカニズムに関しては、次節で詳細に検討する。

ここで、結晶品質、特に純度に関して補足しておく。2.3 節で InAlAs の高品質化には、成長温度 700°C 、V/III 比 200 の高温・高 V/III 比条件が重要であると結論づけた。もちろん、選択成長においても高品質化を図るためにはこの条件を採用することが望ましい。しかしながら、結晶性の低下の原因が、III 族原料 TMIIn からの酸素不純物の取り込みにあるので、成長速度（原料供給量）を低減することによっても高純度化することが可能である。選択成長の場合、多結晶析出抑制のため低温成長が要求されるが、その一方で低成長速度も要求されるので、純度の問題はここで相殺されている。実際、成長温度 650°C 、成長速度 $0.6 \mu\text{m/h}$ の条件下での InAlAs 不純物濃度は $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と、2.3 節で示した高純度結晶（この時の成長速度は $1.6 \mu\text{m/h}$ ）の純度とほぼ同程度を達成している。

3.5 InAlAs 選択成長メカニズム

InGaAsP 系材料における選択成長メカニズムは、すでに詳細な検討[4,5]がなされており、マスク幅増加に伴い In の取り込み量が増大し、成長組成が長波長化することが知られている。一方、InAlGaAs 系についての報告例は全くないが、前節で述べてきたように $\text{In}_{0.528}\text{Al}_{0.087}\text{Ga}_{0.385}\text{As}$ 選択成長においては、InGaAsP 系と同様に組成が長波長化する結果を示した。しかしながら、Al 組成が大きな $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ 選択成長に関しては、別の視点か

ら、そのメカニズムが注目される。それは、原料である TMAI の気相拡散定数が TEGa の 2 倍程度大きいことである [9]。つまり、Al の取り込みが大きくなり、選択成長組成が短波長化する可能性がある。このことは、デバイス応用を考える上で興味を持たれる。なぜなら、上記仮説が正しい場合、InGaAsP 系と InAlAs を積層したヘテロ選択成長層では、両者の組成変化による格子不整合の変化を逆方向にできる可能性があり、これより（緩和しない状態での）導入歪が相殺、あるいは、低減された超格子構造が自己生成的にできる可能性を有しているからである。

この節では、この InAlAs 選択成長のメカニズムについて、光学測定、組成分析、断面観察等を通じて検討を行った結果について述べる。上記予測に反して、InAlAs 選択成長においても In 取り込みの増大が観測され、原料ガスの分解過程での拡散の重要性が示唆された。

3. 5. 1 選択成長層の場所依存性・ガス拡散

InAlGaAs 系材料の選択成長における成長機構、定量的なガス拡散長については、全く報告がない。特に InAlAs 選択成長では、Al 原子は化学的に活性であり、ガス拡散現象が濃度勾配を反映した指数関数的減衰とは異なり、マスク端近傍で取り込みが増え Al が偏析することが懸念された。そこで、InAlAs 選択成長における成長層厚の場所依存性について、InGaAs 選択成長と比較検討を行った。

図 3.11 に、InP パターンニング基板上に InAlAs 及び InGaAs を $0.3\ \mu\text{m}$ （マスクの影響のない領域での膜厚）成長した場合の、選択成長マスク端からの成長層厚分布（成長速度増加率、平坦部で規格化）を示す。

成長温度 T_g はともに 650°C である。InAlAs 選択成長においても、InGaAs 選択成長と同様の成長速度分布を示しており、Al の高活性に起因した特異なプロファイルは生じていないことが分かる。図から、原料ガスの拡散は、 $W_m = 20\ \mu\text{m}$ の場合にマスク端から $100\ \mu\text{m}$ 程度まで拡がっていることと、マスク幅 W_m の拡大により、さらにその拡散範囲が広がっていることが分かる。拡散距離のマスク幅依存性は、マスク幅 W_m の拡大によって拡散供給される原料が多くなり、濃度勾配が強くなったためと理解できる。この結果は、活性な Al 原料種を用いる InAlAs 選択成長においても、原料ガスの濃度勾配による拡散メカニズムを介して選択成長が進行していることを示している。

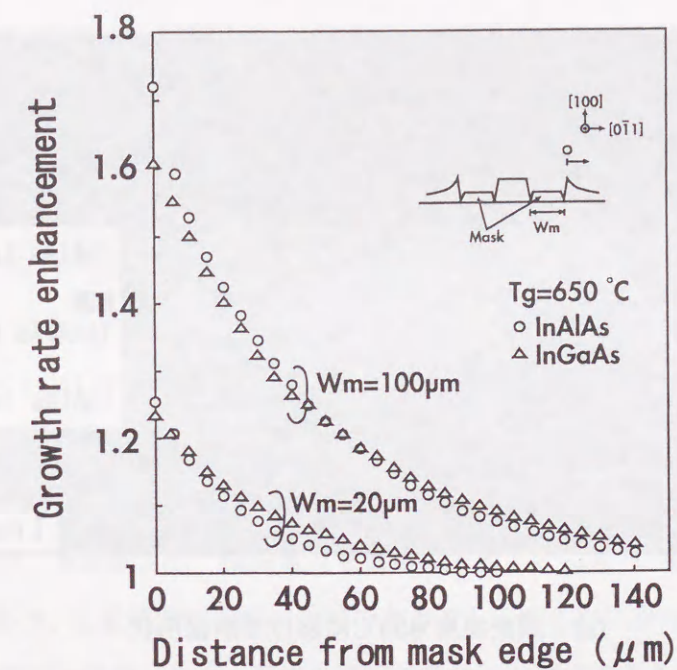
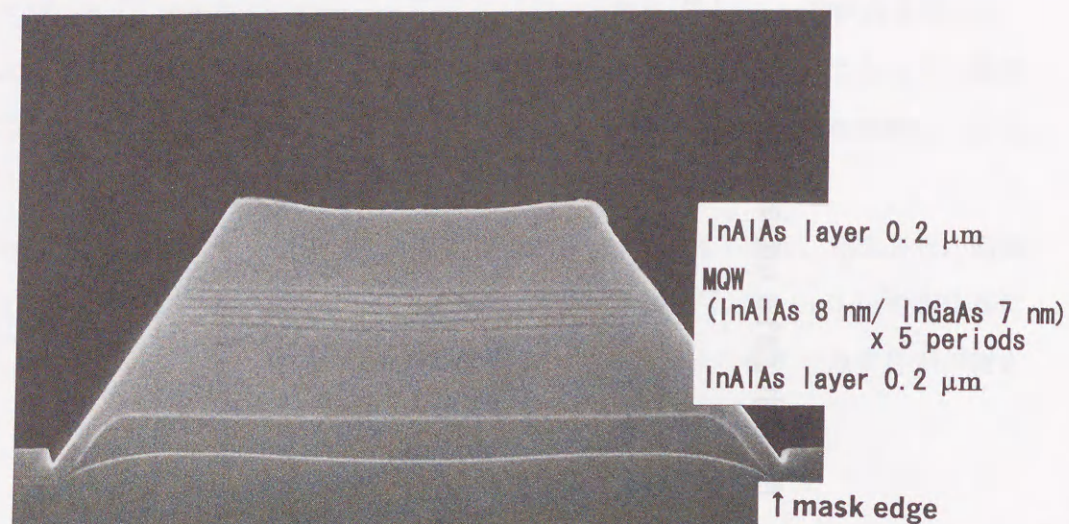


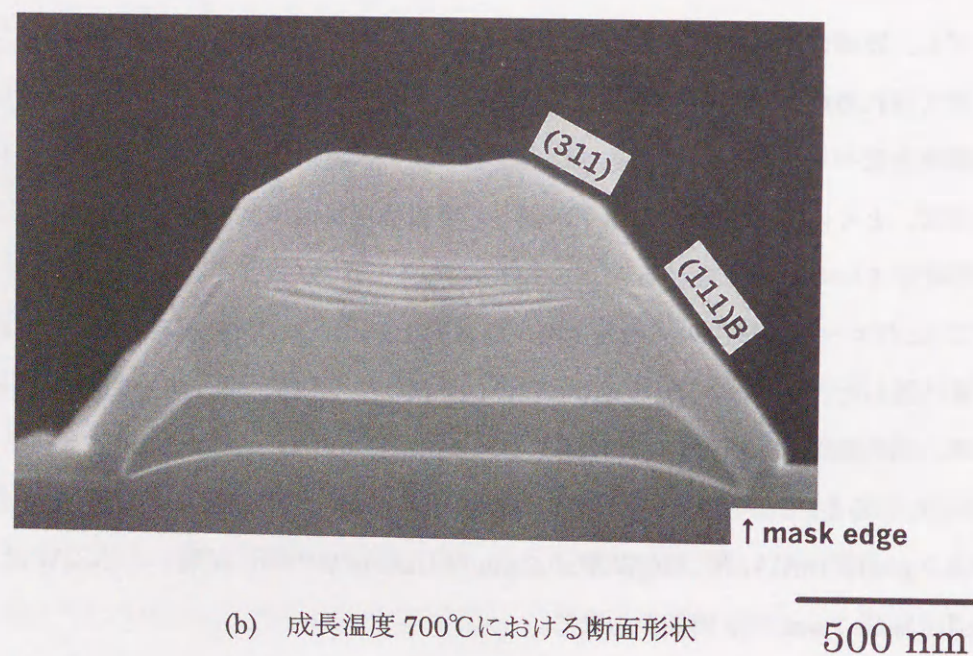
図 3.11 マスク端からの成長速度分布

ただし、詳細に観察すると、マスク端から $2\ \mu\text{m}$ 程度の範囲にはマイグレーションによると考えられる成長速度が大きい領域が観察された。この領域では、InGaAs の成長速度の増加率と比べても明らかに大きくなっており、ガス拡散に加えて原子のマイグレーションの影響、とくに高活性な Al 原子が関与して III 族原料がマスク端近傍に取り込まれたことを示唆していると考えられる。

次に、このエッジ領域での成長速度増大の影響をデバイス応用の観点から見るため MQW 構造を作製した。図 3.12 に、InAlAs/InGaAs MQW を選択成長した試料の断面 SEM 像を示す。成長温度は (a) 650°C と (b) 700°C であり、選択成長幅 W_o は $2\ \mu\text{m}$ 、マスク幅 W_m は $10\ \mu\text{m}$ である。InP 基板上に、InP buffer 層 $50\ \text{nm}$ 、InGaAs buffer 層 $7\ \text{nm}$ を積層した後、 $0.2\ \mu\text{m}$ 厚 InAlAs 層、MQW 層、 $0.2\ \mu\text{m}$ 厚 InAlAs 層の順に積層した。MQW は InAlAs $8\ \text{nm}$ /InGaAs $7\ \text{nm}$ の 5 周期からなる。



(a) 成長温度 650°Cにおける断面形状



(b) 成長温度 700°Cにおける断面形状

図 3.12 選択成長 InAlAs/InGaAs MQW の断面 SEM 写真

同図から、成長温度 650°Cのサンプル(a)においては、比較的平坦な MQW 界面が形成されているのに対して、成長温度 700°Cのサンプル(b)においては、MQW 界面が湾曲していることが分かる。図(b)から、この MQW 湾曲は、MQW 下の 0.2 μm InAlAs 層でのエッジ成長に起因していること、MQW 内の InGaAs 井戸層で自己平坦化現象が生じ、その結果 MQW 最上層では平坦な界面に改善されていることが分かる。この実験より、高温成長下では、エッジ成長が生じやすくなることが分かる。また、この高温 700°Cサンプル(b)では、メサ外形の変形劣化が観測され、InAlAs 成長時における(111)B メサ側壁への成長（これに起因してマスク上へ成長層が形成されている）、及び、メサ頂上部両端に(311)面の形成が確認できる。これらの現象は、Al 原子種の高活性に起因していると考えられるが、高成長温度においては Al 原子種の活性化が顕在化し、成長方位の選択性の低下、あるいは、準安定面形成に至ると推察された。

以上、InAlAs 選択成長では、従来の InGaAsP 成長に対してエッジ成長を生じやすい等の問題点はあるが、本実験より、成長温度を低温化することにより Al の高活性を抑制することが可能であり、上記課題が大幅に改善できることが明らかになった。成長温度 650°Cにおいては、高選択比成長、且つ、平坦な選択成長界面が形成できることから、デバイス適用が十分可能であると結論づけられた。

3. 5. 2 選択成長における原料取り込み率変化と成長速度増加

InGaAsP 系材料の選択成長においては、In の取り込みが増え、発光端が長波長化することが知られているが[4,5]、InAlGaAs については明らかではなかった。この原料取り込み率変化は、選択成長におけるメカニズムを理解する上でも重要となる。ここでは、この原料取り込み率変化と成長増加率に関して、室温 μ -PL 法、及び、 α -step（蝕針型段差測定装置）により行った評価について述べる。

まず、図 3.13 に典型的な InP 基板上 InAlAs 選択成長層からの PL 発光を示す。このサンプルは、マスク幅 W_m が 10 μm、選択成長幅 W_o が 2 μm の InP 基板上に、InAlAs 層(0.4 μm 厚)を選択成長したものである。挿入図は、InAlAs/InP 界面のバンド図である。図 3.13 では、InAlAs 成長層からの発光(ピーク A)、InP 基板からの発光(ピーク B)に加え、InAlAs/InP 界面はスタガード型バンド (Type II) 構造になるため界面からの発光(ピーク C)が観測されている。各ピーク位置は、理論上の発光位置とほぼ一致している。このヘテロ界面からの発光(ピーク C)は、空間的に分離されたキャリアの再結合によるものであ

り、この発光が観察されたことは、逆に選択成長においても良好な界面構造が形成されていることを意味する。ここで、InAlAs からの発光ピーク(A)は、マスク幅を広くするに従い長波長側にシフトした。

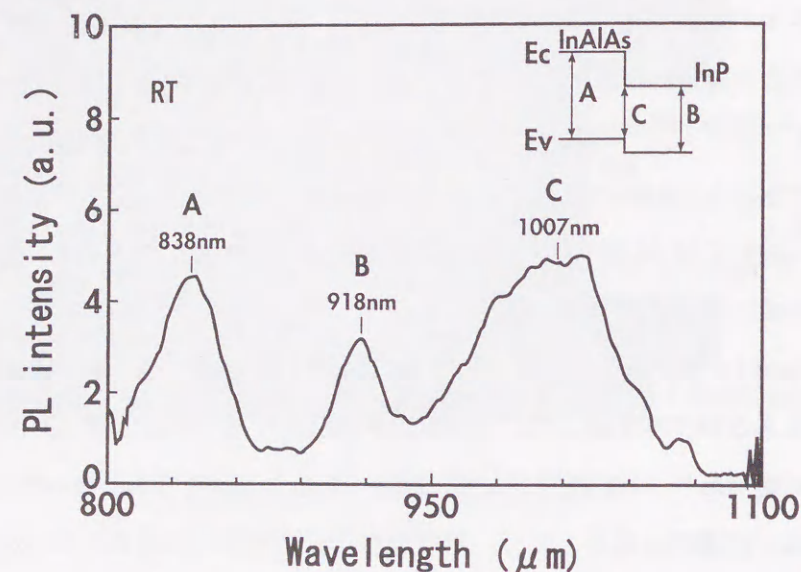


図 3.13 InAlAs 選択成長層からのフォトルミネッセンス発光

次に、図 3.14 に、成長温度 700°C と 650°C での選択成長 InAlAs 層 PL 波長のマスク幅(Wm)依存性を示す。成長速度は 0.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ 、選択成長 W_0 は 2 μm である。成長膜厚は、マスクの影響を受けない領域で 0.4 μm であった。図から分かるように、高温成長の方がシフト幅が小さかった。650°C で成長したサンプルではマスク幅 10 μm 付近に変曲点がある。この原因を調べるために、InGaAs についても同様の実験を行った。その結果を図 3.15 に示す。

これらの比較実験からも分かるように、InAlAs 選択成長における PL ピークシフトの傾向は、InGaAs 選択成長と全く同じであり、In の取り込み増大によって長波長化が生じたことを示した。各元素の取り込み量、及び、導入された歪量についての詳細な検討は次項で行う。また、図 3.14 の変曲点は臨界膜厚に対応していると考えられる。図 3.14 から、10 μm のマスク幅(Wm)に対する、成長温度 650°C での PL ピークのシフト量は 80 nm であり、この値は約 0.60% の格子不整合と推算できるので、成長膜厚 0.4 μm 程度を考慮すると臨

界膜厚[10]にほぼ一致すると考えられる。また、マスク幅(Wm)が 20 μm 以上のサンプルでは PL 発光強度が大幅に低下したこともその傍証と考えられた。

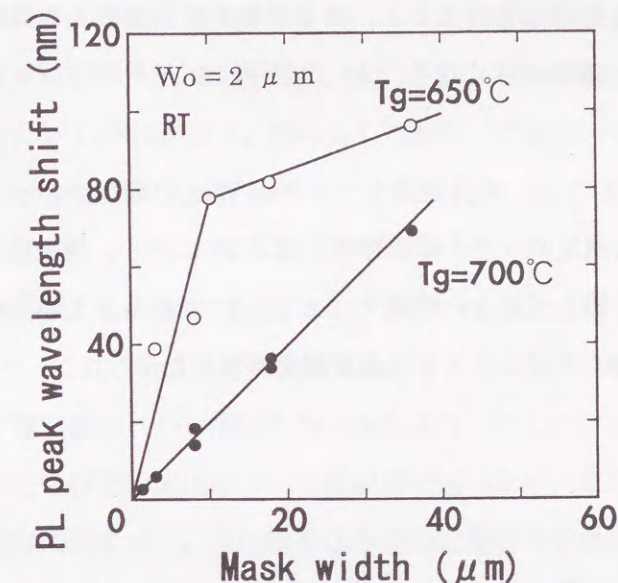


図 3.14 InAlAs 選択成長層の発光波長シフト

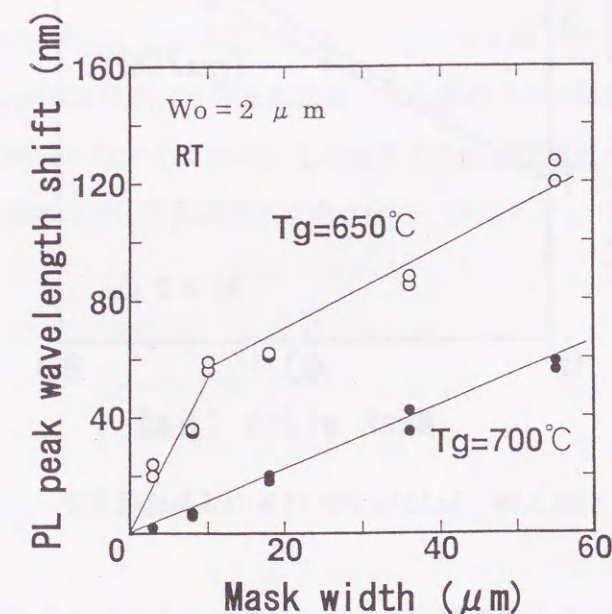


図 3.15 InGaAs 選択成長層の発光波長シフト

この PL ピークのシフト量に変曲点がある理由は、結晶が歪を内在している状態から、Free Standing 状態へと遷移した際のバンド変化に起因すると考えられる（歪とバンド変化の関係は別途次章で述べる）。つまり、歪を内在している場合、組成に対応する禁制帯幅に対して、圧縮歪により禁制帯幅が狭くなる（長波長化する）ので、PL ピークのシフト量が大きくなる。臨界膜厚を越えると、格子緩和が進み歪による長波長化の効果がなくなるので、そのシフト量は小さくなる。よって、PL ピークのシフト量は変曲点を有したと考えられた。

一方、選択成長においては、成長速度もマスク幅(Wm)の増加に伴って増大した。InAlAs 選択成長における成長速度のマスク幅依存性を図 3.16 に示す。選択成長幅 W_0 は $2\ \mu\text{m}$ 、成長速度はマスクの影響を受けない領域で $0.6\ \mu\text{m/h}$ である。上述の発光波長のシフトと同様に、成長温度が低い方がより大きな成長速度の増大を示した。

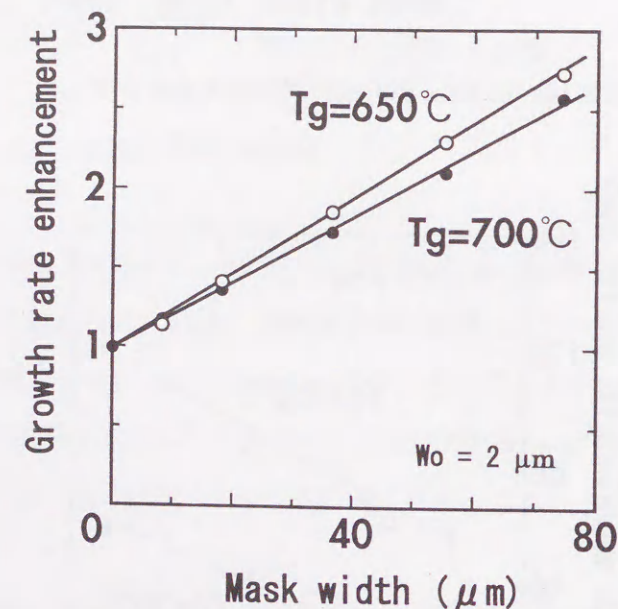


図 3.16 InAlAs 選択成長の成長速度変化

選択成長においては、3.4 節で述べたように、マスク上における不完全分解の原料ガスの拡散により、選択成長層の組成変化、あるいは、成長速度変化が生じる。したがって、成長温度が高くなると、原料ガスの分解が進み活性化率が高くなるので (Al は特に顕著)、

マスク上のガス拡散距離が小さくなったと考えられる。一般に、マスク上に付着した原料種は再脱離し高選択比の成長が実現されるが、InAlAs の場合、高活性な Al を含有しているため、高温成長である 700°C ではマスク上に原料種 (核) が残り多結晶の析出に至ったと考えられる (図 3.10(a))。また、図 3.16 の成長速度のマスク幅(Wm)依存性においては、臨界膜厚に起因する変曲点は観察されなかった。これは、基板の格子定数にあった二軸性の格子不整合を有している場合と、臨界膜厚を越えて Free Standing 状態になったときの格子定数の差は、わずか 1.2%に過ぎず、膜厚として測定した場合、そのわずかな変化量は誤差内に取り込まれたためである。

3. 5. 3 選択成長による歪印加

3.5.1 項でも述べたように、InAlAs 選択成長においても、マスク幅の異なるマスク上に供給された原料ガスの拡散差 (熱分解メカニズムを含む) により、成長層に組成の変動が生じた。それによる光学特性の変化については前項で述べたが、原料取り込み量の変化に関しては定性的な理解に留まった。原料取り込み率の定量的な把握は、選択成長した成長層の高品質を維持するために不可欠である (臨界膜厚を越えれば結晶品質は転位の導入により極端に劣化する)。したがって、本項では、この原料取り込み率の変化に起因する導入歪に関し、InAlAs と InGaAs 選択成長の比較実験を行い、マスク幅に対する歪導入量を明らかにする。組成分析は、 $\mu\text{-AES}$ (マイクロオージェ電子分光) 法により行った。

まず、図 3.17 に InAlAs 成長における原料取り込み率のマスク幅依存性を示す。マスク幅の増大に伴い In 組成が増大しており、その増大率は低成長温度の方が大きいことが分かる。この傾向は、前節の PL 評価結果と一致する。

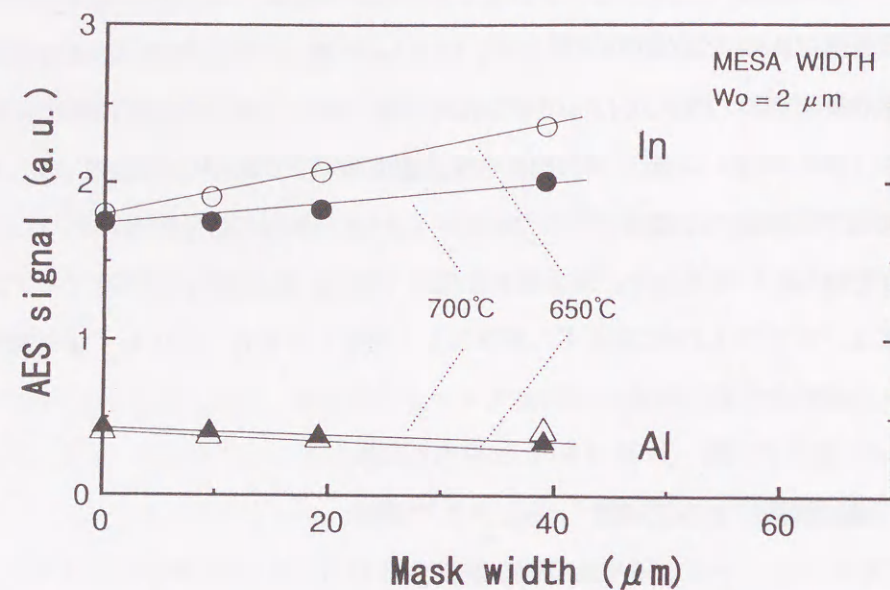


図 3.17 InAlAs 選択成長における取り込み率変化

さらに、この組成変化から見積もった導入歪量に関する InAlAs と InGaAs の比較結果を図 3.18 に示す。導入歪量への換算は原子濃度変換法を用いている。つまり、InP 基板に格子整合した $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ サンプルの各元素のピーク強度を基準とし、各マスク幅 W_m における peak-to-peak 強度を補正し、さらに全元素の総和を規格化して組成比を決定した。この組成比から歪量を算出した。成長層厚は、 $W_m = 0 \mu\text{m}$ において $0.3 \mu\text{m}$ である。

図 3.18 から、マスク幅 W_m が広くなるに従い、InAlAs、InGaAs 選択成長層ともに In リッチになり、この組成変動に連動して圧縮歪が導入されていることが分かる。その特徴をまとめると、

- 1) InAlAs 選択成長においても、InGaAs 選択成長同様、 W_m の増加により In の成長層への取り込み率が増加している。
- 2) InAlAs 選択成長の方が、マスク幅 W_m に対する導入歪量が多い。
- 3) 成長幅 $W_o = 2 \mu\text{m}$ の方が、 $W_o = 5 \mu\text{m}$ の場合より導入歪量が多い。ことが挙げられる。

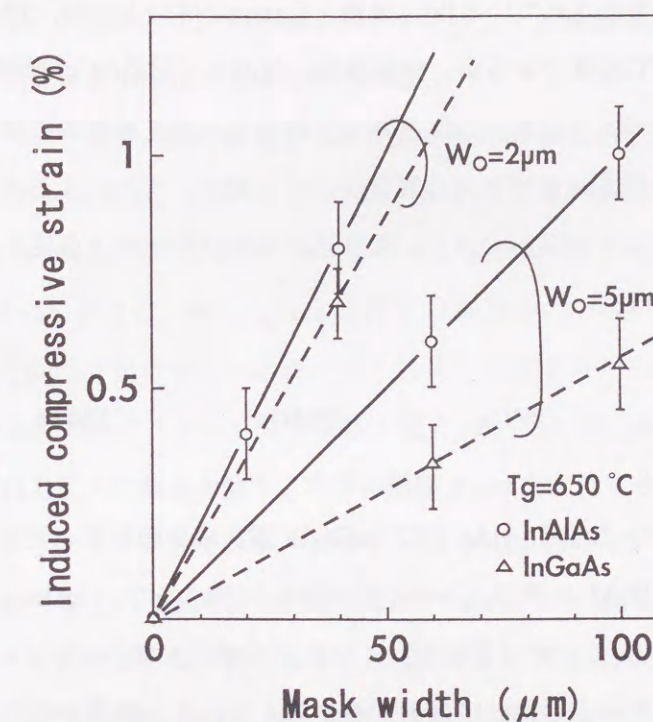


図 3.18 導入歪量のマスク幅依存性

以下、この3点について考察する。

1)の取り込み率の増大に関しては、InAlAs 選択成長においても、そのメカニズムは、マスク上での原料ガスの熱分解現象を含んだ気相拡散に支配されていることを示唆している。選択成長における成長層の組成変化は、マスク上での原料ガス拡散と原子のマイグレーションとの相乗効果と考えられるが、マイグレーション効果はマスク端近傍 ($\sim 2 \mu\text{m}$ 程度) への寄与が主であるため、原料ガスの拡散が全領域にわたって成長を支配していると考えられる。InAlAs 成長における原料ガス自体の拡散定数、すなわち、TMIIn と TMAI の拡散差を比較した場合、 0°C 1 気圧 H_2 雰囲気中では、TMIIn は $0.2733 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、TMAI は $0.2820 \text{ cm}^2/\text{sec}$ と報告されている[10]。この場合、TMAI の拡散長の方が大きいため、当初、Al の取り込みが多くなると考えられたが、実験結果はこれに反して、図 3.18 のように Al に比べて In の取り込みが増大した。実験結果を理解するためには、実効的な拡散過程が重要であり、ガス分解による拡散長の変化を考慮する必要がある。TMIIn と TMAI の熱分解効率を直接比較した報告はないが、TMIIn と TMGa を比較した場合、分解温度はそれぞれ 260°C 及び 420°C と TMIIn の方が分解されやすいとの報告がある[12]。一方、TMAI、TMGa

及び TEGa の熱分解のための活性化エネルギーは、 H_2 雰囲気中で、それぞれ 37.9、28.6 及び 21.9 kcal/mol と報告されている[9]。また、Caneau 等によれば、TMIn と TEGa の分解温度はともに 260°C 程度であるが、分解過程に起因して実効的な分解温度は TEGa の方が高くなるとの指摘がある[13]。これらの報告例から、成長温度時の熱分解を考慮したガスの実効拡散長（分解されたガスでは質量が小さくなり、それによるガスの拡散差が顕著に現れる）が、選択成長領域へのガスの取り込み率を支配すると仮定すると、取り込み率（＝ガス分解効率）は、

$$TMIn > TEGa > TMGa > TMAI$$

と予測され、In リッチとなる InAlAs 及び InGaAs 選択成長の結果を説明することができる。また、TMIn と TMAI の取り込み率の差が最も大きいので、InAlAs 選択成長時の方が InGaAs 成長時より In リッチ（歪増大）になる 2) の結果も理由づけている。

3) については、成長モードの違いに起因すると考えられる。組成分析の測定点は、開口部 W_0 の中央部分である（理由は、図 3.7 の時と同様）。よって、 $W_0 = 5 \mu m$ 時には、上記原料ガスの拡散差が導入歪量を決定する支配要因であるのに対し、 $W_0 = 2 \mu m$ の狭小選択成長時には、原料ガス拡散と原子のマイグレーションとの競合関係になると推察できる。まず、原料ガスの拡散に関しては、TMIn（不完全分解状態を含む）の拡散長が長いので、選択成長領域の In ガス濃度が高くなり、よって In の取り込まれ率が增加する。Finders らの InGaAs の選択成長実験では、十分広いマスク端から成長領域内部に向けて In 組成が減少し（つまりマスク端では In rich）、マスク端から 100 μm 以上離れて In 組成が一定となるデータを示している[14]。このことは、上記のように、成長領域に供給される In 濃度が、Ga や Al 濃度より高いことを支持している。一方で、この結果だけでは、成長幅 W_0 が 2 μm 時と 5 μm 時の差異は説明できない。ガス濃度の勾配曲線を考えると、2 μm と 5 μm の差は誤差範囲内であるからである。そこで、マイグレーションの効果を考慮する必要がある。III 族原子のマイグレーション長は 650°C 程度において、1~2 μm 程度であることが知られている（例えば Ga についての報告[15]）。よって、 $W_0 = 2 \mu m$ 時にマイグレーション効果が付加されるものと考えられる。ここで、この原子のマイグレーション効果による取り込みの差のメカニズムは、InGaAsP 選択成長で Sasaki ら[4]が主張するように、原子自身のマイグレーション長に起因するというより、上記原料ガスの濃度比が影

響を与えていると考えられる。すなわち、(111)B メサ端面に供給される原子は、原料ガス濃度の差により In の方が多く、その原子がメサトップの成長領域に供給され成長に寄与するので、In の組成が更に増加すると推定される。

ここで、マイグレーション長の長短で実験現象を説明できないことを付記しておく。つまり、In のマイグレーション長が短いために、In のみが選択的にマスク端に取り込まれて In リッチになったと仮定する場合、マイグレーション長が長いはずの Ga 原子の行き場がなくなるのである。例えば、 $W_0 = 2 \mu m$ の場合、Ga 原子のマイグレーション長が長く、成長領域を越えて向こう側のマスクにまで達し、そこで脱離するというモデルは考えづらい。III 族原子 (Ga) のマイグレーション長は上記のように 1~2 μm 程度であるので、その振る舞いは、(111)B メサ側面を登り、半導体層幅 2 μm を走行する間に、ほとんど捕獲・吸着されると考えるほうが妥当である。よって、In と Ga のマイグレーション長の差異により組成変動が起こるというより、上記のように、マイグレーションによって成長領域に取り込まれる原子の供給量自体が異なることに起因すると考えられる。

上記考察のように、成長幅 W_0 に対する組成変動の相違メカニズムは、ガス原料の分布濃度差に加えて、このマイグレーションの効果（供給原子数の相違）により、さらに In 原子の取り込み率が増加したと推察できる。また、In 原子の取り込み率が増大したことにより、相対的に In-Al と In-Ga の取り込み率の比が小さくなり、InAlAs と InGaAs での導入歪量の差が小さくなったと考えられる。

3. 6 InAlAs/InGaAs MQW 選択成長

InAlAs/InGaAs MQW の最大の特長は、 ΔE_c が 0.5eV と大きい点にあり (InGaAs/InP MQW では 0.2eV)、量子準位を使ってエネルギーギャップのより大きなシフトを生じさせることができる点にある。ここでは、InAlAs/InGaAs MQW におけるエネルギーギャップのシフト量とマスク幅の関係について検討する。

まず、図 3.19 及び 3.20 に、パターンニング InP 基板上に、InP buffer 層を 50nm、MQW ((InAlAs 6nm/InGaAs 5nm) x 30 周期) 層、そして InP キャップ層を 0.2 μm 、順次積層したときのマスクの表面写真と MQW 層断面の SEM 像を示す。図 3.19 から、MQW を 30 周期積層したにも関わらず、マスク 100 x 200 μm 上に多結晶の析出がない高選択比成長が達成されていることが分かる。また、図 3.20 より、比較的平坦な MQW 界面が形成されていることが確認でき、デバイス適用上、特段支障がないレベルと考えられる。

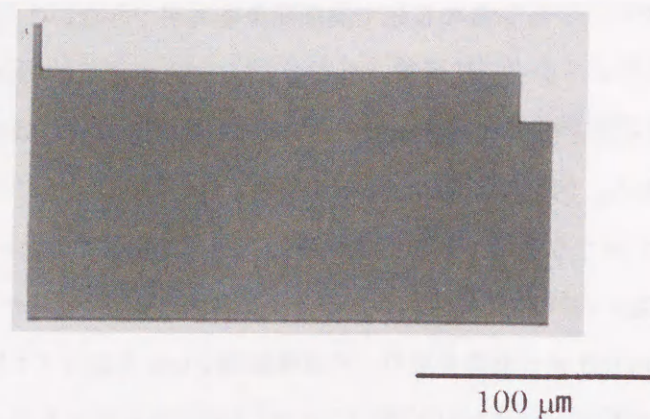


図 3.19 選択成長 MQW のマスクの表面写真

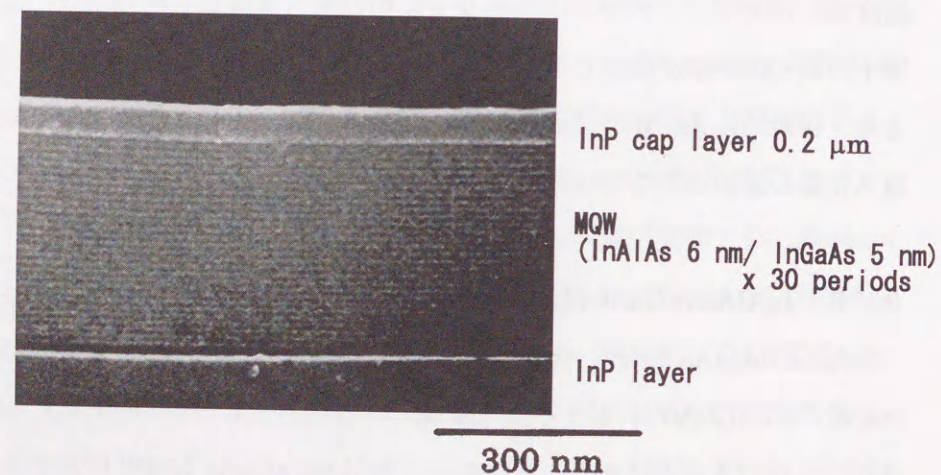


図 3.20 選択成長 MQW の断面 SEM 像

図 3.21 には、上に示したサンプルの μ -PL 評価結果を示す。成長幅 W_0 として $5\mu\text{m}$ 、格子整合条件として、 $W_m = 15\mu\text{m}$ に対して整合するように気相比を設定した結果である。よって、格子整合条件近傍の $W_m = 20\mu\text{m}$ において、ピーク強度は最大となり、組成が変動し歪が導入されるに従い、PL ピーク強度、及び、半値幅は広がる傾向を示していることが分かる。また、図から分かるように、マスク幅の拡大に伴い $1.31\mu\text{m}$ から $1.55\mu\text{m}$ ま

で PL ピーク波長がシフトしており、各 PL ピークの強度比は 2 倍程度であるので、この全領域にわたり光デバイスへの適用が十分可能なレベルの結晶品質を保持していると言える。

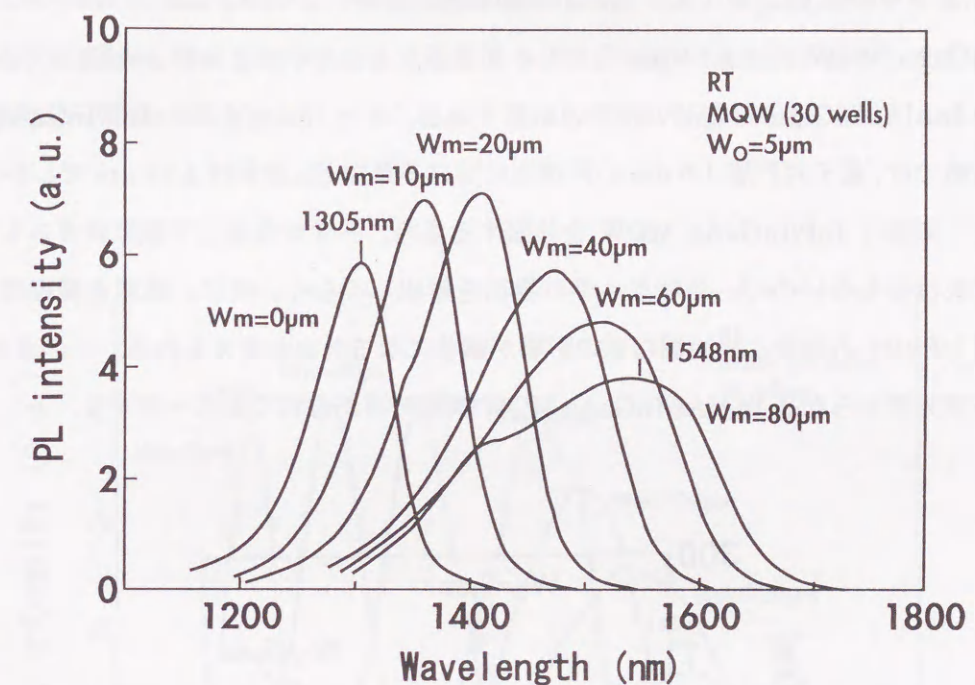


図 3.21 選択成長 MQW の PL ピークシフト

図 3.21 の結果を含め、成長幅 W_0 をパラメータとした PL ピークシフト量のマスク幅 W_m 依存性をまとめた結果を図 3.22 に示す。MQW 層は、マスクの影響を受けない領域で、InAlAs 障壁層 6nm、InGaAs 井戸層 5nm の 30 周期であり、各膜厚はマスク幅 W_m の増大により増加する。図 3.22 から、成長幅 W_0 が狭くなるに従い、PL ピークシフト量が大きくなっていることがわかる。

MQW 選択成長における PL ピーク波長シフトの増大のメカニズムは、3.5.3 項で示したバルク成長における原料ガスの分解／拡散過程及び原子のマイグレーションに加えて、成長速度増大による量子準位の変化の効果が付与されるためである[1]。選択成長領域が狭いほど、マスク幅に対する成長速度増加は大きくなるので、MQW 量子井戸層の量子準位の変化が大きくなり、図 3.22 のように、選択成長幅が狭いほど PL ピークシフト量が拡大す

る。この量子準位の変化は、主に、質量の小さな電子の閉じ込めに関する伝導帯井戸層幅の変化に敏感である。すなわち、大きな量子準位の変動を得るには、大きな ΔE_c が有用である。よって、この観点からは、InAlAs/InGaAs MQWの方が、InP/InGaAs MQWより有利であることが分かる。たとえば、MQW InGaAs 井戸層を 1.5 nm まで狭小化した場合、その量子準位を含めた PL 波長（電子と正孔の再結合による放出エネルギー）は、有限ポテンシャル近似計算では、InAlAs/InGaAs MQW で 1.02 μm であるのに対し、InP/InGaAs MQW では 1.13 μm までしか短波長化されない。これは、 ΔE_c が 0.5 eV と大きな InAlAs/InGaAs MQW の特長の結果である。また、Suzuki 等の InP/InGaAs MQW の実験値では、量子井戸層 1.5 nm の同構造における最短 PL 波長は 1.24 μm でしかない[5]。これは、実際に InP/InGaAs MQW を作製する場合、ヘテロ界面で V 族原料ガスも変化させなければならないので、急峻なヘテロ界面を形成しづらく、特に、数原子層程度の量子井戸層を形成する場合、界面揺らぎの影響が顕著になるためと考えられる。この点からも、単一 V 族元素からなる InAlAs/InGaAs MQW 構造の方が有利であると言える。

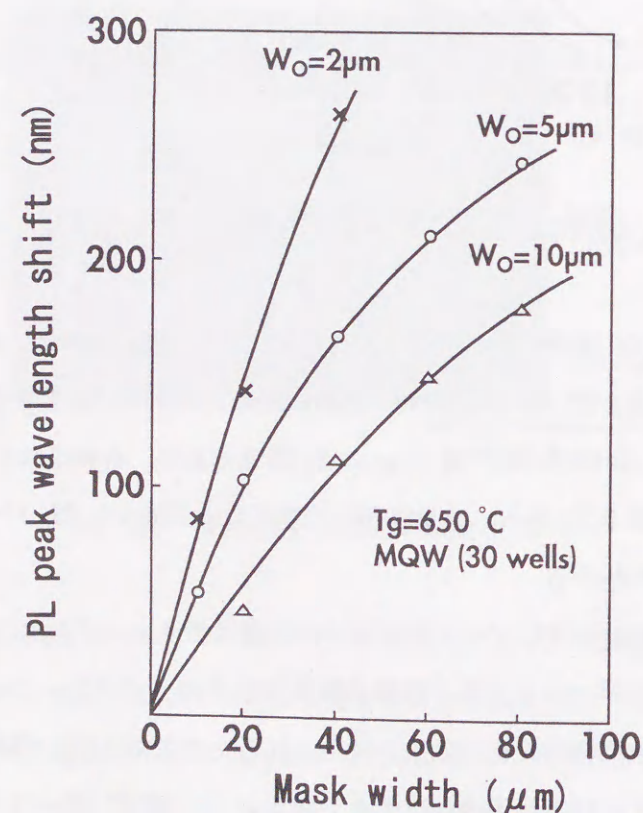


図 3.22 PL ピークシフトのマスク幅依存性

PL ピークのシフト量をさらに拡大させる目的で、InGaAs 量子井戸層厚を 1.5 nm と狭小化した InAlAs/InGaAs MQW 構造を作製した。試作サンプルの μ -PL 評価結果を図 3.23 に示す。成長層幅 W_0 は 5 μm である。MQW 層は、30 周期とデバイス応用のために十分な周期数を有する構造において、PL ピークの波長変化としては、1.03 μm から 1.44 μm まで、354 meV のバンドギャップのシフトが確認できた。この値は、InGaAs/InP MQW における報告例 253 meV のシフト量を大幅に凌駕する値である[5]。このシフト量は、さらに、選択成長層幅 W_0 を狭小化すること、あるいは、MQW 周期数を減らし成長層全体を臨界膜厚以下に保つことにより、さらに拡大させることが可能である。

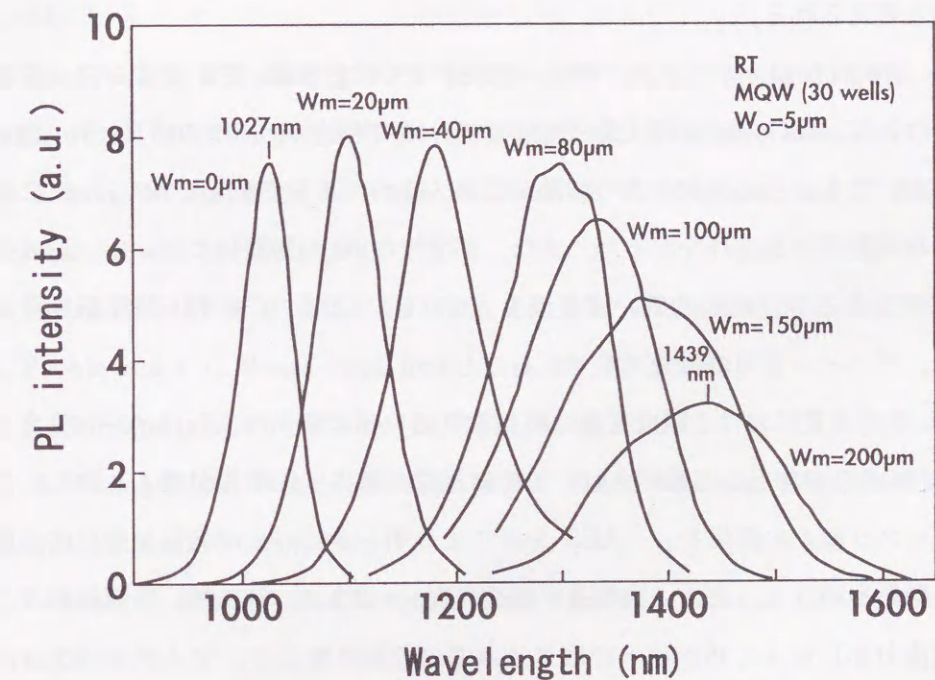


図 3.23 選択成長 MQW の PL ピークシフト

3.7 結 言

従来困難とされていた InAlGaAs 系材料の高選択比成長技術を開発した。得られた主な結果を下記に示す。

- 1) 高選択比成長、つまりマスク上への多結晶析出を抑制するための最大のポイントは、マスクパターンニング基板の清浄化であった。基板前処理時に、大気中の無機炭素や

被エッチング物質等の多結晶析出を誘発する物質をマスク上に付着・残留させないことが重要であり、そのために十分な時間の超純水洗浄が有用であることを見いだした。これにより、0.5 μm 以上の InAlAs 選択成長時に、10 x 50 μm のマスク上へ多結晶の析出がない高選択比成長を初めて実現できた。また、マスク基板の清浄化には、 O_2 プラズマによるアッシング工程の導入も効果が認められた。アッシングによる有機炭素の除去、及び、半導体層の強制酸化（その後 BHF で除去）の効果と考えられる。

- 2) InAlAs 選択成長時の選択比の程度は、結晶成長条件にも依存した。比較的低温・低成長速度の条件において、高選択比成長が実現でき、本実験においては、成長温度 650°C、成長速度 0.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ が最適条件であった。成長速度に関しては、さらに低速度にしても選択比に支障がなく、さらに選択成長層のメサ形状の平坦性を考慮した場合、より望ましいと考えられる。
- 3) InAlAs 選択成長のメカニズム、特に、原料ガスの拡散現象、PL 発光シフトや導入歪量等について、InGaAs 選択成長と比較して詳細に検討した。その結果、InAlAs 選択成長においても、主に原料ガスの拡散が成長メカニズムを支配しており、Al に起因する特異な問題点は見られなかった。また、高活性な Al の影響により、エッジ成長しやすい傾向があるが、比較的低い成長温度（650°C）においては平坦な界面を得ることができ、デバイス適用が十分可能であることを示した。
- 4) InAlAs 選択成長における組成変動、原料取り込み率の変化は、InGaAs の場合と同様に、In 組成の増加として観測され、この結果成長層内に圧縮歪が導入された。この導入歪とマスク幅との関係を $\mu\text{-AES}$ 分析により明らかにし、高品質な選択成長層を作製する指針を示した。また、狭幅選択成長（ $W_0 = 2 \mu\text{m}$ ）時には、上記原料ガスの拡散（濃度分布）による III 族原子の取り込み率の差異に加えて、マイグレーションで成長層に供給される原子の数量の差異により、さらに In の取り込みが増加した。
- 5) InAlAs/InGaAs MQW 選択成長の特長は、大きな ΔE_c を有するため、井戸幅変化に対する量子準位の変動が大きい点にある。本実験においては、従来の長波長材料系での最大のシフト量 253 meV（InP/InGaAs MQW）を越える、354 meV のシフト量を実現し、InAlAs/InGaAs MQW 選択成長の優位点を実証した。

以上の検討により、InAlAs/InGaAs MQW 選択成長は、光デバイス作製技術として十分適用可能であることを示した。現在、この選択成長技術を利用して、1.3 μm 帯 InAlAs-InAlGaAs 歪 MQW-LD の実現に向けた研究開発を続行している。

参考文献

- 1) C. E. Zah, R. Bhat, B. N. Pathak, F. Favire, W. Lin, M. C. Wang, N. C. Andreadakis, D. M. Hwang, M. A. Koza, T-P. Lee, Z. Wang, D. Darby, D. Flanders, and J. J. Hsieh, IEEE J. Quantum Electron. 30, 511 (1994).
- 2) T. Kato, T. Sasaki, N. Kida, K. Komatsu, and I. Mito, in: Proc. ECOC/IOOC'91, Paris, p. 429 (1991).
- 3) M. Aoki, H. Sano, M. Suzuki, M. Takahashi, K. Uomi, and A. Takai, Electron. Lett. 27, 2138 (1991).
- 4) T. Sasaki, M. Kitamura, and I. Mito, J. Crystal Growth 132, 435 (1993).
- 5) M. Suzuki, M. Aoki, T. Tsuchiya, and T. Taniwatari, J. Crystal Growth 145, 249 (1994).
- 6) M. Kushibe and K. Takaoka, J. Crystal Growth 145, 263 (1994).
- 7) 近藤、野口：1992 年応用物理学会 春季学会予稿、第 1 分冊、29a-ZB-2 (1992).
- 8) H. Kizuki, N. Hayafuji, N. Fujii, N. Kaneko, Y. Mihashi, and T. Murotani, J. Crystal Growth 134, 35 (1993).
- 9) M. Suzuki and M. Sato, J. Electrochem. Soc. 132, 1684 (1985).
- 10) R. People and J. C. Bean, Appl. Phys. Lett. 49, 229 (1986).
- 11) E. R. Gilliland, Ind. Eng. Chem. 26, 681 (1934).
- 12) G. B. Stringfellow, Organometallic Vapor Phase Epitaxy, Academic Press, San Diego, CA, pp. 115-168 (1989).
- 13) C. Caneau, R. Bhat, C. C. Chang, K. Kash, and M. A. Koza, J. Crystal Growth 132, 364 (1993).
- 14) J. Finder, J. Geurts, A. Kohl, M. Weyers, B. Opitz, O. Kayser, and P. Balk, J. Crystal Growth 107, 151 (1991).
- 15) T. Shitara and T. Nishinaga, Jpn. J. Appl. Phys. 28, 1212 (1989).

第4章 InAlGaAs 系材料による新型の受光素子の実証

4.1 緒言

InAlAs/InGaAs 系材料の特長は、① ΔE_c が 0.5 eV と大きく取れる点、② 単一 V 族組成であり、急峻なヘテロ界面を容易に作製できる点にある。前章では、InAlGaAs 選択成長技術を開発し、上記①の特長を利用して、InP/InGaAs MQW でのバンドギャップの最大変動幅 253 meV[1]を越える、354 meV の大きなバンドギャップ制御を実現したことについて述べた。

本章では、上記②の特長を利用した、歪超格子構造、及び、組成傾斜多重層の技術開発について述べ、これらの構造を増倍層に適用した二種類の新型の受光素子を実現し、その基本的特性を明らかにする。一つは InAlAs/InGaAs 歪超格子 APD、もう一つは InAlGaAs Staircase APD である。

歪超格子 APD は、1990 年当時、InAlAs/InGaAs 超格子 APD において懸念されていた、価電子帯不連続エネルギー ΔE_v ($= 0.2$ eV) での正孔のパイルアップを抑制するために提案した素子である。超格子井戸層に歪を導入し、軽い正孔質量バンドを基底とすることで、正孔の井戸層から障壁層への移動を容易にし、素子の応答特性を向上させることを目的とした。

InAlAs/InGaAs 超格子 APD の研究開発は、その後、暗電流特性を改善するために、増倍井戸層のエネルギーギャップを広くとる構造が採用されるようになり、必然的に ΔE_v も小さくなった ($= 0.1$ eV) ため、上記正孔パイルアップの問題は 10 Gb/s 程度の伝送では無視できると考えられるようになった。増倍井戸層のワイドギャップ化のために、我々は InAlAs/InAlGaAs 四元井戸超格子 APD を提案し[2]、現在、商用化に向けた検討段階にある。

一方、この超格子 APD 構造で懸念されるのが、伝導帯不連続エネルギー ΔE_c による電子のエネルギーロスである。この構造上の本質的な課題を解決できる素子として、組成傾斜多重層を増倍層に用いた Staircase APD が提案されている。ここでは、InAlGaAs 組成傾斜多重層の成長手法を開発し、高増倍特性を具備する Staircase APD を初めて実現した。

4.2 InAlAs/InGaAs 超格子 APD の概念

まず、超格子 APD が必要とされるようになった歴史経緯と、InAlAs/InGaAs 超格子 APD の構造について説明する。幹線系光通信システム用の受光素子としては、現在、2.5 Gb/s の InGaAs-APD (avalanche photodiode) が実用に供されているが、さらなる大容量・高速化 (≥ 10 Gb/s) に対応する低雑音受光素子の研究は、1980 年代後半から開始されていた。APD の S/N 比 (信号対雑音比) は、最終的には、材料固有の物理量である電子 (α) と正孔 (β) のイオン化率 (比) により支配される。上記 InGaAs-APD においては、増倍層が InP 層であるので、そのイオン化率比 (β/α) は高々 2 程度であり、短波長 0.8 μm 帯の受光素子である Si-APD の 20~50 に比べて非常に小さい。そのため、イオン化率比の大きな材料系の探索、特に、増倍層を超格子構造としてイオン化率比の増大を図った超格子 APD 構造が注目された。

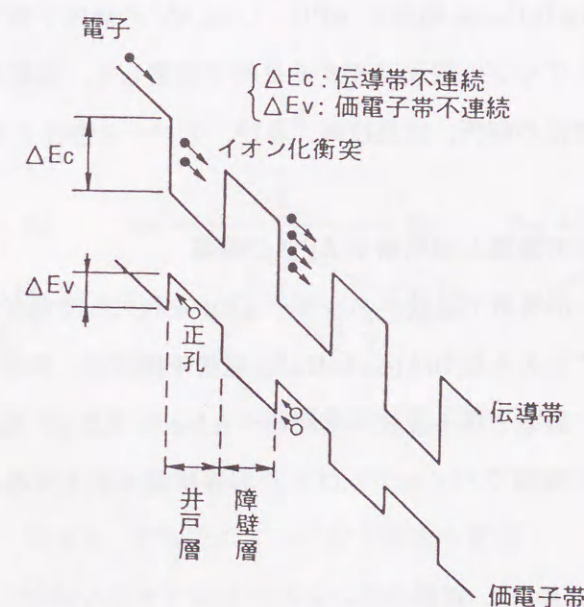


図 4.1 超格子増倍層のバンド図

超格子 APD では、図 4.1 に示すように、超格子増倍層を走行する電子が、大きな伝導帯不連続エネルギー ΔE_c を得て井戸層内で加速され、衝突イオン化が効果的に生ずる。その結果、電子のイオン化率が増加する。価電子帯不連続エネルギー ΔE_v が小さく、正孔に

与える影響が小さい場合、電子のイオン化率のみが選択的に増大されるので、イオン化率比 (α/β) を改善することが可能である (増倍させるキャリアを正孔とする場合、価電子帯不連続エネルギー ΔE_v が大きな超格子構造を用いればよいが、APD の高速化を図る上で、質量が軽い電子をキャリアとする構造が選ばれている)。つまり、このバンドエンジニアリング手法の導入により、人工的にイオン化率比を増大させることができ、雑音特性を改善することが可能となる。

このアイデアは Chin らにより 1980 年に提案され[3]、1982 年に Capasso らにより AlGaAs/GaAs 系超格子構造においてイオン化率比の増大が実験的に確認された[4]。一方、光通信に利用される長波系材料においては、InAlAs/InGaAs 超格子構造が大きな ΔE_c (= 0.5 eV) を有しているため注目され、この材料系による素子化の検討が 1989 年に開始された[5,6]。

4. 3 InAlAs/InGaAs 歪超格子 APD

この節では、InAlAs/InGaAs 超格子 APD の 0.2 eV の価電子帯不連続エネルギー ΔE_v で生じる正孔のパイルアップを緩和[7,8]する目的で提案した、歪超格子 APD[7,10]に関して、歪によるバンド変化の解析、成長技術、及び、デバイス特性を含めて明らかにする。

4. 3. 1 従来素子の課題と歪超格子 APD の提案

超格子 APD では、伝導帯不連続エネルギー ΔE_c を利用して電子のイオン化を促進するため、 ΔE_c が 0.5 eV と大きな InAlAs/InGaAs 超格子構造は、理想的な材料系と言える。しかしながら、一方、価電子帯不連続エネルギー ΔE_v も 0.2 eV 程度有しており、質量の重い正孔がこのヘテロ障壁でパイルアップし、応答時間が低下することが懸念されていた[7,8]。

この 0.2 eV 程度の ΔE_v は、質量の重い正孔にとって大きな障壁になりうる。たとえば、現在商用化されている InGaAs-APD では、InP 増倍層と InGaAs 光吸収層の価電子帯ヘテロ障壁 0.4 eV により、Gb/s 以上の高速化が阻害されることが知られている。これを回避するために、ヘテロ界面に InGaAsP からなるバンド傾斜層や数段の階段構造が挿入されている[11-15]。0.2 eV の ΔE_v はこの半分の値であるが、10 Gb/s の応答速度を目指す超格子 APD には、無視できない問題であった。

InAlAs/InGaAs 超格子 APD における、この正孔のパイルアップを緩和する目的で提案

した素子が歪超格子 APD である。この素子の概念を説明する。超格子 APD における正孔のパイルアップは、その重い正孔質量に起因すると考えられる。そこで、量子井戸層に歪を導入し、軽い正孔バンドを基底とすることで、井戸層内の正孔質量を軽量化する構造を考案した。軽い正孔質量が利用できれば、主に二つの効果が期待できる。一つは、井戸層から障壁層への正孔の移動において、三角ポテンシャルをトンネルする確率が増えること。これは、量子井戸層内の波動関数のしみ出しがキャリアの質量に依存することによる。もう一つは、正孔の質量が軽くなると、電界印加時にエネルギー的にホットな状態になりやすい点である。これにより正孔が障壁を乗り越えやすくなる。これらのことは、軽い正孔質量を利用できれば、正孔のパイルアップを緩和でき、素子の応答特性が改善できることを示唆している。また、正孔質量を軽減できれば、正孔の飽和ドリフト速度が増加するので、走行時間の低減による素子の高速化も期待できると考えた。

半導体層に歪を負荷した場合、図 4.2 に示すようなバンド変化が生じることが知られている[16]。

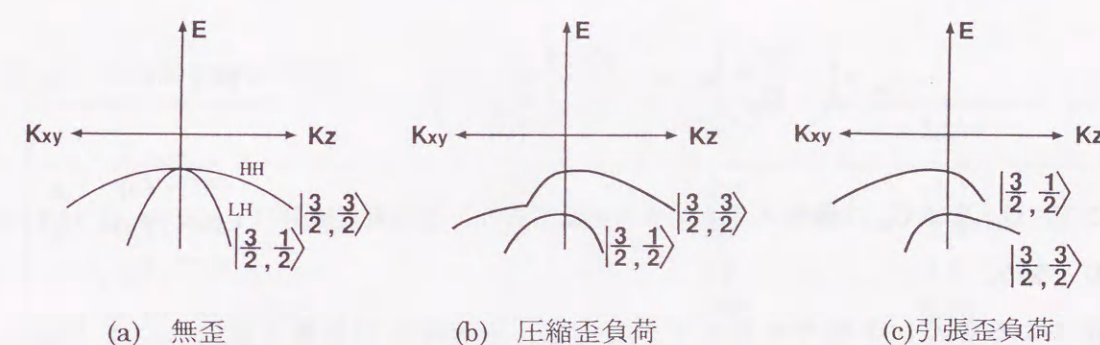


図 4.2 歪負荷によるバンド構造の変化

同図(a)は無歪時の $|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ のサブバンドを示している。前者がヘビーホールバンド、後者がライトホールバンドである。正孔の質量は、これらのバンドの曲率が小か大かにより規定され、前者が重い正孔質量(HH)、後者が軽い正孔質量(LH)に対応する。無歪の場合、 $K = 0$ において両バンドは縮退しており、実質には重い正孔質量が支配的となる。ところが歪を負荷した場合には、この縮退が解け、図 4.2(b)や(c)のようにバンド分布が変化する。

APD では、キャリアは半導体表面に垂直(z 方向)に走行するので、 K_z 方向についてみると、引っ張り応力を負荷した場合 (図(c))、縮退が解け $K_z \sim 0$ 近傍でライトホールバンドが基底をとることが分かる。圧縮歪負荷時 (図(b)) の場合、 K_z 方向において縮退は解けるが、バンド曲率の変化はほとんどなく、ヘビーホールバンドが基底となる。

すなわち、InAlAs/InGaAs 超格子 APD において、正孔のパイルアップを緩和するためには、InGaAs 井戸層に引っ張り応力を負荷し (格子整合条件に対し、Ga rich 側の組成変化に対応)、z 方向の基底となるバンドをライトホールバンドにすればよい。この歪による(100)面内の各バンドのエネルギー変化量は以下のように計算できる[16]。

基板の格子定数を d_s 、成長したエピタキシャル層のフリースタANDING状態の格子定数を d_{epi} とし、近似的に基板は十分厚く、格子不整合により導入される歪は全てエピ層側に存在するとすると、(100)面上の各方向 (面内方向が x 及び y、基板面と垂直方向を z とする) の歪は次のようになる。

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{d_s - d_{epi}}{d_{epi}} = \frac{d_s}{d_{epi}} - 1 \quad (4.1)$$

$$\varepsilon_{zz} = \left(-\frac{2C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon_{xx} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}} \left(\frac{d_s}{d_{epi}} - 1 \right) \quad (4.2)$$

ここで、 C_{11} 及び C_{12} は弾性スティフネス定数であり、歪の対角成分 (ε_{ij} , $i \neq j$) はすべて 0 となる。

歪による各バンド端のエネルギー変化は、伝導帯及び価電子帯について Strain Hamiltonian の 1 次摂動としてそれぞれ次のように与えられる[17,18]。ここで、エネルギーの正方向は価電子帯で逆になっている。

$$E_C = a_C^{\Gamma} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \quad (4.3)$$

$$E_V = a_V^{\Gamma} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \pm \Delta E \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} \text{ここで、} (\Delta E)^2 = & \frac{b^2}{2} [(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})^2 + (\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{zz})^2 + (\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx})^2] \\ & + d^2 (\varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2) \end{aligned} \quad (4.5)$$

上式で、 a_C^{Γ} 、 a_V^{Γ} は Γ 点での伝導帯及び価電子帯エネルギーの静水圧下変形ポテンシャル、 b 、 d は価電子帯のせん断応力下の変形ポテンシャルである (b 、 d 値はパラメータであり、(100)面の場合、対角成分はすべて 0 となるので、 d 値は計算に残らない。(111)面上の計算の場合は d 値が計算に用いられる)。(4.4)式の $\pm \Delta E$ は、ヘビーホールとライトホールのスプリッティング量である。

(4.1)から(4.5)式をまとめて、各バンドのエネルギー変化は次のように表される[17]。

$$E_{CB} = 2 \cdot a_C^{\Gamma} \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \left(\frac{d_s}{d_{epi}} - 1 \right) \quad (4.6)$$

$$E_{HH} = \left(2 \cdot a_V^{\Gamma} \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \mp b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) \left(\frac{d_s}{d_{epi}} - 1 \right) \quad (4.7)$$

これら(4.6)式及び(4.7)式に、表 4.1 に示すパラメータ数値を代入し、InAlAs/InGaAs 超格子構造における(100)面内の各バンドのエネルギー変化を計算した。

表 4.1 化合物半導体の物性

	AlAs	GaAs	InAs
a_C^{Γ} (eV) ^{19,20)}	-6.3	-6.8	-5.1
a_V^{Γ} (eV) ^{19,20)}	2.6	2.7	2.5
b (eV) ^{19,20)}	-1.5	-1.7	-1.8
C_{11} ($\times 10^{11}$ dyne/cm ²) ^{19,20)}	12.02	11.88	8.33
C_{12} ($\times 10^{11}$ dyne/cm ²) ^{19,20)}	5.70	5.38	4.53
d_s (Å) ^{19,20)}	5.6611	5.6533	6.058
m_e	0.150 m_0 ²²⁾	0.067 m_0 ²¹⁾	0.023 m_0 ²¹⁾
m_{lh}	0.150 m_0 ²²⁾	0.082 m_0 ²¹⁾	0.025 m_0 ²¹⁾
m_{hh}	0.760 m_0 ²²⁾	0.450 m_0 ²¹⁾	0.410 m_0 ²¹⁾

図 4.3 には、InGaAs 層に引っ張り歪を負荷したときのライトホールバンドとヘビーホールバンドの分離量の計算結果を示す。引っ張り歪を負荷した場合、(100)面の基板と垂直方向 (z 方向) において、ヘビーホールバンドとライトホールバンドの縮退が解け、図 4.2(c) のように軽い正孔質量を有するバンドが基底となる。図 4.3 から引っ張り歪を大きくするに従いその分離量は線形的に増加することが分かる。例えば、0.5%の引っ張り歪に対しては 36 meV 程度の分離量となる。

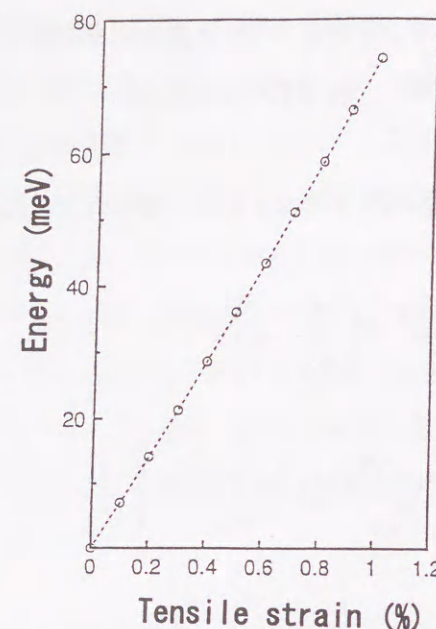


図 4.3 引っ張り歪による $E_{lh}-E_{hh}$ の変化 (計算)

また、InAlAs/InGaAs 量子井戸構造における伝導帯不連続エネルギー ΔE_c 値、及び、価電子帯不連続エネルギー ΔE_v 値の引っ張り歪依存性の計算結果を図 4.4 と図 4.5 に示す。引っ張り歪量に対し、 ΔE_c は減少傾向、 ΔE_v は増加傾向である。これらの結果から、この歪超格子をアバランシェフォトダイオードの増倍層に適用する場合の留意点分かる。

図 4.4 の結果では、歪導入により ΔE_c が減少傾向にあり、1%の歪に対して約 80 meV 減少する。超格子 APD の特長は、この ΔE_c による電子の衝突イオン化の増大であるから、 ΔE_c の減少は電子のイオン化率を抑制することになる。一方、図 4.5 より ΔE_v は増加傾向にあることが分かる。歪 1%導入に対し 40 meV 程度 ΔE_v が増加する。この ΔE_v の増加によって正孔のパイルアップ増加した場合、軽い正孔質量を利用して正孔パイルアップを緩和しようとする超格子 APD の狙いとトレードオフの関係になり、効果が得られなくなってしまう。実際、上記 ΔE_c における 0.1 eV 程度の減少や ΔE_v における 40 meV 程度の増加は、電子イオン化率あるいは正孔のパイルアップには重大な影響を及ぼす値ではないが、負荷する歪量を注意して設計する必要がある。

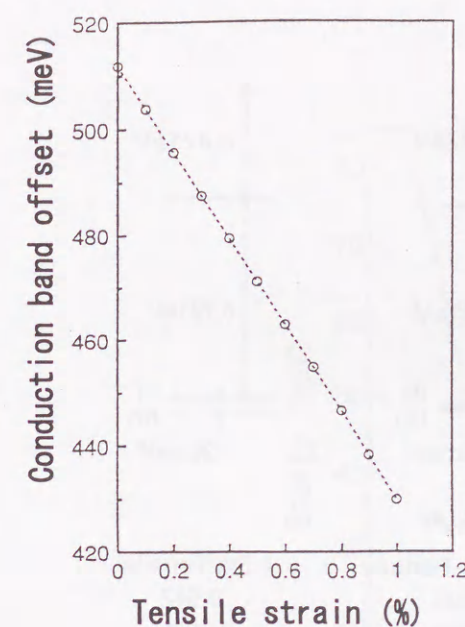


図 4.4 引っ張り歪による ΔE_c 変化
(計算結果)

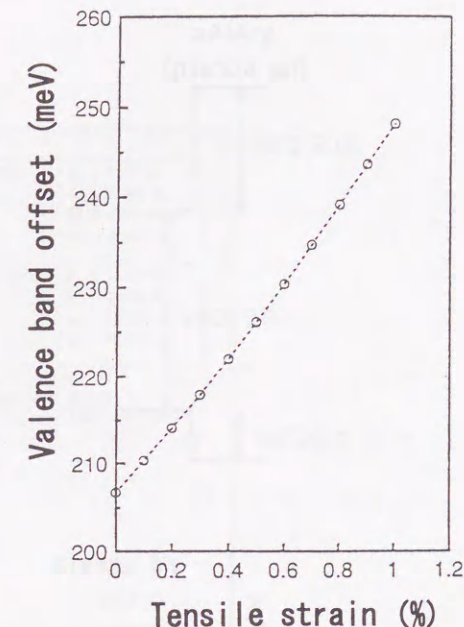


図 4.5 引っ張り歪による ΔE_v 変化
(計算結果)

また、別の観点から留意すべき課題として、歪導入に伴う結晶品質の低下が挙げられる。ヘテロエピタキシャル成長における格子不整合による転位導入までの積層膜厚は、臨界膜厚[16]として知られており、この臨界膜厚以上に積層すると結晶品質が大幅に低下する。一般に、APD の増倍層には、500 kV/cm を越える電界強度が印加されるため、増倍層の結晶品質の低下は暗電流増加等の問題を引き起こすことが予想される。よって、増倍層の平均歪導入量を臨界膜厚以下の歪量に設計する必要がある。

図 4.6 には、InAlAs/InGaAs 量子井戸構造において、InGaAs 井戸層に 0.25%及び 0.5% の引っ張り歪を負荷したときのバンド構造の計算結果を示す。

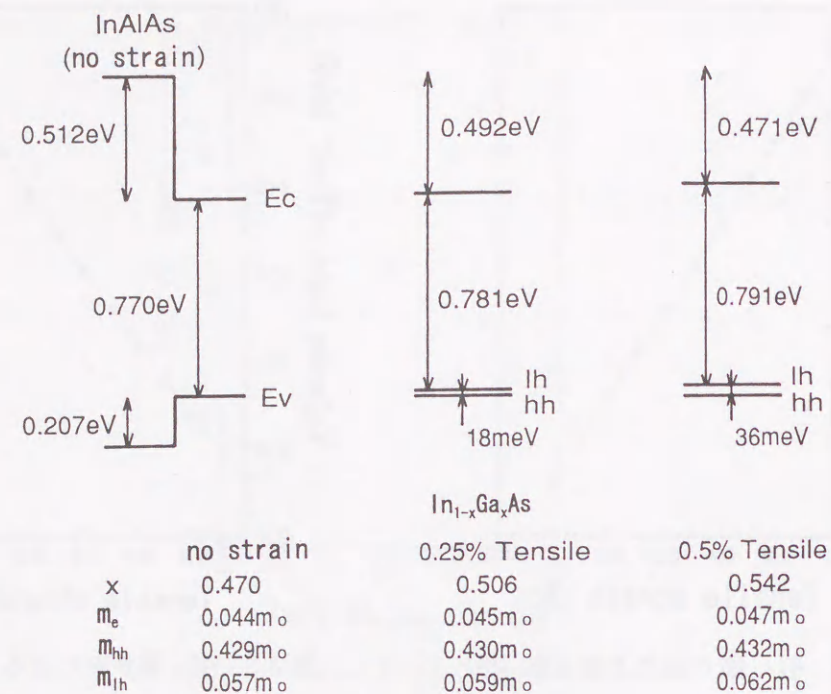


図 4.6 引っ張り歪負荷時の InGaAs 井戸層のバンド構造 (計算結果)

一方、バンド構造の変化については、量子井戸構造による量子準位も考慮に入れなければならない。量子効果に関しては、ライトホールバンドとヘビーホールバンドの縮退が解け、ヘビーホールバンドが基底となる。このことは、前述の引っ張り歪の導入によるバンド変化の方向と逆になり、バンド分離量を相殺することになる。

InAlAs/InGaAs 量子井戸構造における、量子効果によるライトホールバンド E_{lh} とヘビーホールバンド E_{hh} の分離量を有限ポテンシャル近似で計算した結果を図 4.7 に示す。計算に用いたパラメータを図中の表に示す。本近似計算では、パラボリックバンドモデルにおいて、ポテンシャルの深さ、及び、障壁層と井戸層の有効質量を考慮して計算を行った。歪超格子構造のバンド変化を考える場合、井戸層幅が決定されれば、図 4.7 に示す関係で量子効果が決まり、ヘビーホールバンドが基底となる。これに歪負荷量を考慮して、図 4.3 のバンド変化が付加され、最終的なバンド構造を予想することができる。例えば、井戸層幅 50 Å の場合、量子効果によりヘビーホールバンドが 53 meV 高エネルギー (基底) 側に位置する。したがって、歪導入によりライトホールバンドを基底にするには、53 meV

以上バンド分離が必要となり、図 4.3 の結果から 0.73%以上の引っ張り歪を負荷しなくてはならないことが分かる。

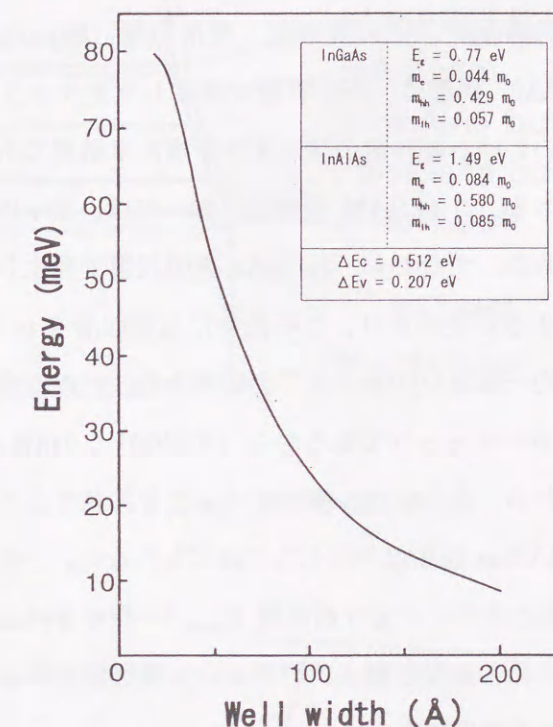


図 4.7 量子効果による $E_{lh}-E_{hh}$ の変化 (有限ポテンシャルによる近似計算結果)

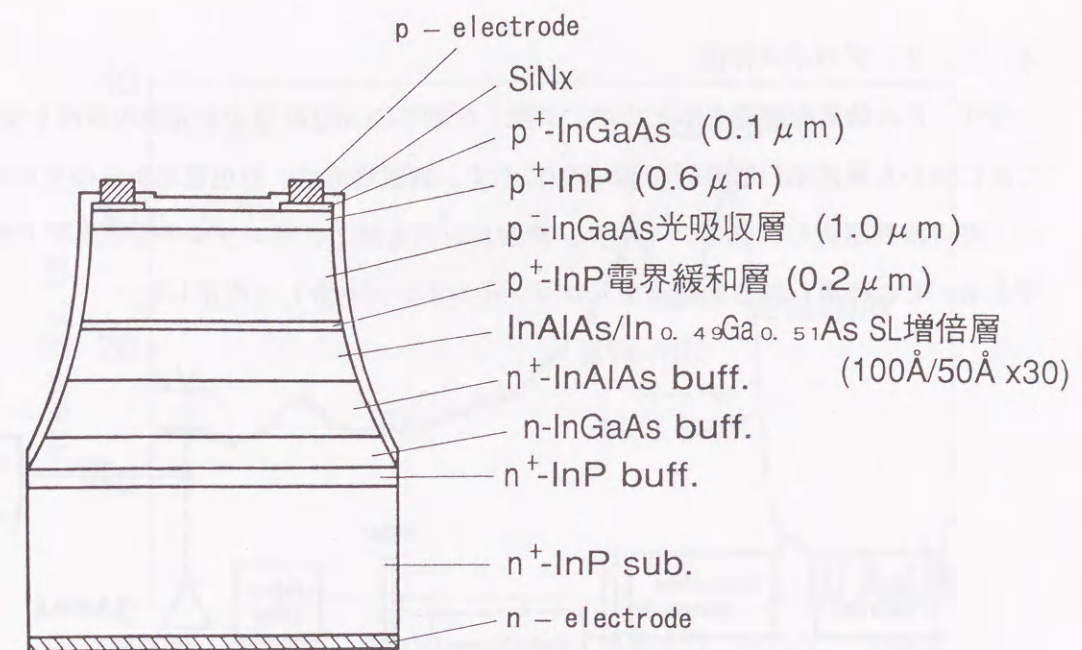
4. 3. 2 素子設計と試作

高電界を印加する APD においては、高純度・高品質の結晶が不可欠である。歪負荷量と結晶へのミスフィット転位導入の関係は、Matthews の理論[23]が知られているが、臨界膜厚以下であっても結晶欠陥やディープレベル等が導入されれば、良好な APD 特性を得ることはできない。本試作では、前項の計算結果を基に、導入する歪量を最小限とし、且つ、ライトホール準位の効果が最低限現れることを目的とした。具体的には、InGaAs 増倍井戸層 50 Å (量子効果による第一ヘビーホール (基底) と第一ライトホールの分離量は 53 meV) に 0.25%の引っ張り歪を負荷した構造を採用した。この構造では、歪効果によりライトホールバンドが 18 meV 高エネルギー側にシフトするので、ヘビーホールバンドとの分離量が 35 meV まで接近する。ここで、ライトホールバンドは基底にはなっていないが、この 35 meV のエネルギー量は、室温における熱エネルギーによってライトホール

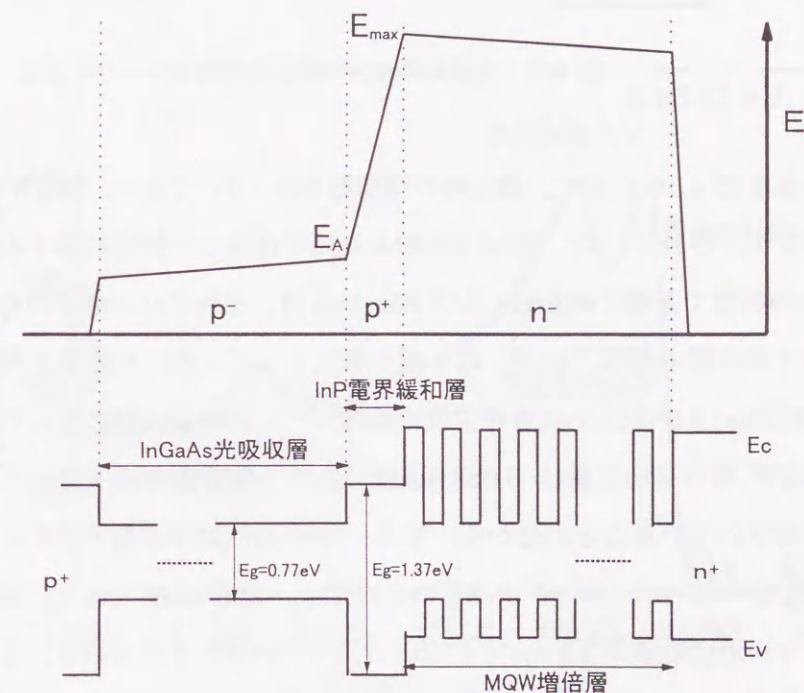
も分布しうる分離量と考えられる。よって、素子特性に歪の効果を観測できる最小歪量であると考えた。試作した素子の構造図、及び、そのバンド構造と印加される電界強度の関係を図 4.8 に示す。

この基本構造は、InGaAs 光吸収層と InAlAs/InGaAs 歪超格子(strained superlattice : SLS) 増倍層からなる(同図(a))。この光吸収・増倍分離 (Separated Absorption and Multiplication layer ; SAM) 構造は、光吸収層で発生した光キャリアのうち、電子のみを増倍層に注入できる、いわゆる純粋電子注入条件を満たす構造であり、素子の低雑音化を図る上で必須な構造である。この SAM 型構造においては、素子内の電界分布を適正化することが特性上重要である。すなわち、InGaAs 光吸収層で発生した電子キャリアを速やかに増倍層に純粋注入する必要がある、このために光吸収層を p⁻型とし空乏化を容易にする(光吸収層全体に均一電界を印加する)必要がある。このとき、InGaAs のバンドギャップは 0.77 eV とナローギャップであるから(同図(b))、InGaAs 光吸収層内でのトンネル電流の発生を防ぐため、あるいは、衝突イオン化を抑制するために、この光吸収層内の最大電界 E_A を 150 kV/cm 程度以下にしなければならない。一方、近接する増倍層では、アバランシェ増倍を起こすのに十分な高電界 E_{max} (> 500 kV/cm) が必要である。これらの条件を満足させるため、光吸収層とアバランシェ増倍層の間に p⁺-InP 電界緩和層を挿入し、両層に印加される電界強度をコントロールしている。

具体的な積層構造は、InP(100)S ドープ基板上に、n⁺-InP (n = 5 × 10¹⁷ cm⁻³)、n⁺-InGaAs (n = 1 × 10¹⁸ cm⁻³) 及び n⁺-InAlAs (n = 5 × 10¹⁷ cm⁻³) バッファ層を各 0.2 μm 成長後、n⁻-In_{0.52}Al_{0.48}As/In_{0.49}Ga_{0.51}As 歪超格子増倍層 (L_B 100 Å/L_s 50 Å) × 30 周期 (n < 2 × 10¹⁵ cm⁻³)、p⁺-InP 電界緩和層 0.2 μm (p = 5 × 10¹⁷ cm⁻³)、p⁻-InGaAs 光吸収層 1 μm (p = 8 × 10¹⁶ cm⁻³)、p⁺-InP ウインド層 0.6 μm (p = 8 × 10¹⁷ cm⁻³)、p⁺-InGaAs コンタクト層 0.1 μm (p = 3 × 10¹⁸ cm⁻³) を順次積層した。結晶成長は、2.2 節で述べた減圧 MOVPE 法で行った。その後、ブロム系エッチャントでウェットエッチングし、直径 90 μm φ のメサ構造を形成した。その後、表面パッシベーション膜として、熱 CVD (chemical vapor deposition) 法により SiO₂ を 0.2 μm 堆積させ、素子上下に p 及び n 電極をそれぞれ AuZn と Ti/Pt/Au 及び AuGe/Ni で形成した。なお、表面の InGaAs コンタクト層は、p 電極下部以外は除去し量子効率の低下を防いでいる。本実験では、無歪超格子 APD も同一ディメンジョンで作製し、歪素子と比較検討した。



(a) 素子の構造図



(b) バンド構造図と印加される電界強度の関係

図 4.8 歪超格子 APD の設計

4. 3. 3 デバイス特性

まず、歪の効果を確認するために、作製した素子の MQW 層での光吸収特性を測定した。これに用いた測定系の概略図を図 4.9 に示す。装置構成は、白色電球からの光をモノクロメータで波長選択し、光学フィルタ、対物レンズを経て、サンプルの受光素子で受ける形である。その時得られる光電流を、ロックインアンプを介して測定した。

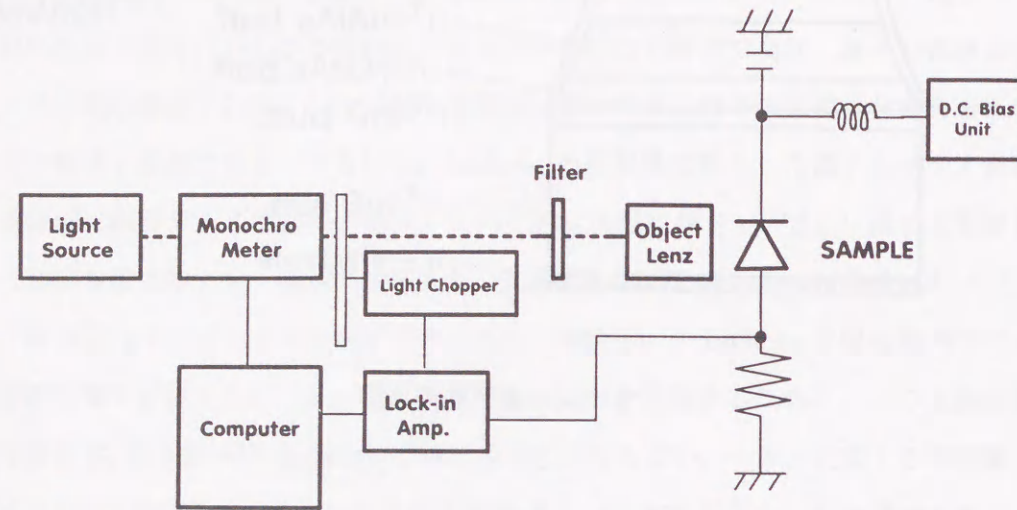
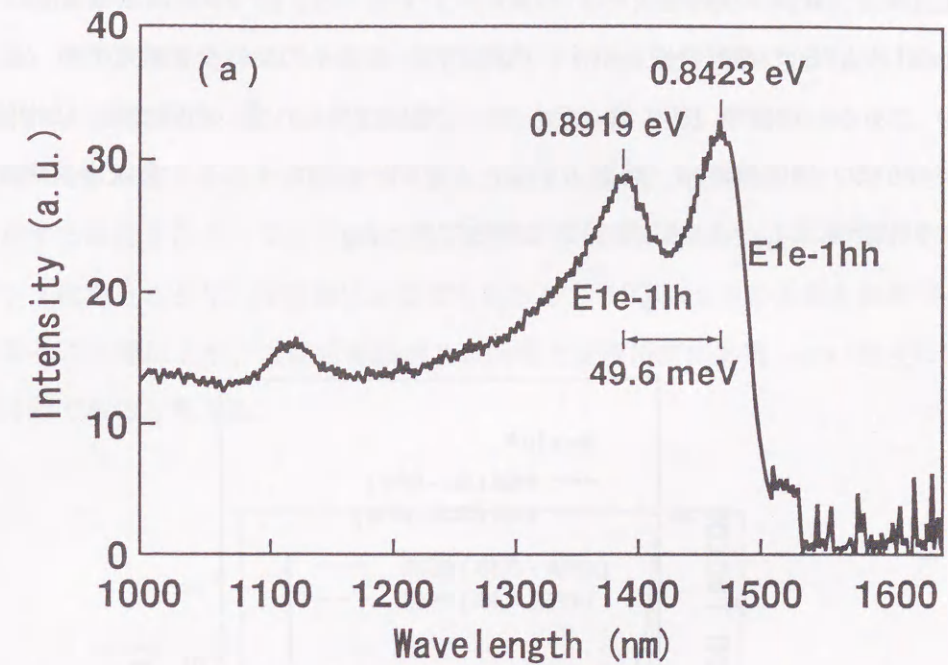
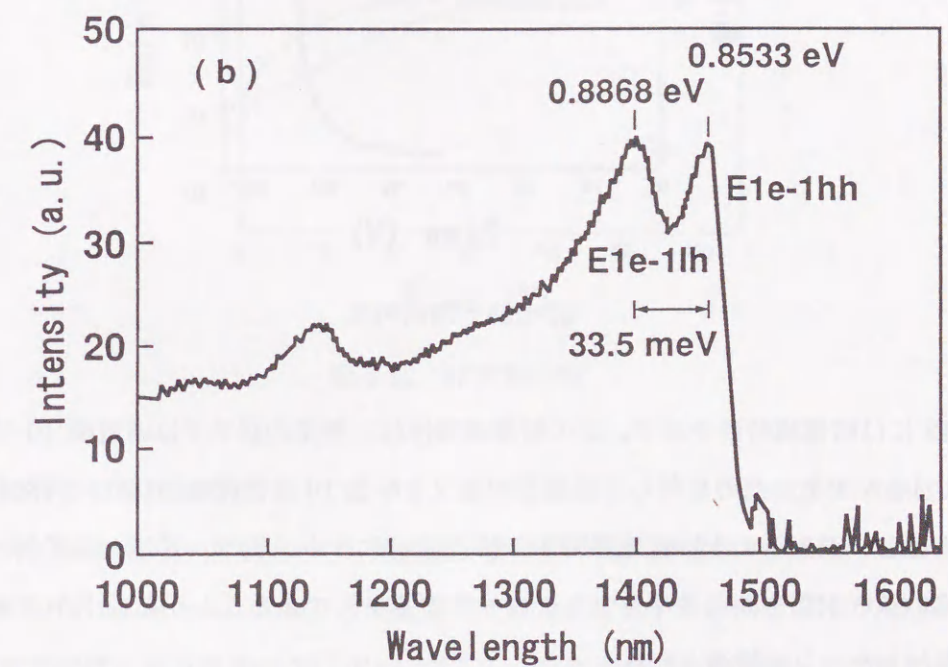


図 4.9 光吸収特性の測定系概略図

その実験結果を図 4.10 に示す。測定時の印加電界は -5V であり、MQW 層内のみに電界が印加（空乏化）されている。図(a)は比較のために作製した無歪の素子の特性であり、図(b)が歪素子の特性である。E1e-1lh 及び E1e-1hh は、それぞれ、電子の第 1 準位とライトホール第 1 準位間の遷移、及び、電子第 1 準位とヘビーホールの第 1 準位間の遷移を示している。同図(a)及び(b)ともに各準位間の吸収ピークが明瞭に観察されており、同図(b)の歪素子（MQW 層の平均歪量は 0.083% 程度であり、臨界膜厚以下である）でも、良好な結晶性が保持されていることが分かる。また、同図(a)における量子効果によるライトホールバンド E_{lh} とヘビーホールバンド E_{hh} の分離量は、 49.6 meV であり、図 4.7 に示した有限ポテンシャル近似の結果 53 meV にほぼ一致していることが分かる。このことから、設計どおりの量子井戸構造が作製できていることが確認できた。一方、同図(b)における分離量は 33.5 meV であり、歪の効果により約 16 meV バンドが接近したことが分かる。図 4.6 に示した計算結果では、その接近量は 18 meV であったので、この試作素子での歪導入によるバンド変化は、計算結果とも良い一致を示しているといえる。



(a) 無歪の素子の光吸収特性



(b) 0.25% の引っ張り歪を負荷した素子の光吸収特性

図 4.10 無歪及び歪導入時の光吸収スペクトル（バンド構造）測定結果

次に歪超格子 APD の静特性の検討結果について述べる。図 4.11 に、無歪(SL-APD)及び歪素子(SLS-APD)の増倍特性を示す。内挿図は、歪素子の面内受光感度分布 (@ 増倍率 $M = 10$) である。増倍率 10 においてもエッジ増倍は見られず、面内で均一に増倍していることが分かる。増倍特性は、両素子でほとんど同一の傾向を示し、最大増倍率は 30 倍程度 (@ 初期光電流 $I_{p0} = 1 \mu A$) と良好な特性であった。

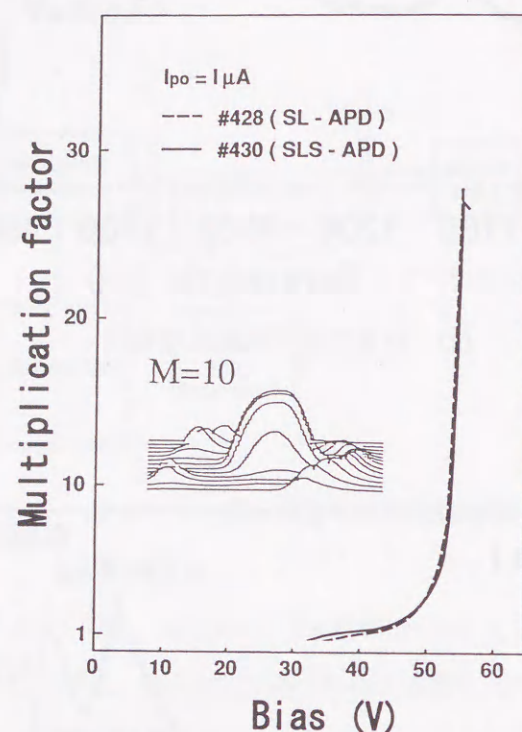


図 4.11 増倍特性

図 4.12 には暗電流特性を示す。この暗電流特性は、無歪の素子では増倍率 10 での暗電流値が $0.3 \mu A$ であったのに対し、歪素子では $2 \mu A$ と 10 倍程度増加した。両素子の傾向を比較すると、歪素子の方は低電界時から暗電流が大きく、且つ、ブレイクダウン近傍での暗電流の傾きが緩やか（ややソフトブレイクダウン）であることから、トンネル暗電流成分が増加したことが推測される。

そもそも増倍層内の高電界 ($> 500 \text{ kV/cm}$) では、ナローギャップの InGaAs 井戸層内でトンネル暗電流が生じ易い傾向にあり、歪素子では、わずかな結晶品質の低下（欠陥の導入等）が原因となり、更にトンネル暗電流成分が増加したと推定できる。今回、実験に用い

た歪素子の歪量は臨界膜厚に達していないと考えられるが、歪応力の内在により結晶欠陥が誘発され、その欠陥を介するトンネル暗電流成分が増加したと推察される。この暗電流特性の低下は、受信感度を悪化させる原因となる。超格子 APD 開発においては、このトンネル暗電流を低減するために、増倍井戸層に InAlGaAs や InGaAsP のワイドギャップ材料を適用する経緯をたどってきた[24,25]。歪超格子 APD においても、増倍井戸層をワイドギャップ化することや、障壁層に圧縮歪を負荷して MQW 全体の歪量を低減する歪補償構造を取る等により、上記暗電流増大の問題を受信感度に影響しない程度に低減することは可能であると考えられる。

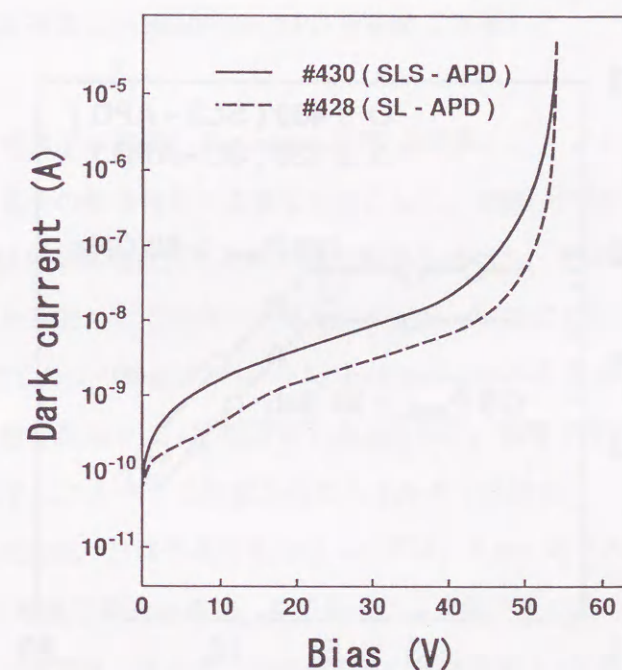


図 4.12 暗電流特性

次に、動特性の検討結果について述べる。動特性はヘテロダイン法によって測定した。図 4.13 に利得帯域幅積の比較を示す。無歪及び歪素子の最大帯域は、それぞれ 7 GHz (@ $M = 2$) と 9 GHz (@ $M = 2$) であり、実験結果では歪負荷素子の方が 2 GHz の改善を示した。利得帯域幅積も無歪素子の 39 GHz に対して、歪素子の場合 50 GHz と改善された。

上記のように、歪導入素子において特性改善の効果が確認されたが、その理由は現在のところ明確にはなっていない。歪超格子適用の目的である、軽い正孔質量の寄与による正孔パイルアップの抑制効果、あるいは、増倍層内における正孔走行時間の短縮の効果によ

ると考えられるが、一概に断定することはできない。しかしながら、これらの素子は、同一時期に MOVPE 成長したウエハを用いて同時プロセスで素子化したものであり、且つ、それらの増倍特性（図 4.11）がほとんど同一である点を考慮すれば（素子内部の印加電界分布もほぼ同一と推察できる）、歪の寄与により動特性が改善されたと考えるのが最も妥当と思われる。今回の試作素子は、4.3.2 節でも述べたように、歪導入による結晶品質の低下を最低限に押さえ、且つ、歪の効果が得られるように、0.25%という微小歪量を付加した構造を採用した。臨界膜厚の範囲内で歪量を増加させることにより、更なる素子特性改善が期待される。

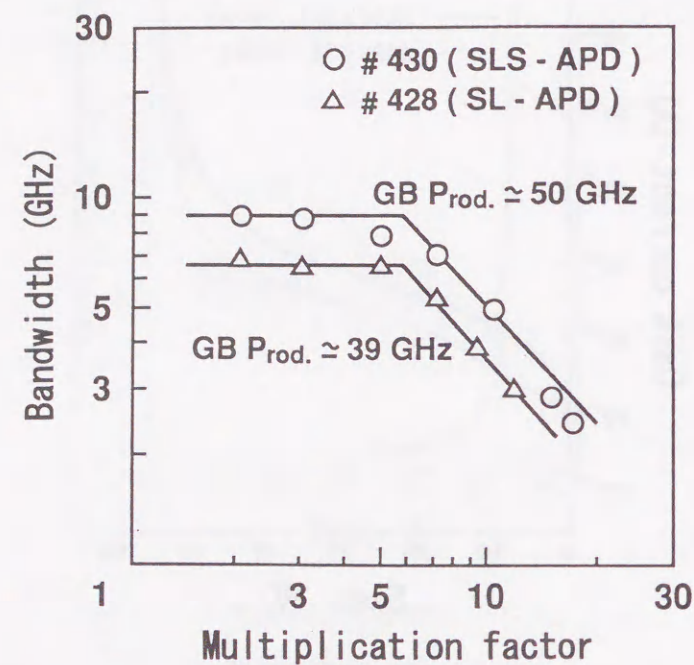


図 4.13 利得帯域幅積

このように、InAlAs/InGaAs 超格子 APD の ΔE_v における正孔パイルアップを緩和する目的で歪超格子 APD を初めて提案し[10,26]、実証実験を行った。これらの結果から、APD 素子への歪導入は、高電界を印加する増倍層においても、その特性を改善する上で有効な手段となりうる可能性を有していることを明らかにした。

この歪超格子構造を受光素子に利用しようとする試みは、近年、極低電圧駆動を目的とした APD や、実装を簡略化するための導波路構造 APD の研究開発に適用されている[27]。

歪構造の導入は、結晶品質を低下させないデバイス設計に留意すれば、高電界耐圧が必要な APD 等の受光素子においても、さらにデバイス特性の改善に寄与できると考えている。

4. 4 InAlGaAs Staircase APD

前節では、単一 V 族原子を有し界面急峻性に優れる InAlGaAs 系材料の特長を生かした、高制御の歪超格子構造を増倍層に適用した歪超格子 APD を提案し、その実証実験について述べた。この単一 V 族組成の材料系の特長は、連続的に組成を変化させた組成傾斜層の作製においても有用である。なぜなら、III 族原料ガスのコントロールのみで作製することができるからである。本節では、この InAlGaAs 組成傾斜多重層の成長技術を構築し、その構造を増倍層に適用した Staircase APD を初めて実現した。

4. 4. 1 従来素子の課題と Staircase APD の提案

長波長帯受光素子の雑音特性の改善を目的として、1989 年頃から InAlAs/InGaAs 超格子 APD の研究開発が開始されたことは 4.2 節でも述べた。その後、1992 年頃になると、主に低暗電流化を目的として増倍井戸層をワイドギャップ化した 3 種類の超格子増倍層が提案された。NTT の香川等のグループは、InAlAs/InGaAsP 超格子構造を用い、InGaAsP 井戸層での最小禁制帯幅を 1 eV 程度にするとともに、価電子帯不連続エネルギー ΔE_v を 0 近傍とし、電子にのみヘテロ障壁からのエネルギー供給を行いイオン化率比を増大させる構造を試作した[28]。日立の花谷等のグループは、5 nm 以下の短周期量子井戸を有する InAlAs/InGaAs 超格子構造を用い、量子効果により井戸層の最小禁制帯幅を実効的に拡大する構造を提案した[29]。我々は、井戸層に最小禁制帯幅 1 eV 程度の InAlGaAs 層を用いて低暗電流化を図った[2]。上記、三種類の超格子 APD は、いずれも最大帯域 10 GHz 以上、利得帯域幅積 100 GHz を越える特性を実現している。

しかしながら、この利得帯域幅積は、超格子構造によるイオン化率比の改善を考慮した期待値より低めに留まっており、衝突イオン化の阻害要因があることが考えられた。この点から注目したのがキャリアの飽和速度である。デバイス特性から見積もられるキャリア飽和速度は、InAlAs バルク増倍層の場合 3.5×10^6 cm/s であったのに対し、InAlAs/InAlGaAs 超格子増倍層の場合 2.5×10^6 cm/s が得られ、キャリア（電子）が増倍井戸層から障壁層へ移動する際に障壁となる、伝導帯不連続エネルギー ΔE_c によるエネルギーのロスが懸念された[30]。

この課題点を克服する目的で提案されていたのが Staircase APD である。組成傾斜多重層を増倍層に適用した構造であり、この基本概念は、1982 年に Bell 研の Williams、Capasso らによって報告されている[31]。この素子の特長は、超格子 APD と同様に伝導帯不連続エネルギー ΔE_c により電子によるイオン化を促進し、加えて、電子の走行方向に対して障壁がなく、電子のパイルアップやエネルギーロスをなくすることで、高増倍・高速特性を実現する構造になっている点である。そのバンド図を図 4.14 に示す。

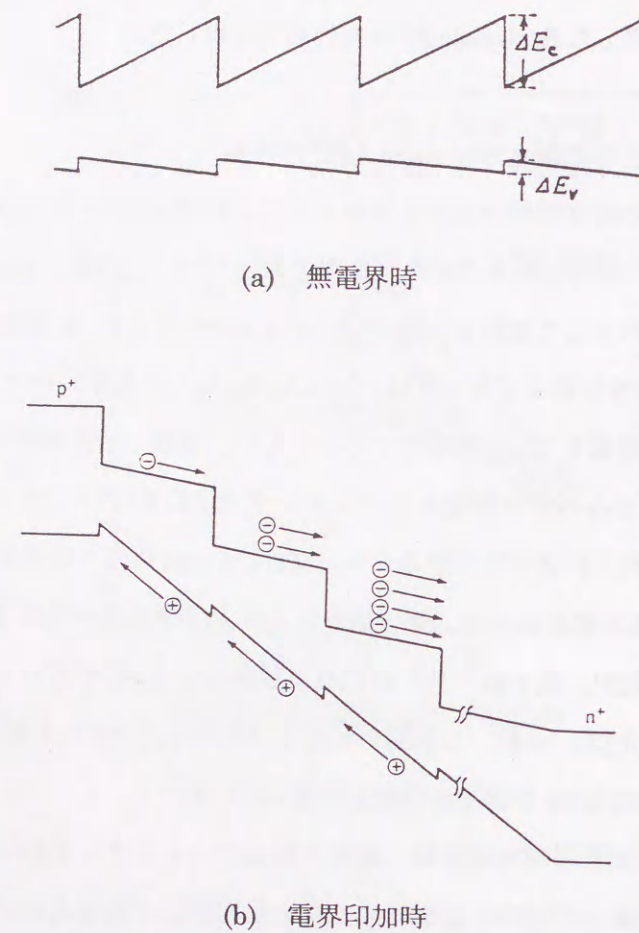


図 4.14 Staircase APD のエネルギーバンド図

この Staircase APD においては、電子が、衝突イオン化に必要なエネルギーを、伝導帯不連続エネルギー ΔE_c のみから得る構造を実現した場合、原理的には究極のイオン化率比

を達成することができる。この場合、電子による衝突イオン化が生じる場所が ΔE_c のみと固定できるので、正孔による衝突イオン化を無視すると、過剰雑音指数 F は次式で表される[32,33]。

$$F = 1 + (1 - \gamma)[1 - (1 + \gamma)^{-N}] / (1 + \gamma) \quad (4.8)$$

ここで、 N は衝突イオン化が生じるヘテロ界面の数、 γ は各ヘテロ界面における平均的な衝突イオン化によるキャリアの対生成数である。

$\gamma = 1$ 、すなわち、1 個の電子注入において、各ヘテロ障壁で 1 回づつの衝突イオン化が生じ、それぞれの衝突時に 1 対の電子、正孔が生成されるとした場合、増倍率のゆらぎは完全に抑えられ、 $F = 1$ という究極の低雑音特性が実現できるのである。通常の APD では、上記のように衝突イオン化の位置を増倍層内で特定できないので、衝突イオン化の場所的な揺らぎが生じ、イオン化率比が最大値を取り得たととしても $F = 2$ となり、上記 Staircase APD より 3 dB 悪い値に留まる。

InAlAs-InGaAs 材料系における Staircase APD の理論的な考察は、Brennan によって行われている[34]。アンサンブル多体モデル・モンテカルロシミュレーションにより、イオン化率比 $\alpha / \beta > 100$ という極めて大きな値を予測している。一方、試作報告例は少なく、実験的な検証はなされていない。提案者である Capasso を含む Alavi らのグループは、MBE (分子線エピタキシー) 法を用いて、超格子 APD のヘテロ界面に組成傾斜層を含む変形超格子 APD を試作している[35]。具体的には、InGaAs 増倍井戸層 29 nm、InAlAs 増倍障壁層 29~50 nm の間に、組成傾斜層 72~102 nm を有した多周期構造である。しかしながら、素子特性は、予想に反して、電子より正孔のイオン化率が大きくなっており、伝導帯不連続エネルギー ΔE_c による電子の選択的イオン化は観測できていない。

Staircase APD の試作報告例の少なさや、上記予測と反する実験結果は、高品質な組成傾斜多重層が得られなかった点に原因があると考えられる。以下の項では、この組成傾斜多重層の結晶成長手法の開発を含めて、長波長系 Staircase APD の初試作、及び、実証結果について述べる。

4. 4. 2 InAlGaAs 組成傾斜多重層の成長

(InAlGaAs バルク成長とボーイングパラメータ)

組成傾斜層の成長実験を試みる前に、まず $\text{In}_{(1-x-y)}\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{As}$ バルク層の固相比とバンドギャップの関係 (ボーイングパラメータ) を知る必要がある。InGaAsP 系材料においては、InP から InGaAs までの組成変化に対して比較的大きなボーイングパラメータを有することが知られているが、InAlGaAs に関しては報告例が二つしかない。一つは、Olego らの MBE 成長による実験報告[36]であり、ボーイングパラメータの存在を示している。もう一つは、Davies らによる MOVPE 成長による例[37]で、ここではボーイングパラメータがほとんど無視できる線形関係にあると結論づけている。

今回、MOVPE 法によるボーイングパラメータを再確認するために、InAlGaAs 四元組成バルク層を成長し評価を行った。成長条件は、成長温度 $T_g = 700^\circ\text{C}$ 、成長速度 $GR = 1.4 \sim 1.6 \mu\text{m/h}$ 、そして V/III 比 = 150~200 である。種々の四元組成バルク層を成長し、そのバンドギャップを室温 PL 測定で求めた。この時の InAlGaAs 層の格子不整合 $\Delta a/a$ (a は InP 基板の格子定数) は、二結晶 X 線回折法により測定しており、 $\pm 10^{-3} \text{ arcsec}$ 以内のサンプルを評価に用いている。また、固相比 x/y は、あらかじめ $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 及び $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ の MOVPE 成長における気相比と固相比の関係を把握しておき、InAlGaAs 成長時の各原料ガス流入量に対する成長速度の関係も考慮して算出した。この固相比を下式に示す InAlGaAs 系材料におけるベガード則に代入することにより個々の x 、 y 値を求めた[35]。

$$x + y = 0.468 + 0.017y - 15 (\Delta a/a) \quad (4.9)$$

この実験結果をまとめたものを図 4.15 示す。同図において、実線は InGaAs と InAlAs のバンドギャップを直線で結んだものであり、○印が実験データ、□印が比較のために載せた Davies[37]らの実験データである。この図から、InAlGaAs 系においてはボーイングパラメータがほとんどなく、各 4 元混晶は、3 元混晶成長条件の線形配分で成長可能であることが分かる。このことは、InAlAs 組成から InGaAs 組成まで Al と Ga を線形的に増減させることにより、同様に線形なバンドギャップの変化を得ることができることを意味する。

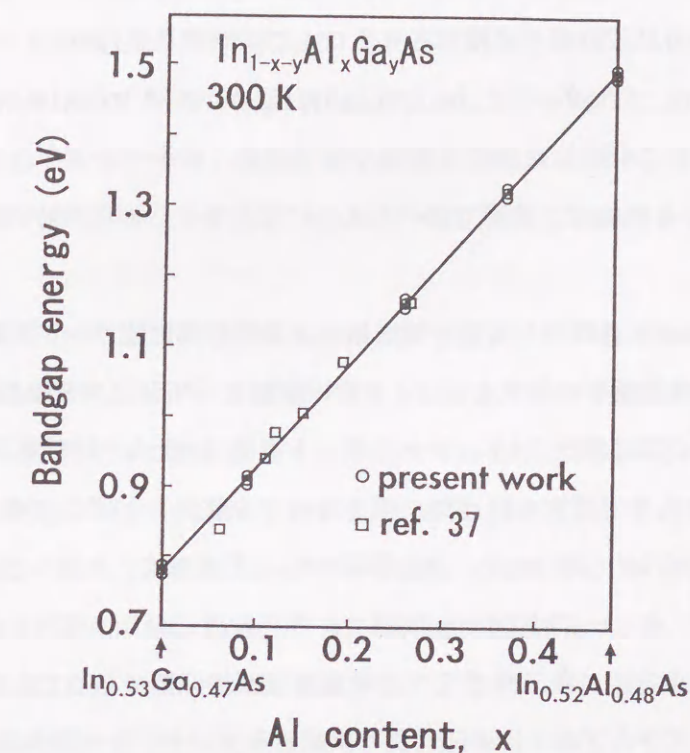


図 4.15 InAlGaAs 四元組成バルク層における固相比とバンドギャップの関係

さらに、これらのサンプルの結晶品質を評価した結果についても述べる。1 μm 厚の各サンプルの二結晶 X 線回折による半値全幅は、20~30 arcsec 程度であり、良好な結晶性を有していた。また、各 InAlGaAs 四元組成バルク層を i 層とする pin 構造を作製し、耐圧を測定した結果、いずれのサンプルも低暗電流特性を有する逆電界特性を示し、デバイス応用に支障のない高品質な結晶層が得られていることを確認した。

(組成傾斜多重層の成長と構造分析)

上記の結果、InAlGaAs 材料系におけるボーイングパラメータは無視できるほど小さいことが確認できたので、InAlAs と InGaAs 成長条件の線形配分により組成傾斜多重層の作製を試みた。MOVPE 成長には、2.2 節及び前節で説明した条件を用いた。加えて、III 族原料ガスを自動的にコントロールするために、各マスフローコントローラ MFC の流量をコンピュータ制御にした。また、TMAI 用の MFC は、Max10 cc 用で流量が小さいため (TMAI の蒸気圧が高いため少流量 MFC を用いている)、ダイリュージョンラインを設けてバブラーから反応管までの流量を高め、ガス流量スイッチ遅延時間が極力小さくなるように工

夫した。組成傾斜多重層を作製する際、Ⅲ族原料ガスのうち、TMIn 流量を固定して、TMAI と TEGa の流量をそれぞれ線形に増減させることにより成長を行った。

組成傾斜多重層は、具体的には、 $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ ($E_g = 1.49 \text{ eV}$) から $\text{In}_{0.53}\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.19}\text{As}$ ($E_g = 1.06 \text{ eV}$) まで線形に傾斜した層の多重層で構成した。最小バンドギャップエネルギーを 1 eV 程度にしている理由は、前節で述べたように受光素子への応用時の低暗電流化を目的としたからである。

図 4.16 に、 $50 \text{ nm} \times 5$ 周期からなる組成傾斜多重層の高性能オージェ電子分光 (AES) による深さ方向の構造解析の結果を示す。AES 装置は、PERKIN-ELMER 社製 PHI-660 型を用い、電子銃の加速電圧 5 kV 、フィラメント電流 1.45 A 、試料電流約 $1 \mu\text{A}$ 、及び、イオン銃 Ar^+ 種の条件で測定を行った。深さ方向の分解能を上げるため、試料傾斜角は約 60° とし、測定領域は約 $10 \mu\text{m}$ とした。同図から、三角形をした Al と Ga の組成変化が明瞭に観測できる。各ピークは 50 nm 間隔であり、設計どおりの構造が成長できていることが確認できた。さらに、各三角ポテンシャルがほぼ相似形であることから、成長時に原料ガスが成長プログラムどおりに追従性良く供給されていることが分かる。

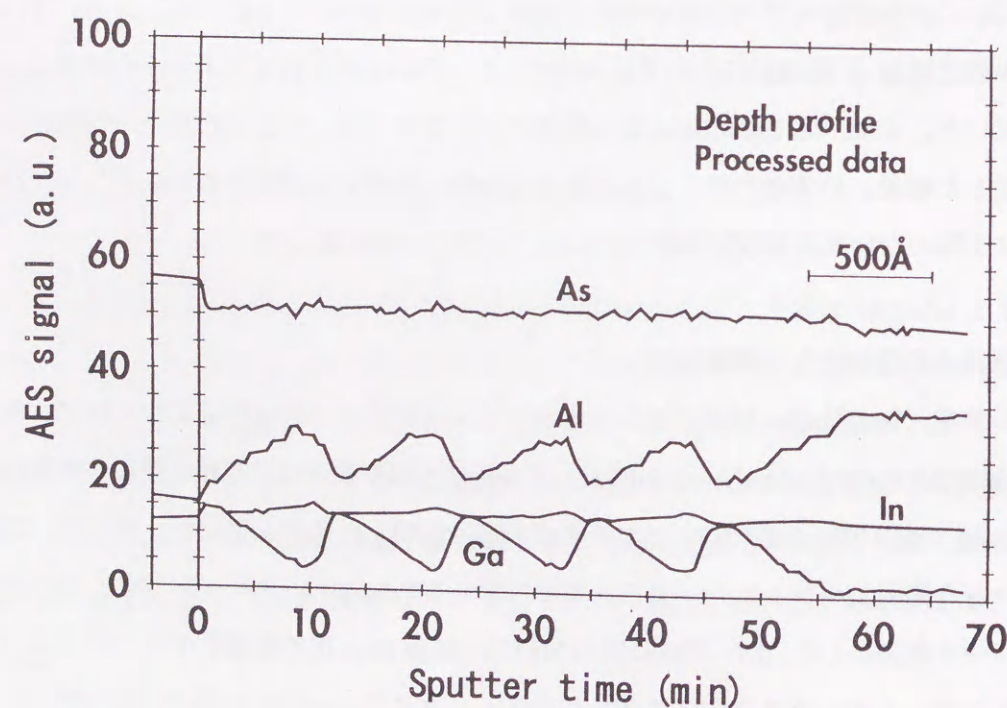


図 4.16 組成傾斜多重層の AES 構造分析

次に、 $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ から $\text{In}_{0.53}\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.19}\text{As}$ までの組成傾斜多重層の 1 周期厚を 20 nm に短くしたサンプルを作製した。周期数は 30 である。上記と同様に AES による構造分析を試みたが、1 周期厚が短すぎ明瞭な組成傾斜が得られなかったため、二次イオン質量分析法 (SIMS) による分析を行った。装置は CAMECA IMS-4f を使い、1 次イオン種 Cs^+ 、一次加速電圧 5.5 kV 、スパッタレート 1 nm/sec 、測定領域 $60 \mu\text{m} \phi$ の条件で測定を行った。

図 4.17 にその結果を示す。1 周期 20 nm は測定分解能に近い値であり、このため組成変化の形状、特に三角ポテンシャルを観測することはできないが、30 周期の組成変動は明瞭にみられており、原料ガスが制御性良く供給されていることが分かる。原料ガスの追従性が悪い場合は、表面に向けて、SIMS シグナルの振動が小さくなり、見えなくなることが予想されるが、図の結果では明瞭なシグナルの振幅（特に Ga）が見られており、周期構造が形成されていることが分かる。図中で、ガス流量を固定した In のシグナルに揺らぎが見られるが、これは Al あるいは Ga 組成変動によるマトリクス効果に起因すると考えられ、実際の固相組成は一定であると思われる。

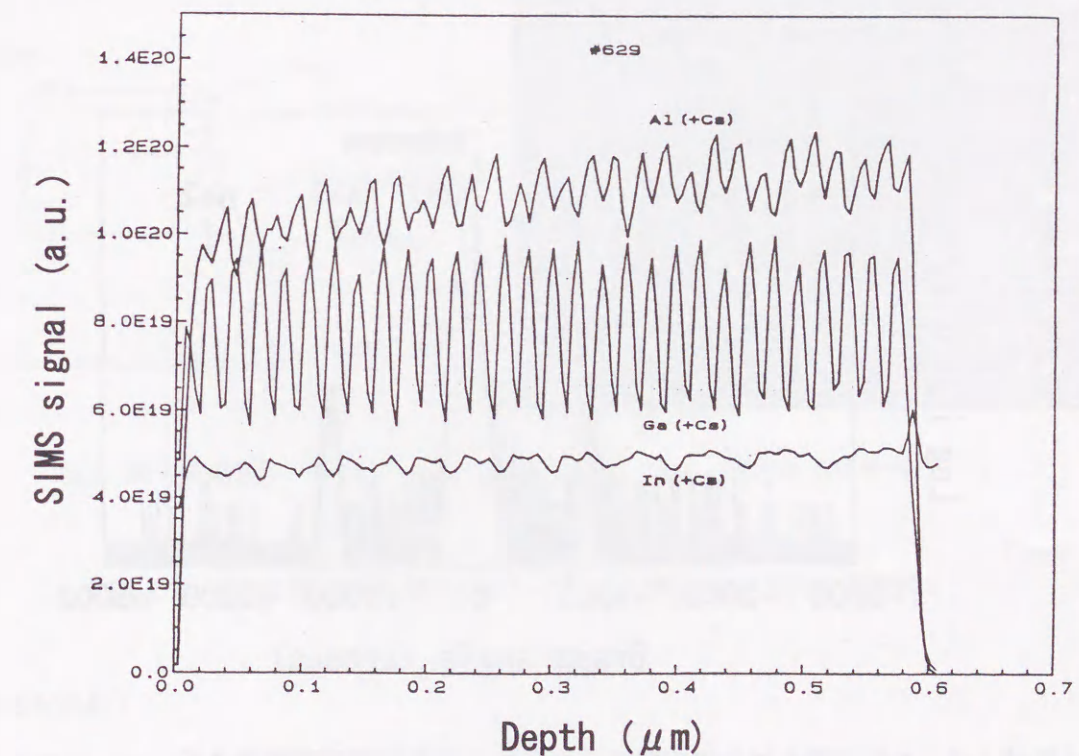


図 4.17 組成傾斜多重層の SIMS 構造分析

さらに、上記サンプルの周期性及び結晶性を確認するため、二結晶 X 線回折のサテライトピークによる評価を行った。図 4.18 にその結果を示す。サテライトピークは Bragg 則により生じるので、このサテライトピーク間隔からサンプルの組成傾斜層の周期を見積もることができる。この計算により得られた周期は 19 nm であり、設計値 20 nm にほぼ一致した組成傾斜多重層が形成されていることが分かる。また、サテライトピークの 0 次ピークと InP 基板のピークの位置関係から、この組成傾斜多重層の格子不整合率を見積もることができるが、この結果、格子不整合率は -0.2 % 以下であり、上記成長方法で高品質な組成傾斜多重層が作製できることが明らかになった。ただし、サテライトピークの半値全幅 (FWHM) は 80 arcsec 程度であり、InAlAs/InGaAs 矩形超格子構造の値に比べて 2 倍程度の広がりを持っていた。組成傾斜多重層の表面モロロジーは鏡面であり、組成傾斜多重構造に起因する表面欠陥やクロスハッチは全く見られなかった。

上記のように、1 周期厚 20 nm 程度の短周期組成傾斜層の成長においても、このコンピュータ制御による高精度制御 MOVPE 技術によって、設計どおりの構造が十分再現性良く得られることが確認できた。

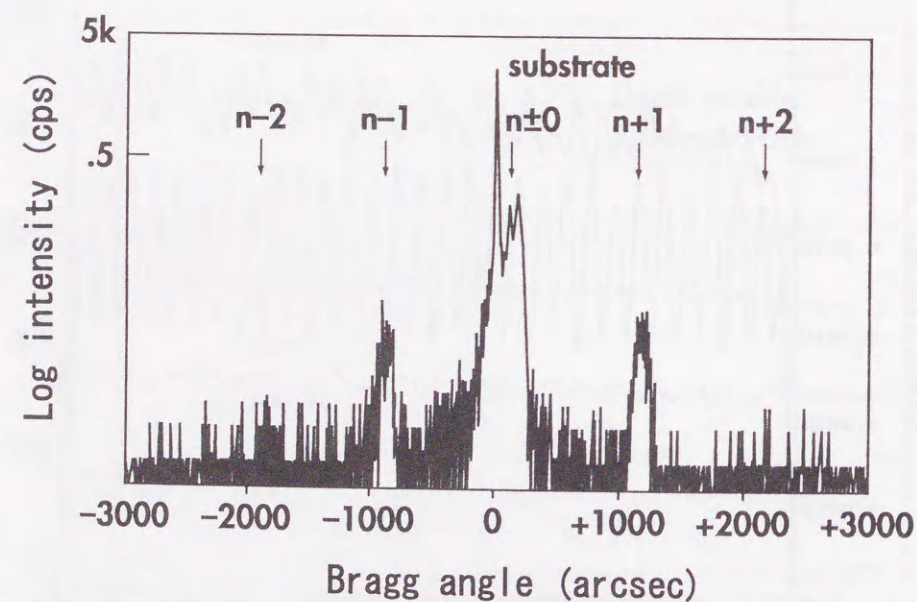
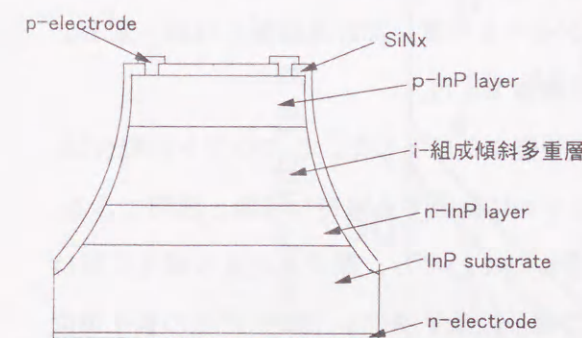


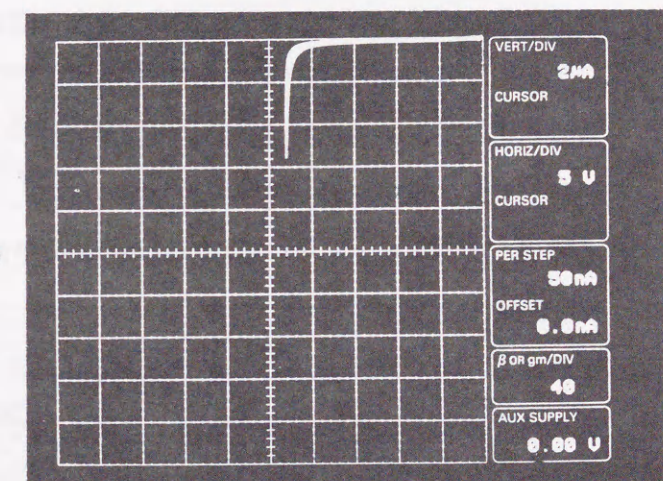
図 4.18 組成傾斜多重層の二結晶 X 線回折構造分析

(逆電界特性)

結晶品質評価の一手法として逆電界特性評価がある。結晶に逆電圧を印加した場合、得られる暗電流特性は、結晶中の転位等に敏感であるのはもちろん、点欠陥等に対しても暗電流増加となって現われるので、内部を含めた成長層全体の品質評価に有用である。成長した組成傾斜多重層 ($\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ から $\text{In}_{0.53}\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.19}\text{As}$ ($E_g = 1.06 \text{ eV}$) まで変化) 20 nm x 20 周期を i 層とした pin 構造 (90 μm ϕ メサ型) を作製し、逆電界特性を調べた。図 4.19 にその pin 構造の断面図と得られた特性を示す。I-V カーブはハードブレイクダウンを示しており、欠陥等を介したトンネル暗電流が抑えられていることが分かる。電界強度 500 kV/cm ($V = 20 \text{ V}$) 以上においても暗電流は μA オーダー以下であり、極めて高品質な結晶であることを示している。このように、成長した組成傾斜多重層は良好な逆電界特性を有しており、結晶品質としてもデバイス構造に十分適用できうるレベルであることが明らかになった。



(a) 素子断面図



(b) 逆方向 I-V 特性

図 4.19 組成傾斜多重層を i 層とした pin 構造の逆方向 I-V 特性

(光吸収特性)

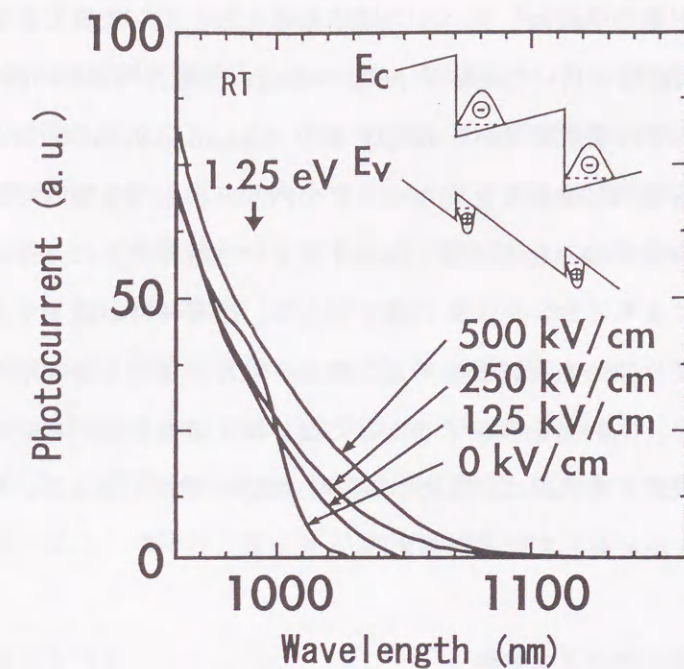
三角ポテンシャルを有する組成傾斜多重層では、電界印加時の光吸収端の変化が特異な現象を示すと予想できる。従来の矩形型多重量子井戸 (MQW) 構造においては、電界印

加により量子井戸ポテンシャルが傾き、電子と正孔の局在位置が空間的に分離し実効的なバンドギャップが小さくなる（光吸収端が長波長化する）現象、量子閉じ込めシュタルク効果(QCSE)が良く知られている。一方、三角ポテンシャルにおいては、ある電界までは電子及び正孔の閉じ込め位置は変わらず、さらに強電界になり電子の閉じ込めがなくなつてからバルクと同様の光吸収端の振る舞いをする予想できる。つまり、それまでの間、光吸収端の長波長化が小さくなると考えられる。

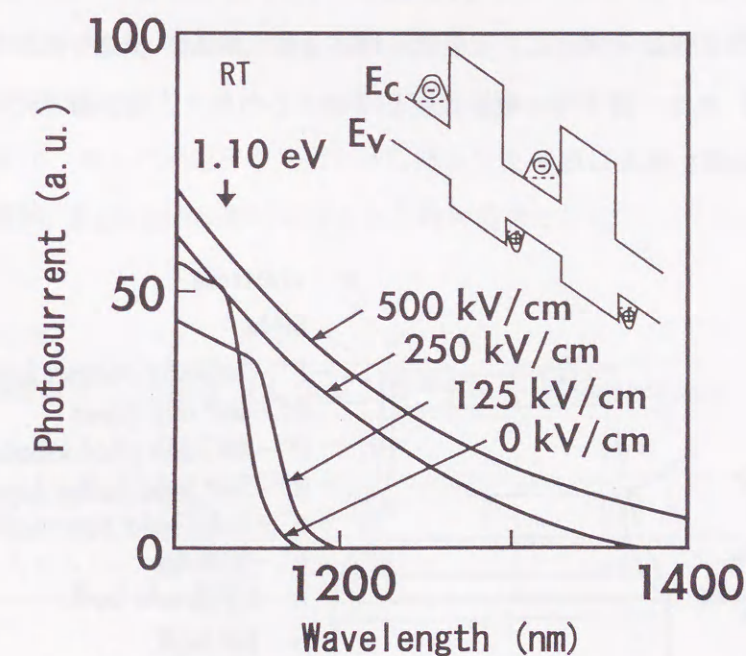
この現象を確認するために、光吸収特性による評価を行った。測定系は、図 4.9 に示した構成を用いている。図 4.20 に、組成傾斜多重層の光吸収特性(a)と、比較のために行った MQW 層の光吸収特性(b)の結果を示す。サンプルは、pin 構造であり、i 層に組成傾斜構造、及び、MQW 構造を用いている。組成傾斜多重層は、 $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ から $\text{In}_{0.53}\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.19}\text{As}$ ($E_g = 1.06 \text{ eV}$)まで傾斜した 20 nm x 20 周期で構成されている。また、MQW 層は、 $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}/\text{In}_{0.53}\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.19}\text{As}$ ($E_g = 1.06 \text{ eV}$) MQW ($L_B 12 \text{ nm}/L_Z 8 \text{ nm}$) x 20 周期である。

組成傾斜多重層(a)において、この零バイアス時の吸収端（電子及び重い正孔の1次の量子準位間の遷移）は 1.25 eV に観察できた。設計したバンド端が 1.06 eV であるから、量子効果により 190 meV 高エネルギー側にシフトしていることになる。このシフト量は、有限ポテンシャル近似計算において三角ポテンシャルを考慮した計算結果とほぼ一致し、設計どおりの組成傾斜多重層ができていることが確認できた。

電界を印加すると、その吸収端はわずかに長波長側にシフトした。このシフトの割合は、MQW 層(b)と比べて極めて小さく、三角ポテンシャルに起因する独特な現象と説明できる。すなわち、組成傾斜構造の場合、印加電界を大きくしていくと、電子と正孔の局在位置は変わらず、おのこの三角ポテンシャルの中で、電子の量子準位が下がり正孔の量子準位は上がるので、量子井戸内での実効的なバンドギャップの変化は小さい（相殺される）と考えられる。印加電界が 150 kV/cm になった時点で、伝導帯バンドギャップは平坦になり電子の閉込め効果がなくなる。よって、これ以上の電界強度においては、バルク層で生じるフランツケルディッシュ効果に似た吸収端長波長化の振る舞いを示す。この結果、組成傾斜多重層における吸収端の長波長化は、電界 500 kV/cm においても 100 nm 程度以下であり、MQW 層の結果と大きく異なる傾向を示したと考えられた。



(a) 組成傾斜多重層



(b) MQW 構造

図 4.20 組成傾斜多重層と超格子(MQW)構造の光吸収特性

この吸収端のシフト量の低減は、デバイス応用を考える上でも重要である。例えば、上記矩形超格子構造を増倍層に用いた超格子 APD の場合、高電界印加時に吸収端が $1.3 \mu\text{m}$ まで伸びているので、その増倍層である MQW 層で $1.3 \mu\text{m}$ 入射光の吸収が生じることになる。この場合、増倍層内に発生した光キャリアの内、正孔も増倍層内で増倍されることになり、光吸収層から電子のみを増倍層に注入するという純粋注入の条件が崩れることになる。この増倍汚染によりイオン化率比の減少が生じ、雑音特性が低下することが予想される。また、屈折率変化型の光変調器を考えた場合、電界印加時の吸収端の長波長側へのシフトが顕著になると、入射光を吸収することになり消光特性を低下させてしまう。これらの点に関し、組成傾斜多重構造は、従来の矩形型 MQW 構造を越える、デバイス特性改善のためのポテンシャルを有していると言える。

4. 4. 3 素子設計とデバイス特性

上述のように、コンピュータ制御 MOVPE 法により高品質な組成傾斜多重層が得られることが明らかになった。そこで、この組成傾斜多重層を増倍層に適用した Staircase APD の試作を試みた。図 4.21 に基本的な Staircase APD の構造図を示す。4.3.2 節で述べた歪超格子 APD の基本構造と同様に、光吸収・増倍分離 (SAM) 構造を採用し、純粋電子注入を可能とした。また、素子内の電界強度を制御するために、増倍層と光吸収層との間に $p^+-\text{InP}$ 電界緩和層を挿入した。

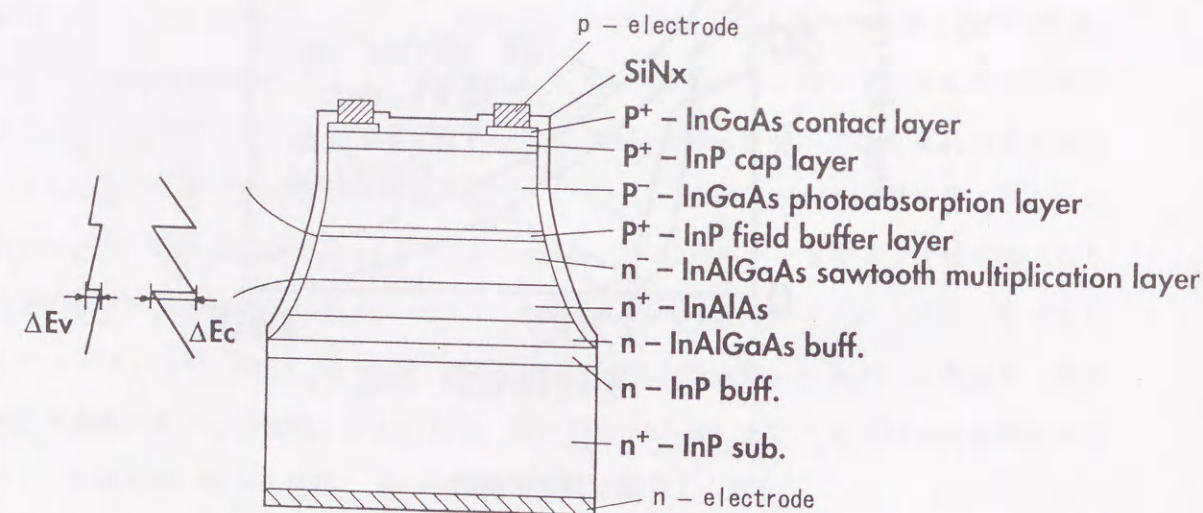


図 4.21 Staircase APD の構造図

具体的な積層構造は、S ドープ InP(100)基板上に、 $n^+-\text{InP}$ ($n = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)、 $n^+-\text{InGaAs}$ ($n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 及び $n^+-\text{InAlAs}$ ($n = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) バッファ層を各 $0.2 \mu\text{m}$ 成長後、 $n^+-\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}-\text{In}_{0.53}\text{Al}_{0.19}\text{Ga}_{0.28}\text{As}$ ($E_g = 1.06 \text{ eV}$) 組成傾斜多重層 ($n < 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)、 $p^+-\text{InP}$ 電界緩和層 ($p = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) を $0.2 \mu\text{m}$ 、 $p^+-\text{InGaAs}$ 光吸収層 ($p = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) を $1 \mu\text{m}$ 、 $p^+-\text{InP}$ ウインド層 ($p = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) を $0.2 \mu\text{m}$ 、 $p^+-\text{InGaAs}$ コンタクト層 ($p = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) を $0.1 \mu\text{m}$ 順次積層した。その後、ブロム系エッチャントでウェットエッチングし、直径 $90 \mu\text{m}$ のメサ構造を形成した。次に、表面パッシベーション膜として、熱 CVD (chemical vapor deposition) 法により SiO_2 を $0.2 \mu\text{m}$ 堆積させ、素子上下に p 及び n 電極をそれぞれ AuZn と Ti/Pt/Au 及び AuGe/Ni で形成した。尚、表面の InGaAs コンタクト層は、p 電極下部以外は除去し量子効率の低下を防いだ。

(組成傾斜構造依存性)

最適な組成傾斜多重層構造を得るために、増倍層厚と組成傾斜量 (E_g が 1.49 eV から 1.06 eV まで変化) を固定し、周期数をパラメータとした 3 種類の素子を試作した。(a)素子が $200 \text{ \AA} \times 12$ 周期、(b)が $300 \text{ \AA} \times 8$ 周期、(c)が $500 \text{ \AA} \times 5$ 周期である。図 4.22 に、各素子の増倍、暗電流特性を示す。 I_p は光電流、 I_d は暗電流を示す。増倍特性測定時の入射光は、波長 $1.55 \mu\text{m}$ で光電流は $1 \mu\text{A}$ とした。これらの素子の最大増倍率 M_{max} 、増倍率 10 における暗電流 I_d 、及び、素子内部電界を見積もった結果を表 4.2 に示す。 E_{max} は増倍層に印加される最大電界、 E_A は光吸収層に印加される最大電界である。

表 4.2 静特性比較

素子	増倍層構造	M_{max}	$I_d (\mu\text{A}) (M = 10)$	$E_{\text{max}} (\text{kV/cm})$	$E_A (\text{kV/cm})$
(a)	$200 \text{ \AA} \times 12$	83.0	0.14	606	82
(b)	$300 \text{ \AA} \times 8$	37.8	0.19	661	49
(c)	$500 \text{ \AA} \times 5$	18.8	0.28	641	59

3 種類の素子ともに増倍が確認されており、電界印加に対して 600 kV/cm を越える十分な耐圧を有する結晶であることが分かった。組成傾斜多重層を増倍層とする Staircase APD は、従来の超格子 APD より結晶成長が難しく、結晶欠陥等の導入による暗電流の増加が懸念されたが、暗電流値も $0.3 \mu\text{A}$ 以下と十分小さい値を示した。

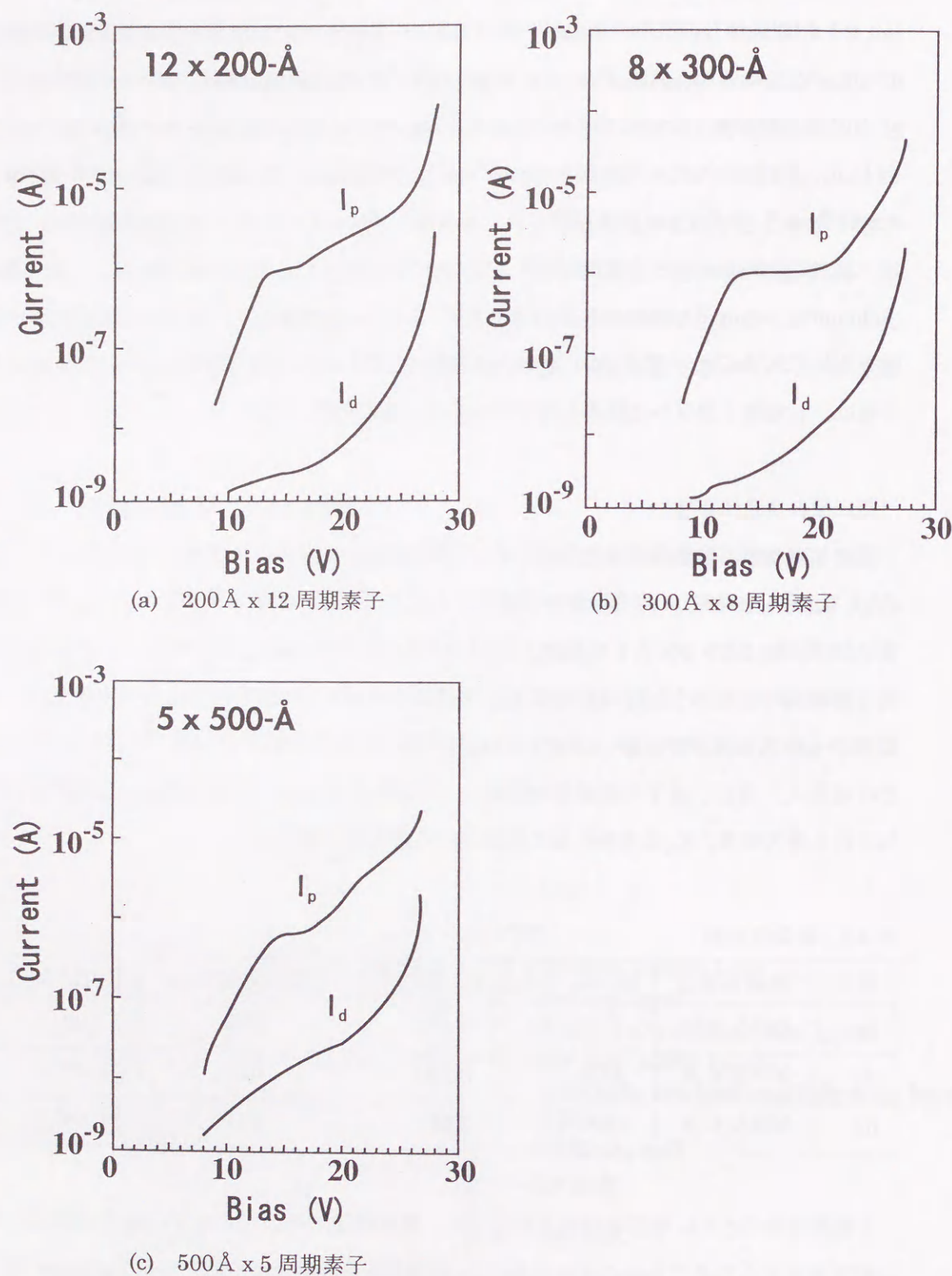


図 4.22 増倍、暗電流特性

Staircase APD は、InAlAs/InAlGaAs 超格子 APD と比較して、伝導帯不連続エネルギー ΔE_c による電子のエネルギーのロスがないために、増倍特性が向上すると考えられた。GSMBE 成長により作製した、上記(a)素子とほぼ同構造の InAlAs/InAlGaAs 超格子 APD (障壁層 120 Å /井戸層 $90 \text{ Å} \times 11$ 周期) の静特性は、最大増倍率 $M_{\max} \sim 40$ 倍、 $I_d = 160 \text{ nA}$ (@ $M = 10$) であった[2]。それに対し、(a)素子の特性は $M_{\max} = 83$ 、暗電流 $I_d = 140 \text{ nA}$ (@ $M = 10$) であるので、上記超格子 APD の特性と単純な比較はできないが、超格子 APD を越える増倍特性を示したといえる。

また、増倍特性は、表 4.2 から分かるように、最大電界強度と直接比例関係にあるわけではない。増倍特性の抑制原因は、暗電流の増加による電圧降下にある。つまり、組成傾斜層の一周期厚が長くなると、電界印加時に実効的な禁制帯幅が狭くなるので、トンネル暗電流が発生し、暗電流の増加することになる。それによって、電圧降下が生じ、最大増倍率が抑圧されたと考えられる。

上記の結論を確認するために、図 4.22 の増倍、暗電流特性を、増倍暗電流と増倍率の関係に置き直して検討する。その結果を図 4.23 に示す。ここで、理想的な暗電流と増倍率の関係は、次式で表されることが知られている。

$$I_d = M \cdot I_{dM} + I_{d0} \quad (4.10)$$

ここで、 I_{dM} は増倍暗電流であり、光電流同様に増倍に寄与する暗電流成分で、受光素子の重要な性能指標である。 I_{d0} は非増倍電流（リーク電流）である。

実際の素子では、上式(4.10)の暗電流成分以外にも、例えば、増倍層中のバンド間トンネル電流や欠陥を介したトンネル的な電流が発生する。それらの暗電流成分は、電界依存性を持ちながら、発生場所に依存した増倍現象を伴うと考えられるので、経験的に増倍率 M のべき乗に比例して増大すると考えられる。この観点から、図 4.23 を見ると、良好な増倍特性を示した(a)素子においては、その暗電流は増倍率 M に比例した特性を有しており、(4.10)式で表される理想的な暗電流特性を示していることが分かる。一方、組成傾斜層の一周期厚を長くした素子(b)や(c)においては、層厚が長くなるに連れて、暗電流が増倍率 M のべき乗に比例した傾きに変化しており、トンネル成分の増大を示唆している。

ここで、結晶成長の観点から結晶品質を考えた場合、一周期厚の長い組成傾斜層の方が、成長を制御し易く、高品質結晶を得やすいと考えられる。よって、上記、暗電流成分の増

加は結晶品質に起因する結果でなく、電界印加時に、実効的な禁制帯幅が狭くなった領域を通じてトンネル電流が発生したと結果と結論づけられる。

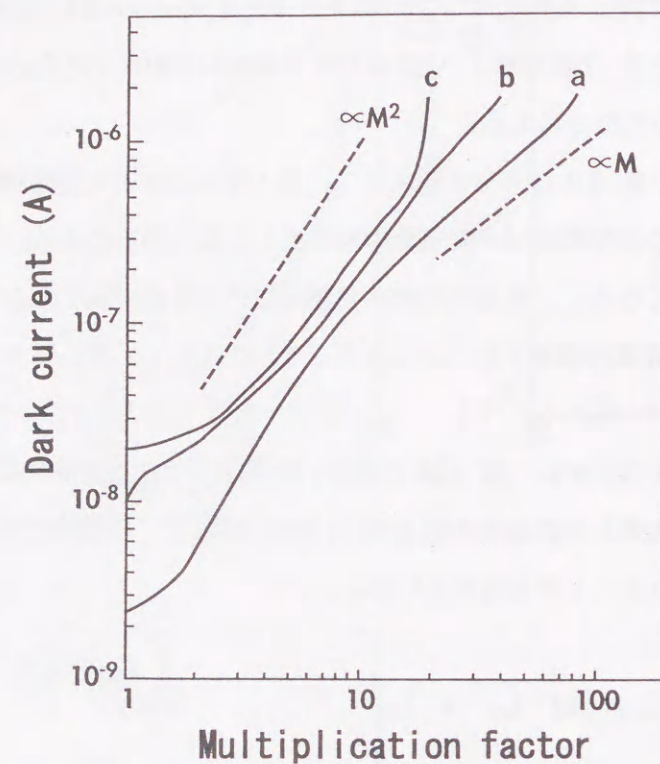


図 4.23 各素子の増倍率と暗電流の関係

これらの結果、高速 APD の増倍層として組成傾斜多重層を適用する場合、一周期厚 200 Å 程度の短周期化が必要であることが分かる。過去の試作例において、良好なデバイス結果を得た例が 1 例もない理由は、ここにあると考えられる。もちろん、この短周期組成傾斜構造が成長可能になった理由は、結晶成長技術、及び、装置の進歩による。

(静特性)

APD の高速化を目的として、増倍層厚を 0.2 μm まで薄膜化した 200 Å x 10 周期の組成傾斜多重層を増倍層とする素子を試作した。この素子の増倍層は、図 4.23 の(a)素子より周期数が 2 周期短い構造である。光吸収層厚は 0.9 μm であり、他の構造は、図 4.21 と同様である。ここで、素子の高速化を図るうえでは、増倍層の薄膜化はアバランシェ・ビル

ドアップタイムの低減が図れて有用であるが、一方、増倍のための電界強度が増加し、イオン化率比の劣化や増倍の抑制等を引き起こすことに留意する必要がある。上記の素子構造は、10 Gb/s 伝送用の素子として、その点を踏まえて設計してある。

この素子の静特性を図 4.24 に示す。ブレイクダウン電圧は 35 V であり、最大増倍率は 100 倍を越えた。暗電流は増倍率 10 及び 20 において、230 nA 及び 550 nA と良好な低暗電流特性を示した。図 4.23 の(a)素子と比べて、暗電流はわずかに増加しているが、これは増倍層の薄膜化により、素子内部の電界強度が増加したためである。図 4.24 の内挿図は、増倍率 10 の時の面内感度分布を示している。エッジ増倍はなく、均一に増倍していることが確認できた。量子効率は、入射光 1.54 μm に対して 51%であった。この量子効率は、光吸収層の膜厚の増加、及び、金属電極での反射の工夫により、容易に 60%以上に高めることができる[38]。

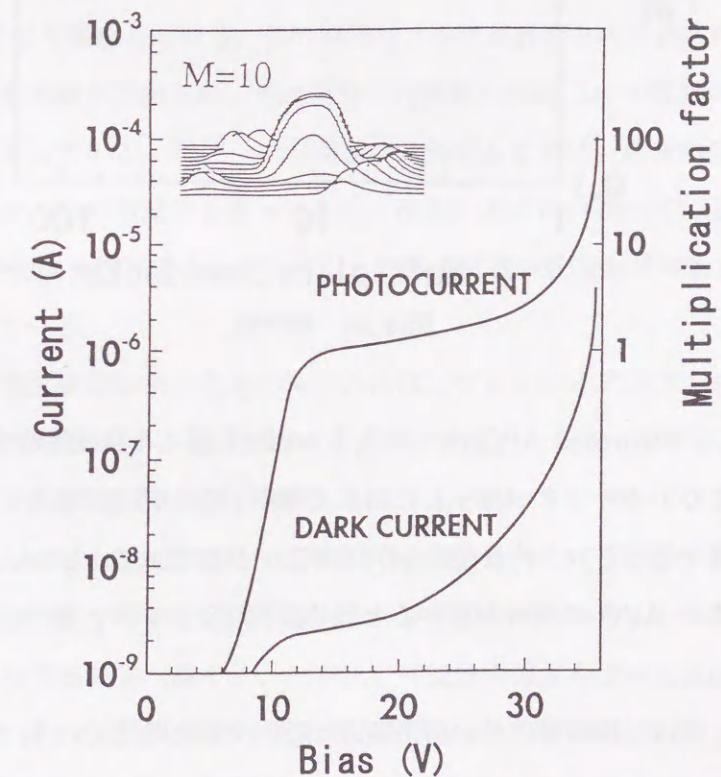


図 4.24 200 Å x 10 周期の Staircase APD の静特性

(動特性)

上記素子の高周波特性を光ヘテロダイン法で測定した。入射光は $1.54\ \mu\text{m}$ 、終端負荷抵抗は $25\ \Omega$ とした。図 4.25 に、3dB 遮断周波数と増倍率の関係を示す。最大帯域は 8 GHz である。これは、受光径 $90\ \mu\text{m}$ 素子の素子容量 $0.8\ \text{pF}$ による CR 制限を受けているためであり、 $40\ \mu\text{m}$ 素子においては 14.5 GHz の帯域を確認している。同図から見積もられる利得帯域幅積は 100 GHz であった。

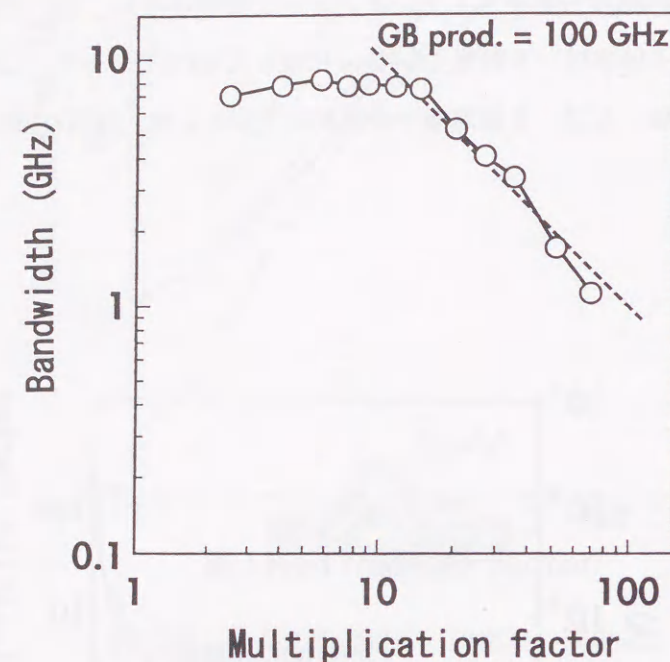


図 4.25 動特性

上記のように、Staircase APD は、超格子 APD を越える高増倍特性を示し、その構造の優位性、つまり、キャリア（電子）に対して障壁がない構造であり、キャリアのエネルギーロスが回避できるという特長を明らかにすることができた。しかし、図 4.25 に示した動特性は、超格子 APD の特性と比べると同等程度以下であり、期待された値を得ることができていない。

この原因としては、増倍層以外の素子構造に起因すると考えている。Staircase APD や超格子 APD の素子構造は、光吸収層と増倍層を分離し、かつ、それぞれに最適電界を与えるために両者の間に $\text{p}^+\text{-InP}$ 電界緩和層を挿入している。MOVPE で素子を作製する場合、 p 型ドーパントとして Zn を用いるが、 Zn の固相拡散定数は比較的大きく [39]、その

ためのスペーサ層を考慮して電界緩和層を $0.2\ \mu\text{m}$ と厚くせざるを得ない。一方、我々は、 InAlAs/InAlGaAs 超格子 APD を GSMBE 法により開発してきた [38,40,41] が、この場合、拡散定数の小さい Be を用いており、かつ、成長温度も MOVPE より 100°C 程度低いので（より拡散を抑制できる）、電界緩和層を $50\ \text{nm}$ で設計している。この InP 電界緩和層の薄膜化の効果は、単にキャリアの走行距離の短縮にとどまらず、イオン化率比にも影響を与える。すなわち、電界緩和層の一部は高電界にさらされるので、 InP 層中では正孔のイオン化率 β が電子のイオン化率 α より大きくなる。よって、増倍層での α/β の増大を抑圧する方向に働くのである。

この Zn 固相拡散の問題は、Staircase APD や超格子 APD のように、急峻なドーピング制御が必須なデバイスを実現する上で本質的な課題である。新たなドーパントの探索やドーピング手法の開発が待たれる。一方で、最近、今回の実験に用いている MOVPE 装置固有の問題で、 InGaAs 層中での Zn 固相拡散のスピードが、 InP 中での値（ $\sim 1 \times 10^{14}\ \text{cm}^2/\text{sec}$ ：実験値）より 50 以上速くなっていることが確認された。これにより、電界緩和層の Zn が InGaAs 光吸収層や増倍層側に広がり、ドーピングプロファイルが崩れていることを SIMS 分析により確認している。この原因は、ヘテロ界面での V 族原料ガスの切り換えの悪さにより結晶欠陥が誘発され、それを介した拡散のため Zn の拡散スピードが増大したことにあると考えている。現在、この問題に対処するために、装置内配管の変更やガス切り替えのシーケンスの最適化を図っており、改善の方向に向かっている。これにより、 Zn の固相拡散の程度を抑制できれば、今以上の素子構造の最適化が可能となり、特性が向上できると考えている。

現在、高速・大容量基幹幹線系の伝送システムには、ファイバーアンプ方式が取り入れられているが、一方、APD は、小型、低コスト、少消費電力であることから、2000 年導入を目指した米国の中距離都市間伝送システムや、日本でのファイバー・ツー・ザ・ホーム (FTTH) システムにおける家庭端末への搭載が検討されており、従来の InGaAs -APD を越える低雑音・高速特性を有する超格子 APD が有望視されている。システムサイドの要求としては、さらなる低雑音（高イオン化率比）や低動作電圧も求められており、潜在的には超格子 APD を越える低雑音特性を有する Staircase APD の特性改善が待たれる。

なお、増倍層のみのポテンシャルを明らかにするため、組成傾斜多重層のイオン化率の測定結果を次章で述べる。超格子構造との比較から、それを越えるイオン化率比を有することを示し、その特異なバンド構造の優位性を明らかにする。

4. 5 結 言

InAlGaAs 系材料の特長である単一V族組成を利用した、二種類の新型の受光素子を実現し、その基本的特性を明らかにした。

- 1) 超格子 APD における価電子帯不連続エネルギー ΔE_v による正孔のパイルアップを回避する構造として、歪超格子 APD を提案した。
- 2) InAlAs/InGaAs 超格子構造における歪によるバンド変化を計算から予測し、予測と一致する実験結果を得た。これは、歪制御をIII族原料ガス変化のみで行える InAlGaAs 系材料の高制御性を示した結果といえる。
- 3) 増倍井戸層に 0.25% の引っ張り歪を負荷した InAlAs/InGaAs 歪超格子 APD を初めて試作し、基本デバイス特性を実証した。試作素子では、期待された利得帯域幅積の改善効果が確認された。
- 4) 次に、超格子 APD における伝導帯不連続エネルギー ΔE_c による電子のエネルギーロスを回避する構造である Staircase APD を試作し、その高増倍特性を初めて実験的に検証した。
- 5) InAlGaAs 系材料において、高品質な組成傾斜多重層の形成手法を確立し、その組成傾斜多重層の電気的、光学的特性を明らかにした。組成傾斜多重層が比較的容易に形成できたのは、III族原料のみを制御することで成長可能とする InAlGaAs 材料系の特長を利用できたためである。
- 6) 試作した Staircase APD (200 Å x 10 周期構造) の静特性は、最大増倍率が 100 倍以上、増倍率 10 における暗電流が 230 nA と高増倍・低暗電流特性を示した。特に、この増倍率は超格子 APD のそれを越える特性であり、伝導帯不連続エネルギー ΔE_c による電子のエネルギーのロスがない Staircase APD の特長を示す結果と考えられる。また、低暗電流特性は、高品質な組成傾斜多重層が形成された傍証でもある。動特性は、素子内部の電界プロファイルの不完全さのために、期待された改善効果は得られなかったが、10 GHz 以上の応答特性を有しており高速の受光素子としてのポテンシャルを初めて確認した。

以上の検討により、InAlGaAs 材料系の特長を生かした二種類の新型光受光素子の実証を行い、この材料系がデバイス応用に十分適用可能であることを示した。

参考文献

- 1) M. Suzuki, M. Aoki, T. Tsuchiya, and T. Taniwatari, J. Crystal Growth 145, 249 (1994).
- 2) I. Watanabe, S. Sugou, H. Ishikawa, T. Anan, K. Makita, M. Tsuji, and K. Taguchi, IEEE Photonics Technol. Lett. PTL-5, 675 (1993).
- 3) R. Chin, N. Holonyak, Jr., G. E. Stillman, J. Y. Tang, and K. Hess, Electron. Lett. 16, 467 (1980).
- 4) F. Cappaso, W. T. Tsang, A. L. Hutchinson, and D. F. Williams, Appl. Phys. Lett. 40, 38 (1982).
- 5) T. Kagawa, Y. Kawamura, H. Asai, M. Nagamuna, and O. Mikami, Appl. Phys. Lett. 55, 993 (1989).
- 6) K. Makita, T. Torikai, K. Fukushima, I. Watanabe, and T. Uji, in Proc. 16th Int. Symp. on GaAs and Related Compounds, Karuizawa, LB-3 (1989).
- 7) T. Kagawa, Y. Kawamura, H. Asai, and M. Naganuma, Appl. Phys. Lett. 57, 1895 (1990).
- 8) 渡邊、鳥飼、平成 3 年春季応用物理学会予稿集 28p-F-14 (1990).
- 9) 辻、牧田、渡邊、田口、信学会研究会 ED91-114, 31 (1991).
- 10) 辻、牧田、渡邊、田口、平成 4 年春季応用物理学会シンポジウム (1992).
- 11) S. R. Forrest, O. K. Kim, and R. G. Smith, Appl. Phys. Lett. 41, 95 (1982).
- 12) Y. Matsushima, S. Akiba, K. Sakai, Y. Kushihiro, Y. Noda, and K. Utaka, Electron. Lett. 18, 291 (1982).
- 13) K. Yasuda, T. Shirai, Y. Kishi, S. Yamazaki, and T. Kaneda, in Proc. 14th Conf. Solid State Devices, p. 291 (1982).
- 14) K. Taguchi, Y. Sugimoto, T. Torikai, K. Makita, K. Minemura, and K. Nishida, in Tech. Dig. Topical Meet. Optical Fiber Commun., p. 18 (1983).
- 15) J. C. Campbell, A. G. Dentai, W. S. Holden, and B. L. Kasper, Electron. Lett. 19, 818 (1983).
- 16) C. G. Van de Walle and R. M. Martin, Phys. Rev. B35, 8154 (1987).
- 17) H. Asai and K. Oe, J. Appl. Phys. 54, 2052 (1983).
- 18) D. D. Nolte, Appl. Phys. Lett. 54, 259 (1989).

- 19) S. Adachi, J. Appl. Phys., **58**, R1 (1985).
- 20) S. Adachi, J. Appl. Phys. **53**, 8775 (1982).
- 21) T. Y. Wang and G. G. Stringfellow, J. Appl. Phys. **67**, 344 (1990).
- 22) 永井、安達、福井 共著、"Ⅲ-V族半導体混晶," コロナ社 (1988).
- 23) J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, J. Crystal Growth **27**, 118 (1974).
- 24) I. Watanabe, K. Makita, M. Tsuji, T. Torikai, and K. Taguchi, in Proc. 4th Int. Symp. InP Related Materials, p. 246 (1992).
- 25) T. Kagawa, Y. Kawamura, and H. Iwamura, IEEE J. Quantum Electron. **28**, 1419 (1992).
- 26) 辻、米国特許 08-203869.
- 27) S. Hanatani, M. Shishikura, S. Tanaka, H. Kitao, T. Miyazaki, and H. Nakamura, in Proc. 7th Int. Symp. InP Related Materials, p. 369 (1995).
- 28) T. Kagawa, Y. kawamura, and H. Iwamura, IEEE J. Quantum Electron. **QE-28**, 1419 (1992).
- 29) S. Hanatani, H. Nakamura, S. Tanaka, C. Notsu, H. Sato, and K. Ishida, Tech. Digest OFC/IOOC'93 San Jose (unpublished), ThG3, p. 187 (1993).
- 30) K. Taguchi, K. Makita, I. Watanabe, M. Tsuji, and S. Sugou, Optoelectronics **10**, 97 (1995).
- 31) G. F. Williams, F. Capasso, and W. T. Tsang, IEEE Electron. Device Lett. **EDL-3**, 71 (1982).
- 32) F. Capasso, W. T. Tsang, and G. F. Williams, IEEE Trans. Electron. Devices **ED-30**, 381 (1983).
- 33) K. M. Van Vliet, and L. M. Rucker, IEEE Trans. Electron. Devices **ED-26**, 746 (1979).
- 34) K. Brennan, IEEE Trans. Electron. Devices **ED-33**, 1502 (1986).
- 35) K. Alave, A. Y. Cho, F. Capasso, and J. Allan, J. Vac. Sci. Technol. **B5**, 802 (1987).
- 36) D. Olego, T. Y. Chang, E. Silbery, E. A. Cardi, and A. Pinczuk, Appl. Phys. Lett. **41**, 476 (1982).
- 37) J.I. Davies, A.C. Marshall, M.D. Scott, and R. J. M. Griffiths, Appl. Phys. Lett. **53**, 276 (1988).

- 38) I. Watanabe, M. Tsuji, K. Makita, and K. Taguchi, IEEE Photonics Technol. Lett. **8**, 269 (1996).
- 39) M. Glade, J. Hergeth, D. Grutzmacher, K. Masseli, and P. Balk, J. Crystal Growth **108**, 449 (1991).
- 40) I. Watanabe, M. Tsuji, K. Makita, and K. Taguchi, IEEE Photonics Technol. Lett. **8**, 824 (1996).
- 41) I. Watanabe, M. Tsuji, K. Makita, and K. Taguchi, IEEE Photonics Technol. Lett. **8**, 833 (1996).

第5章 InAlGaAs 系材料のイオン化率

5.1 緒言

アバランシェフォトダイオード (APD) の性能を最終的に決定するのは、そのアバランシェ領域を構成する材料のイオン化率である。電子のイオン化率 α と正孔のイオン化率 β との比が大きな材料をアバランシェ層に用いることにより、雑音特性[1]や高速性[2]に優れた受光素子を実現できる。一般に、そのイオン化率比は材料固有の値であり、短波長 $0.8\ \mu\text{m}$ 帯での Si-APD の 20~50 に比べて、長波長 $1\ \mu\text{m}$ 帯での InGaAs-APD (増倍層は InP 層) のイオン化率比は 2 程度に留まる。このことが、長波長帯での新材料探索の動機となり、超格子 APD や Staircase APD の研究開発につながったことは、前章でも述べた。

一方、InAlGaAs 材料系におけるイオン化率測定の報告は、超格子構造において数例あるのみである。超格子 APD の開発初期である 1989 年に、香川等は InAlAs/InGaAs 超格子構造において、電界強度 $250\ \text{kV/cm}$ 程度下でのイオン化率比を 20 と報告している[3]。しかし、超高速受光素子としての開発の過程で、必要最小電界強度は $500\ \text{kV/cm}$ 程度以上となり、高電界下におけるイオン化率比の低下によって、その報告値は 2~5 程度と減少した[4-6]。しかし、これらの値は、利得帯域幅積や過剰雑音特性からのフィッティングにより導出しており、計算に用いた物性値による誤差も含まれると考えられる。

本章では、InAlGaAs 系材料における電子及び正孔のイオン化率を、増倍特性から実験的に求め、バルク構造、超格子構造、組成傾斜多重 (sawtooth) 構造による相違を検証した。組成傾斜多重層のイオン化率比 (α/β) は、バルク構造や超格子構造の値より大きく、前章で述べた Staircase APD の優位性を明らかにした。

5.2 イオン化率測定と素子構造

イオン化率比 (α/β) を測定する方法としては、APD の雑音特性から見積もる方法と電子及び正孔の純粋注入時の増倍特性から算出する二通りの方法が一般的である。雑音特性から見積もる方法は、APD 素子をそのまま測定に用いることが出来るメリットがあるが、イオン化率そのものを評価するわけではなく、素子全体の雑音からの見積もりのため、外乱を受け易いデメリットがある。加えて、この方法では、電子及び正孔それぞれのイオン化率を求めることは不可能であり、あくまでイオン化率比そのものしか見積もれない。従来報告されている InAlAs/InGaAs 超格子構造 APD 等のイオン化率比は、ほとんどこの方

法による結果である[3-6]。一方、増倍特性から算出する方法は、電子と正孔をそれぞれ素子に純粋注入する必要があるため、測定素子に工夫を必要とする。つまり、APD 素子構造と異なるイオン化率測定用の素子が必要となる。しかし、電子及び正孔のそれぞれの増倍特性から、直接おのおののイオン化率を算出できる点と、それらのイオン化率の電界強度依存性まで得られる点においてメリットがある。本章の測定実験では、この増倍特性から算出手法を用いた。

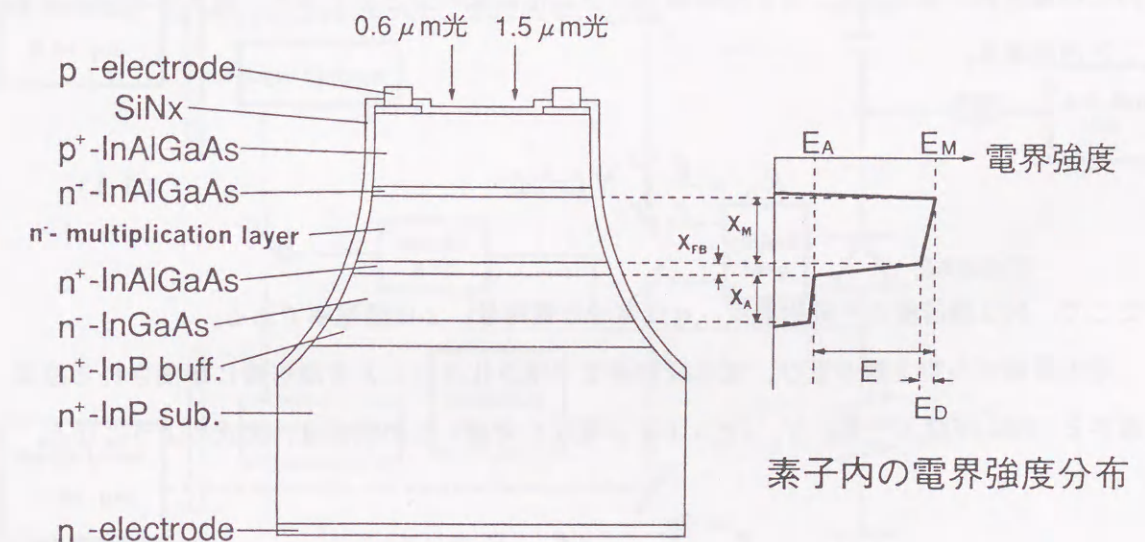


図 5.1 測定素子構造と電界分布

測定を行った素子の構造断面図と素子内の電界強度分布を図 5.1 に示す。素子構造には、正孔注入型の光吸収・増倍分離構造を採用した。InP(100)基板上に、 n^+ -InP buffer 層 ($n = 5 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$) を $0.2\ \mu\text{m}$ 、 n^- -InGaAs 光吸収層 (正孔注入用、 $n = 1 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$) を $0.5\ \mu\text{m}$ 、 n^+ -InAlGaAs 電界緩和層 ($n = 5 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ 、エネルギーギャップ $E_g = 1\ \text{eV}$) を $80\ \text{nm}$ 、 n^- -増倍層を $1\ \mu\text{m}$ 積層した。ここで、増倍層構造には、後述するバルク層、超格子構造、組成傾斜多重 (sawtooth) 構造の 3 種類の構造を用いている。その上に、 n^- -InAlGaAs スペーサ層 ($n = 2 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ 、 $E_g = 1\ \text{eV}$) を $50\ \text{nm}$ 、 p^+ -InAlGaAs 光吸収層を $1\ \mu\text{m}$ (電子注入用、 $p = 5 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ 、 $E_g = 1\ \text{eV}$) を積層した。その後、ブロム系エッチャントでウェットエッチングにより $90\ \mu\text{m}\ \phi$ のメサ形状を作製し、パッシベーション膜として熱 CVD 法により SiO_2 を $0.2\ \mu\text{m}$ 堆積させた。p 電極及び n 電極は、それぞれ AuZn と Ti/Pt/Au

及び AuGe/Ni により形成した。なお、AuZn 電極直下には、オーミック性を向上させるため、 p^+ -InGaAs ($p = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) が $0.1 \mu\text{m}$ 挿入してある。また、 n^- -InAlGaAs スペーサ層は、成長中における p^+ -InAlGaAs 層からの Zn の固相拡散による増倍層汚染を防止のために挿入しており、その層厚は別の実験から見積もった Zn 拡散速度 $1.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を基に決定した。

次に、図 5.1 における素子内の電界強度分布の見積もり方法を説明する。増倍層、電界緩和層、及び、InGaAs 光吸収層の層厚をそれぞれ X_M 、 X_{FB} 、 X_A とする。まず、増倍層内での電界降下量 E_D は、 d を増倍層内の空乏化領域の長さとする、次式のように表すことができる。

$$E_D = \frac{q}{\epsilon} \int_0^d N(x) dx \quad (5.1)$$

ここで、 N は増倍層の不純物濃度、 q は電子の電荷量、 ϵ は誘電率である。

増倍層端から空乏層が延び、電界緩和層まで空乏化されたとき増倍層に印加される最高電界 E とパンチスルー電圧 V_p (ビルトイン電圧も考慮) との関係は、次式ようになる。

$$V_p = E \cdot X_M - \frac{E_D \cdot X_M}{2} + \frac{(E - E_D) \cdot X_{FB}}{2} \quad (5.2)$$

また、 n^- -InGaAs 光吸収層に印加される電界 E_A は、 p^+ -InAlGaAs 光吸収層及び n^+ -InP buffer 層のキャリア濃度がそれぞれ $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と高濃度であるため、これらの層への空乏層の伸びがほとんどないと仮定すると、ブレークダウン電圧 V_B (ビルトイン電圧も考慮) との関係は下記のように示すことができる。

$$V_B - V_p = E_A \cdot (X_M + X_{FB} + X_A) \quad (5.3)$$

よって、上記(5.1)から(5.3)式により、InGaAs 光吸収層端まで空乏化したときの増倍層内での最高電界 E_M は次式で表すことができる。

$$E_M = E + E_A \quad (5.4)$$

上記関係式より、イオン化率測定時の増倍層に印加される電界強度を算出した。

次に、増倍特性の測定方法とイオン化率の算出方法について述べる。図 5.2 は、増倍特性測定系の概略図である。この増倍特性の測定では通常のロックイン法を用いており、負荷抵抗は $100 \text{ k}\Omega$ である。

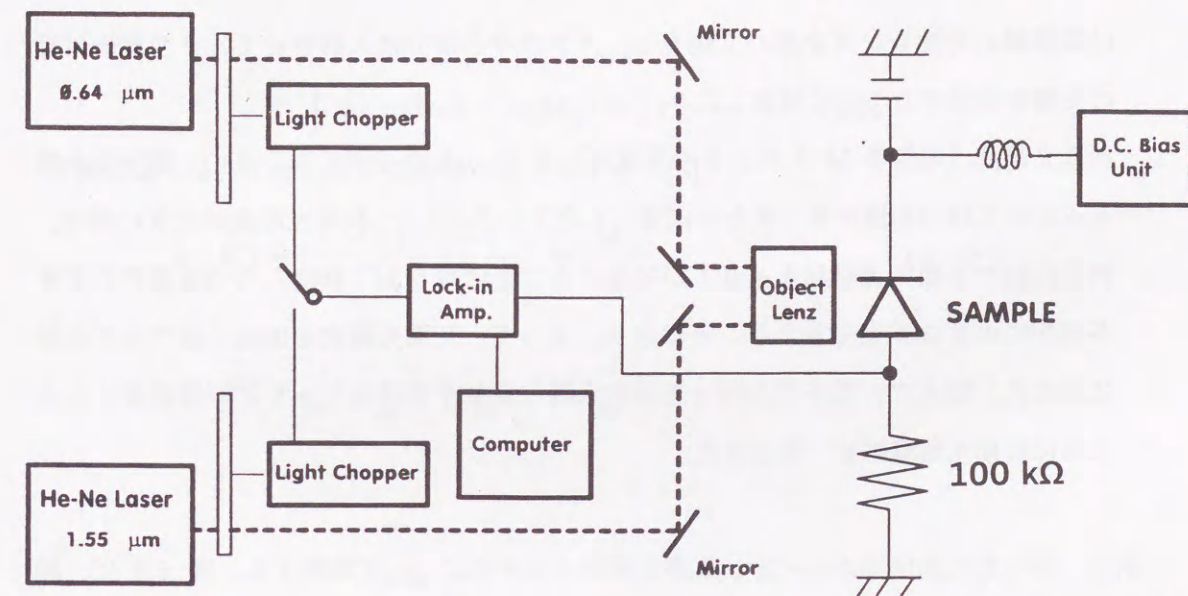


図 5.2 増倍特性測定系の概略図

イオン化率算出は、純粋な電子注入時の増倍率 M_n と純粋正孔注入時の増倍率 M_p の測定誤差に敏感であるため、測定に際しては下記のような点に注意した。

- 1) M_n 、 M_p が純粋注入条件を満たすように次のように測定した。電子注入条件は、波長 $0.63 \mu\text{m}$ の He-Ne レーザ光を、図 5.1 に示した素子の表面側から入射して達成している。ここで、 p^+ -InAlGaAs 層の厚さは $1 \mu\text{m}$ あり、 $0.63 \mu\text{m}$ 光の吸収長は $0.5 \mu\text{m}$ 程度以下であるから、入射した光はほとんどすべて p^+ -InAlGaAs 層内で吸収されることになり、そこで生成された電子正孔対のうち、電子のみが拡散により増倍層に注入される。これにより、純粋電子注入が達成されている。一方、正孔注入条件は、波長 $1.5 \mu\text{m}$ の He-Ne レーザ光を素子表面から入射し、 n^- -InGaAs 光吸収層で吸収させた。ここで、表面から InGaAs 光吸収層までの各層の最小禁制帯幅は、 $E_g = 1 \text{ eV}$ の

InAlGaAs 層であり、高電界印加時においても入射光 $1.5 \mu\text{m}$ に対して透明となるので、入射光はすべて InGaAs 光吸収層で吸収されることになる。よって、ここで生成された電子正孔対のうち、正孔のみがドリフトにより増倍層に注入されるので、これにより純粋正孔注入が達成されている。

- 2) Mn および Mp の測定においては、それらの値の場所的、経時的バラツキがないことが重要である。測定に用いた素子構造は $90 \mu\text{m} \phi$ のメサ型であるから、エッジ増倍や増倍特性の面内不均一がないことを確認した上で測定を行った。また、入射レーザー光は顕微鏡の対物レンズを用いて集光し、メサの中心部分に入射させて、メサ端面付近の影響を排除することに留意した。
- 3) 初期光電流（増倍率 $M=1$ のときの光電流）を 60 nA と小さくし、且つ、電子注入時と正孔注入時の初期光電流値をほぼ等しくするようにした。初期光電流が大きい場合、素子内部で多数の光励起キャリアが発生することになり、これによる内部電界の変化が測定に大きな誤差を与えることになる。よって、初期光電流を出来る限り小さな値に抑えた。加えて、電子注入時と正孔注入時に発生する励起キャリアが同程度になるように初期光電流値を一致させた。

次に、得られた増倍率からイオン化率を算出する手法について説明する。図 5.3 に、純粋正孔注入時のアバランシェ領域内でのイオン化過程を示す。アバランシェ領域 x 点における微小領域 dx 内での正孔の増加は、加速された正孔が衝突イオン化に至り発生させた正孔数 $(I_h(x)/q) \cdot \beta dx$ と、電子の衝突イオン化により生じた電子数 $(I_e(x)/q) \cdot \alpha dx$ との和になる。

$$d\left(\frac{I_h(x)}{q}\right) = \frac{I_h(x)}{q} \beta dx + \frac{I_e(x)}{q} \alpha dx \quad (5.5)$$

(5.5)式は、次式と等価である。

$$\frac{dI_h(x)}{dx} - (\beta - \alpha)I_h(x) = \alpha I \quad (5.6)$$

(5.6)式の解に、正孔注入条件、すなわち、空乏層端 $x=W$ で $I = I_h(W) = M_h I_{h0}$ ($x=0$ で $I_h(0) = I_{h0}$)なる境界条件を適用し、全空乏層 ($x=0 \sim W$) にわたって積分を行うと、次式を得ることができる。

$$1 - M_p^{-1} = \int_0^W \beta(x) \exp \left[\int_x^W (\alpha - \beta) dx' \right] dx \quad (5.7)$$

同様に、純粋電子注入に対しては次式が得られる。

$$1 - M_n^{-1} = \int_0^W \alpha(x) \exp \left[- \int_0^x (\alpha - \beta) dx' \right] dx \quad (5.8)$$

上記、(5.7)、(5.8)式において、アバランシェ領域内に印加される電界強度が均一（アバランシェ層が十分に高純度化された pin 構造）の場合、Lee らが示した次式[7]の関係式を用いると、

$$\int_0^W (\alpha - \beta) dx = \ln(M_n / M_p) \quad (5.9)$$

下記のような良く知られた式を得ることができる[8]。

$$\alpha(E) = \frac{1}{W} \cdot \frac{M_n - 1}{M_n - M_p} \cdot \ln \frac{M_n}{M_p} \quad (5.10)$$

$$\beta(E) = \frac{1}{W} \cdot \frac{M_p - 1}{M_p - M_n} \cdot \ln \frac{M_p}{M_n} \quad (5.11)$$

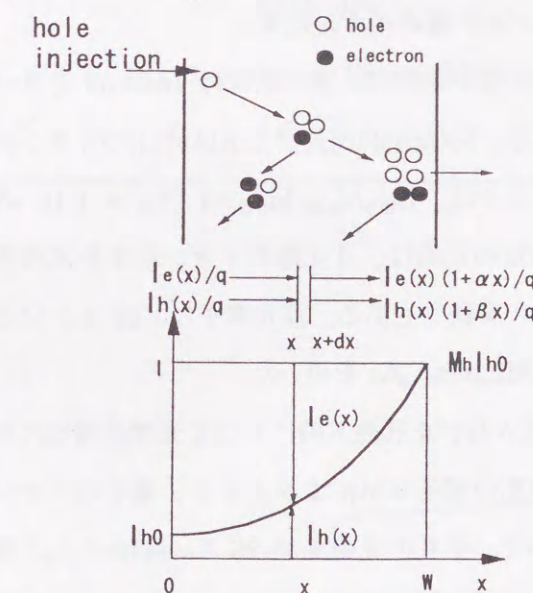


図 5.3 純粋正孔注入時の衝突イオン化の過程模式図

超格子 APD のイオン化率の算出においても、その増倍層は十分に高純度化されているので、(5.10)(5.11)式が用いられている[9]。実際に測定に用いた素子の増倍層のキャリア濃度は、 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と十分に高純度であるので、増倍層 $1 \mu\text{m}$ 内での電界降下量は、高々 30 kV/cm 程度であり、最大電界強度 $> 500 \text{ kV/cm}$ と比べて十分小さい値であった。

ここで、超格子増倍層におけるイオン化率は、井戸層内での電子のイオン化率を α_{well} 、正孔のイオン化率を β_{well} 、また、障壁層内での値をそれぞれ、 α_{barrier} 、 β_{barrier} とし、井戸層幅を L_{well} 、障壁層幅を L_{barrier} とすると、次式で表記できる[9]。

$$\alpha_{SL} = \frac{L_{\text{well}} \alpha_{\text{well}} + L_{\text{barrier}} \alpha_{\text{barrier}}}{L_{\text{well}} + L_{\text{barrier}}} \quad (5.12)$$

$$\beta_{SL} = \frac{L_{\text{well}} \beta_{\text{well}} + L_{\text{barrier}} \beta_{\text{barrier}}}{L_{\text{well}} + L_{\text{barrier}}} \quad (5.13)$$

伝導帯不連続エネルギー ΔE_c が大きな超格子 APD では、ヘテロ界面における付加エネルギーにより α_{well} が増大され、 α_{SL} が増加、ひいては α/β 比が拡大されることになる。

5.3 イオン化率

5.3.1 InAlGaAs バルク層のイオン化率

InAlGaAs バルク層のイオン化率は、基本的には InGaAs と InAlAs からの線形近似に近い値をとると考えられる。InGaAs[10]及び InAlAs[11]のイオン化率比は報告例があり、ともに2程度である。ここでは、 $\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$ ($E_g = 1.13 \text{ eV}$) バルク層のイオン化率の測定結果を示す。測定の目的は、4元層のイオン化率を求めること自体にもあるが、測定精度を確認するための実験でもある。測定素子は、図 5.1 に示した構造であり、増倍層として $1 \mu\text{m}$ 厚の $\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.25}\text{As}$ を用いた。

図 5.4 は、純粋電子注入及び正孔注入時における光増倍特性の測定結果である。電子の増倍率 Mn のほうが、正孔の増倍率 Mp より大きく、電子のイオン化率の方が大きいことが分かる。図 5.4 において、正孔の光電流が 26 V 付近からしか現われない理由は、空乏層が InGaAs 光吸収層に伸びるまで電圧を要するからである。つまり、生成した正孔が増倍層に達することが出来るのは、増倍層及び電界緩和層が完全に空乏化され、空乏層が InGaAs 光吸収層に伸びてからであり、それ以下の印加電圧においては、光入射により発生した光励起キャリアは、再結合により消滅するためである。図 5.5 には、この素子の容

量の印加電圧依存性を示す。空乏層の伸びによる容量変化が明瞭に現われていることが分かる。印加電圧 3 V 程度で増倍層は完全に空乏化しており、 29.5 V 程度で InGaAs 光吸収層へ空乏層が広がっていることが分かる（パンチスルー電圧 V_p ）。

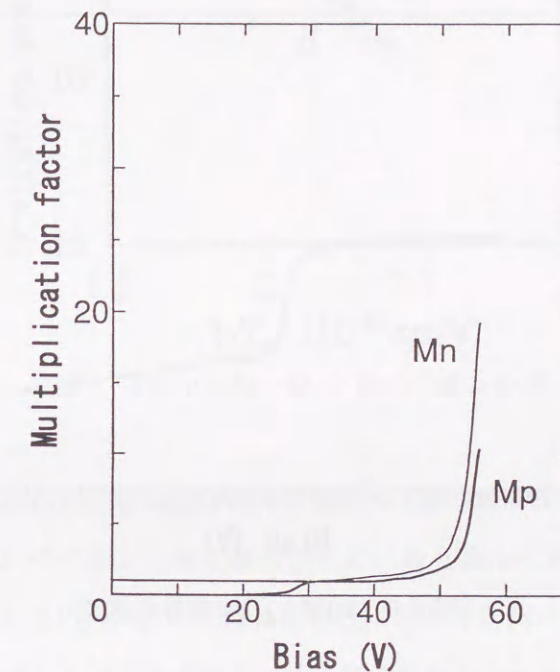


図 5.4 InAlGaAs バルク層の光増倍特性

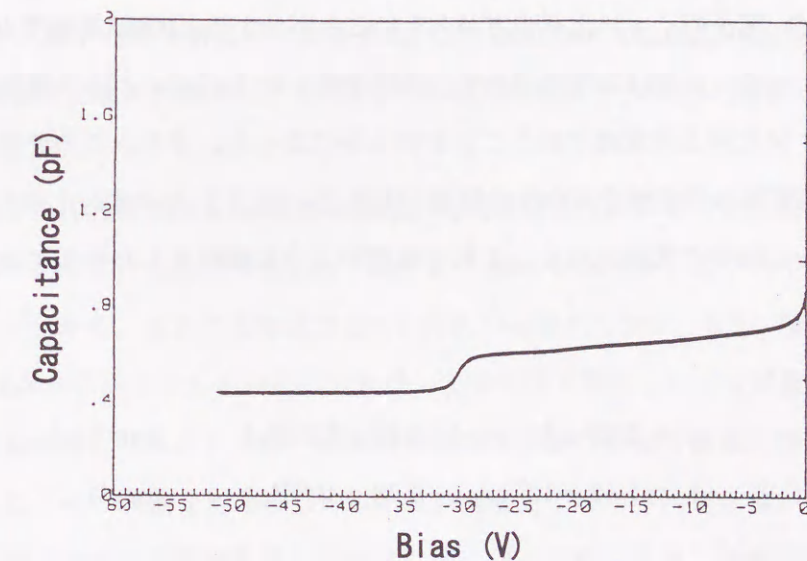


図 5.5 InAlGaAs バルク層素子の素子容量の印加電界依存性

ここで、実際の素子内部に印加される電圧を考えると、ビルトイン電圧も考慮しなければいけない。このビルトイン電圧は、C-V 特性の縦軸を $1/C^2$ とした図から求めることができる。その例を図 5.6 に示す。印加電圧 0 V 近傍における $1/C^2$ 曲線の延長線上の値がビルトイン電圧を示しており、同図においては 1.4 V 程度であることが分かる。

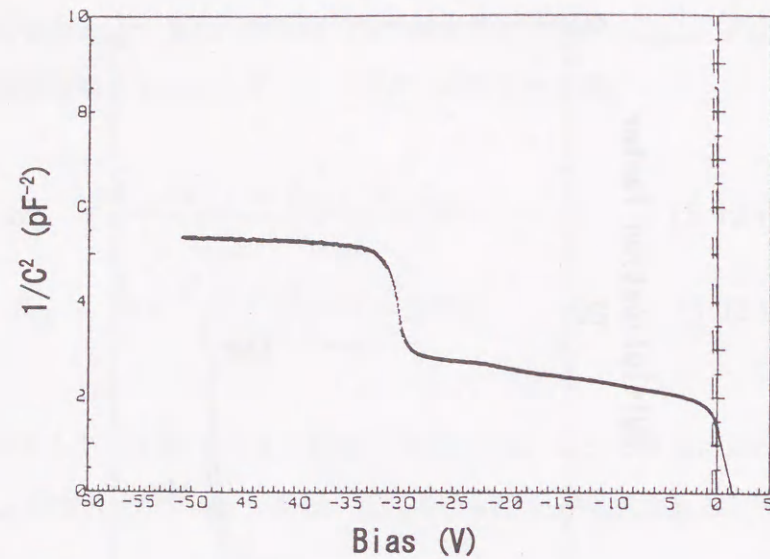


図 5.6 $1/C^2$ と印加電界の関係

図 5.4 に示した光増倍特性における各印加電圧（ビルトイン電圧も考慮）での増倍率を式 (5.10) (5.11) に代入し、印加電界強度とイオン化率の関係を算出した結果を図 5.7 に示す。同図より、電子のイオン化率の方が大きいことが分かる。印加電界強度 400-500 kV/cm 間において、イオン化率は 2 程度であり、当初予想した InGaAs バルク層及び InAlAs バルク層のイオン化率と同程度であることが明らかになった。また、この予想値と一致する結果は、本測定系の信憑性を実証する結果でもある。図 5.7 のイオン化率を直線でフィッティングすると図中の実線となり、これは次式のように簡略化した数式で表すことができる。

$$\alpha = 2.29 \times 10^7 \exp(-3.59 \times 10^6/E_M) \quad (\text{cm}^{-1})$$

$$\beta = 1.42 \times 10^7 \exp(-3.73 \times 10^6/E_M) \quad (\text{cm}^{-1})$$

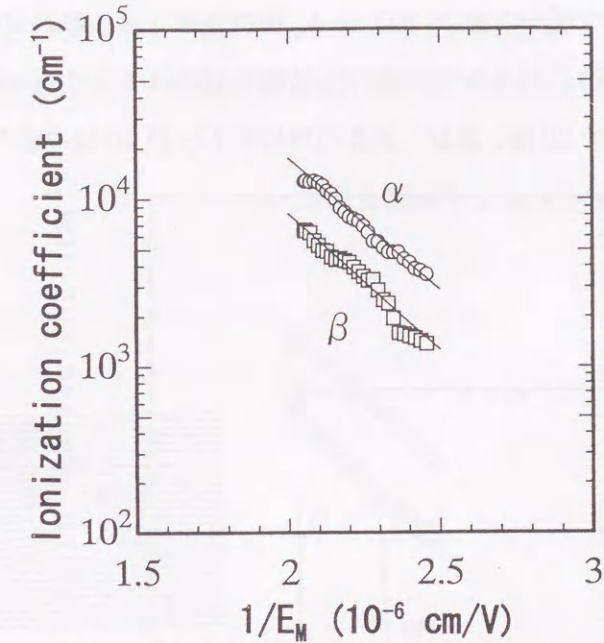


図 5.7 InAlGaAs バルク層のイオン化率

5.3.2 InAlAs/In_{0.5}Al_{0.2}Ga_{0.3}As 超格子構造のイオン化率

超格子構造は、APD のイオン化率比改善のために最も盛んに研究された構造であり、InAlAs/InGaAs 超格子 APD においては雑音特性による報告例がある[4-6]。ただし、5.1 節で述べたように報告値にバラツキがあるため、増倍特性からイオン化率の算出を行った。試料構造は、InAlAs/In_{0.5}Al_{0.2}Ga_{0.3}As ($E_g = 1.06$ eV) 超格子構造であり、InAlAs 障壁層が 12 nm、InAlGaAs 井戸層が 8 nm の 50 周期である。トータル層厚は 1 μm であり、5.3.1 項のバルク素子の増倍層幅と一致させた。この InAlAs/In_{0.5}Al_{0.2}Ga_{0.3}As ($E_g = 1.06$ eV) 超格子構造は、我々が開発した 10Gb/s 対応超高速超格子 APD[11,12]の増倍層構造を成すものである。

図 5.8 には、InAlAs/InAlGaAs 超格子構造の光増倍特性と純粋電子注入及び正孔注入時の面内増倍分布を示す。光増倍特性から、 M_p より M_n が大きく、電子のイオン化率の方が大きいことが分かる。正孔の光電流は 30 V 付近から現れており、5.3.1 項のバルク素子より 4 V 程度高めにシフトしている。これは、光吸収層で発生した正孔が電界により電界緩和層を越え増倍層に注入される際、電界緩和層と増倍層の界面の価電子帯不連続エネルギーの差により、その障壁を越えるために正孔が必要とするエネルギー量が異なるためと推定される。すなわち、電界緩和層は In_{0.5}Al_{0.2}Ga_{0.3}As 組成であり、それに接する増倍層の組成は、バルク層では In_{0.5}Al_{0.25}Ga_{0.25}As、超格子構造では InAlAs であるので、両者間

の価電子帯不連続エネルギーの差は 100 meV 程度存在し、この差分のエネルギーを必要とするために超格子構造における光電流の出現電圧が高めにシフトしたと考えられる。また、電子の増倍率 M_n が 20 倍、及び、正孔の増倍率 M_p が 10 倍の面内分布は均一であり、エッジ増倍等が生じていないことが確認された。

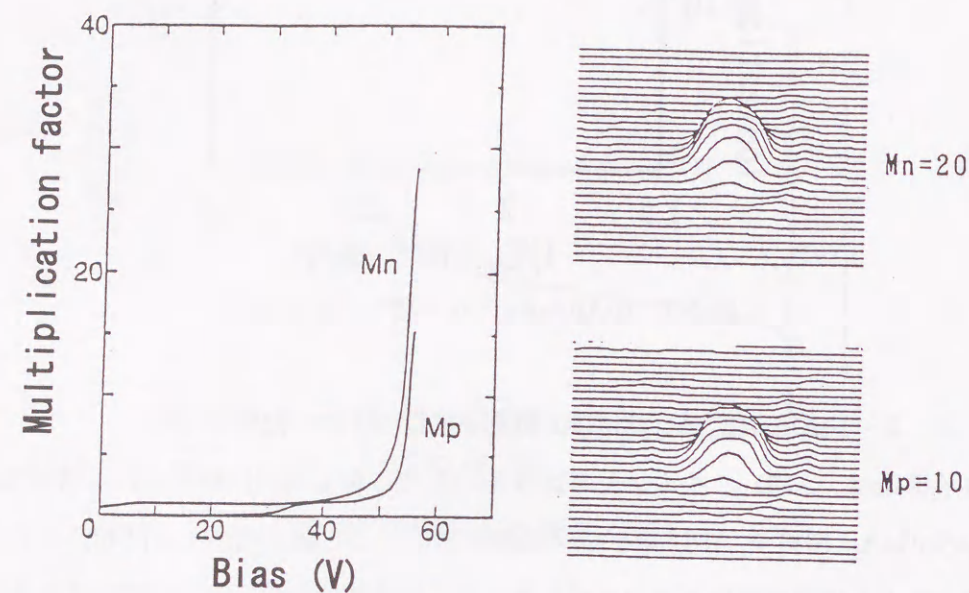


図 5.8 InAlAs/InAlGaAs 超格子構造の光増倍特性と面内増倍分布

図 5.8 の光増倍特性の結果を式(5.7)及び(5.8)に代入して求めたイオン化率の結果を図 5.9 に示す。このとき、5.3.1 項のように C-V 測定からパンチスルー電圧やビルトイン電圧を見積もり、これらを考慮した上で電界強度を算出している。この結果をフィッティングした直線を図中に示す。その直線は、次のような簡略式で表すことができる。

$$\alpha = 1.53 \times 10^7 \exp(-3.52 \times 10^6/E_M) \quad (\text{cm}^{-1})$$

$$\beta = 1.24 \times 10^7 \exp(-3.93 \times 10^6/E_M) \quad (\text{cm}^{-1})$$

電界強度 400~520 kV/cm におけるイオン化率比は、2.7~3.2 程度となり、5.3.1 項のバルク構造のイオン化率比 2 より大きな値を示した。このイオン化率比の増大は、超格子

構造の特長である大きな伝導帯不連続エネルギー ($\Delta E_c = 0.3 \text{ eV}$) により電子の衝突イオン化が促進され、電子のイオン化率 α が拡大されたためと考えられる。

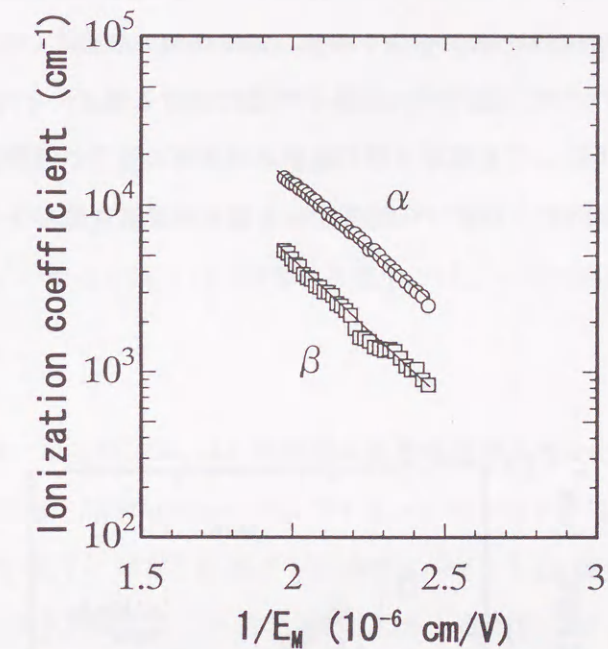


図 5.9 InAlAs/InAlGaAs 超格子構造のイオン化率

この推察を確認するために、InAlGaAs バルク層と InAlAs/InAlGaAs 超格子構造のイオン化率を直接比較した。その結果を図 5.10 に示す。同図中に、InAlAs のイオン化率の報告例[11]も比較のためにプロットした。

まず、走行するキャリアがエネルギーを得て衝突イオン化を生じさせるエネルギー、すなわちイオン化しきい値エネルギーは、経験的に禁制帯幅の約 1.5 倍のエネルギーであることが知られている。つまり、禁制帯幅が大きいほど、同一電界強度下ではイオン化率が小さくなる。図 5.10 に示した各増倍層の禁制帯幅（超格子構造の場合は平均値）を比較すると、

$$\begin{array}{lll} \text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.25}\text{As bulk 層} & < & \text{InAlAs/In}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{As 超格子構造} < & \text{InAlAs bulk 層} \\ (\text{Eg} = 1.13 \text{ eV}) & & (\text{Eg-ave.} = 1.32 \text{ eV}) & & (\text{Eg} = 1.49 \text{ eV}) \end{array}$$

となる。ここで、禁制帯幅とイオン化率の関係の観点から、各素子のイオン化率を考える。正孔のイオン化率を見ると、超格子構造のイオン化率は、InAlGaAs バルク層と InAlAs

バルク層のほぼ中間の位置を占めている。超格子構造の平均禁制帯幅は、両者バルク層のほぼ中間値であるので、正孔イオン化率の相違は禁制帯幅の相違で説明することができる。一方、電子のイオン化率を見ると、超格子構造のイオン化率は、両者バルク層のイオン化率の中間値よりわずかに高い値を示しており、禁制帯幅の相違だけでは説明できない。この中間値より高い部分のイオン化率が、超格子構造における電子のイオン化促進効果であると考えられる。正孔に対しては価電子帯不連続エネルギー ΔE_v は存在するが、0.1 eV 程度なので、上記の考察のようにイオン化率には影響を与えていないと考えられる。

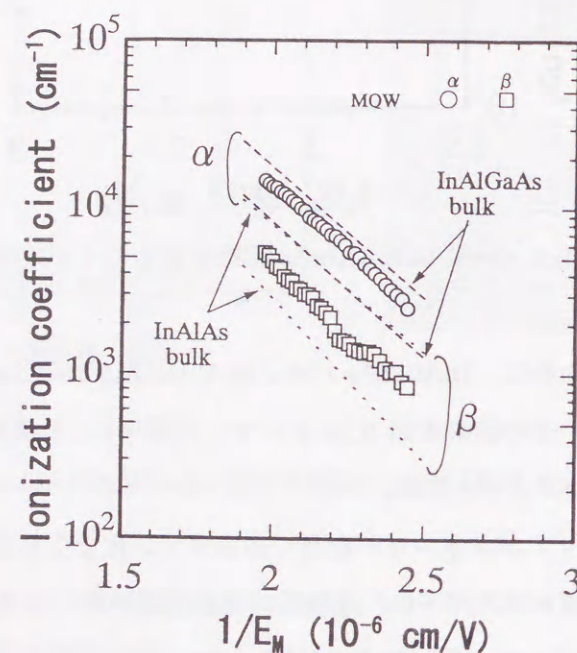


図 5.10 バルク層と超格子構造のイオン化率の比較

以上のように、InAlAs/InAlGaAs 超格子構造における電子のイオン化率増大効果が確認された。従来の雑音測定によるイオン化率比の報告では、電子及び正孔のイオン化率は算出できないので、高電界下における伝導帯不連続エネルギーの効果を初めて確認したといえる。なお、測定された超格子構造のイオン化率比 2.7~3.2 程度は、雑音特性から見積もられた InAlAs/InGaAs 超格子構造の値、2~5[4-6]の範囲内の結果であるが、電界強度 500 kV/cm 程度における値 4~5 と対比すれば、比較的小さな値に留まった結果であるといえ

る。また、InAlAs/InGaAsP 超格子構造においては、電界強度 530 kV/cm においてイオン化率比を 4.6 とする報告もある[14]。これらの結果との相違は、超格子構造の相違や測定手法、手段の違いもあると考えられるが、5.3.1 節に示したバルク層のイオン化率比が予想値に一致していること、InAlAs/InAlGaAs 超格子構造における ΔE_c (= 0.3 eV) による付加エネルギーはイオン化しきい値エネルギーの 20%分程度にすぎないこと（イオン化しきい値エネルギーは増倍井戸層の禁制帯幅 1.06 eV の 1.5 倍 (= 1.59 eV) と考えられる）、さらに、上述の超格子構造を増倍層とする各種超格子 APD の利得帯域幅積は 110~150 GHz 程度に留まっていること[4-6,12-14]等を考慮すれば、今回の測定結果が妥当的な値であると考えられる。

5. 3. 3 InAlAs-In_{0.5}Al_{0.2}Ga_{0.3}As 組成傾斜多重構造のイオン化率

本項では、4.4 節で述べた Staircase APD のイオン化率を明らかにする。Staircase APD は、超格子 APD での電子に対する伝導帯不連続エネルギー ΔE_c 障壁がない構造であり、電子のエネルギーロスを回避することができる。しかしながら、電子のイオン化促進効果を確認した報告例はない。今回用いた試料は、InAlAs から In_{0.5}Al_{0.2}Ga_{0.3}As (E_g = 1.06 eV) まで線形的に組成を傾斜させた 50 周期の組成傾斜多重層 (sawtooth 構造) である。1 周期の層厚は 20 nm であり、増倍層幅は 1 μ m である。

図 5.11 に組成傾斜多重構造の光増倍特性を示す。内挿図は、純粋電子及び正孔注入時の面内増倍分布である。光増倍特性から分かるように電子のイオン化率の方が大きい。これは、組成傾斜多重構造における初めての実証である。正孔の光電流は 29 V 付近から現れており、5.3.2 節の超格子素子より 1 V 程度低めにシフトしている。組成傾斜多重構造の場合、前節で考察した電界緩和層と増倍層間の障壁の高さは同じであるが、組成傾斜多重構造の場合、その障壁は電界印加時に鋭い三角ポテンシャルとなっているので、正孔が増倍層中へ移動し易くなり、正孔の光電流発現の電界強度が超格子構造より 1 V 程度低くなったと考えられる。また、電子の増倍率 M_n が 20 倍、及び、正孔の増倍率 M_p が 5 倍の面内分布は均一であり、組成傾斜多重構造においてもエッジ増倍等が生じていないことが確認できた。

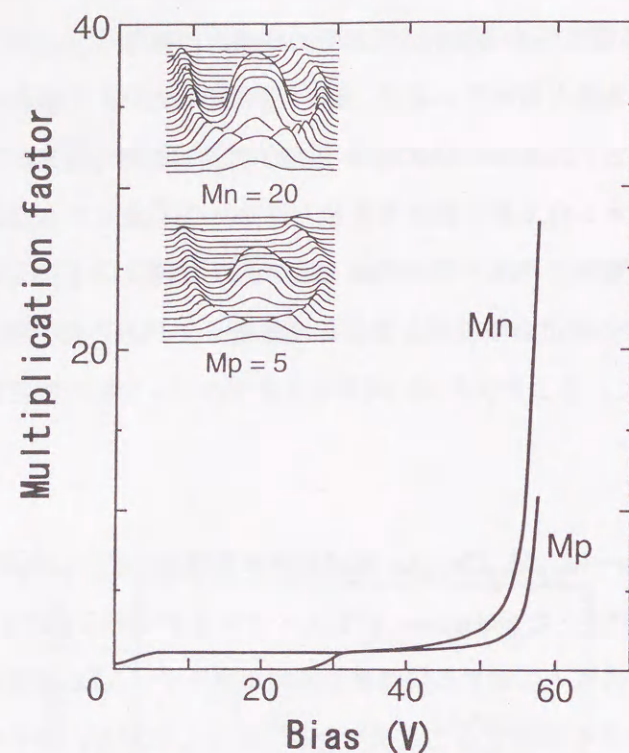


図 5.11 組成傾斜多重構造の光増倍特性と面内増倍分布

図 5.11 の結果からイオン化率比を算出した結果を図 5.12 に示す。電界強度の算出過程において、パンチスルー電圧及びビルトイン電圧の考慮は C-V 測定から行った。図 5.12 の結果をフィッティングした直線を同図中に実線で示す。この実線は下記の簡略式で表すことができる。

$$\alpha = 1.37 \times 10^7 \exp(-3.35 \times 10^6/E_M) \quad (\text{cm}^{-1})$$

$$\beta = 2.56 \times 10^7 \exp(-4.24 \times 10^6/E_M) \quad (\text{cm}^{-1})$$

電界強度 400~500 kV/cm のイオン化率比は 3.2~4.0 程度であり、5.3.2 項で示した超格子構造の結果 2.7~3.2 よりさらにイオン化率比が改善されていることが明らかになった。

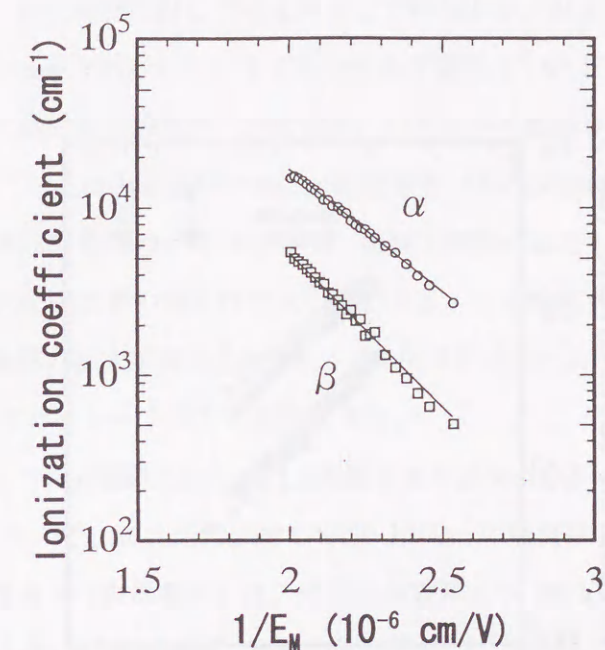


図 5.12 組成傾斜多重構造のイオン化率

上記理由を明らかにするために、超格子構造のイオン化率比と直接比較した結果を図 5.13 に示す。前項で述べた禁制帯幅とイオン化率の関係を基に考えると、図 5.12 において正孔のイオン化率はほぼ一致しており、組成傾斜多重構造においても、バルク素子の結果からの禁制帯幅の違いのみで説明することができる。ここで、組成傾斜多重構造の平均禁制帯幅は 1.28 eV であり、超格子構造の 1.32 eV とほぼ同等の値を有している。

次に電子のイオン化率を考える。超格子構造においては、伝導帯不連続エネルギー ΔE_c の効果により、付加的なイオン化率増大が確認されたが、組成傾斜多重構造においてはその超格子構造より大きなイオン化率となっている。このことは、 ΔE_c 効果に加えた更なる効果が得られていることを示す。その効果とは、電子に対する ΔE_c 障壁が無いことによる電子のエネルギーロスの抑制効果であると推定できる。

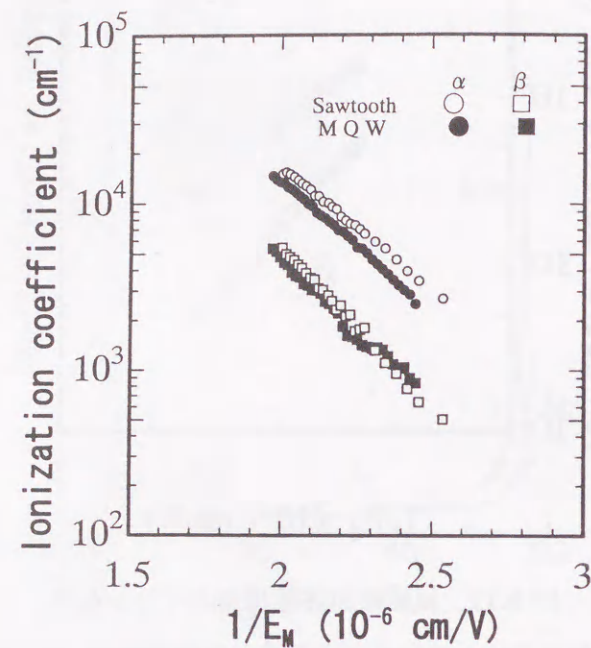


図 5.13 組成傾斜多重構造(sawtooth)と超格子構造(MQW)のイオン化率の比較

さらに、組成傾斜多重構造のイオン化率においては、その特徴的なバンド構造による影響も考慮する必要がある。測定した素子の無電界時のバンド構造を図 5.14 に示す。

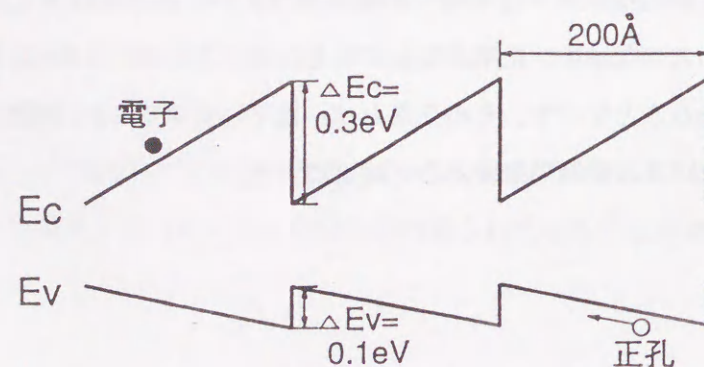


図 5.14 組成傾斜多重構造のバンド構造 (無電界時)

図 5.14 から分かるように、無電界時の組成傾斜多重構造のバンド傾斜は、電子走行に対して逆電界として、正孔走行に対して順電界として存在する。組成傾斜多重構造の ΔE_c は 0.3 eV で 1 周期 20 nm であるから、電子に対する逆電界は 150 kV/cm となる。このことは、電子に対する実効的な印加電界 (内部電界) は外部から印加される電界強度より 150 kV/cm 小さくなっていることを意味する。この逆電界 150 kV/cm を有するにもかかわらず、組成傾斜多重構造の電子のイオン化率は、超格子構造の値を上回っており、構造形状の相違によるイオン化率改善の効果は大きいといえる。この逆電界を下げる手法として、単純には、1 周期層厚の拡大が考えられるが、4.4.3 項で述べたように暗電流が増加するので、APD 特性としてはトレードオフの関係にある。

一方、価電子帯のバンド傾斜に関しては、価電子帯不連続エネルギー ΔE_v が 0.1 eV で、1 周期厚が 20 nm なので、正孔走行に対して 50 kV/cm の順電界となる。よって、正孔に印加される実効的な電界 (内部電界) は、外部印加電界より 50 kV/cm 大きくなるが、この値が比較的大きくないこと、及び、正孔の質量が重いこと等により、その効果は明瞭に現れていない。

以上のように、組成傾斜多重構造において、超格子構造を越えるイオン化率比を初めて観測した。さらに、そのイオン化率比の改善が電子のイオン化率の増大にあり、その理由が電子のエネルギーロスの抑制にあることを実験的に検証した。

5. 4 組成傾斜多重構造におけるイオン化率の伝導帯不連続エネルギー依存性

前節では、InAlGaAs 材料系における各種構造、具体的には、バルク層、超格子構造、そして組成傾斜多重構造のイオン化率を明らかにし、また、組成傾斜多重構造における特異なバンド構造に起因した内部電界の影響を明らかにした。本節では、この内部電界の影響をさらに検討するために、組成傾斜多重構造における伝導帯不連続エネルギー ΔE_c 依存性について調べた。

比較試料として、二種類の構造を作製した。一つは、5.3.3 項で述べた InAlAs から $\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ まで組成が傾斜した 1 周期 20 nm の多重層であり、周期数は 50 の素子である。この素子は伝導帯不連続エネルギー ΔE_c が 0.3 eV であるので、今後 0.3 eV 素子と記述する。もう一つは、InAlAs から InGaAs までの組成傾斜多重層 20 nm x 50 周期であり、こちらは $\Delta E_c = 0.5$ eV であるから 0.5 eV 素子と記述する。0.5 eV 素子の光増倍特性を図 5.15 に示す。図より、正孔増倍率 M_p より電子増倍率 M_n が大きく、電子のイオン

化が大きいことが分かる。内挿図は、面内増倍分布であり、エッジ増倍等が生じていないことが確認できる。

ここで、禁制帯幅とイオン化エネルギーの相関を再度考察する。0.3 eV 素子においては、 ΔE_c の効果は衝突イオン化エネルギーの 20%程度にすぎないことは、5.3.3 項で既に述べた。一方、0.5 eV 素子においては、最小禁制帯幅 0.77 eV に対して、 ΔE_c は 0.5 eV であるので、 ΔE_c の効果は 43%まで増大する。よって、0.5 eV 素子においては更なる電子のイオン化率の増大が予想できる。

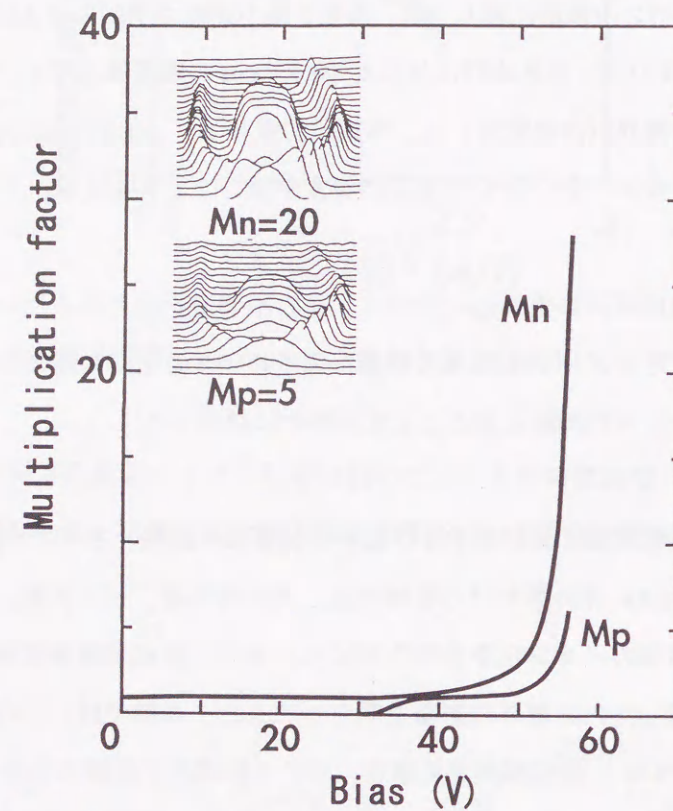


図 5.15 0.5 eV 素子の光増倍特性

図 5.15 の結果からイオン化率比を算出し、0.3 eV 素子の結果と直接比較した図を図 5.16 に示す。まず、0.5 eV 素子のイオン化率について考察する。図 5.16 の結果を簡略式で表すと、

$$\alpha = 1.78 \times 10^7 \exp(-3.46 \times 10^6/E_M) \quad (\text{cm}^{-1})$$

$$\beta = 2.35 \times 10^8 \exp(-5.44 \times 10^6/E_M) \quad (\text{cm}^{-1})$$

となる。電界強度 400~500 kV/cm でのイオン化率比は 4.0~10.7 であり、同電界における $\Delta E_c = 0.3$ eV の 3.2~4.0 と比較しても改善効果が得られていることが分かる。特に、電界強度が低くなると改善効果が大きくなることが分かる。

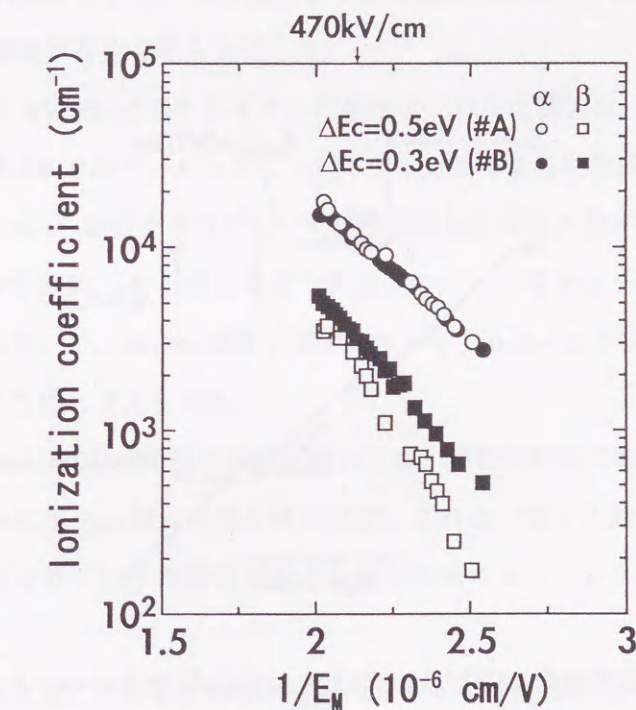


図 5.16 組成傾斜多重構造におけるイオン化率の構造依存性

次に素子間の検討を行う。0.5 eV 素子においては、 ΔE_c の衝突イオン化に対する影響が 43%程度まで拡大することは既に述べたが、図 5.16 の結果からは電子のイオン化率の

改善効果は見られなかった。両素子の値ともほぼ一致していることが分かる。一方、正孔のイオン化率については、0.5 eV 素子において、とくに低電界側でイオン化率が小さくなっており、この結果、0.3 eV 素子よりイオン化率比が改善されていることが分かる。これらの現象は次のように考察できる。

電子のイオン化率に差がなかった理由は、内部電界の影響を考えると理解できる。すなわち、 ΔE_c が大きくなると、電子に対しては逆電界が大きくなることになり、0.3 eV 素子で 150 kV/cm であった内部電界が、0.5 eV 素子においては 250 kV/cm となる。図 5.17 に 250 kV/cm 印加時の $\Delta E_c = 0.5$ eV 素子のバンド構造図を示す。ここで、 $E_{e(int)}$ は電子に印加される実効電界、 X_{ST} は組成傾斜多重層の 1 周期厚である。この図のように、電界強度を 250 kV/cm 印加時に初めて伝導帯がフラットとなり、この印加電界までは電子のエネルギーアップ（加速）には全く寄与できないことが分かる。この内部電界の差 100 kV/cm の影響により、0.5 eV 素子の電子のイオン化率 α は抑制され、0.3 eV 素子の値と同程度になったと考えられる。

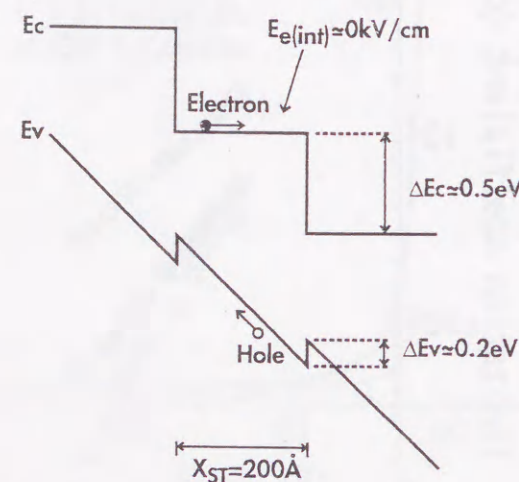


図 5.17 電界強度 250 kV/cm 印加時の 0.5 eV 素子のバンド構造図

一方、正孔のイオン化率に対しては、 ΔE_c の増大とともに価電子帯不連続エネルギー ΔE_v も大きくなり、それによるバンド傾斜の方向は正孔走行にとって順方向であるので、0.5 eV 素子の方がイオン化率 β は大きくなることが予想される。両素子間の内部電界の相違は 50 kV/cm となる。しかしながら、図 5.16 の実験結果では、0.5 eV 素子の正孔イオン化率

の方が低くなっており、とくに低電界で顕著である。この原因としては、ヘテロ界面での ΔE_v による正孔のエネルギーのロス、すなわちクーリング効果によるものと推察される。正孔に対しては、内部電界による効果より、 ΔE_v が 0.1 eV 増加する効果の方が、イオン化率に与える影響が大きいと推察できる。この ΔE_v による正孔のクーリング効果は、Brennan がシミュレーションにより予測していた[15]。

以上のように、組成傾斜多重構造におけるイオン化率の ΔE_c 依存性を明らかにし、その特徴的なバンド構造に起因する内部電界の影響、及び、 ΔE_v における正孔クーリング効果とみられる現象を確認した。イオン化率比の観点からすれば、 ΔE_c が大きな 0.5 eV 素子構造の方が 0.3 eV 素子構造より改善効果が大きく、低雑音 APD の増倍層として有望である。但し、暗電流や高速特性の観点から、別途特性を調べる必要がある。

5.5 結 言

InAlGaAs 材料系において、増倍特性から高電界印加時のイオン化率を算出し、そのエネルギーバンド構造依存性を明らかにした。

- 1) 電界強度 470 kV/cm におけるイオン化率比は、バルク構造 2、超格子構造 3.0、組成傾斜多重構造 3.6 であり、バンドエンジニアリングによる物性値の改善を検証した。
- 2) InAlAs/InAlGaAs 超格子構造において、禁制帯幅とイオン化率の関係を考慮すれば、正孔のイオン化率はバルク構造程度であるのに対し、電子のイオン化率ではそれを越える値を示した。これは、伝導帯不連続エネルギー ΔE_c によって電子の衝突イオン化が増大されたためと考えられる。
- 3) InAlAs-InAlGaAs 組成傾斜多重層においては、超格子構造で観測された電子のイオン化増大をさらに越える増大効果が得られた。これは、電子に対して障壁がない組成傾斜多重構造により、ヘテロ障壁における電子のエネルギーロスが抑制されたためと考えられる。
- 4) 組成傾斜多重構造における伝導帯不連続エネルギー ΔE_c 依存性を検討し、電界強度 470 kV/cm におけるイオン化率比として、 $\Delta E_c = 0.3$ eV 素子で 3.6、 $\Delta E_c = 0.5$ eV 素子で 4.3 を得た。この改善効果は、 ΔE_v における正孔クーリングの効果によると考えられた。 ΔE_c 拡大による電子のイオン化の促進効果は、電子に対する内部電界の増加によって相殺され、電子イオン化率の増大は観測されなかった。

以上の結果、電子に対して障壁がなく、且つ、 ΔE_c による付加エネルギーが得られる組

成傾斜多重層は、APD の増倍層として超格子構造を越えるポテンシャルを有していることを明らかにした。この特異なバンド構造は、LD や変調器等の他の光デバイスの構成材料としても非常に有望であり、素子特性の改善に寄与できると考えられる。

参考文献

- 1) R. J. McIntyre, IEEE Trans. Electron Devices ED-13, 164 (1964).
- 2) R. B. Emmons, J. Appl. Phys. 38, 3705 (1967).
- 3) T. Kagawa, Y. Kawamura, H. Asai, M. Naganuma, and O. Mikami, Appl. Phys. Lett. 55, 993 (1989).
- 4) T. Kagawa, H. Asai, and Y. Kawamura, IEEE Photonics Tech. Lett. 3, 815 (1991).
- 5) 花谷、中村、田中、松岡、野津、石田、電子通信学会技術報告 OQE-92-12, 65 (1992).
- 6) 中村、花谷、田中、野津、大歳、電子情報通信学会技術報告 OQE93-46, 45 (1993).
- 7) C. A. Lee, R. A. Logan, R. L. Bardorf, J. J. Kleimack, and W. Wiegmann, Phys. Rev. A134, 761 (1964).
- 8) G. E. Stillman and C. M. Wolfe, Semiconductors and Semimetals 12, Academic Press, p. 333 (1977).
- 9) F. Capasso, W. T. Tsang, A. L. Hutchinson, and G. F. Williams, Appl. Phys. Lett. 40, 38 (1982).
- 10) F. Osaka, T. Mikawa, and T. Kaneda, IEEE J. Quantum Electron. QE-21, 1326 (1985).
- 11) I. Watanabe, T. Torikai, K. Makita, K. Fukushima, and T. Uji, IEEE Electron. Device Lett. EDL-11, 437 (1990).
- 12) I. Watanabe, M. Tsuji, M. Hayashi, K. Makita, and K. Taguchi, J. Lightwave Tech. 15, 1012 (1997).
- 13) I. Watanabe, T. Nakata, M. Tsuji, K. Makita, and K. Taguchi, IEEE Photonic Tech. Lett. 9, 1619 (1997).
- 14) T. Kagawa, Y. Kawamura, and H. Iwamura, Appl. Phys. Lett. 62, 1122 (1993).
- 15) K. Brennan, IEEE Trans. Electron. Devices ED-33, 1502 (1986).

第6章 総括

6.1 本論文で明らかにした点

本論文は、MOVPE 法による InAlGaAs 高品質結晶の実現と、その受光素子への適用についてまとめたものである。研究を開始した 1989 年当時、InAlGaAs 成長に関する報告はほとんどなく、光デバイス材料としても InGaAsP 系材料の陰に隠れた存在であった。しかしながら、この InAlGaAs 系材料は、InGaAsP 系材料と比較して、①大きな伝導帯不連続エネルギーを有している点や、②Ⅲ族組成のみの変更でヘテロ界面を形成できる点で、デバイス構造設計の観点からも優位性があると考えられた。

InAlGaAs 系材料が光デバイスに適用されていなかった理由は、InGaAsP 系材料を用いてすでに良好なデバイス特性が実現されていたこと以外にも、高活性な Al 元素を含むため、当時高品質の結晶得られていなかったこと、選択成長の実現が困難と考えられていたこと、そしてデバイスの信頼性が疑問視されていたことが挙げられる。

本論文では、高品質 InAlGaAs 結晶成長法の開発、高選択比の選択成長技術の開発、バンドエンジニアリングによる新構造、新物性の創出について、その内容を明らかにした。また、それらを適用した二種類の新型の受光素子を実現し、その基本的特性を実証した。

本論文の第2章においては、InAlAs 高純度結晶の成長手法について明らかにした。InAlAs 成長層の不純物濃度は、Hall 測定と C-V 測定で異なる値を示すことを見出し、従来報告されていた InAlAs 結晶の品質の悪さが、電気的に不活性な深い準位の形成に起因することを明らかにした。この深い準位の生成を抑制する成長条件は、高温成長、高 V/Ⅲ比成長であり、不純物濃度 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下の高純度結晶を再現性よく得ることを可能とした。また、InAlAs/InGaAs MQW の高品質化についても検討を行い、InAlAs の最適成長条件を MQW 全体の成長条件に適用することで、良好な光学特性が得られることを確認した。さらに、InAlAs:Zn の基礎的検討を行い、 $p = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ まで良好にドーピング可能であること、Al 組成の増加によりアクセプタ準位が深い位置に形成されること等を明らかにした。

第3章においては、従来困難とされていた InAlGaAs の選択成長技術を開発した。高選択比の成長を実現する上で重要な点は、マスク基板の前処理技術であった。とくに、半導体層エッチング後の超純水による洗浄 ($> 30 \text{ min}$) により選択性が向上した。これは、半導体表面への無機炭素の吸着防止、及び、被エッチング物質の再付着の抑制に効果があると考えられた。また、酸素プラズマによるアッシング工程の導入もマスク基板の清浄化に

効果を示した。この効果は、有機炭素の除去と半導体層の強制酸化（その後 BHF で除去、マスク表面も含む）にあると考えられた。また、成長条件に関しては、低温、低成長速度が高選択比成長のために有効であった。InAlAs 選択成長メカニズムに関しても検討し、マスク上からの不完全分解ガスの拡散により、In の取り込みが増加して、組成変動が生じることを明らかにした。高活性な Al に起因する特異な現象はなく、デバイス応用上支障のない選択成長層が得られた。また、InAlAs/InGaAs MQW 選択成長において、大きな ΔE_c を利用して、354 meV のバンドギャップ制御を実現した。

第4章では、InAlGaAs 材料の特長を利用した、二種類の新型の受光素子を実現し、基本特性を実証した。一つは、InAlAs/InGaAs 歪超格子 APD である。量子井戸層内において、軽い正孔バンドを基底とし、量子井戸層から障壁層への正孔の移動を容易にすることにより、正孔のパイルアップによる応答劣化のないデバイス特性を目指した。試作した素子は、結晶品質保持の観点から、重い正孔質量バンドを基底のままとしたが、軽い正孔質量バンドを 33 meV 程度まで近接させ、室温の熱エネルギーで軽い正孔の影響が現れるよう設計した。その結果、素子の動特性において改善効果が確認できた。もう一つのデバイスは、InAlGaAs Staircase APD である。短周期の組成傾斜多重層の成長技術を確立し、その層を増倍層に適用した APD 構造を試作した。増倍特性において超格子 APD を越える特性を示し、キャリアである電子の走行に対して障壁のない Staircase APD 構造の有用性を実験的に初めて実証した。また、その特異な三角ポテンシャルに起因して、電界印加時の光吸収端の長波長シフトが、MQW 構造より極めて小さいことを見出した。

第5章においては、開発したバンドエンジニアリングによる材料物性値の改善効果を確認するために、イオン化率の比較検討を行った。4章で開発した組成傾斜多重層において、超格子構造を越えるイオン化率比を有していることを初めて実験的に確認し、物性値からこの特異なバンド構造の有用性を示した。また、三角ポテンシャルに起因する内部電界の存在を明らかにし、電子のイオン化率が抑制される点を指摘した。さらに、価電子帯不連続エネルギーによる正孔のクーリングとみられる現象を確認した。

6.2 今後の課題と展望

情報化社会の本格到来により、通信量及び通信網の拡大は、今後さらに飛躍的に伸びていくと考えられる。光通信はその中核を担う技術であり、光デバイスがキーデバイスであることは疑いない。現在、北米では WDM（波長分割多重通信）ネットワークが急速に広

がっており、また、中距離幹線系システムとしてメトロポリタンループの構築が検討されている。日本では、加入者系において、家庭まで光端末を導入するファイバー・ツー・ザ・ホーム (FTTH) 構想が着手され、高速化を進展させたギガビット・ツー・ザ・ホーム (GTTH) も検討されている。これらの次世代ネットワークの構築のためには、光デバイスのさらなる高性能化が必須となる。

新規材料のデバイスへの適用は、そのデバイス特性を大幅に改善する可能性を有しており、インパクトが非常に大きい。本論文で述べた InAlGaAs 系材料の MOVPE 成長技術の開発もその一端であり、さらにブラッシュアップされ、光デバイスの高性能化に寄与できればと考えている。

本論文 2 章及び 5 章の内容を基礎として開発した InAlAs/InAlGaAs 超格子 APD は、10Gb/s 伝送用の受光素子として製品化の検討が進み、現在、市場にサンプル提供を行っている。本論文 4 章及び 5 章に述べた、歪素子や組成傾斜多重層を利用した構造は、例えば受光素子において、さらなる高速特性、低雑音特性、及び、低電圧動作を可能とするための基盤技術であり、導波路型 APD の実現に向けた研究開発が行われている。本論文 4 章で初めて実現された Staircase APD の特性改善が進めば、上記、超格子 APD を越える低雑音 APD が実現できる。低電圧動作化も併せて達成できるので、FTTH における家庭用光端末用の受光素子として期待が持てる。また、本論文 2 章に述べた InAlAs 層の高品質化の手法や、3 章における選択成長技術は、この材料系の特長を生かした、新たな光素子や光集積素子の創出につながると考える。

このように、InAlGaAs 系材料が持つ物性上の特長、すなわち、伝導帯不連続エネルギー ΔE_c が大きい点と、単一 V 族組成で界面急峻性に優れる点は、次世代光デバイスを設計していく上で重要なパラメータであり、また、その設計トレランスを拡大させうると考える。

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、終始懇切なる御指導・御鞭撻を頂きました豊橋技術科学大学教授 米津宏雄博士に謹んで御礼申し上げます。また、種々の討論を通じて有益なる御教示と御助言を賜りました豊橋技術科学大学教授 吉田明博士、同教授 英貢 Ph.D、同助教授 朴康司博士に深く感謝いたします。

また、本研究を行うにあたり、御指導・御鞭撻頂きました日本電気（株）研究開発グループ支配人 木村達也博士、同支配人 渡辺久恒博士、基礎研究所所長 小林功朗博士、光・超高周波デバイス研究所所長 小川正毅博士、同所長代理 宇治俊男博士、同主席研究員 鈴木徹博士、同光デバイス研究部部長 鳥飼俊敬氏、関西エレクトロニクス研究所所長代理 水戸郁男氏、同研究部長 小林健一氏に感謝致します。入社以来、受光 Gr において御指導、御協力頂きました日本電気（株）光・超高周波デバイス研究所光デバイス研究部研究マネージャ 田口剣申博士、同主任研究員 牧田紀久夫博士、同主任研究員 渡邊功氏、同主任 竹内剛氏、同研究員 林雅子氏、同研究員 中田武志氏に深く感謝いたします。また、選択成長技術について有意義な御討論を頂いた、同光デバイス研究部研究マネージャ 佐々木達也氏に感謝いたします。研究遂行にあたり有益な御教示、御協力頂きました、同光基礎研究部、光デバイス研究部の各位に深く感謝いたします。

本研究に関する発表論文

- 1) M. Tsuji, K. Makita, and K. Taguchi, "Doping Properties of Zinc in InAlGaAs Grown by Low-Pressure Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33, No. 6A, pp. 3359-3361 (1994).
- 2) M. Tsuji, I. Watanabe, K. Makita, and K. Taguchi, "InAlGaAs Staircase Avalanche Photodiodes", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33, No. 1A, pp. L32-L34 (1994).
- 3) M. Tsuji, K. Makita, I. Watanabe, and K. Taguchi, "InAlGaAs impact ionization rates in bulk, superlattice, and sawtooth band structures", Appl. Phys. Lett. Vol. 65, No. 25, pp. 3248-3250 (1994).
- 4) M. Tsuji, K. Makita, I. Watanabe, and K. Taguchi, "Band Offset Dependence on Impact Ionization Rates in InAlGaAs Staircase Avalanche Photodiodes", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, No. 8B, pp. L1048-L1050 (1995).
- 5) T. Takeuchi, M. Tsuji, K. Makita, and K. Taguchi, "InAlGaAs Selective MOVPE Grown with Bandgap Energy Shift", J. Electronic Materials Vol. 25, No. 3, pp. 375-378 (1996).
- 6) M. Tsuji, K. Makita, T. Takeuchi, and K. Taguchi, "Selective Growth of InAlAs by Low Pressure Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy", J. Crystal Growth Vol. 162, pp. 25-30 (1996).
- 7) M. Tsuji, K. Makita, T. Takeuchi, and K. Taguchi, "Large Bandgap Energy Control of InAlAs/InGaAs MQW Selectively Grown by LP-MOVPE", J. Crystal Growth Vol. 170, pp. 669-673 (1997).
- 8) M. Tsuji, K. Makita, I. Watanabe, and K. Taguchi, "High-crystallinity MOVPE-grown sawtooth-bandgap $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{As}$ for use in staircase avalanche photodiodes", J. Crystal Growth Vol. 180, pp. 9-14 (1997).

本研究に関する主要学会発表リスト

- 1) M. Tsuji, I. Watanabe, K. Makita, and K. Taguchi, "InAlGaAs Staircase Avalanche Photodiodes Grown by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy", Tech. Dig. ECOC'93, Montreux, WeC9.3, p. 389 (1993).

- 2) T. Takeuchi, M. Tsuji, K. Makita, and K. Taguchi, "InAlGaAs Selective MOVPE Grown with Bandgap Energy Shift", in Proc. 7th Int. Symp. InP Related Materials, Sapporo, Hokkaido, p. 341 (1995).
- 3) M. Tsuji, K. Makita, T. Takeuchi, and K. Taguchi, "Large Bandgap Energy Control of InAlAs/InGaAs MQW Selectively Grown by LP-MOVPE", in Proc. 8th Int. Conf. on MOVPE, Cardiff, UK, OJ.2, (1996).
- 4) T. Sasaki, K. Kudo, M. Tsuji, and K. Komatsu, "Recent advance on selective MOVPE technique for photonic integrated circuits", LEOS'96 (invited), Boston, MA, WQ1, pp. 124-125 (1996).
- 5) 辻、牧田、渡邊、田口、"超格子 APD における歪の効果" 平成 4 年春季応用物理学会 シンポジウム (1992).

参考論文

- 1) I. Watanabe, S. Sugou, H. Ishikawa, T. Anan, K. Makita, M. Tsuji, and K. Taguchi, "High-Speed and Low-Dark-Current Flip-Chip InAlAs/InAlGaAs Quaternary well Superlattice APD's with 120 GHz Gain-Bandwidth Product", IEEE Photonics Tech. Lett. Vol.5, No. 6, pp. 675-677 (1993).
- 2) H. Ishikawa, I. Watanabe, T. Suzuki, M. Tsuji, S. Sugou, K. Makita, and K. Taguchi, "High-Sensitivity 10 Gbit/s optical receiver with superlattice APD", Electronics Lett. Vol. 29, No. 21, pp. 1874-1875 (1993).
- 3) K. Taguchi, K. Makita, I. Watanabe, M. Tsuji, and S. Sugou, "InAlGaAs quaternary well superlattice avalanche photodiodes with large gain bandwidth and low dark current", Optoelectronics Vol. 10, No. 1, pp. 97-108 (1995).
- 4) I. Watanabe, M. Tsuji, K. Makita, and K. Taguchi, "Gain-Bandwidth Product Analysis of InAlGaAs/InAlAs Superlattice Avalanche Photodiodes", IEEE Photonics Technol. Lett. Vol. 8, No. 2, pp. 269-271 (1996).
- 5) I. Watanabe, M. Tsuji, M. Hayashi, K. Makita, and K. Taguchi, "Reliability of Mesa-Structure InAlGaAs/InAlAs Superlattice Avalanche Photodiodes", IEEE Photonics Technol. Lett. Vol. 8, No. 6, pp. 824-826 (1996).
- 6) I. Watanabe, M. Tsuji, K. Makita, and K. Taguchi, "A New Planar-Structure InAlGaAs-InAlAs Superlattice Avalanche Photodiode with an Ti-implanted Guard-Ring", IEEE Photonics Technol. Lett. Vol. 8, No. 6, pp. 827-829 (1996).
- 7) M. Hayashi, M. Tsuji, K. Makita, T. Nyu, S. Yamazaki, K. Sugita, and K. Taguchi, "GaAs Pin-Photodiodes with an AlGaInP Window Layer for Use in 650-nm Wavelength GI-POF Data Links", IEEE Photonics Technol. Lett. Vol. 8, No. 6, pp. 833-835 (1996).
- 8) K. Makita, I. Watanabe, M. Tsuji, and K. Taguchi, "Dark current and breakdown analysis in In(Al)GaAs/InAlAs superlattice avalanche photodiodes", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35, No. 6A, pp. 3340-3444 (1996).
- 9) L. D. Tzeng, O. Mizuhara, T. V. Nguyen, K. Ogawa, I. Watanabe, K. Makita, M. Tsuji, and K. Taguchi, "A High-Sensitivity APD Receiver for 10-Gb/s System Applications", IEEE Photonics Technol. Lett. Vol. 8, No. 9, pp. 1229-1231 (1996).

- 10) I. Watanabe, T. Nakata, M. Tsuji, K. Makita, and K. Taguchi, "High-reliability and Low-dark-current 10-Gb/s Planar Superlattice Avalanche Photodiodes", IEEE Photonics Technol. Lett. Vol. 9, No. 12, pp. 1619-1621 (1997).
- 11) I. Watanabe, M. Tsuji, M. Hayashi, K. Makita, and K. Taguchi, "Design and Performance of InAlGaAs/InAlAs Superlattice Avalanche Photodiodes", J. Lightwave Technol. Vol. 15, No. 6, pp. 1012-1019 (1997).
- 12) M. Hayashi, I. Watanabe, T. Nakata, M. Tsuji, K. Makita, S. Yamagata, and K. Taguchi, "Microlens-Integrated Large-Area InAlGaAs-InAlAs Superlattice APD's for Eye-Safety 1.5- μ m Wavelength Optical Measurement Use", IEEE Photonics Technol. Lett. Vol. 10, No. 4, pp. 576-578 (1998).
- 13) K. Taguchi, K. Makita, I. Watanabe, M. Tsuji, M. Hayashi, and T. Nakata, "Superlattice Avalanche Photodiodes for Optical Communications (Invited Tutorial Review Paper)", Optical and Quantumelectronics Vol. 30, pp. 219-238 (1998).

