

GaInNAs エピ成長における熱処理が光学特性へ与える影響

石塚 貴司*・土井 秀之・嶋 津 充
高岸 成典・山口 章・柳 沼 隆 太
中山 正 昭

Annealing Ambient Effects on Optical Properties in the GaInNAs Epitaxial Growth — by Takashi Ishizuka, Hideyuki Doi, Mitsuru Shimazu, Shigenori Takagishi, Akira Yamaguchi, Ryuta Yaginuma and Masaaki Nakayama — Sumitomo Electric Industries have studied annealing ambient effects on the optical properties of a GaInNAs/GaAs single quantum well by utilizing photoluminescence (PL) spectroscopy and photoreflectance (PR) spectroscopy to investigate carrier localization and intrinsic band-edge transitions, respectively. By the systematic analysis of PL and PR spectra, the authors have revealed that the annealing conditions in the GaInNAs epitaxial growth greatly effected improvements in the optical properties. In the study, two annealing ambient sequences were examined: tertiarybutylarsine and hydrogen (H_2) in the annealing process and H_2 in the cooling process. The PL efficiency at room temperature was markedly improved in the H_2 ambient annealing process. The authors found from systematic results of PL and PR spectra that the PL efficiency at room temperature is in connection with the Stokes shift at 10 K, which is a measure of carrier localization, and the broadening factor of the band-edge transitions.

Keywords: GaInNAs, annealing, photo luminescence, photoreflectance, carrier localization

1. 緒 言

光情報通信での低消費電力化は、温暖化対策にもつながる重要な課題の一つである。その観点から、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製品の活性層材料では、GaInNAs/GaAs 系が注目されている。この材料系では、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、発振閾値電流や発光効率などのデバイス特性の温度依存性が小さく、デバイス製品での冷却素子を不要とでき、低消費電力化を実現できることが理由の一つである^{(1),(2)}。また、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) の活性層の材料としても有望視される材料である。VCSEL は 1mA 未満の非常に小さな閾値電流での動作が可能なレーザ光源として製品化が進められており、GaInNAs を活性層に用いた VCSEL は、素子周辺の駆動回路も含めてシステム全体として低消費電力化を実現できる半導体レーザとして、技術開発や実用化が近年になって急速に進んでいる⁽³⁾。

この GaInNAs のエピタキシャル成長においては、熱処理を行うことにより、その結晶性が大きく変化することが多数報告されており^{(4)~(6)}、エピタキシャル成長での熱処理は、結晶性を向上させる目的とした、非常に重要なプロセスと位置づけられている。GaInNAs に対する熱処理は発光強度を増加させるが、その一方で、発光波長のブルーシフト (発光波長が短波長側へシフトする現象) を生じさせることが知られており、GaInNAs 量子井戸構造を持つ光デバイスを作製するにあたって、熱処理工程はレーザデバイスでの動作特性を左右する、重要なプロセス工程である。

しかしながら、これまで熱処理温度依存性についてはいくつかの研究がなされているが^{(7),(8)}、熱処理条件に関する詳細な光学特性の評価に関する研究は少ない。今回は、熱処理雰囲気を変えた異なる 2 つの熱処理条件で熱処理を行った GaInNAs 単一量子井戸構造において、分光学的観点から測定および評価を行い、熱処理条件と GaInNAs 量子井戸構造の光学特性の一つであるキャリアの局在状態との関係を明らかにし、GaInNAs 量子井戸構造の光学特性の大幅な向上を得ることができたので、それについて報告する。

2. GaInNAs における発光特性と分光評価

GaInNAs などの窒化物 III-V 混晶半導体では、窒素混晶化によるキャリアもしくは励起子の局在化が原因とされる発光特性の観測が報告されている^{(9)~(11)}。このような発光特性は、窒素混晶化によりポテンシャル揺らぎが生じて形成された局在状態にキャリアまたは励起子が捕らえられることに起因するものであると考えられている。GaInNAs においては、In や As と比較して電子親和力の大きな窒素が存在するため、空間的に濃度揺らぎが生じることにより、**図 1**で模式的に示すような不均一なポテンシャルが生じることが知られている。このような不均一なポテンシャルでは、バンド端エネルギーより低エネルギー側に、局在状態 (バンドがテイルを引いている状態) が生じる^{(9),(10)}。この窒素混晶化によるキャリアもしくは励起子の局在化は、長波長領域での GaInNAs の発光特性、ひいてはレーザダイ

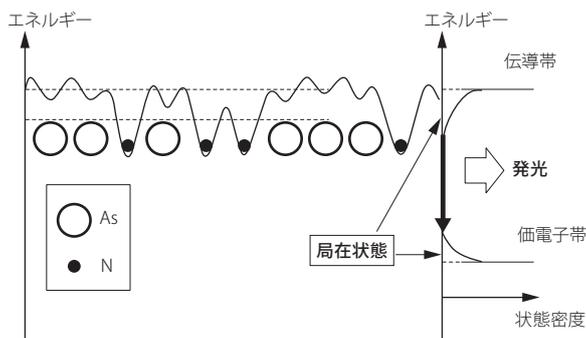


図1 ランダムポテンシャルと局在状態の模式図。

オードとした場合のデバイス特性に大きな影響を与えていると考えられ、局在状態や発光のメカニズムに関する窒素濃度依存性や結晶成長や作製プロセスの条件依存性を解明し、それに応じた作製プロセスを確立することが、GaInNAsを活性層材料に用いたレーザダイオードの実用化に向けての大きな鍵になると言える^{(9),(12),(13)}。

今回の評価では、光変調反射分光法 (Photoreflectance ; 以下、PR分光法と示す)、および発光分光法 (Photoluminescence ; 以下、PL分光法と示す)、を用いた。試料は温度可変クライオスタット (温度制御範囲 : 10K ~ 室温) に取り付けて測定を行った。PR分光法は一種の電場変調反射 (Electroreflectance ; ER) 分光法と言えることから、PR分光法を用いることによって、電子-正孔バンド間遷移、あるいは励起子遷移を高感度に測定することが可能である⁽¹³⁾。

PL分光法では、半導体結晶にcw励起光を照射することによって生成した電子と正孔が再結合するときの発光を測定する。この再結合過程は半導体結晶内に存在する結晶欠陥や不純物の影響を受けやすいため、結晶性の評価法として用いられる。今回の評価では、励起光の強度が小さい弱励起条件におけるPLピークエネルギーとPR分光法で求めるバンド端遷移エネルギーとの差 (ストークスシフトと呼ぶ) を調べることにより、局在状態 (バンドテイル状態) の評価に用いた⁽¹³⁾。

3. 実験

評価する試料として、(100) 面から〈110〉方向に2度の傾斜をさせたSiドープGaAs基板上にGaInNAs/GaAs (In組成 = 0.35, 窒素組成 = 0.005) 単一量子井戸構造をMOVPE成長により作製した。Ga, In, AsおよびNの原料として、それぞれ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) を用いた。成長温度は540 °C、成長速度は1.0 ミクロン / hrとした。成長時の圧力は10 kPaとした。結晶成長でのAs / III比

(=「TBAs」 / (「TEGa」 + 「TMIn」)) は5とし、「UDMHy」 / (「UDMHy」 + 「TBAs」) 比は0.98とした。試料として、基板上に厚さ200nmのアンダー層 GaAs バッファ層、厚さ7nmのアンダー層 GaInNAs 井戸層、および厚さ100nmのアンダー層 GaAs キャップ層を順次成長した。

エピタキシャル成長の後、図2で示した通り、試料として二種類の異なるシーケンス (A) およびシーケンス (B) で熱処理を行った。シーケンス (A) では、試料は水素をキャリアガスとしてTBAsを供給し、(TBAs + 水素) とした雰囲気中で10分間熱処理した後、水素雰囲気中に切替えて室温まで降温を行った。一方、シーケンス (B) では、水素のみの雰囲気中で10分間熱処理した後、そのまま水素雰囲気中で室温まで降温を行った。熱処理温度は620 °Cから720 °Cまで条件を変えながら熱処理を行った。熱処理した試料について、PR分光法およびPL分光法による測定を行った。

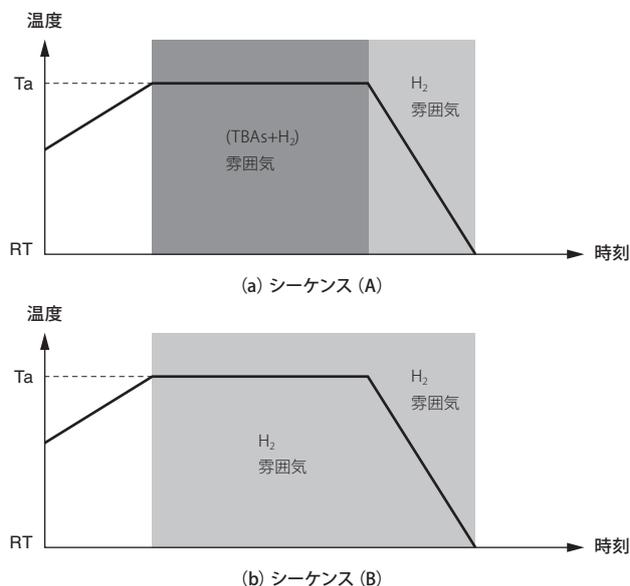


図2 GaInNAs/GaAs 単一量子井戸構造の熱処理シーケンス。(a) 熱処理の雰囲気が(TBAs+水素)、(b) 熱処理の雰囲気が水素。いずれも室温までの降温の雰囲気は水素である。

4. 結果および考察

4-1 室温でのPL発光特性の熱処理温度依存性 図3にGaInNAs/GaAs単一量子井戸構造の室温におけるPLピーク波長とPLピーク強度の熱処理温度依存性を示す。シーケンス (A) で得られた結果は◆と実線で、シーケンス (B) で得られた結果は▲と破線で示した。熱処理温度を増加させるにしたがって、PLピーク波長が短波長化していることがわかった。これは、いわゆるバンドギャップエネルギー増加によるブルーシフトを示している。二種類の熱処理のシーケンスの間でブルーシフトの量の差は小さい。一方、二種類の熱処理のシーケンスの間でPLピーク強

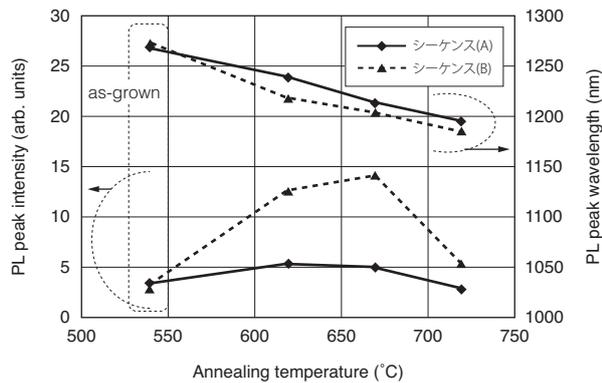


図3 GaInNAs/GaAs単一量子井戸構造の室温でのPL発光特性の熱処理温度依存性。破線で囲まれas-grownと示したデータは熱処理前の試料の特性を示す。

度の変化は大きく異なった。シーケンス (A) では、熱処理していない状態 (as-grown) から熱処理温度を 620°C とした条件化で PL ピーク強度が最大になり、さらに熱処理温度をさせると PL ピーク強度が減少する結果となった。一方、シーケンス (B) では、as-grown から熱処理温度を増加させると PL ピーク強度が増加し、670°C とした条件化で PL ピーク強度が最大になった。さらに熱処理温度をさせると PL ピーク強度が減少する結果となった。熱処理温度を 720°C とした条件下で PL ピーク強度が劣化するのは、GaInNAs/GaAs 量子井戸構造において In と Ga が相互拡散を起こし、量子井戸の結晶性が劣化するためと考えられる⁽⁴⁾。着目すべき点は、熱処理温度 670°C の条件下での PL ピーク強度である。水素雰囲気熱処理 (シーケンス (A)) した試料の PL ピーク強度が、(TBAs+水素) 雰囲気熱処理 (シーケンス (B)) した試料の PL ピーク強度の約 3 倍となり、発光効率が大きく向上することを示している。

4-2 PRスペクトルとPL励起強度依存性に対する熱処理条件の影響 図4は、二種類の熱処理のシーケンスにおいて、それぞれ as-grown と 3つの熱処理温度条件での GaInNAs/GaAs 単一量子井戸構造の 10K における PR スペクトルを示している。各試料において、1.52eV 付近で観測されている PR 信号は、基板、バッファ層およびキャップ層の GaAs によるものである。また、各試料の矢印の位置に、それぞれの GaInNAs における最低エネルギーのバンド間遷移に対応する PR を観測した。定量的に調べるために、バンド端の PR 信号に対して式 (1) を基にした 3 階微分形状解析⁽¹⁴⁾を行った。

$$\Delta R/R = \text{Re} \left[\sum_j C_j \exp(i\phi_j) (E - E_{g,j} + i\Gamma_j)^{-nj} \right] \quad (1)$$

ここで、 C_j は信号の振幅、 ϕ_j は位相因子、 E_g はバンド端遷移エネルギー、 Γ は状態密度の乱れを反映するブロード

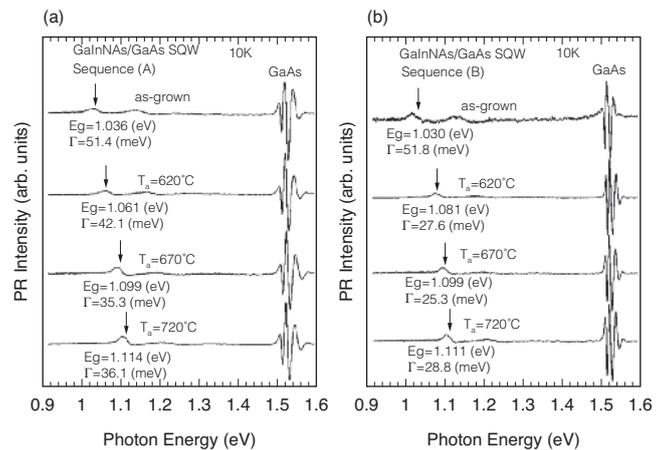


図4 熱処理した GaInNAs/GaAs 単一量子井戸構造の 10 K における PR スペクトルの熱処理温度依存性。(a) シーケンス (A) による熱処理。(b) シーケンス (B) による熱処理。

ニング因子である。また n_j は、結合状態密度の次元性により決まる値で、この量子井戸構造では 3 となる。ここでは、 C_j 、 ϕ_j 、 $E_{g,j}$ 、 Γ_j をパラメータとしてフィッティングを行い、それらの値を求めた。図中矢印で示した位置はこの解析によって求めたバンド端遷移エネルギー E_g に対応している。その結果、いずれのシーケンスにおいても、熱処理温度を増加させるにしたがって、バンド端遷移エネルギー E_g が増加した。この結果は、熱処理におけるバンドギャップエネルギーの増加によるブルーシフトを示唆している。ブロードニング因子 Γ は、GaInNAs/GaAs 量子井戸構造の光学特性を考える上で重要なパラメータの一つであるが、それぞれの熱処理のシーケンスにおいて熱処理条件に依存している結果を示しており、この後示す PL 励起強度依存性と熱処理条件との関係の結果と合せて議論する。

図5は、二種類の熱処理のシーケンスにおいて、670°C の熱処理温度条件での GaInNAs/GaAs 単一量子井戸構造の 10 K における PR スペクトルと PL スペクトルの励起強度依存性をそれぞれ示している。ここで、最大励起光強度 I_0 は 10 W/cm² である。これらの図において実線で示された曲線は 3 階微分形状解析によって PR 信号の測定データをフィッティングしたものである。PL スペクトルの励起強度依存性についても、定量的に検討した。ここでは、各試料について最も弱い励起条件下 ($0.005I_0$) における PL ピークエネルギーと、長い破線で示した PR スペクトルから見積もったバンド端遷移エネルギーとの差 (ストークスシフト) ΔE_s により、局在状態の深さを見積もった。その結果、670°C における熱処理条件において、シーケンス (A) によって熱処理した場合はストークスシフトが 19 meV であったのに対し、シーケンス (B) によって熱処理した場合はストークスシフトが 10 meV であった。両者の雰囲気での熱処理条件において、バンド端遷移エネルギー E_g の

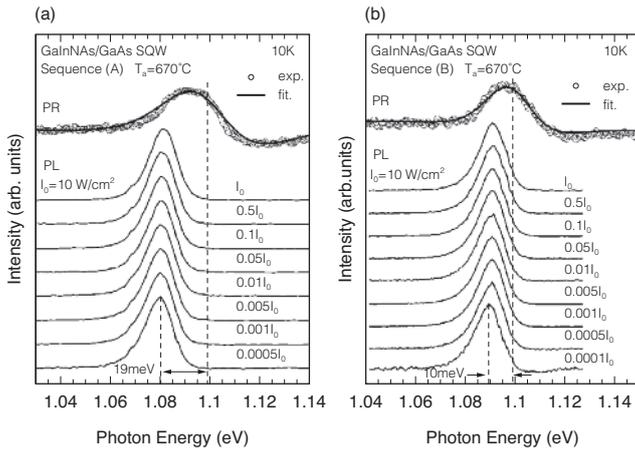


図5 温度 $T_a = 670^\circ\text{C}$ で熱処理した GaInNAs/GaAs 単一量子井戸構造の 10 K における PR スペクトルと PL スペクトルの励起強度依存性。(a) シーケンス (A) による熱処理。(b) シーケンス (B) による熱処理。

値は同等であるのに対して、水素雰囲気中で熱処理した場合のストークスシフト ΔE_s の値は (TBAs + 水素) 雰囲気中で熱処理したストークスシフトの値よりも明らかに小さくなっている。この結果は、水素雰囲気中で熱処理することによって、キャリアの局在状態を低減できることを意味している。

図6～図8は、二種類の熱処理のシーケンスにおいて、GaInNAs/GaAs 単一量子井戸構造の 10 K における PR スペクトルから得られたバンド端遷移エネルギー E_g とブロードニング因子 Γ 、および PL の励起光強度依存性から得られたストークスシフト ΔE_s の熱処理温度依存性を示している。水素雰囲気中で熱処理した場合の E_g の値と (TBAs + 水素) 雰囲気中で熱処理した場合の E_g の値との差は小さい。これに対して、 Γ と ΔE_s の値については、すべての熱処理温度

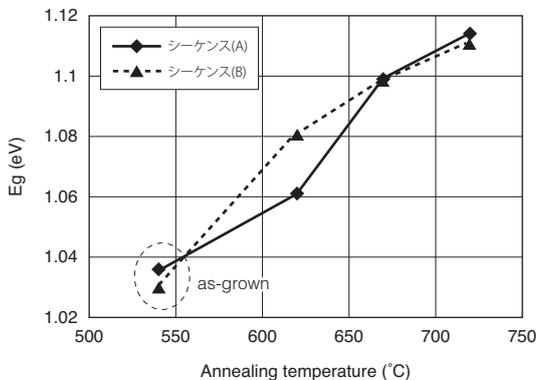


図6 GaInNAs/GaAs 単一量子井戸構造の 10 K におけるバンド端遷移エネルギー E_g の熱処理温度依存性。破線で囲まれ as-grown と示したデータは熱処理前の試料の特性を示す。

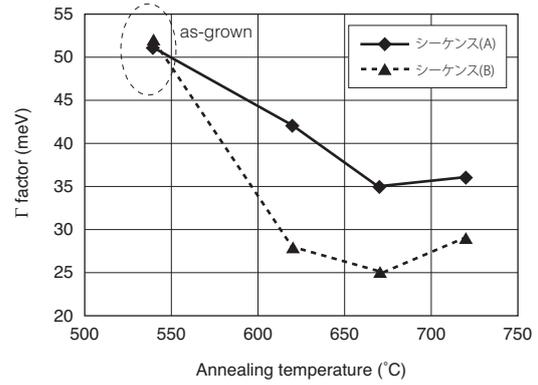


図7 GaInNAs/GaAs 単一量子井戸構造の 10 K におけるブロードニング因子 Γ の熱処理温度依存性。破線で囲まれ as-grown と示したデータは熱処理前の試料の特性を示す。

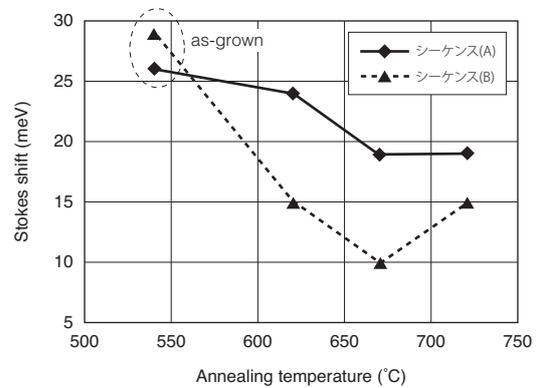


図8 GaInNAs/GaAs 単一量子井戸構造の 10 K におけるストークスシフト ΔE_s の熱処理温度依存性。破線で囲まれ as-grown と示したデータは熱処理前の試料の特性を示す。

において、水素雰囲気中で熱処理した場合で (TBAs + 水素) 雰囲気中で熱処理した場合よりも明らかに改善した結果となった。すなわち、この結果は、水素雰囲気中で熱処理することによって、バンド端での乱れとキャリアの局在を劇的に低減できることを意味している。図3で示した通り、シーケンス (B) において熱処理した場合に、室温における発光効率がより大きく増加する。この結果は、水素雰囲気中で熱処理することによる、バンド端での乱れとキャリアの局在の低減に関係していると言える。結果として、これらの分光学的評価の結果は、GaInNAs/GaAs 量子井戸構造における光学特性の改善を行うには、水素雰囲気中で熱処理することが有効であることを示唆している。

ここで二つの観点から、この熱処理の効果が発生した要因について考察する。一つは GaInNAs 結晶中の N-H 結合状態の変化で、もう一つは GaInNAs 結晶の相分離である。MOVPE 法で成長された GaInNAs 結晶は、主に原料に起因する N-H 結合を持つことが知られているが、この N-H

結合が熱処理によって結晶中で非発光欠陥の要因となり得る、不安定な結合であるN-Hという状態から、比較的安定な結合であるN-H₂という状態に変化することが報告されている⁽⁸⁾。TBAsが含まれた熱処理雰囲気中では、TBAsが熱分解することによって、活性状態の水素が生成されることから、この活性状態の水素がN-H結合の変化に影響を与えている可能性が考えられるが、これだけでは我々の実験結果を結論づけられない。一方で、GaInNAs量子井戸構造は、窒素が混晶しにくい特性によって結晶組成に不均一性が生じ、相分離しやすい傾向を持つ。この組成の不均一性は、キャリアの局在を生じるバンド端の乱れ(図1)につながり、非発光欠陥の生成による光学特性の劣化を生じる要因になると考えられる⁽¹⁵⁾。GaInNAsに対する熱処理は、結晶中の元素が移動することによって窒素原子の周りの元素を再配列させ、組成の均一化を促進させることによって、キャリアの局在を低減し、光学特性を向上させると考えられている⁽⁶⁾、⁽¹⁵⁾。我々が示した結果は、GaInNAs結晶中のN-H結合の変化と組成の均一性向上という、両者の熱処理の効果が、雰囲気を水素とすることによって、より促進されることを示唆している。

5. 結 言

MOVPE成長により作製したGaInNAs/GaAs単一量子井戸構造に対する熱処理の雰囲気依存性について、分光学的観点から光学特性の評価を行った。水素雰囲気中で熱処理した場合のバンド端遷移エネルギーの値と(TBAs+水素)雰囲気中で熱処理した場合のバンド端遷移エネルギーの値との差は小さい。これに対して、ブロードニング因子とストークスシフトの値については、すべての熱処理温度において、水素雰囲気中で熱処理した場合で(TBAs+水素)雰囲気中で熱処理した場合よりも明らかに改善した結果となった。これらの結果は、水素雰囲気中で熱処理することによって、バンド端での乱れとキャリアの局在を劇的に低減できることを意味しており、水素雰囲気中で熱処理した場合に、室温における発光効率がより大きく増加した結果と強く関係していると考えられる。結果として、GaInNAs/GaAs量子井戸構造における光学特性の改善を行うには、水素雰囲気中で熱処理することが有効であると考えられる。

参 考 文 献

- (1) M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki and Y. Yazawa, Jpn. J. Appl. Phys., vol.35, pp.1273 (1996)
- (2) S. Sato and S. Satoh, IEEE Photon. Technol. Lett, vol.11, pp.1560 (1999)
- (3) 大西裕、嵯峨宣弘、小山健二、土井秀之、石塚貴司、山田隆史、藤井康祐、森大樹、橋本順一、嶋津充、山口章、勝山造、「SEIテクニカルレビュー 第174号」、pp59 (2009年1月)

- (4) 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 (2003)
- (5) T. Ishizuka, H. Doi, M. Shimazu, S. Takagishi, R. Yaginuma, M. Nakayama, J. Crystal. Growth, 310, pp.4786 (2008)
- (6) K. Volz, J. Koch, B. Kunert, I. Nemeth, W. Stolz, J. Crystal. Growth, 298, pp.126 (2007)
- (7) P. J. Klar, H. Grüning, J. Koch, S. Schäfer, K. Volz, W. Stolz, W. Heimbrodt, Phys. Rev. B 64, pp. 121203 (2001)
- (8) S. Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedman, J. Geisz, J. Olson, R. King, D. Joslin, N. Karam, Appl. Phys. Lett, 78, pp. 748 (2001)
- (9) M. Nakayama, K. Tokuoka, K. Nomura, T. Yamada, A. Moto and S. Takagishi, Phys. Stat. Sol. (b), 240, pp. 352 (2003)
- (10) I. A. Buyanova, W. M. Chen, G. Pozina, J. P. Bergman, B. Monemar, H. P. Xin and C. W. Tu, Appl. Phys. Let., 75, pp. 501 (1999)
- (11) S. Shirakata, M. Kondow and T. Kitatani, Appl. Phys. Let., 79, pp.54 (2001)
- (12) T. Ishizuka, H. Doi, T. Katsuyama, J. Hashimoto, M. Nakayama, J. Crystal Growth, 298, pp. 116 (2007)
- (13) K. Nomura, T. Yamada, Y. Iguchi, S. Takagishi, M. Nakayama, J. Lumin, 112, pp.146 (2005)
- (14) D. E. Aspnes, Surf. Sci. 37, pp.418 (1973)
- (15) M. Takahashi, A. Moto, S. Tanaka, T. Tanabe, S. Takagishi, K. Karatani, M. Nakayama, K. Matsuda, T. Saiki.: J. Crystal. Growth, 221, pp. 461 (2000)

執 筆 者

石塚 貴司* : 半導体技術研究所 結晶技術研究部
主査
発光素子や受光素子などの
化合物半導体のエピ成長の
開発に従事



土井 秀之 : 新エネルギー・産業技術総合開発機構 主席
嶋津 充 : 新エネルギー・産業技術総合開発機構 主幹
高岸 成典 : 研究統轄部 主幹 工学博士
山口 章 : シニアスペシャリスト
半導体技術研究所 コア技術研究部 部長 博士(工学)
柳沼 隆太 : 大阪市立大学大学院 工学研究科 電子情報系専攻
応用物理学教室 光物性工学分野
中山 正昭 : 大阪市立大学大学院 工学研究科 電子情報系専攻
応用物理学教室 光物性工学分野 教授

*主執筆者