

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286049

研究課題名(和文) Siチップにモノリシック搭載可能な V-N/Si レーザ実現の基盤研究

研究課題名(英文) Development of defect reduction method for a lattice-matched III-V-N / Si laser monolithically integrated on Si-chip

研究代表者

若原 昭浩 (WAKAHARA, Akihiro)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00230912

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円

研究成果の概要(和文)：Si上の格子整合系III-V-N混晶レーザ実現を目指し、GaAsN活性層およびクラッド層の高品質化と電気的特性の制御について検討を行った。

GaAsN活性層成長に表面窒化と埋め戻し成長を繰り返す表面窒化法を適用し、550～600℃の高温成長に於いてもN取り込み効率の維持が可能で、窒化時に(1×4)超構造を維持することで、組成均一性が高く非輻射再結合中心濃度が大幅に低減できることを示した。

クラッド層としては、As<sub>2</sub>及びP<sub>2</sub>をV族原料として用い、V/III比が4以下、基板温度550℃以上とすることで、構造欠陥、組成揺らぎの無い高品質GaAsPNが得られる事、SおよびMgの有効性を示した。

研究成果の概要(英文)：In order to realize a laser composed of III-V-N alloy lattice-matched to Si, it was examined the potential of surface nitridation method, in which partially surface nitridation and regrowth are alternates, to overcome reduction of nitrogen incorporation efficiency at high-temperature and/or generation of non-radiative recombination centers in GaAsN active and GaAsPN cladding layers.

During the surface nitridation, both maintaining the (1×4) surface reconstruction and high-temperature growth (>550℃) are very effective to reduce the non-radiative centers. Also, high-quality GaAsPN cladding layer can be obtain by the use of As<sub>2</sub> and P<sub>2</sub> as the group-V sources, low V/III ratio (<4), and relatively high-temperature(>550℃).

研究分野：結晶成長、半導体工学

キーワード：結晶成長機構 III-V-N混晶 表面超構造 組成不均一 Si上ヘテロエピタキシー 欠陥制御 価電子制御

### 1. 研究開始当初の背景

Si 電子デバイスと光デバイスとの融合により、従来の微細化・大規模化による集積回路の発展に加えて、Si センサチップにレーザを内蔵した自発光型のアクティブ分光分析チップや反応の状態をセンシングしながら光化学反応を制御するマイクロリアクタチップなどの実現が期待されている。

これまで、Si 基板上へ発光デバイスを搭載する研究が行われてきたが、直接遷移型の III-V 化合物半導体は、Si との格子不整合が大きく、ミスフィット転位の発生、アンチフェーズ欠陥や積層欠陥発生の問題により、未だ実用化の域には至っていない。Si-ラマンレーザ、Si リッチ酸化物、歪 Ge レーザ等、

族元素半導体を用いた光源の研究も進められているが、実用化にはブレークスルーが必要である。一方、BCB などの有機ポリマーや van der Waals 力を用いたチップボンディングによる III-V レーザの搭載に関しては、比較的小規模の光電子集積チップに対して有効と考えられているが、大規模化、大面積の Si ウエハを用いる MEMS との融合や、チップ上光ルーティングの実現には、チップ内に高い信頼性をもって多数のレーザを配置することが重要となり、大面積の Si 基板上に転位フリーの III-V-N 混晶を形成し、直接遷移型の GaAsN を活性層として用いた LED、LD の実現が大規模集積化に向けた光源としては有望である。

しかし、従来の III-V-N 結晶成長全般には以下の本質的課題が存在している。

- 1) III-V-N 混晶では、窒素原子のボンド長が他の構成原子に比べて小さく、本質的に相分離系であり、窒素の取り込みは基板温度が増加すると大きく低下する。このため、低温成長により、所望の窒素濃度を得ることが常識とされているが、低温成長では非発光性再結合中心が発生するため、発光効率が低下する。
- 2) 直接遷移型の GaAsN を活性層として用いる場合、相分離や N 起因の非発光再結合中心の発生により、N 組成は数%程度に制限される。このため、Si 上に発光デバイスを形成する際は、歪の大きな量子井戸構造が必須
- 3) n 型の III-V-N では、N に関連した散乱中心が存在するため、電子移動度が N 組成の増加により大きく低下する。このため、Si に格子整合させた n 型クラッド層の低抵抗化が困難

Si 基板上への大規模光源集積の構想実現には、これらの課題の解決が必須である。

### 2. 研究の目的

Si LSI 上への光配線、Si 系集積センサや MEMS(Micro-electro-mechanical system) などへ、モノリシックに搭載可能な光源の実現を目指し、申請者が研究開発してきた格子整合系 Si/III-V-N/Si 無転位成長技術を基に、

Si 上へのレーザ実現の基盤技術を開発する。申請者が近年得た成果を基に、熱的に安定な窒素クラスタのみを埋め込むことで、従来の低温成長による III-V-N 成長の抱える課題を解決し得る成長技術を確立することを目的とする。この成長技術を用いて、Si に格子整合させた直接遷移型の歪量子井戸活性層およびクラッド材料の高品質化を図り、Si 基板上の無転位ヘテロエピタキシー層による高信頼性レーザの実現の基礎を確立することを目的とする

### 3. 研究の方法

一般的に GaAsN の結晶成長では、相分離および三次元成長を防ぐため、GaAsN の結晶成長温度は高くても 500°C 程度であるが、低温成長に起因する点欠陥や N 組成の揺らぎによる局在状態が多く形成され、非発光再結合の増加や発光スペクトルの半値全幅(FWHM)の増加など発光特性の悪化を引き起こす。本研究では、まず、GaAsN 量子井戸活性層の高品質化技術の確立を図った。プラズマ援用の N ラジカルセルを備えた分子線エピタキシー装置(rf-MBE)を用い、GaAs 表面にサブモノレーヤーの窒化層を形成し、GaAs で埋め込む工程を繰り返す表面窒化法を用いて GaAsN/GaAs SQW 構造を GaAs 基板上に成長した(図 1 参照)。GaAsN 成長時の基板温度は 460 から 600°C とし、窒化は As 安定化(2×4)再構成面にタイして行った。GaAsN 層の成長後、基板温度を 600°C にて GaAs キャップ層を 80nm 成長した。結晶性は、高分解能 X 線回折(HR-XRD)およびホトルミネセンス(PL)法を用い、特に非輻射再結合中心の含有量を評価するため、PL スペクトルより推定した電子温度および組成揺らぎを評価指標とした。これらの評価は、成長条件と結晶性の関係を明らかにするため、一般的に III-V-N 混晶系で用いられている成長後の熱アニールを施さないで評価を行った。

次に、GaAsN/GaAsPN 量子井戸形成のため、As、N 組成の高い領域での GaAsPN の成長について検討を行った。ここでは、As<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>を用い、高品質な GaAsPN が得られる基本的条件を把握すると共に、S、Mg をドナ -、およびアクセプタとして導入し、GaAsPN 層をクラッド層として用いる際に求められる伝導性制御と不純物活性化率について検討を行った。

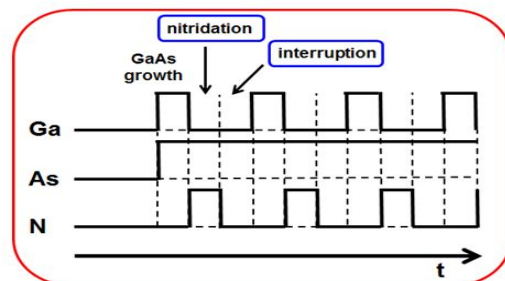


図 1 表面窒化法の原料供給シーケンス

GaAsPN の N 組成は、XRD により得た格子定数および、X 線光電子分光(XPS)により見積もった As/P 比から推定した。結晶性は透過型電子顕微鏡(TEM)観察および PL 法により、ドーピング実験では不純物を添加した N 組成 5.5% の GaAsPN に対して、N<sub>2</sub> 雰囲気中で 920°C、1 min の熱処理前後の特性をホール効果測定および PL 法により評価した。

#### 4. 研究成果

表面窒化法を用いて成長させた GaAsN の PL 発光強度の温度依存性、バンド端発光の半値全幅、スペクトル形状より推定した電子温度および裾準位の評価を通じて、以下の点が明らかになった。

- 1) 表面窒化時の被覆率の増加により、窒化時の表面超構造の相図を確定した。540°C 以下では、本研究の実験条件では As 二重層に起因する c(4×4)が、550°C 以上では、窒化時間に依りて(2×4)から(1×4)、(3×4)へと表面超構造が変化する。(3×4)超構造は As 安定化(2×4)面から N 安定化(3×3)面へ変化する際に観測される中間相であり、最表面において As ダイマーと N ダイマーが混在すると考えられる。(図 2 参照)

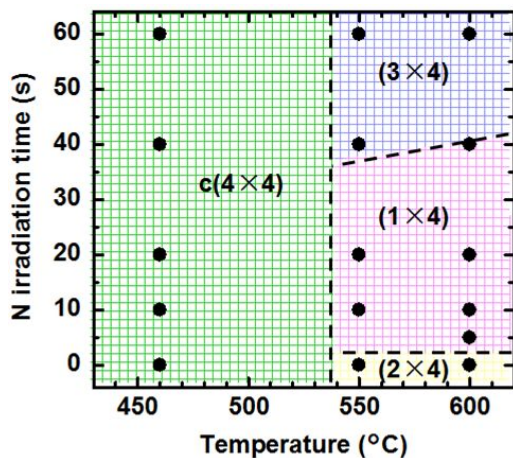


図 2 GaAs(001)表面超構造の窒化温度および窒化時間依存性

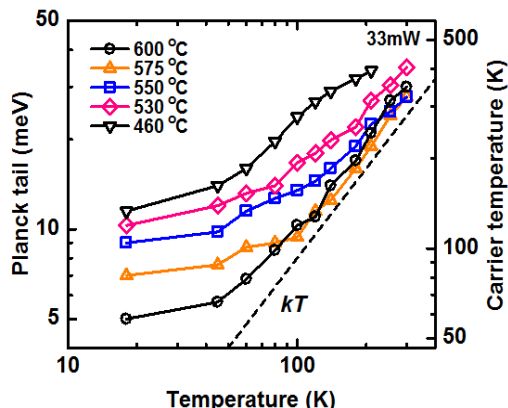


図 3 異なる温度にて成長した表面窒化 GaAsN/GaAs SQW 試料の PL ピークから見積もった電子温度と試料温度の関係。図中の  $kT$  は、試料温度における熱エネルギーを示す。

- 2) 成長層内の N 組成は、窒化時間に比例して増大するが、N の表面被覆率に飽和濃度が存在する。
- 3) As<sub>2</sub> 分子線照射下における GaAs(001)清浄表面の窒化過程は、基板温度が 550°C 以上の場合、窒化前の(2×4)表面表構造から窒化時間の増加により(1×4)から(3×4)表面超構造へと変化する。その一方で、表面に As が二層形成されている(c(4×4)表面超構造)場合には、窒化の進行による超構造の変化は観測されない。これより、As 過剰条件では As<sub>2</sub> 重層内にて Ga-N 結合形成反応が進行すると考えられる。
- 4) 窒化中の表面が N ダイマーやダイマーが集合した N クラスターの存在を示唆する(3×4)構造を示すと、GaAsN 量子井戸の PL 温度消光および電子温度が増大することから、N 起因の非輻射再結合中心の導入量が増加する。
- 5) 窒化時の表面長構造が(1×4)を維持しつつ、表面窒化法による GaAsN 成長を行う事で、成長温度を 600°C まで N 組成 3% を維持した成長が実現出来る。この事実より、GaAs 表面に安定な Ga-N 結合が形成され、埋込成長により結晶内に取り込まれるという、本研究で提案している成長プロセスが実現出来ていることが確認された。
- 6) (1×4)超構造を維持しつつ、成長温度を 600°C まで増加させた試料では、PL 測定より再結合寿命の増加が確認され、試料温度 50K 付近まで電子温度が追従することから、非輻射再結合の少ない GaAsN 量子井戸が得られる。(図 3 参照)
- 7) 低温成長では、低エネルギー側の裾状態が増大して局在深さが増えること、再結合寿命も低下することから、組成揺らぎの増加とともに非輻射再結合中心のうども増加することが明らかになった。

GaAsPN の成長および価電子制御に関しては、以下の様な成果が得られた。

- 1) GaAsPN では、従来の GaAs 系の MBE 成長で広く用いられている V/III ~ 20 程度よりも低い V/III にて、As 組成 20% 付近、N 組成 6% 程度までの組成域で、良好な結晶性が得られる事が分かった。
- 2) 成長温度を 500°C 以上、RF 電力を高く設定する(~ 490W)事で、構造欠陥、非輻射再結合中心の少ない高 N 組成の GaAsPN が得られる。低温成長では、TEM 観察において組成揺らぎに起因する平坦性低下とこれによる積層欠陥の導入と考えられる特異な欠陥が観測された(図 4 参照)。



- 3) ドーピング実験では熱処理の前後で S ドナ -、Mg アクセプタ共に活性化率が増加し、ドナ - 及びアクセプタに対する補償中心濃度が、おおよそ  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  程度存在することが判明した(図5参照)。また、熱処理後の GaAsPN:S に対しては、キャリア移動度が  $10\sim 20 \text{cm}^2/\text{Vs}$  程度増加した。
- 4) 熱処理後の PL バンド端発光は  $1.6 \text{eV}$  から  $1.7 \text{eV}$  にブルーシフトし、半値全幅が  $0.18 \text{eV}$  から約半減した。これにより、電子同度の改善は、N 組成揺らぎの低減によると推察される。

以上の成果を踏まえて、Si 基板上に実際の LD を模擬した GaAsPN pn 接合を作製した。順方向の直列抵抗  $2\sim 3\Omega$ 、逆バイアスのリーク電流密度が、 $1 \text{nA}/\text{cm}^2$  オーダーと良好な特性が得られている。これにより、GaAsN 量子井戸の障壁層および、二重異種接合構造の形成には、組成の異なる GaAsPN を用いる事が

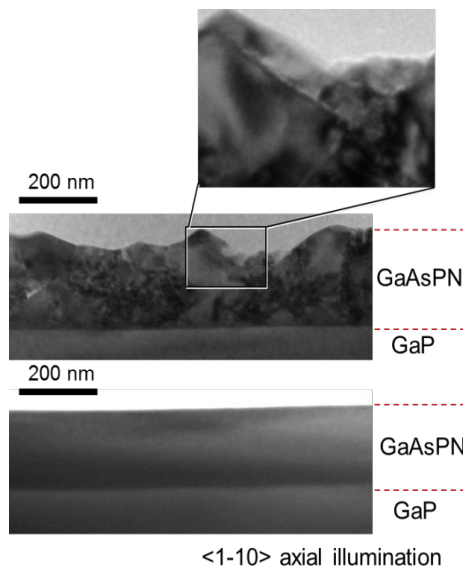


図4 GaAsPN の断面 TEM 像 (a)450°C (b)550°C。

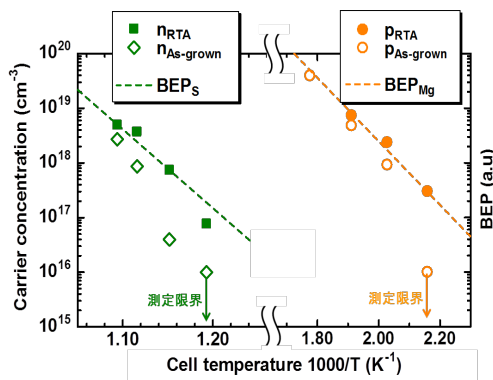


図5 熱処理前後のキャリア濃度

可能となり、潮解性および As/P 交換が問題となる従来提案の AlGaPN 系クラッド層の問題が解決出来る事が示された。

以上の成果により、研究代表者が開発を進めてきた Si 上への格子整合系無転位 III-V-N 混晶の成長技術を基盤技術とし、歪み GaAsN MQW による III-V-N 系レーザ実現の道筋が示された。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

N. Urakami, K. Yamane, H. Sekiguchi, H. Okada, A. Wakahara, "Molecular-beam epitaxy growth of dilute GaAsN alloys by surface nitridation", Journal of Crystal Growth, 435 (2015) 19-23 査読有り

[学会発表](計13件)

佐藤健人、山根啓輔、西尾卓也、麦倉俊、関口寛人、岡田浩、若原昭浩、Si 基板上格子整合系 GaAsPN 混晶の導電性制御、第 63 回応用物理学会春季学術講演会講演、2016 年 3 月 21 日、21p-H112-8(東工大)

A. Wakahara, N. Urakami, S. Mugikura, K. Yamane, and H. Sekiguchi, "Design and Growth of Dislocation Free III-V-N/Si for Si-Based Multijunction Solar Cells", 3<sup>rd</sup> Int. Conference on Global Network and Innovative Technologies (IGNITE 2016), (Jan. 27-29, 2016, Penang, Malaysia) Oral 33

K. Sato, K. Yamane, S. Mugikura, H. Sekiguchi, H. Okada, and A. Wakahara, "Effects of growth temperature on crystalline quality high nitrogen composition GaAsPN", The Irigo Conference 2015 (Oct.22-23, 2015 Irigo, Japan) P53

S. Mugikura, N. Urakami, K. Yamane, H. Sekiguchi, H. Okada and A. Wakahara, "Effects of growth temperature on crystalline quality of high nitrogen composition GaAsPN", 34th Electronic Materials Symposium, (July 15-17, 2015, 守山) Th2-2

浦上法之、山根啓輔、関口寛人、岡田浩、若原昭浩、表面窒化を用いた GaAsN 混晶の N 組成制御、電子情報通信学会 シリコン材料・デバイス研究会 (SDM)、2015 年 5 月 28 日-29 日(豊橋) 信学技報, vol. 115, no. 63, ED2015-20, pp. 21-26,

麦倉俊、浦上法之、山根啓輔、関口寛人、岡田浩、若原昭浩、Si 基板上格子整合系

GaAsPN 混晶の高品質化、第 62 回応用物理学会春季学術講演会講演会、2015 年 3 月 11 日 ~ 14 日 (東海大学) 13P-D4-4

浦上法之, 山根啓輔, 関口寛人, 岡田浩, 若原昭浩、表面窒化により成長した GaAsN 混晶の発光特性、第 62 回応用物理学会春季学術講演会講演会、2015 年 3 月 11 日 ~ 14 日 (東海大学) 13P-D4-2

N. Urakami, H. Sekiguchi, H. Okada, A. Wakahara, “Growth of Dilute Nitride by Embedding Nitrided Layer and Its Application to GaAs(P)N Quantum Well Structure”, 18<sup>th</sup> Int. Conf. on Molecular Beam Epitaxy (MBE2014), (Sept. 7-12, 2014, Flagstaff, Arizona, USA) P9, extended abstract pp.503-504

A. Wakahara, N. Urakami, K. Yamane, and H. Sekiguchi, “III-V-N Compounds for Multi-Junction Solar Cells on Si”, IEEE 40<sup>th</sup> Photovoltaic Specialist Conference (PVSCVSC-40), ( June 8-13,

2014, Denvour, CO. USA) III-V ON SILICON SOLAR CELLS-3

A. Wakahara, N. Urakami, H. Okada, and H. Sekiguchi, “III-N-based optoelectronic devices and their integration”, Topical Workshop on (TWHM2013), (Sept. 2-5, 2013, Hakodate, Japan), 13-2 (Invited)

N. Urakami, H. Ito, H. Sekiguchi, H. Okada, A. Wakahara, “Growth of GaAsN quantum well structure by surface nitridation”, Int Symp. On Compound Semiconductor (ISCS2013), (May 19-23, 2013, Kobe) MoB3-4

浦上法之, 関口寛人, 岡田浩, 若原昭浩, 希薄窒化物 GaAsN 混晶の成長における表面窒化の有効性、第 61 回応用物理学会春期学術講演会, (2014/3/17-20, 青山学院大相模原キャンパス), 17p-E11-14,

N. Urakami, H. Ito, H. Sekiguchi, H. Okada, A. Wakahara, “Growth of GaAsN quantum wells by using surface nitridation enhanced N incorporation”, 32nd Electronic Materials Symposium, (2013/7/10-12, 守山) Extended Abstracts Th2-5

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

若原昭浩 (WAKAHARA, Akihiro)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 00230912