分子線エピタキシー法による GaAsBi/GaAs 多重量子井戸構造の製作

吉本昌広

大学院 工芸科学研究科 電子システム工学部門 教授

1. はじめに

光通信網の通信容量を飛躍的に増大させ、そのフレキシブルな管理を可能とする方法として、波長分割多重 (wavelength division multiplexing : WDM)通信方式がある。WDM 通信は、すでに大陸間や基地局間の光通信 に用いられており、現在のインターネットを支えている重要な技術である。一般ユーザの端末まで WDM 通信に よる超高速大容量通信が実現できれば、一般家庭においても高度なマルチメディア環境を構築できる。

WDM 通信方式では、光ファイバーに波長の異なる複数のレーザ光を通すことで通信容量を大きくしている。 混信を防ぐためには、レーザ光の波長の安定化が不可欠である。そのため、現在のWDM通信方式では半導体 レーザをペルチェ素子上に搭載し、この素子に常に電流を流して温度を一定に制御している。一般家庭のパソ コンの光通信用モデムにペルチェ冷却素子などの温度制御装置を装備することは、価格や消費電力、占有ス ペースの点で問題となる。WDM 通信方式を加入者端末まで広げるには、温度変化に対して発振波長が変動し ない半導体レーザの開発が必要である。

半導体レーザの発振波長を決める最も基本的な物性定数である禁制帯幅を温度無依存化することで、レー ザの発振波長を温度無依存化することができる。禁制帯幅の温度依存性の小さい材料として期待されているも のに、半導体半金属混晶がある。通信用レーザ用材料として現在用いられている InGaAsP と同じ III-V 族半導 体では、半導体 GaAs と半金属 GaBi との混晶である GaAsBi がある[1,2]。実際に有機金属気相エピタキシャ ル(MOVPE)法[3]で成長した GaAsBi の禁制帯幅の温度依存性が GaAs の 1/3 になることが確認されてい る[4]。筆者らは分子線エピタキシャル(MBE)法を用いて GaAsBi[5]や GaNAsBi[6]の成長を行い、PL 発 光波長の温度無依存化を明らかにした[7]。GaNAsBi は GaAs 基板に格子整合しながら通信用波長帯 1.3 μ m で発光する[7]。

本報告では GaAsı-xBix/GaAs 量子井戸構造の製作と、その結晶学的および光学的性質について報告する。

2. GaAs1-xBix/GaAs 多重量子井戸構造の製作

GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQW 構造を GaAs(001)基板上に MBE 法を用いて製作した。原料に金属 Ga、As および Bi を用いた。As 供給下で基板表面の酸化膜を脱離した。As フラックスを基板に照射した状態 で基板温度を 560℃まで上昇した。酸化膜の脱離を確認後、厚さ 300nm の GaAs バッファ層を成長温 度 560℃で成長した。このとき、GaAs 層の表面は(2×4)構造となっていることを、反射高速電子線回 折法(Reflection high-energy electron diffraction: RHEED)を用いて確認した。次に、基板温度 350~400℃で GaAs バッファ層上に、GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQW を Ga と As を供給しながら Bi を交互供 給することにより製作した。本研究では、GaAs_{1-x}Bi_x層幅(L_{GaAsBi}) は 3~12nm、GaAs 層幅(L_{GaAs}) は 13~16nm の範囲でそれぞれ変化した。最後に、MQW 上に厚さ 20nm の GaAs キャップ層を成長した。

図 1(a)~(c)に、GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQW 製作時の典型的な RHEED パターンと RHEED スペキュラ ービーム強度の振動をそれぞれ示す。GaAs_{1-x}Bi_x層を成長中 (図 1(a)) は表面が(2×1)構造となり、GaAs 層を成長中 (図 1(b)) は表面が(1×1)構造となる。図 1(c)に示すように、MQW の成長中は、明瞭な RHEED 振動が確認できる。本研究では、この RHEED 振動から GaAs_{1-x}Bi_x層および GaAs 層の成長レートを 見積もり、その値がいずれ 0.6~0.8μm/h の範囲になるよう成長条件を調整した。



図 1 GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQW の (a) GaAs_{1-x}Bi_x層および(b) GaAs 層の成長時の RHEED パターン。(c)スペキュラースポット強度振動

3. 構造評価

図 2 に、製作した GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQW の X 線回折 (X-ray diffraction: XRD) パターンを示す。MQW(a)~ (d)は、いずれも GaAs_{1-x}Bi_x層幅が 7 nm、GaAs 層幅が 13 nm、周期数は 24 で、成長温度 350°C~400°Cの範 囲で製作した。各 XRD パターンで GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQW の周期構造を反映した明瞭なサテライトピークが見 られる。パターン(a)~(d)の各 0 次回折ピークは、成長温度が高くなるにつれて高角度側にシフトする。また、成 長温度が高くなるにつれてサテライトピークの回折強度は小さくなる。これは MQW の成長温度が高くなるにつ れて GaAs_{1-x}Bi_x層内の Bi 含有率が小さくなることを示唆している。

サテライトピークのある角度をそれぞれ θ_m 、 θ_n (m、nは任意の整数)とし、一周期膜厚をD、X線の波長を λ とすると、これらは

$$D = \frac{(m-n)\lambda}{2(\sin\theta_{\rm m} - \sin\theta_{\rm n})} \tag{1}$$



図 2: MQW 構造の X 線回折パターンの成長温度依存性。(a) 350℃、(b) 365℃、(c)380℃、(d) 400℃.

を満たし、この式から一周期膜厚 Dを算出できる。また、MQW の 0 次回折ピークの現れる角度と $2d\sin\theta = n\lambda$ を用いると、MQW 全体の平均の格子定数 $a_{\perp MQW}$ が求められる。これより、GaAs_{1-x}Bi_x層の格子定数 a_{\perp} を次式で 算出できる。

$$a_{\perp} = \frac{L_{\text{GaAsBi}} + L_{\text{GaAs}}}{L_{\text{GaAsBi}}} \cdot a_{\perp MQW} - \frac{L_{\text{GaAs}}}{L_{\text{GaAsBi}}} \cdot a_{\text{GaAs}}$$
(2)

ここで a_{GaAs} はGaAsの格子定数である。 L_{GaAsBi} と L_{GaAs} には設計値を代入した。 L_{GaAsBi} と L_{GaAs} の設計値の和は、 Dの実測値とよく一致することから、 L_{GaAsBi} と L_{GaAs} の実際の値もほぼ設計値通りと考えられる。GaAs_{1-x}Bi_x層の Bi 含有率 x は、x(%)=6.93× $\Delta 2\theta$ (°)を用いて算出した。ここで $\Delta 2\theta$ は、GaAs と GaAs_{1-x}Bi_xの回折角度の差で、 格子定数 a_{\perp} と a_{GaAs} の差に対応している。また、比例定数 6.93 は、XRD とラザフォード後方散乱分析の結果から求めた[5,8]。

図2に示したMQW(a)~(d)のBi含有率を、上記の計算方法で算出したところ、それぞれ2.7%、2.4%、2.0%、 0.6%となった。MQWの成長温度が上昇するに従い、Bi含有率は減少している。GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQW にお ける成長温度の増加にともなうBi含有率の減少はGaAs_{1-x}Bi_xの成長の際にみられる[5]。成長温度の上昇ととも に、成長表面からBi原子が再脱離するため、Bi含有率が減少すると考えられる[5,7]。

図3に示すように、GaAsBi/GaAs MQWの表面は平坦であった。GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWの断面を透過電子 顕微鏡(Transmission electron microscopy: TEM)を用いて観察した。図4 に断面 TEM 像の一例を示す。 GaAs_{1-x}Bi_x層幅は6 nm、GaAs 層幅は16 nm、周期数は10とした。試料のBi含有率4.8%は、図2のXRDス ペクトルを示した4 つの MQWのBi含有率よりも高い。図4(b)の低倍率 TEM 像より、GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQW は平坦な界面を有している。GaAs_{1-x}Bi_x層とGaAs 層の幅に若干のゆらぎが見られるが、これはBiフラックスの 切り替えを手動で行ったことが原因であると考えられる。図4(c)は高倍率 TEM 像である。全体に、明瞭な格子像 が確認できる。平坦な界面を有した、極端な偏析のない GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQW が製作できることを明確にし た。 Bi原子は、III-V族半導体の成長の際にサーファクタントとして用いられてきた[9]。Bi原子は成長時に表面偏 析しやすいことが知られている。このことから、GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQW は製作不可能と考えられてきた。本研究 では、この MQW が製作可能であることを明確にした。



図3 GaAs_{0.952}Bi_{0.048}/GaAs MQWの 表面モホロジ



図4 GaAs_{0.952}Bi_{0.048}/GaAs MQWの 断面 TEM 像

4. 発光特性

GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQW の光学的特性をホトルミネセンス(PL)法により評価した。励起光源として波長が 488 nmのAr⁺レーザを用いた。試料は、18K まで冷却可能なクライオスタットに取り付けた。検出器は 300~1700 nm の範囲に感度を持つ、冷却型の InP/InGaAs 光電子増倍管であり、-80℃に冷やして使用した。

図 5 は、GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQW の PL スペクトルである。GaAs_{1-x}Bi_x層幅は 7 nm、GaAs 層幅は 14 nm で、 周期数は 6~10 とし、Bi 含有率を 3.1%~10.9%まで変化して製作した。各 PL スペクトルの発光強度は規格化さ れている。Bi 含有率 3.1%から 9.3%の MQW からは、同じ桁の発光強度が得られた。Bi 含有率 10.9%の MQW からは、それらよりも一桁小さい発光強度を得た。MQW の総膜厚が臨界膜厚を超えたために、発光強度が小さ くなったと考えられる。Bi 含有率が増加するにつれて、発光波長は長波長側へシフトしている。これは GaAs_{1-x}Bi_xの PL ピーク波長と同様の傾向を示している[7]。GaAs_{0.891}Bi_{0.109}/GaAs MQW において $1.3 \mu m$ での 発光が得られている。従来 GaAs_{1-x}Bi_x では達成不可能と考えられていた通信用波長帯での PL 発光の観測に、 GaAs_{1-x}Bi_x/ GaAs MQW を用いて初めて成功した。



図5 GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQW の PL スペクトル。Bi 含有率 (a) 3.1%, (b) 9.3%、 (c) 10.9%.

5. まとめ

Bi 原子は、III-V 族半導体の成長の際にサーファクタントとして用いられており、Bi 原子は成長時に偏析しや すいことが知られている。このことから、GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQW は製作不可能と考えられてきた。本研究では、こ の GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQW 構造を、分子線エピタキシー法を用いて成長温度 350℃から 400℃の範囲で GaAs(001)基板上に製作できることを明確にした。反射高速エネルギー電子線回折を用いた成長中のそ の場観察の結果から、この MQW 構造は一原子層ごとに成長していることが確認できた。XRD 測定で は、MQW の周期構造に起因するサテライトピークが確認できた。GaAs_{0.952}Bi_{0.048}/GaAs MQW 構造の断 面を、TEM を用いて観察し、平坦な界面と乱れのない格子像を有していることを確認した。 GaAs_{0.891}Bi_{0.109}/ GaAs MQW 構造からは、通信用波長帯 1.3 µmにおける PL 発光を室温において観測した。 GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQW 構造は、周囲温度の変動に対して発振波長が変化しない通信用半導体レーザの活性 層として有望である。

参考文献

- [1] K. Oe and H. Asai: Symp. Record Electronic Materials Symp., Izunagaoka, pp.191, 1995
- [2] K. Oe and H. Asai: IEICE Trans. Electron., E79-C, pp1751, 1996
- [3] K. Oe, Jpn. J. Appl. Phys, vol.41, pp.2801, 2002
- [4] J. Yoshida, T. Kita, O. Wada, and K. OE, Jpn. Appl. Phys, vol.42, pp.37, 2003
- [5] M. Yoshimoto, S. Murata, A. Chayahara, Y. Horino, J. Saraie, and K. Oe, Jpn. J. Appl. Phys, vol.42, L1235, 2003
- [6] W. Huang, M. Yoshimoto, Y. Takehara, J. Saraie, and K. Oe, Jpn. J. Appl. Phys, vol.43, L1350, 2004
- [7] W. Huang, K. Oe, G. Feng, and M. Yoshimoto, J. Appl. Phys. Vol.98, pp.053505, 2005
- [8] Y. Takehara, M. Yoshimoto, W. Huang, J. Saraie, K. Oe, A. Chayahara, and Y. Horino, Jpn. J. Appl. Phys, vol.45, L67-69
- [9] P. Laukkanen, M. Ahola-Tuomi, M. Kuzmin, R. E. Perala, I. J. Vayrynen, A. Tukiainen, J. Pakarinen, M. Saarinen, and M. Pessa : Appl. Phys. Lett. 90 082101 (2007), and references therein.