

論文の内容の要旨

論文題目 「Structural and Optical Properties of III-III-V-N Type Alloy Films and Their Quantum Wells」

(III-III-V-N 型混晶薄膜および量子井戸の構造的および光学的性質)

氏名 サノーピン・サクンタム (Sanorpim, Sakuntam)

InGaAsN および InGaPN 混晶は、III-III-V-N 型混晶半導体に共通の特徴である“巨大バンドギャップボウイング”の性質により、InGaAsN/GaAs または InGaPN/GaP 量子井戸構造において、伝導帯側の高い障壁により、効率的な電子の量子閉じ込めが実現できると期待されることから注目する材料である。GaAs 上の InGaAsN 混晶、または GaP 上の InGaPN 混晶では、N を含まない場合に比べて、混晶層内の面内における圧縮性格子歪みが大きく低減できることから、ミスフィット転位の生じない高品質膜の作製も可能と期待される。一方、III-III-V-N 型の混晶では極端な非混和性の問題があり、平衡状態に近い結晶成長環境では組成の均一な高品質膜の実現は困難とされている。このような非混和性の限界を超えて高品質の混晶層を実現することは、結晶成長技術上の大きな挑戦という側面をも有している。本学位請求論文は10章よりなる。

第1章は序章であり、本研究の目的と論文の構成について述べている。本論文は、N 原料としてジメチルヒドラジン(DMHy)を用いた減圧(60Torr)有機金属気相成長(MOVPE)法により成長した、低 N 濃度 InGaAsN/GaAs および InGaPN/GaP ヘテロ構造の構造的および光学的性質を系統的に明らかにした結果を述べたものである。実験結果は、As または P 原子と N 原子のサイズの大きな差に基づく非混和性に起因する、組成の局所的ゆらぎの効果の寄与の重要性を示している。これは III-III-V-N 型混晶半導体の物性を理解する上で基本的に重要な事実であり、応用上の材料設計およびデバイス設計に際して指針となるものである。

第2章は III-III-V-N 型混晶半導体に関する従来の研究について概観し、本研究の背景および動機について述べている。III-(III)-V-N 型3元および4元混晶の特徴的性質として知られている事実を主に実験的観点から概括している。主要な性質として格子定数、格子歪状態、バンド構造の他に、巨大バンドギャップボウイング、ボウイングパラメタの N 濃度依存性、伝導帯における N 起源の準位の関与する E_+ および E_- 遷移などの特徴的な性質に注目している。

第3章は InGaAsN 混晶の MOVPE 成長と構造的評価について述べている。成長温度 530°C ないし 600°C における GaAs 基板上的 InGaAsN バルクおよび量子井戸層の微視的構造を、とくに N 添加の効果に焦点をあてて評価した。歪、組成、表面性状、転位などの欠陥（ミスフィット転

位および貫通転位) に関し、評価手段として、高分解能X線回折(HR-XRD)、2次イオン質量分析(SIMS)、原子間力顕微鏡(AFM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、顕微ラマン分光法、を用いた。InGaAs への N の添加により、成長層の面内の圧縮性歪は著しく減少した。In の低濃度域 ($x = 11.6\%$ および 13.5%) では、N 添加が混晶層の In 濃度に影響を与える傾向は見られなかった(組成を $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ と表示する)。これらの In 濃度においては、N 濃度 $y = 3.1\%$ までの混晶層が得られた。この N 濃度は、GaAsN および InGaAsN の MOVPE 成長に関して従来報告されている値としては最高値である。一方、高 In 濃度域 ($x = 30\%$ 近傍) では、混晶層の In 濃度は、N 添加により顕著に影響を受ける。実際、N 濃度を $y = 0$ から 1.5% に変化させたとき、In 濃度は $x = 27.7\%$ (InGaAs) から $x = 31.1\%$ (InGaAsN) まで変化した。

In 濃度 $x = 11.6\%$ (または 13.5%) の InGaAs にたいし、N を濃度 $y = 3.1\%$ (または $< 2.9\%$) まで添加したとき、混晶層の歪は著しく低減され、格子不整合の大きい InGaAs 成長表面で通常 $\langle 110 \rangle$ 方位に沿って見られるクロスハッチパターンは消滅した。さらに、TEM による微構造の解析から、N 濃度の増加とともにミスフィット転位が減少する様子が直接観察された。一方、In 濃度 $x \sim 30\%$ では、基板結晶と混晶層との間の約 2% におよぶ大きな格子不整合に起因する、高密度の貫通転位が観察された。さらに、N 濃度の増加に伴い、N 原子近傍に In が選択的に凝集し、In-N 結合対の比率が増加するとともに、局所的な格子歪の分布が変化することが明らかになった。InGaAsN 混晶における結合対の分布は、Ga-N 結合対の形成に有利な結晶の凝集エネルギーの効果と、In-N 結合対の形成に有利な局所歪の低減の効果との競合で決定される。

第4章では InGaAsN 混晶層 ($x = 11.6\%$ 、 13.5% 、 $\sim 30\%$ 、 $y = 0 \sim 3.1\%$) のフォトリフレクタンス(PR)の評価結果を述べている。エネルギーギャップに相当する PR 信号(E_0 遷移)は、室温において $0.98 \sim 1.36 \mu\text{m}$ の波長域 ($0.91 \sim 1.26 \text{eV}$) に見られた。 E_0 遷移エネルギーの温度依存性の詳細な解析から、InGaAsN 混晶のバンドギャップエネルギーの温度依存性は、N 添加によって顕著に減少する。InGaAsN において、 0K と 300K でのエネルギーギャップの変化は、InGaAs の場合の変化に比べて、ほぼ 70% に過ぎない。PR 信号のスペクトラルブロードニングパラメータ Γ は、N 濃度の増加とともに増大する。ブロードニングパラメータの増大は、InGaAsN 混晶層における転位欠陥の存在とともに、N の添加による組成の不均一性の増大に起因している。

第5章は、InGaAsN 混晶層のフォトルミネッセンス(PL)評価について述べたものである。PL スペクトルの温度依存性および励起強度依存性の実験結果から、N 添加が混晶層内での電子-正孔再結合過程の機構に及ぼす影響を明らかにした。In の低濃度域 ($x = 11.6\%$ 、 13.5% 、 $y \sim 2.2\%$) の PL スペクトルにおいて、低温 ($< 100\text{K}$) では一般に複数の発光ピークが見られる。バンドギャップエネルギー (E_0 遷移) 近傍の 2 つの発光ピーク (高エネルギー側 E_{PH} 、低エネルギー側 E_{PL}) と、バンドギャップエネルギーよりはるかに低エネルギーの強く局在化した準位による発光ピーク

ク(E_x)である。高温($>100K$)では、PL スペクトルは、バンドギャップ(E_0)に相当する単一の発光ピークに収束する。一方、高 In 濃度 ($x \sim 30\%$) でかつ高 N 濃度($y > 2.2\%$)の試料では、PL 発光は非常にスペクトル幅の広いものとなる。これは、組成ゆらぎが顕著となり、In 過多ないし N 過多のサイズの異なる個々の擬似的量子ドット領域からの発光とみなしうる。

低 In 濃度域での低温におけるバンド端近傍の 2 つの発光ピーク E_{PH} と E_{PL} とのエネルギー差は、理論的な解析より、局在キャリアないし局在励起子の活性化エネルギー(E_{a1})と良い一致を示す。InGaAsN における自由励起子の解離エネルギー(E_{a2})は、N 濃度の増加とともに増大し、18 ~ 36 meV であると見積もられた。

PL の発光強度(I_{PL})と励起強度(I_{EXC})とを、 $I_{PL} \propto I_{EXC}^\alpha$ の関係にフィットさせたときの α の値は、電子-正孔再結合過程の機構を明らかにする手がかりを与える。これにより、InGaAsN 混晶層においては、自由励起子(自由キャリアではなく)が発光再結合過程を支配していることが判った。

第 6 章は、InGaAsN/GaAs ヘテロ構造の短時間熱処理(RTA)効果が、InGaAsN 混晶の光学的性質に及ぼす効果を述べている。RTA によって InGaAsN 混晶バルク層および量子井戸層の発光特性は劇的に改善する。この原因としては 2 つの効果が考えられる。すなわち、1) PL、PR、HRXRD の測定結果から推測されるように、混晶層の組成の均一性が改善された。2) 低温 PL および PL の温度依存性から示唆されるように、深い欠陥準位密度が低減した。以上の効果により、非発光再結合中心が減少し、室温でも PL 発光が観測されるまでに発光効率が顕著に改善される。低 In 濃度 ($x = 11.6\%$ 、 13.5%) で欠陥密度の小さい試料では、RTA によって、発光ピークエネルギーは高エネルギー側へシフトする。このシフトはバンド端発光に付随したものであり、RTA によって組成分布の均一化が促進された結果とみなしうる。一方、高 In 濃度 ($x \sim 30\%$) の場合には、欠陥密度が大きいことから、RTA の結果発光ピークは顕著な低エネルギー側へのシフトを生じる。これは、擬似的量子ドットとみなされる局在領域のサイズの増大によるものが、エネルギー分散型 X 線分光(EDX)による解析から明らかである(第 7 章)。

第 8 章では、InGaAsN/GaAs ヘテロ構造に基づく単一量子井戸(SQW)および多重量子井戸(MQW)の PL 評価結果について述べている。低温の PL スペクトルには、欠陥に基づく局在準位の関与した発光がみられ、これらの発光は RTA により減少する。発光強度の温度依存性の解析から、局在準位の活性化エネルギーは 2 種類の特徴的な値(ΔE_1 および ΔE_2)を有し、それぞれ 2 ~ 10 meV および 28 ~ 34 meV である。これらの値は PL の励起強度依存性の解析結果から得られる値と一致する。

第 9 章では、GaP(001)基板上の InGaPN 混晶層(In 濃度 $x = 17.6\%$ 、N 濃度 $y = 0 \sim 8.7\%$)の構造的および光学的評価の結果について述べている。N 濃度 8.7%まで、混晶として十分な結晶品質を有しており、非混和性の強い III-III-V-N 型の混晶として最大の N 濃度が実現している

ことが明らかになった。N 濃度の増加とともに、混晶層の面内圧縮歪が減少するとともに、PL 発光ピークエネルギーおよび PL 励起スペクトルの吸収端が低エネルギー側へシフトする傾向が明らかに観測された。N 濃度 $y = 0 \sim 3.4\%$ では、ミスフィット転位の導入により格子歪がほぼ緩和した層が得られるのに対し、 $y = 3.4\% \sim 8.7\%$ では、GaP 基板にほぼコヒーレントに歪んだ混晶層が得られた。 $x = 17.6\%$ 、 $y = 7.4\%$ の組成は、格子整合組成に相当し、吸収端波長は $610.8\text{nm}(2.03\text{eV})$ であった。

第 10 章は本論文の結論を総括的に述べている。