

# 論文内容の要旨

## 論文題目

A study on molecular beam epitaxy and characterization of dilute nitride alloy films and quantum dots

(分子線エピタキシー法による希薄窒化物系混晶半導体薄膜および量子ドットの作製の研究)

氏名 西川 敦

## 背景

GaAs 等の III-V 族化合物半導体に窒素を添加する窒化物系混晶半導体は、バンドギャップの組成依存性が大きく下に凸となる「巨大バンドギャップ効果」が理論的に予測され、その起源を解明することは基礎物理の観点から非常に興味深い。また、バンドギャップエンジニアリングの観点からも、その性質を生かした長波長レーザーへの応用が期待されている。しかし、窒化物系混晶半導体は強い非混和性を有することから、作製は容易ではなく、高い非平衡度を有する分子線エピタキシー (MBE) 法による結晶成長が必須である。さらに、高窒素濃度(>3%)かつ良好な結晶性の実現には、結晶成長条件に対する注意深い考察が必要である。

## 目的

GaAs に窒素を添加する GaAsN 混晶薄膜の研究では、高窒素濃度領域におけるバンドギャップボウイング効果の詳細を明らかにするため、高窒素濃度かつ良好な結晶性を有する結晶を作製できる MBE 成長条件を考察する。また、得られた試料について、フォトリフレクタンス(PR)法による光学特性評価を行い、基礎物性を明らかにする。InGaAs 量子ドットに窒素を添加した InGaAsN 量子ドットの研究では、長波長レーザーとして応用が期待される 1.3 および 1.55  $\mu\text{m}$  に発光波長を有する試料の作製を目的とする。従来の報告例は、窒素添加による発光波長の長波長化により発光強度の低下が見られるが、窒素添加によるドットサイズ、密度への影響を考察し、MBE 成長条件を最適化することで、長波長かつ強い発光強度を有する試料の作製を試みる。

## 実験結果

GaAsN 混晶薄膜について MBE 成長における成長条件の最適化および光学特性評価を行った。As Flux をわずかに Ga 供給過剰となる条件にしたときに、反射高エネルギー電子線回折 (RHEED) によって観察される GaAsN 混晶薄膜の表面再構成 ( $3 \times 3$ ) パターンが成長終了時まで持続して見られた。表面再構成が成長終了時まで見られた試料は表面が原子層オーダーで平坦であり、X 線回折プロファイルには層の干渉効果によるフリンジが観測され、結晶品質も良好であることが分かった。これらの結果から、GaAs 成長とは異なり反応性に富むプラズマ窒素を含む GaAsN 混晶薄膜成長では III 族過剰条件により成長表面において窒素ボンドを覆うことが良好な結晶性を実現するために必要であると結論づけた。

導き出した最適 As/Ga Flux 比をもちい、成長温度を下げることで、図 1 に示すように、窒素濃度 4.5% までの良好な結晶性をもつ GaAsN 混晶薄膜の作製に成功した。得られた試料について、室温 PR 測定を行った。測定により同定したバンドギャップエネルギーと窒素濃度の関係を図 2 に示す。ボウイングパラメータは窒素濃度 1% 以下では 22 eV と、理論的に予測された値と同様に大きな値を取ることが分かった。しかし、1% を越える辺りからバンドギャップの窒素濃度依存性が二次曲線から離れる。この窒素濃度 1% 前後において、X 線回折測定により見積もられた GaAsN 薄膜内の歪みに大きな変化は見られず、この二次曲線からのずれは外因性ではなく、本質的に GaAsN 混晶のバンドギャップが有する窒素濃度依存性であることを示した。

GaAsN 混晶薄膜のバンド端形成に関して提唱されているモデル (バンド反交差モデルと不純物バンドモデル) を得られた実験結果を元に検証し、不純物バンドモデルのほうがより実験結果を説明するモデルとなっていることを確かめた。

InGaAs 量子ドットに窒素を添加する InGaAsN 量子ドットにより、発光波長の長波長化を試みた。まず、窒素添加による発光強度の低減を抑えるため、量子ドットサイズ、密度への窒素添加の影響を調べた。窒素を InGaAs 量子ドットに添加すると、ドットサイズが増大し、ドット密度が減少する。その原因は、窒素添加による GaAs 基板とエピ層の歪みの減少と wetting layer と呼ばれる二次元層内における組成不均一にあることを示した。この考察から高密度かつドットサイズ分布のばらつきの少ない成長条件を導き出し、図 3 に示すように、InGaAsN 量子ドットからの発光が InGaAs 量子ドットからの発光とほぼ同程度の強度および半値幅となることを示した。

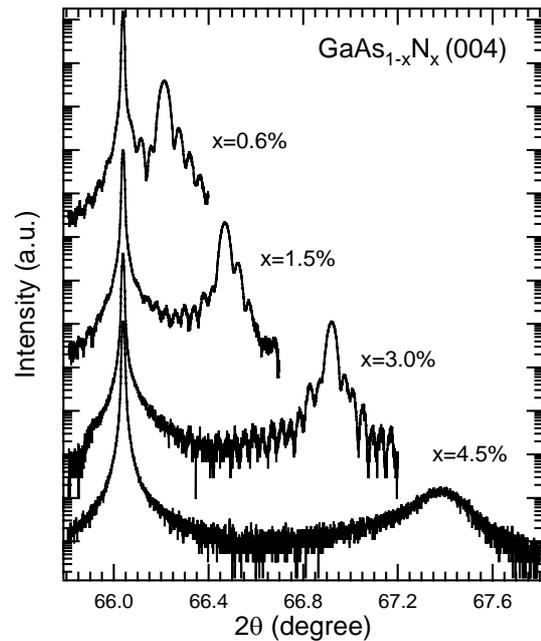


図 1 X 線回折プロファイル

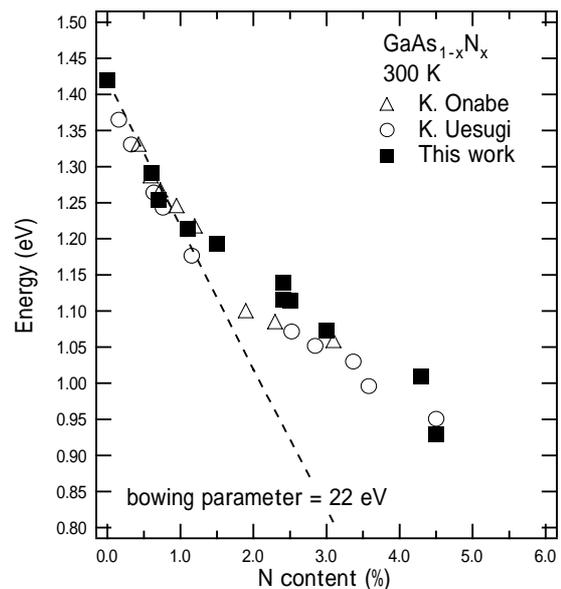


図 2 バンドギャップの窒素濃度依存性

次に、窒素添加による光学特性への影響を調べるために、InGaAs 量子ドットと InGaAsN 量子ドットのフォトルミネッセンス (PL) の励起強度依存性を調べた。強励起領域は、マイクロ PL 測定系、弱励起領域は通常の PL 測定系をもちいた。窒素の有無に関わらず、強励起領域では、スペクトルは高エネルギー側に肩を持つ。これは、量子ドットの状態密度がデルタ関数的であることを反映して、高い次数のエネルギー準位からの発光を示す。弱励起領域では、InGaAsN 量子ドットからの発光は低エネルギー側に尾をひいており、励起強度を増加するに従って、発光波長のブルーシフトが見られた。一方、InGaAs 量子ドットからの発光は、励起強度に関わらず、発光波長はほぼ一定であり、半値幅が単調増加するのみであった。この現象を説明するために、基底状態よりも 20 meV 程度エネルギーの低い局在準位の存在を仮定した。この窒素に起因する局在準位は、InGaAsN 量子井戸などで一般的に見られるものである。弱励起領域では、局在準位と基底準位からの発光が見られるが、励起強度が増加するに従って、基底準位の発光が支配的になるためにブルーシフトが起こると結論づけた。以上の考察から、窒素を添加することにより、量子ドットであっても、量子井戸において見られるような窒素に起因する局在準位が基底準位の下に存在することを示した。

PL の温度依存性を測定し、積分 PL 強度と温度の関係から導き出される活性化エネルギーを求めた。実験結果から、活性化エネルギーは窒素添加により減少していくことが分かった。これは、窒素を添加することによりバンドギャップが減少するため、活性化エネルギーは増大するという予測に反する結果である。これは、窒素添加により、非発光再結合中心となる点欠陥等が生じ、キャリアがその経路を介してエネルギーを失うために活性化エネルギーの減少が起こるためであると考察した。これを検証するために、サンプルのアニールを行った。その結果、アニールにより非発光再結合中心が減少することで活性化エネルギーが増大し、確かに非発光再結合中心が活性化エネルギーの減少に関係していることを示した。

ドット密度を高密度に保つ成長条件では、ドットサイズが小さくなってしまったため、量子閉じ込め効果が強くなり、発光波長は短波長化する。図 3 に示した PL スペクトルは依然として、発光波長が 1.2  $\mu\text{m}$  程度であった。そこで、発光強度を維持したまま、発光波長をさらに長波長化する試みを行った。まず、量子閉じ込め効果を低減することを狙い、ドットサイズと発光波長の関係を調べた。ドットサイズの増大により発光波長のレッドシフトが観測されたが、ドット間の結合が生じると、シフト量が飽和することが分かった。図 4 に示すように、ドットサイズ増大による発光波長の長波長化により、窒素濃度 2%、5 MLs の供給量のとときに 1.3  $\mu\text{m}$  発光を実現した。

次に GaAs バリア層の代わりにドット層上部および上下部に GaAsN 混晶薄膜をバリア層として挿入した。GaAsN バリア層は、窒素添加に

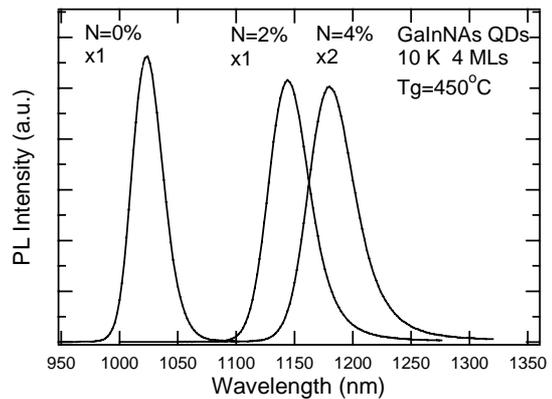


図 3 InGaAsN 量子ドットの PL スペクトル

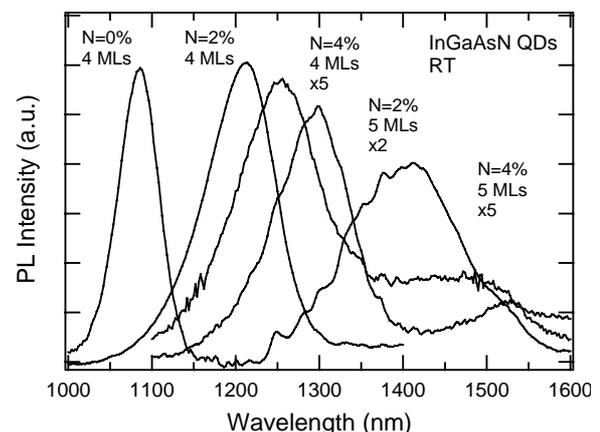


図 4 InGaAsN 量子ドットの室温 PL スペクトル

よりバリアポテンシャルを GaAs バリア層より小さくできるため、量子閉じ込め効果の低減が期待できる。ここで、GaAsN バリア層の層厚は 3 nm、窒素濃度は 2.6% とした。図 5 に示すように、GaAsN バリア層を挿入することで、発光波長の長波長化が見られることを実験的に確かめた。上下部に GaAsN バリア層を挿入したときに、室温で 1.47  $\mu\text{m}$  と作製した試料の中で最も長波長化した発光を得た。また、発光強度の面でも、InGaAs ドットの発光強度の約 10 分の 1 程度と、以前に報告されていた 1000 分の 1 程度という強度低下に対して、大きく改善していることを示した。

さらに、発光強度を向上させるために、試料のアニールを行った。図 6 に示すように、アニール温度が高いほど、時間が長いほど、発光強度の向上が見られるが、発光波長のブルーシフトも同時に見られる。しかし、600  $^{\circ}\text{C}$ 、10 秒というアニール条件では、発光強度の向上のみが見られた。これは低温で短時間アニールすることで、ブルーシフトの原因となる Ga および In の相互拡散が抑えられたためと考えられる。この条件を他の試料についても適用することにより、ブルーシフトなしに発光強度を向上させることができた。

## 結論

本研究は窒素を添加した混晶薄膜および量子ドットについて、MBE 成長特性および光学特性を明らかにした研究である。

GaAs に窒素を添加した GaAsN 混晶薄膜では、As flux の最適条件を求め、窒素濃度 4.5% までの試料を作製することに成功した。また、得られた試料のバンドギャップを評価することにより、巨大バンドギャップボウイング効果に起因するバンドギャップの窒素濃度依存性について知見を得た。

InGaAs 量子ドットに窒素を添加する InGaAsN 量子ドットでは、窒素添加による量子ドットのサイズ、密度への影響を調べ、窒素を添加しても発光強度が低下することなく発光波長を長波長化できる条件を研究した。PL の励起強度依存性、温度依存性について測定し、InGaAsN 量子ドット光学特性について知見を得た。また、量子ドット層の供給量、GaAsN 混晶薄膜をバリア層に用いることにより、室温で 1.3  $\mu\text{m}$  発光を実現し、最長発光波長 1.47  $\mu\text{m}$  まで InGaAsN 量子ドットからの発光を実現した。発光強度を改善するために、アニールを行い、Ga および In の相互拡散を抑えることで、ブルーシフトなしに発光強度のみを改善できる条件を明らかにした。

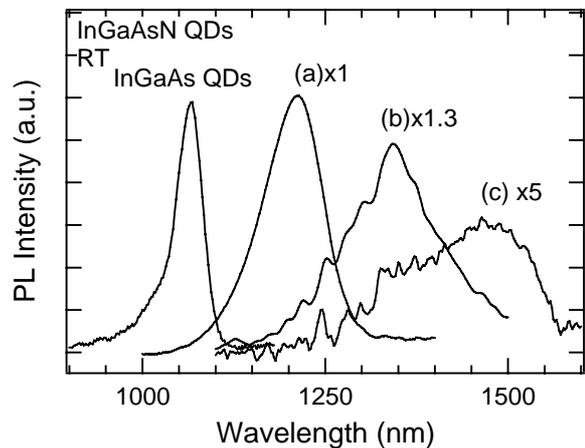


図 5 InGaAsN 量子ドットの PL スペクトル  
(a) GaAs バリア, (b) 上部のみ GaAsN バリア,  
(c) 上下部 GaAsN バリア

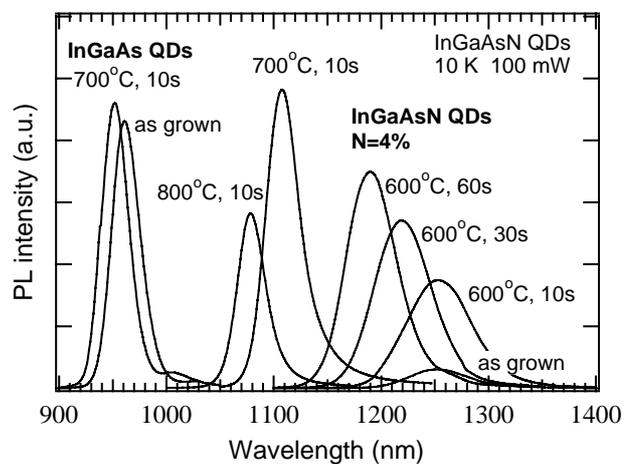


図 6 PL スペクトルのアニール温度、時間依存性