

機関番号：14401

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18069008

研究課題名（和文） 再現性に優れる GaInNAs 結晶技術の確立および長波長半導体レーザへの適用

研究課題名（英文） Reproducible growth technique for GaInNAs and its application to long-wavelength laser diodes

研究代表者

近藤 正彦 (KONDOW MASAHIKO)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：90403170

研究成果の概要（和文）：

本研究の目的は、半導体レーザへ向けた再現性に優れる GaInNAs 結晶技術を確立することである。そのため、分子線エピタキシー装置に組み付け可能なフォトルミネッセンス評価装置を独自に開発して、GaInNAs 結晶の高品質化に取り組んだ。高品質結晶の成長には未だ問題が多い。その中の一つとして、Al セルを装備した MBE では意図しない Al の混入が発生し、その結果、結晶品質やそれに伴うレーザ特性の劣化が発生することが報告されている。本研究では、結晶劣化の原因を究明し、合わせて結晶性の劣化を回避する方法を見出した。

研究成果の概要（英文）：

We pursuit the reproducible growth of high-quality long-wavelength emitting GaInNAs by molecular beam epitaxy (MBE). Examining the effect of nitrogen introduction and its correlation between impurity incorporation, we find the source species especially Al is unintentionally incorporated into the epitaxial layer followed by the concomitant incorporation of O and C. A model considering gas-phase scattering can explain the phenomena, suggesting that a large amount of N₂ gas causes the scattering of residual Al atoms with an occasional collision resulting in the atoms directed toward the substrate. Hence, the reduction of the sublimated Al beam at the growth period can suppress the incorporation of the unintentional impurities, realizing highly-pure epitaxial layer.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	24,000,000	0	24,000,000
2007年度	26,200,000	0	26,200,000
2008年度	8,600,000	0	8,600,000
2009年度	6,400,000	0	6,400,000
2010年度	5,100,000	0	5,100,000
総計	70,300,000	0	70,300,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物性・結晶工学

キーワード：GaInNAs、半導体レーザ、分子線エピタキシー、フォトルミネッセンス
高品質化、Al 混入

1. 研究開始当初の背景

GaInNAs は、長波長半導体レーザのブレイクスルー材料として 1995 年に著者により提

案・創造された新半導体材料である。それ以降、この新材料の結晶性の向上に関する研究が世界的規模で展開されて来た。その結果、窒素を含まない GaInAs と同等の発光特性を

有する GaInNAs が作製可能になった。そして、GaInAs レーザと同等の閾電流密度を有する GaInNAs レーザが実現された。現在は、長波長面発光レーザとして市販されるに至っている。

しかし、GaInNAs の結晶成長は技術的に非常に難しく、一般に、窒素添加の量を増加させる程 GaInNAs の結晶性は低下する。最適な成長温度の範囲が非常に狭く、再現性に難がある。

一般に、レーザ活性層の発光特性は、フォトルミネッセンス (PL) 法で評価する。GaInNAs レーザ構造ウエハの場合、p-GaAs コンタクト層および p-AlGaAs クラッド層のキャリア濃度が大きいため、そのままでは PL 測定ができない。p-AlGaAs 層の一部までをエッチングで取り除けば測定可能になるが、エッチング量の正確な制御は困難である。PL 強度は、活性層より上方の半導体膜厚に大きく依存するので GaInNAs 活性層の発光特性を定量的に評価できない。他方、結晶成長の途中でウエハを成長装置から取り出せば上方の半導体膜厚を正確に制御できるので、定量評価が可能である。しかし、As 系半導体、特に AlGaAs は表面が非常に活性なため一度空気中に取り出すと非発光センタを形成する。そのため、上部層を再成長するレーザの特性を劣化させる。因って、結晶成長の途中に取り出すことはできない。

上記のとおり、簡便で定量性、再現性のある評価手法が無く、再現性に優れた GaInNAs 結晶技術の確立が求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、結晶成長装置から取り出すことなく GaInNAs 活性層の発光特性を定量的に評価する手法を開発することを目的とした。レーザへ向けた再現性に優れた GaInNAs 結晶技術を確認することにより、素子の歩留まりが向上し安定な量産技術が実現され、ひいては低コスト化が達成される。

具体的には、意図しない Al の混入問題の原因解明と打開策の探索に適用した。

また、確立した GaInNAs の高品質結晶成長技術を、次世代へ向けた新規レーザ構造の活性層へ適用することも目標とした。

3. 研究の方法

一般の PL 測定装置は、ガスレーザ、波長掃引型分光器、除振台上に配置された光学系、ロックイン検出系、解析コンピュータ等で構成され、大掛かりな装置である。小さくとも事務机 1 台程度の大きさになる。この PL 測

定装置を、約 200°C でしばしば高温加熱 (ベーク) される MBE 装置に組み込むことは困難である。

そこで、本研究では、MBE 装置への装着・脱着が容易な小さな光学ベンチの PL 測定系を開発した。励起光源には高出力の半導体レーザを、分光・受光系には光ファイバ接続可能なマルチチャンネル・スペクトロメータを使用した。PL 測定系の構成を図 1 に示す。また、光学ベンチの写真を図 2 に示す。

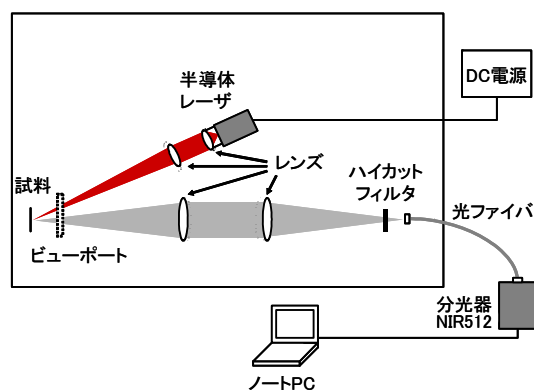


図 1 PL 測定系の構成

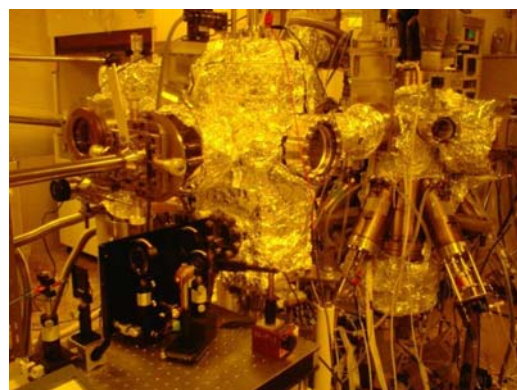


図 2 PL 測定系の写真

光学ベンチの大きさは、約 40 x 60 cm である。更なる小型化も可能であるが、将来の拡張性も鑑み、この寸法とした。励起光源の半導体レーザ (LD) は、650nm-AlGaInP LD と 780nm-AlGaAs LD の 2 種類を用意した。LD はヒートシンク及びコリメートレンズと集積化した。LD の静電破壊を防ぐために、電極間に 1000 μ F のコンデンサを挿入した。LD 自体の連続動作 (CW) 最高出力は 2 種類とも約 150 mW である。LD から出射された励起光は、コリメートレンズと集光レンズを通過した試料位置では、半減した。(主損失は、顕微鏡の対物レンズを流用したコリメートレンズである。) 試料位置でのレーザ強度が所望の値になるようにハンディタイプのパワー

メータを用いてレーザーダイオードの駆動電流を調整した後に、PL測定を行った。試料からのPL光は、コリメートレンズと集光レンズを通して光ファイバ(コアの直径:1mm、長さ:2m)に結線された。その光はオーシャン옵ティクス社製NIR512型スペクトロメータで受光された。光検出器は、マルチチャンネルのGaInAsフォトダイオード・アレーであり、約-10°Cに電子冷却される。測定データは、ノートPCへ転送され即座にスペクトルが表示される。この様に、ロックイン検出を行わないので、光チョッパーやロックインアンプが不要である。スペクトルのS/N比向上のために、スペクトロメータのスリット幅を最大の200 μm とした。その為、波長分解能が幾分低下した。スペクトルの最小半値幅(FWHM)は13 meVである。本研究では、室温で測定を行い、また、専らピーク強度に注目するので、低い波長分解能は問題とならない。コア系の大きな光ファイバと大きなスリット幅の採用により、測定の積分時間(≡スペクトルが表示されるまでの時間)を0.5秒以下に設定できた。それにより、最適焦点位置の調整等の光学系の微調整が容易となった。

4. 研究成果

(1) プラズマ支援分子線エピタキシー(MBE)法は、低温成長が可能であり、結晶成長時原料供給機構の簡素さによって、組成・膜厚を精密に制御可能である。従って、有機金属気相成長法(MOVPE法)で成長が困難な非混和性の高い半導体結晶成長に適しており、高In濃度GaInNや、GaInNAsといった探索的材料の結晶成長に対して、有効な手法である。しかし、高品質結晶の成長には未だ問題が多く、デバイス応用可能な品質の結晶成長は困難であるのが現状である。本研究では、そのような課題の解明、解決に取り組んでいる。その中の一つとして、Alセルを装備したMBEでは、意図しないAlの混入が発生することに注目した。GaInNAs結晶においては、意図しないAlの混入が発生した場合、結晶品質の劣化や、それに伴うレーザ特性の劣化が発生することが報告されている。それを避けるための手段として、成長を行うMBEチャンバーにAlを装着しないことや、窒素プラズマセルに差動排気を応用することで良好なレーザ特性を得た例は幾つか報告されるものの、その混入および伴って発生する結晶劣化の原因は未だ把握されておらず、その解明が求められている。

これまでの研究で、意図せずに発生するAl

の混入が、成長室への窒素導入に起因することが解明されている。そこで本研究では、さらにその起因の詳細な解明を進めることで、現象の理解とその制御を試みた。具体的には、主に2次イオン質量分析法(SIMS)を用いて、GaInAs成長層に含まれるN、Al濃度分布を詳細に検討し、それらに対してプラズマセルの操作が与える影響について詳細に検討を行った。そして、特に希釈窒化物MBE成長時に発生するAl混入の原因の特定、その抑制を試みるとともに、混入が発生した際の結晶の特性変化について調べた。

Nを導入し、その流量を変化させながらGaAsを成長した。Alのセル温度をAlAs成長時と同じ1020°Cで保持し、シャッターは閉じた状態で成長を行った。図3に成長した試料に対する、Al濃度のSIMS測定結果を示す。Alセルのシャッターを閉じているにもかかわらず、窒素分圧に比例してAlが混入していることがわかる。意外なことに、窒素が高周波放電によりプラズマ化しているか否かに関係しなかった。

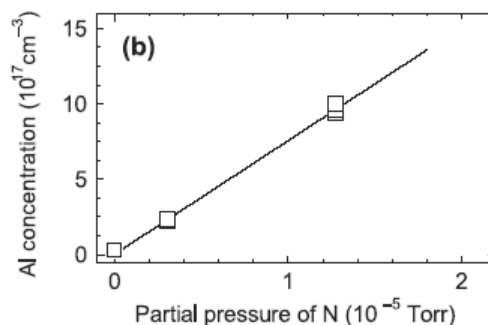


図3 窒素分圧とAl混入量の関係

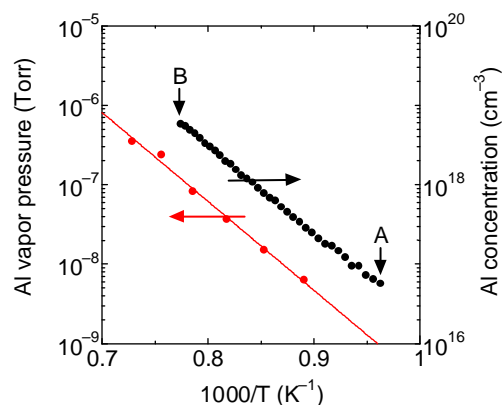


図4 Al分圧とAl混入量の関係

また、図4に示すように、窒素を導入して成長を行うと、Alセルから放出される分子線量に比例した量のAlが、結晶に取り込まれ

た。詳細に検討を行ったところ、結晶に混入する Al 濃度 n_{Al} は、Al 蒸気圧 P_{Al} と、窒素分圧 P_N に依存し、 $n_{Al} \propto P_{Al} P_N$ の関係にあることがわかった。

以上の結果から、考える Al 混入のメカニズムについて、粒子の散乱を考えたモデルによる検討を行った。以下の状況を仮定し、単純化したモデルを構築した。(i) Al と N_2 分子が衝突する。(ii) 散乱したそれら分子が、ある確立で基板に向かう。ここでは衝突の状況を単純化するため、それぞれの分子は球状・等方的に散乱すると考える。(iii) 再度分子が衝突する多重散乱の影響は考えず、単散乱場であるとする。これらを仮定すると、衝突速度 R 、および、基板への到達フラックス F の計算を解析的に行うことができる。Al セルのシャッターが閉じた状態で、基板に到達する Al フラックスを見積もった。その結果を図 5 に示す。上で得られた $n_{Al} \propto P_{Al} P_N$ の関係を完全に再現することに成功し、その誤差はおよそ一桁以内であった。

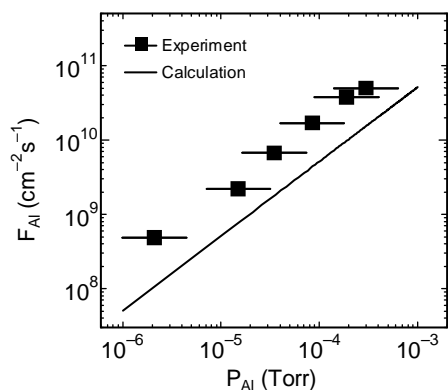


図 5 Al 分圧と Al 混入量の関係

この結果は、用いたモデルの妥当性を示すものである。またこの結果は、非常に高圧・安定な N_2 を用いるプラズマ支援分子線エピタキシーにおいては、 N_2 ガスが引き起こす分子の散乱によって、結晶の純度が損なわれる可能性を示している。特に、化学的に活性な Al が散乱された場合の不純物の混入への影響について検討した。Al が系に存在する場合、C および O の混入が促進された。従って、高品質な結晶成長を行う場合、Al セルの温度を極力低減すれば、その混入量が抑制され

るだけでなく、伴って発生する C、O の混入も抑制できることがわかった。

GaNAs 成長時に Al 温度を 750°C と、 1020°C で固定した状態で試料をそれぞれ作製し、Al の混入程度を確認した。図 6 にそれら試料の SIMS 測定結果を示す。図から明らかなように、Al セル温度 1020°C では Al 混入が発生したのに対し (Al 濃度の増減は、窒素プラズマ発生の手順に因る)、待機温度 750°C では窒素導入に対応する Al の混入は発生していない。従って、Al セルの温度を待機温度程度まで下げておくことで、混入を有効に抑制できることが示された。

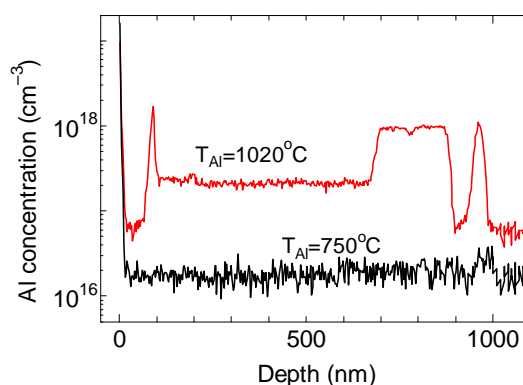


図 6 Al 混入量の深さ分布

次に、Al の混入が結晶に与える影響を、AlAs 上に形成した GaInAs/GaAs 単一量子井戸構造について調べた。成長時の Al セル温度を 1020°C で固定し、量子井戸周辺で N_2 ガスを導入したものと、導入しなかったものの 2 つの試料を作製した。図 7 は、PL 測定結果である。窒素の導入された試料においては、PL 発光強度が約 5 分の 1 に劣化した。この結果は、着目した Al 混入に伴い、結晶品質が劣化することを示すものである。

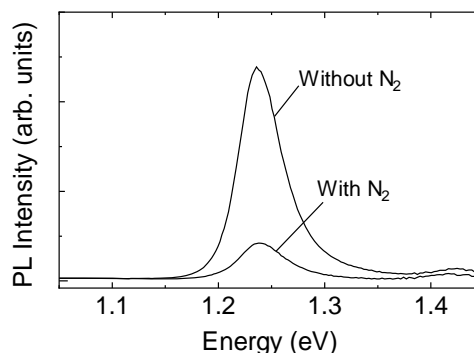


図 7 GaInAs の PL スペクトル

以上の結果を踏まえて、AlAs 上に形成した GaInNAs/GaAs 単一量子井戸構造について調べた。AlAs 成長時は Al セル温度を 1020°C に固定し、量子井戸作製時には 750°C に低下させて試料を作製した。図 8 には、PL 測定結果を示す。最適アニール温度の 700°C では GaInNAs の積分強度は、窒素が入らない GaInAs に匹敵した。従って、高品質な GaInNAs 単一量子井戸構造を再現性良く作製する技術を確立できたと言える。

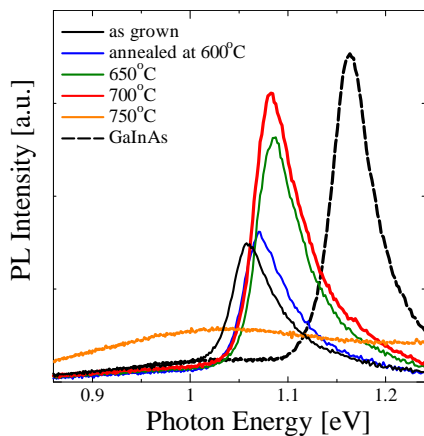


図 8 GaInNAs の PL スペクトル

(2) 現在、確立した GaInNAs の成長技術を次世代の半導体レーザへ適用することを試みている。

半導体レーザの動作速度の指標となる緩和振動数は、市販の端面発光型レーザ、面発光型レーザともに、数十 GHz であり、25Gbps 以上の高速動作に難がある。これを解決するには、利得媒質長が数ミクロンのマイクロレーザを作製すれば良い事が判っているが、現在これを実現する術がない。

我々は、フォトニック結晶を用いて、上記レーザを実現したいと考えている。図 9 に提

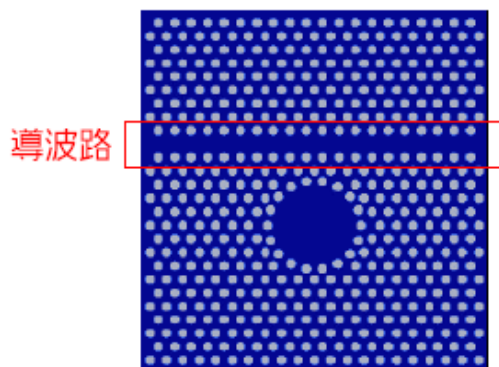


図 9 提案するレーザ構造の上面図

案するレーザ構造の上面図を示す。半導体ウエハに空孔を開けて、ベースとなる三角格子のフォトニック結晶を作製する。格子定数となる空孔間隔は、300 nm である。一部の空孔を欠損させて、光共振器と光出力導波路を形成する。光共振器を取り囲む空孔を円周上に配置することで、低閾値で発振可能なウイスキーリング・ギャラリ・モード(WGM)での光定在波が発生する。発生したレーザ光は、光結合する線状の光導波路より出射される。

活性層に 1.3 ミクロン帯の GaInNAs を、下部クラッド層にアルミナを用い、上部クラッド層の無い、つまり上部クラッド層を空気とするウエハを作製して、光励起法により発光特性の試験を行った。図 10 に、作製した変調 H5 欠陥の上面 SEM 写真を、図 11 に上面から観測した顕微 PL スペクトルを示す。1.24 μm と 1.3 μm にピークがあり、これはフォトニック結晶共振器の効果であり、共振モードと考えられる。

励起光強度を上げると、2つのピークのうち 1.24 μm のピークが強くなる。これは、1.24 μm のピークが WGM の発光であり、光学利得のピーク (1.3 μm) とずれているために、弱励起では発光が弱く、強励起では光学利得のピークが短波長化するため Q 値の大きい 1.24 μm のピークの強度が強まったためと考えられる。

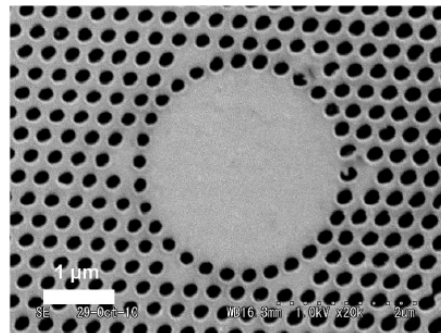


図 10 変調 H5 欠陥の上面 SEM 写真

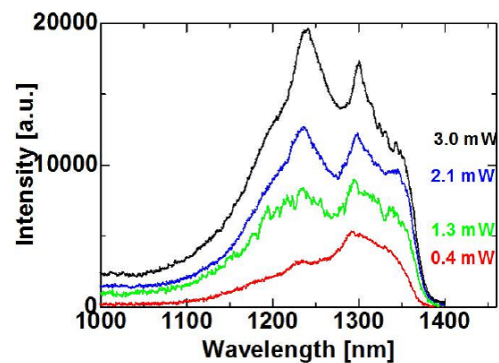


図 11 上面から観測した PL スペクトル

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① F. Ishikawa, S. Fuyuno, K. Higashi, M. Kondow, M. Machida, H. Oji, J.-Y. Son, A. Trampert, K. Umeno, Y. Furukawa, and A. Wakahara: “Direct observation of N-(group V) bonding defects in dilute nitride semiconductors using hard x-ray photoelectron spectroscopy” Appl. Phys. Lett. **98** (2011) 121915 査読有
- ② M. Kondow, F. Ishikawa, K. Umeno, Y. Furukawa, and A. Wakahara: “Infrared Absorption Spectrum of InNP” Appl. Phys. Exp. **3** (2010) 011001 査読有
- ③ F. Ishikawa, S. Wu, M. Kato, M. Uchiyama, K. Higashi, and M. Kondow: “Unintentional source incorporation in plasma-assisted molecular beam epitaxy” Jpn. J. Appl. Phys. **48**, (2009) 125501 査読有
- ④ F. Ishikawa, S.D. Wu, M. Kato, M. Uchiyama, K. Higashi, M. Kondow: “Unintentional Aluminum Incorporation Related to the Introduction of Nitrogen Gas During the Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy” J. Cryst. Growth **311** (2009) 1646 査読有
- ⑤ M. Morifuji, Y. Nakaya, T. Mitamura, and M. Kondow: “Novel Design of Current Driven Photonic Crystal Laser Diode” IEEE Photon. Tech. Let. **21** (2009) 513 査読有

[学会発表] (計 49 件)

- ① H. Nakamoto, F. Ishikawa, M. Kondow, Y. Oshima, A. Yabuchi, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai: “Reduction of S-parameter by the Introduction of Nitrogen in GaNAs: Positron Annihilation and Its Comparative Study with Photoluminescence Spectroscopy” 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, September 24, 2010.
- ② M. Mochizuki, T. Nakajima, D. Sato, F. Ishikawa, M. Kondow, M. Hara, and H. Aoki: “Dry Etching of Al-rich Al_xGa_{1-x}As Holes with High Aspect Ratio for Photonic Crystal Fabrication” 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, September 23, 2010.

- ③ F. Ishikawa, M. Morifuji, S. Furuse, K. Nagahara, M. Uchiyama, K. Higashi, and M. Kondow: “Direct band engineering with sub-monolayer nitride into III-V quantum system” The 16th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Berlin, August 24, 2010.
- ④ S. Emura, H. Nakamoto, F. Ishikawa, M. Kondow, and H. Asahi: “Temperature dependence of photoluminescence peak energy in Ga(In)NAs” The 30th International Conference on the Physics of Semiconductors, Seoul, July 27, 2010.
- ⑤ M. Morifuji, Y. Nakaya, T. Mitamura and M. Kondow: “Novel design of current-driven photonic crystal laser diode”, 2009 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai, Osaka, May 15, 2009.

[その他]

ホームページ

<http://www.e3.eei.eng.osaka-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 正彦 (KONDOW MASAHIKO)
大阪大学・工学研究科・教授
研究者番号：90403170

(2) 研究分担者

藤原 康文 (FUJIWARA YASUFUMI)
大阪大学・工学研究科・教授
研究者番号：10181421
(H19 まで研究分担者として参画)

森 伸也 (MORI NOBUYA)
大阪大学・工学研究科・准教授
研究者番号：70239614
(H19 まで研究分担者として参画)

百瀬 英毅 (MOMOSE HIDEKI)
大阪大学・低温センター・助教
研究者番号：80260636
(H21 まで研究分担者として参画)

石川 史太郎 (ISHIKAWA FUMITARO)
大阪大学・工学研究科・助教
研究者番号：60456994
(H19 より研究分担者として参画)

森藤 正人 (MORIFUJI MASATO)
大阪大学・工学研究科・助教
研究者番号：00230144
(H20 より研究分担者として参画)