

1. 背景と目的

III-V-N 型混晶半導体は、「巨大バンドギャップボウイング」という特異な性質に基づき、低 N 濃度領域において N 濃度増加に伴いバンドギャップが減少する。そのため、GaAs に N と In を添加することで GaAs 基板に格子整合した長波長領域の光デバイスの作製が可能となり、1.3 μm /1.55 μm 帯の光通信用レーザーダイオード^[1]や、多重接合型の太陽電池^[2]などへの応用が期待されている。しかし、N の添加は容易ではないため(N の強い非混和性)、N 濃度 5%以上の(In)GaAsN の結晶成長に関する報告例はほとんど無いのが現状である。本研究室ではこれまで As 原料に AsH₃ を用いた MOVPE 法により(In)GaAsN の結晶成長を行ってきたが^[3]、AsH₃ の効率的な熱分解には比較的高温での成長が必要であった。一方、高 N 濃度の(In)GaAsN の結晶成長には非平衡度の大きい低温成長が有利である。また、基板表面の A ステップ密度の増加に伴い N 濃度が増加するという報告^[4]から、(111)A などの面方位を用いることでさらに高 N 濃度の(In)GaAsN 薄膜の結晶成長が期待できる。

以上の背景をふまえて、以下の 2 つを本研究の目的とする。

- (1) AsH₃ よりも分解温度の低いターシャリーブチルアルシン(TBAAs)を新たに As 原料として用いることで、これまでよりも非平衡度の高い低温での(In)GaAsN の結晶成長を試み、得られた試料の構造及び光学的評価を行う。
- (2) 面方位の異なる GaAs 基板上に InGaAsN の結晶成長を行った場合、N の強い非混和性を考慮すると In に比べて N の取り込みの方がより影響を受けやすいことが予想される。そのため、InGaAsN の終端物質である GaAsN を異なる基板面方位上に結晶成長し、面方位が N の取り込みに与える影響を検討する。

2. 実験方法

In、Ga、As、N 原料として、それぞれトリメチルインジウム(TMIn)、トリメチルガリウム(TMGa)、TBAAs、ジメチルヒドラジン(DMHy)を用い、60 Torr の減圧下で MOVPE 成長を行った。

(1) TBAAs を用いた InGaAsN の成長

GaAs(100)基板上に成長温度 650°C で 200 nm の GaAs バッファ層を成長後、TMIn/III 比 0.1、As/III 比 15 の条件下で DMHy 供給量を 0~4300 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 、成長温度を 500~600°C と変化させ、200 nm 程度の InGaAsN の結晶成長を試みた。

(2) GaAsN 成長における N 濃度の基板面方位依存性

GaAs(100)に加えて(111)A、(011)、(111)B 基板上に 650°C、5 分間の表面熱処理後、成長温度 550°C、DMHy 供給量 1000 $\mu\text{mol}/\text{min}$ の条件下で As/III 比 2.5~20 と変化させ、400 nm 程度の GaAsN を同時に成長した。

得られた試料の構造評価として高分解能 X 線回折測定(HR-XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、光学評価としてフォトルミネッセンス(PL)、フォトリフレクタンス(PR)法を用いた。

3. 結果と考察

得られた試料の In と N 濃度は、HR-XRD 2θ - ω 測定と X 線逆格子空間マッピング測定により格子定数を算出し、ベガード則を適用することで求めた。まず、参照試料である InGaAs の In 濃度を求め、InGaAsN の In 濃度は参照試料と同様と仮定して、N 濃度を求めた。図 1(a), (b)にそれぞれ InGaAsN 成長における DMHy 供給量依存性と成長温度依存性について HR-XRD の 2θ - ω スキヤンの結果を示す。図 1(a)より、DMHy 供給量の増加に伴い、N 濃度が増加し InGaAsN(400)からの回折ピークが高角側にシフトしていることがわかる。そして DMHy 供給量を最適化することで、InGaAsN と GaAs との格子整合を実現した。また図 1(b)より、成長温度を下げることで InGaAsN の N 濃度が増加しているのがわかる。これは低温での成長により、成長の非平衡度が増したためと考えられる。

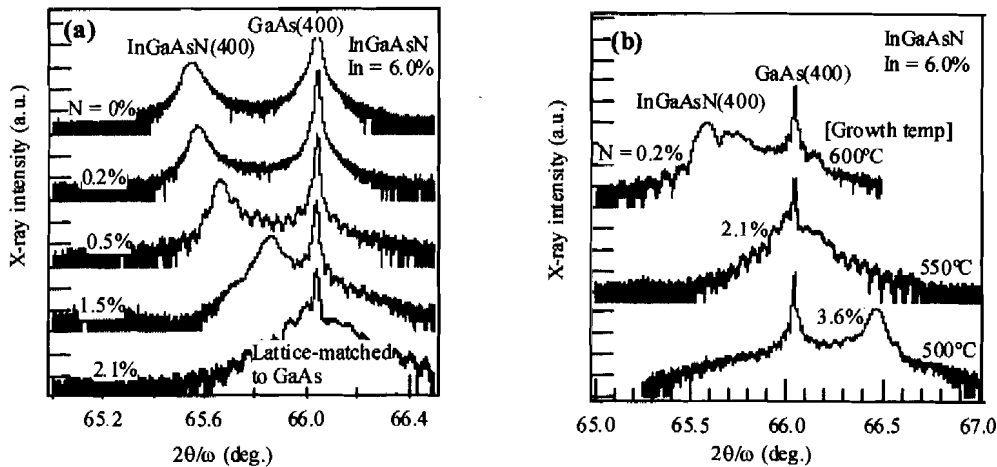


図 1. InGaAsN の HR-XRD 2θ - ω スキヤン (a)DMHy 供給量依存性、(b)成長温度依存性

図 2 に室温での PL スペクトルを示す。N 濃度の増加に伴い、発光が低エネルギー側にシフトしているのがわかる。これは III-V-N 型混晶半導体特有の巨大バンドギャップボウイングによるものである。しかし、低温(500°C)で成長した N 濃度 3.6% の InGaAsN からの発光は観測されなかった。これは、N 濃度増加による N に起因した欠陥(格子間 N など)の増加、あるいは低温で成長することで、原子の表面マイグレーションが抑制され、結晶内の欠陥が増加し、それが非発光中心として働いたためであると考えられる。

そこで、光学特性改善のため、TBAs 雰囲気中で 750°C、5 分間の熱処理を行ったところ、熱処理により光学特性が大幅に向上し、低温(500°C)で成長した N 濃度 3.6% の InGaAsN において、室温で 1.3mm 帯での発光を観測した。

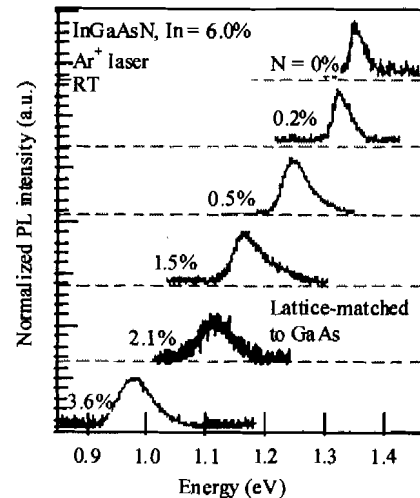


図 2. 室温 PL スペクトル

次に、GaAs(100)に加えて(111)A、(011)、(111)B 基板上への GaAsN の成長を行った。図 3 に各基板面方位上に成長した GaAsN の N 濃度と As/III 比の関係を示す。N 濃度は InGaAs の場合と同様、HR-XRD より求めた。As/III 比 20 の条件下では、(111)A 基板上 GaAsN で最も N 濃度が高く、

次に(100)、そして(011)と(111)B 基板上 GaAsN では N の添加は確認できなかった。通常の As 過剰供給条件下での結晶成長では、(011)、(100)、(111)A と基板表面における Ga 原子の面密度の増加に伴い成長速度が増加している^[5]。また、(111)B 基板上の場合、通常の As 過剰供給条件下では表面で As-As ボンドが形成されるためほとんど成長が進まず、As 供給量を減らすことで成長速度が増加すると言われている^[6]。今回得られた N 濃度とこの成長速度の関係がほぼ一致していることから、成長速度の高い基板面方位では、より非平衡度の高い条件下での成長となり、

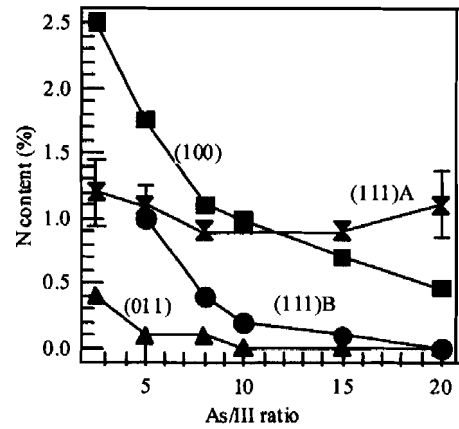


図 3. N 濃度の As/III 比依存性

N 濃度が増加したのではないかと考えられる。そして通常の(100)基板上 GaAsN と同様に、As/III 比を減少させ、V 族原料全体の DMHy 供給比を増加させることで N 濃度の増加を試みたところ、(111)A 基板上 GaAsN では N 濃度の増加は見られず、As/III 比 10 程度で(100)基板上 GaAsN との N 濃度の大小関係が逆転するという上記の Ga 原子の面密度だけでは説明できない振る舞いが見られた。これは、成長速度以外にも N 濃度に影響している要因があることを示唆する結果であり、成長表面において N と Ga が形成するボンドの数が影響しているのではないかと考えられる。(111)A 基板では、N が取り込まれる際に Ga と形成するボンドの数が 1 本と少ないため、N の脱離が顕著となり、As/III 比の減少に伴う N 濃度の増加が見られなかったのではないかと考えられる。(111)B 基板上 GaAsN では、As/III 比の減少に伴う N 濃度の増加が見られ、As/III 比 5 の条件下では(111)A と同程度まで N 濃度が増加した。これは、As/III 比の減少により成長速度が増加し、成長の非平衡度が増したこと、さらに N が取り込まれる際に Ga と形成するボンドが 3 本と多いことから、N の脱離が抑制され、結果として(011)基板上 GaAsN よりも N 濃度の高い試料が得られたと考えられる。

4. まとめ

As 原料として新たに TBAs を用いて GaAs(100)基板上に InGaAsN の MOVPE 成長を行った。DMHy 供給量と成長温度で N 濃度を制御し、GaAs 基板に格子整合した In = 6%、N = 2.1%の InGaAsN の成長に成功した。また、低温(500°C)で成長した N = 3.6%の InGaAsN からの発光は観測されなかったが、適切な熱処理を行うことで光学特性が大幅に向上し、室温において 1.3μm 帯での発光を観測した。

次に、高 N 濃度(In)GaAsN を得るための試みとして(100)、(111)A、(011)、(111)B 基板上に GaAsN を成長し、面方位が N の取り込みに与える影響について検討したところ、高 N 濃度の試料を得るためには、成長速度と表面での N と Ga が形成するボンドの数が重要な要素であることを示唆する結果が得られた。

参考文献

- [1] M. Kondow et al, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 1273 (1996).
- [2] S.R. Kurtz et al, Appl. Phys. Lett. **74**, 729 (1999).
- [3] S. Sanorpim et al, phys. stat. sol.(b). **234**, 782 (2002).
- [4] H. Saito et al, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L1644 (1996).
- [5] K. Kamon et al, J. Cryst. Growth. **84**, 126 (1987).
- [6] Y. Le Bellego et al, J. Cryst. Growth. **145**, 297 (1994).