

分子線エピタキシー法による $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ 多重量子井戸構造の製作

研究分担者 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

波長多重光通信 (WDM) 方式は、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する手法で、現在のインターネットを支えている重要な技術である。通常、半導体の禁制帯幅は温度依存性を持つため、温度変動によって半導体レーザの発振波長が変化する。WDM 方式では発振波長の変動による混信を防ぐためにペルチェ冷却素子を利用して温度を制御している。もし禁制帯幅が温度に依存しない半導体でレーザが実現できれば、ペルチェ素子が不要になり、WDM 方式のコストが低減でき、一般家庭等の加入者端末にまで WDM 方式を広げることができる。

禁制帯幅の温度依存性が零になるものとして半導体半金属混晶 $\text{Hg}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{Te}$ や $\text{Hg}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{Se}$ がある。禁制帯幅が正の温度依存性を持つ半金属と負の依存性をもつ半導体との混晶を形成することで温度依存性が零になると考えられている。現在、通信用半導体レーザに使用されている III-V 族半導体の中では、半導体 GaAs と半金属 GaBi の混晶が禁制帯幅を温度無依存化する材料として期待される[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 $1.3 \mu\text{m}$ で発光する[7]。

本報告では $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ 量子井戸構造の製作とその光学的性質および熱的安定性について報告する。

2. 実験方法

MBE 法により(100)GaAs 基板上に結晶成長を行った。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。基板温度 550°C にて GaAs バッファ層を 300nm 成長し、その上に $350\sim 400^\circ\text{C}$ で $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ 多重量子井戸(MQW)構造を成長した。多重量子井戸構造は $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ を井戸層、GaAs を障壁層とし、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。成長温度による MQW 構造の違いを調べるために基板温度を $350\sim 400^\circ\text{C}$ で試料を成長した。また、MQW 構造の井戸層膜厚を $3\sim 12\text{nm}$ に変化させた。

成長中に反射高速電子線回折(RHEED)パターンとその輝度の時間変化を観察した。成長した試料を高分解能 X 線回折(HR-XRD)測定により評価した。また波長 488 nm の Ar レーザを光源としたホトルミネセンス(PL)測定を室温で行った。さらに 500°C から 900°C で急速加熱アニール(RTA)を窒素雰囲気中で 10 分間行い、量子井戸構造の熱的安定性を調べた。

3. 実験結果・考察

3.1. $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$ -MQW 構造の MBE 成長

図 1 に $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ 井戸層と GaAs 障壁層を成長中の RHEED パターンを示す。GaAs バッファ層成長時は (2×4) パターンが観察され、 400°C 以下の基板温度で $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ 井戸層を成長すると (2×1) パターンが見

られた。GaAs 障壁層の成長に切り替えると(1x1)パターンとなった。いずれの場合もストリークパターンが観察され平坦な成長面が得られている。

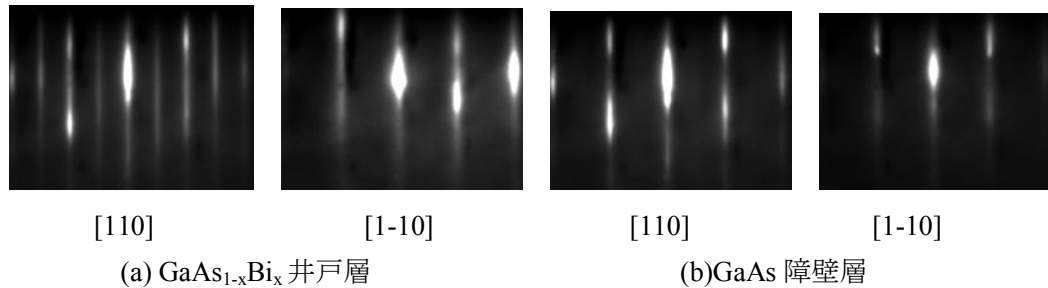


図 1. GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs-MQW 構造成長中の RHEED

図2はGaAs_{1-x}Bi_x/GaAs-MQW 構造を成長中の RHEED のスペキュラースポット輝度の時間変化である。基板温度が 375°C という低温でありながら明瞭な RHEED 振動が見られ、2次元成長している。MQW 構造を製作した成長温度 350°C~400°C の範囲では全ての試料で RHEED 振動を観察した。RHEED 振動の振動周期から成長速度を求めて、その成長速度と成長時間から膜厚を算出した。

GaAs_{1-x}Bi_x 井戸層の膜厚を 7nm、GaAs 障壁層の膜厚を 13 nm として、24 周期の GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs-MQW 構造を成長温度 350°C から 400°C まで変化させて製作した。他の成長条件は同じとした。GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs-MQW 構造の HR-XRD による測定結果を図 3 に示す。(400)GaAs の回折ピークとともに MQW 構造由来の 0 次ピークとサテライトピークが確認できる。井戸層と障壁層の間に急峻な界面を有する量子井戸構造が製作できている。

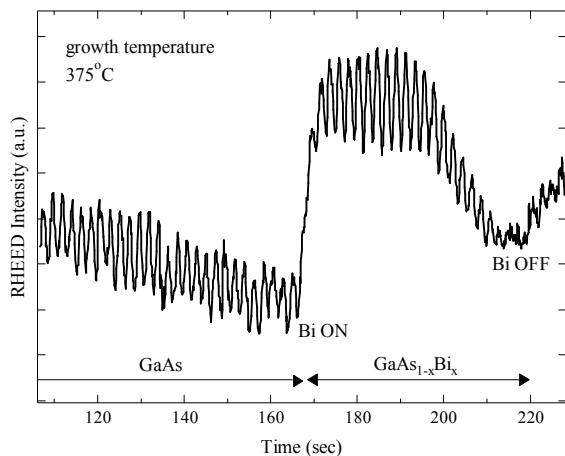


図 2. MQW 構造成長中の RHEED 輝度の時間変化

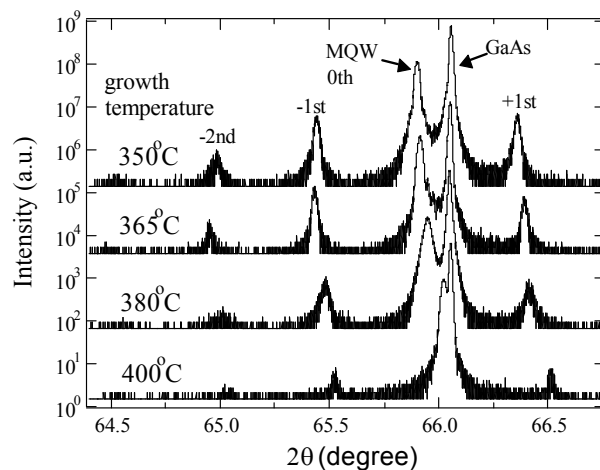


図 3. MQW 構造の X 線回折パターンの成長温度依存性

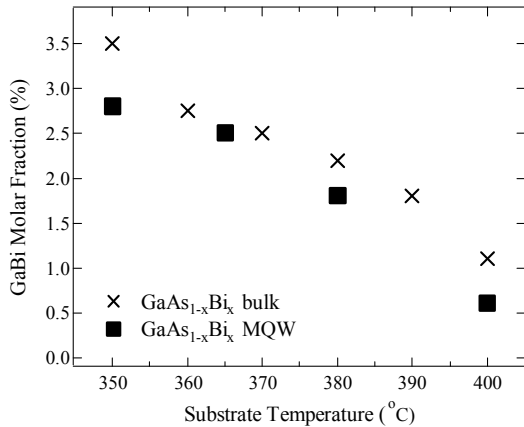


図 4. GaBi モル分率の成長温度依存性

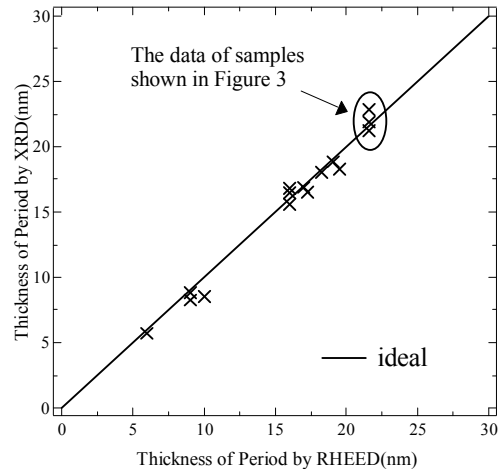


図 5. RHEED と XRD から得た 1 周期膜厚の関係

MQW 構造からの 0 次ピークは、低温成長になるほど低角にシフトしており、井戸層の GaBi モル分率は低温になるにつれて増大した。

GaAs_{1-x}Bi_x バルク混晶における GaBi モル分率は XRD 測定での(400) GaAs_{1-x}Bi_x ピークと(400)GaAs ピークからの角度差 $\Delta 2\theta$ をもとに $x = 6.93\Delta 2\theta$ (degree) で与えられる[5]。この関係を用いて MQW 構造の GaAs_{1-x}Bi_x 井戸層の GaBi モル分率を算出した。また、本報告の GaAs_{1-x}Bi_x 井戸層の GaBi モル分率と総膜厚では GaAs 基板に対してほぼコヒーレントに成長することが確認されている[9]。

MQW 構造の GaAs_{1-x}Bi_x 井戸層と GaAs_{1-x}Bi_x バルク混晶の GaBi モル分率の成長温度依存性をそれぞれ図 4 に示す。GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs-MQW 構造の井戸層の GaBi モル分率は低温になるにつれて 0.6% から 2.8% まで増加した。GaAs_{1-x}Bi_x バルク混晶においても MQW 構造の GaAs_{1-x}Bi_x 井戸層と同様に基板温度が低温になるにつれて Bi が成長表面へ取り込まれる量は増加した。図 3 の基板温度 400°C で成長した試料のサテライトピーク強度が弱い原因は GaAs_{1-x}Bi_x 井戸層の GaBi モル分率が 0.6% と小さく、GaAs 障壁層との組成の違いが僅かなためと考えられる。

XRD 測定結果のサテライトピーク間の角度差から量子井戸構造の 1 周期膜厚を計算した。これまでに製作した GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs-MQW 構造について RHEED 振動による成長速度から得た 1 周期膜厚と XRD 測定から得た 1 周期膜厚の関係を図 5 に示す。得られた 1 周期膜厚の実測値は 2 つの測定法でよく一致した。

3.2. GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs-MQW 構造の光学的特性

GaAs_{1-x}Bi_x 井戸層の厚みを 3 nm から 12 nm まで変えた試料を製作した。GaAs_{1-x}Bi_x 井戸層の組成を 5.2% に一定とし、GaAs 障壁層の厚みを 14 nm に一定とした。図 6 に室温での PL 測定の結果を示す。また、4 つのスペクトルのピークエネルギーを図 7 にプロットした。井戸層厚が 12 nm から 3 nm へ小さくなるにつれて PL ピークエネルギーが大きくなっており、量子サイズ効果が確認できる。

3.3. GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs-MQW 構造の熱的安定性

GaAs_{1-x}Bi_x 混晶の成長は ~400°C 以下の低温成長が必要である。この原因として Ga-As の結合強度 210 kJmol⁻¹ に対して Ga-Bi の結合強度が 159 kJmol⁻¹ と小さいことや、本報告の Bi フラックス量が $2\sim 3 \times 10^{-8}$

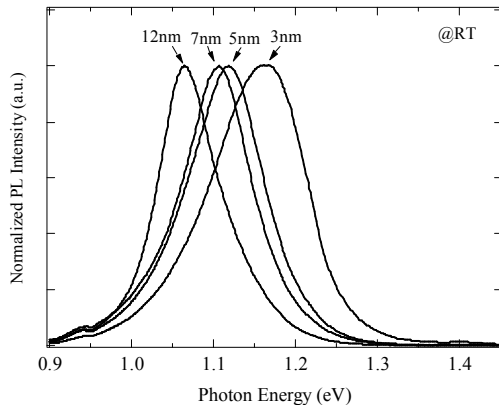


図 6. GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs-MQW 構造の PL スペクトル

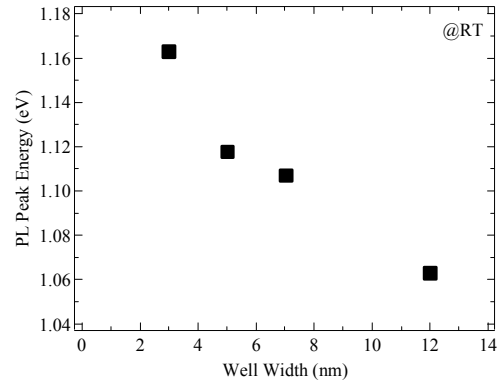


図 7. PL ピークエネルギーの井戸層厚依存性

Torr であることに対して 400°C での Bi の蒸気圧が 6.5×10^{-7} Torr と高いため、成長表面から容易に Bi が脱離していってしまうことが考えられる。そこで低温成長が必要である GaAs_{1-x}Bi_x 混晶の量子井戸構造に対してアニールを行い、熱的安定性を調べた。

GaAs_{1-x}Bi_x 井戸層の膜厚が 7 nm、GaAs 障壁層の膜厚が 13 nm の GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs-MQW 構造を基板温度 365°C で製作した。井戸層中の GaBi モル分率は 1.9% となった。この試料を 500°C から 900°C までアニールして HR-XRD 測定を行った。その結果が図 8 である。 500°C から 800°C の温度範囲で XRD ピーク強度の明らかな低下やピーク角度のシフトが見られず GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs-MQW 構造は 800°C まで熱的に安定であった。 900°C アニールでは、0 次ピークが高角側に広がりサテライトピーク強度の低下が見られた。

図 9 にアニール温度別の PL 測定の結果を示す。as-grown 試料および 700°C 以下でアニールした試料の発光に比べて 800°C でアニールした試料では明らかなピークシフトが見られ、1.4 eV 付近に新たなスペクトルが確認できる。 900°C でのアニールでは MQW 構造からの発光と考えられるスペクトルは確認できなくなった。

以上より、本報告で製作した Bi 混晶を含む MQW 構造は 700°C までは熱的に安定であった。

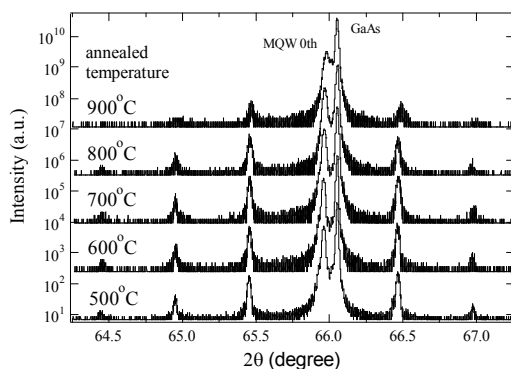


図 8. MQW 構造の X 線回折パターンのアニール温度依存性

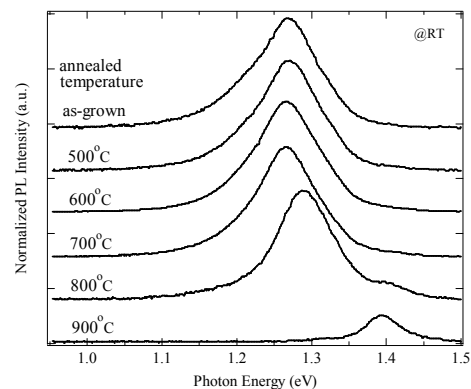


図 9. MQW 構造のホトルミネセンススペクトルのアニール温度依存性