

次世代レーザデバイスの開発

近藤 正彦

大阪大学大学院工学研究科
電気電子情報工学専攻

あらまし： GaInNAsは、そのバンドギャップと格子定数の可変性から、GaAs基板上に成長可能な安価で高性能な次世代長波長半導体レーザ基礎材料として期待されている。プラズマ支援分子線エピタキシー(MBE)法が多くその成長に用いられるが、高品質結晶の成長には未だ問題がある。その中の一つとして、Alセルを装備したMBEでは意図しないAlの混入が発生し、その結果、結晶品質やそれに伴うレーザー特性の劣化が発生することが報告されている。本報告では、その混入および伴って発生する結晶劣化の原因を研究したので紹介する。混入するAlの濃度はN₂ガス流量のみに依存し、RF電力には影響されなかった。Alの混入に対応したC,OなどMBEチャンバー中の不純物の混入も観測された。それらの複雑な相互作用が、結晶の品質劣化やドーピングコントロールを困難にさせると考えられる。

はじめに

光ファイバー通信に使われている半導体レーザーは、10G(ギガ)bps程度の速度までしか動作しない。幹線系では、発光波長の異なるレーザーを複数使用して超大容量の通信を実現しているが、その技術はとても高価で私たちのパソコンで用いるLAN(ラン)系には使用できない。ムーアの法則によると、RAM(メモリー容量)が大きくなるとCPU(データ処理装置)も速くなり、それに応じて通信速度も速くなる。しかし、現時点では技術的な壁にぶつかっており、実質的に2,000年の頃とあまり変わっていない。このような背景のもと、我々は次世代の超高速インターネットのための技術革新を目指し、GaInNAsとフォトニック結晶を組み合わせた超高速レーザデバイスの研究を行っている。以下、GaInNAs結晶の高品質化について紹介する。

1.研究背景

GaNAsは、そのバンドギャップと格子定数の可変性から、GaAs基板上に成長可能な安価で高性能な次世代長波長半導体レーザ基礎材料として期待されている。プラズマ支援分子線エピタキシー(MBE)法が多くその成長に用いられるが、高品質結晶の成長には未だ問題が多い。その中の一つとして、Alセルを装備したMBEでは意図しないAlの混入が発生し、その結果、結晶品質やそれに伴うレーザー特性の劣化が発生することが報告され

ている。それを避けるための手段として、希釈窒化物の成長を行うMBEチャンバーにAlを装着しないことで良好なレーザー特性を得た例は幾つか報告されるものの、その混入および伴って発生する結晶劣化の原因是未だ把握されておらず、その解明が求められている。

本研究では、2次イオン質量分析法(SIMS)を用いて、GaNAs成長層に含まれるN, Al, CおよびOの濃度分布を詳細に検討して、それらに対してプラズマセルの操作が与える影響について議論を行った。そして、特に希釈窒化物MBE成長時に発生するAl混入の起因について検討した。

2.実験

成長はMBE法を用い、n⁺-GaAs(001)基板を用いた。N₂ソースにはRFプラズマソースを用いた。Ga, Alは固体ソースでエフュージョンセルを用いて供給した。Asは固体ソースを、バルブドクラッカーセルを用い、As₂モードで動作させて供給した。N₂ガスはマスフローコントローラ(MFC)でその流量を制御し、その後純化器を通してプラズマセルに供給した。純化器とプラズマセルの間にはVariable leak valve(VLV)を設け、供給ラインの開閉を行った。

Fig.1に本研究で用いた試料の構造を示す。SIMS評価を行ったAlAs層から上部表面までの層は、基板温度450°Cで成長を行った。また、それらの層の成長速度は1ML/sで一定とした。AlAs層1μmは、レ

ーザー構造の成長を模るために成長した。それにより、MBEチャンバーの内壁が、レーザー構造成長時と同様にAlおよびその混合物で覆われた状態にした。その後、Alのセル温度をAlAs成長時と同じ1020°Cで保ったまま、Alのシャッターを閉じた状態で、Table Iにまとめた手順(i)-(xvi)で上部のGaNAs/GaAs積層構造を成長した。それぞれの手順において5分:83nm((i)のみ10分:166nm)成長を行い、SIMS測定においてそれらの影響を他の手順の影響と十分分離できるよう配慮した。この試料に対してSIMS測定を行い、N, Al, C, Oの濃度分布を調べることで、上記(i)-(xvi)の手順がそれらの元素の濃度分布に与える影響について考察した。測定の検出限界はすべての元素において約3×10¹⁶ cm⁻³であった。

ここで、手順(i)-(xvi)の詳細について以下に記述する。(i)まず、GaAs層を最初に成長した。ここでは、NおよびAlのシャッターは閉じられており、また、N流量は0sccmで、VLVも閉じられた状態である。(ii)でVLVを開け、NガスラインをMBEと繋がった状態にする。(iii)でN₂ガス流量を0.12 sccmに設定し、NガスをMBEに導入する。この流量は、この後のプラズマ点火のために必要な流量である。(iv), (v)ではNシャッターを開閉し、その影響を確認できる構造とした。また、(vi), (vii)ではAs分圧を増減させ、同様にその影響を確認できる構造とした。具体的には、Fig.2に示すように、MBEチャンバー内でモニターしたAs分圧が他の領域はすべて3.4×10⁻⁶ Torrで行ったが、(vi)では6.4×10⁻⁶ Torrとした。(viii)ではRF電力を印加し、300Wに設定した。ここで、低輝度モードのプラズマが発生する。(ix)でN₂ガス流量を0.02 sccmに設定し、プラズマを高輝度モードに変換した。その後、(x)-(xiii)においてNシャッターの開閉を2度繰り返し、その影響を確認できる構造とした。(xiv)においてRF電力を停止し、プラズマを消失させた。(xv)でMFC設定を0 sccm、VLVを閉じ、N₂ガスのMBEチャンバーへの流入を停止した。最後に、(xvi)でGaシャッターを閉じ、成長を終了した。

3.結果

Fig.3に、SIMS測定より得られた作製した試料のNおよびAlの濃度分布を示す。N濃度は、プラズマが高輝度モードになる(ix)よりその結晶への取り込

みが発生し、その量を(x)-(xiii)間にNシャッターを開閉することで、約20倍程度の濃度変化が得られている。したがって、Nの結晶への導入は良好に制御できている。(ix)において若干(xi), (xii)よりも多量の濃度が得られているのは、プラズマモードを低輝度から高輝度に切り替える際に、N₂ガス流量を0.12 sccmから0.02 sccmへ減少させる必要があることにによるものである。我々の実験では、約0.03-0.04 sccm付近で低輝度モードから高輝度モードへの変換が得られるが、その際、安定した0.02 sccmの状態よりも若干多量の活性Nが成長表面に供給されてしまうと考えられる。

Fig.3のAlの濃度分布を見ると、Alセルのシャッターを閉じているにもかかわらず、広い範囲においてAlが混入していることがわかる。(ii)において小さな領域でピークを持った後に、(iii)において定常的な混入が開始され、(viii)まで約1×10¹⁸ cm⁻³の濃度を維持した。そして、(ix)において濃度を2×10¹⁷ cm⁻³に減少させ、その濃度を(xv)まで維持し、その後、(xv)において混入が観測されなくなった。

(i)においてAlAs層より急激にAlの濃度が減少し、検出限界までその信号が低減したことは、混入したAlの起因が下部AlAs層からの偏析や拡散によるものではないことを明確に示している。以上の結果から、混入するAlの濃度は、成長時のN₂ガス流量のみに強く依存していることが判った。また特徴的なこととして、手順(viii), (xiv)では全くその濃度が変化しなかったことから、RF電力はAlの混入濃度に影響しなかった。(ii)において小さなピークを持ったことは、VLVを開けた際にガスラインの残留ガスが1分間程度MBEチャンバーの真空度を悪化させたこととよく一致する。また、Al濃度1×10¹⁸ cm⁻³の位置はN₂流量0.12 sccmの位置と、2×10¹⁷ cm⁻³の位置はN₂流量0.02 sccmの位置とそれによく一致し、その濃度変化量もよく対応する。Fig.2に示すようにAs₂分圧も増加させてその影響を検討したが、全体の圧力が明確に変化しているにも係わらず、Alの濃度には全く影響を与えていない。これは、N₂ガスのみがAlの混入に影響を与えることを、強く示唆するものである。N₂ガスそのものにAlが含まれていることはその純度から考えられない。従って、混入するAlの起源としては、Alセルから発生するAlビームのうちシャッターよりも広い分布を持ちそこからもれて出てきたものや、

セルの坩堝内のAlそのもの、もしくはMBEチャンバー内壁に残留したAlなどが考えられる。この起源の同定については、現在さらに検討中であり、今後報告していく。

Fig. 4 に同試料中のC,O濃度分布を示す。図から見て取れるように、両方の元素とも同様の分布を示した。手順(iii)-(viii)において若干の混入を示し、(ix)において一旦その濃度を減少させたあと、(x)と(xii)で高濃度のピークが観測された。Cの濃度は(iii)-(viii)において濃度 $6\text{--}8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、(x)と(xii)において $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、OはそれぞれCの約4倍の濃度を示した。(x)と(xii)において観測された高濃度ピークは、GaNAs成長層の位置と一致しており、プラズマ照射によってMBE内部に残留するそれら不純物がより多く結晶に取り込まれてしまったものと考えられる。一方、(iii)-(viii)において観測された混入は、Al混入の位置と一致しており、Alの混入に伴う、これらMBEチャンバー内部不純物との相互作用によるものであることが考えられる。このような意図しない不純物の混入は、結晶の品質を劣化させる原因となりうることが考えられる。また、C,Oは結晶に取り込まれた場合電荷をもつ不純物として働く元素であり、希釈窒化物成長時に問題となっている正確なドーピングコントロールが難しいことも、これら元素の混入が影響している可能性が示唆された。本報告と同様の実験をMBEのチャンバー大気開放直後の状態で行ったところ、Alの混入位置や濃度はほぼ同じであったにもかかわらず、それに対応したC,Oの濃度は一桁以上高いものとなり、GaNAs層に混入したそれら元素の濃度よりも高い濃度を示した。従って、CおよびOの混入は非常に強くそのチャンバーの状態に依存するものであることが示された。このようなAl,C,Oが混入する原因の厳密な同定やその相互作用を含む混入のメカニズムについては、今後さらに詳しく検討していく予定である。

4. 結言

SIMS法を用いて、希釈窒素半導体におけるMBE成長時に発生するAl混入の起因について調べた。混入するAlの濃度はN₂ガス流量のみに依存し、RF電力には影響されなかった。Alの混入に対応したC,OなどMBEチャンバー中の不純物の混入も観測された。それらの複雑な相互作用が、結晶の品

質劣化やドーピングコントロールを困難にさせる事が考えられる。今後、それら混入の起因やそのメカニズムについて詳しく検討し、得られた知見をもとに、長波長領域で強い発光強度を持つ高品質結晶成長条件を確立し、産業利用可能なGaInNAs長波長半導体レーザーの実現を目指す。

参考文献

1. "Effect of the unintentional incorporation of Al during the molecular beam epitaxial growth of GaInNAs quantum well", S.D. Wu, M. Kato, M. Uchiyama, K. Higashi, F. Ishikawa, and M. Kondow, Phys. Stat. Sol. (c), Vol.5, pp. 2736?2739, 2008.

2. "Nitrogen gas flow driven unintentional incorporation of Al during the growth of dilute nitride semiconductor by plasma-assisted molecular beam epitaxy", S.D. Wu, M. Kato, M. Uchiyama, K. Higashi, F. Ishikawa, and M. Kondow, Appl. Phys. Express, Vol. 1, pp. 035004-1 -035004-3, 2008.

3. "Unintentional Aluminum incorporation related to the introduction of Nitrogen gas during the plasma-assisted molecular beam epitaxy", F. Ishikawa, S.D. Wu, M. Kato, M. Uchiyama, K. Higashi, and M. Kondow, The 15th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, TUA3.5, Vancouver, Aug., 2008; to be published in Journal of Crystal Growth.

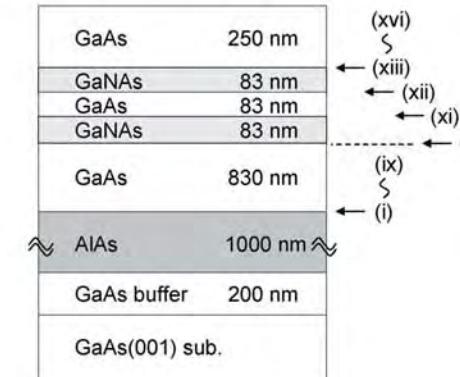


Fig. 1. Schematic of sample structure.

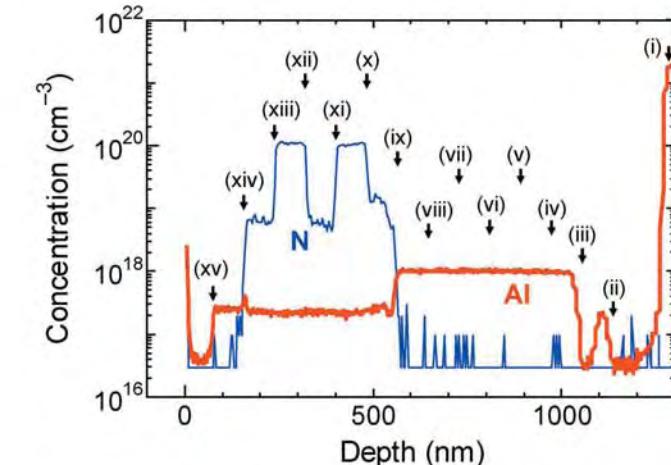


Fig. 3. SIMS depth profile of N and Al in the sample.

Table I. Growth sequence of test sample. Every procedure typically has its thickness of 83 nm, except procedures (i) of 166 nm.

- | | |
|--------|--|
| (i) | Grow GaAs |
| (ii) | Open variable leak valve |
| (iii) | Set N ₂ flow rate at 0.12 sccm |
| (iv) | Open N shutter |
| (v) | Close N shutter |
| (vi) | Increase As BEP |
| (vii) | Decrease As BEP |
| (viii) | Turn on RF power, set at 300 W |
| (ix) | Set N ₂ flow rate at 0.020 sccm |
| (x) | Open N shutter |
| (xi) | Close N shutter |
| (xii) | Open N shutter |
| (xiii) | Close N shutter |
| (xiv) | Turn off RF power |
| (xv) | Set N ₂ flow at 0 sccm, Close VLV |
| (xvi) | Close Ga shutter and finish the growth |

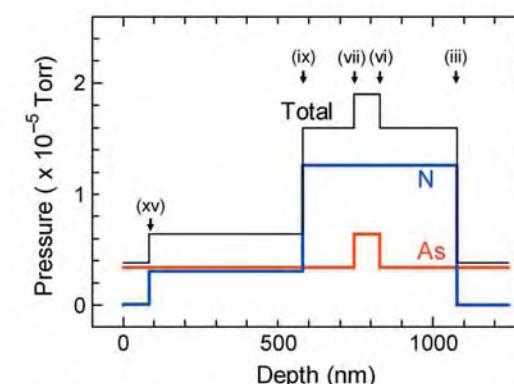


Fig. 2. Partial pressures of N₂ and As₂, estimated from the total background pressure measured in the MBE chamber.

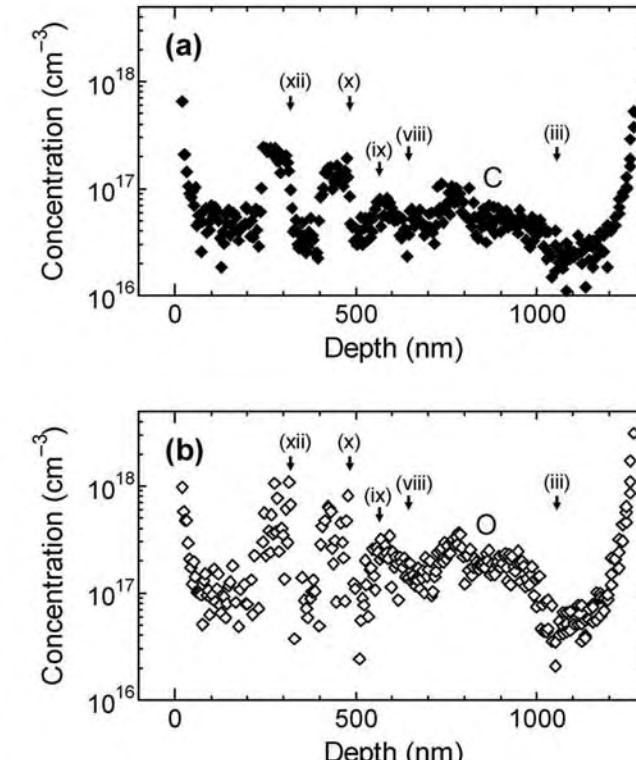


Fig. 4. SIMS depth profiles of (a) C and (b) O in the sample.