

論文内容の要旨

論文題目 Study of MOVPE Growth and Optical Properties of InAsN Films and Quantum Structures

(有機金属気相成長法による InAsN 薄膜・量子構造の作製と光学特性に関する研究)

氏名 窪谷 茂幸

1. 研究背景

III-V-N 型混晶半導体は「巨大バンドギャップボウイング」という特徴を持ち、少量の窒素を混入することでバンドギャップエネルギーを大きく低エネルギー側にシフトさせることができる。InAsN 混晶半導体は、狭バンドギャップのため、混入させる窒素濃度を制御することで中赤外発光デバイスなどへの応用も期待できる。しかし、III-V-N 型混晶半導体は、窒素の平衡固溶度が低い「非混和性」という特徴も併せ持つ。また、InAsN は電子の有効質量が小さく、キャリア濃度が増加した場合フェルミ準位が伝導帯内部に入り込みやすく、吸収端や発光端がブルーシフトする Burstein-Moss (BM)効果 (バンドフィリング効果)を生じバンド端の振る舞いを直接観察することが困難である。MOVPE 法ではこれまでに NH_3 [1] とラジカル窒素を N 原料として用いて InAsN 薄膜の成長が試みられているが、相分離のない均質な膜の InAsN 薄膜は得られていない。

本研究では、低温での熱分解効率の高い As、N 原料であるターシャリーブチルアルシン(TBAs)、ジメチルヒドラジン(DMHy)を用いて、高い非平衡度を実現できる低温での MOVPE 成長において、InAsN 薄膜及び量子構造を作製し、そのバンドギャップの振る舞いを詳細に調べた。また、InAs 量子ドットに N 添加し、バンドギャップボウイングを用いてその発光の長波化が期待できるか自己形成 InAsN 量子ドットを GaAs 基板上に作製し、そのフォトルミネッセンス特性を調べた。

2. 実験方法

試料は、水素キャリアガスを用いた減圧 MOVPE 法によって作製した。III 属原料としてトリメチルガリウム(TMg)、トリメチルインジウム(TMIn)を用いた。InAsN 薄膜は、GaAs 基板上に 500°C、160 Torr において 1.9 μm 成長した厚膜 InAs バッファ上に作製した。InAsN 層は、TMIn、TBAs 及び DMHy 供給量を 12.2、30.7、4000 $\mu\text{mol}/\text{min}$ にそれぞれ固定し、成長温度を 300~450 °C に変化させ結晶成長を行った。

InAsN/GaAs 多重量子井戸構造(MQWs)は、GaAs 基板上に 60 Torr で成長した。MQW 構造は、1.2 ML の厚さの InAsN (または、InAs) 井戸層と~30 nm の厚さの GaAs バリア層のペアを 1 周期として 10 周期作製した。InAsN 層は TMIn、TBAs 供給量を 3.0、30.7 $\mu\text{mol}/\text{min}$ にそれぞれ固定し、DMHy 供給量を 0 ~ 4000 $\mu\text{mol}/\text{min}$ と変え作製した。

自己形成 InAsN 量子ドットは Stranski-Krastanov (S-K) 成長モードにより GaAs 基板上に 400 °C、60 Torr において作製した。PL 測定用の試料は 15 nm の GaAs バリア層を量子ドット成長直後に同温で成長した後昇温し、500 °C において 2 段目の GaAs バリア層を 35nm 作製した。InAsN QDs は、TMIn, TBAs, DMHy 供給量をそれぞれ 3.0, 7.6 及び 4000 $\mu\text{mol}/\text{min}$ に固定し、供給量を 2.6, 3.0, 3.5 ML とした。InAs QDs も比較のために DMHy を供給せず同条件にて成長した。成長速度は 0.55 ML/s に固定した。

3. 結果と考察

3.1. InAsN 薄膜

全ての試料で、均一な膜厚の InAsN 薄膜を得た。また、断面 SEM 像と FT-IR 透過スペクトルのフリンジから InAsN 薄膜の膜厚を求めた結果、成長温度 375°C 以上では $\sim 0.33 \mu\text{m}$ であったが、375°C 以下では 300 °C における $0.1 \mu\text{m}$ まで減少した。これらは、原料の分解効率の低下によるものと考えられる。HR-XRD $2\theta/\omega$ 測定の結果を図 1 に示した。本研究で得られたすべての InAsN 薄膜からの回折ピークの形状は単峰性であり、N の組成不均一性や相分離は観察されなかった。また 300~350 °C で作製した試料において、フリンジが観察されたことなどから、TBAs と DMHy は、InAsN 薄膜を作製するために有効な原料であることがわかった。また、(115)面逆格子空間マッピング測定から歪みを考慮して N 濃度を見積もった。N 濃度は成長温度が低温になるにつれ N 濃度が増加した。InAsN の成長には大きな非平衡度を実現できる低温での成長が必要であることがわかった。

FT-IR 吸収スペクトル測定を行った結果を図 2 に示した。N 濃度が増加すると、吸収端は 0.36 から 0.55eV へブルーシフトした。これを考慮するために、ホール測定を行った結果、N 濃度が 0 から 0.44% に増加するに従い、キャリア濃度は 3.75×10^{16} から $7.34 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と増加し、キャリアが縮退していることがわかった。従って、N 添加に伴うこの吸収端のブルーシフトは、BM 効果によるものであることがわかった。

図 3 に InAs と InAsN の吸収端のエネルギーと、InAs の吸収端の計算値 (E_{abs}) をキャリア濃度に 関して示した。吸収端の計算値は、 $E_{\text{abs}} = E_G + \Delta E_{\text{BM}} + \Delta E_{\text{BGR}}$ から求めており、ここで ΔE_{BM} 及び ΔE_{BGR}

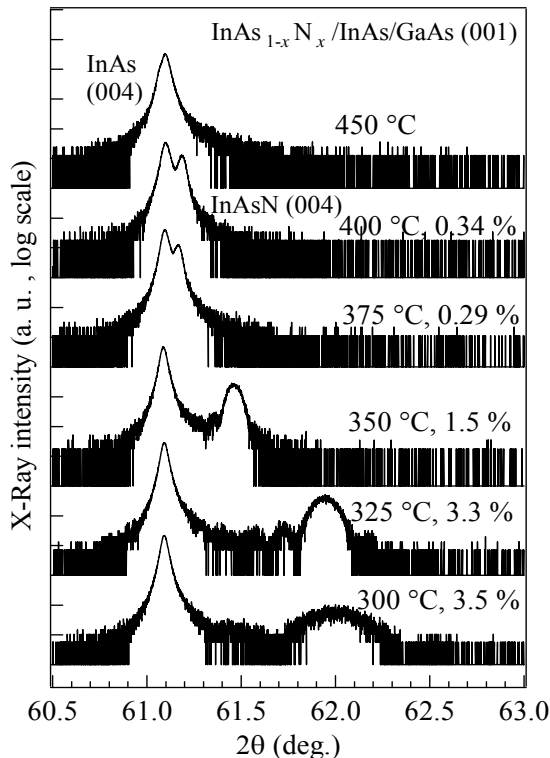


図 1 HR-XRD (004) $2\theta/\omega$ プロファイル

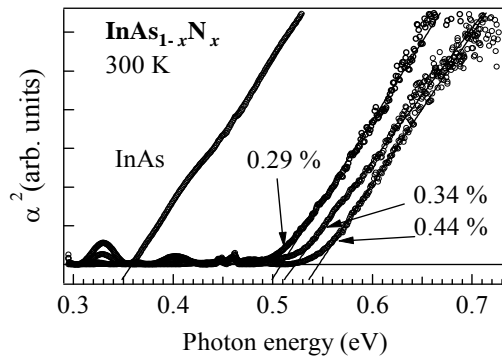


図 2 FT-IR 吸収スペクトル.

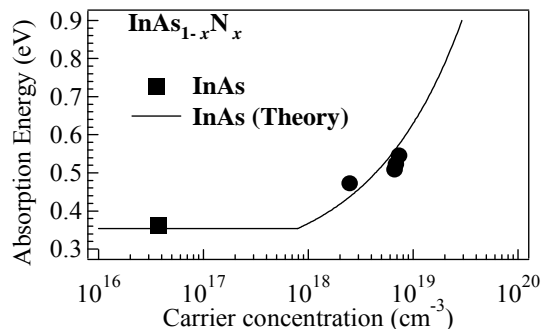


図 3 吸収端エネルギーのキャリア濃度依存性

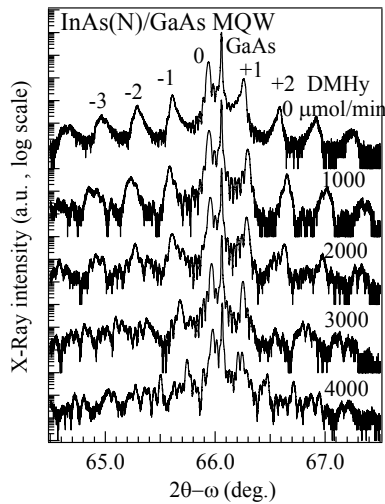


図4 InAsN/GaAs MQWs の HR-XRD プロファイル.

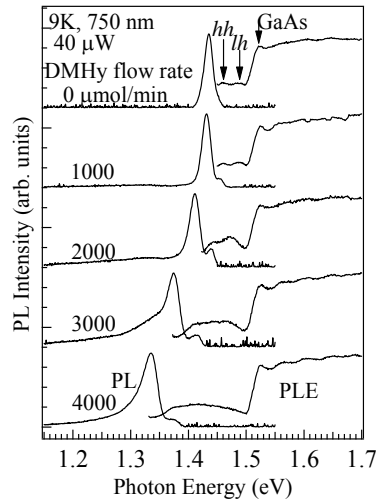


図5 InAsN/GaAs MQWs の PL と PLE スペクトル.

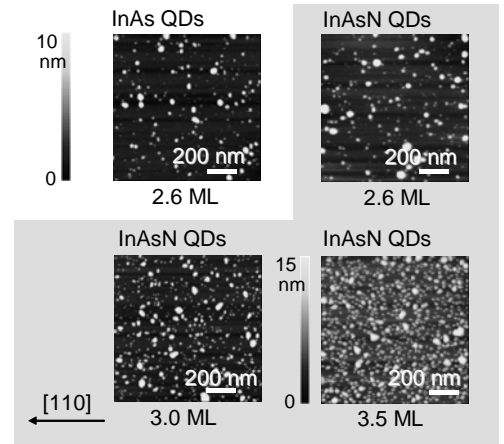


図6 InAs と InAsN QDs の AFM 像.

はそれぞれ BM 効果とキャリアの多体効果である。 ΔE_{BM} は $\Delta E_{BM} \sim (E_F - E_C) + \Delta E_v(k_F)$ により求めた。N 濃度 0.44 % までの InAsN の吸収端は計算値とほぼ一致した。従って、MOVPE 法で作製した InAsN 薄膜では BM 効果がバンドギャップポウイングより支配的であるということがわかった。

3.2. InAsN/GaAs MQWs

InAsN のバンドギャップ振る舞いをより直接的に観察するために InAsN/GaAs MQWs を作製した。HR-XRD $2\theta/\omega$ 測定結果を図 4 に示す。すべての試料において明瞭なサテライトピークが観察された。N 濃度は 500 nm の InAsN 薄膜を GaAs (001) 基板上に作製し、参照用として見積もった結果、DMHy 供給量を 0 から 4000 $\mu\text{mol}/\text{min}$ に増加させると、N 濃度は 4.4% まで増加することがわかった。図 5 に、9K における PL と PLE スペクトルを示した。PL スペクトルは 2 つのピークから形成されている。これらはそれぞれ $1e-1lh$ と $1e-1hh$ の遷移によるものであり、DMHy 供給量の増加に伴い顕著にレッドシフトした。DMHy 供給量 4000 $\mu\text{mol}/\text{min}$ (N 濃度最大 4.4%) においては約 100 meV レッドシフトした。また、PLE スペクトルにおいて同様である。この N 添加に伴うレッドシフトは、バンドギャップポウイングによるものであり、これは量子井戸構造の状態密度関数の形状がステップ関数状であるため、BM 効果が抑制されたため観測できたと考えられる。

3.3. 自己形成 InAsN 量子ドット

InAs 量子ドットに N を添加した際、構造的、光学的にどのような影響を与えるかを調べるために自己形成 InAsN 量子ドットを作製した。AFM 像を図 6 に示す。原料供給量 2.6 ML では、DMHy を供給するとドットの幅が 31 から 18 nm へ減少し、一方、高さは 1.4 nm で変化はなかった。原料供給量を 3.5 ML に増加すると、高さ、幅共に増加し、3.5 ML において、コアレスセンスが観察された。DMHy の供給によりドットサイズの減少が生じたのは、InAs(N) と GaAs の格子不整合度が減少し、臨界膜厚が増加したためである。

図 7 にドット密度を原料供給量に対して示した。400°C で作製したドットの密度は他の温度の場合より高かった。また、2.6 ML で比較した場合、DMHy を供給することで、 3.3×10^{10} から $4.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ へ密度が増加した。そして、供給量の増加とともに密度も増加し、3.5 ML で飽和した。この低温成長及び、DMHy 供給に伴うドット密度の増加は、原料の表面拡散長の減少によるものと説明ができる。DMHy 供給の効果

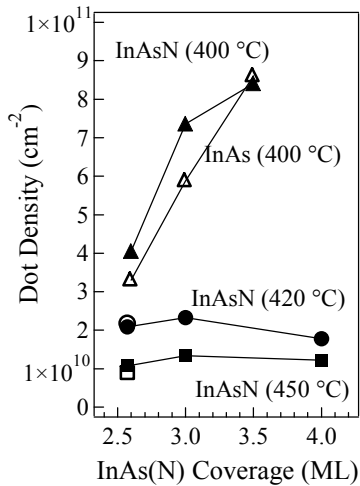


図7 InAs と InAsN QDs の密度

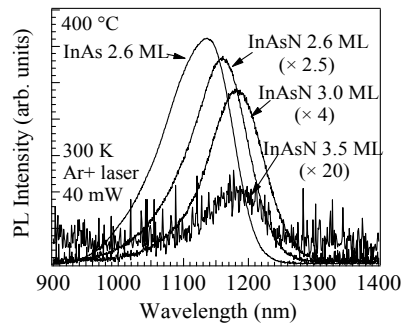


図8 InAs と InAsN QDs の PL スペクトル

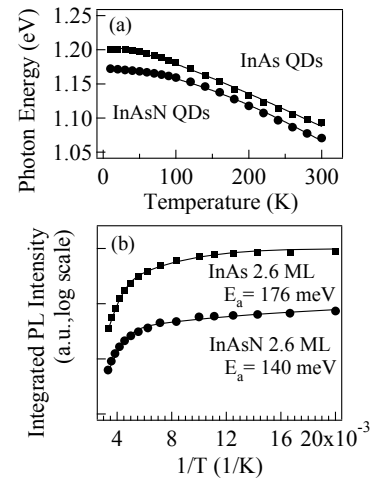


図9 (a) PL ピークと (b)積分強度の温度依存性

としては、DMHy/V 比が非常に大きい(99.8%)ため過剰な窒素が In の拡散を阻害する効果と、N が成長表面に取り込まれることにより局所歪みが生じ、拡散が抑制される効果である。

図8 に室温における PL 測定結果を示した。供給量 2.6ML については、InAs と InAsN QDs の発光波長は、それぞれ 1135 と 1159 nm であり、N 添加に伴い顕著なレッドシフトが観察された。AFM 測定の結果から考えると、N 添加に伴いドットサイズが減少し量子サイズ効果により発光波長がブルーシフトするはずであるが、レッドシフトしたことから、バンドギャップポウイングによるバンド収縮が支配的であるということが明らかになった。

供給量 2.6ML の InAs と InAsN QDs について、10~300K の間で PL の温度依存性を測定した。図9(a)に PL ピークエネルギーの温度依存性を示した。測定温度を昇温すると発光波長は単調にレッドシフトしており、III-V-N 型混晶半導体で観察される N の局在準位に起因する S 型の温度依存性は観察されなかった。また、図9(b)の PL 積分強度の温度依存性から活性化エネルギー E_a 及び E_b を求めた結果、InAs 及び InAsN QDs の E_a はそれぞれ 176、140 meV であり、 E_b は 10、28 meV であった。 E_b は wetting layer(WL) のポテンシャル揺らぎに起因していると考えられ、また、 E_a は、QD と WL のエネルギー準位の差に相当するため、N を供給した場合 E_a が減少したのは、WL の厚さが増加したためであると考えられる。

参考文献

- [1] H. Naoi, Y. Naoi, and S. Sakai, Solid State Electron. **41** (1997) 319.