

GaNAs 系混晶半導体の結晶成長とその物性評価

光材料研究分野 植杉 克弘

有機電子材料研究分野 長谷川達生

GaNAs 系混晶半導体は、従来の III-V 族混晶半導体とは異なる物性を持っており、新しい半導体材料として注目されている。GaAs に窒素を添加するとバンドギャップが大きく長波長化する巨大バンドボウイング特性を示すことから、この特異物性を利用した光通信用半導体レーザの開発が期待されている。しかし大きなミシビリティギャップのため広い窒素組成範囲での成長が困難であり、基礎物性も不明な点が多い。本研究では有機金属分子線エピタキシ法を用いて GaNAs 混晶半導体の成長を行い、その物性評価を行ったので紹介する。温度により GaAs 等の半導体のバンドギャップは変化するが、GaNAs では窒素組成の増加に伴いその変化量が減少することを見いだした。窒素組成 0.8 % 以上では室温付近でのバンドギャップの温度係数が GaAs に比べて 70 % 程度と小さくなるため、環境温度の変化に対して発振波長の安定性の高い半導体レーザへの応用が期待できる。

1 はじめに

近年、赤外域から紫外域の広範囲にわたる光デバイス材料として、GaNAs や GaNP といった III-N-V 型窒化物混晶半導体が注目されている。この系では、窒素の電気陰性度が他の V 族原子に比べて極めて大きいため、混晶組成に対して巨大なバンドギャップのボウイングを持つなど、従来の III-V 族混晶半導体の常識とは異なる物性を示す。GaAs に窒素を添加するとワイドギャップの GaN に近づくためバンドギャップは大きくなると予測されるが、巨大バンドボウイング効果により GaAs のバンドギャップよりも小さくなる [1, 2, 3]。その特性を利用して、GaNAs 系混晶半導体は新しい長波長帯光通信用半導体レーザ材料として期待されている。現在 $1.3 \mu\text{m}$ 帯の光通信用レーザとして InGaAsP/InP 系をベースとしたものが用いられているが、この系では InGaAsP 量子井戸での伝導帯バンドオフセットが小さいため、環境温度の上昇により急激に特性が劣化する。そのためペルチェ素子等で温度を厳密に制御する必要があり、光情報通信網を各オフィスや家庭の端末まで広げるためには温度制御フリーの新しい光通信用半導体レーザの開発が望まれている。最近では InGaAsP/InP 系と比べて伝導帯バンドオフセットが大きくとれる GaInNAs/AlGaAs 系が提案されており、レーザ発振しきい値の高い温度安定性が

報告されている [4]。しかし、現在のところ数%程度の窒素組成の膜の作製は可能であるが、この系はミシビリティギャップが大きいため窒素組成の多い膜の作製が困難である。また、これまでに GaNAs のバンドボウイング特性が窒素組成に依存して変化することや、窒素組成増加によりバンドギャップが減少するにもかかわらず吸収係数が大きくなるなどの特異物性を報告 [2] しているが、GaNAs の基礎物性は不明な点が未だに多い。そのため高品質な III-N-V 型混晶半導体を作製する技術の開発を行い、この系特有の巨大バンドボウイングなどの基礎物性を解明する必要がある。本研究では、有機金属分子線エピタキシ法 (metalorganic molecular beam epitaxy, MOMBE) を用いて GaNAs 混晶半導体の成長を行い、そのバンドギャップの窒素組成と温度依存性について調べたので報告する。

2 実験方法

MOMBE 法を用いて半絶縁性 GaAs (001) 基板上に GaNAs 混晶半導体を成長させた。ガリウム、窒素、ヒ素の原料ガスとして、それぞれトリエチルガリウム ($\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, TEGa), モノメチルヒドラジン ($(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_3$, MMHy), トリスジメチルアミノヒ素 ($\text{As}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$, DMAAs) を用いた。成長温度は $520 \sim 570^\circ\text{C}$ で、 $0.1 \sim 6.2 \mu\text{m}$ の厚さの

GaNAs 膜を作製した．高分解能 X 線回折装置を用いて作製した GaNAs 膜の窒素組成の見積もりと結晶構造の評価を行い，透過スペクトル法により光学特性を評価した．ここで紹介する GaNAs 試料はすべて GaAs 基板にコヒーレント成長しているものであり，窒素組成 4.5 % までの膜の作製に成功した．

3 バンドギャップの窒素組成依存性

図 1 は 25K と 297K で透過スペクトル法で測定した GaAs と窒素組成 0.34 %，0.80 % の GaNAs の (αE) の光子エネルギー依存性を示す．ここで α は GaNAs の吸収係数で， E は光子エネルギーである．(αE) が直線的に変化することから GaNAs は直接間接遷移型であることがわかり，直線部分の延長が 0 となる吸収端からバンドギャップを求めた．GaNAs 膜中の窒素組成の増加に伴いバンドギャップが低エネルギー側にシフトしていることがわかる．室温で測定した GaNAs のバンドギャップの窒素組成依存性を図 2 に示す．図中の点線は誘電バンド理論により求められたバンドギャップの理論値 [5] である．4.5 % の窒素組成で $1.3 \mu\text{m}$ の波長となり， $1.3 \mu\text{m}$ 帯の光通信用レーザ材料として可能性があることがわかる．1.5 % 以下の低い窒素組成領域ではバンドギャップの窒素組成依存性は誘電バンド理論計算で説明できるが，さらに窒素組成が増加すると大きくずれていく．また，第一原理計算に

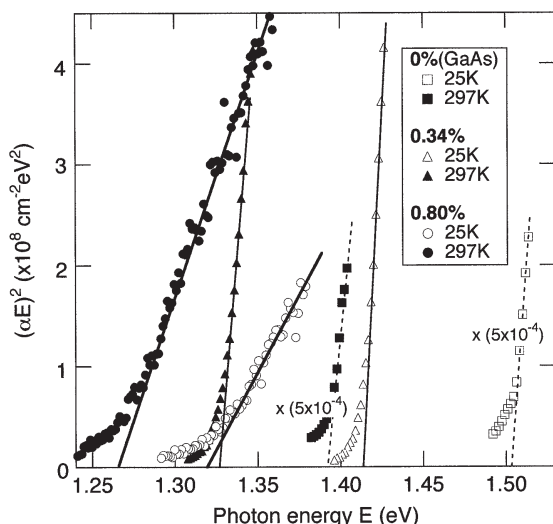


図 1 透過スペクトル法で測定した (αE) の光子エネルギー依存性．窒素組成はそれぞれ 0 % (GaAs)，0.34 %，0.80 % で，測定温度は 25K と 297K である．

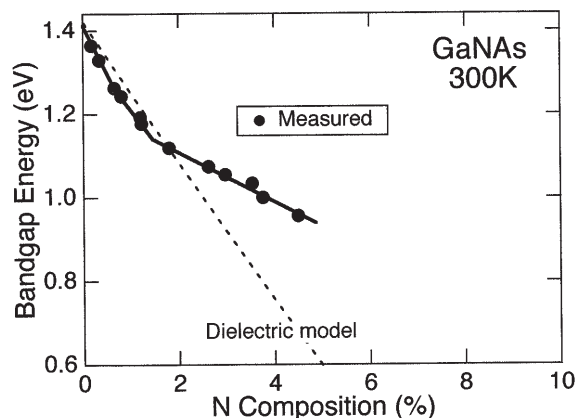


図 2 室温での GaNAs のバンドギャップの窒素組成依存性．点線は誘電バンド理論値である．窒素組成の増加に伴いバンドギャップは低エネルギー側にシフトする．

よる報告 [6] もあるが全般的に大きくずれている．誘電体理論ではフィッティングパラメータにより実験値に合わせているにすぎないともいえ，GaNAs の巨大バンドボウイング特性を解明するにはさらに理論的，実験的に検討する必要がある．

4 バンドギャップの温度依存性

GaAs への窒素の添加はバンドギャップが大きく低エネルギー側にシフトするだけでなく，バンドギャップの温度依存性にも特徴的な物性を示すことを見いだした．図 1 で示すように，297K から 25K へと低温になるとバンドギャップは高エネルギー側にシフトするが，GaNAs のシフト量は GaAs に比べて小さいことがわかる．図 3 に 25K と 297K でのバンドギャップ差 (ΔE_g) の窒素組成依存性を示す．窒素

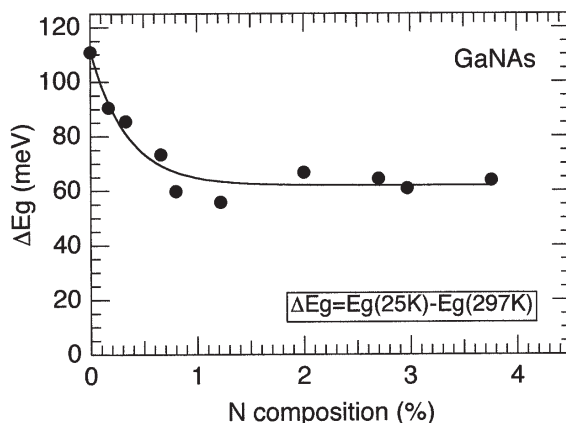


図 3 25K と 297K でのバンドギャップの差の窒素組成依存性．窒素組成の増加に伴い減少するが，0.8 % を越えればほぼ一定の値となる．

表1 Vershni relation の式 [8] $E_g(T) = E_0 - \alpha T^2 / (\beta + T)$ のフィッティングで得られたパラメータと, Bose-Einstein expression の式 [7] $E_g(T) = E_B - \alpha_B (1 + 2(\exp(\Theta_B/T) - 1))$ のフィッティングで得られたパラメータ. 室温付近の温度係数 dE_g/dT は 200 - 300K でのバンドギャップの温度依存性から求めた.

Sample	N composition(%)	E_0 (eV)	α (meV/K)	β (K)	E_B (eV)	α_B (meV)	Θ_B (K)	$dE_g/dT \times 10^4$ (eV/K)
(a)	0	1.512	0.56	146	1.545	37	152	-5.0
(b)	2.97	1.154	0.61	560	1.202	49	285	-3.1

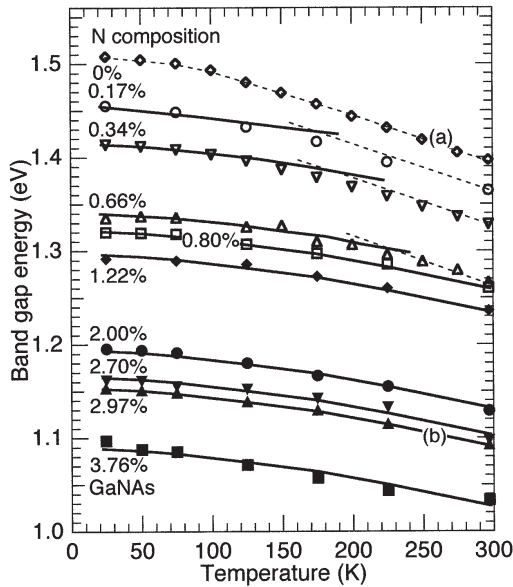


図4 様々な窒素組成の GaNAs のバンドギャップの温度依存性. 点線 (a) と実線 (b) は GaAs と窒素組成 2.97 % の GaNAs で測定されたデータを Bose-Einstein expression の式 [7] を用いてフィッティングした結果を示す. 他の点線と実線は各窒素組成での温度依存性を比較するために, (a) と (b) のエネルギーシフトの傾きは同じで縦軸方向にそれぞれ移動させてフィットさせたものである.

組成が増加するにつれて ΔE_g が急激に減少し, 0.80 %以上の窒素組成ではほぼ一定となり GaAs の約 60 %と小さくなることがわかった.

この ΔE_g の窒素組成依存性の起源を調べるため, 様々な窒素組成の GaNAs のバンドギャップの温度依存性を詳細に測定した (図4). 直接遷移型のバンドギャップエネルギーの温度依存性の理論式では Lautenschlager らにより提唱された Bose-Einstein expression [7] や, Varshni equation [8] の式がよく知られている. 図中の点線 (a) と実線 (b) は, GaAs と窒素組成 2.97 % の GaNAs で測定されたデータに Bose-Einstein expression を用いてフィッティングした結果を示す. Varshni equation を用いてもよいフィッティングができる. それぞれのフィッテ

ィングにより得られたパラメータと, 室温付近でのバンドギャップの温度係数 (dE_g/dT) を表1に示す. 温度係数は GaNAs は GaAs に比べて 70 %程度と小さくなっている.

また, 図4の (a), (b) 以外の点線と実線は, それぞれ (a) と (b) の温度によるエネルギーシフトの傾きは同じで縦軸方向に移動させたものであり, 他の窒素組成の GaNAs のデータによくフィットすることができる. 窒素組成が 0.80 % から 3.76 % の範囲では, 測定された温度依存性は実線によく一致しており, 同様なエネルギーシフトの温度依存性をしていることがわかる. これは図3で示した傾向に一致している. しかし, 窒素組成が 0.17 % から 0.66 % の試料では, (a) か (b) の一方だけのフィッティングだけでは説明できない. 低温領域では実線 (b) と同様な温度依存性を示すが, 温度が上昇するにつれてずれていき, 高温領域では点線 (a) と同様な温度依存性を示す. また, 実線と点線が交差する点は窒素組成の増加に伴い高温側にシフトしていることがわかる. これらの結果は, 異なった温度依存性を持つ2種類の窒素に関連して形成されたエネルギー準位があることを示唆する. すなわち, GaAs バンド準位と同様な大きな温度依存性を持つエネルギー準位と, 温度依存性の小さな窒素に関連した局在準位と考えられる. 前者のバンドライクな準位は低温では局在準位より高エネルギー側に位置するが, 温度の上昇に伴い温度変化が大きいため局在準位とクロスオーバーしている. 0.8 %以上ではほぼ同じ傾向でゆるやかに変化するため, 室温まで局在準位が寄与していると思われる. 窒素組成 0.8 %以上の GaNAs 混晶では, 温度によるバンドギャップの変化が小さいため, この材料を用いると温度安定性の高い光デバイスの作製が実現できると考えられる.

5 まとめ

本研究では，窒素組成 4.5 % までの GaAsN 混晶半導体の結晶成長に成功し，その光学特性の測定によりバンド構造の解明を行った．その結果，バンド構造が 2 種類の異なる温度依存性を持つエネルギー準位で形成されていることがわかった．GaNAs バンドギャップの温度係数が GaAs に比べ小さくなることを見だし，環境温度の変化に対して動作安定性が高いレーザーの実現が可能な材料となることを示した．現在も多彩な分光学的手法を用いて GaNAs 混

晶半導体のバンド構造の解明を進めており，今回示したように GaAsN の E_0 バンドは窒素組成の増加に伴い長波長化するが， E_1 バンドは逆に短波長化する等の興味深い物性現象も見いだしている．今後は，この新しい GaNAs 系混晶半導体の物性をさらに解明していき，光デバイスへの応用へと進展させる予定である．

[参考文献]

- [1] M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi and T. Mozume, Jpn. J. Appl. Phys. 33, L1056 (1994).
- [2] K. Uesugi and I. Suemune, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L1572 (1997).
- [3] K. Uesugi, N. Morooka, and I. Suemune, Appl. Phys. Lett. 74, 1254 (1999).
- [4] N. Nakahara, M. Kondow, T. Kitatani, M.C. Larson, K. Uomi, IEEE Photon. Technol. Lett. 10 487 (1998).
- [5] S. Sakai, Y. Ueta, and Y. Terauchi, Jpn. J. Appl. Phys. 32, 4413 (1999).
- [6] L. Bellaiche, S.H. Wei, and A. Zunger, Appl. Phys. Lett. 70, 3558 (1997).
- [7] P. Lautenschlager, M. Garriga, S. Logothetidis, M. Cardona, Phys. Rev. B35, 9174 (1987).
- [8] Y.P. Varshni, Physica (Utrecht) 34, 149 (1967).