

# Sb 添加による GaInNAs 量子井戸の光学特性の改善

石塚 貴司\*・山田 隆史・猪口 康博  
齋藤 格・勝山 造・高岸 成典

Improvement of GaInNAs/GaAs Quantum Well by Supplying Sb — by Takashi Ishizuka, Takashi Yamada, Yasuhiro Iguchi, Tadashi Saito, Tsukuru Katsuyama and Shigenori Takagishi — The authors have found that antimony (Sb) plays an important role in improving the optical properties of GaInNAs/GaAs quantum well in a 1.3  $\mu\text{m}$  region grown by metalorganic vapor phase epitaxy. It has been investigated how the two kinds of trimethylantimony (TMSb) supply sequences affect the photoluminescence (PL) property of GaInNAs. Non-annealed samples grown with pre-flow of TMSb showed good optical properties equivalent to those of annealed samples grown without TMSb. These samples showed higher tolerance to thermal annealing and maintained good PL intensity at up to 720°C. The atomic force microscope image showed the improvement of surface smoothness. These results suggest that supplying TMSb only before the growth of quantum well is effective for the improvement of interface quality between GaInNAs and GaAs.

## 1. 緒言

近年におけるメトロアクセス系通信網での技術開発のめざましい進展により情報通信容量は爆発的に拡大した。このような中、市場で求められている光デバイスには「高性能・低価格」だけではなく「低消費電力」というキーワードが不可欠となっている。波長 1.3 ~ 1.55 ミクロンの領域での光通信用半導体レーザに活性層材料として用いられてきた GaInAsP/InP 系材料は、伝導帯でのキャリア電子の障壁を大きくとることができないことから、GaInAsP/InP 系半導体レーザは発振しきい値電流や発光効率などの環境温度に対する変化の割合が大きく、実用上は冷却素子による温度制御や温度変化を考慮した設計などが必要となる<sup>(1)</sup>。これに対して、伝導帯でのキャリア電子の障壁を大きくとることができる材料である AlGaInAs/InP 系や GaInNAs/GaAs 系を活性層材料とした半導体レーザの技術開発や実用化が近年になって急速に進んでいる<sup>(2),(3)</sup>。

数パーセント程度の組成となる窒素を含んだ GaInNAs は、GaAs 基板上に結晶成長可能なことから長波長帯面発光レーザ (VCSEL) に代表される次世代の光ファイバ通信用長波長帯半導体レーザの活性層材料として期待され技術開発が進んできた<sup>(4),(5)</sup>。一方で、GaInNAs 混晶の基本的な物性については、いまだに十分な解明がなされているとは言いがたい<sup>(6)</sup>。さらに、GaInNAs の結晶成長では良好な結晶品質を得ることが容易ではなく、窒素組成が増加するにつれて結晶性の劣化が顕著となる<sup>(7),(8)</sup>。その理由として、GaInAs への N の固溶度が非常に小さく、非平衡度の大きい成長技術が必要とされることが挙げられる。この GaInNAs の結晶性の向上への取り組みは、これまで様々な要素技術開発として行われてきた。例えば、成長温度や成長速度、

V/III 比などの成長条件の最適化や GaInNAs には欠くことのできないアニール条件の最適化などが重要であることは言うまでもない<sup>(9)</sup>。しかしながら、GaInNAs のデバイス実用化のレベルの結晶性を得られていない状況であり、さらなる品質向上を目指すことが必要不可欠である。

## 2. アンチモンの添加効果

GaInNAs 系半導体レーザを波長 1.3 ミクロン帯や 1.55 ミクロン帯の長波長領域で発光させるためには、組成の大きい In、または組成の大きい窒素を混晶化する必要がある。組成の大きい In を混晶化した場合、窒素組成を低減させることにつながるが、GaAs との格子不整合度が増加してミスフィット転位などの結晶欠陥が発生するデメリットを持つ。そこで長波長化と良好な結晶性の維持との両立させるための一つの手段として、GaInNAs へのアンチモン (Sb) を添加させる試みが盛んに行われている<sup>(5),(9)</sup>。

Sb を添加する狙いは二つあり、一つは Sb 添加により発光波長が長波長側にシフトすることから従来よりも小さい窒素組成でも長波長領域で発振するレーザを作製することが可能になること。もう一つは Sb 添加がいわゆるサーファクタント効果を有することである。波長 1.3 ミクロン帯や 1.55 ミクロン帯の長波長領域で発光させるために必要な In の組成は約 30 % と非常に大きく、この点に起因して GaInNAs の結晶成長では 3 次元成長しやすいという結晶成長の難しさがあり、Sb の添加によって 3 次元成長を抑制する効果が期待できる。

有機金属気相成長 (MOVPE) 法による GaInNAs の結晶

成長では、波長の短い1.1ミクロン帯でのGaInNAs/GaAs量子井戸へのSb添加に関する報告例<sup>(10)</sup>があるが、本報告では波長1.3ミクロン領域におけるGaInNAs/GaAs量子井戸へのSb添加と光学特性の変化について詳しく議論し、結晶特性に関して大きな改善が得られたので報告する。

### 3. 実験成長

GaInNAs/GaAs単一量子井戸構造をSiドーパされたGaAs基板上に結晶成長した。GaAs基板は(100)面から<110>方向に2度の傾斜をさせた傾斜基板である。成長方法はMOVPE法をとり、その原料としてトリエチルガリウム(TEGa)、トリメチルインジウム(TMIn)、ターシャリーブチルアルシン(TBAs)、ジメチルヒドラジン(UDMHy)、トリメチルアンチモン(TMSb)を用いた。成長温度は510℃、成長速度は1.0ミクロン/hrとした。成長室のリアクター内部の圧力は76torrとした。結晶成長でのAs/Ⅲ比(=「TBAs」/(「TEGa」+「TMIn」))の比は5とし、「UDMHy」/(「UDMHy」+「TBAs」)比は0.97とした。

GaInNAsのインジウムの組成は34%、TMSbを供給しない場合のGaInNAsの窒素の組成は1.0%であった。まず基板上に200nmの厚さのGaAsバッファ層を結晶成長し、次に厚さ7nmのGaInNAs単一量子井戸層を結晶成長した後、100nmの厚さのGaAsキャップ層を結晶成長した。

図1に示すとおり、TMSbは二種類のシーケンスで「TMSb」/(「TMSb」+「TBAs」)比をパラメーターとして変えながら供給した。一方のシーケンスでは、TMSbをGaInNAs単一量子井戸層の成長の間だけ供給していた(シーケンスA)。もう一方のシーケンスでは、TMSbをGaInNAs単一量子井戸層の成長の直前だけ供給した(シーケンスB)。すなわち、シーケンスBの場合は、GaInNAs単一量子井戸層の成長の直前に成長中断を設け、その成長中断の間にだけTMSbを供給している。なお、この成長中断中は表面からのAs脱離を抑制するためTBAsを同時に供給し、成長中断の時間は1.2秒から120秒まで変化させた。

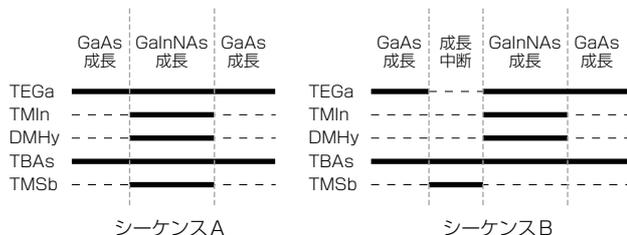


図1 TMSbを用いた成長のシーケンス。実線は原料を供給していることを示し、破線は原料を供給していないことを示す。SQW-Aの場合は、TMSbはGaInNAs量子井戸の成長中だけ供給される。一方、SQW-Bの場合は、TMSbはGaInNAs量子井戸の成長前の成長中断中に供給される。

結晶成長した後、エビウエハはTBAsの雰囲気下で熱処理(アニール)を行った。アニール温度は570℃から720℃まで変化させた。

その後、D-YAGレーザー(波長532nm)を用いて室温でのPL評価を行った。また、SIMS評価も行い、窒素とアンチモンの組成の同定を行った。

### 4. 評価結果

#### 窒素とアンチモンの組成

図2はSIMS評価から得られたGaInNAs/GaAs単一量子井戸内部の窒素とアンチモンの組成を示している。シーケンスAの場合、「TMSb」/(「TMSb」+「TBAs」)比を増加させるにつれアンチモンの組成は増加する一方で、窒素の組成は減少する。これについては、この成長温度の温度領域ではTMSbの分解効率が小さく、分解しなかったTMSbがV族原料であるTBAsやUDMHyの比率を変化させ、結果的にGaInNAsへの窒素の取り込み効率が低下したことが理由と考えられる。

シーケンスBの場合、TMSbはGaInNAs単一量子井戸の結晶成長の前だけに供給しているにもかかわらず、「TMSb」/(「TMSb」+「TBAs」)比を増加させるにつれ、窒素の組成が減少する。一方、アンチモンの組成は「TMSb」/

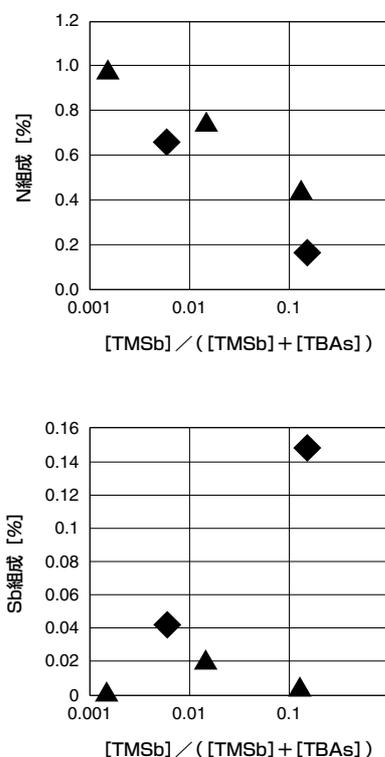


図2 GaInNAs量子井戸内部のNとSbの組成のTMSb供給量依存性。TMSbを用いない場合のN組成は1.0%であった。◆はシーケンスAの場合の組成を、▲はシーケンスBの場合の組成を示している。

(「TMSb」+「TBAs」) 比に依存しない。SIMS 評価結果の詳細なプロファイルから、シーケンス B の場合は量子井戸層とバッファ層の間にアンチモンがパイルアップしていることがわかった。このことから、GaAs バッファ層の表面に付着したアンチモンが GaInNAs 単一量子井戸の成長中の窒素の取り込み効率を変化させていると考えられる。

図 3 は、アンチモンを供給せずに結晶成長した GaInNAs/GaAs 単一量子井戸と、シーケンス B で得られた GaInNAs/GaAs 単一量子井戸の PL スペクトルを示している。アンチモンを供給せずに結晶成長した GaInNAs/GaAs 単一量子井戸が、今回の実験での比較対象 (レファレンス) となる。シーケンス B の場合、アニール処理を行っていない GaInNAs/GaAs 単一量子井戸の PL 強度と PL ピークの半値全幅 (FWHM) が、アニール処理を行ったレファレンスと比較して同等の値となった。この結果は、アンチモンを用いることでアニール処理を行うこと無しに良好な結晶性を持つ波長 1.3 ミクロン帯の GaInNAs/GaAs 量子井戸を得ることができることを示唆している。

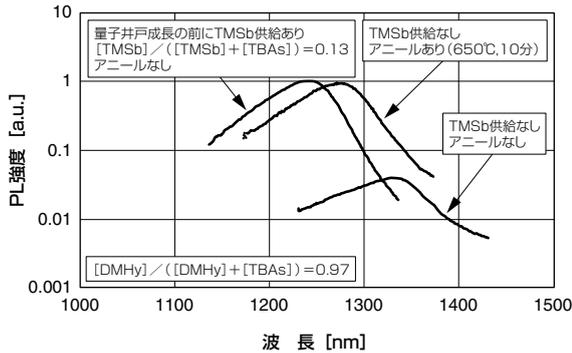


図 3 いくつかの条件での GaInNAs 量子井戸の PL 発光スペクトル

図 4 (a) は、GaInNAs/GaAs 単一量子井戸のピーク強度のアニール温度依存性を示している。シーケンス A の場合、0.59% の TMSb を供給した GaInNAs/GaAs 単一量子井戸の PL 強度 (図中の◇) はレファレンスよりも大きい。しかしながら、これは GaInNAs 中への窒素の取り込みが減少しているために PL ピーク波長が短波長化していることによる PL 強度の増加が寄与している影響が大きい。シーケンス B の場合、GaInNAs/GaAs 単一量子井戸の PL 強度 (図中の▲) はアニール温度を 720 °C まで上げて PL ピーク強度が劣化しない。一方で、レファレンス (図中の○) の PL 強度がアニール温度 670 °C 以上では劣化しているが、これはアニールによって GaInNAs/GaAs 単一量子井戸の井戸層の界面で原子の相互拡散が起こっていることによると考えられている。これらの結果、1.5% の TMSb を供給した GaInNAs/

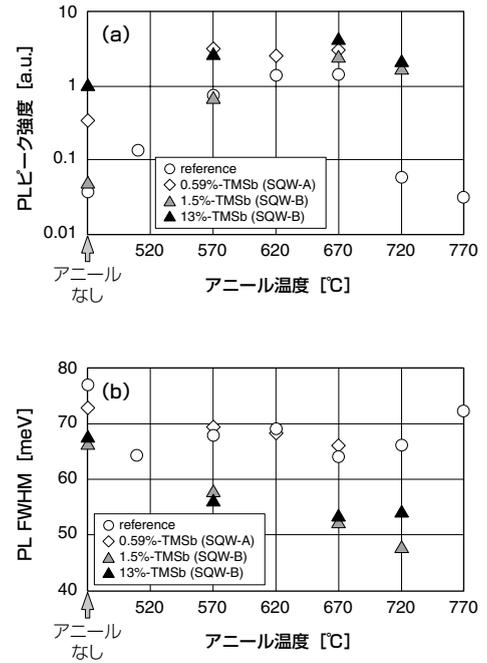


図 4 (a) GaInNAs 量子井戸の PL ピーク強度のアニール温度依存性 (b) GaInNAs 量子井戸の PL の FWHM のアニール温度依存性

GaAs 単一量子井戸のアニール温度 720 °C の PL 強度はレファレンスと比較して 1 桁増の改善となった。

図 4 (b) は、GaInNAs/GaAs 単一量子井戸のピークの FWHM のアニール温度依存性を示している。シーケンス A の場合はレファレンスと比較して FWHM の差は無い。一方でシーケンス B の場合、アニール温度を上げるにつれて FWHM が小さくなり、アニール温度 720 °C ではレファレンスに比べて約 15meV の改善が得られた。

シーケンス A の PL 評価の結果は、GaInNAs/GaAs 量子井戸の結晶成長中に TMSb を供給することは単に GaInNAs への窒素の取り込みを低減させるだけで GaInNAs/GaAs 量子井戸の光学特性を改善する効果は無いとを示唆している。

次に図 5 は、シーケンス B での GaInNAs/GaAs 単一量子井戸の PL ピーク強度の PL ピーク波長依存性を示している。図 5 で示したサンプルはすべて温度 700 °C でアニールを行った。図中の破線は、TMSb を供給しない GaInNAs/GaAs 量子井戸のサンプルの PL 強度の波長依存性を示している。GaInNAs/GaAs 量子井戸の結晶成長の前に TMSb を供給したサンプルは、この破線よりも PL 強度の大きい領域にプロットされていることから、レファレンスに比べて PL 強度が改善していることがわかる。その中でも、波長 1.25 ミクロンの領域で PL 強度がレファレンスに比べて 1 桁増との改善が得られた。

これまでに示した GaInNAs/GaAs 量子井戸の光学特性の差をさらに詳しく調べるために AFM によるサンプルの観

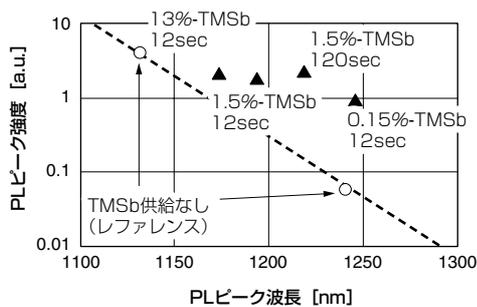


図5 GaInNAs量子井戸のPLピーク強度の波長依存性。破線はTMSbを供給しないレファレンスの場合でのGaInNAs量子井戸のPL強度の波長依存性を示している。▲はTMSbをGaInNAs量子井戸の成長前の成長中断で供給している。図中に示された時間はその成長中断の時間を示す。なお、アニール温度はすべて700℃である。

察を行った結果を図6に示した。レファレンスに比べてシーケンスBでのGaInNAs/GaAs単一量子井戸のサンプルの表面で、島上の凹凸の程度が減少していることがわかる。これらの結果から、GaInNAs/GaAs単一量子井戸の結晶成長の前にTMSbを供給することによって、GaAsとGaInNAsの界面をスムーズにすることによってGaInNAs/GaAs単一量子井戸の光学特性が改善されることが考えられる。

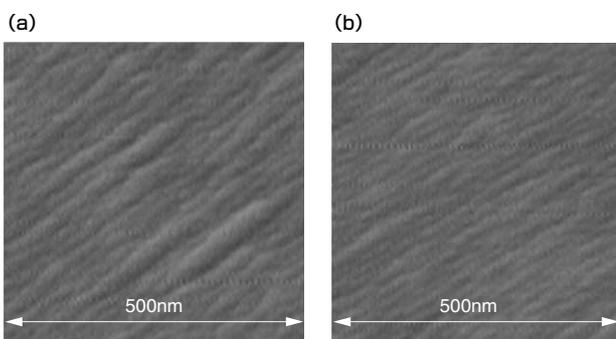


図6 GaInNAs量子井戸の表面のAFM観察結果  
(a) TMSbを供給していないレファレンス  
(b) TMSbをGaInNAs量子井戸の成長前の成長中断で供給したサンプル

## 5. 結 言

MOVPE結晶成長では、GaInNAs/GaAs単一量子井戸の結晶成長の前にTMSbを供給する場合に限って、GaInNAsの光学特性をより効果的に改善できることがわかった。これによって、波長1.3ミクロン領域で良好な結晶性を持つGaInNAs量子井戸を得ることに成功した。MOVPE結晶成長

では、アンチモンはGaInNAsには取り込まれにくい、GaAsとGaInNAsとの界面での三次元成長を抑制するサーファクタントとして振る舞うと考えられる。その結果、GaInNAs量子井戸の界面の結晶性を改善することができる。

## 参 考 文 献

- (1) 高橋光男、本昭宏、田中聡、田辺達也、高岸成典、勝山造、石田晶「SEIテクニカルレビュー」、第157号、pp61-65 (2000年9月)
- (2) M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki and Y. Yazawa, Jpn. J. Appl. Phys., vol.35, pp.1273-1275, (1996)
- (3) M. Kondow, S. Nakatsuka, T. Kitatani, M. C. Larson, and M. Okai, Jpn. J. Appl. Phys., vol.35, pp.5711-5713 (1996)
- (4) S. Sato and S. Satoh, IEEE Photon. Technol. Lett, vol.11, pp.1560-1562 (1999)
- (5) H. Shimizu, C. Setiagung, Y. Ikenaga, M. Ariga, K. Kumada, T. Hama, N. Iwai, and A. Kasukawa, Proc. 2003 International Conference on InP and Related Material, Santa Barbara, CA, USA, pp.263-268 (2003)
- (6) M. Kawaguchi, T. Miyamoto, E. Gouardes, D. Schlenker, T. Kondo, F. Koyama, and K. Iga, Jpn. J. Appl. Phys., vol.40, pp.L744-L746 (2001)
- (7) E. Gouardes, F. Alexandre, O. Gauthier-Lafaye, A. Vuong-Becaert, V. Colson, and B. Thedrez, Proc. 14th InP and Related Material Conference, Stockholm, Sweden, pp.393-396 (2002)
- (8) T. Ishizuka, T. Yamada, T. Katsuyama, S. Takagishi, M. Murata, J. Hashimoto, and A. Ishida, Proc. 2003 International Conference on InP and Related Material, Santa Barbara, CA, USA, pp.273-276 (2003)
- (9) K. Volz, V. Gambin, W. Ha, M. A. Wistey, H. Yuen, S. Bank, and J. S. Harris, J. Crystal. Growth, 251, pp.360-366 (2003)
- (10) J. Y. Park, T. S. Kim, T. V. Cuong, C. S. Park, and C.-H. Hong, Phys. Stat. Sol, (c) 0, No.7, pp.2761-2764 (2003)

## 執 筆 者

- 石塚 貴司\*：半導体技術研究所 エピ技術研究部 主査  
 山田 隆史：伝送デバイス研究所 先端フォトニクス研究部 主席  
 猪口 康博：伝送デバイス研究所 先端フォトニクス研究部 主幹  
 博士(工学)  
 斎藤 格：伝送デバイス研究所 先端フォトニクス研究部 主幹  
 勝山 造：シニアスペシャリスト  
 伝送デバイス研究所 先端フォトニクス研究部 部長  
 工学博士  
 高岸 成典：半導体技術研究所 主幹 工学博士

\*主執筆