OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	MONBE法によるInP系化合物半導体の結晶成長と2μm帯レーザへの応用に関する研究
Author(s)	満原, 学
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3169621
rights	
Note	

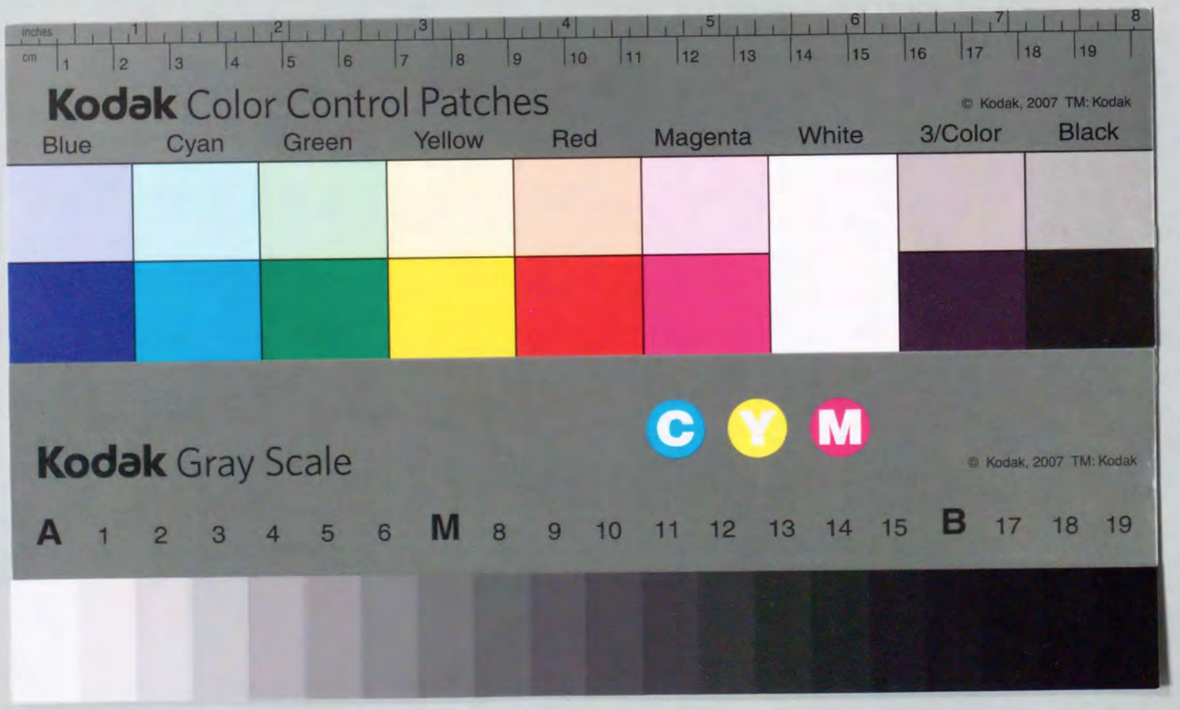
The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

MOMBE法によるInP系化合物半導体の結晶成長と2μm帯レーザへの応用に関する研究

李 鷹



MOMBE法によるInP系化合物半導体の結晶成長と2μm帯レーザへの応用に関する研究

1999年12月

満原　学

目次

第1章　序章 ----1
1.1. 本研究の背景 ----1
1.2. 本研究の目的 ----3
1.3. 本論文の構成 ----3
参考文献 ----5

第2章　Metalorganic Molecular Beam Epitaxy (MOMBE)法 ---- 7
2.1. はじめに ----7
2.2. MOMBE 装置 ----8
2.2.1. 装置の概要 ----8
2.2.2. ガス原料供給系 ----10
2.2.3. 基板温度制御系 ----11
2.2.4. 基板ホルダー ----12
2.3. 結晶の評価方法 ----15
2.3.1. 構造的特性の評価 ----15
2.3.2. 光学的特性の評価 ----20
2.3.3. 電気的特性の評価 ----21
2.4. まとめ ----22
参考文献 ----23

第3章　MOMBE 法による InP 系化合物半導体 bulk 結晶の成長 ----24
3.1. はじめに ----24
3.2. InGaAsP の格子定数とバンドギャップ波長 ----24
3.3. InGaAs, InGaAsP ----26
3.3.1. 実験方法----26
3.3.2. 原料ガス供給量による組成の変化 ----26
3.3.3. III族元素の取り込みにおけるV族組成の影響 ----31
3.3.4. 成長温度による組成の変化 ----34
3.4. 固体原料を用いたドーピング ----36
3.4.1. はじめに ----36
3.4.2. 固体 Sn を用いたドーピング ----37
3.4.3. 固体 Be を用いたドーピング ----38
3.4.4. ビスメチルシクロペンタジエニルベリリウムを用いた Be ドーピング -----44
3.5. まとめ ----53
参考文献 ----54

第4章　MOMBE法によるInP系化合物半導体MQW(Multiple Quantum Well)
構造の成長 ----56
4.1. はじめに ----56
4.2. MQWの物性的特徴 ----57
4.2.1. MQWの光学的特徴 ----57
4.2.2. 歪MQWの構造的特徴 ----62
4.3. MOMBE成長による格子整合MQW ----69
4.4. MOMBE成長による歪MQW ----70
4.5. まとめ ----73
参考文献 ----74

第5章　MOMBE法による歪MQWを用いた2μm帯レーザの結晶成長 ----76
5.1. はじめに ----76
5.2. 2μm帯レーザ用歪MQW構造の検討 ----77
5.3. 2μm帯レーザ用歪MQWの成長 ----80
5.3.1. 井戸数増加に伴う結晶劣化とその抑制 ----80
5.3.2. 障壁層歪が歪MQWの構造的・光学的特性に与える影響 ----86
5.3.3. InGaAsP障壁層の検討 ----95
5.4. 2μm帯レーザのデバイス特性 ----104
5.4.1. レーザの作製方法 ----104
5.4.2. ファブリペローレーザ ----106
5.4.3. DFB(Distributed Feedback)レーザ ----108
5.5. まとめ ----115
参考文献 ----116

第6章　結論 ----119

謝辞 ----123
研究業績 ----125

第1章　序章

1.1. 本研究の背景

今世紀の半導体を材料とした機能素子の急速な進歩は、産業・社会構造の変革をもたらしただけでなく、我々の日常生活をも大きく変化させてきた。半導体産業が、今日のような発展を遂げる契機となったのは、約50年前のBardeenとBrattainによるGe表面におけるトランジスタ作用の発見である[1]。その後、Shockleyらによる接合型トランジスタの発明[2]を経て、半導体の研究・開発対象はSiへと移っていく。Siを材料とする半導体技術は、その材料としての素性の良さなどの理由により、トランジスタから大規模集積回路（Large Scale Integrated Circuit : LSI）へと目ざましい発展を遂げ、今日に至っている。

Siを用いたLSIに加え、現代の高度情報化社会を支えているのが、III-V族化合物半導体を材料とする光機能素子を用いた光通信産業である。この契機となったのは、1970年のAlGaAs/GaAs系半導体レーザの室温連続発振[3]と低損失の石英系ファイバの実現[4]である。その後、ファイバの作製技術として、1974年にMCVD(Modified Chemical Vapor Deposition)法[5]、1977年にVAD(Vapor Axial Deposition)法[6]が開発され、伝送損失が0.2dB/km以下の低損失ファイバが実現された[7]。石英系ファイバの低損失波長域は、1～1.7μmであり、この波長域にバンドギャプを有するのがInP系化合物半導体である（図1-1）。光通信からの要求に伴い、InP系化合物半導体を用いたレーザは、精力的に研究され、1970年代後半には1.3μm帯[8]と1.55μm帯[9,10]のレーザが開発された。このファイバとレーザの開発により、光ファイバを用いた伝送技術は急速に進展し、今日では電話局とユーザを結ぶアクセス系までもが光ファイバ通信によるものに置き換わろうとしている。こうした光伝送方式の進展は、InP系化合物半導体の成長技術とプロセス技術の進展によるところが大きい。

InP系化合物半導体の結晶成長方法としては、はじめは高純度結晶が比較的得やすい液相エピタキシー(Liquid Phase Epitaxy : LPE)法および気相エピタキシー(Vapor Phase Epitaxy : VPE)法が主に用いられた。その後、量子井戸構造の導入による発振しきい値電流の低減や温度特性の改善[11,12]が報告され、結晶成長法には界面の平坦性と膜厚の制御性が要求されるようになった。これに伴い、界面制御性に優れ、さらに量産にも適した分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy : MBE)法および有機金属気相エピタキシー(Metalorganic Vapor Phase Epitaxy : MOVPE)法へと、化合物半導体の結晶成長技術の主流は変化していった。さらに、固体を原料としたMBE法ではPを含む材料の結晶成長が困難なため、V族にガス原料を用いるガスソースMBE(Gas Source Molecular Beam Epitaxy : GSMBE)法が開発された[13,14]。

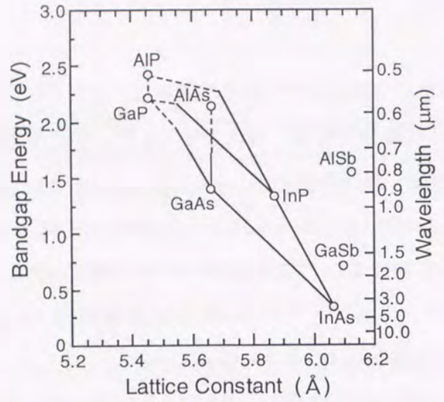


図1-1 主な二元化合物半導体およびその混晶半導体に関する
格子定数とバンドギャップエネルギーの関係。

有機金属分子線エピタキシー(Metalorganic Molecular Beam Epitaxy : MOMBE)法は、MBE成長装置においてMOVPE法と同じガス原料を用いる結晶成長方法として、1981年にGaAsの成長において最初に報告された[15]。その後、InP系化合物半導体においても、MOMBE法を用いた結晶成長が実現された[16,17]。その特徴は、MBE法の特徴である界面急峻性と、MOVPE法の特徴であるガス原料供給による精密な組成制御性を併せ持つことである。このためMOMBE法は、多重量子井戸(Multiple Quantum Well : MQW)構造、特に基板とは格子定数が異なる井戸層を含む歪多重量子井戸（歪MQW)構造の結晶成長法として用いられてきた。InP系化合物半導体においても、高温まで発振可能な1.3μm帯レーザ[18]や低い発振しきい値の1.55μm帯レーザ[19,20]などがMOMBE法による歪MQWを用いて実現された。歪MQWの成長にMOMBE法が用いられる理由は、ガス原料を用いているために歪量（組成）の制御が容易なことに加え、成長温度が気相成長に比べ約100℃低いため、格子不整によるミスフィット転位の発生を抑えることができるためである。

1990年代に入ってから、InP系化合物半導体を用いた歪量子井戸構造は、波長1.3～1.55μmの光通信用レーザの活性層としてだけでなく、波長域が1.7～2.1μmのレーザ（以下、2μm帯レーザと呼ぶ）の活性層として注目されるようになった[21-25]。この波長域には、CO_2、SO_2、CH_4など多数のガスの吸収線が存在し[26]、光吸収法を用いることにより高感度のガスセンサーが実現可能である。ガスセンサー用の光源としては、単一波長で、5mW程度の光出力を

持つことが要求される。InP系化合物半導体を用いた2μm帯レーザでは、光通信用レーザで培われた完成度の高いプロセス技術[27,28]を利用できるという長所がある。しかし、井戸層に加わる歪量が大きくなるために、発振波長の長波長化が困難という問題が存在する。例えば、2μm以上の発振波長をもつレーザを実現するには、+1.5%以上の圧縮歪と100Å以上の膜厚を持つ井戸層が必要となる。これは、一般の光通信用レーザでは用いられない大きな歪量と大きな膜厚であり、高温の気相成長法で成長した場合には欠陥の発生を抑えることが困難である。

一方、前述のようにMOMBE法は歪MQW構造の作製に適した成長法であるにも関わらず、これを用いた2μm帯レーザはこれまで実現されていなかった。

1.2.本研究の目的

本研究の目的は、これまで実現が困難だったInP系化合物半導体を材料とする2μm帯レーザを、歪MQWの成長に適したMOMBE法を用いて実現することである。また、レーザを実現する上で不可欠なMOMBE成長の要素技術を確立することである。

具体的な要素技術として、混晶の組成制御性を向上させるための装置の改良、デバイス構造を成長する上で基本となるバルク(bulk)結晶、及び、レーザの活性層となるMQWの成長について検討する。次に、これらの要素技術をもとに、2μm帯レーザの活性層に用いる歪MQWのMOMBE成長について検討する。ここでは特に、これまで明らかでなかった歪MQWの劣化原因について調べ、これを抑制する方法を検討する。次に、実際にMOMBE法により活性層を成長した2μm帯レーザを作製し、その特性を調べる。ここでは主に、分布帰還型(Distributed Feedback : DFB)レーザ構造を用いた単一波長で発振する2μm帯レーザについて検討する。得られたレーザ特性から、MOMBE法が歪MQWを用いた2μm帯レーザに適した成長法であることを明らかにする。

1.3. 本論文の構成

本論文の構成は、全体で6章からなる。その概略を以下に示す。

第1章は序章として、InP系化合物半導体の重要性、エピタキシャル成長法におけるMOMBE法の位置付け、2μm帯レーザの特徴について概説する。また、本論文の目的と構成について述べる。

第2章では、まずMOMBE法の特徴について簡単に説明し、次に本研究で用いたMOMBE装置の改良点について説明する。次に、成長したエピタキシャル膜の評価方法について

述べる。ここでは、特に本研究において重要なパラメータであるエピタキシャル膜の歪量に関して、X線回折を用いた評価を検討する。

第3章では、InP系化合物半導体bulk結晶の成長について述べる。混晶半導体であるInGaAs、InGaAsPに関して、原料ガス供給量の増減により精度良く組成制御ができることを明らかにする。また、組成における成長温度の影響について調べ、InGaAsPでは成長温度の高精度な制御が必要であることを明らかにする。本章の後半では、これまで再現性、長期安定性に問題があったBeを用いたドーピングについて検討する。MOMBE成長において、固体Beをドーピングに用いる場合、BeとIII族有機金属原料の分解により発生するアルキル基が成長表面において反応し、これがドーピング特性に影響を与えていることを明らかにする。次に、長期安定性を改善するために、ガスドーパント原料[ビスメチルシクロペンタジエニルベリリウム: $(MeCp)_2Be$]を用いたInPへのBeドーピングを検討し、そのドーピングにおける特徴とそのドーパント原料としての有用性を明らかにする。

第4章では、MQWのMOMBE成長に関し、その界面急峻性や歪MQWにおける歪量の制御性について述べる。この章では、まずMQWを理解する上で基本となる量子サイズ効果や格子歪によるバンドギャップエネルギーの変化、X線回折パターンの評価法、臨界膜厚の問題について説明する。次に、成長したMQWの透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM)写真および低温ホトルミネセンス(Photoluminescense : PL)を用いた評価により、急峻な界面が得られていることを明らかにする。また、歪MQWに関して、X線回折パターンの解析により、設計通りの歪量を持つ構造が得られることを明らかにする。

第5章では、2μm帯レーザの活性層として検討した歪MQWのMOMBE成長と、作製したレーザの特性について述べる。この章では、はじめに2μm帯レーザを実現するために要求される井戸層、障壁層の条件について明らかにする。次に、歪MQWにおける井戸数の増加を検討し、その際に導入される欠陥と、この欠陥の抑制方法について明らかにする。次に、歪MQWにおいて用いられることの多い歪補償構造は、2μm帯レーザ活性層用の歪MQWには適用することが困難であることを示す。本章の後半では、作製した2μm帯レーザの特性について述べる。ファブリペローレーザでは、井戸数増加に伴い、発振波長が長波長化することを明らかにする。また、DFBレーザについては、その発振波長、光出力、波長可変性などについて調べ、光計測用のレーザとして優れた特性が得られていることを明らかにする。

第6章では、本論文を総括し、本研究で得られた結果を要約する。

参考文献

1) J. Bardeen and W. H. Brattain, Phys. Rev. **74** (1948) 366.

2) W. Shockley, M. Sparks, and G. K. Teal, Phys. Rev. **83** (1951) 151.

3) I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Foy, and S. Sumski, Appl. Phys. Lett. **17** (1970) 109.

4) F. P. Kapron, D. B. Keck, and D. Maurer, Appl. Phys. Lett. **17** (1970) 423.

5) W. G. French, J. B. MacChesny, P. B. O'Connor, and G. W. Tasker, Bell Syst. Tech. J. **53** (1974) 951

6) T. Izawa, S. Kobayashi, S. Sudo, and F. Hanawa, IOOC'77, C1-1, 1977.

7) T. Miya, Y. Terunuma, T. Hosoka, and T. Morishita, Electron. Lett. **15** (1979) 106.

8) K. Oe, S. Ando, and K. Sugiyama, Jpn. J. Appl. Phys. **16** (1977) 1273.

9) H. Kawaguchi, T. Takahei, Y. Toyoshima, H. Nagai, and G. Iwane, Electron. Lett. **15** (1979) 669.

10) I. P. Kaminow, R. E. Nahory, M. A. Pollack, L. W. Stulz, and J. C. DeWinter, Electron. Lett. **15** (1977) 763.

11) N. Holonyak, Jr., R. M. Kolbas, R. D. Dupuis, and P. D. Dapkus, IEEE J. Quantum Electron. **QE-16** (1980) 170.

12) W. T. Tsang, R. A. Logan, and J. A. Ditzenberger, Electron. Lett. **18** (1982) 845.

13) M. B. Panish and S. Sumski, J. Appl. Phys. **55** (1984) 3571.

14) R. Chow and Y. G. Chai, Appl. Phys. Lett. **42** (1983) 383.

15) E. Veuhoff, W. Pletschen, P. Balk, and H. Luth, J. Cryst. Growth. **55** (1981) 30.

16) Y. Kawaguchi, H. Asahi, and H. Nagai, Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Karuizawa, Japan, 1985.

17) W. T. Tsang, Appl. Phys. Lett. **45** (1984) 1234.

18) H. Sugiura, M. Ogasawara, M. Mitsuhara, H. Oohashi, and T. Amano, J. Appl. Phys. **79** (1996) 1233.

19) W. T. Tsang, F. S. Choa, M. C. Wu, Y. K. Chen, A. M. Sergent, and P. F. Sciortino, Jr., Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 2610.

20) H. Sugiura, Y. Noguchi, R. Iga, T. Yamada, H. Kamada, Y. Sakai, and H. Yasaka, Appl. Phys. Lett. **61** (1992) 318.

21) S. Forouhar, A. Ksendzov, A. Larsson, and H. Temkin, Electron. Lett. **28** (1992) 1431.

22) J. S. Major, Jr., D. W. Nam, J. S. Osinski, and D. F. Welch, IEEE Photon. Technol. Lett. **5** (1993) 594.

23) R. U. Martinelli, R. J. Menna, G. H. Olsen, and J. S. Vermaak, IEEE Photon. Technol. Lett. **6** (1994) 1994.

24) M. Ochiai, H. Temkin, S. Forouhar, and R. A. Logan, IEEE Photon. Technol. Lett. **8** (1995) 825.

25) M. Oishi, M. Yamamoto, and K. Kasaya, IEEE Photon. Technol. Lett. **9** (1997) 825.

26) R. U. Martinelli, R. J. Menna, and D. E. Cooper, IEEE Lasers and Electro-Optical Society 1994 Annual Meeting, SL1.1, Boston, USA, 1994.

27) Y. Itaya, T. Matsuoka, Y. Nakano, Y. Suzuki, K. Kuroiwa, and T. Ikegami, Electron. Lett. **18** (1982) 1006.

28) K. Utaka, K. Kobayashi, K. Kishino, and Y. Suematsu, Electron. Lett. **16** (1980) 455.

第2章　Metalorganic Molecular Beam Epitaxy (MOMBE)法

2.1. はじめに

図2-1は、MOMBE、MBE、GSMBE、MOVPEの各成長方法について、原料、成長温度、および成長時の真空度を比較したものである。MOMBE法は、MBE法の成長装置とMOVPE法のガス供給系とを組み合わせた成長法であることが分かる。MOMBE法とMOVPE法では、III族、V族のガス原料の増減により、混晶半導体における組成を変化させることができるという利点がある反面、正確な組成制御のためには、ガス供給量の高精度な制御が要求される。MOMBE法の成長温度における特徴としては、分解温度の高いV族ガス原料についても高温セルで熱分解して用いることができるため、MOVPE法に比べ100℃程度低温での成長が可能ということが上げられる。しかしながら、一方でMOMBEの成長温度範囲は、III族有機金属原料の分解温度領域に相当するため、正確な組成制御を行うためには高精度な基板温度制御が要求されることになる。

本章では、まず本研究に用いたMOMBE成長装置に関して、その原料供給系と基板温度制御系の特徴及び改良点について述べる。また、ここではInP基板用に改良したインジウムフリーホルダーについても説明する。次に、エピタキシャル膜の構造的特性、光学的特性、および電気的特性の評価方法について説明する。ここでは、特に本研究において重要な結晶パラメータであるエピタキシャル膜の歪量に関して、X線回折を用いた評価方法を実験結果を交えて説明する。

	Group III sources	Group V sources	Dopant sources	Growth Temperature (℃)	Pressure (Torr)
MBE	Solid	Solid	Solid	350 ~ 550	$<10^{-9}$
GSMBE	Solid	Gas[a)]	Solid	350 ~ 550	10^{-5} ~ 10^{-4}
MOMBE	Gas	Gas[a)]	Solid / Gas	450 ~ 550	10^{-5} ~ 10^{-4}
MOVPE	Gas	Gas[b)]	Gas	550 ~ 700	10~ 760

図2-1. III-V族化合物半導体に用られる結晶成長方法における原料、成長温度、真空度の比較。
V族ガス原料に関して、a)のMOMBEとGSMBEではあらかじめ高温セルで熱分解して基板に供給されるのに対し、b)のMOVPEでは基板表面付近で分解される。

2.2. MOMBE装置

2.2.1. 装置の概要

本研究に用いたMOMBE装置（VG製V400-MOMBE装置）は、試料導入室、搬送室、成長室からなる4インチ基板まで対応可能なVG製V90-MBE装置に、圧力制御法によるガス供給系を接続し、さらにパイロメータを用いた基板温度制御系を組み込んだものである。図2-2に、その概略図を示す。

基板と分子線源の配置は、垂直型[1]と呼ばれるものであり、基板は成長中、搬送中ともに成長面が垂直に下向きになっている。これは、2.2.4.で述べるインジウムフリーホルダーの設計を容易にするものである。

III族有機金属原料には、Inの原料としてトリメチルインジウム（TMIn）を、Gaの原料としてトリエチルガリウム（TEGa）を用いた。これらの原料ガスは、キャリアを用いずに成長室に供給した。原料供給に十分な蒸気圧の確保および配管へのガスの付着を防ぐために、原料ボトルから成長室までの配管は、TMInで45℃（蒸気圧：11Torr[2]）、TEGaで40℃（蒸気圧：12Torr[2]）に保持した。また、III族ガス原料用のセルは、成長室に設置された液体窒素シュラウドの影響およびガス原料の分解を防ぐために、100℃に加熱した。

V族ガス原料には、水素化物であるホスフィン（PH_3, 100%）とアルシン（AsH_3, 100%）を用いた。これら水素化物原料の分解には500℃以上の温度が必要であり[3]、MOMBEの成長温度では十分な分解が困難である。このため、PH_3とAsH_3は、クラッキングセルにより

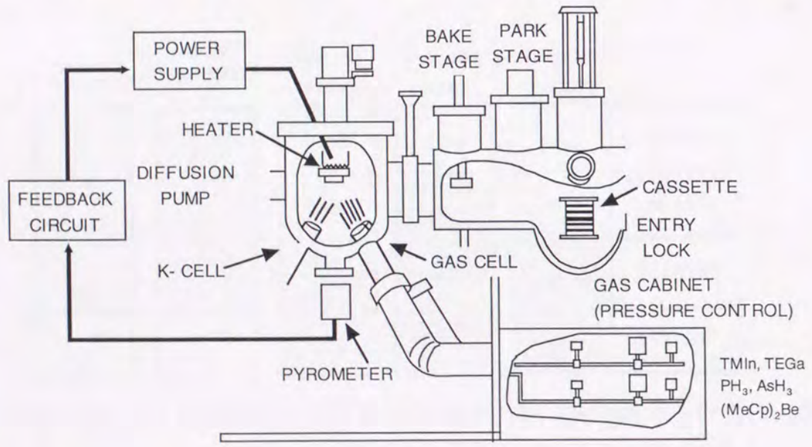


図2-2. 本研究に用いたMOMBE装置の概略図。

熱分解し、P_2、As_2として基板表面に供給した。クラッキングセルの温度は、成長室内に設置した四重極質量分析計(Quadrupole Mass Spectrometer : QMS)において、P_2、As_2のピーク信号が飽和する900℃に設定した。

ドーパント原料には、固体原料としてベリリウム（Be）とスズ（Sn）を、ガスドーパント原料としてビスメチルシクロペンタジエニルベリリウム[$(MeCp)_2Be$]を用いた。固体ドーパント原料は、MBE用のクヌーセンセル（Kセル）を用い、温度をPID制御することにより供給量を制御した。$(MeCp)_2Be$は、III族原料ガス用と同型で別のポートに設置したセルを用い、III族原料ガスと同様、圧力制御法により供給量を制御した。

成長室の排気には、液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いた。成長室における到達真空度は、液体窒素をシュラウドに満たした状態で$1x10^{-10}$Torrであり、また成長時における真空度は、$1x10^{-4}$～$1x10^{-5}$Torrである。この場合、成長時の真空度における分子線の平均自由行程は50cm以上[4]であり、セルと基板との間隔は約20cm[5]であるため、セルから照射された原料分子は他の分子と衝突することなしに基板表面へ到達する。一方、III族原料ガスのベント用には、ターボ分子ポンプを用いた。有機金属原料ガスをターボ分子ポンプで排気する場合、ポンプのタービンとガスとが反応して、ポンプが破損する場合がある。圧力制御法では、2.2.2.で述べるようにベントラインへの空流しをほとんど必要としないため、ターボポンプのオーバーホールは、ポンプに使用されている軸受けの寿命（約3年）まで不要である。

基板温度の測定には、2.2.3.で述べるように赤外線放射温度計（Pyrometer : Accufiber Model-10)を用いた。測定波長は0.95μmであり、検出素子にはSiを用いた。放射温度計の温度校正は、基板ホルダーにInSbを貼り付け、その融解温度（525℃）を用いて行った。本装置では、パイロ用ビューポートが付着物により汚れるのを防止する目的で、ワイパー状の治具を備えている。これにより、パイロメータを用いて再現性良く基板温度を測定することが可能となった。

その他に成長室には分析装置として、反射高速電子回折(Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED)、分子線束モニタ(Beam Flux Monitor)を備えている。本研究におけるRHEEDの使用用途は、次の2つである。1つめの使用用途は、成長前の熱クリーニング時における基板表面の酸化膜除去の確認（2x4パターンの確認）である。もう1つの使用用途は、パイロメータ温度の校正である。これはInPの成長時において、基板温度を上昇させた場合、一定の温度でRHEEDパターンが2x1から2x4へと急激に変化すること[6]を利用したものである。このRHEEDパターンが変化する温度は、InP成長時のV/III比、成長速度により異なる。本研究で用いたInPの成長条件（V/III比:6.6、成長速度:1μm/h）において、RHEEDパターンが2x1から2x4へと変化する基板温度は、507℃で一定である。

2.2.2. ガス原料供給系

ガス原料の供給には、すべて圧力制御法を用いた。図2-3は、その配管構成（有機金属原料用）を示したものである。この方式は、成長室へのガス供給量(Q)を、圧力制御用バルブRV1～エア駆動弁V2の間の配管圧力(P)の増減により制御するものである。この場合、ガス供給量(Q)は、V2と成長室間に設置された孔（オリフィス）におけるガスのコンダクタンスをCとすると、Q=CPで表され、配管内のガス原料の圧力Pに比例する[7]。配管内の圧力は、圧力センサー（バラトロンゲージ）により測定される。

ガス原料の供給には、一般にはマスフローコントローラ（Mass Flow Controller : MFC）が用いられる。圧力制御法のMFCを用いる方法に対する長所は、(1)供給量の高精度な制御が可能、(2)原料供給のon/offに対する反応時間が短く、オーバーシュートも少ない、(3)原料の使用効率が高い、の3点である。(1)は、バラトロンゲージのダイナミックレンジが10^3以上であり、MFCに比べ1桁高いことによる。(2)は、バラトロンゲージの反応時間が16～25msec.と早いため、原料供給のon/off（V2の開閉）による配管圧力の変動をRV1、RV2のバルブ調整により素早く補正できることによる。この例として、TEGaのon/offに対する基板位置での供給ビーム圧力（一般に、分子線相当圧力[Beam Equivalent Pressure]と呼ばれる）の変化を図2-4に示す。TEGaの供給ビーム圧力が設定値の90％に達する時間は0.5秒以下であり、また遮断時においても、供給量が初期値の10％以下になるのに要する時間は1.0秒以下である。また、

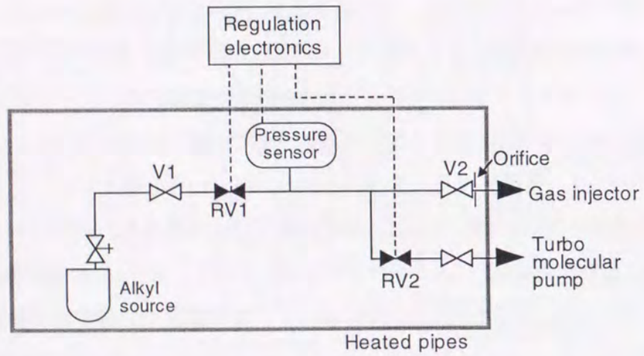


図2-3. 圧力制御法を用いたガス供給系（有機金属原料ガス用）。
RV1, RV2は圧力制御用バルブ、V1, V2はエア駆動式バルブ。

この図より、供給開始時におけるオーバーシュートもないことが分かる。(3)の理由は、圧力制御法において、原料ガスをベントラインに空流しする必要があるのは、配管内の原料ガスの圧力が設定値よりも多くなった時のみであり、vent/run式のように多量の空流しを必要とはしないことによる。また、このことは、ベント用ターボポンプに対する負荷軽減にも寄与している。

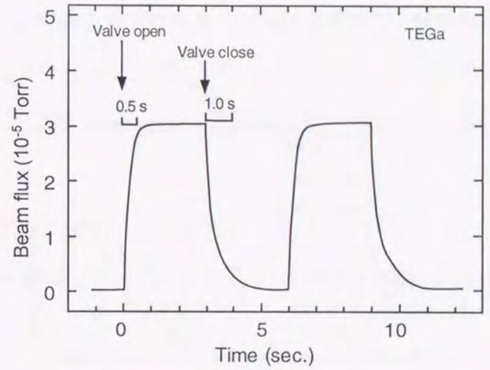


図2-4. 圧力制御法を用いたTEGa供給のon/offに対する
供給ビーム圧力の変化。

2.2.3. 基板温度制御系

MOMBE法の成長温度は、MOVPE法などの気相成長法に比べ低く、有機金属III族原料(TEGa)の分解温度に相当するため、MOMBE法では基板温度の制御が極めて重要となる。基板加熱ヒータ中央に設置された熱電対を用いた基板温度制御は、ホルダーの交換により熱電対とホルダーの位置関係が微妙に変化するため、MOMBE法のように高精度の基板温度制御が要求される場合、再現性の点で問題となる。本研究では、パイロメータを用いて基板表面温度を測定し、この測定温度を用いて基板温度制御を行った。一般に中～大型のMBE装置では、成長膜の均一性向上のために基板ホルダーの回転を行う。この場合、パイロメータの指示値は、基板回転により周期的に変動する。図2-5は、この様子を模式的に示したものである。特に2.2.4.で述べるインジウムフリーホルダーを用いた場合、基板支持用のピンにおいてセルからの輻射光が反射するため、パイロメータの指示温度は、1回転の間に5～100℃程度変動する。パイロメータの

測定温度において、輻射光などの影響が少なく、基板温度に最も近い温度は、図2-5でA, A', A", A"'で示された測定温度の極小点である。本研究では、この極小点の温度を基板表面の真の温度と考え、これをヒータ加熱により制御した。実際の温度制御では、まずパイロメータの指示温度の信号を基板温度制御専用のシーケンサに取り込み、基板が1回転する間の最低温度を割り出し、次にこの温度を制御するように基板ヒータへの電流値を変化させた。この基板温度制御方法により、3.3.4.で述べるように成長温度による組成変化が問題となるInGaAsPに対しても、成長毎でのX線回折ピーク角度のずれが20秒以内と良好な再現性を得た。

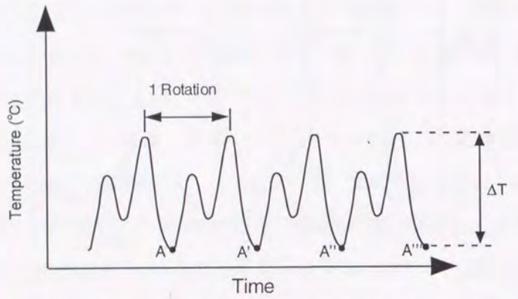


図2-5. 基板回転によるパイロメータの測定温度の変動を示した模式図。
測定温度の最高点と最低点の差ΔTは、5～100℃。

2.2.4. 基板ホルダー

MOMBE成長では、一般に成長基板を基板ホルダーに固定するのにインジウムを用いた貼り付けが用いられる。この方法では、基板を均一に加熱できるという特徴があるが、成長後に基板の裏面に付着したインジウムを除去しなければならないという作業が必要となる。本研究では、成長にインジウムによる貼り付けが不要な基板ホルダー（インジウムフリーホルダー）を用いた。

InP基板にインジウムフリーホルダーを用いる場合、InP基板からの燐抜けと基板温度の面内での不均一が問題となる。本研究では、これらの問題を克服するために基板をピンにより支持する形状のホルダーを開発した[8]。図2-6は、検討したホルダーの断面図（2インチ基板用）を示したものである。基板は、モリブデン製ホルダーにスポット溶接されたタンタル製のワイヤー（Wire-A）上に配置される。また、基板は、ホルダーと接触しないように側面をタンタル製のワイヤー（Wire-B）で固定してある。この図では、ワイヤーは1本しか示して

いないが、2インチ基板の場合、このようなワイヤーが120°おきに3箇所設置してある。また、基板とヒータ（パネルヒータ）との間には、ヒータからの輻射光が直接パイロメータに入るのを防ぎ、また均一性を向上させる目的で、スペーサを挿入してある。

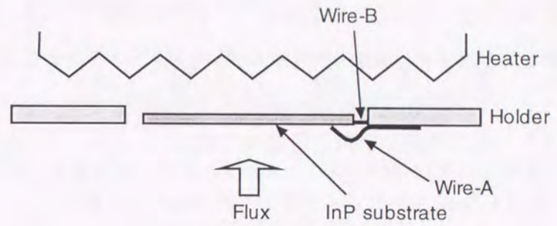


図2-6. 本研究に用いたインジウムフリーホルダーの断面の模式図。

図2-7は、インジウムフリーホルダーを用いて2インチInP基板上に成長したInGaAsP（PL波長:1.3μm）に対して、基板位置による格子不整の変化を示したものである。図中で、rimは基板を支持するためのワイヤーの位置を示している。ウエハの中央部から20mmの半径において、格子不整の変化は2×10^{-4}以内である。図2-8は、ウエハ中央部でのPL波長が1.125μmとなるInGaAsPに対して、2インチ基板の面内におけるPL波長分布を示したものである。PL波長は、ウエハ内の80%の測定点が1125±1nmのPL波長にあることが分かる。この図において、PL波長が約3nm短波長側にシフトしている3つの領域が、ウエハ支持のためのワイヤーの位置である。この部分を含めても、PL波長のウエハ面内における分布の標準偏差は±1.4nmである。また、膜厚に関しても、ウエハ面内での変化は±1.5%以内であった。以上のように、ワイヤーを用いて基板を支持する構造のインジウムフリーホルダーを用いることにより、高い均一性が得られた。本研究では、この2インチ基板用のインジウムフリーホルダーの他にも、2インチ基板を半分にへき開したウエハ等にも対応できるインジウムフリーホルダーを開発し、これについても良好な均一性を得た。

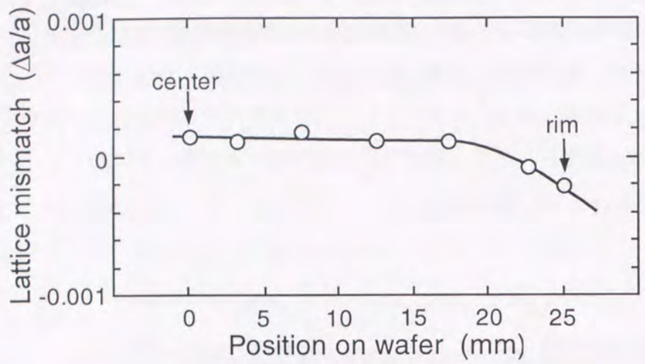


図2-7. 2インチInP基板上にインジウムフリーホルダーを用いて成長したInGaAsP(バンドギャップ波長:1.3μm)の場所による格子不整（Δa/a）の変化。

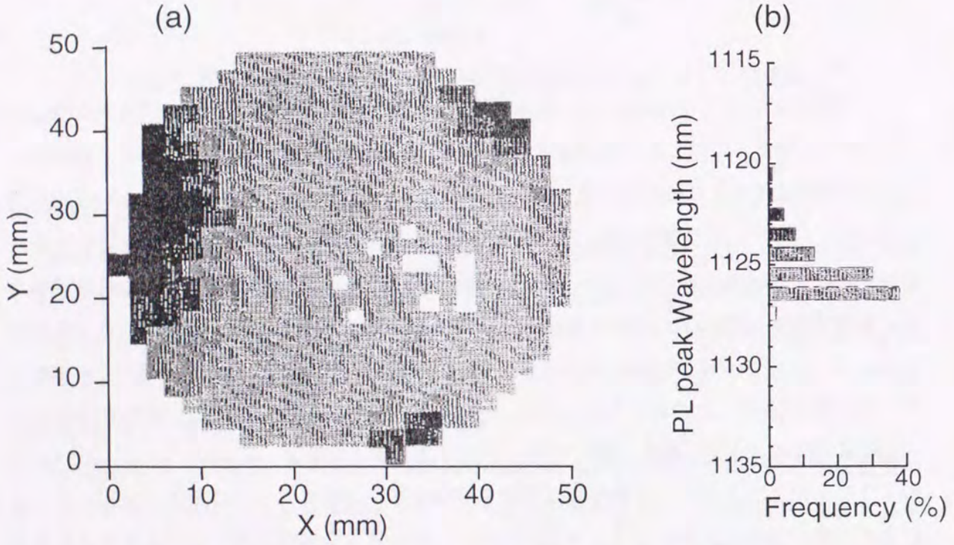


図2-8. 2インチInP基板上にインジウムフリーホルダーを用いて成長したInGaAsPにおけるPLピーク波長の分布。
(a)は、PLピーク波長の基板面内におけるマッピング、
(b)は、PLピーク波長のヒストグラムを示す【(b)の濃淡は、(a)の濃淡に対応】。

2.3. 結晶の評価方法

2.3.1.構造的特性の評価

構造的特性の評価は、X線回折測定と透過電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope : TEM）を用いた断面観察により行った。

(1) X線回折

エピタキシャル膜の歪量の評価には、X線回折測定を用いた。X線源には、加速電子をCuに照射することにより得られる特性X線(CuKα1=1.5443 Å）を用いた。測定は、MQWにおける井戸層歪量のように正確な数値が要求される場合には、X線源がCuKα1に単色化された2結晶法を、組成の条件出しのように大まかな歪量を調べる場合には、ディフラクトメータを用いて行った。

X線回折では、次のBraggの回折条件により、回折角度θから格子定数a_eが求まる。

$$a_e \sin\theta = 2\lambda \qquad (2\text{-}1)$$

ここで、λはX線の波長(CuKα1=1.5443 Å）である。このa_eより、基板（格子定数a_{sub}）に対する歪量ε（=$[a_e\text{-}a_{sub}]/a_{sub}$）が求められる。エピタキシャル膜が完全に格子緩和している場合、その回折ピークの角度θを(2-1)式に代入して歪量を求めることができる。しかし、実際のエピタキシャル膜では、結晶格子の弾性変形が起きるため、単純に回折角度θから歪量を求めることはできない。InP系化合物半導体では、歪MQWレーザなどの格子歪を利用したデバイスが多く、エピタキシャル膜の歪量を正確に評価することが重要となる。そこで、ここでは、X線回折測定からエピタキシャル膜の歪量を決定する方法について検討する。

基板とは格子定数の異なる半導体をエピタキシャル成長させた際に、結晶に加わる歪量について考える。エピタキシャル膜の結晶格子を一つの剛体とみなし、弾性変形限度内で格子が歪んでいる場合、エピタキシャル膜における応力σ_{ij}と歪量ε_{kl}の間には、次のフックの法則が成り立つ。

$$[\sigma_{ij}] = [C_{ijkl}]\,[\varepsilon_{kl}] \qquad (2\text{-}2)$$

ここで、C_{ijkl}は弾性スティッフネス定数である。閃亜鉛型構造におけるC_{ijkl}は、その結晶対称性（立方晶）から、3つの独立な成分だけで表すことができる。直交座標軸（x, y, z）に、立方晶の[100]、[010]、[001]軸を取ると、(2-2)式は次の6x6の行列式で表すことができる。

$$\begin{bmatrix}\sigma_{xx}\\ \sigma_{yy}\\ \sigma_{zz}\\ \sigma_{yz}\\ \sigma_{zx}\\ \sigma_{xy}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0\\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0\\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varepsilon_{xx}\\ \varepsilon_{yy}\\ \varepsilon_{zz}\\ \varepsilon_{yz}\\ \varepsilon_{zx}\\ \varepsilon_{xy}\end{bmatrix} \qquad (2\text{-}3)$$

格子定数がa_sの(001)面方位基板上に、格子定数がa_eの半導体層をエピタキシャル成長する場合を考える。InP系化合物半導体は立方晶系の結晶構造を持つため、格子歪のない状態では、成長方向に対する格子定数$a_e^{\perp}$と成長面内における格子定数$a_e^{//}$とは一致し、$a_e^{\perp}=a_e^{//}=a_e$となる。一方、$a_s \neq a_e$の場合、エピタキシャル成長させる半導体層には、成長面内における格子定数$a_e^{//}$を基板の格子定数a_sと一致させるような応力が加わるため、結晶格子は変形する。図2-9は、この格子変形を模式的に示したものである。エピタキシャル膜の結晶格子には、x,y軸方向のみに応力が加わり、z軸方向には応力が加わらないとすると（2軸性応力近似）、(2-3)式における応力と歪量の各成分は次のように書くことができる。

$$\sigma_{xx}=\sigma_{yy}、\qquad \sigma_{zz}=\sigma_{yz}=\sigma_{zx}=\sigma_{xy}=0 \qquad (2\text{-}4)$$

$$\varepsilon_{xx}=\varepsilon_{yy}=(a_e^{//}-a_e)/a_e=(a_s-a_e)/a_e \fallingdotseq -(a_e-a_s)/a_s=-\varepsilon \qquad (2\text{-}5)$$

$$\varepsilon_{zz}=(a_e^{\perp}-a_e)/a_e \fallingdotseq (a_e^{\perp}-a_s)/a_s-(a_e-a_s)/a_s=\varepsilon^{\perp}-\varepsilon \qquad (2\text{-}6)$$

$$\varepsilon_{yz}=\varepsilon_{zx}=\varepsilon_{xy}=0 \qquad (2\text{-}7)$$

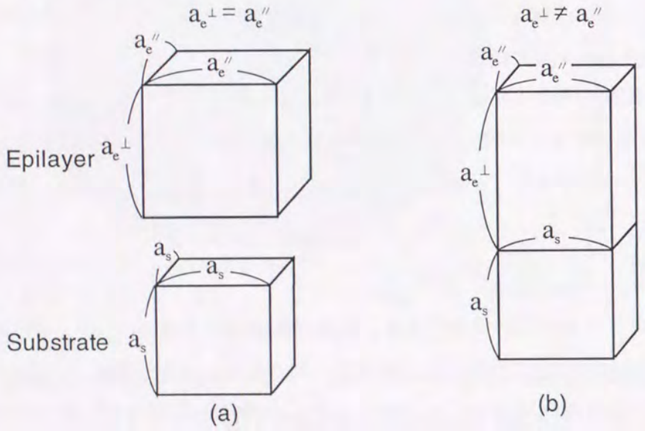


図2-9．エピタキシャル膜における格子変形の概念図。
(a)成長前、(b)エピタキシャル成長後。

(2-3)式、(2-4)式より、ε_{zz}とε_{xx}の間には次の関係が成り立つ。

$$\varepsilon_{zz}=-\frac{2C_{12}}{C_{11}}\varepsilon_{xx} \qquad (2\text{-}8)$$

(2-5)、(2-6)、(2-8)式より、エピタキシャル膜の z 軸方向の格子定数$a_e^{\perp}$は次式で表される。

$$a_e^{\perp}=(1+\varepsilon^{\perp})a_0=\left\{1+\frac{C_{11}+2C_{12}}{C_{11}}\varepsilon\right\}a_0 \qquad (2\text{-}9)$$

弾性スティッフネス定数の比$(C_{11}+2C_{12})/C_{11}$は、InP系化合物半導体では、組成によらずほぼ2となる。したがって、歪量が小さく、弾性限界内でエピタキシャル膜の結晶格子が歪んでいる場合、成長方向（z軸方向）における歪量$\varepsilon_e^{\perp}$は、エピタキシャル膜の基板に対する歪量$\varepsilon=(a_e-a_s)/a_s$の２倍となる。したがって、エピタキシャル膜の(400)反射を用いたX線回折から求められる歪量は、$\varepsilon_e^{\perp}=2\varepsilon$となる。

格子歪を持つエピタキシャル膜を厚く成長させた場合、転位が導入され、結晶格子は、塑性変形を起こすため、上記の考え方は適用できなくなる。図2-10は、(100)InP基板上に成長させた組成が同一で、膜厚のみが異なるInGaAsP(バンドギャップ波長～1.5μm)について、(400)反射を用いて測定したX線回折パターンを示したものである。(a)から(d)へと膜厚が増加するのに伴い、InGaAsPの回折ピークはInPのピークへと近づく。これは、InGaAsPの成長方向における歪量$\varepsilon_e^{\perp}$が、膜厚増加により減少していることを示している。

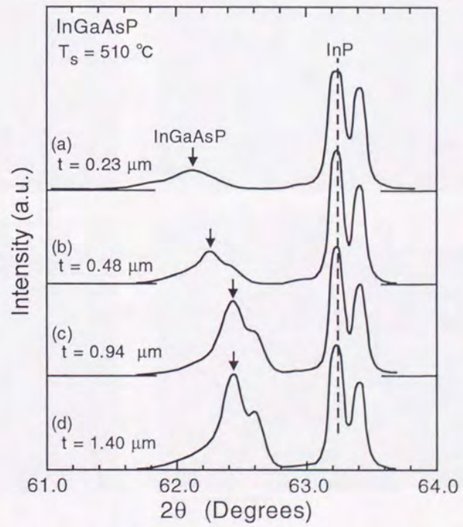


図2-10.InP基板上InGaAsPについて、(400)反射を用いて測定したＸ線回折パターンの膜厚による変化

図2-11は、図2-10にX線回折パターンを示した試料の表面モフォロジーを比較したものである。この図より、膜厚の増加に伴い、導入される転位が増大し、表面粗れが顕著になることが分かる。このことより、図2-10に示したX線回折パターンにおけるピークシフトは、膜厚の増加に伴い、InGaAsPにミスフィット転位が導入され、結晶格子が弾性変形から塑性変形へと変化する割合が増加するために、成長方向の歪量$\varepsilon_e^{\perp}$が、$2\varepsilon \rightarrow \varepsilon$と変化したことによるものと考えられる。このため、(400)反射を用いたX線回折から正確な歪量εを求めるには、次の(i)、(ii)のいずれかの方法を用いる必要がある。

(i)歪量あるいは膜厚を小さくすることにより、ミスフィット転位の発生による塑性変形を抑え、$\varepsilon_e^{\perp} = 2\varepsilon$を適用する

(ii)歪量あるいは膜厚を大きくすることにより、エピタキシャル膜に格子緩和を発生させて基板の格子定数の影響をなくし、$\varepsilon_e^{\perp} = \varepsilon$を適用する

図2-12は、エピタキシャル膜における歪量と膜厚の関係を模式的に示したものである。この図で、h_cはミスフィット転位の発生に対する臨界膜厚を、h^*は塑性変形による格子緩和が飽和する膜厚をそれぞれ示している。h_c、h^*は、ともにエピタキシャル膜の歪量により大きく依存する[9,10]。h^*に関して、これまでにInP基板上のエピタキシャル膜についての報告はないが、

図2-11. InP基板上に成長した歪量の大きなInGaAsPにおける表面モフォロジーの膜厚による変化

GaAs基板上InGaAsでは、h_cの450倍もの膜厚であることが報告されている[11]。

格子整合条件のための組成出しのようにエピタキシャル膜の歪量εが小さい場合、ミスフィット転位の発生による塑性変形が小さいため、(i)を適用して$\varepsilon_e^{\perp}=2\varepsilon$により歪量を求めることが可能である。一方、歪量が大きくなると臨界膜厚が小さくなるため、(i)を適用することは困難である。本研究では、歪量が大きなエピタキシャル膜の場合、次の2つの方法により歪量を求めた。1つは、膜厚を大きくすることにより、エピタキシャル膜に格子緩和を発生させて基板(InP)の格子定数の影響をなくすことにより、(ii)の$\varepsilon_e^{\perp} = \varepsilon$を適用する方法である。この際、エピタキシャル膜の格子定数において基板の影響がない膜厚であることは、エピタキシャル膜をInP基板上とGaAs基板上に同時に成長し、そのX線回折のピーク位置が一致することにより確認した。もう1つは、歪量を求めたいエピタキシャル膜と同じ組成の井戸層または障壁層を含んだ多重量子井戸（MQW）構造を成長し、そのX線回折パターンにおけるサテライトピークより、$\varepsilon_e^{\perp} = 2\varepsilon$を求め、(i)を適用する方法である。このMQWのX線回折パターンにおけるサテライトピークの解析方法ついては、4章で詳しく説明する。

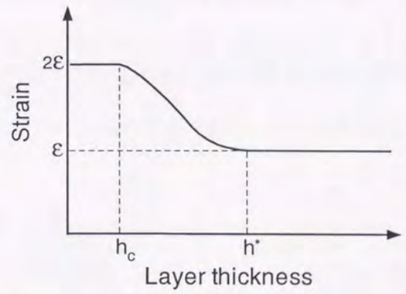


図2-12.基板とは格子定数の異なるエピタキシャル膜における歪量と膜厚との関係を示す概念図。
h_cはミスフィット転位の発生に対する臨界膜厚、h*は塑性変形による格子緩和が飽和する膜厚を示す。

(2)TEMを用いた断面観察

MQWにおける界面の状態を調べるためには、TEMによる断面観察を用いた。測定には、電子の加速電圧が300keVの日立製H-9000TEMを用いた。測定用の試料は、Arイオンミリングを用いてTEM観察が可能な約100nmの膜厚まで薄膜化した。TEMでは、測定に用いる電子線の回折ベクトル（一般にgで表される）により、異なる断面像が得られる。本研究では、主としてg=(200)とg=(022)を用いた。図2-13は、試料の面方位と回折ベクトルの関係を模式的に示したものである。g=(200)を用いたTEM観察からは、主として成長方向における組成の変化（例えば、MQW構造における井戸層と障壁層の組成の違い）を反映した断面像が得られる。一方、g=(022)を用いた場合は、成長方向に対して垂直な面内での組成や歪場の分布（例えば、MQWにおける井戸層内の[011]軸方向における組成分布）を反映した断面像が得られる。

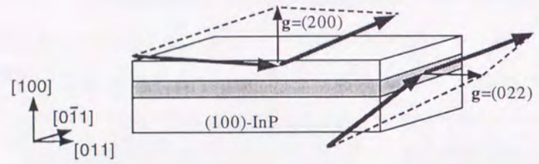


図2-13.TEM観察における試料の面方位と回折ベクトルの関係。

2.3.2. 光学的特性の評価

光学的な特性の評価は、主として室温におけるホトルミネセンス(Photoluminescence : PL)により行った。PL波長が1.7μm以下のエピタキシャル膜については、図2-14に示したPLマッピング装置を用いた[12]。励起光源は波長1.06μmのNd:YAGレーザであり、PL強度の測定はInGaAs受光器、PLスペクトルの測定はスペクトラムアナライザにより行った。InGaAs受光器が利用できないPL波長が1.7μm以上の試料については、受光器がPbS、励起光源がHe-Neレーザ(出力15mW、波長6328nm)、分光がモノクロメータによる測定系を用いて、PLを測定した。

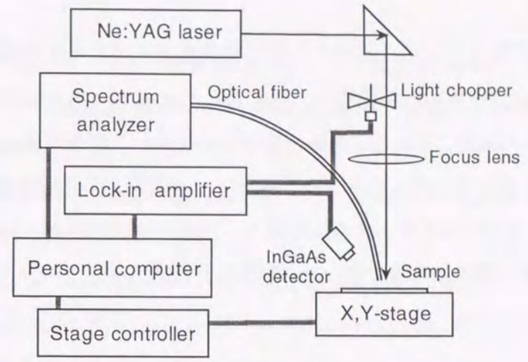


図2-14. PL波長が1.7μm以下の場合に用いた測定系。

2.3.3. 電気的特性の評価

(1) C-V（ポーラロン）測定

キャリア濃度測定には、深さ方向におけるキャリア濃度分布が測定可能なC-V法（ポーラロン測定）を用いた[13]。測定に用いた装置は、BIO-RAD社製PN4200である。図2-15は、測定治具の概略図を示したものである。この方法では、ショットキー電極に電解液を用い、この電解液をエッチング液としても用いる。また、電気容量を用いたキャリア濃度測定のために、ショットキー電極の面積（図2-15におけるBarrier-area）を正確に求める必要がある。本研究では、アンモニア水溶液に酒石酸アンモニウムを溶解させたものを電解液に用いた。また、C-V測定毎にエッチング面の面積の較正を行い、キャリア濃度における測定間のばらつきを10%以内に抑えた。

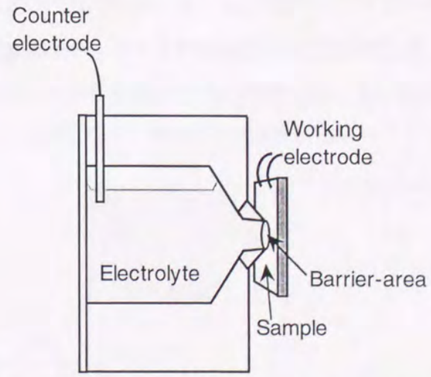


図2-15. C-V（ポーラロン）測定に用いた試料治具の概略図

(2) ホール測定

ドーピングを行ったエピタキシャル膜の移動度およびキャリア濃度の温度依存性を調べるのには、Hall測定を用いた。測定は、van der Pauw法により行った[14]。電極金属には、n型ドープ層の場合はSnを、p型ドープ層の場合はInを用い、窒素雰囲気中で熱処理することによりオーミック電極を形成した。また、オーミック電極の形成が困難な低濃度のp型ドープ層に対しては、5%のZnを含有するInを用い、低温で熱処理を行った。この場合、表面には薄いZnドープ層が形成されるため、H_2Oで希釈した硫酸系エッチング液を用いて表面を薄くエッチングした。

2.4. まとめ

本研究で用いたMOMBE成長装置の特徴及び改良点、エピタキシャル膜の評価方法について述べた。

原料ガス供給では、圧力制御法を用いた供給量制御について説明し、この方法を用いることにより、高精度の供給量制御と短時間でのガス切り換えが実現できることを明らかにした。基板温度の制御では、パイロメータにより測定した基板温度を用いた制御系について説明した。基板ホルダーでは、InP基板用に設計したインジウムフリーホルダーについて説明し、その優れた面内均一性を明らかにした。

エピタキシャル膜の評価法では、構造的評価法として、X線回折を用いた歪量の評価について述べた。正確な歪量を求めるためには、(1)歪量あるいは膜厚を小さくしミスフィット転位の発生を抑えたエピタキシャル膜を用いる、あるいは、(2)膜厚を大きくし、十分な格子緩和を発生させたエピタキシャル膜を用いる、のいずれかの方法を取る必要があることを明らかにした。次に、TEM観察における回折ベクトルとその断面像から得られる情報について説明した。光学的評価では、本研究で用いたPL測定系について説明した。最後に、電気的特性評価に用いた、ポーラロン測定とホール測定について説明した。

参考文献

1) 高橋　清編、分子線エピタキシー技術（1984年、工業調査会）p.65.
2) G. B. Stringfellow, "Organometallic vapor phase epitaxy," Academic Press, San Diego, 1989, ch.2.
3) C. A. Larsen, N. I. Buchan, and G. B. Stringfellow, J. Cryst. Growth **85** (1987) 148.
4) 吉田貞史著、薄膜（1990年、培風館）p.3.
5) J. L. Benchimol and M. Ancilotti, J. Cryst. Growth **164** (1996) 22.
6) B. Junno, S. Jeppesen, M. S. Miller, and L. Samuelson, J. Cryst. Growth **164** (1996) 66.
7) F. Alexandre and J. L. Benchimol, "Chemical beam epitaxy and related techniques," (eds. J. S. Foord, G. J. Davies, and W. T. Tsang), Wiley, Chichester, 1997, p. 36.
8) H. Sugiura, M. Mitsuhara, R. Iga, and N. Yamamoto, J. Cryst. Growth **141** (1994) 299.
9) P. Maigne and J. -M. Baribeau, J. Appl. Phys. Lett. **76** (1994) 1962.
10) D. J. Dunstan, P. Kidd, L. K. Howard, and R. H. Dixon, Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 3390.
11) V. Krishnamoorthy, Y. W. Lin, L. Calhoun, H. L. Liu, and R. M. Park, Appl. Phys. Lett. **61** (1992) 2680.
12) M. Nakao, K. Sato, M. Oishi, Y. Itaya, and Y. Imamura, J. Appl. Phys. **63** (1988) 1722.
13) T. Ambridge, J. L. Stevenson, and R. M. Redstall, J. Electrochem. Soc. **127** (1980) 222.
14) 河東田隆編著、半導体評価技術（1989年、産業図書）p.222.

第3章　MOMBE法によるInP系化合物半導体bulk結晶の成長

3.1. はじめに

MOMBE成長技術の確立を図るにあたり、基本となるbulk結晶について、その成長の特徴を明らかにする。この章では、まず、InGaAsPの組成と格子定数及びバンドギャップ波長との関係について説明する。次に、実際に成長したInGaAsとInGaAsPに関して、原料ガス供給量と成長温度による組成変化について検討する。次に、デバイス応用上、重要となるドーピングについて検討する。特に、p型ドーピングにおいて、MBE成長で通常用いられている固体Beをドーパント原料として用いた際の問題点（再現性、長期安定性）を指摘し、その原因を明らかにする。また、この問題を解決するために、固体原料に変わるBeのガスドーパントを検討し、その有用性を明らかにする。

3.2. InGaAsPの格子定数とバンドギャップ波長

In、Ga、As、Pの4元素からなる混晶であるInGaAsPは、組成を変えることにより格子定数、バンドギャップなどの材料パラメータを広い範囲で変えることが可能である。一般に、混晶の材料パラメータは、混晶を構成する２元結晶の材料パラメータを用い、これにベガード則を適用することにより見積ることができる[1)]。$In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$の材料パラメータ$p(x,y)$は、次のように表すことができる。

$$p(x,y) = (1-x)(1-y)\,p_{InP} + (1-x)y\,p_{InAs} + xy\,p_{GaAs} + x(1-y)\,p_{GaP} \qquad (3\text{-}1)$$

ここで、p_{InP}、p_{InAs}、p_{GaAs}、p_{GaP}は、2元結晶の材料パラメータを示している。表2-1は、2元結晶についての主な材料パタメータを示したものである。表2-1の格子定数を用いると、$In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$の格子定数a(x,y)は次式で表される。

$$a(x,y) = 5.8688 - 0.4176\,x + 0.1895\,y - 0.0126\,xy \quad (\text{Å}) \qquad (3\text{-}2)$$

$In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$のバンドギャップエネルギー$E_g(x,y)$は、(3-1)式に非線型因子(bowing-parameter)の影響を加えることにより、次式で表される[2)]。

$$E_g(x,y) = 1.35 + 0.672\,x - 1.091\,y + 0.758\,x^2$$
$$+ 0.101\,y^2 + 0.111\,xy - 0.58\,x^2y - 0.159\,xy^2 + 0.268\,x^2y^2\ (eV) \qquad (3\text{-}3)$$

図3-1は、$In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$に関して、InPに対する歪量 (%) $[=[(a(x,y)-a_{InP})/a_{InP}]\times 100]$とバンドギャップ波長(μm)$[=1.2407/E_g(eV)]$の等高線を示したものである。InGaAsPでは、InPに格子整合した条件においても、組成比を変えることにより、バンドギャップ波長を0.92～1.65μmまで変化させることが可能である。一方、結晶の歪量について考えると、III族あるいはV族組成比が5%程度ずれただけでも、0.2～0.4%もの歪量になることが分かる。したがって、InGaAsPの成長でまず基本となるのは、組成制御である。次節では、MOMBE成長におけるIII族有機金属ガス（TMIn、TEGa）供給量によるIII族組成制御、およびV族水素化物（PH_3、AsH_3）供給量によるV族組成制御について説明する。

	a (Å)	Eg (eV)	c_{11} ($\times 10^{11}$ dyn/cm^2)	c_{12} ($\times 10^{11}$ dyn/cm^2)
InP	5.8688	1.35	10.22	5.76
GaAs	5.6533	1.42	11.88	5.38
InAs	6.0584	0.36	8.33	4.526
GaP	5.4512	2.74	14.12	6.253

表3-1. InGaAsPを構成する2元結晶の格子定数、バンドギャップ、および弾性スティッフネス定数。

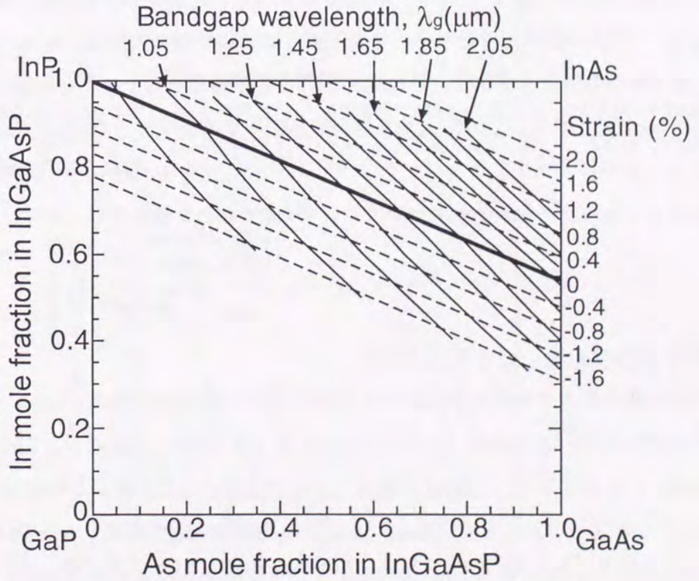


図3-1. InGaAsPにおける歪量とバンドギャップ波長の等高線。

3.3. InGaAs, InGaAsP

3.3.1. 実験方法

4元混晶であるInGaAsPの組成を求めるには、(3-2)、(3-3)式より格子定数とバンドギャップエネルギーの両方を調べる必要がある。本研究では、成長したbulk結晶から組成を求める際に、格子定数をX線回折から、バンドギャップエネルギーを室温PLから求めた。検討したbulk結晶の膜厚は、約5000～7000Åである。2.3.1.で述べたように、X線回折から正確な格子定数（歪量ε）を求める際には、(i)ミスフィット転位の発生による塑性変形を抑え、$\varepsilon=(1/2)\varepsilon_e^{\perp}$を適用するか、(ii)エピタキシャル膜に格子緩和を発生させて基板の格子定数の影響をなくし、$\varepsilon=\varepsilon_e^{\perp}$を適用するか、のいずれかの方法を用いる必要がある。歪量の大きなInGaAsPに対して、(ii)の方法を用いる場合、格子緩和により非発光再結合中心となる欠陥が発生するため、PL発光を得ることが困難であり、さらに第4章で述べるようにそのバンドギャップエネルギーは、格子歪により変化するため[3]、その正確な組成を求めることは困難である。このため、InGaAsPに関しては、PLから正確なバンドギャップエネルギーが得られる格子整合条件付近の組成を主として検討した。

一方、3元混晶であるInGaAsでは、(3-2)式でy=1となるため、格子定数を調べるだけで組成を求めることができる。このため、InGaAsでは$\varepsilon=(1/2)\varepsilon_e^{\perp}$が適用できる格子整合条件（Ga組成比=0.47）の近傍の組成だけでなく、歪量の大きな組成に関しても(ii)の$\varepsilon=\varepsilon_e^{\perp}$を適用し、bulk結晶のX線回折から組成を求めた。さらに、十分な格子緩和を得ることが困難な比較的小さい歪量のInGaAsに関しては、このInGaAsを井戸層あるいは障壁層に含むMQWを成長し、そのX線回折パターンにおけるサテライトピークを解析することにより、組成および膜厚を決定した。このサテライトピークの解析方法については、第4章で詳しく説明する。

3.3.2. ガス原料供給量による組成の変化

有機金属III族ガス原料の供給量によるIII族組成の制御性を調べるために、InGaAsについて、そのGa組成比のTEGa供給ビーム圧力による変化を調べた。図3-2は、TMIn供給ビーム圧力を3.3×10^{-5}Torrに固定し、TEGaの供給ビーム圧力を変化させて成長したbulkのInGaAsにおけるGa組成比の変化を示したものである。InGaAs成長時のAsH_3供給ビーム圧力は1.2×10^{-4}Torr、成長温度は510～517℃である。図3-2において格子定数から組成を求める際に、図中のAでは歪量として$\varepsilon=(1/2)\varepsilon_e^{\perp}$を、Bでは$\varepsilon=\varepsilon_e^{\perp}$を用いた。図3-2より、InGaAsのGa組成比は、TEGa供給

ビーム圧力に比例して増加しており、この比例関係は原点を通る直線上にあることが分かる。これは、InGaAsではTEGa供給ビーム圧力の増減により、そのGa組成比を0から格子整合条件である0.47付近まで広い範囲で正確に制御できることを示している。

図3-3は、InGaAsを含むMQWを成長し、そのX線回折パターンにおけるサテライトピークから求めたInGaAsのGa組成比と、成長時のTEGa供給ビーム圧力の関係を示したものである。この図において破線は、図3-2に示したbulkのInGaAsにおけるGa組成比とTEGa供給ビーム圧力の関係を示している。この図より、MQWにおけるInGaAsのGa組成比とTEGa供給ビーム圧力との関係は、bulkのInGaAsの場合とよく一致していることが分かる。このことより、3.3.1.で述べたように、MQWのX線回折パターンにおけるサテライトピークからも、InGaAsに関しては正確な組成を決定できることが分かる。

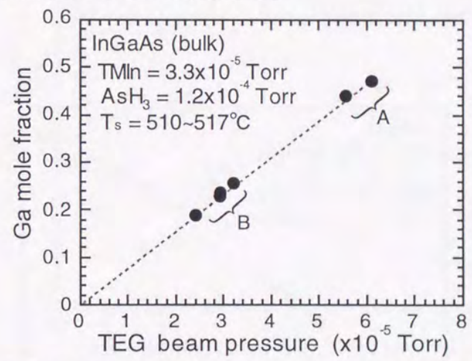


図3-2. bulkのInGaAsにおけるGa組成比と、成長時のTEGa供給ビーム圧力との関係。
図中において、Aで示した領域ではInGaAsの歪量を$\varepsilon=(1/2)\varepsilon_e^{\perp}$、Bで示した領域では$\varepsilon=\varepsilon_e^{\perp}$として組成を求めた。

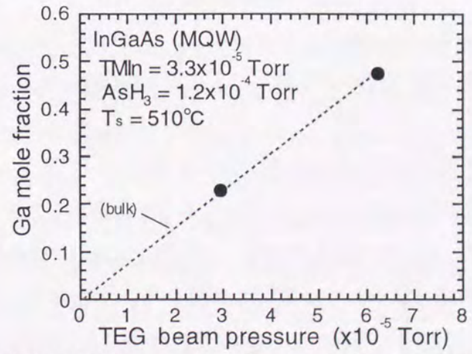


図3-3. InGaAsを含むMQWのサテライトピークより求めたGa組成比と、成長時のTEGa供給ビーム圧力との関係。
MQWにおけるInGaAsの歪量を、$\varepsilon=(1/2)\varepsilon_e^{\perp}$として組成を求めた。

TEGaとAsH_3を用いたGaAsのMOMBE成長では、結晶中へのGaの取り込みが、AsH_3の供給量の増加により減少することが報告されている[4]。InGaAsにおけるGaの取り込みの変化は、成長速度だけでなく、III族組成比にも反映される。ここでは、InGaAsのIII族組成比の制御におけるAsH_3供給量の影響について述べる。図3-4は、InGaAs成長時のAsH_3供給ビーム圧力が$1.2x10^{-4}$Torrと$3.8x10^{-4}$Torrの場合について、そのGa組成比とTEGa供給ビーム圧力の関係を示したものである。この図においてInGaAsのGa組成比は、前述のようにbulkとMQWから求めたものである。図3-4より、Ga組成比とTEGa供給ビーム圧力の関係は、AsH_3供給ビーム圧力が$1.2x10^{-4}$Torrと$3.8x10^{-4}$Torrの場合でほぼ一致することが分かる。このことは、InGaAsでは、III族原料であるTMInとTEGaの供給量比を固定することで、V族原料であるAsH_3の供給量の増減によらず、ほぼ一定のIII族組成比が得られることを示している。

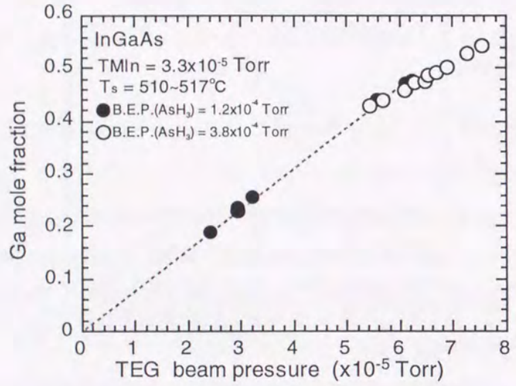


図3-4. InGaAs成長時のAsH_3供給ビーム圧力が$1.2x10^{-4}$Torrと$3.8x10^{-4}$Torrの場合におけるGa組成比とTEGaの供給ビーム圧力との関係。

次に、InGaAsの成長速度におけるAsH_3供給量の影響について述べる。図3-5は、図3-4の試料に対して、成長速度のTEGa供給ビーム圧力による変化を示したものである。この図より、InGaAsの成長速度は、成長時のAsH_3供給ビーム圧力を$1.2x10^{-4}$Torrから$3.8x10^{-4}$Torrに増加させることにより、約10%減少していることが分かる。すなわち、MOMBE成長によるInGaAsでは、上述のGaAsの場合と同様、AsH_3供給量の増加によりIII族の結晶中への取り込みが減少し、成長速度が低下することが分かる。また、図3-4においてAsH_3供給ビーム圧力によるGa組成比の変化は、ほとんど見られないことより、InとGaでその結晶中への取り込みの

減少率はほぼ等しいことが分かる。MOMBE成長におけるV族水素化物の供給量増加による成長速度の減少は、成長表面に水素が吸着することにより、III族有機金属原料の分解が抑制されるためであることが報告されている[5]。図3-4、図3-5より、AsH_3の供給量増加により成長表面でのIII族有機金属の分解が抑制される効率は、TMInとTEGaでほぼ同じと考えられる。

以上の結果より、InGaAsのMOMBE成長では、そのIII族組成比はTMInとTEGaの供給量比のみで決定されることが分かる。また、膜厚（=成長速度x成長時間）も含めた制御のためには、AsH_3の正確な供給量制御も必要となることが分かる。

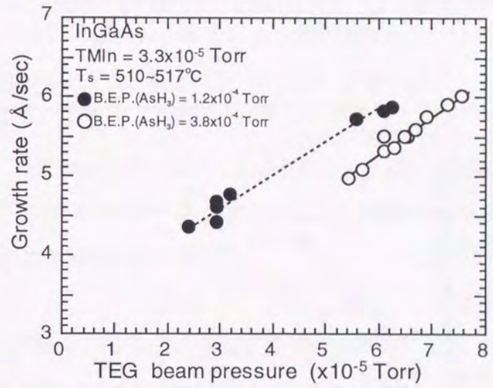


図3-5. AsH_3供給ビーム圧力が$1.2x10^{-4}$Torrと$3.8x10^{-4}$Torrの場合における InGaAsの成長速度とTEGaの供給ビーム圧力との関係。

次に、V族水素化物（PH_3、AsH_3）の供給量によるV族組成の変化について述べる。図3-6は、InGaAsPにおけるAs組成比とV族原料ガスに占めるAsH_3供給量の割合との関係を示したものである。この図では、比較のためにMOVPE成長によるInGaAsPの報告結果[6]も示してある。MOMBE成長、MOVPE成長とも、AsH_3の供給量比が増加するのに伴い、InGaAsPにおけるAs組成比が増加していることが分かる。しかしながら、As組成比のAsH_3供給量の比に対する変化率（図3-6における傾き）は、二つの成長法で大きく異なり、MOMBE成長では約2であるのに対し、MOVPE成長では約30である。すなわち、AsH_3供給量の増減に伴うAsの組成比の変化率が、MOMBE成長では緩やかであるのに対し、MOVPE成長では急激であることが分かる。これは、MOMBE成長ではMOVPE成長に比べ、V族ガス供給量比により、正確な

V族組成制御を容易に実現できることを示している。InGaAsPにおけるMOMBE成長とMOVPE成長との違いは、V族ガス原料の供給方法の違いにより説明することができる。PH_3の分解に要する活性化エネルギーは、AsH_3の約2倍であり、PH_3の分解には500℃以上の温度が必要であることが知られている[7]。MOVPE法では、V族水素化物は分解することなく成長基板表面に供給され、この基板表面付近で分解する。このため、V族水素化物の分解は、基板温度に大きく依存する。一方、MOMBE成長では、V族水素化物はあらかじめ高温セル（～900℃）で分解して供給される。このため、MOMBE成長の場合、V族水素化物の分解は基板温度に依存しない。すなわち、MOMBE法では、AsH_3に比べて分解温度が高いPH_3を用いても、高温のセルによりPH_3を十分に分解させることができるため、Pの高い取り込みが可能となる。

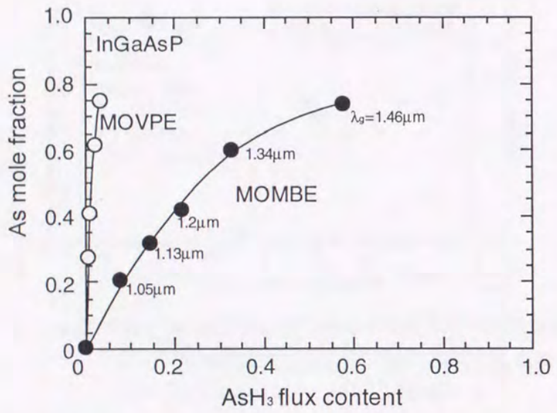


図3-6. MOMBE成長とMOVPE成長によるInGaAsPでの結晶中における As組成比とV族原料ガスに占めるAsH_3の供給量比との関係。 右下の数字は、InGaAsPの室温でのPL波長を示している。

3.3.3. III族元素の取り込みにおけるV族組成の影響

ここでは、InGaAs(P)に関して、III族ガス原料からのIII族元素の結晶への取り込みにおけるV族組成の影響について述べる。TEGaを用いたGaAs、GaSbのMOMBE成長におけるGaの取り込みについては、Asahi、Kanekoらによりその分解・脱離・吸着過程を考慮したモデルが提案されており、成長温度依存性、Ｖ族供給量依存性をよく説明できることが知られている[8,9]。しかし、InGaAsPでは、2種類のIII族ガス原料(TMIn、TEGa)が関与し、また、表面にも2種類のV族元素(As、P)があるため、これらの原料ガスの分解・脱離・吸着過程を厳密に議論することは困難である。ここでは、主にInGaAsPのIII族組成比におけるV族組成比の影響に焦点を絞って議論する

まず、解析方法について述べる。単位面積、単位時間あたりに成長膜に取り込まれる原子の数（M）は、原料ガスのビーム流束（F）を用いて次式で表すことができる。

$$M = k F \qquad (3\text{-}4)$$

ここで、kは供給された原料ガスのうちで、エピタキシャル膜中に原子として取り込まれる割合を示す係数である。原料ガスのビーム流束Fと供給ビーム圧力Pの間には、供給ビーム圧力の大小によらず、次の比例関係が成り立つ[10]。

$$F = a P \qquad (3\text{-}5)$$

ここで、aは比例定数である。(3-4)式、(3-5)式を用いることにより、InGaAsPにおけるIn組成とGa組成の比Ga/Inは、TEGaとTMInの供給ビーム圧力の比P_{TEGa}/P_{TMIn}を用いて、次式で表すことができる。

$$\frac{Ga}{In}=\frac{k_{TEGa}a_{TEGa}}{k_{TMIn}a_{TMIn}}\times\frac{P_{TEGa}}{P_{TMIn}}=Q\times\frac{P_{TEGa}}{P_{TMIn}} \qquad (3\text{-}6)$$

ここで、$Q=k_{TEGa}a_{TEGa}/k_{TMIn}a_{TMIn}$であり、これは、実験的にはIII族組成比Ga/Inの原料ガスの供給ビーム圧力比P_{TEGa}/P_{TMIn}に対する変化率として求められる。(3-6)式において、a_{TEGa}/a_{TMIn}は原料ガスの供給ビーム圧力の増減によらず一定と見なすことができる。このため、III族組成比Ga/InのP_{TEGa}/P_{TMIn}に対する変化率Qの増減は、供給される有機金属原料ガス中から膜中に取り込まれるGaとInの比（k_{TEGa}/k_{TMIn}）の増減に対応する。

図3-7は、InGaAsに関して、成長時のTEGaとTMInの供給ビーム圧力の比と膜中のGaとInの比との関係を示したものである。図中で、●は成長時のＴＭＩｎの供給ビーム圧力が3.3×10^{-5}Torrの場合、○は1.8×10^{-5}Torrの場合を示しており、右軸は膜中のGa組成比を示している。この図より、III族組成比Ga/InのP_{TEGa}/P_{TMIn}に対する変化率Qは、P_{TEGa}/P_{TMIn}の大きさによっ

て変化しており、P_{TEGa}/P_{TMIn}が0.7～1.0においてはQ～0.45であり、P_{TEGa}/P_{TMIn}が1.6～2.3においてはQ～0.65であることが分かる。これは、P_{TEGa}/P_{TMIn}が増加するのに伴い、Gaの取り込みが大きくなることを示している。すなわち、この図より、InGaAsではIII族においてGaの組成比が大きな領域で、Gaの取り込みが大きくなることが分かる。

成長表面からの脱離種の分析にMBMS（Modulated-beam mass spectrometry）を用いた検討では、InGaAsのMOMBE成長において、III族にInが加わることにより、TEGaの分解によって生じるジエチルガリウム(DEGa)の成長表面からの脱離が顕著になることが報告されている[11,12]。したがって、図3-7において、Ga組成比の増加によりGaの取り込みが増加するのは、成長表面のIII族に占めるInの割合が減少し、DEGaの成長表面からの脱離が抑制されるためと考えられる。

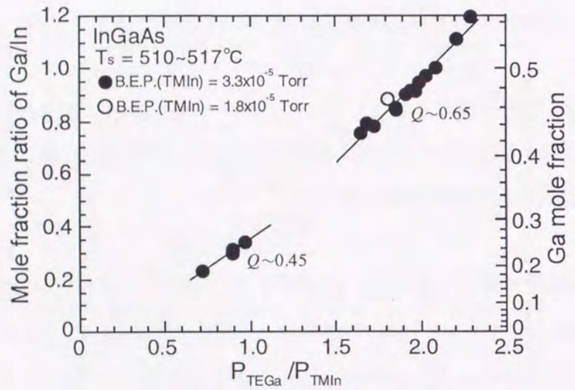


図3-7. InGaAsにおける成長時のTEGaとTMInの供給ビーム圧力の比と膜中のGaとInの比との関係。Qは、図中で示した直線の傾きを示す。

次に、4元混晶であるInGaAsPの場合について述べる。図3-8は、InPに格子整合したInGaAsPに関して、成長時のTEGaとTMInの供給ビーム圧力の比と膜中のGaとInの比との関係を示したものである。この図より、InGaAsPでは、P_{TEGa}/P_{TMIn}が小さい領域（<1.2）において、Gaの取り込みが減少していることが分かる。また、図3-7に示したInGaAsの場合に比べてInGaAsPの場合では、傾きがさらに小さい。このことは、InGaAsPにおけるGaの取り込みの減少は、III族におけるInの組成比が増加することによる成長表面からのDEGaの脱離だけでは説明できないことを示している。InGaAsPとInGaAsの違いは、V族元素におけるPの有無のみである。InPに格子整合したInGaAsPでは、図3-1に示したようにInの組成比が増加するに伴い、

V族におけるPの組成比が増加する。このことより、MOMBE成長によるInGaAsPでは、InPに近い組成域においてGaの取り込みに減少が見られるが、これにはIII族におけるInの組成比増加と、V族におけるPの組成比増加の2つが影響していると考えられる。

以上の結果より、InGaAsPのIII族におけるGa組成比は、成長時のTEGaとTMInの供給ビーム圧力の比が一定でも、V族組成比によって変化することが分かる。一方で、Pの結晶表面からの脱離に要する活性化エネルギーは、Asに比べて小さいため、PはAsに比べて表面から脱離し易いことが知られている。RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction)における反射ビーム強度を用いて、GaPにおけるPとGaAsにおけるAsの表面からの脱離を比較した実験では、このPとAsの表面からの脱離における違いは、基板温度が500℃付近において顕著であることが報告されている[13]。従って、V族にPとAsを含むInGaAsPを500℃付近で成長させた場合、V族組成比は、成長温度により変化すると考えられる。また、このV族組成比の変化は、上述のようにIII族組成比にも影響すると考えられる。そこで、次にInGaAsPとInGaAsについて、その組成の成長温度による変化について調べた。

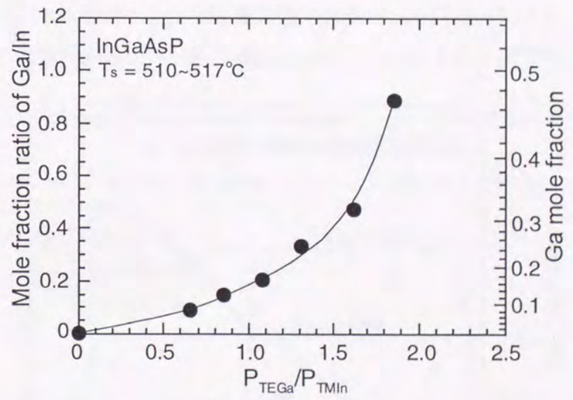


図3-8. InGaAsPにおける成長時のTEGaとTMInの供給ビーム圧力の比と膜中のGaとInの比との関係。

3.3.4. 成長温度による組成の変化

InGaAsとバンドギャップ波長が1.3μm付近となるInGaAsPについて、それぞれ成長時のIII族原料、V族原料の供給ビーム圧力を一定にし、成長温度のみ変化させた試料を成長した。図3-9は、試料のX線回折ピーク位置（InP基板からのずれ：Δθ）の成長温度による変化を示したものである。InGaAsにおけるΔθは、成長温度510～525℃において60±40秒以内にあり、この場合のGa組成比の変動は、0.471±0.003と極めて小さい。また、これらのInGaAsでは、成長速度に関しても、5.97±0.05 Å/sとほぼ一定であった。これらのことより、InGaAsにおけるIII族の組成比は、成長温度が510～525℃の範囲では、ほぼ一定であると考えられる。

成長温度が480～560℃では、TEGaからのGaAs中へのGaの取り込みが、ほぼ一定であることが報告されている[4]。またInの原料であるTMInについても、成長温度が500℃付近では、ほぼ完全に分解しており[14]、また、MBEで報告されているInGaAs成長表面からのInの脱離もこの成長温度範囲では無視できるため[15]、TMInから結晶中へのInの取り込みも一定と考えられる。以上より、成長温度が510～525℃の範囲で、InGaAsの組成および成長速度が一定なのは、GaとInの両方についてそのガス原料中から結晶中への取り込みが一定であるためと考えられる。

一方、InGaAsPでは図3-9に示すように、成長温度の1℃の増加で約+100秒もの大きなX線回折のピークシフトが見られる。InGaAsとの比較より、このInGaAsPにおける大きなピークシフトは、単にIII族原料であるTMInとTEGaの分解の違いによるものではないことが分かる。

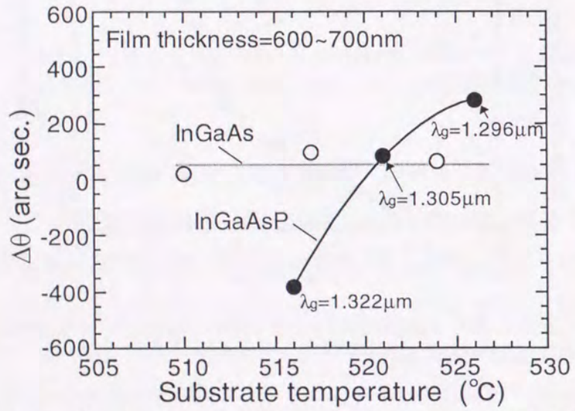


図3-9. InGaAsとInGaAsP(バンドギャップ波長～1.3μm)におけるX線回折ピークのInP基板からのずれΔθと成長温度との関係。
InGaAsPの右下に示した波長は、室温PLより求めたバンドギャップ波長。

この成長温度の上昇によるピークシフトの原因を調べるために、図3-9に示したInGaAsPの組成を求めた。図3-9に示したInGaAsPでは歪量が小さいため、その格子定数を求めるのには、$\varepsilon=(1/2)\varepsilon_e^{\perp}$を用い、またそのバンドギャップエネルギーについては、第4章で述べる歪の効果を考慮して補正を行った。図3-10、図3-11は、それぞれInGaAsPにおけるGaの組成比とPの組成比の成長温度による変化を示したものである。これらの図より、成長温度の上昇に伴い、InGaAsPではGaの組成比が増加し、Pの組成比が減少していることが分かる。成長温度の上昇により、InGaAsPにおけるPの組成比が減少するのは、Pの結晶表面からの脱離に要する活性化エネルギーが、Asに比べて小さいためである[13]。3.3.3.で述べたように、InGaAsPではPの組成比の増加に伴って、Gaの取り込みに減少が見られる。従って、成長温度の増大に伴い、InGaAsPにおけるGaの組成比が増加するのは、Pの組成比が減少するために、膜中へのGaの取り込みが増加するためと考えられる。

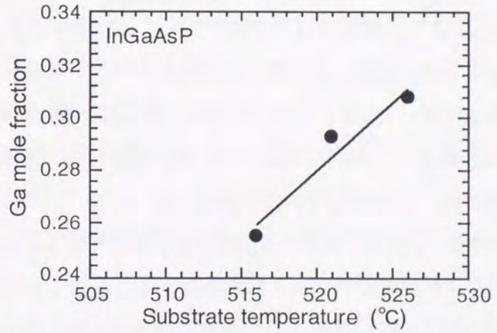


図3-10. InGaAsPにおけるGaの組成比の成長温度による変化。

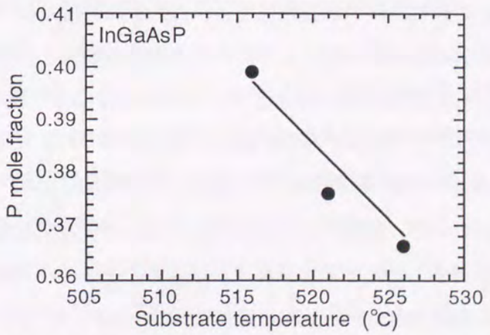


図3-11. InGaAsPにおけるPの組成比の成長温度による変化。

図3-7より、InGaAsPの組成制御では、成長温度の高精度な制御が必要であることが分かる。本研究では、2.2.3.で述べたようにパイロメータを用いた基板温度制御系を設計し、高精度なInGaAsPの組成制御を実現した。

3.4. 固体原料を用いたドーピング

3.4.1. はじめに

MOMBE法における不純物ドーピングについて述べる。MOMBE法は、MBEをベースとした成長装置を有しており、また、原料はMOVPE法と同じものが使用できるという特徴がある。このため、MOMBE法では、固体、ガスのいずれのドーパント原料もが使用可能である。ここでは、はじめに固体Snを用いたn型ドーピングについて述べ、次に固体Beを用いたp型ドーピングについて検討する。最後に、InPへのBeドーピングに関して、固体原料に代わる新しいBeのガス原料について検討し、その有用性を明らかにする。

InP系化合物半導体では、p型ドーピングの制御が特に重要である。例えば、レーザやフォトダイオードでは、p型ドーピングプロファイルを検討することにより、デバイス特性が向上することが報告されている[16,17]。また、p型ドープ量の正確な制御は、光吸収による損失を抑えるためにも重要となる。図3-12は、Casey等[18]とBallman等[19]の実験結果をもとにして、InPにおける波長2.0μmと1.55μmの光についての吸収係数と、n型およびp型のキャリア濃度との関係を求めたものである。InPにおける吸収係数は、キャリア濃度の増加とほぼ比例して増加する。しかし、p型ドープ層における吸収係数は、n型ドープ層のほぼ10倍であることが分かる。p型ドープ層においてバンドギャップ波長より長い波長の光が吸収される要因としては、主として価電子帯吸収が考えられる。この価電子帯吸収は、正孔濃度の増加および光の長波長化に伴って、増加する。図3-12において、波長が1.55μmよりも2.0μmの場合に光吸収が大きいのは、この価電子帯吸収の影響が大きいためと考えられる。以上のことより、本研究で検討する2μm帯レーザでは、光通信波長帯である1.55μmや1.3μm付近のレーザに比べて、さらに正確なp型ドープ量の制御が必要となることが分かる。

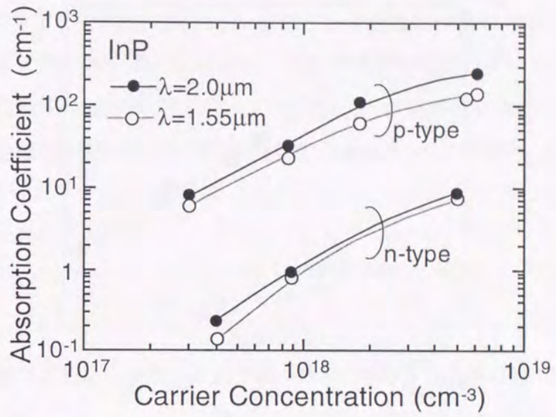


図3-12. InPにおける波長1.55μmと2.0μmの光に対する光吸収係数のキャリア濃度依存性。

3.4.2. 固体Snを用いたドーピング

MBE装置をベースとした成長法では、n型ドーパント原料として、急峻なドーピングプロファイルを容易に得られるシリコン（Si）が一般に用いられる。しかしながら、MOMBE法では、Siのドーピング効率が経時変化する（セル温度が同じでも、長期間では電子濃度が低下する）ことが知られている[20]。これは、Si表面に、有機金属原料との反応によりSiCが形成されるためである。本研究では、Siにおけるドーピング効率の低下の問題を避けるため、融点が232℃と低く[21]、固体原料表面における反応物の影響が少ないスズ（Sn）をドーパント原料に用いた。しかし、固体Snを用いたドーピングでは、成長温度が高い(～580℃)場合、成長表面にSnが偏析するために、急峻なドーピングプロファイルを得られないことが知られている[22]。本研究では、これを避けるために、Snドープ時のInPの成長温度を500～504℃とした。

図3-13は、SnドープInPにおける電子濃度とSnセル温度との関係を示したものである。電子濃度は、Snセルの温度により10^{17}～$10^{18}$$cm^{-3}$の間で制御可能である。ドーピング効率の経時変化もキャリア濃度の測定誤差範囲内（約±10%）である。また、Snの表面偏析が原因で起こる結晶表面におけるキャリアプロファイルの上昇も、C-V測定では認められなかった。以上の結果より、固体Snをドーパント原料に用いた場合においても、成長温度を500～504℃とすることで良好な電子濃度の制御が可能であることが分かった。

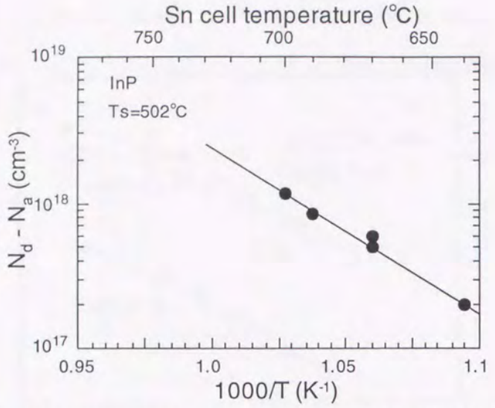


図3-13. SnドープInPにおける電子濃度とSnセル温度との関係。

3.4.3. 固体Beを用いたドーピング

ベリリウム（Be）は、活性化エネルギーが小さく[23]、高濃度ドーピングが可能なため[24]、MBE装置をベースとした成長法では広く用いられている。MOMBE法においても、p型ドーパントの固体原料としては主としてBeが用いられる。しかしながら、3.4.2.で述べたSiの場合と同様、ドーピングに用いられるセル温度（通常1000℃前後）に対して、Beの融点は1280℃と高く[21]、表面に有機金属原料との反応物（Be_2C）が形成されるため、ドーピング効率に経時変化が起こる[25]。また、Beセル温度以外の成長条件によってもドープ量が変化することも知られている[26]。前者の問題を避けるためには、ガスドーパント原料を用いることが有効であり、これに関しては、次の3.4.4.で述べる。ここでは、原因がこれまで明らかでない後者の問題であるドープ量の成長条件による変化について述べる。

はじめに、固体Beを用いたInPにおける正孔濃度の制御性について調べた。図3-14は、成長温度500℃、PH_3の供給ビーム圧力1.6x10^{-4}Torrで成長したBeドープInPにおける正孔濃度とBeセル温度の関係を示したものである。正孔濃度のBeセル温度による変化（傾き）は、Beの蒸気圧曲線と一致している。これは、成長温度やV族供給量などの成長条件を一定に制御すれば、InPにおける正孔濃度をBeセル温度により正確に制御できることを示している。

次に、BeドープInPにおける正孔濃度の成長条件による変化について調べた。図3-15は、成長温度500℃、Beセル温度一定のもとで、BeドープInPに対してPH_3の供給ビーム圧力を変化させた場合の正孔濃度変化を示したものである。PH_3供給ビーム圧力の増加に伴い、正孔濃度が増加することが分かる。この検討に用いたPH_3供給ビーム圧力のもとでは、InP膜の成長

速度は1μm/hで一定である。また、SIMSを用いてInP膜中のBe濃度プロファイルを調べた結果、PH_3供給ビーム圧力の増加に伴い、Be濃度も正孔濃度と同様に増加していることが確認された。MBE成長では、Beの取り込みが1であることが報告されている[24]が、図3-15の結果より、MOMBE成長ではBeの取り込みは1ではなく、成長条件により変化することが分かる。これは、MOMBE成長における固体Beを用いたBeドーピングでは、MBE成長とは異なる成長メカニズムが存在することを示している。

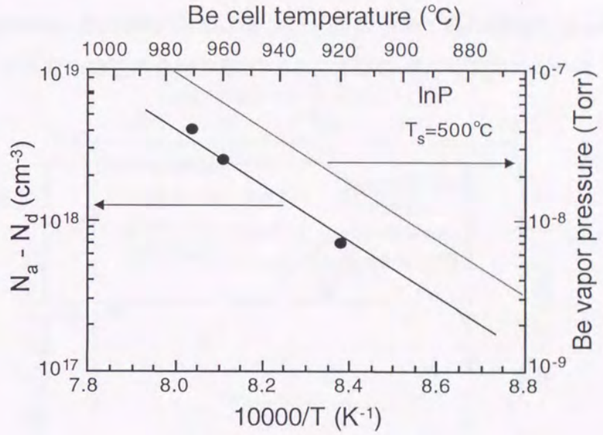


図3-14. BeドープInPにおける正孔濃度とBeセル温度との関係。

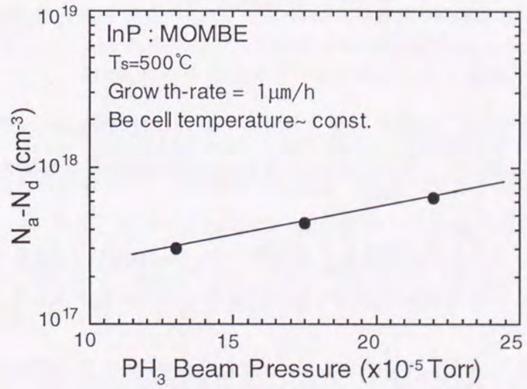


図3-15. BeドープInPにおける正孔濃度のPH_3供給ビーム圧力による変化。

MOMBE成長における固体Beを用いたBeドーピングでは、有機金属III族原料が関係していると考え、III族原料のみ異なるGSMBE成長との比較を行った。GSMBE成長は、III族原料に固体金属（金属In）を用い、MOMBEとは異なる装置（Riber製GSMBE）で実験を行った。まず、GSMBE成長によるBeドープInPについて、正孔濃度のPH_3供給量による変化を調べた。図3-16は、成長温度500℃、Beセル温度一定のもとで、成長時のPH_3供給量を変えて成長したInPにおける正孔濃度の変化を示したものである。図3-15のMOMBE成長の場合とは異なり、GSMBE成長ではPH_3供給量によらず、正孔濃度はほぼ一定である。MOMBE成長とGSMBE成長の相違点は、III族原料のみである。図3-15と図3-16の比較より、MOMBE成長における固体Beを用いたドーピングでは、Beの取り込みにIII族有機金属原料が関与していることが確かめられた。

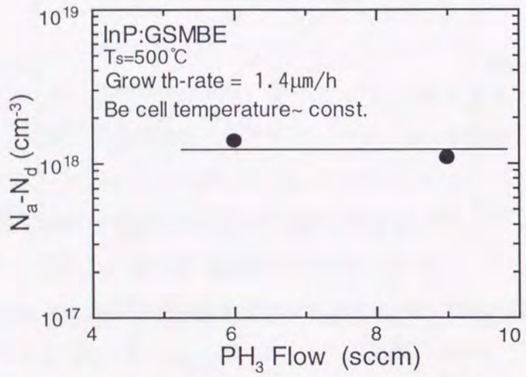


図3-16. GSMBE成長によるBeドープInPにおける正孔濃度のPH_3供給量による変化。

TMInは、成長温度500℃ではインジウムとメチル基にほぼ完全に分解している。このことより、MOMBE成長において、膜中へのBeの取り込みが抑制される機構としては、以下の２つが考えられる。

(a)メチル基あるいはメチル基が関与した前駆体のsite-blockingによるBeの表面からの脱離

(b)Beとメチル基あるいはメチル基が関与した前駆体とが反応物を作ることによるBeの表面からの脱離

成長温度の上昇により、(a)の機構では表面のメチル基が減少するため、Beの取り込みが増加するが、(b)の機構では反応が促進されるために、Beの取り込みが減少すると考えられる。

そこで、BeドープInPについて、正孔濃度の成長温度による変化を調べた。図3-17は、Beセル温度と成長時のPH_3供給ビーム圧力を一定にし、成長温度のみを変えた試料における正孔濃度の変化を示したものである。比較のために、GSMBE成長によるBeドープInPの正孔濃度も併せて示してある。GSMBE成長では、正孔濃度に成長温度依存性が見られないのに対し、MOMBE成長では、成長温度の上昇に伴い、正孔濃度が減少した。この結果より、MOMBE成長においてBeの取り込みが抑制される機構は、成長表面におけるBeがメチル基あるいはメチル基が関与した前駆体と反応し、成長表面から脱離するためであることが分かる。また、正孔濃度の温度変化から、その反応における活性化エネルギーは2.4eVであることが分かる。

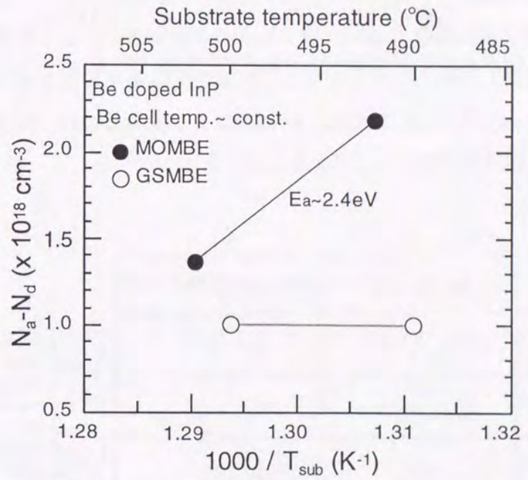


図3-17. MOMBE成長およびGSMBE成長によるBeドープInPにおける正孔濃度の成長温度による変化。

固体Beを用いたドーピングにおけるMOMBE成長とGSMBE成長との比較を、表3-2にまとめた。GSMBE成長との比較より、MOMBE成長におけるドーピングでは、Beがアルキル基あるいはアルキル基が関与した前駆体と反応し、成長表面から脱離する現象が存在すると考えられる。この反応を考えると、図3-15に示したMOMBE成長における正孔濃度のPH_3供給ビーム圧力による変化は、次のように説明できる。

PH_3の増大 → 成長表面の水素(H)濃度増大 → メチル基(CH_3-)からメタン(CH_4)への反応増大 → Beとメチル基との反応回数の減少 → 膜中に取り込まれるBeの増大

MOMBE法は高真空中の成長法であるため、セルから供給された分子は、他の分子と

衝突することなしに基板表面に到達する。したがって、Beとアルキル基あるいはアルキル基を含む前駆体との反応は、成長表面で起きていると考えられる。このため、成長表面の原子配列が異なれば、Beとアルキル基あるいはアルキル基を含む前駆体との反応も異なると考えられる。このことを確かめるために、通常用いる(001)面方位基板とは、原子配列が異なる(110)面方位基板上に、BeドープInPを成長させ、正孔濃度の比較を行った。図3-18は、(001)および(110)面方位InP基板の原子配列を示したものである。BeドープInPの成長温度は500℃であり、成長速度は(001)、(110)基板とも1μm/hである。図3-19は、BeドープInPにおける正孔濃度のBeセル温度による変化を示したものである。(110)面方位基板上では、(001)面方位基板上に比べて、約10倍の正孔濃度が得られた。また、図3-19に示すようにSIMS分析を用いて測定したBe濃度は、正孔濃度とよく一致することが分かった。以上の結果より、固体Beを用いたMOMBE成長によるBeドーピングでは、成長させる基板の面方位によりBeの取り込みが異なることが分かった[27]。このことは、Beとアルキル基あるいはアルキル基を含む前駆体との反応が、成長表面で起きていることを示している。

		MOMBE	GSMBE
原料	III族	TMIn , TEGa	In , Ga
	V族	PH_3 , AsH_3	PH_3 , AsH_3
正孔濃度	Beセル温度（T_{Be}）依存性	$1/T_{Be}$に比例（Be蒸気圧に対応）	$1/T_{Be}$に比例（Be蒸気圧に対応）
	成長温度（T_s）依存性	T_s増加で、正孔濃度減少	T_sによらず正孔濃度一定
	V族供給量依存性	V族供給量増加で、正孔濃度増加	V族供給量によらず正孔濃度一定

原料の違いは、III族のアルキル基の有無のみ

MOMBE, GSMBEともBeは単体で供給される

MOMBE

Beの取り込みは、T_sとV族供給量に依存

アルキル基との反応によるBeの脱離

表3-2. 固体Beを用いたBeドーピングにおけるMOMBE成長とGSMBE成長との比較。

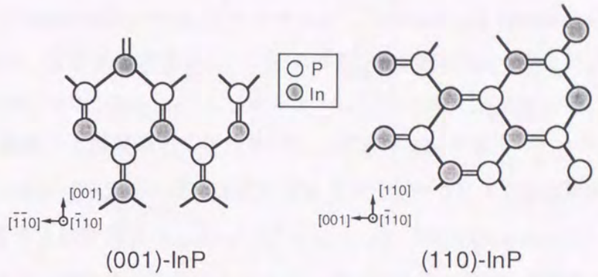


図3-18. (001)及び(110)面方位InP基板の結晶構造の概略図。

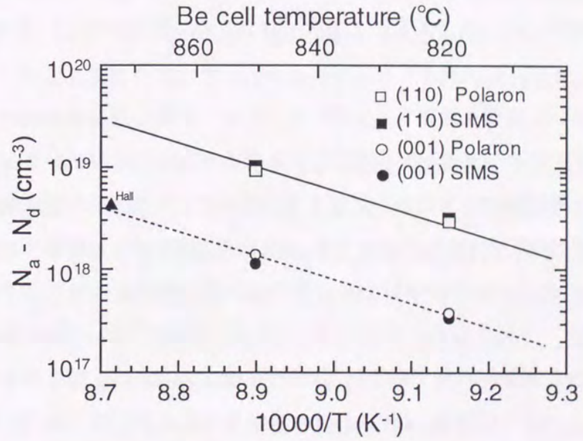


図3-19. (110)InPと(001)InP基板上に成長させたBeドープInPにおける正孔濃度とBeセル温度との関係。

3.4.4. ビスメチルシクロペンタジエニルベリリウムを用いたBeドーピング

固体Beを用いた場合、前述のように、固体Be原料の表面に有機金属原料との反応物が形成され、ドーピング効率が経時変化するために、長期間安定したドーピング特性を得ることが困難であるという問題がある。このため、ガスドーパント原料を用いたp型ドーピングが検討されてきた[28]。これまで、InPに対するp型ガスドーパント原料としては、主としてジエチルジンク（DEZn）とシクロペンタジエニルマグネシウム（Cp_2Mg）が知られている。しかし、いずれのガスドーパント原料についても、次に述べるような問題点が指摘されている。DEZnを用いたInPへのp型ドーピングでは、亜鉛の大きな拡散のため、濃度約$5x10^{18}cm^{-3}$の亜鉛ドープ層に隣接したundope層において、$1.5x10^{18}cm^{-3}$の以上の亜鉛が混入する[29]。Cp_2Mgを用いたp型ドーピングでは、酸素の混入のため、Mgの電気的活性化率が低下する[30]。また、Beについても、ガス原料を用いたInPへのドーピングが試みられている。Weyers等はDEBeを用い、MOMBE成長におけるInPへのBeドープを検討したが、膜中への酸素混入が大きく、再現性が得られないことを報告している[28]。

本研究では、MOMBE成長におけるBeのガス原料として、ビスメチルシクロペンタジエニルベリリウム[$(MeCp)_2Be$]を用い、InPへのBeドーピングについて検討した[31]。図3-20は、$(MeCp)_2Be$の構造を示したものである。このドーパントガス原料では、以下の3つの効果が期待できる。

(1) 製造過程において酸素を触媒として用いないため、酸素の混入が少ない

(2) 炭素を含むシクロペンタ環は安定構造であるため、炭素の混入が少ない

(3) ドーパント元素がBeであるため、急峻なドーピングプロファイルが得られる

$(MeCp)_2Be$の蒸気圧は60℃で1Torr程度であり、DEBeやDEZnといった他のガスドーパント原料に比べて、蒸気圧が1～2桁も小さい。本研究では、第２章で述べたように圧力制御法によるガス原料供給を用いているため、蒸気圧の小さいガス原料に対しても、キャリアガスを用いないで正確な供給量制御が可能である。この研究における$(MeCp)_2Be$を用いたドーピングの主な検討点は、正孔濃度の制御性、InPにおけるBeの電気的活性化率、Beドーピングに伴う炭素と酸素の混入、および拡散である。

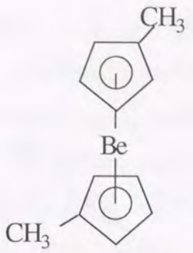


図3-20. ビスメチルシクロペンタジエニルベリリウム [$(MeCp)_2Be$]の分子構造。

図3-21は、$(MeCp)_2Be$の供給ビーム圧力によるInPの正孔濃度変化を示したものである。InPの成長温度は503℃であり、成長速度は1μm/hである。$(MeCp)_2Be$の供給ビーム圧力が0.4～$2.1x10^{-6}$Torrまでの範囲では、正孔濃度は供給ビーム圧力の増加に比例して増加し、$2x10^{17}$～$1.3x10^{18}cm^{-3}$まで変化する。しかし、供給ビーム圧力が$2.1x10^{-6}$Torr以上では、正孔濃度は飽和し、$1.3x10^{18}cm^{-3}$で一定である。図3-21より、$(MeCp)_2Be$の供給ビーム圧力を変えることにより、InPにおける正孔濃度を10^{17}～$10^{18}cm^{-3}$の範囲で制御できることが分かる。また、すべての試料の表面モフォロジーは、$(MeCp)_2Be$の供給ビーム圧力によらず鏡面あった。さらに、６ヶ月間における正孔濃度の変動は±10％以内であり、長期間にわたり良好なドーピング効率を得られることが分かった。

$(MeCp)_2Be$の供給ビーム圧力に対して、正孔濃度が飽和する原因を調べるために、$(MeCp)_2Be$の供給ビーム圧力を変えた試料を成長し、ポーラロン測定による正孔濃度とSIMS測定によるBe濃度との比較を行った。図3-22(a)は、成長した試料における$(MeCp)_2Be$の供給ビーム圧力の変化を示しており、図3-22(b)および(c)は、それぞれ正孔濃度とBe濃度の深さ方向のプロファイルを示している。図3-22(b)、(c)より、深さ0-0.66μmでは、$(MeCp)_2Be$のビーム強度が変化しているにも関わらず、正孔濃度は$1.3x10^{18}cm^{-3}$で一定であり、Be濃度も変化していない。一方、深さ0.66-1.16μmにおける正孔濃度およびBe濃度は、$(MeCp)_2Be$のビーム強度を$2.8x10^{-6}$Torrから$7x10^{-7}$Torrに減少させることにより、深さ0-0.66μmの場合の約1/3に減少している。これらのことより、次の２つの結果が導かれる。1つは、正孔濃度の上限を制限しているのは、InPに取り込まれるBeの飽和が原因であることである。もう1つは、InPの正孔濃度とBe濃度はよく一致していることから、InPにおけるBeの電気的活性化率は、ほぼ１であることである。

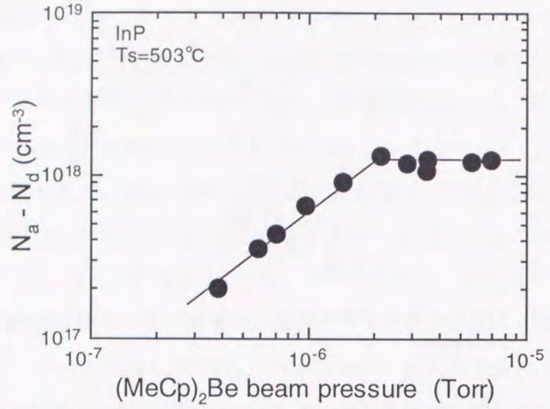


図3-21. $(MeCp)_2Be$の供給ビーム圧力によるInPの正孔濃度変化。

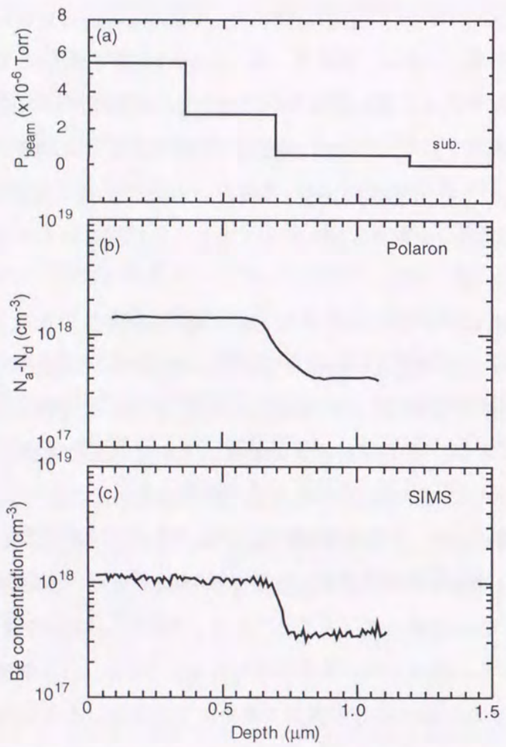


図3-22. $(MeCp)_2Be$のビーム強度を変化させて成長した試料における正孔濃度とBe濃度の深さ方向プロファイル。

MOVPE成長による$(MeCp)_2Be$を用いたInPへのBeドーピングでは、$(MeCp)_2Be$の供給量増加に対し、正孔濃度は$4x10^{18}cm^{-3}$で飽和するが、取り込まれるBeは、$3x10^{19}m^{-3}$まで飽和しないことが報告されている[32]。このことは、$(MeCp)_2Be$を用いたInPへのBeドーピングにおいて、$(MeCp)_2Be$の分解から結晶中へのBe取り込みまでの反応過程が、MOMBE成長とMOVPE成長では異なることを示している。MOMBE成長における$(MeCp)_2Be$の分解から膜中へのBe取り込みまでの反応過程における支配要因を調べるために、正孔濃度の成長温度依存性を調べた。図3-23は、$(MeCp)_2Be$を$3.5x10^{-6}$Torrと一定にし、成長温度のみを変えたInPにおける正孔濃度を示したものである。成長温度の上昇に伴い、正孔濃度は減少することが分かる。この傾向は、図3-17に示した固体Beを用いたBeドープInPにおける正孔濃度の成長温度依存性と同じである。また、図3-23から求められる活性化エネルギーは2.3eVであり、図3-17の固体Beを用いた場合の活性化エネルギー2.4eVとほぼ等しい。このことは、$(MeCp)_2Be$を用いたInPへのBeドーピングにおいても、成長表面のBe原子がアルキル基あるいはアルキル基を含む前駆体と反応し、成長表面から再脱離していることを示している。すなわち、MOMBE成長では、$(MeCp)_2Be$の分解により生じたBe原子とアルキル基との反応が、$(MeCp)_2Be$から膜中へのBe取り込みにおける支配要因となっていると考えられる。

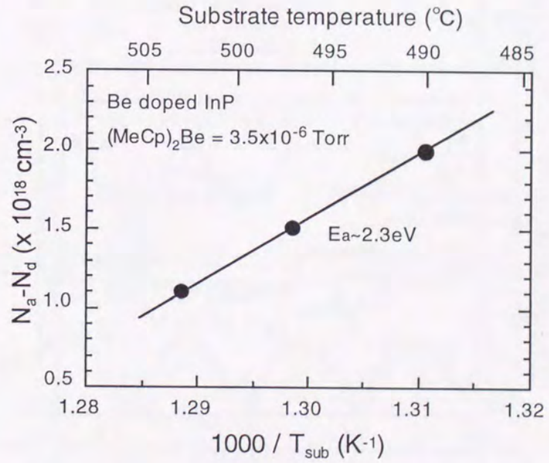


図3-23. $(MeCp)_2Be$の供給ビーム圧力一定のもとで成長したInPにおける正孔濃度の成長温度依存性。

次に、ホール測定を用いて、ホール移動度とアクセプターの活性化エネルギーを調べた。正孔濃度が室温で$7.5x10^{16}cm^{-3}$のBeドープInPにおいて、そのホール移動度は$75cm^2/Vsec.$であった。また、正孔濃度の温度依存性から求めたアクセプターの活性化エネルギーは、18meVであった。これらの値は、固体Beを用いて成長されたBeドープInPにおいて報告されているホール移動度$100cm^2/Vsec.$[正孔濃度：$8x10^{16}cm^{-3}$][33]、活性化エネルギー14meV[正孔濃度：$3.1x10^{17}cm^{-3}$][23]と遜色なく、ガスドーパント原料である$(MeCp)_2Be$を用いても良好な電気的特性が得られることが分かった。

$(MeCp)_2Be$を用いたドーピングに伴う不純物の混入について調べた。Be以外の不純物としては、炭素[C]、酸素[O]について調べた。図3-24(a)は、検討に用いた試料における$(MeCp)_2Be$の供給ビーム圧力の変化を、図3-24(b)は膜中におけるBe、炭素、酸素の濃度プロファイルの変化を示している。炭素は、$(MeCp)_2Be$の供給ビーム圧力の増加に伴って増加する。しかし、その濃度は、Be濃度$5x10^{17}cm^{-3}$においても、$1x10^{17}cm^{-3}$と少ない。酸素については、その混入によりBeの電気的活性化率が低下することが知られている[34]。$(MeCp)_2Be$を用いたドーピングの場合、酸素濃度は検出限界($4x10^{17}cm^{-3}$) 以下であった。図3-22においてBeの活性化率が1に近いのは、炭素、酸素の混入が少ないためと考えられる。

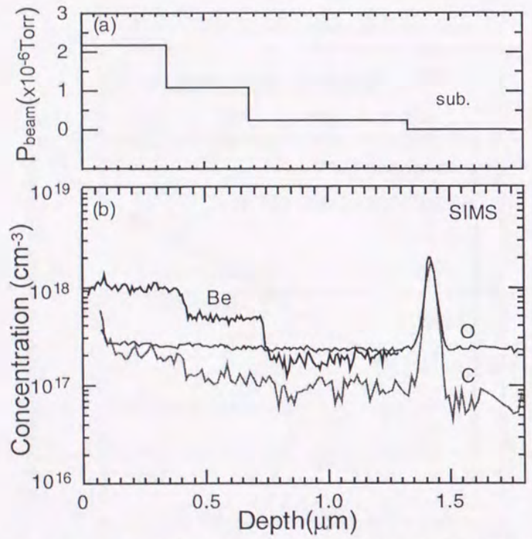


図3-24. $(MeCp)_2Be$の供給ビーム圧力を変化させて成長したInPにおけるSIMSプロファイル。
(a) $(MeCp)_2Be$の供給ビーム圧力の変化
(b) Be、炭素、酸素の濃度プロファイル

InPにおけるBeの拡散を調べるために、熱アニール前後における試料のBe濃度プロファイルを比較した。図3-25(a)は、アニールに用いた試料における$(MeCp)_2Be$の供給ビーム圧力の変化を示したものである。試料は、供給ビーム圧力$2.2x10^{-6}$Torrのもとで成長した膜厚0.05μmのInPと、供給ビーム圧力$4x10^{-7}$Torrのもとで成長した膜厚0.1μmのInPとを交互に積層させたものである。図3-25(b)と(c)は、それぞれアニール前とPH_3/H_2雰囲気中において620℃で20分間アニールした後の試料におけるBe濃度プロファイルを示している。図3-25(b)に示すアニール前の試料において、Be濃度は0.15μmの間隔で周期的に変化している。濃度プロファイルにおける山と谷の濃度は、それぞれ$1.6x10^{18}cm^{-3}$と$3x10^{17}cm^{-3}$である。また、濃度プロファイルのピーク半値幅は0.06μmであり、設計値である0.05μmとほぼ一致した。一方、アニール後の試料では、濃度プロファイルの周期は0.15μm、山と谷の濃度は、それぞれ$1.6x10^{18}cm^{-3}$と$3x10^{17}cm^{-3}$であり、アニール前の試料と一致した。アニール後の試料における濃度プロファイルのピーク半値幅は、0.07～0.08μmであり、これに関してもアニール前の試料とほぼ同等の値が得られた。アニール前後の試料におけるBe濃度プロファイルの比較より、$(MeCp)_2Be$を用いて成長したBeドープInPにおいて、取り込まれたBeは熱的に安定であることが確かめられた。

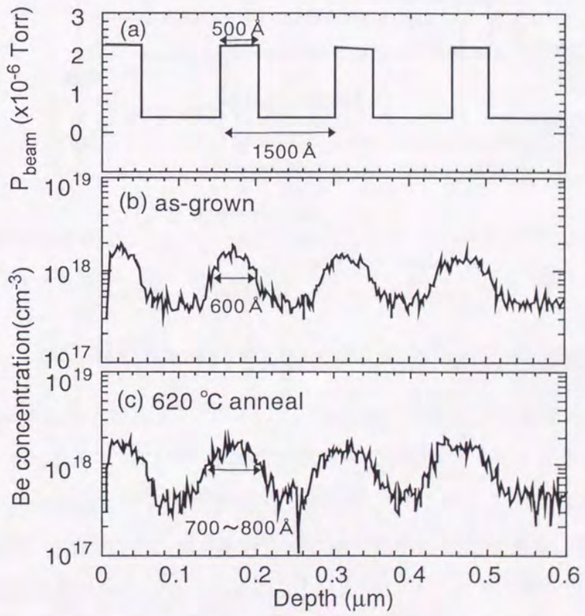


図3-25. $(MeCp)_2Be$の供給ビーム圧力を変化させて成長したInPにおけるBe濃度プロファイルのアニール前後での比較。

図3-25(b)、(c)に示したBe濃度プロファイルの形状は、表面への顕著な拡がりが見られず、対称形をしていることが分かる。これは、メモリー効果が小さいことを示している。メモリー効果について、さらに詳しく調べるために、$(MeCp)_2Be$を用いてドーピングしたInP層（膜厚0.3μm）をアンドープInP層で挟んだ試料を成長し、そのBe濃度プロファイルを調べた。図3-26は、SIMSを用いて測定したBe濃度の深さ方向プロファイルを示したものである。Be濃度が$1x10^{18}cm^{-3}$から、$1x10^{16}cm^{-3}$以下まで変化するのに要する膜厚は、0.04μmである。この結果は、MOMBE法による$(MeCp)_2Be$を用いたBeドーピングでは、メモリー効果が無視できること、及び、急峻なドーピングプロファイルが得られることを示している。

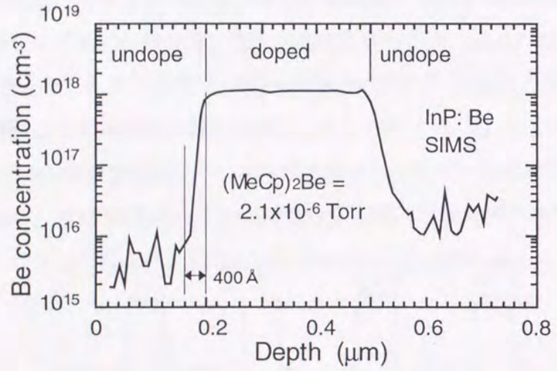


図3-26. $(MeCp)_2Be$を用いたBeドープInP層をアンドープInP層で挟んだ試料に対するBe濃度のSIMSプロファイル。

次に、$(MeCp)_2Be$を用いたBeドーピングにおけるドーパントの取り込み効率とIII族の取り込みへの影響について調べた。ドーパントの取り込み効率は、次式で表される[30]。

$$E \sim ([Be] / 2x10^{22}\ cm^{-3}) \times \{ (MeCp)_2Be\ beam\ flux / group\ III\ beam\ flux \}^{-1} \qquad (3\text{-}7)$$

図3-21より、(3-7)式を用いて求めた$(MeCp)_2Be$のドーパントの取り込み効率は、$E \sim 10^{-3}$であった。$(MeCp)_2Be$のドーパントの取り込み効率は、同じシクロペンタ環を持つドーパント原料であるCp_2Mgより1～3桁も小さく[30,35]、DEZnと同程度である[29]。DEZnを用いたMOMBE成長の場合、成長表面に多数のZnが存在し、III族有機金属原料（特にTMIn）の分解を抑制するため、InPの成長速度が低下すること、InGaAsとInGaAsPにおいてGa組成が顕著に増大することが報告されている[29]。これに対して、$(MeCp)_2Be$を用いたBeドープInPの場合、成長速度はドープ量によらず、アンドープ層と同じ1μm/hであった。さらに、III族の取り込みへの影響を

詳しく調べるために、アンドープの状態において室温でのPL波長が1.33μmとなるInGaAsPに対して、Beドーピングによる X線回折パターンの変化を調べた。図2-27(a)は、アンドープと$(MeCp)_2Be$を用いてBeドーピングを行ったInGaAsPを、InPを挟んで連続して成長した試料のX線回折パターンを示している。アンドープ層とBeドープ層において、成長温度、III族原料ガス供給量、V族原料ガス供給量はすべて同じである。図2-27(b)は、選択エッチングにより、BeドープInGaAsPのみを除去した試料のX線回折パターンを示している。図2-27(a)、(b)より、$(MeCp)_2Be$を用いたBeドーピングより、InGaAsPのX線回折ピークは-90秒シフトすることが分かる。図2-27より求められる組成は、アンドープ層で$In_{0.718}Ga_{0.282}As_{0.63}P_{0.37}$、Beドープ層で$In_{0.723}Ga_{0.277}As_{0.63}P_{0.37}$であり、$(MeCp)_2Be$を用いたInGaAsPへのBeドーピングではGa組成比が減少することが分かる。しかし、その組成変化は小さく、歪量においても変化は、+0.04%以下である。したがって、$(MeCp)_2Be$を用いたInGaAsPへのBeドーピングでは、DEZnを用いた場合に報告されているようなIII族組成比の顕著な変化は見られず、アンドープ層における成長条件を、そのままドーピング層にも用いることが可能であることが分かった。

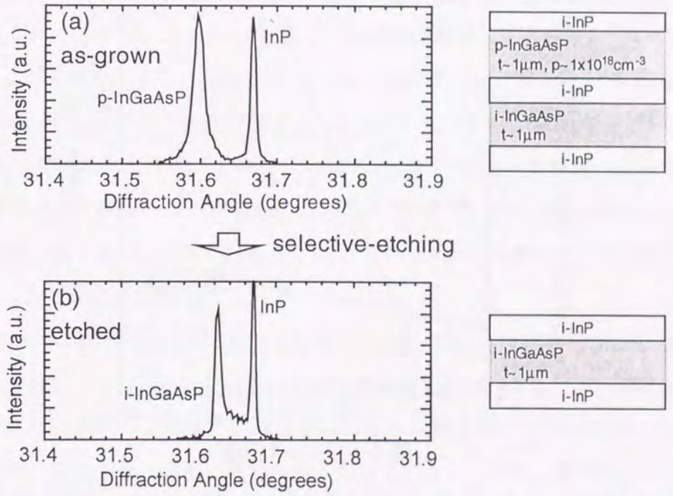


図3-27. InGaAsP (バンドギャップ波長1.33μm)におけるアンドープ層と$MeCp)_2Be$を用いてドーピングした層のX線回折パターンの変化。
(a) BeドープInGaAsP + アンドープInGaAsP
(b) アンドープInGaAsPのみ [BeドープInGaAsPをエッチング]

最後に、$(MeCp)_2Be$を用いたBeドーピングのデバイス応用として、レーザにおけるp型クラッド層への適用を検討した。レーザの活性層構造は、6つのInAsP井戸層(膜厚55Å)を含む分離閉じ込め型(Separate confinement heterostructure : SCH)MQWである。レーザ用のエピウエハは、MOMBE法により、n型InP基板上にn型InPバッファ層、活性層、$(MeCp)_2Be$を用いたp型InPクラッド層を成長した。その後、デバイス構造におけるBeドープInP層の熱的な安定性を確認するために、成長温度が600℃のMOVPE法により、ZnドープInPクラッド層とZnドープInGaAsコンタクト層を再成長させた。図3-28は、ストライプ幅40μm、共振器長300μmのブロードコンタクト型レーザの電流-光出力特性および電流-電圧特性を示している。レーザの発振しきい値電流密度は0.6kA/cm^2、素子抵抗は1.9Ωであった。これらの値は、固体Beを用いてp型クラッド層を成長した同じ活性層構造を持つレーザ[36]と遜色のないものである。以上の結果より、$(MeCp)_2Be$を用いたInPへのBeドーピング技術は、デバイス応用においても問題がないことが確認された。

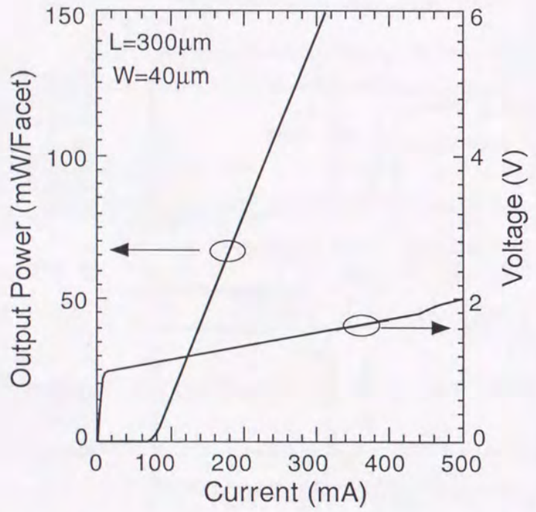


図3-28. $(MeCp)_2Be$を用いてドーピングを行ったp型InPクラッド層を有するInAsP/InGaAsP MQWレーザの電流-光出力特性および電流-電圧特性。

3.5. まとめ

MOMBE法によるbulkの結晶成長について調べ、その特徴を明らかにした。

まず、InGaAsPにおけるバンドギャップと格子定数の組成による変化について述べ、InGaAsPにおける組成制御の重要性を明らかにした。

III族組成制御に関して、InGaAsにおけるGa組成比のTEGa供給ビーム圧力による変化を調べ、III族組成比はIII族原料ガス供給量の増減により正確に制御できることが分かった。また、AsH_3供給ビーム圧力を変えたInGaAsを成長し、AsH_3供給ビーム圧力の増加によっても、そのIII族組成比は変化しないが、成長速度は減少することを明らかにした。

次に、V族組成制御に関して、InGaAsPにおけるAsの組成比のV族原料ガスに占めるAsH_3の割合に対する変化を調べ、MOMBE成長ではMOVPE成長よりもV族組成比の制御が容易であることを明らかにした。また、InGaAsPにおけるIII族の取り込みについて調べ、Gaの取り込みは、InGaAsPにおけるPの組成比増大に伴って小さくなることを見出した。

InGaAsとInGaAsPの組成における成長温度の影響について調べた。InGaAsでは、成長温度が510～525℃の範囲において、III族組成比は変化しないことが分かった。一方、InGaAsPでは成長温度の上昇に伴い、Gaの組成比は増大、Pの組成比は減少することが分かった。

固体Beを用いたInPへのドーピングに関し、MOMBE法では正孔濃度がV族供給量及び成長温度により大きく変化することが分かった。GSMBE成長との比較より、MOMBE成長ではBeとアルキル基（またはアルキル基が関与した前駆体）との反応が、Beドーピングにおける支配要因となっていることを明らかにした。また、(001)基板とは表面の原子配列が違う(110)基板上に成長したBeドーピングInPでは、同時に成長した(001)基板上の場合に比べ、約10倍の正孔濃度が得られた。このことより、Beとアルキル基との反応は、成長表面を起こっているということが確かめられた。

ガスドーパント原料である$(MeCp)_2Be$を用いたBeドーピングについて調べ、正孔濃度はガス供給量の増減より、10^{17}～$10^{18}cm^{-3}$の範囲で精度良く制御できることを明らかにした。また、正孔濃度とBe濃度の比較より、結晶中におけるBeの電気的活性化率は1であることが分かった。SIMS分析により、酸素、炭素の混入が少ないこと、また、結晶中におけるBeは熱的に安定であることを確かめた。さらに、このドーピング法をレーザの作製に応用し、固体Beを用いた場合と遜色のないデバイス特性が得られることが分かった。

参考文献

1) 永井治男、安達定雄、福井孝志 共著、III-V族半導体混晶（1988年、コロナ社）p.27

2) "Handbook of semiconductor lasers and photonic integrated circuits," edited by Y. Suematsu and A. R. Adams, Chapman & Hill, London, 1994, p. 470.

3) H. Asai and K. Oe, J. Appl. Phys. **54** (1983) 2052.

4) T. H. Chiu, J. E. Cunningham, and A. Robertson, J. Cryst. Growth. **95** (1989) 136.

5) K. Nagata, Y. Iimura, Y. Aoyagi, S. Namba, S. Den, and A. Moritani, J. Cryst. Growth **120** (1988)265.

6) S. Ae, T. Terakado, T. Nakamura, T. Torikai, and T. Uji, J. Cryst. Growth **145** (1994) 852.

7) G. B. Stringfellow, "Organometallic vapor phase epitaxy," Academic Press, San Diego, 1989, p. 170.

8) H. Asahi, T. Kaneko, Y. Okuno, and S. Gonda, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 2783.

9) T. Kaneko, H. Asahi, and S. Gonda, J. Cryst. Growth **120** (1994) 39.

10) T. B. Joyce and T. J. Bullough, J. Cryst. Growth **127** (1993) 265.

11) T. Martin and C. R. Whitehouse, J. Cryst. Growth **105** (1990) 57.

12) N. K. Singh, J. S. Foord, P. J. Skevington, and G. J. Davies, J. Cryst. Growth **120** (1992) 33.

13) B. W. Liang and C. W. Tu, J. Appl. Phys. **72** (1992) 2806.

14) H. Heinecke, B. Baur, R. Hoger, and A. Miklis, J. Cryst. Growth **105** (1990) 143.

15) M. T. Emeny, L. K. Howard, K. P. Homewood, J. D. Lambkin, and C. R. Whitehouse, J. Cryst. Growth **111** (1991) 413.

16) G. L. Belenky, D. V. Reynolds, Jr., R. F. Kazarinov, G. E. Shtengel, S. Luryi, and J. Lopata, IEEE Photonics Technol. Lett. **9** (1997) 1558.

17) Y. Muramoto, K. Kato, M. Mitsuhara, O. Nakajima, Y. Matsuoka, N. Shimizu, and T. Ishibashi, Electron. Lett. **34** (1998) 122.

18) C. H. Casey, Jr. and P. L. Carter, Appl. Phys. Lett. **44** (1984) 82.

19) A. A. Ballman, A. M. Glass, R. E. Nahory, and H. Brown, J. Cryst. Growth **62** (1983) 198.

20) P. J. Skevington, D. A. Andrews, and G. J. Davies, J. Cryst. Growth **105** (1990) 371.

21) 日本真空技術株式会社編、真空ハンドブック（1992年、オーム社）

22) W. T. Tsang, B. Tell, J. A. Ditzenberger, and A. H. Dayem, J. Appl. Phys. **60** (1986) 4182.

23) Y. Kawamura, H. Asahi, and H. Nagai, J. Appl. Phys. **54** (1983) 841.

24) R. A. Hamm, M. B. Panish, R. N. Nottenburg, Y. K. Chen, and D. A. Humphrey, Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 2586.

25) R. A. Hamm, D. Ritter, H. Temkin, M. B. Panish, and M. Geva, Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 2378.

26) J. L. Benchimol, F. Alaoui, Y. Gao, G. Le Roux, E. V. K. Rao, and F. Alexandre, J. Cryst. Growth **105** (1990) 135.

27) M. Mitsuhara, M. Okamoto, R. Iga, T. Yamada, and H. Sugiura, J. Cryst. Growth **136** (1994) 195.

28) M. Weyers, J. Musolf, D. Marx, A. Kohl, and P. Balk, J. Crystal Growth **105** (1990) 383.

29) W. T. Tsang, F. S. Choa, and N. T. Ha, J. Electron. Mater. **20** (1991) 541.

30) C. R. Abernathy, P. W. Wick, S. J. Pearton, and F. Ren, Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 258.

31) M. Mitsuhara, M. Ogasawara, and H. Sugiura, J. Cryst. Growth **183** (1998) 38.

32) T. Kimura, T. Ishida, T. Sonoda, Y. Mihashi, S. Takamiya, and S. Mitsui, Jpn J. Appl. Phys. **34** (1995) 1106.

33) M. B. Panish, H. Temkin, and S. Sumski, J. Vac. Sci. Technol. **B3** (1985) 657.

34) M. Gauneau, R. Chaplain, A. Rupert, A. Le Corre, M. Salvi, H. L'Haridon, D. Lecrosnier, and C. Dubon- Chevallier, J. Appl. Phys. **66** (1989) 2241.

35) S. Courmont, Ph. Maurel, C. Grattenpain, and J. Ch. Garcia, Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 1371.

36) H. Sugiura, M. Mitsuhara, H. Oohashi, T. Hirono, and K. Nakashima, J. Cryst. Growth **147** (1995) 1.

第4章　MOMBE法によるInP系化合物半導体MQW(Multiple Quantum Well)構造の成長

4.1. はじめに

バンドギャップエネルギーが異なる２つの半導体層をヘテロ接合した井戸型のポテンシャル構造を考える。この場合、井戸型ポテンシャル層の膜厚が、ボーア半径a_B

$$a_B = (\varepsilon_0 \varepsilon_R h^2)/\pi\mu e^2 \approx 100\text{Å} \qquad (4-1)$$

（ε_0：真空の誘電率、ε_R：比誘電率、h：プランク定数、μ：有効質量）

の２倍よりも小さい場合、電子および正孔はこの井戸型ポテンシャルの影響を受け、バンドギャップエネルギーおよび状態密度がbulkの状態から変化する。この井戸型ポテンシャルを持つ層を井戸層、この井戸層を挟むバンドギャップエネルギーの大きい層を障壁層と呼ぶ。また、この井戸層が１つの場合は、単一量子井戸(Single Quantum Well : SQW)構造、井戸層が複数の場合は、多重量子井戸(Multiple Quantum Well : MQW)構造と呼ばれる。

MQW構造は、現在の半導体レーザのほとんどでその活性層として用いられており、レーザの性能向上のためには不可欠な構造となっている[1]。MQW構造において、井戸層に格子歪を導入したものは、特に歪MQW構造と呼ばれる。歪MQW構造をレーザの活性層に用いることにより、しきい値電流の低減[2]、特性温度の改善[3]、変調帯域の拡大[4]など、さらにレーザ特性を改善することが可能となる。

本章では、まずMQW構造の基礎的な物性について述べる。ここでは、その光学的な特徴を説明する上で重要な量子サイズ効果と格子歪の導入によるバンド構造の変形について述べる。また、MQW構造の構造的特性を議論する上で重要なX線回折を用いた評価について、そのサテライトピークの解析方法を説明する。さらに、歪MQWの成長において、重要な臨界膜厚について説明する。次に、実際にMOMBE法により成長したMQWについて、TEM、X線回折パターン、PLの測定結果を示し、その界面急峻性、歪量の制御性について明らかにする。

4.2. MQWの物性的特徴

4.2.1. MQWの光学的特徴

(1) エネルギーレベルにおける量子サイズ効果

ここでは、量子井戸構造における電子のエネルギー準位について説明する。図3-1に示すように、膜厚L_wの井戸層を、波動関数の結合が見られない程度の厚さを持つ障壁層で挟んだ構造を考える。この場合、電子と正孔はz方向では界面で反射される定在波を形成し、これと垂直な(x,y)方向では2次元的な自由粒子として振舞う。この場合、電子の固有関数Fと固有エネルギーEは、次式で表すことができる。

$$F = F(z)\exp(i[k_x x + k_y y]) \qquad (4-2)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_{//}}(k_x^2 + k_y^2) + E_z \qquad (4-3)$$

ここで、$m_{//}$は電子の有効質量、k_x、k_yはそれぞれx、y方向における電子の波数、$\hbar = h/2\pi$（hは、プランク定数）である。$F(z)$とE_zは、z方向における電子の波動関数（包絡関数）と固有エネルギーである。電子に対するエネルギーポテンシャルをVとすると、$F(z)$とE_zは次の波動方程式（有効質量方程式と呼ばれる）を満たす。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_\perp}\frac{d^2F(z)}{dz^2} + VF(z) = E_z F(z) \qquad (4-4)$$

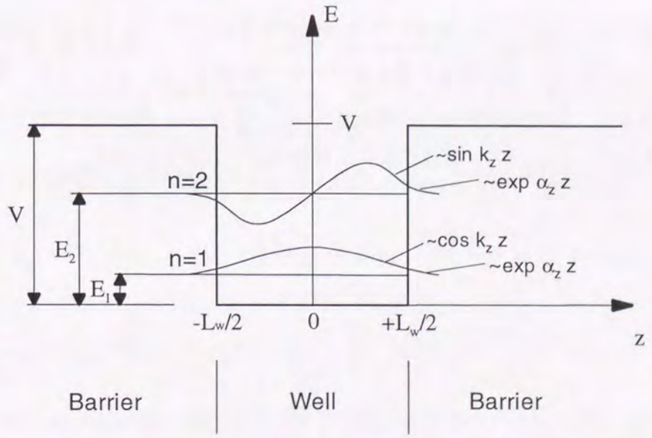


図4-1. 量子井戸構造におけるポテンシャルと第１準位、第２準位の波動関数を示した模式図。

$$F(z)= A\exp(ik_z z) + B\exp(-ik_z z) \quad [|z|<L/2]$$
$$= C_1\exp(\alpha_z z) + C_2\exp(-\alpha_z z) \quad [z>L/2]$$
$$= D_1\exp(\alpha_z z) + D_2\exp(-\alpha_z z) \quad [z<-L/2] \qquad (4\text{-}5)$$
$$k_z = \frac{2m_{w\perp}}{\hbar^2}E_z,\ \alpha_z = \frac{2m_{B\perp}}{\hbar^2}(V-E_z)$$

井戸層から十分離れた障壁層内では、$F(z)$が0になるという条件から、C_1=D_2=0となる。また、図4-1で示した量子井戸構造において、エネルギーポテンシャルはz=0に対して対称であるため、$F(z)$は偶関数か奇関数のいずれかになる。$F(z)$が偶関数の場合は、B=A、D_1=C_2となり、$F(z)$が奇関数の場合は、B=−A、D_1=−C_2となる。いずれの場合も、未知数はAとC_2の２つである。$F(z)$と$(1/m_\perp)(dF(z))/dz)$が、井戸層と障壁層の界面($z=\pm L/2$)で連続であるという条件[5]を適用すると、AとC_2が消去でき、次の２式が導かれる。

$$\tan\left(k_z\frac{L}{2}\right) = \frac{m_{w\perp}}{m_{B\perp}}\frac{\alpha_z}{k_z} \quad [F(z)が偶関数の場合] \qquad (4\text{-}6)$$

$$\cot\left(k_z\frac{L}{2}\right) = -\frac{m_{w\perp}}{m_{B\perp}}\frac{\alpha_z}{k_z} \quad [F(z)が奇関数の場合] \qquad (4\text{-}7)$$

(4-6)式、(4-7)式を満たすE_zは、離散的な数値をとる。したがって、波数ベクトルk=0の状態で電子が取り得るエネルギー準位は離散的になり、いわゆるエネルギー準位が形成される。図4-1では、バンド端に近い１番めと２番目のエネルギー準位(n=1、2)と、このときの$F(z)$を模式的に示してある。この例では、電子のエネルギー準位について述べたが、正孔についてもエネルギーポテンシャル、有効質量を変えるだけで、(4-6)式、(4-7)式により、同様にエネルギー準位を見積もることが可能である。歪MQWのバンドギャップ波長を見積もるには、さらに次に述べる格子歪によるバンド構造の変化を考慮しなければならない。

(2) 格子歪の導入によるバンド構造の変化

ここでは、結晶に歪が加わることによるバンド構造の変化について述べる。格子歪のない状態のInP系化合物半導体では、価電子帯の頂上（Γ点）において重い正孔(Heavy Hole : HH)と軽い正孔(Leavy Hole : LH)のバンドは縮退している。すなわち、伝導帯の下端と価電子帯における重い正孔バンドの上端との間のエネルギーギャップを$E_{C,HH}$、伝導帯の下端と価電子帯における軽い正孔バンドの上端との間のエネルギーギャップを$E_{C,LH}$とすると、無歪の状態では$E_{C,HH}$=$E_{C,LH}$となる。図4-2(b)は、この様子を示したものである。2章で述べたように、基板とは格子定数が異なる薄膜をエピタキシャル成長させた場合、このエピタキシャル膜には二軸性応力が働く。エピタキシャル膜に加わる応力の静水圧応力成分により、伝導帯と価電子帯の重心位置が変化する。また、せん断応力成分により、Γ点において縮退していた重い正孔バンドと軽い正孔バンドは分裂を起こす。この静水圧応力、せん断応力によるエネルギーのシフト量δE_{Hy}、δE_{Sh}は、軌道-歪エネルギー演算子を、重い正孔、軽い正孔、およびスプリットオフバンドの各波動関数について解くことにより求められ、次式で与えられる[6]。

$$\partial E_{Hy} = -2a\left(\frac{C_{11}-C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon \qquad (4-8)$$

$$\partial E_{Sh} = -b\left(\frac{C_{11}+2C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon \qquad (4-9)$$

ここで、C_{11}、C_{12}は弾性スティッフネス定数、a、bはそれぞれ静水圧応力、せん断応力に対する変形ポテンシャルであり、ε [= $(a_e$-$a_s)$ / a_s、a_eはエピタキシャル膜の格子定数、a_sは基板の格子定数]は、このエピタキシャル膜の歪量であり、第2章の(2-5)式において定義したものである。(4-8)式、(4-9)式を用いることにより、$E_{C,HH}$と$E_{C,LH}$はそれぞれ次式で与えられる。

$$E_{C,HH} = E_{g0} + \partial E_{Hy} - \partial E_{Sh} = E_{g0} - 2a\left(\frac{C_{11}-C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon + b\left(\frac{C_{11}+2C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon \qquad (4-10)$$

$$E_{C,LH} = E_{g0} + \partial E_{Hy} + \partial E_{Sh} = E_{g0} - 2a\left(\frac{C_{11}-C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon - b\left(\frac{C_{11}+2C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon \qquad (4-11)$$

ここで、E_{g0}は、格子歪がない場合の伝導帯と価電子帯の間のΓ点におけるエネルギーギャップである。表4-1には、InGaAsPを構成する2元結晶の変形ポテンシャルを示している[7]。bは負であるために、結晶に圧縮歪（ε>0）が加わった場合には重い正孔バンドが、引張歪（ε<0）が

加わった場合には軽い正孔バンドが価電子帯の上端になり、それぞれ$E_{C,HH}$と$E_{C,LH}$が伝導帯と価電子帯の間のバンドギャップエネルギーを与えることになる。図4-2(a)、(c)には、それぞれ圧縮歪と引張歪が加わることによるバンド構造とバンドギャップエネルギーの変化を模式的に示している。図4-3は、InP基板上のInGaAsについて、E_{g0}、$E_{C,HH}$、および$E_{C,LH}$を計算し、これをバンドギャップ波長（=1.2407/E[μm]）に変換したものを示してある。図4-3より、InGaAsにおいて、結晶に加わる圧縮歪あるいは引張歪が増大することにより、そのバンドギャップ波長は、歪がない場合のバンドギャップ波長から離れていくことが分かる。MQW構造に格子歪が加わる場合においても、bulk結晶と同様に、そのバンドギャップ波長を見積もる際には格子歪の影響を考慮する必要がある。歪MQWについて、伝導帯におけるΓ点の下端からn番目のエネルギー準位における電子と、価電子帯におけるΓ点の上端からn番目のエネルギー準位における重い正孔、軽い正孔との間のエネルギーギャップを、それぞれ$E_{C,HH}$(n)、$E_{C,LH}$(n)とすると、

$$E_{C,HH}(\mathrm{n}) = E_{g0} + \partial E_{Hy} - \partial E_{Sh} + E_{e,n} + E_{HH,n} \quad \text{[Heavy Hole]} \quad (4-12)$$
$$E_{C,LH}(\mathrm{n}) = E_{g0} + \partial E_{Hy} + \partial E_{Sh} + E_{e,n} + E_{LH,n} \quad \text{[Light Hole]} \quad (4-13)$$

で与えられる。ここで、$E_{e,n}$、$E_{HH,n}$、$E_{LH,n}$は、それぞれ4.2.1.(1)で述べた電子、重い正孔、軽い正孔のn番目のエネルギー準位である。次の第５章で述べる歪MQWを用いた2μm帯レーザでは、圧縮歪（ε>0）の井戸層を用いるため、重い正孔バンドが価電子帯のΓ点における頂上となる。このため、2μm帯レーザ用歪MQWの設計では、(4-12)式をもとに発光波長の計算を行う。

	InP	GaAs	InAs	GaP
a (eV)	-8.6	-9.77	-6.0	-9.76
b (eV)	-1.6	-1.7	-1.8	-1.5

表4-1. InGaAsPを構成する2元結晶の静水圧応力による変形ポテンシャルaとせん断応力による変形ポテンシャルb。

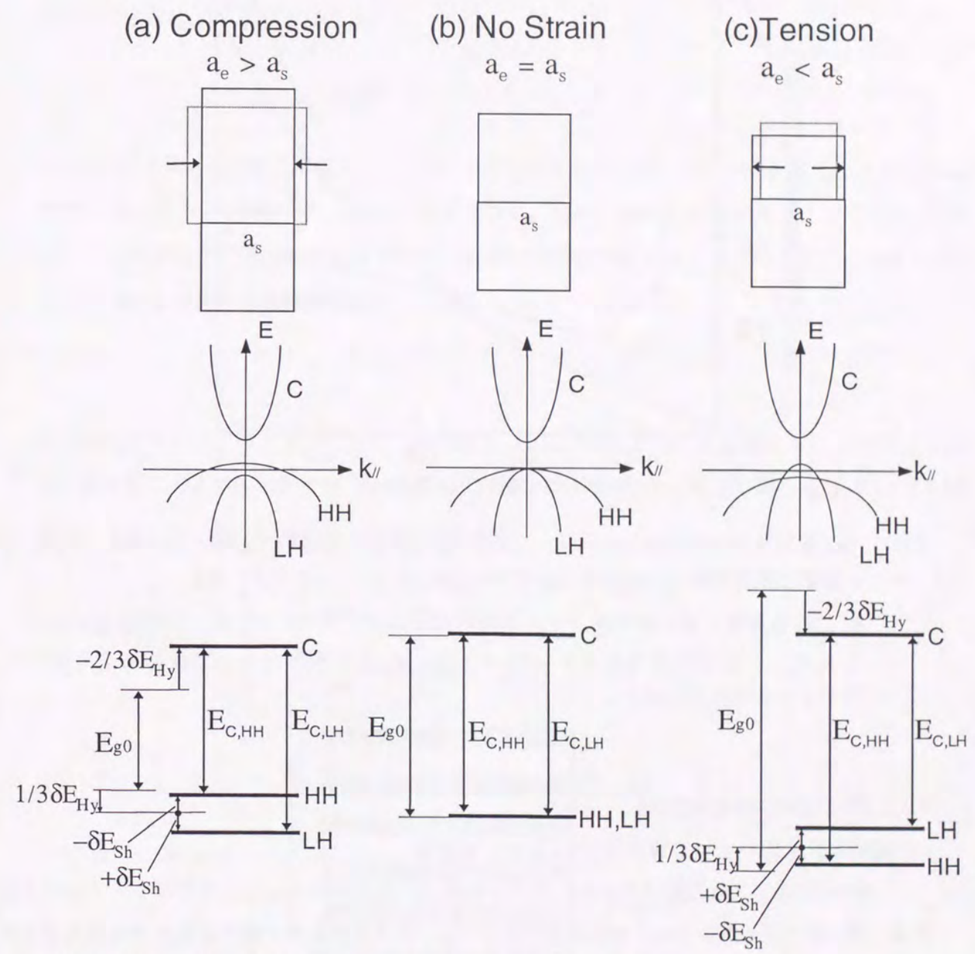


図4-2. 歪の導入によるバンド構造とバンド端エネルギーの変化。
(a) 圧縮歪、(b) 無歪（格子整合）、(c) 引張歪
E_{g0}は格子歪のない場合の伝導帯と価電子帯の間のΓ点におけるエネルギーギャップを示しており、C、HH、LHはそれぞれ電子、重い正孔、軽い正孔のバンドを示している。

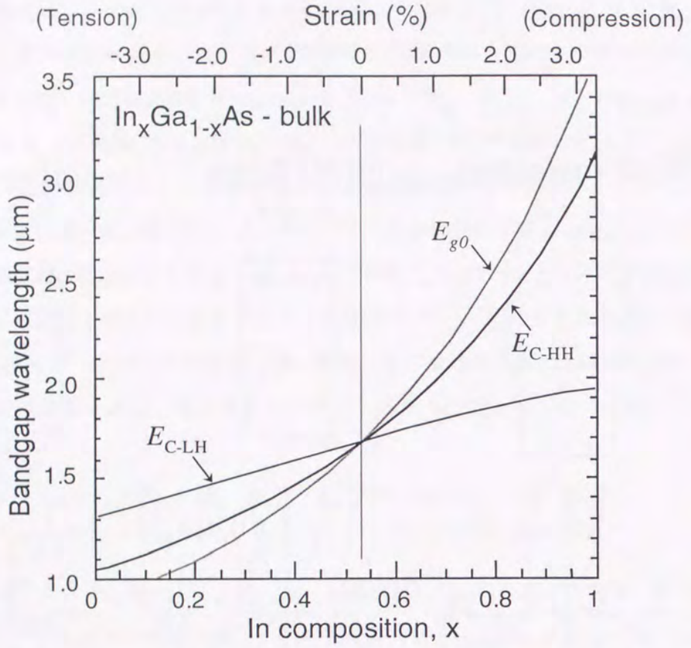


図4-3. InP基板上のbulkのInGaAsついて、格子歪の影響を考慮して計算したΓ点における伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップ（バンドギャップ波長）。

$E_{C,HH}$は伝導帯と重い正孔バンドとの間のエネルギーギャップ、$E_{C,LH}$は伝導帯と軽い正孔バンドとの間のエネルギーギャップ、E_{g0}は格子歪がない場合のエネルギーギャップをそれぞれ示す。

4.2.2. 歪MQWの構造的特徴

(1) X線回折を用いたMQWの構造パラメータ評価

MQW構造のX線回折パターンにおける特徴は、周期構造を反映したサテライトピークにある。第2章で述べたように、X線回折パターンは、エピタキシャル膜の歪量を求める有効な評価方法であるが、MQW構造に対しても、井戸層、障壁層の歪量や膜厚などの構造パラメータを評価する上で、有効な評価手段となる。ここでは、MQW構造のX線回折パターンの解析方法について述べる。

図4-4のように井戸層と障壁層の膜厚、歪量が、それぞれt_w、ε_wとt_b、ε_b、周期数がNのMQW構造を考える。(100)方向において、井戸層と障壁層に含まれる単原子層(モノレイヤー)の厚さと層数を、それぞれL_w、N_wとL_b、N_bとすると、$t_w=N_w x L_w$、$t_b=N_b x L_b$である。この場合、井戸層と障壁層の格子定数a_w、a_bは、それぞれ$a_w=2xL_w$、$a_b=2xL_b$であり、MQW構造全体としての平均格子定数a_{AV}は、次式で与えられる。

$$a_{AV}=2\times\frac{L_w\times N_w+L_B\times N_B}{N_w+N_B} \qquad (4-14)$$

(400)反射を用いたX線回折パターンでは、0次のサテライトピークの回折角度θ_0を求め、Bragg条件を適用することにより、この平均格子定数$a_{AV}(=2x\lambda/\sin\theta_0)$を求めることができる。ここで、$\lambda$は測定に用いるX線の波長である。MQWの周期$D$ $[=t_w+t_b]$と、n次のサテライトピークの回折角度θ_nとの間には次の関係式が成り立つ。

$$\frac{2\sin\theta_n-2\sin\theta_0}{\lambda}=\frac{n}{D} \qquad (4-15)$$

(4-15)式を用いて、サテライトピークの角度により、MQWの周期Dを求めることができる。MQW構造に、2軸性応力が加わる場合、井戸層と障壁層のInP（格子定数：a_{InP}）に対する歪量ε_w、ε_bは、第2章の(2-9)式より次式で表される。

$$\varepsilon_w=\frac{C_{11}}{C_{11}+2C_{12}}\times\frac{a_w-a_{InP}}{a_{InP}}\approx\frac{a_w-a_{InP}}{2a_{InP}} \qquad (4-16)$$

$$\varepsilon_b=\frac{C_{11}}{C_{11}+2C_{12}}\times\frac{a_b-a_{InP}}{a_{InP}}\approx\frac{a_b-a_{InP}}{2a_{InP}} \qquad (4-17)$$

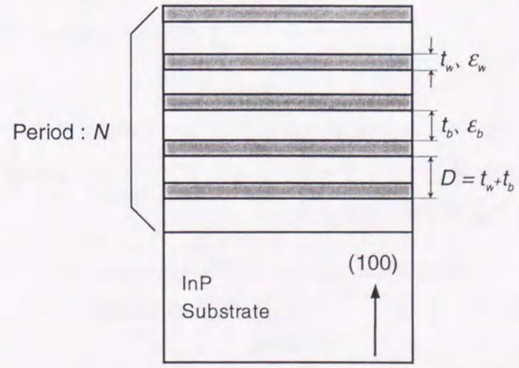


図4-4. X線回折パターンの説明に用いるMQW構造の模式図。

(4-14)～(4-17)式を用いて、歪MQWにおける井戸層と障壁層の歪量と膜厚を求めることが可能である。しかし、この場合、実験から得られるパラメータ(D、a_{AV})に対し、求めるパラメータが(a_w、a_b、N_w、N_b)と多いため、精度の高い評価は困難となる。このため、井戸層と障壁層の歪量と膜厚をより正確に求めるためには、サテライトピークの強度を計算し、シミュレーションフィッティングする必要がある。

MQWのX線回折パターンのシミュレーションには、井戸層と障壁層の組成変化をステップ関数と見なし、各格子面からのX線回折波を考えるkinematical step model[8,9]と、X線回折波の多重反射を考慮するdynamical diffraction theory[10,11]の２つが広く用いられている。ここでは、本研究で用いたkinematical step model（以下、ステップモデルと呼ぶ）を用いた計算方法について説明する。

ステップモデルでは、結晶で反射されるX線の振幅を、MQWに含まれる井戸層と障壁層の各格子面からの回折波の重ね合わせで考える。(400)付近のミラー指数(h00)をもつ格子面からのX線回折波の振幅$F(h)$は、次式で与えられる[9]。

$$F(h)=\left[f_w\sum_{n=0}^{N_w-1}\exp\left(2\pi ih(n+1/2)\frac{d_w}{d_0}\right)+f_B\exp\left(2\pi ih\frac{N_w d_w}{d_0}\right)\sum_{n=0}^{N_B-1}\exp\left(2\pi ih(n+1/2)\frac{d_B}{d_0}\right)\right]$$
$$\times\sum_{p=0}^{N-1}\exp\left(2\pi ih[N_w+N_B]\times p\right) \qquad (4-18)$$

ここで、$d_w=a_w/4$、$d_b=a_b/4$であり、これは井戸層、障壁層における(100)方向での近接したIII族面とV族面の間隔を示しており、$d_0=a_{AV}/4$である。f_W、f_Bは、井戸層と障壁層におけるX線の散乱構造因子であり、各層を構成する元素の原子番号が大きいほど大きい。(4-18)式を用いてX線回折強度$I(h)$は、$I(h)=|F(h)|^2$で与えられる。また、(4-18)式のhと回折角度θとの間には、次のBragg条件が成り立つ。

$$h=\frac{2d_0\sin\theta}{\lambda} \qquad (4-19)$$

(4-18)式、(4-19)式を用いて、(400)反射におけるMQWのX線回折強度(サテライトピーク強度)を計算し、これを実験結果とフィッティングさせることにより、井戸層と障壁層の歪量と膜厚をより正確に求めることが可能となる。

(2) 臨界膜厚

基板とは格子定数の異なるエピタキシャル膜を成長する場合、第２章で述べたようにエピタキシャル膜の結晶格子は弾性変形を起こす。この膜厚が大きくなると、結晶内に蓄積される歪応力が大きくなり、結晶格子の弾性変形のみでは、この大きな歪応力に対応することができなくなるため、格子不整合転位（ミスフィット転位と呼ばれる）が発生する。ミスフィット転位が導入されない最大の膜厚が、臨界膜厚である。これまでに、半導体薄膜の臨界膜厚に関しては、多くの理論面、実験面における研究がなされている。ここでは、この臨界膜厚に関する考え方と臨界膜厚における成長温度の効果について説明する。

臨界膜厚を評価するためのモデルとしては、力学的平衡理論とエネルギー平衡理論の２つが広く用いられている[12]。力学的平衡理論では、基板側から貫通する転位の張力F_lと、格子歪のために基板とエピタキシャル膜との間に働く応力F_εの力のつりあいを考える。図4-5は、このモデルを説明するための概念図である。Matthewsらの考え方を用いると、界面に働く応力F_εが転位の張力F_lより大きくなったときにミスフィット転位が発生する[13,14]。すなわち、$F_\varepsilon=F_l$となる際のエピタキシャル膜の膜厚h_cが、臨界膜厚である。F_lとF_εは、それぞれ次式で与えられる。

$$F_l=\frac{\mu b^2(1-\nu\cos^2\theta)}{4\pi(1-\nu)}\left(\ln\frac{h}{b}+1\right) \qquad (4-20)$$

$$F_\varepsilon=2\mu\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)b\varepsilon h\cos\lambda \qquad (4-21)$$

μ：剛性率 (=[$C_{11}-C_{12}$]/2)　ν：ポアソン比(=C_{12} /[$C_{11}+C_{12}$]～0.33)
λ：すべり面と界面の交線に垂直な面とすべり方向とのなす角度
θ：バーガースベクトルと転位のなす角度
b：バーガースベクトルの大きさ

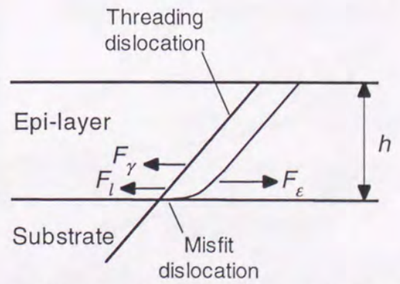


図4-5. 力学的平衡理論に基づくミスフィット転位の形成を示す概念図。

閃亜鉛型構造の場合、(111)面にすべり面があるため、60°転位が最も起こりやすいと考えられる[15]。この場合、$\lambda=\theta=60°$、$b=a_{sub}/\sqrt{2}$ となり、成長膜の臨界膜厚h_cは次式で与えられる。

$$h_c=\frac{1}{\varepsilon}\frac{1-\nu}{1+\nu}\frac{b(1-\nu/4)}{4\pi(1-\nu)}\left(\ln\frac{h_c}{b}+1\right) \qquad (4-22)$$

一方、エネルギー平衡理論では、膜厚に比例して増加するエピタキシャル膜の歪エネルギーが、単位長さあたりの転位のエネルギーを超えたときに、基板とエピタキシャル膜との界面にミスフィット転位が発生すると考える[16]。ミスフィット転位として60°転位を考えた場合の臨界膜厚h_cは、次式で与えられる[17]。

$$h_c=\frac{b^2}{32\sqrt{3}\pi^2 a_e}\frac{2-\nu}{1+\nu}\frac{1}{\varepsilon^2}\left(\ln\frac{h_c}{b}+1.67\right) \qquad (4-23)$$

図4-6は、InP基板上の圧縮歪のInGaAsに関して、(4-22)式と(4-23)式とを用い、力学的平衡理論とエネルギー平衡理論による臨界膜厚を比較したものである。エネルギー平衡理論による臨界膜厚は、力学的平衡理論による臨界膜厚の2倍以上であり、モデルによって臨界膜厚に大きな違いがあることが分かる。これに対して、実際に成長したInP基板上のInGaAsにおける臨界膜厚は、力学的平衡理論とエネルギー平衡理論による臨界膜厚の中間である[18]。力学的平衡理論あるいはエネルギー平衡理論により求めた臨界膜厚と、実験から求まる臨界膜厚とを一致させるために、成長温度の効果を考慮したモデルが提案されている。Priceは、転位の運動に

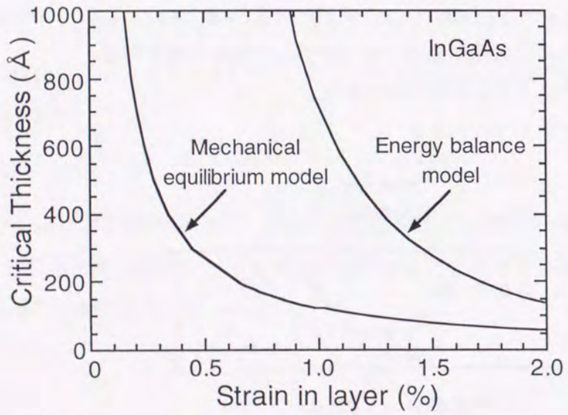


図4-6. 力学的平衡理論およびエネルギー平衡理論を用いて計算したInP基板上のInGaAsに関する臨界膜厚。

対する摩擦力を考慮した力学的平衡理論を用い、GaAs基板上におけるInGaAsの臨界膜厚の成長温度依存性が説明できることを報告している[19]。図4-5におけるF_γは、この摩擦力を示したものである。この場合、エピタキシャル膜の臨界膜厚h_cは、次式を満たす。

$$2\mu\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)b\varepsilon h_c\cos\lambda=\frac{\mu b^2(1-\nu\cos^2\theta)}{4\pi(1-\nu)}\left(\ln\frac{h_c}{b}+1\right)+A h_c\exp\left(\frac{U}{kT}\right) \qquad (4-24)$$

U：パイエルスエネルギーに対応する定数、 T：成長温度(K)

k：ボルツマン定数、 A：比例定数

図4-7は、(4-24)式において、A=exp(-20.0)、U=1.03eVとして計算したInP基板上のInGaAsに対する臨界膜厚の成長温度依存性を示したものである。この図より、臨界膜厚は成長温度が低温になるほど、増大することが分かる。

一方、エネルギー平衡理論においても、格子の熱膨張を考慮することにより、成長温度の影響を説明するモデルが提案されている[17]。この場合、臨界膜厚h_cは、近似的に次式で与えられる。

$$h_c=\frac{b^2}{32\sqrt{3}\pi^2 a_e}\left(\frac{2-\nu}{1+\nu}\right)\times\frac{\ln\frac{h_c}{b}+1.67}{\varepsilon^2+2\,\varepsilon\alpha\Delta T} \qquad (4-25)$$

a：熱膨張係数 ΔT：成長温度と室温の温度差(K)

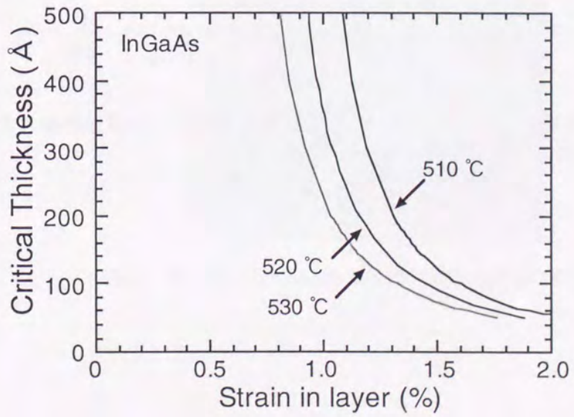


図4-7. 成長温度を考慮した力学的平衡理論にもとづき計算したInP基板上のInGaAsにおける臨界膜厚。

図4-8は、(4-25)式を用いて計算したInP基板上のInGaAsに対する臨界膜厚の成長温度依存性を示したものである。この図より、エネルギー平衡理論の場合においても、成長温度が低くなるほど、臨界膜厚は増大することが分かる。

図4-7と図4-8より、力学的平衡理論、エネルギー平衡理論のいずれのモデルにおいても、成長温度の低減は臨界膜厚を増加させるのに有効であることが分かる。MOMBE法は、ガス原料を用いているため混晶半導体における歪量の制御が容易であることに加え、その成長温度はMOVPE法などの気相成長法に比べて100℃程度低温である。このため、MOMBE法は、歪量の大きな井戸層を用いる歪MQWの成長では、特に有用な成長方法であると云える。

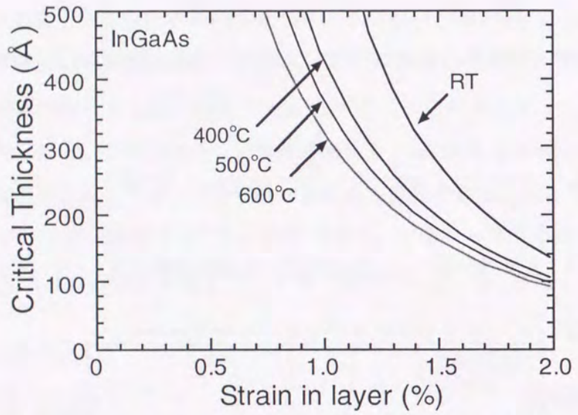


図4-8. 成長温度を考慮したエネルギー平衡理論にもとづき計算したInP基板上のInGaAsにおける臨界膜厚。

4.3. MOMBE成長による格子整合MQW

井戸層、障壁層がともにInP基板に格子整合したMQWにおける界面の急峻性について述べる。断面TEMを用いた格子像の観察は、直接界面の急峻性についての情報を得る手段として有用である。図4-9は、格子整合MQWの断面TEM像(格子像）を示している。このMQWで、井戸層はInPに格子整合したInGaAs、障壁層はバンドギャップ波長が1.3μmとなるInPに格子整合したInGaAsPである。暗い領域がInGaAs井戸層、明るい領域がInGaAsP障壁層を示している。この図より、井戸層と障壁層の界面において、5Å程度の間にコントラストが急激に変化していること、平坦な界面が得られていることが分かる。コントラストの急激な変化は、井戸層と障壁層間の急峻な組成変化を反映したものである。この界面急峻性は、MOMBE法は高真空中の成長法であるために原料ガスの滞留の影響が少ないことに加え、第2章で述べたように原料ガス供給において、急峻な切り換えが実現されていることを反映したものである。

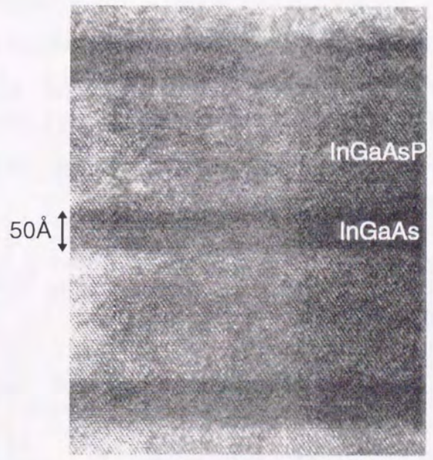


図4-9. 格子整合InGaAs/InGaAsP MQWの断面TEM像。

4.4. MOMBE成長による歪MQW

歪MQWの成長では、井戸層と障壁層間の界面急峻性に加え、歪量の制御性が問題となる。まず、はじめに歪MQWにおける井戸層の歪量の制御性について述べる。歪MQWの成長では、あらかじめ井戸層、障壁層に用いる組成と同じ組成のbulk結晶を成長・評価し、歪量と成長速度を調べておくことが重要である。第２章で説明したように、bulk結晶において正確な歪量を求めるためには、膜厚を大きくする、格子定数が大きく異なるGaAs基板上に成長する、あるいはMQWのサイテライトピークを用いるなどの手法がある。

図4-10は、歪MQWにおける井戸層と同じ原料ガス供給量と成長温度を用いて成長したbulkのInGaAsPにおける歪量と膜厚の関係を示したものである。この図において、○と●はそれぞれInP基板上とGaAs基板上に成長したbulk結晶に対応している。この図より、このbulk結晶の歪量は、+1.15%程度であることが分かる。

図4-11(a)は、井戸層に図4-10に示したInGaAsPのbulk結晶と同じ成長条件を用い、障壁層に格子整合のInGaAsP(バンドギャップ波長：1.12μm)を用いた歪MQWのX線回折パターンを示したものである。この図において、ピーク横の数字はサテライトピークの次数を示している。図4-11(b)は、井戸層の歪量を+1.15%、障壁層の歪量を0%とし、(4-18)式、(4-19)式を用いて計算したX線回折パターンを示したものである。図4-11において、実験結果と計算結果は、サテライトピークの位置、強度、そして半値幅がほぼ一致している。これは、成長した歪MQWにおける井戸層は、条件出しのバルク結晶とほぼ同じ歪量を持つこと、及び、

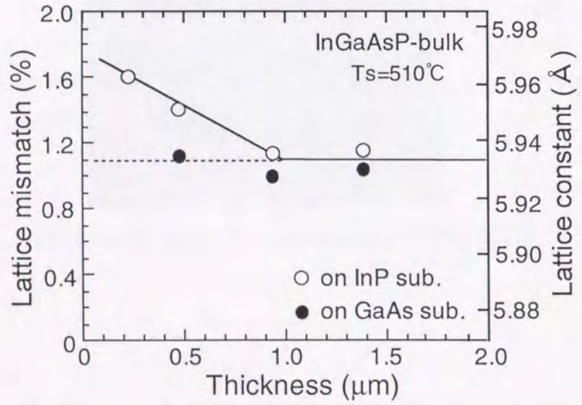


図4-10. 歪MQWの井戸層に用いたInGaAsPと同じ組成のbulkにおける膜厚と歪量の関係。

この歪MQWが良好な周期性を持つことを示している。X線回折パターンの実験結果と計算結果の比較より、設計通りの歪量の井戸層を持つ歪MQWが成長されていることが分かる。

次に、歪MQWの界面急峻性について述べる。界面の急峻性の評価には、前述のように断面TEMの格子像観察が有効であるが、歪MQWの場合、井戸層と障壁層の組成の違いが大きく、また内部応力も大きいため、イオンミリングによる薄膜化では格子像の観察に適した試料を作製することが困難である[20]。MQWの界面に関する情報を得る手段としては、断面TEM以外では低温PLがよく用いられる。低温PLにおけるスペクトルの半値幅は、膜厚の揺らぎを反映したものであり[21]、界面の平坦性を知る有効な手段となる。次に、MOMBE法により成長した歪MQWの低温PLについて述べる。

図4-12は、MOMBE法を用いて、基板温度520℃で成長した井戸層の膜厚が55Åと80ÅのInAsP/InGaAsP歪MQW（各試料における井戸数は、ともに2）について、測定温度が4KにおけるPLスペクトルを示したものである[22]。InAsP井戸層の歪量は+1.5%であり、InGaAsP障壁層のバンドギャップ波長は、1.13μmである。井戸層の膜厚が55Åと80Åの2つの試料において、PLスペクトルの半値幅はそれぞれ7.8meVと4.1meVである。このPLスペクトルの半値幅は、これまで報告されているInAsP/InGaAsP歪MQWの中で最小のものである[23,24]。この低温PLにおける狭い半値幅は、InAsP/InGaAsP歪MQWにおける井戸層と障壁層の界面が平坦であることを反映したものと考えられる。

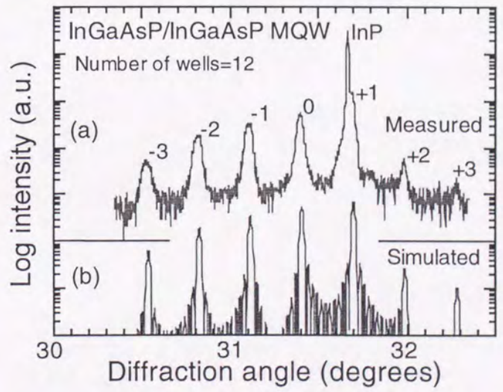


図4-11. InGaAsP/InGaAsP歪MQWのX線回折パターンにおける実験と計算の比較。計算では、井戸層の歪量として、bulkのInGaAsPより求めた歪量+1.15%（図4-10を参照）を用いた。

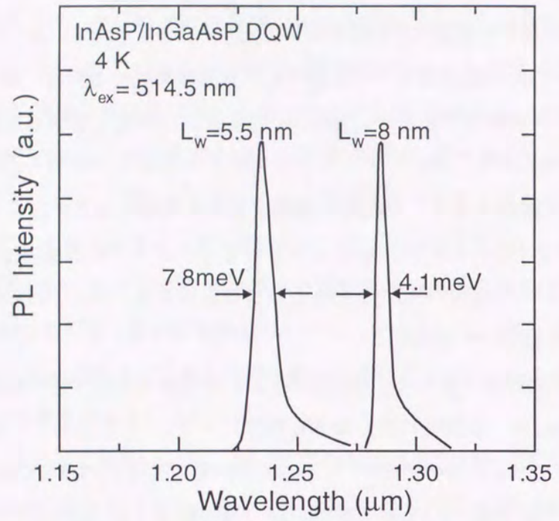


図4-12. InAsP/InGaAsP DQW（2試料）の4KにおけるPLスペクトル。
各試料における井戸層の膜厚は、55Åと80Å。
測定には、分光に1mのダブルモノクロメータ、受光にGeディテクターを用いた。

4.5. まとめ

MQWを理解する上で基本となる物性面における特徴について述べ、さらに実際にMOMBE法を用いて成長した格子整合MQWおよび歪MQWの評価を行い、設計通りのMQW構造が作製できることを明らかにした。

物性面における特徴では、はじめに量子サイズ効果および格子歪によるバンドギャップエネルギーの変化について説明し、その計算方法を示した。次に、MQW構造における井戸層と障壁層の歪量の決定方法として、X線回折を用いた評価方法について説明した。正確な歪量の評価には、X線回折パターンの実験結果と計算によるシミュレーション結果のフィティングが必要であることが分かった。また、歪MQWにおいて重要となる臨界膜厚について説明した。成長温度を考慮すると、力学的平衡理論、エネルギー平衡理論のいずれにおいても、成長温度が低温になる程、臨界膜厚が増大することを、InGaAsを例にとって説明した。

MOMBE法により成長した井戸層と障壁層が、ともにInPに格子整合するInGaAs/InGaAsP MQWでは、断面のTEM観察により急峻で平坦な界面が得られていることが確認された。InGaAsP/InGaAsP歪MQWに関して、設計通りの歪量の井戸層を持つ構造が成長されていることを、X線回折パターンの実験結果とシミュレーション結果が一致することにより明らかにした。さらに、InAsP/InGaAsP歪MQWの低温PLを調べ、狭い半値幅のスペクトルが得られることが分かった。このことより、歪MQW構造においても、平坦な界面が得られていることが確かめられた。

参考文献

1) Quantum Well Lasers, edited by P. S. Zory, Jr. (Academic Press, San Diego, 1993).

2) P. J. A. Thijs, L. F. Tiemeijer, J. J. M. Binsma, and T. van Dongen, IEEE J. Quantum Electron. **30** (1994) 477.

3) H. Sugiura, M. Ogasawara, M. Mitsuhara, H. Oohashi, and T. Amano, J. Appl. Phys. **79** (1996) 1233.

4) I. Suemune, L. A. Coldren, M. Yamanishi, and Y. Kan, Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 1378.

5) G. Bastard, Phys. Rev. Lett. **B24** (1981) 5693.

6) H. Asai and K. Oe, J. Appl. Phys. **54** (1983) 2052.

7) S. Seki, T. Yamanaka, W. Lui, Y. Yoshikuni, and K. Yokoyama, J. Quantum Electron. **QE-30** (1994) 500.

8) A. Segmuller and A. E. Blakeslee, J. Appl. Cryst. **6** (1973) 19.

9) J. M. Vandenberg, R. A. Hamm, M. B. Panish, and H. Temkin, J. Appl. Phys. **62** (1987) 1278.

10) W. J. Bartels, J. Vac. Sci. Technol. **B1** (1983) 338.

11) M. H. Lyons, J. Cryst. Growth **96** (1989) 339.

12) 西永　頌編、結晶成長の基礎（1997年、培風館）p.209.

13) J. W. Matthews, S. Mader, and T. B. Light, J. Appl. Phys. **41** (1970) 3800.

14) J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, J. Cryst. Growth **27** (1974) 118.

15) M. J. Maree, J. C. Barbour, J. F. van der Veen, K. L. Kavanagh, C. W. T. Bulle-Lieuwma, and M. P. A. Viegers, J. Appl.. Phys. **62** (1987) 4413.

16) R. People and J. C. Bean, Appl.. Phys. Lett. **47** (1985) 322.

17) K. Kim and Y. H. Lee, Appl.. Phys. Lett. **67** (1995) 2212.

18) H. Temkin, D. G. Gershoni, S. N. Chu, J. M. Vandenberg, R. A. Hamm, and M. B. Panish, Appl.. Phys. Lett. **55** (1989) 1668.

19) G. L. Price, Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 469.

20) 榊　裕之編、超格子ヘテロ構造デバイス（1988年、工業調査会）p.314.

21) M. Sugawara, T. Fujii, S. Yamazaki, and K. Nakajima, Appl.. Phys. Lett. **54** (1989) 1353.

22) H. Sugiura, M. Mitsuhara, H. Oohashi, T. Hirono, and K. Nakashima, J. Cryst. Growth **147** (1995) 1.

23) M. Yamamoto, N. Yamamoto, and J. Nakano, IEEE J. Quantum Electron. **QE-30** (1994) 554.

24) Y. Imajo, A. Kasukawa, T. Namegawa, and T. Kikuta, Appl. Phys. Lett. **61** (1992) 2506.

第5章　MOMBE法による歪MQWを用いた2μm帯レーザの結晶成長

5.1. はじめに

InP系化合物半導体を用いた歪MQW構造は、光通信波長帯である発振波長が1.3μm、1.55μm用の半導体レーザの活性層として広く用いられてきた。最近、これに加えて、InP系歪MQWレーザを高感度ガスセンサー用光源に応用することが検討されている[1-3]。レーザ光を用いたガスセンサーは、光がガス中を伝播する際のガス吸収線による光吸収を利用したもので、光の減衰量からガス濃度を求めるものである[4,5]。

InP系半導体レーザは、完成度の高いプロセス技術が利用できるという長所がある。2μm帯の波長域は、環境・医療分野への応用において重要なCO_x、NO_xといったガス種への対応やガスセンサーの検出感度改善の上で有用であるが、InP系の格子整合MQW活性層を用いたレーザの発振波長は1.7μm程度が最長である。このため、InP系半導体レーザで2μm以上の発振波長を実現するには、大きな圧縮歪と大きな膜厚の井戸層を有する歪MQWが求められる。しかし、歪量の大きなMQWでは、格子歪に起因した結晶欠陥が発生するため、InP系半導体レーザにおいて、発振波長が2.05μmを超えるものについては良好な特性が得られていない[6,7]。

MOMBE法は、III族、V族ともガス原料を用いるため組成（歪量）制御が容易であり、また、その成長温度もMOVPE法などの気相成長法に比べて約100℃低く、歪MQWに適した成長方法である[8]。しかしながら、これまでにMOMBE法によるInP系歪MQWを用いた2μm帯レーザは報告されていない。本研究の目的は、MOMBE成長によるInP系歪MQW活性層を用い、優れたデバイス特性の2μm帯レーザを実現することである。

本章では、はじめに2μm帯レーザに必要な歪MQWの構造について検討する。次に、MOMBE法による2μm帯レーザ用歪MQW構造の成長について述べる。ここでは、この歪MQWの劣化原因について調べ、障壁層の成長条件の改善による劣化の抑制について検討する。最後に、MOMBE成長による歪MQWを用いて作製した発振波長が2.05μmを超えるファブリペローレーザとDFBレーザのデバイス特性について述べる。

5.2. 2μm帯レーザ用の歪MQW構造の検討

InP系半導体レーザで発振波長2μmを実現するためには、大きな圧縮歪と大きな膜厚を持つ井戸層が必要となる。しかし、第4章で述べたように、臨界膜厚を超えた歪層では格子緩和が発生するため、井戸層の膜厚あるいはMQW全体の総膜厚は、臨界膜厚以下である必要がある。ここでは、井戸層の歪量、膜厚とMQWのバンドギャップ波長との関係、およびレーザ特性と井戸数との関係について述べる。

図5-1は、圧縮歪1.35%、+1.5%、+1.65%、および+1.8%のInGaAs井戸層、格子整合のInGaAs障壁層からなる単一量子井戸構造を想定し、第4章の(4-12)式を用いて計算した井戸層の膜厚によるバンドギャップ波長の変化を示したものである。計算では、伝導帯のバンドギャップオフセット比として0.4を用いた[9]。この図より、2μm以上のバンドギャップ波長を得るためには、井戸層として+1.5%より大きな圧縮歪のInGaAsが必要なことが分かる。しかし、InGaAsで圧縮歪を大きくすると、ミスフィット転位が発生するより前に3次元成長が起こる[10,11]。このため、2次元成長を維持した状態で、バンドギャップ波長の長波長化を図るためには、歪量をある程度小さくし、膜厚を大きくする必要がある。本研究では、一般にMQWレーザの井戸層において用いられる膜厚100Å程度の膜厚で、2μm以上のバンドギャップ波長が得られるようにするため、井戸層に歪量+1.65%のInGaAsを用いた。

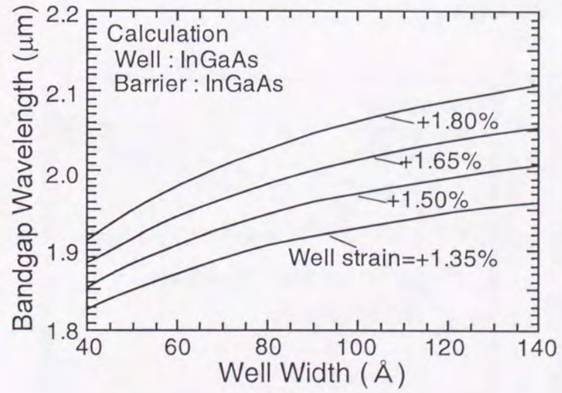


図5-1.InGaAs/InGaAs単一量子井戸構造におけるバンドギャップ波長の井戸層の膜厚による変化。

MQWのバンドギャップ波長は、井戸層に対するエネルギー障壁の高さにより変化するため、障壁層の組成についても検討する必要がある。図5-2は、井戸層に歪量+1.65%のInGaAs、障壁層にバンドギャップ波長が1.3μm、1.5μmのInGaAsP、及びInGaAsを用いた単一量子井戸構造を仮定して計算したバンドギャップ波長の井戸層の膜厚による変化を示したものである。同じ井戸層膜厚の場合でも、井戸層とのエネルギー障壁の高さが小さいInGaAsを障壁層に用いた構造では、InGaAsPを障壁層に用いた構造に比べ20～50nm程度のバンドギャップ波長の長波長化が実現できる。このため、レーザの発振波長を長波長化させる上では、エネルギー障壁の高さが小さいInGaAsを障壁層に用いることが有効である。しかしながら、InP系化合物半導体では、伝導帯のバンドギャップオフセットが小さいため[9,12]、エネルギー障壁の高さが小さい障壁層では、注入電子に対するバンドフィリングの影響が大きくなる。この場合、電子は井戸層から溢れ出す（オーバーフローする）ため、レーザにおいて十分な光出力が得られない、あるいはレーザの温度特性を劣化させるという問題が起こる[6]。図5-3(a)は、単一量子井戸(SQW)構造における電子のオーバーフローの様子を模式的に示したものである。井戸数が少ない場合、井戸層では注入電子によるバンドフィリングにより、電子のオーバーフローが起り易い。一方、図5-3(b)は、井戸数を増やした多重量子井戸(MQW)構造の場合を示したものである。井戸数を増やすことにより、1つの井戸層あたりの注入電子を低減でき、このために電子のオーバーフローを抑制することが可能となる。さらに、井戸数の増加は注入キャリアによる擬フェルミ準位($E_{e.f.}$、$E_{v.f.}$)の上昇を抑えることにもなり、発振波長の長波長化も同時に実現可能となる。

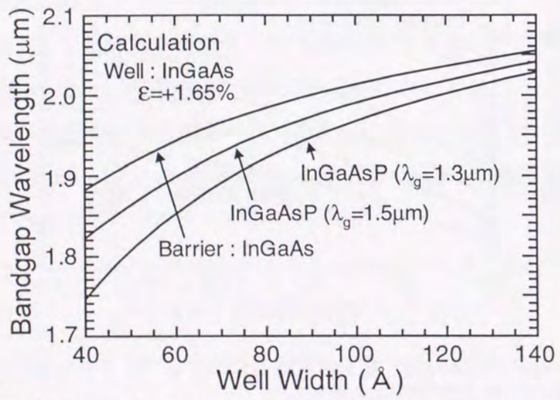


図5-2. 障壁層の組成を変えた歪量+1.65%のInGaAs井戸層を用いた単一量子井戸構造におけるバンドギャップ波長の井戸層膜厚による変化

以上の検討より、本研究では主として2μm帯レーザ用歪MQWの障壁層としてInGaAsを用いた構造について検討した。図5-2の計算結果より、井戸層には、2μm以上のバンドギャップ波長が容易に得られると予想される歪量+1.65%、膜厚115ÅのInGaAsを用いた。また、井戸層の成長条件は、バンドギャップ波長の変化を抑えるために固定して実験を行った。このため、歪MQWの膜質を改善するための成長条件の最適化は、バンドギャップ波長に対する影響が井戸層に比べて少ないInGaAs障壁層について行った。さらに、レーザの設計自由度を広げるために、InGaAsPを障壁層を用いた歪MQWについても、その成長を検討した。

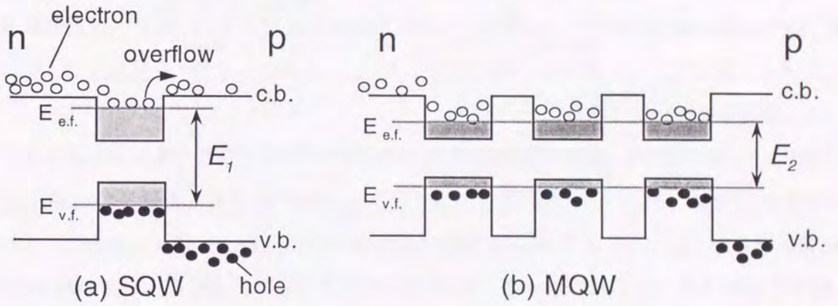


図5-3. 井戸数増加によるキャリアオーバーフローの抑制を示す模式図。

5.3. 2μm帯レーザ用歪MQWの成長

5.3.1. 井戸数増加に伴う結晶劣化とその抑制

井戸層の歪量が大きな歪MQW構造では、井戸数増大に伴って、MQW内に蓄積される歪応力が増加するために歪緩和が起こり、結晶劣化が起こる。ここでは、井戸数増加に伴う結晶劣化を調べ、その抑制方法について検討する。

試料は、(100)面方位のn-InP基板上にインジウムフリーホルダー[13]を用いて成長した。図5-4は、検討に用いた歪MQWの試料構造を示したものである。試料構造は、InGaAs井戸層とInGaAs障壁層からなる量子井戸構造の上下をバンドギャップ波長が1.3μmとなるInGaAsPガイド層（膜厚900Å）で挟んだSCH(Separate Confinement Heterostructure)-MQW構造である。井戸層は、前述のように歪量+1.65%、115ÅのInGaAsであり、障壁層には格子整合で膜厚が185～200ÅのInGaAsを用いた。SCH-MQW構造の成長温度は510℃である。成長時におけるAsH_3のビーム供給圧力は、井戸層、障壁層ともに$1.2x10^{-4}$Torrであり、成長速度は、井戸層で4.4Å/s、障壁層で5.3Å/sである。

図5-5は、井戸数が1、2、4の試料についてのPLスペクトルを示したものである。井戸数が1及び2の試料では、PLピーク波長が2.04μmであり、計算で見積もった波長2.03μm付近でのPL発光が得られた。しかしながら、PL強度は井戸数の増大に伴って急激に減少し、井戸数が4の試料ではPL発光が見られなかった。PL強度低下の原因を調べるために、井戸数が4の試料について断面のTEM観察を行った。

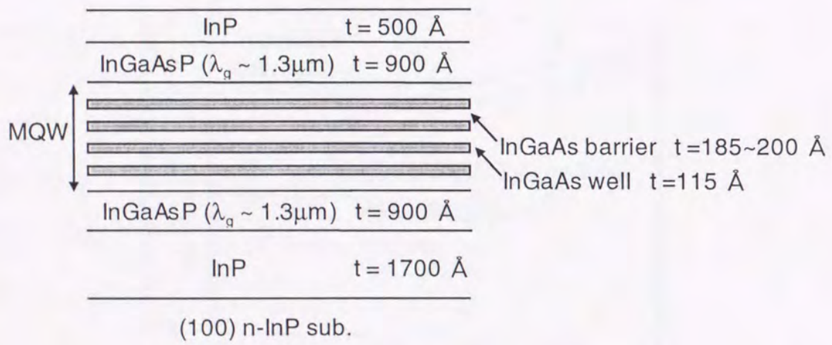


図5-4. 検討に用いた歪MQWの試料構造。

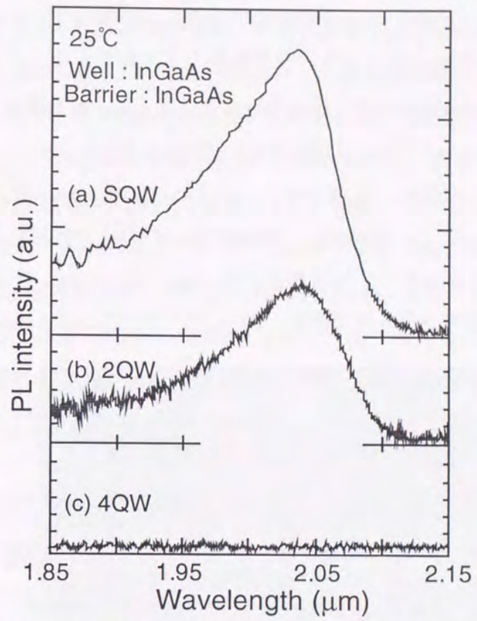


図5-5. 井戸数を変えたInGaAs/InGaAs歪量子井戸についてのPLスペクトル。
井戸数:(a)1, (b)2, (c)4

図5-6(a)は、PL発光が見られなかった井戸数が4の試料についての断面のTEM像を示したものである。観察に用いた回折ベクトルは、成長方向における組成変化に敏感なg=(200)である。MQW内において暗い領域が井戸層、明るい領域が障壁層に対応している。図5-6(a)において、MQW内から上のInGaAsPガイド層へと延びる貫通転位が見られる。この貫通転位の線密度は、10^4cm^{-1}(1μmに1本)程度である。さらに、この図より、転位が発生したMQW領域では井戸層と障壁層に膜厚の揺らぎが発生していることが分かる。一方、欠陥の見られない領域では、膜厚の揺らぎはなく、平坦な井戸層と障壁層間の界面が得られた。この断面TEM像より、PL強度低下の原因は貫通転位による欠陥であること、また、膜厚の揺らぎがこの欠陥の発生要因となっていることが分った。

MOMBE成長では気相中におけるガス原料の拡散は無視できるために、基板表面に到達するIII族原料ガスの濃度に場所依存性はない。このため、膜厚の揺らぎには、III族元素を含む原料の成長表面におけるマイグレーションが関与している。したがって、表面のマイグレーション長を低減させることにより、膜厚の揺らぎは抑制できると考えられる。これまでに、

III族原料にTMGa、V族原料にAs_4を用いたGaAsのMOMBE成長では、As_4の供給量を増加させることにより、Gaの表面マイグレ-ションを抑制できることが報告されている[14]。そこで、V族原料ガス供給量を増大させることにより、膜厚の揺らぎを抑制することを検討した。バンドギャップ波長の変化を避けるために井戸層の成長条件は変えず、障壁層成長時のAsH_3供給ビーム圧力を$1.2x10^{-4}$Torrから$3.8x10^{-4}$Torrに増加させた試料を成長した。

図5-6(b)は、障壁層成長時のAsH_3供給ビーム圧力が$3.8x10^{-4}$Torr、井戸数4の試料の断面のTEM像を示したものである。この試料では、膜厚の揺らぎがない井戸層と障壁層が得られ、転位の発生も見られない。この結果は、障壁層成長時のAsH_3供給ビーム圧力を増加させることにより、井戸数増加に伴う膜厚の揺らぎが抑制されることを示すものである。

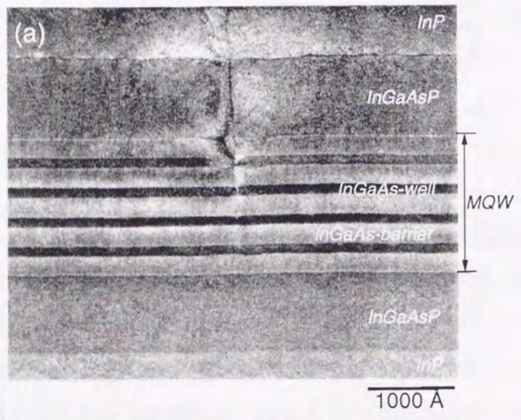


図5-6. 障壁層成長時のAsH_3供給ビーム圧力を変えたInGaAs/InGaAs歪MQWの断面TEM像 [g=(200)]。
AsH_3供給ビーム圧力：(a) $1.2x10^{-4}$ Torr、(b) $3.8x10^{-4}$ Torr

図5-7に、図5-6(a)、(b)の試料のPLスペクトルを示す。障壁層成長時のAsH_3供給ビーム圧力を増大させることにより、PL発光が著しく改善されることが分かる。障壁層成長時のAsH_3供給ビーム圧力が$3.8x10^{-4}$Torrの試料では、PLスペクトルの半値幅が35meVと狭く、また、そのピーク波長も2.051μmと、井戸数が1の場合に比べて長波長でのPL発光が見られた。以上の結果より、InGaAs/InGaAs歪MQWの障壁層成長時において、AsH_3供給ビーム圧力を増加させることはその構造的・光学的特性の改善に有効であることが分かった[15]。

次に障壁層成長時のAsH_3供給ビーム圧力を変えた試料の表面をAFMにより観察し、表面粗さの比較を行った。図5-8(a)は、図5-6(a)の断面TEM像において膜厚の揺らぎが見られた試料表面のAFM像を示したものである。表面において、高さ約10 Åの[0$\bar{1}$1]方向に伸びる細長いドット状の構造が観察される。この試料では、MQW構造の上にInGaAsPガイド層とInP層があるため、MQW領域における膜厚の揺らぎをAFM像から直接評価することはできない。しかし、[011]方向におけるドットの間隔は1μm程度であり、貫通転位の間隔とほぼ一致していることから、このドット状の構造は膜厚の揺らぎに起因した起伏と考えられる。図5-8(b)、(c)は、それぞれ障壁層成長時のAsH_3供給ビーム圧力を$2.6x10^{-4}$Torr、$3.8x10^{-4}$Torrとした井戸数が4の試料に対する表面のAFM像を示している。この図より、AsH_3供給ビーム圧力の増大に伴って、

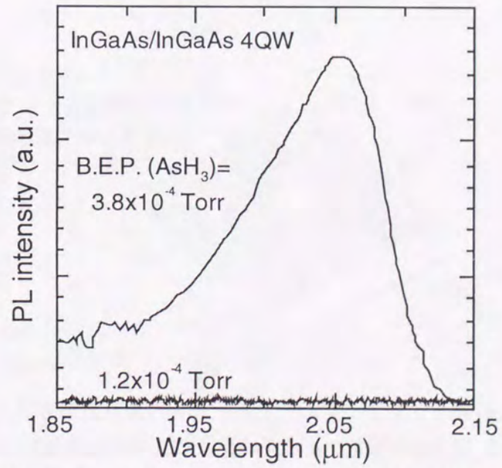


図5-7. 障壁層成長時のAsH_3供給ビーム圧力を変えたInGaAs/InGaAs歪MQWのPLスペクトル。

表面の起伏が小さくなることが分かる。この起伏の減少に対応して、表面粗さの自乗平均値（r.m.s.値）は減少し、AsH_3供給ビーム圧力1.2x10^{-4}Torr、2.6x10^{-4}Torr、3.8x10^{-4}Torrに対して、r.m.s.値は、それぞれ0.332nm、0.278nm、0.237nmとなった。

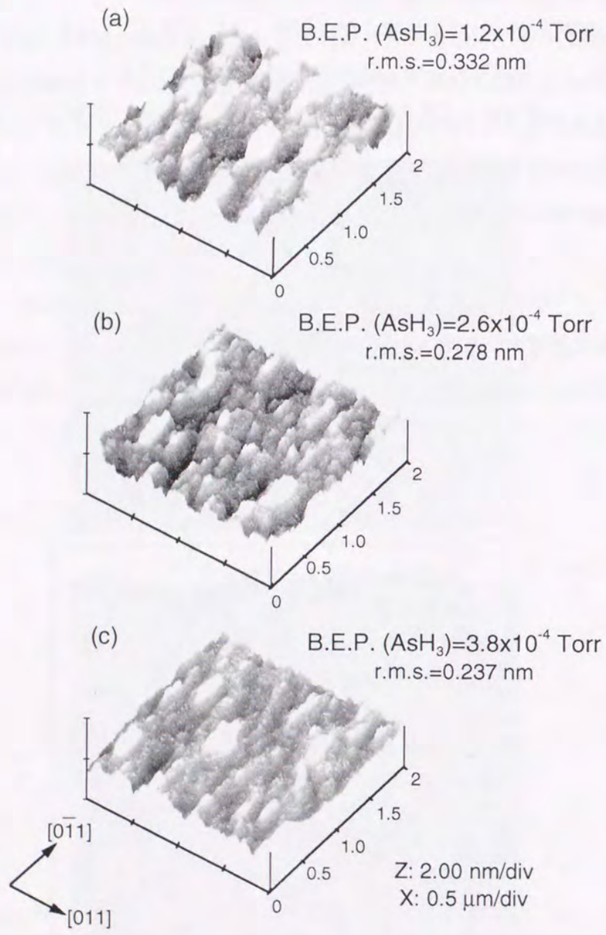


図5-8. 障壁層成長時のAsH_3供給ビーム圧力を変えた井戸数が4のInGaAs/InGaAs歪MQWについての表面のAFM像。

さらに、この障壁層成長時のAsH_3供給ビーム圧力の増大による表面粗れの抑制効果について調べるために、井戸数が異なる試料表面のAFM観察を行った。図5-9は、障壁層成長時のAsH_3供給ビーム圧力を変えた試料における井戸数と表面粗さのr.m.s.値との関係を示したものである。この図より、井戸数の増大に伴い、表面粗れは増大するが、障壁層成長時のAsH_3供給ビーム圧力を増大させることにより、この表面粗れの増大を抑制することが可能なことが分かる。これは、図5-6に示した障壁層成長時のAsH_3供給ビーム圧力を増加させることにより、井戸数増加に伴う膜厚の揺らぎが抑制されるというTEM観察の結果とも一致するものである。

図5-7で示したPL発光のAsH_3供給ビーム圧力の増加による改善効果について、さらに詳しく調べた。図5-10は、障壁層成長時のAsH_3供給ビーム圧力を変えた試料における井戸数とPLピーク強度の関係を示したものである。PLピーク強度は井戸数の増加に伴い増大するが、ある井戸数を超えると急激に低下する。このPLピーク強度の低下が始まる井戸数は、AsH_3供給ビーム圧力1.2x10^{-4}Torr、2.6x10^{-4}Torr、3.8x10^{-4}Torrに対して、それぞれ1、3、4であり、AsH_3供給ビーム圧力の増加により、井戸数増加に伴う急激なPL強度の低下を抑えることができることが分かる。以上、図5-10の結果より、井戸数増加に伴う急激なPL強度の低下を抑えるためには、障壁層成長時におけるAsH_3供給ビーム圧力を増加させることが有効であることが分かる。また、図5-9に示した表面粗さのr.m.s.値との比較より、PL強度の低下を抑えるためには表面粗さのr.m.s.値を0.25nm以下にすることが有効であると考えられる。

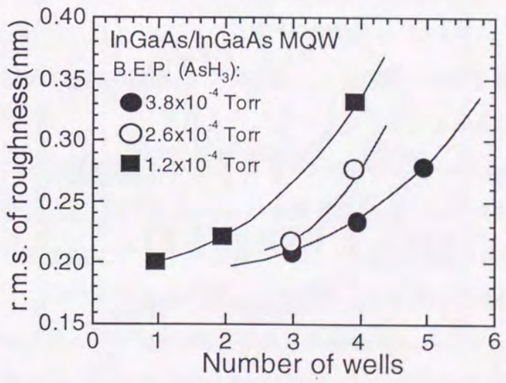


図5-9. 障壁層成長時のAsH_3供給ビーム圧力を変えたInGaAs/InGaAs歪MQWにおける井戸数と表面粗さの関係。

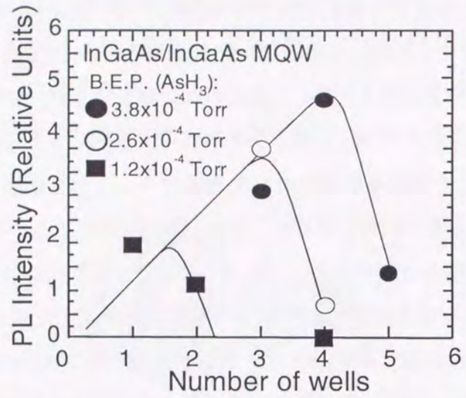


図5-10. 障壁層成長時のAsH_3供給ビーム圧力を変えたInGaAs/InGaAs歪MQWにおける井戸数とPLピーク強度の関係。

5.3.2. 障壁層歪が歪MQWの構造的・光学的特性に与える影響

歪MQWでは、障壁層に井戸層とは反対符号の歪を加え、MQW全体の実効歪（MQW全体における平均歪）を0に近づける、いわゆる歪補償が広く用いられてきた。しかし、井戸層の圧縮歪が1%より大きい場合、歪補償は必ずしも有効ではないことが報告されている[16-18]。例えば、Tsuchiya等は、+1.25%の圧縮歪井戸層を用いたInGaAs/InGaAs MQWにおいて、-1.25%の引張歪障壁層を用い歪補償にした構造よりも、格子整合障壁層を用いた構造の方が大きなPL強度が得られることを報告している[19]。

ここでは、InGaAs/InGaAs歪MQWにおいて、障壁層の歪量がMQWの構造的および光学的特性に与える影響について述べる。試料構造は、5.3.1.と同様、図5-4のSCH-MQW構造であり、その井戸数は4である。井戸層は、歪量と膜厚がそれぞれ+1.65%と115 ÅのInGaAsであり、各試料で成長条件は同じである。障壁層は、歪量を-0.52%から+0.27%まで変化させた膜厚が約185 ÅのInGaAsである。障壁層成長時のAsH_3供給ビーム圧力は、5.3.1.の検討より$3.8x10^{-4}$Torrにした。構造的特性については、X線回折と断面のTEM観察を用い、光学的特性については、PLを用いて評価した。これらの結果をもとに、歪MQWの成長において障壁層の歪量が膜質に与える影響を明らかにする[20,21]。

(1) X線回折を用いた構造的特性の評価

図5-11は、歪量が+0.27%、-0.04%、-0.23%、及び-0.52%の障壁層を用いたInGaAs/InGaAs MQWのX線回折パターンを示したものである。矢印で示されたピークは、MQWの平均格子定数に対応する0次のサテライトピーク位置である。障壁層の歪量が-0.04%と-0.23%の試料のサテライトピークは、半値幅が小さく、強度も大きい。一方、障壁層の歪量が+0.27%と-0.52%の試料では、サテライトピークの半値幅は大きくなり、またバックグラウンドも大きくなる。図5-11より良好な結晶性を得るためには、歪量が0付近の障壁層が有効であることが分かった。

障壁層の歪量が構造的特性に与える影響について定量的に調べるために、X線サテライトピークの半値幅に着目した。図5-12は、-4次のサテライトピークの半値幅と障壁層の歪量との関係を示したものである。上の横軸は、MQWの実効歪を示している。障壁層の歪が、-0.40%から+0.20%の範囲では、半値幅が150秒程度の狭いサテライトピークが得られる。この範囲は、実効歪にして+0.39%から+0.76%に対応し、ゼロネット歪補償構造のように実効歪を0にする条件からは大きく外れている。一方、障壁層の歪量がこの-0.40%から+0.20%の

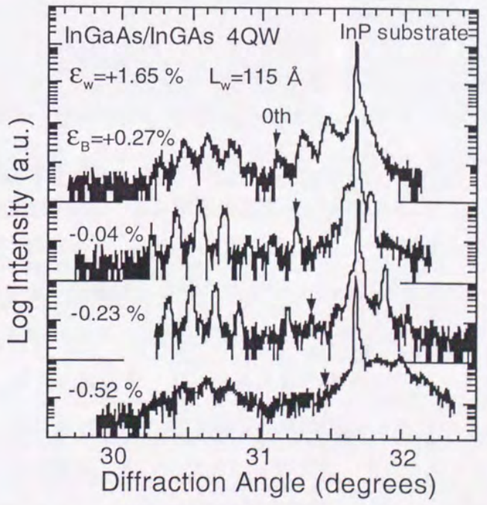


図5-11. 障壁層の歪量を変えたInGaAs/InGaAs歪MQWのX線回折パターン。井戸層の歪量は+1.65%、膜厚115 Å。井戸数は4。

範囲を外れると、半値幅は急激に増大する。例えば、障壁層の歪量が-0.52%の試料では、実効歪が+0.31%であり、この検討に用いた試料では実効歪が最小であるにも関わらず、半値幅が最も大きい。このことは、通常歪MQWの成長に用いられる歪補償は、この大きな圧縮歪と大きな膜厚のInGaAs井戸層を持つ歪MQWでは有効に作用しないことを示している。

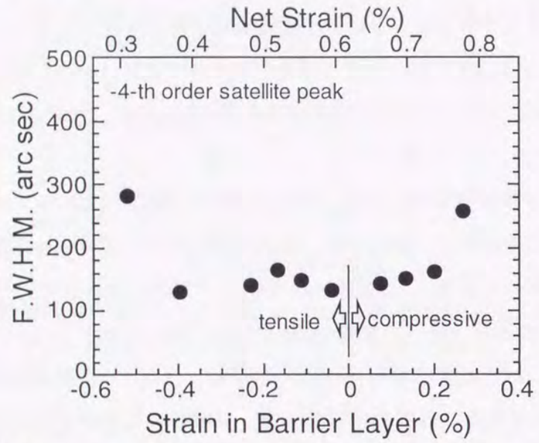


図5-12. X線回折パターンの-4次のサテライトピークの半値幅と障壁層の歪量との関係。

歪補償によりサテライトピークが広がる原因を調べるために、-0.52%の引張歪障壁層と、歪量を+1.65%の半分にした+0.8%の圧縮歪井戸層からなる試料を成長した。図5-13は、この試料のX線回折パターンを示したものである。図5-11の+1.65%の圧縮歪井戸層の場合とは異なり、+0.8%の圧縮歪井戸層を用いた試料では、サテライトピーク半値幅が狭く、バックグラウンドも小さい。これらのことは、+1.65%の圧縮歪井戸層を持つ歪補償MQWにおける構造的な劣化には、次の2つの要素が影響していることを示している。一つは井戸層と障壁層間の大きな歪の差であり、もう一つは障壁層における引張歪である。引張歪の障壁層が膜質に与える影響については、この後のTEM観察の結果についての議論で詳しく説明する。

図5-14は、サテライトピーク半値幅の増大が見られた障壁層の歪量が+0.27%と-0.52%の試料の表面写真を示したものである。障壁層が圧縮歪の+0.27%の場合は、表面に[011]方向と[0$\bar{1}$1]方向に延びるクロスハッチパターンが観察された。一方、障壁層が引張歪の-0.52%の場合は、圧縮歪の場合とは異なり、ざら目状の表面が観察された。この表面モフォロジーの大きな違いは、障壁層の歪が圧縮か引張かにより、導入される構造的欠陥が異なることを示している。この後のTEM観察で詳細に述べるように、サテライトピークの半値幅が広がる原因は、

圧縮歪障壁層では、MQW構造とInGaAsPガイド層の間に導入されるミスフィット転位であり、引張歪障壁層では膜厚の揺らぎによる周期性の乱れである。

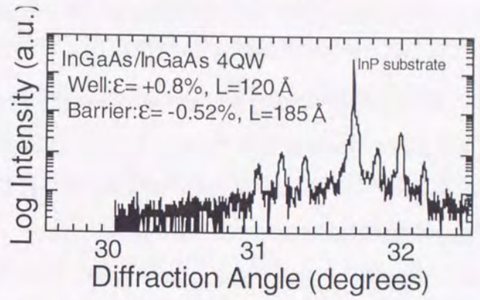


図5-13. 歪量+0.8%、膜厚120 ÅのInGaAs井戸層と、歪量-0.52%、膜厚185 ÅのInGaAs障壁層からなる井戸数が4のMQWのX線回折スペクトル。

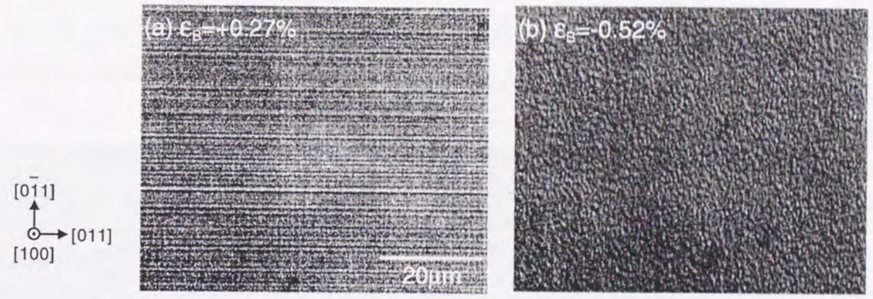


図5-14. 障壁層の歪量を変えたInGaAs/InGaAs歪MQWの表面モフォロジー。
障壁層の歪量は、(a)が+0.27% [圧縮歪]、(b)が-0.52% [圧縮歪]。

(2) TEMを用いた構造的特性の評価

TEMを用いて、界面の平坦性とMQWに導入される欠陥について調べた。図5-15(a)-(d)は、障壁層の歪量が+0.27%、-0.04%、-0.23%、および-0.52%のMQWについて、断面のTEM像を示したものである。観察には、成長方向に対する組成変化に敏感なg=(200)の回折ベクトルを用いた[22]。TEM写真において、暗い領域は井戸層を、明るい領域は障壁層に対応する。まず障壁層歪が+0.27%のMQWの場合、図5-15(a)に示すように、井戸層と障壁層の間の界面は急峻で平坦であるが、矢印で示すように障壁層とInGaAsPガイド層の上下の界面に(111)面に沿って対をなす欠陥が観察される。このような欠陥は、misfit転位が発生した圧縮歪InGaAs/InP MQWにおいても報告されている[23]。また、この試料では、実効歪が+0.78%であるのに対し、

MQW全体の膜厚が120nmと大きいため、第4章の図4-8で示した臨界膜厚を大きく超えている。これらのことより、図5-15(a)の欠陥はmisfit転位に起因したものと考えられる。一方、図5-15(b)の障壁層の歪量が-0.04%の場合、井戸層と障壁層の界面は急峻、平坦であり、転位も観察されない。

障壁層の歪量が-0.23%と-0.52%のMQWでは、それぞれ図5-15(c)、図5-15(d)に示すように、井戸層及び障壁層で膜厚の揺らぎが観察される。障壁層の歪量が-0.23%の場合、ほとんどの領域で界面は平坦であるが、局所的に井戸層及び障壁層に膜厚の揺らぎが発生している。この揺らぎの振幅は、MQWの周期数が増えるにつれて大きくなり、5番目の障壁層では約50Åになる。さらに障壁層の引張歪が-0.52%と大きな場合、図5-15(d)に示すように、MQWのほとんどの領域で井戸層及び障壁層に膜厚の揺らぎが発生する。この膜厚の揺らぎは、4周期目および5周期目の障壁層では、井戸層の膜厚にも匹敵する約150Åの振幅となる。この膜厚の揺らぎにより、障壁層の歪量が-0.52%の試料では、MQWの周期性が著しく乱れる。図5-11に示した広がったサテライトピークの原因は、この周期性の乱れであると考えられる。図5-15(c)と図5-15(d)に示すように、障壁層の歪量が-0.23%と-0.52%の試料では、MQW中の

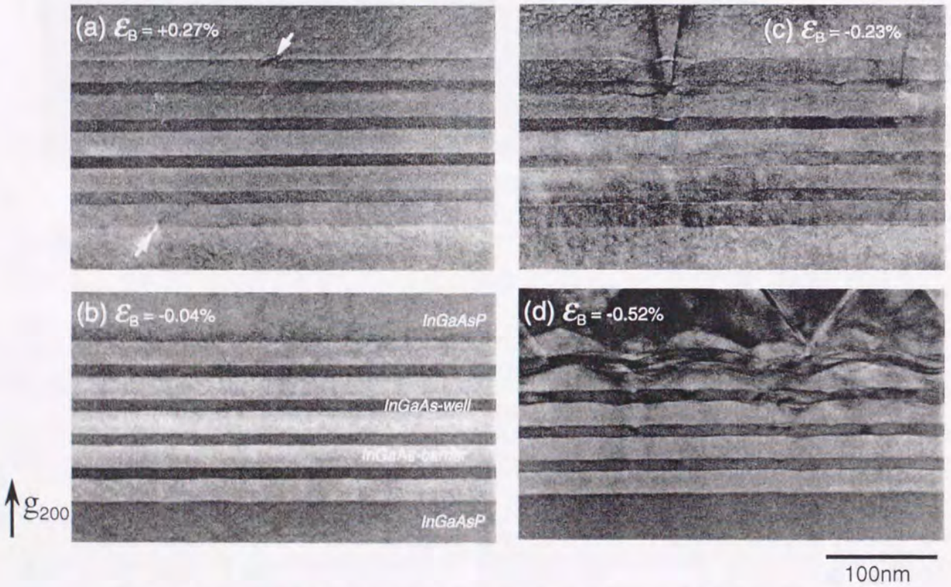


図5-15. 障壁層の歪量を変えたInGaAs/InGaAs歪MQWの断面TEM像[g=(200)]。

膜厚の揺らいだ部分から欠陥が発生し、上のInGaAsPガイド層（バンドギャップ波長：1.3μm）を貫通している。以上、図5-15のTEM像より、障壁層の歪が圧縮か引張かによって、２種類の欠陥が発生することが分かる。障壁層が圧縮歪の場合にはmisfit転位に起因した欠陥が、引張歪の場合には膜厚の揺らぎに起因した欠陥がそれぞれ発生する。

次に回折ベクトルg=(022)のTEMを用い、井戸層と障壁層内の組成変調[22,24]について調べた。図5-16(a)-(d)は、障壁層の歪量が+0.27%、-0.04%、-0.23%、および-0.52%のMQWについて、g=(022)を用いた断面のTEM像を示したものである。障壁層の歪量が+0.27%のMQWの場合、図5-16(a)に示すように、横方向におけるコントラストの変化は小さい。これは、井戸層及び障壁層において、横方向の組成変調が小さいことを示している。障壁層の歪量が-0.04%の場合、図5-16(b)に示すように、横方向に幅5-30nmのぼんやりしたコントラストの変化が見られる。このコントラストの変化は、GSMBE成長によるbulkのInGaAsでも報告されており、組成変調を反映したものである[25]。この図においてコントラストの変化は、井戸層と障壁層を縦断していることが分かる。このことは、障壁層における組成変調が、その上に成長する井戸層の組成変調にも影響することを示している。

障壁層が引張歪の場合は、MQWの下部でのコントラストの変化は緩やかであるが、その上部では急激なコントラストの変化が見られる。図5-16(c)は、-0.23%歪の障壁層を用いた試料のTEM像を示したものである。2番目の井戸層から始まり、上のInGaAsPガイド層へと続く、逆三角形の領域が見られる。-0.52%歪の障壁層の場合、急激なコントラストの変化は、2層目の井戸層から始まり、その領域は2層目の障壁層から上のInGaAsPガイド層へと急速に広がる。この急激なコントラストの変化は、大きな組成変調が起きていることを示している。また、コントラストの急激な変化を持つ領域が下の層から上の層へと広がっていることは、下の層の組成変調がその上に成長する層の組成変調に影響することを示している。また、図5-16と図5-15のTEM像の比較より、組成変調の領域は、膜厚の揺らぎが発生した領域と対応していることが分かる。このことより、次の2つの結果が導かれる。1つは、大きな組成変調が膜厚の揺らぎを発生させていることである。もう1つは、障壁層における引張歪の増加が、障壁層のみならず、井戸層においても膜厚の揺らぎと組成変調を増大させることである。組成変調により、井戸層の歪量は変化する。このため、井戸層の歪量は局所的には、X線回折から見積もられる歪量+1.65%よりも大きくなっており、その領域では井戸層の膜厚はミスフィット転位発生に対する臨界膜厚を超えていると考えられる。このことが、図5-15(c)、図5-15(d)の膜厚の揺らぎが見られる試料において、転位が発生する原因と考えることができる。

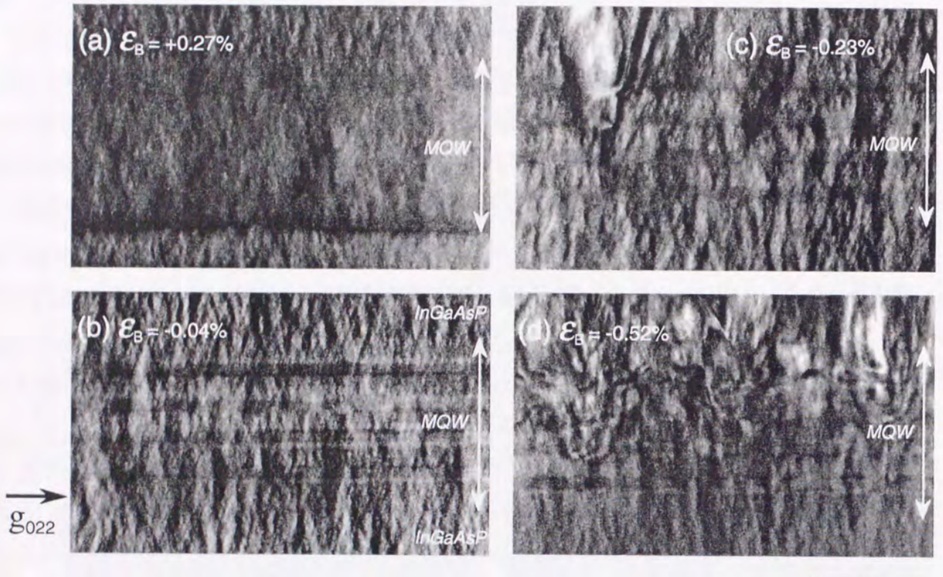


図5-16. 障壁層の歪量を変えたInGaAs/InGaAs歪MQWの断面TEM像 [g=(022)]。

TEM観察の結果をもとに、膜厚の揺らぎの発生メカニズムについての定性的な説明を行う。InGaAs障壁層に大きな引張歪が加わる場合、図5-16のTEM像に示すように顕著な組成変調が見られる。InGaAsにおける組成変調は、場所によりIn/Ga比が変化することに対応している。InGaAsにおける格子定数はIn/Ga比に依存するため、組成分離を起こした層が成長表面にある場合、表面上のIII族原子に働く応力は均一ではなく、場所によって変化する。図5-17は、組成変調を起こした結晶表面を模式的に示したものである。図5-17において、表面原子はx方向のみに移動するとした場合、成長速度$\partial h/\partial t$は、表面の化学ポテンシャルμ(x)を用いて次式で表すことができる[26,27]。

$$\frac{\partial h}{\partial t}=\frac{D_s\Omega\delta}{kT}\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}\left[1+\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2\right]^{1/2}+\xi\left[1+\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2\right]^{-1/2} \qquad (5-1)$$

ここで、D_sは表面拡散係数、kはボルツマン係数、Tは成長表面の絶対温度、Ωは原子の体積、δは単位面積当たりの原子数、ξは組成変調がない場合の成長速度である。さらに、表面の化学ポテンシャルμ(x)は、表面に対して接線方向の応力σ_tを用いて、次式で表される。

$$\mu(x)=\mu_s+\gamma\Omega\kappa(x)+\sigma_t^2\frac{\Omega}{2E} \qquad (5-2)$$

ここで、μ_sは応力のかからない平坦な表面の化学ポテンシャル、γは単位面当たりの表面自由エネルギー、κは表面の曲率、Eはヤング率である。図5-17において組成変調のためAとBでは組成が異なるとすると、この領域AとBでは(5-2)式のσ_tが異なる。このため、(5-1)式より、成長速度が場所により変化することになる。実際に、組成変調のあるbulkのInGaAsでは、膜厚の揺らぎが発生することが報告されている[25]。一方、圧縮歪のInGaAsの場合、歪量が大きいほど、3次元成長が起こりやすいことが知られている[10]。組成変調のあるInGaAs障壁層上では、膜厚の揺らぎが発生しやすい表面状態にあるため、この上に大きな圧縮歪が加わったInGaAs井戸層を成長させた場合、井戸層の3次元成長はさらに起こり易くなると考えられる。以上のように、組成変調による成長表面の応力分布を考えることにより、圧縮歪InGaAs井戸層と引張歪InGaAs障壁層からなるMQWにおいて、膜厚の揺らぎが発生するメカニズムを定性的に説明できることが分かる。

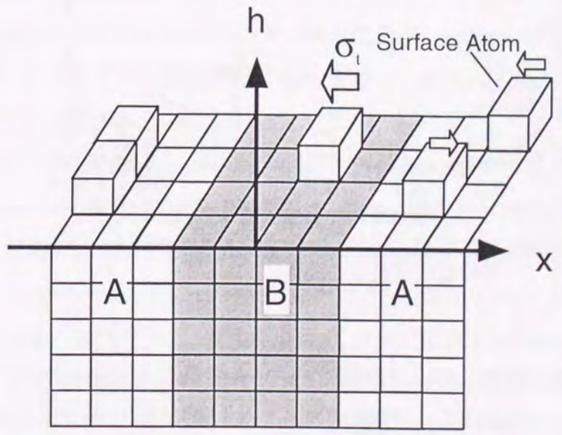


図5-17. 組成分離が発生した層上における成長の様子を示す模式図。

(3) PLを用いた光学的特性の評価

室温のPLを用い、障壁層歪がMQWの光学的特性に与える影響について調べた。図5-18は、障壁層歪とPLピーク強度の関係を示したものである。PLピーク強度に対応して、障壁層歪は、次の3つの領域に分けることができる。大きなPLピーク強度が得られる障壁層歪が0付近、すなわち歪量が-0.17%から+0.14%の領域[I]、小さいPLピーク強度の歪量+0.20%以上の領域[II]（圧縮歪側）、そして小さいPLピーク強度の歪量-0.23%以下の領域[III]（引張歪側）である。障壁層歪が領域[I]の試料では、PLスペクトルのピーク波長は2.06±0.01μmであり、その半値幅は35±2meVであった。障壁層歪が領域[II]と領域[III]におけるPL強度低下の原因は、図5-15のTEMに示すように、それぞれmisfit転位と膜厚の揺らぎに起因した欠陥が発生し、これが非発光再結合中心となるためである。図5-18のPLピーク強度より導かれる障壁層の歪量の最適条件は、-0.17%から+0.14%である。この障壁層歪の範囲は、図5-12のサテライトピーク半値幅から導かれる障壁層の歪量の最適条件である-0.40%から+0.20%の範囲よりさらに狭い。

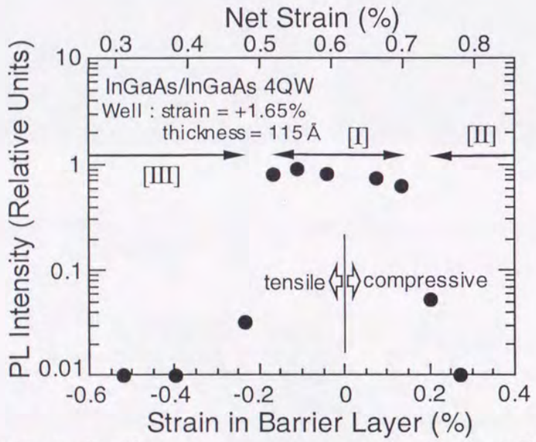


図5-18. 井戸数が4のInGaAs/InGaAs MQWのPLピーク強度と障壁層の歪量との関係。

障壁層歪の最適条件が、PLとX線回折パターンで異なる理由について、障壁層の歪量が-0.23%の試料を用いて説明する。障壁層歪が-0.23%の試料では、PLピーク強度が小さいにも関わらず、半値幅140秒の狭いサテライトピークが得られる。この試料では、図5-15(c)に示すように膜厚の揺らぎに起因した欠陥が発生する。その欠陥と欠陥の間隔は300-600nmであり、

MQWのほとんどの領域において、界面は平坦である。このため、X線回折において、その回折強度のほとんどは、この平坦な界面における格子面からのものとなり、結晶劣化に関する情報は少ない。一方、光励起により発生したキャリアの拡散長は、2μm程度[28]であり、欠陥と欠陥の間隔よりも大きい。このため、発生したキャリア（電子・正孔）は、容易に非発光再結合中心となる欠陥に捕捉されることが考えられる。したがって、障壁層歪が-0.23%の試料では、PLピーク強度が小さいにも関わらず、半値幅の小さいX線回折のサテライトピークが得られると考えられる。以上の結果より、歪MQWにおける障壁層歪の最適化に対する評価手段としては、X線回折より、PLの方が有利であることが分かった。

5.3.3. InGaAsP障壁層の検討

(1) InGaAsP障壁層における混合不安定性の影響

InGaAsPでは均一な組成の結晶を得られない混合不安定領域が存在することが知られている[29,30]。この組成域は、ミッシビリティギャプ(miscibility gap)と呼ばれるものであり、原子半径や結合エネルギーの異なる材料を混晶にする際に問題となるものである。従来、InGaAsPにおける混合不安定性は、熱平衡状態に近い成長法であるLPE法ではよく知られた現象であり、エネルギー分散X線分光法(Energy Dispersive X-ray spectroscopy : EDX)により組成変調が確かめられている[31,32]。一方、熱平衡状態から離れた成長が可能なMBE法やMOVPE法では、InGaAsPの混合不安定性について議論されることは少なかった。しかし、最近、GSMBE法やMOVPE法で成長したInGaAsPにおいても、混合不安定性が問題となることが報告されている[22,33]。5.3.2.で述べたように障壁層における組成変調は、MQWの構造的・光学的特性に大きな影響を与える。ここでは、障壁層にInGaAsPを用い、その混合不安定性が歪MQWの膜質に及ぼす影響について述べる。

図5-19は、成長温度が400℃、500℃、600℃の場合について計算したInGaAsPの混合不安定領域を示したものである[34]。混合不安定領域は、それぞれ円の内側に対応しており、成長温度が低温になるほど広くなることが分かる。MOMBE法における成長温度500℃付近では、InPに格子整合するInGaAsP組成において、InP付近とInGaAs付近を除く約半分の組成が混合不安定領域内にある。実験的には、成長温度515℃でMBE成長したInGaAsにおいても組成変調が見られており[35]、計算による混合不安定領域を実際の結晶成長と厳密に一致させることは困難である[30]。しかし、InGaAsPにおける組成変調に関して、その傾向は概ね図5-19の計算による混合不安定性で説明が可能である[24,33]。このため、以下の議論では、図5-19に示した混合不安定領域をもとに検討を進める。

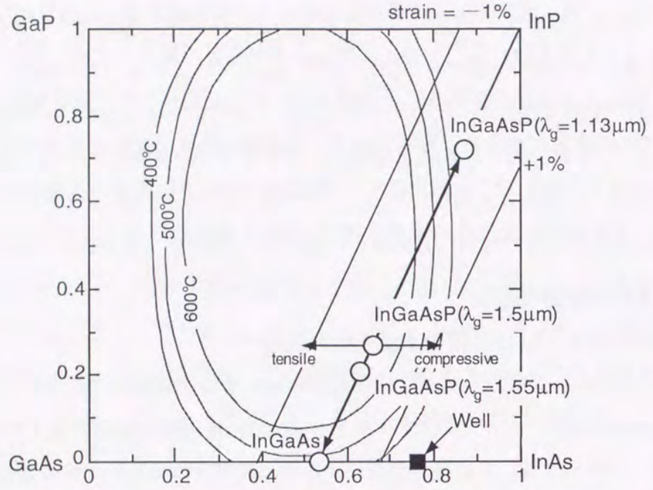


図5-19. InGaAsPにおける成長温度が400℃、500℃、600℃の場合の混合不安定領域。
○は障壁層として検討したInGaAs(P)組成、■は井戸層のInGaAs組成を示している。

まず、InGaAsP障壁層の組成が歪MQWのPLに与える影響を調べるために、障壁層の組成が異なる試料を成長した。障壁層の組成は、InPに格子整合したInGaAs及びバンドギャップ波長が1.13μm、1.55μmとなるInGaAsP（1.13Q、1.55Q）の3つであり、その膜厚は190±10Åである。井戸層は、歪量+1.65%、膜厚115ÅのInGaAsであり、井戸数は4である。図5-20は、これらの試料のPLスペクトルを示したものである。障壁層に1.13QとInGaAsを用いた試料では大きなピーク強度が得られるが、障壁層に1.55Qを用いた試料では、1.13QまたはInGaAsを障壁層に用いた試料の1/5以下のPL強度しか得られない。図5-19において、InGaAs、1.13Qは混合不安定領域の外側であるのに対し、1.55Qは内部に位置していることより、1.55Qでは1.13Q、InGaAsよりも組成変調の影響が大きいと考えられる。5.3.2.の引張歪のInGaAs障壁層を用いた歪MQWで述べたように組成変調が大きい場合には、MQW内に欠陥が導入され、PL強度が低下することより、1.55Qを障壁層に用いた試料のPL強度低下も組成変調が起因した欠陥が原因であると考えられる。1.55Qを障壁層に用いた構造については、5.3.3.(2)の成長速度の検討において、さらに詳しく説明する。

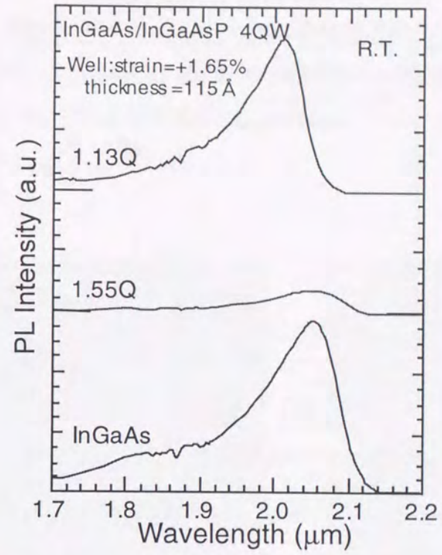


図5-20. 障壁層の組成を変えたInGaAs/InGaAs(P)歪MQWのPLスペクトル。
障壁層の成長速度は、1.13Qで4.3Å/s、1.55Qで4.4Å/s、InGaAsで5.8Å/s。
井戸層の歪量は+1.65%、膜厚115Å、MQWの井戸数は4。

InGaAsPにおける混合不安定性は、歪量にも依存する。図5-19に示すように、InPに格子整合した条件で、バンドギャップ波長が1.5μmとなるInGaAsP(1.5Q)において、歪量を変える場合を考える。このとき、引張歪を加えた場合は混合不安定性の影響が大きくなり、逆に圧縮歪を加えた場合はその影響が小さくなる。ここでは、1.5Qにおいて歪量を変えた障壁層を持つ歪MQWについて、その歪量が膜質に与える影響を調べた。試料は、井戸層が歪量+1.65%、膜厚102ÅのInGaAs、障壁層が歪量を変えた膜厚200±10ÅのInGaAsPであり、井戸数は4である。図5-21は、障壁層の歪量とPLピーク強度の関係を示したものである。図5-21において、大きなPL強度が得られる障壁層の歪量の範囲は、-0.02%から＋0.21%である。1.5Q障壁層を用いた場合の最適な歪量の範囲は、図5-18に示したInGaAs障壁層の場合よりも圧縮歪側にシフトしていることが分かる。図5-19の混合不安定領域との対応より、引張歪の1.5QにおけるPL強度の低下には、組成変調が影響していると考えられる。

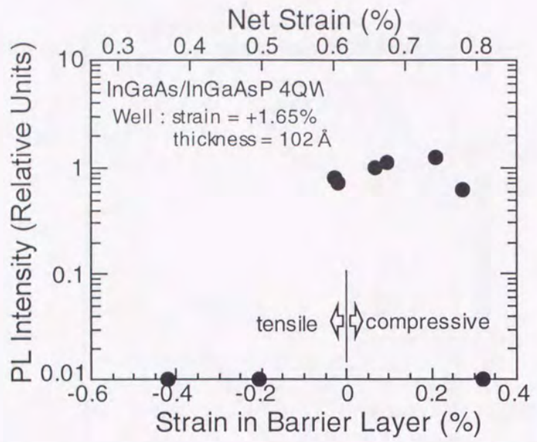


図5-21. 井戸数が4のInGaAs/InGaAsP MQWのPLピーク強度と障壁層の歪量との関係。
InGaAsP障壁層の格子整合におけるバンドギャップ波長は1.5μm。
井戸層の歪量は+1.65%、膜厚102Å、MQWの井戸数は4。

1.5Q障壁層を用いた試料における組成変調を調べるために、回折ベクトルに**g**=(022)を用いた断面のTEM観察を行った。図5-22(a)は、障壁層の歪量が-0.42%で、PLピーク強度が小さい試料、図5-22(b)は、障壁層の歪量が+0.07%で、PLピーク強度が大きい試料の断面TEM像を示している。障壁層の歪量が-0.42%の試料では、横方向においてコントラストに急激な変化が見られた。これは、5.3.2.の引張歪のInGaAs障壁層の場合と同様に、大きな組成変調が発生していることを示している。このコントラストの急激な変化を持つ領域は、井戸層、障壁層、および上のInGaAsPガイド層を縦断している。これは、下の層の組成変調の影響が、その上に成長する層の組成にも影響を与えることを示している。一方、障壁層歪が+0.07%の試料では、横方向のコントラストの変化は小さく、組成変調が小さいことが分かる。これらのTEM像の比較より、引張歪の1.5Q障壁層を用いた試料では、大きな組成変調が起きることが確かめられた。さらに、組成変調と膜厚の揺らぎとの対応を調べるために、回折ベクトル**g**=(200)を用いた断面のTEM観察を行った。図5-23(a)、(b)は、それぞれ障壁層歪が-0.42%と+0.07%の試料の断面TEM像を示している。大きな組成変調が見られた障壁層の歪量が-0.42%の試料では、2層目の井戸層付近から膜厚の揺らぎが起こり、これより上に成長した層では、いずれも膜厚の揺らぎが起きていることが分かる。また、上のInGaAsPガイド層には、貫通

転位が見られる。一方、障壁層歪が+0.07%の試料では、全領域において平坦な井戸層と障壁層間の界面が得られ、欠陥も観察されない。これらのTEM像より、InGaAs障壁層の場合と同様、1.5Q障壁層を用いた歪MQWにおいても、組成変調の増大に伴って、膜厚の揺らぎが発生することが分かった。以上のPL測定とTEM観察の結果より、障壁層への引張歪の導入による膜質の劣化には、InGaAsPにおける混合不安定性が影響していることが確かめられた。

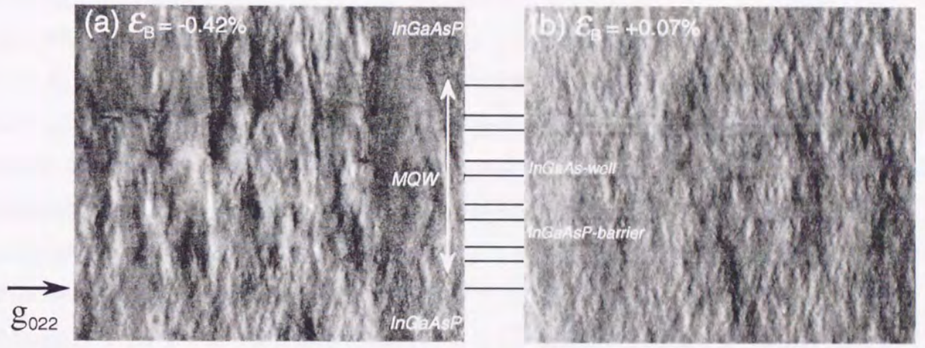


図5-22. 障壁層の歪量を変えたInGaAs/InGaAsP歪MQWの断面TEM像 [**g**=(022)]。

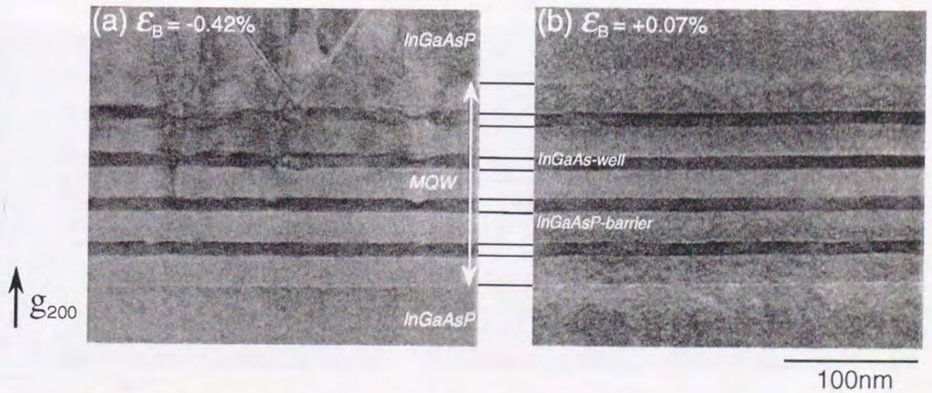


図5-23. 障壁層の歪量を変えたInGaAs/InGaAsP歪MQWの断面TEM像 [**g**=(200)]。

(2) 成長速度の検討

結晶成長における核形成理論[36]では、結晶核は成長表面において臨界核と呼ばれる一定以上の大きさになったとき、さらに大きくなり成長が進むと考える。一方、臨界核以下の大きさの結晶核では、これを構成するIII族原子は、結晶核から離脱し、さらに表面でのマイグレーションを続ける。結晶核は、成長表面におけるIII族原子同士の衝突により形成されると考えられる。このため、成長表面におけるIII族元素を含む原料の衝突回数が増加すれば、臨界核に達する頻度も増加する。III族原料の供給量増加は、III族元素を含む原料の成長表面における衝突回数を増加させることになり、これはまた成長速度を増加させることになる。従って、成長速度の増加により、III族原子の表面マイグレーションは抑制できると考えられる。ここでは、InGaAsP障壁層の成長速度についての検討を行う。

前述の結果より、InGaAsP障壁層を用いた歪MQWでは、InGaAsPの混合不安定性による組成変調のため、欠陥が導入され、さらにPLピーク強度も低下する。図5-24(a)は、図5-20においてPLピーク強度の低下が見られたバンドギャップ波長が1.55μmとなるInGaAsP(1.55Q)障壁層を用いた試料の断面TEM像を示したものである。この場合も、MQW領域において膜厚の揺らぎが見られ、さらに膜厚の揺らぎが発生した領域において貫通転位が見られる。この膜厚の揺らぎには、III族元素を含む原料の表面マイグレーションが影響していると考え、1.55Q障壁層の成長速度について検討した。図5-24(b)は、1.55Q障壁層の成長速度を4.4 Å/sから8.5 Å/sに増加させて成長した試料の断面TEM像を示したものである。障壁層の成長速度を増加させた

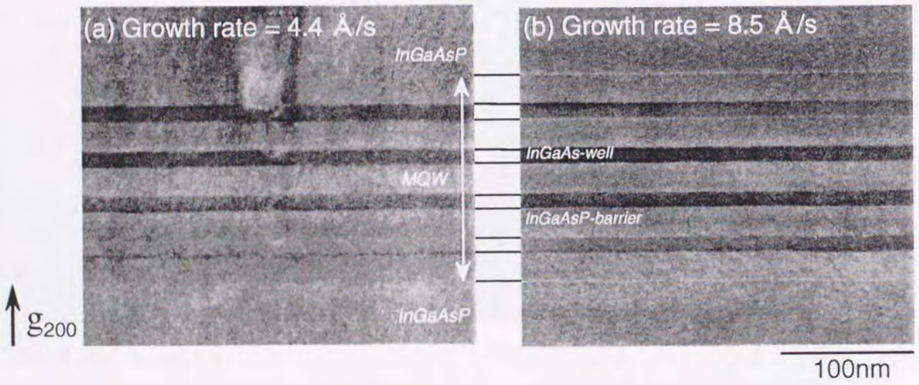


図5-24. 1.55Q障壁層の成長速度を変えたInGaAs/InGaAsP歪MQWの断面TEM像[g=(200)]。
障壁層はともに格子整合で、成長速度は、(a)が4.4 Å/s、(b)が8.5 Å/s。

試料では、全領域で平坦な界面が得られ、欠陥も見られなかった。図5-24のTEM像の比較より、障壁層の成長速度を増加させることにより、MQW領域における膜厚の揺らぎが抑制できることが分かる。さらに、障壁層の成長速度を広い範囲で変えた試料を成長し、成長速度による膜質の改善効果について調べた。

図5-25は、井戸層に+1.65%の圧縮歪InGaAs、障壁層に1.55Qを用いたMQWにおいて、障壁層の成長速度を変えた場合のPLピーク強度の変化を示したものである。この図より、成長速度(r_g)の増加に対して、PLピーク強度が増大する領域I(r_g<8.5 Å/s)、PLピーク強度が一定の領域II(8.5 Å/s≦r_g≦10.0 Å/s)、PLピーク強度が減少する領域III(r_g>10.0 Å/s)の3つの領域に分けられることが分かる。領域IにおけるPLピーク強度の増大は、図5-24の断面TEM像より、障壁層の成長速度の増大により、膜厚の揺らぎとそれに伴う欠陥の発生が抑制されたことによるものと考えられる。領域IIでPLピーク強度が一定なのは、この領域では成長速度増大による欠陥発生の抑制効果が飽和しており、非発光再結合中心となる欠陥数に増減がないことを示している。一方、障壁層の成長速度が大きい領域IIIにおいても、PL強度の低下が見られる。これは、領域Iとは異なる傾向である。この原因を調べるために、試料の表面モフォロジーを観察し、比較を行った。

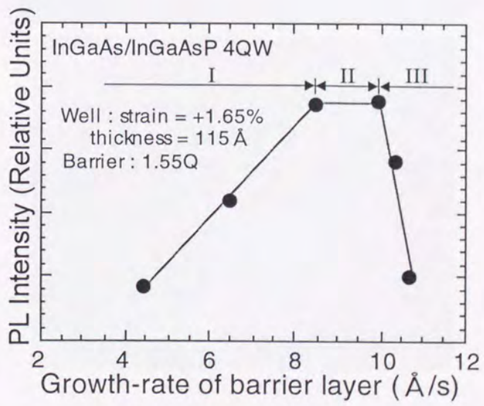


図5-25. 井戸数が4のInGaAs/InGaAsP MQWのPLピーク強度と障壁層の成長速度との関係。
InGaAsP障壁層は、格子整合条件であり、バンギャップ波長は1.55μm。
井戸層の歪量は+1.65%、膜厚115 Å、MQWの井戸数は4。

図5-26(a)-(c)は、1.55Q障壁層の成長速度が、それぞれ領域I、II、IIIにある試料の表面写真である。PLピーク強度に低下が見られない領域IIの試料では、図5-26(b)に示すように表面欠陥は観察されない。一方、PL強度の低下が見られる領域Iと領域IIIの試料では、それぞれ、図5-26(a)と図5-26(c)に示すように表面欠陥が観察される。しかし、この表面欠陥の形態は、領域Iと領域IIIで異なることが分かる。領域Iの試料では、図5-24(a)のTEMより、界面はほとんどの領域で平坦であるが、局所的に膜厚の揺らぎが発生しており、この膜厚の揺らぎが発生した領域において貫通転位が発生している。図5-26(a)の(011)と$(0\bar{1}1)$に沿った欠陥は、この貫通転位が原因と考えられる。一方、領域IIIの図5-26(a)に示す試料では、表面において局所的に長円形の欠陥が観察される。この表面欠陥は、InP成長時にPH_3の供給量が不足した際に見られる欠陥と類似している。このことより、領域IIIにおける欠陥は、障壁層成長時において、III族供給量増加により、表面のV族原料が不足することにより発生した欠陥であると考えられる。

以上の結果より、圧縮歪井戸層を有するInGaAs/InGaAsP歪MQWでは、障壁層の成長速度に最適領域が存在することが分かった。膜質劣化の要因は、成長速度が大きい領域と小さい領域では異なる。成長速度が小さい領域における欠陥は、断面のTEM観察より、膜厚の揺らぎに起因したものと考えられる。一方、成長速度が大きい領域における膜質劣化の原因は、障壁層成長時にV族原料が不足することにより発生する表面欠陥である。

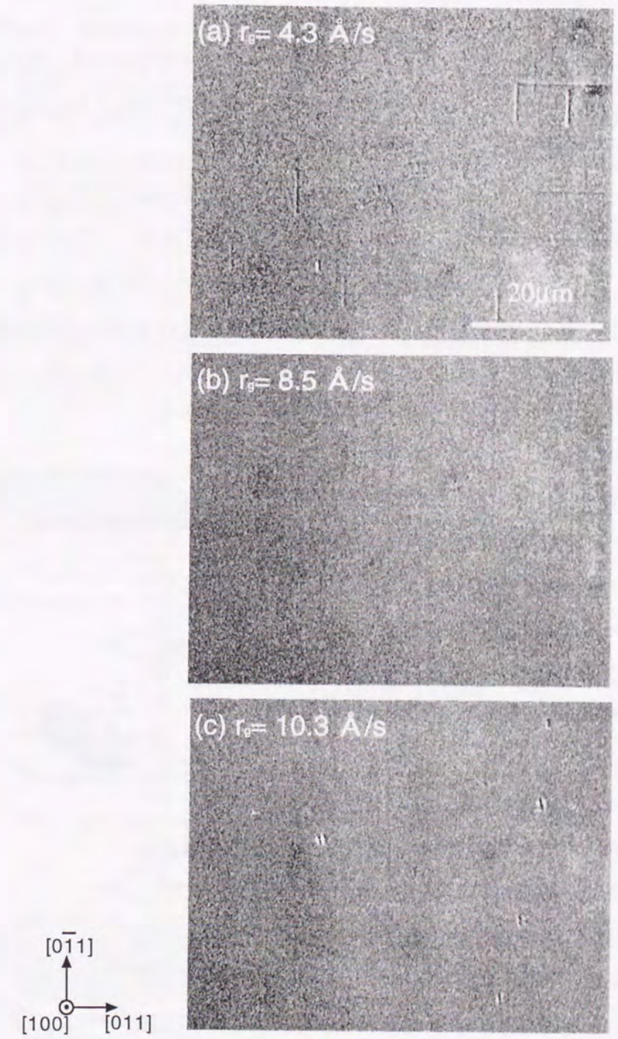


図5-26. 障壁層の成長速度を変えた井戸数4のInGaAs/InGaAsP MQWの表面モフォロジー。
障壁層は、InPに格子整合したバンギャップ波長が1.55μmのInGaAsP。

5.4. 2μm帯レーザのデバイス特性

5.4.1. レーザの作製方法

InP系化合物半導体を用いたレーザでは、横モード制御および電流狭窄のために埋込構造（Buried Heterostructure）が広く用いられる。図5-27を用いて、本研究で用いた埋込構造を有するファブリペローレーザの作製方法について説明する。

(a) はじめに、MOMBE法を用いて、レーザの活性層となるSCH-MQW構造を成長した。具体的には、n型InP基板上にn型InPを成長後、アンドープのInGaAsPガイド層（バンドギャップ波長:1.3μm）、歪MQW、アンドープのInGaAsPガイド層（バンドギャップ波長:1.3μm）、そしてp型InPを順次成長した。歪MQW活性層において、井戸層は歪量+1.65%、膜厚115ÅのInGaAs、障壁層は発振波長を長波長化するためにInGaAs（歪量-0.04%、膜厚185Å）を用いた。n型、p型のドーパントは、それぞれSnとBeである。

(b)次に、ドライエッチングにより、ストライプ状のメサを形成した。この工程では、まずMOMBE法で活性層を成長したエピウエハ全面にSiO_2を堆積させ、フォトリソグラフィーを用い、SiO_2をマスクとするストライプパターンを形成した。次に、ドライエッチングを用い、ストライプパターン領域以外の半導体層をエッチングした。メサの高さは、約1.5μmである。

(c)次に、MOVPE法を用いて再成長を行った。この工程では、まずストライプパターンの両脇にp型InP、n型InPを順次再成長し、電流ブロック層を形成した。次に、SiO_2マスクを除去した後、最後にMOVPE法によりp型InPクラッド層、p型InGaAsPコンタクト層を再成長した。MOVPE法の成長温度は、600℃である。

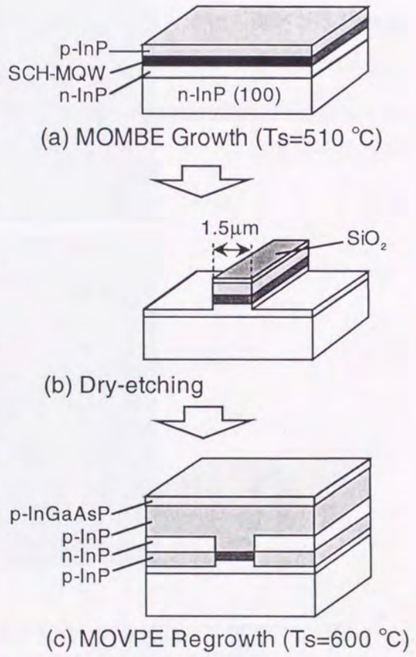


図5-27. 埋込型レーザの作製プロセス。

素子分離、p側およびn側の電極を形成した後、劈開によりレーザ共振器を形成した。この場合、劈開した端面における反射率は約30%である。

上記の方法において、再成長に用いたMOVPE法の成長温度は、MOMBE法よりも90℃高温である。MOMBE法と同程度の成長温度であるGSMBE法を用いた歪MQWでは、600℃での再成長あるいはアニールにより膜質が劣化することが報告されている[17,37]。そこで、熱的安定性を調べるために、MOMBE法を用いて成長した2μmレーザと同様な活性層構造を持つエピウエハを、PH_3/H_2雰囲気中において、620℃で2.5時間の熱アニールを行った。図5-28は、アニール前後の試料についてX線回折パターンを比較したものである。サテライトピークの形状は、アニール後においても、as-grownと変わりがないことが分かる。また、PL強度においても、低下は見られなかった。以上の結果より、MOMBE成長を用いて作製した2μm帯レーザ活性層用の歪MQWは、埋込型レーザの作製に必要なMOVPE再成長の成長温度600℃においても膜質の劣化がないことを確認した[20]。

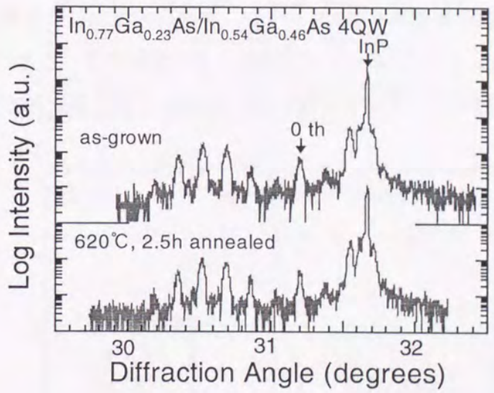


図5-28. MOMBE法により成長したInGaAs/InGaAs歪MQWのアニール前後でのX線回折パターンの比較。

5.4.2. ファブリペローレーザ

ファブリペローレーザを用いて、発振ピーク波長の井戸数に対する変化を調べた。レーザ構造は、井戸数4の場合がメサ幅1.5μmの埋込型、井戸数2と3の場合がメサ幅6μmのリッジ導波路型であり、共振器長は900μmである。図5-29は、活性層である歪MQWの井戸数を変えたファブリペローレーザについて、ヒートシンク温度25℃、注入電流100～150mAにおける発振スペクトルを比較したものである。井戸数2、3、4のレーザにおける発振ピーク波長は、それぞれ1.997μm、2.034μm、2.057μmであり、井戸数増加に伴う発振波長の長波長化が見られた。これは、5.2.で説明したように井戸数の増加により、一つの井戸層あたりに注入されるキャリア数（電子および正孔の数）が少なくなり、バンドフィリングの影響が抑えられるためである。図5-30は、井戸数が4のレーザについて、注入電流とヒートシンク温度による発振ピーク波長の変化を示したものである。発振ピーク波長は、ヒートシンク温度および注入電流の増加に伴って、長波長側へとシフトする。動作温度55℃、注入電流120～140mAにおける発振ピーク波長は、2.074μmであった。この発振波長は、これまで報告されている埋込型レーザにおける最長の発振波長である[20]。ヒートシンク温度の増加により発振ピーク波長が長波長側へとシフトするのは、バンドギャップが温度上昇に伴い小さくなるためであり[38]、注入電流の増加により長波長側へシフトするのは、Joule熱により活性層領域の温度が上昇するためである。

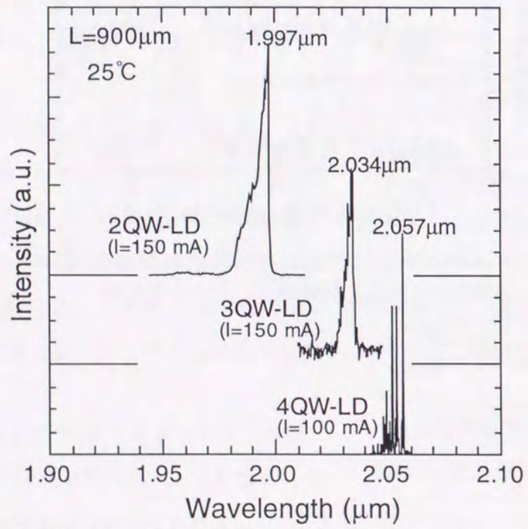


図5-29. 歪MQW活性層の井戸数が異なるファブリーペローレーザの発振スペクトル。

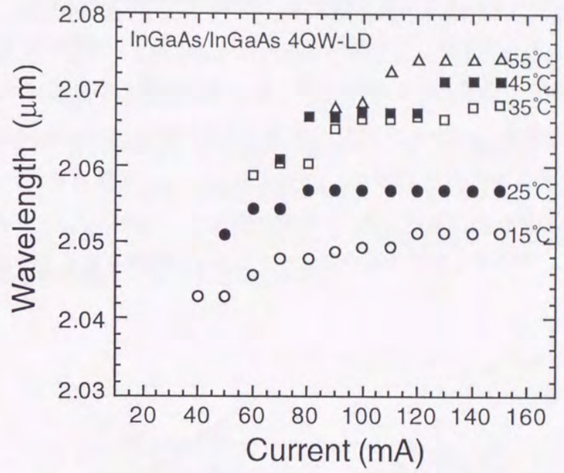


図5-30. ファブリペローレーザにおける発振ピーク波長の注入電流およびヒートシンク温度による変化。

5.4.3. DFB (Distributed Feedback) レーザ

ファブリペローレーザにおいて、最も長い発振波長が得られた井戸数4の歪MQW活性層を持つエピウエハを用いて、DFBレーザを作製した。図5-31は、作製したDFBレーザの構造を示したものである。DFBレーザにおける回折格子は、歪MQW上部のInGaAsPガイド層上に電子線露光とウェットエッチングを用いて形成した。また、回折格子の周期に対応したブラッグ波長における単一波長での発振を得るために[39,40]、レーザ共振器の中央部にはBragg波長の1/4にあたる位相シフトを導入し、端面にはSiN_xを蒸着させ無反射（Anti-reflection : AR）コーティングを施した。端面における反射率は、10%である。レーザ構造は、ストライプ幅1.5μm、共振器長900μmの埋込型である。また、温度制御を行うために、レーザチップをヒートシンク上にマウントし、ペルチェ素子を用いてヒートシンクの温度を変化させた。

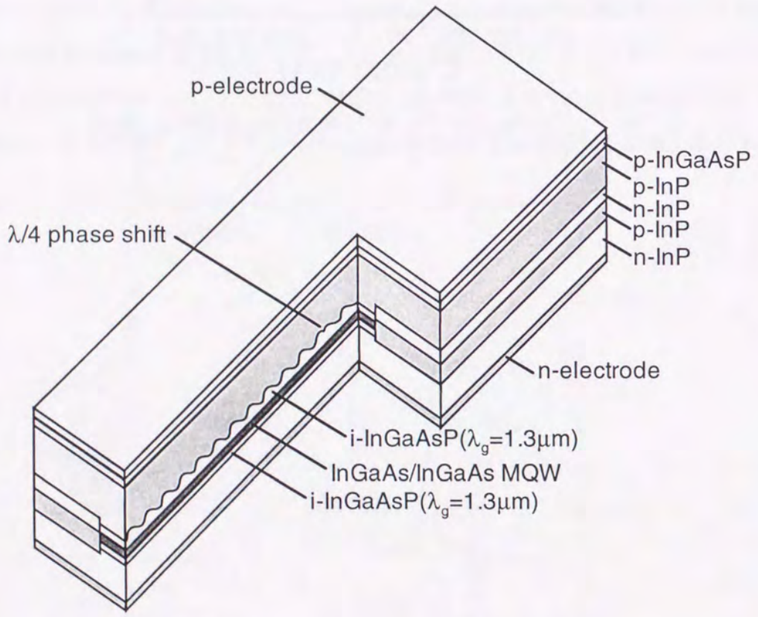


図5-31. l/4位相シフトを有するDFBレーザの構造図。

はじめに、発振しきい値特性について調べた。図5-32は、ヒートシンク温度15～55℃において、DFBレーザを連続発振（Continuous Wave : CW）動作させた際の注入電流による光出力の変化を示したものである。ヒートシンク温度25℃における発振しきい値電流は26～30mAであり、1.55μm帯のDFBレーザ[41]と遜色のない値が得られた。発振しきい値特性では、温度変化が重要であり、これを表すのに次式で表される特性温度T_0が用いられる[42]。

$$I_{th}(T) = I_0 \ exp(T/T_0) \qquad (5\text{-}3)$$

ここで、$I_{th}(T)$はしきい値電流、I_0は定数、Tはヒートシンク温度(K)である。

図5-33は、しきい値電流の温度変化を示したものである。この図より見積もられる特性温度T_0は、50Kであり、1.55μm帯のDFBレーザの特性温度[43]と同程度であり、この2μmDFBレーザは良好な特性温度をもつことが分かった。

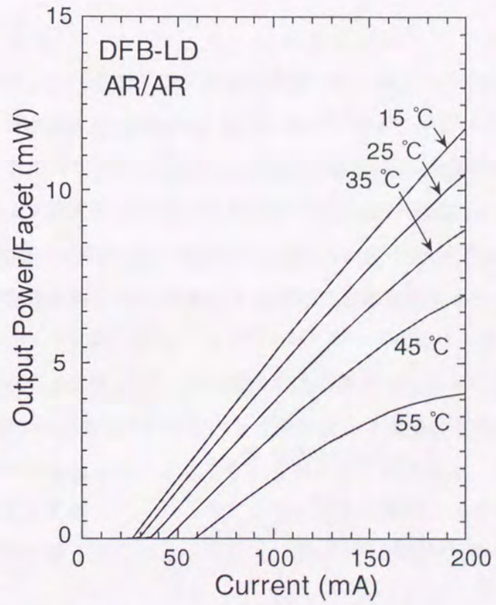


図5-32. DFBレーザの連続発振動作時における光出力の注入電流とヒートシンク温度による変化。

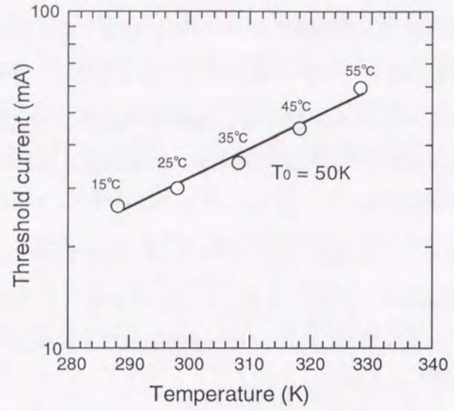


図5-33. DFBレーザの発振しきい値電流の温度依存性。

次に、光出力特性について述べる。片端面あたりの光出力は図5-32に示すように、ヒートシンク温度25℃、注入電流200mAにおいて10.5mWであり、これまで報告された2μm帯DFBレーザ[1,2,7,44]の中では最も大きい光出力が得られた[45]。光出力特性では、光出力の絶対値のほかに注入電流による光出力の変化率であるスロープ効率が重要である。図5-34は、片端面あたりの光出力が3mW時のスロープ効率とヒートシンク温度との関係を示したものである。スロープ効率はヒートシンク温度25℃において0.14W/A（両端面での値）であり、通信波長帯（1.3～1.55μm帯）のDFBレーザ（～0.2W/A[46]）に比べると小さい。また、ヒートシンク温度上昇により、このスロープ効率は急激に減少し、55℃では0.08W/Aとなる。レーザの光出力は、単位時間あたりに発生する光子数とその光子のエネルギーの積に比例する。光子1つ当りのエネルギーは、波長が長くなるほど小さくなるため、2μm帯レーザの効率が通信波長帯レーザに比べて小さいのは波長が長いためである。一方、温度上昇に伴う効率の急激な低下には、そのバンド構造が影響している。以下に、この温度上昇に伴う効率の低下について説明する。

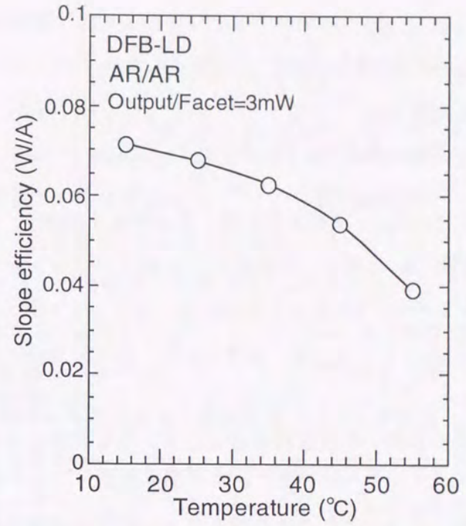


図5-34. DFBレーザにおけるスロープ効率のヒートシンク温度による変化。

長波長帯半導体レーザでは、その損失の主要因としてオージエ再結合（Auger Reconbination）[47]が考えられる。オージエ再結合には、いくつかの過程が考えられるが、通常InP系半導体では、伝導帯（Conduction band）とスプリットオフバンド（Split off band）の電子が、ともに重い正孔バンド（Heavy hole band）の正孔と再結合する過程が主要なオージエ再結合過程であると考えられている。このオージエ再結合過程は、遷移に関係するバンドの頭文字をとってCHHS再結合過程と呼ばれる。図5-34は、CHHS再結合過程を模式的に示したものである。この場合、オージエ再結合のために発光に寄与しない電流密度J_{Auger}は、次式で与えられる[48]。

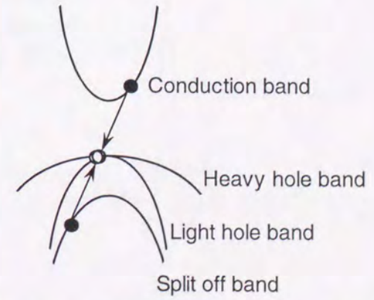


図5-35. オージエ再結合（CHHS再結合）プロセスの概念図。

$$J_{Auger} = eCn^3 exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \qquad (5-4)$$

$$E_a = \frac{m_S}{2m_{HH} + m_C - m_S}(E_g - \Delta) \qquad (5-5)$$

ここで、eは電子電荷、Cは定数、nは注入する電子および正孔の密度、k_Bはボルツマン定数、m_{HH}は重い正孔の有効質量、m_Cは電子の有効質量、m_Sはスプリットオフバンドの有効質量、E_gはバンドギャップエネルギー、Δは重い正孔バンドとスピリットオフバンドとのエネルギー差である。(5-4)式、(5-5)式より、J_{Auger}は、温度の上昇、注入電流の増加、およびE_gの減少により増加することが分かる。このため、図5-34に示すように、2μm帯DFBレーザにおいて、スロープ効率の温度上昇による減少が通信波長帯レーザよりも顕著なのは、2μm帯レーザの活性層ではバンドギャップエネルギーが小さく、オージエ再結合による電子と正孔の再結合が大きいためと考えられる。実用上の観点から考えると、図5-33に示した2μm帯DFBレーザでは、最高光出力としてヒートシンク温度15℃で16mW以上、55℃においても4mW以上の値が得られており、ガスセンサーに用いる光計測用レーザとしては、十分な光出力が得られている。

DFBレーザの発振波長に関する特性について述べる。図5-36は、ヒートシンク温度25℃、注入電流50mAにおける発振スペクトルを示したものである。単一縦モードでの発振が得られ、その波長は2.052μmであった。主モードと副モードの強度比である副モード抑圧比（Sidemode Suppression Ratio ： SMSR）は32dB以上であり、2μm帯DFBレーザとして報告されているなかでは最も良好な単一波長性を示した[45]。この発振波長のヒートシンク温度および注入電流による変化について説明する。図5-37は、DFBレーザとファブリペローレーザに対して、発振ピーク波長のヒートシンク温度による変化を示したものである。DFBレーザの発振波長は、温度を増加させることにより2.051μmから2.056μmへと長波長側へシフトする。温度に対する発振波長の変化率は、ファブリペローレーザとDFBレーザでそれぞれ+0.48nm/℃、+0.125nm/℃である。DFBレーザにおける発振波長（ブラッグ波長:λ_B）は、回折格子の周期をΛ、レーザ導波路の等価屈折率をn_{eff}とすると、$\lambda_B = 2n_{eff}\Lambda$で与えられる。このため、発振波長の温度依存性が、DFBレーザでは主として屈折率の温度依存性によるのに対し、ファブリペローレーザではバンドギャップ波長の温度依存性による。図5-37において、DFBレーザの発振波長の温度変化率がファブリペローレーザと大きく異なるのは、DFBレーザがブラッグ波長で発振していることを示すものである。図5-38は、DFBレーザの発振ピーク波長について、注入電流の増加による変化を示したものである。発振波長の注入電流による変化率は、ヒートシンク温度15～45℃において+0.0025nm/mA、55℃で-0.002nm/mAであり、これらの変化率は注入電流の大きさによらず一定であった。ヒートシンク温度および注入電流に対する発振波長の変化率が一定であることより、このDFBレーザでは、正確な波長可変を実現できることが分かる。また、このことは、このレーザが正確な波長掃引を必要とする光計測用光源に適していることを示している。

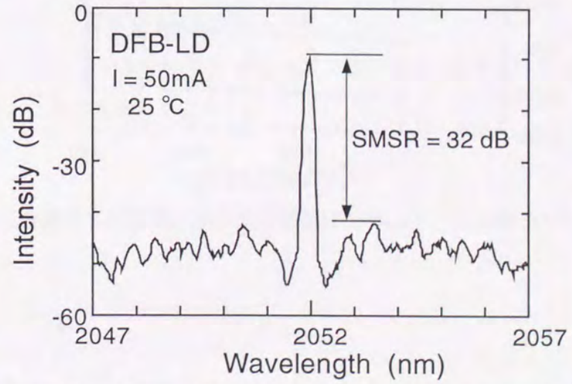


図5-36. DFBレーザの発振スペクトル（注入電流:50mA、ヒートシンク温度:25℃）。

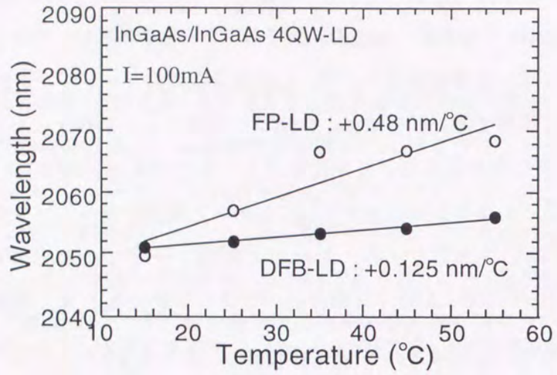


図5-37. DFBレーザとファブリペローレーザにおける発振波長のヒートシンク温度による変化。注入電流は、DFBレーザ、ファブリペローレーザとも100mA。

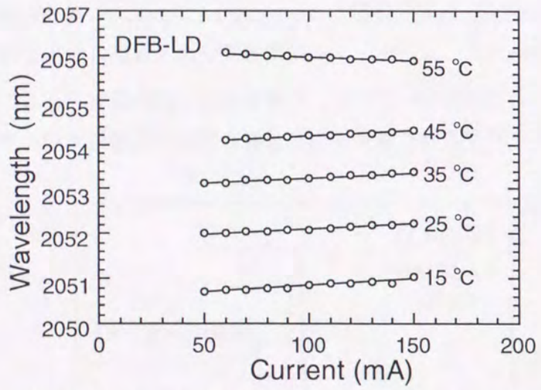


図5-38. DFBレーザにおける発振波長の注入電流による変化。

5.5. まとめ

MOMBE法による歪MQW活性層を用いた2μm帯レーザの作製を検討し、発振波長が2.05μmを超える単一波長レーザとして、初めて光出力が10mWを超えるレーザを実現した。このために、大きな圧縮歪のInGaAs井戸層を持つ歪MQWの成長を検討した。

InGaAs障壁層を用いた歪MQWでは、井戸数の増加に伴うPL特性の劣化が見られた。断面のTEM観察により、この劣化にはMQW領域における膜厚の揺らぎが関係していることが分かった。障壁層成長時におけるAsH_3の供給量を増加させることにより、この膜厚の揺らぎを抑制することができ、さらにPL特性、表面の粗れも改善できることを明らかにした。

InGaAs障壁層の歪量に関する検討を行い、大きな圧縮歪のInGaAs井戸層を持つ歪MQWでは歪補償構造を用いることが困難であり、良好な結晶性を得るためには、InPに格子整合した障壁層を用いることが有効であることを明らかにした。断面のTEM観察より、大きな引張歪の障壁層を用いた場合、MQW領域における組成変調が大きくなり、これが膜厚の揺らぎや欠陥を発生させていることが分かった。

InGaAsP障壁層を用いた歪MQWの成長を検討し、この歪MQWの結晶性にはInGaAsPにおける混合不安定性が大きく影響することを明らかにした。さらに成長速度に関する検討を行い、成長速度を増加させることにより混合不安定性の影響を低減し、膜厚の揺らぎと欠陥のない界面を得ることができ、さらにPL強度を増大させることができることを示した。

InGaAs障壁層を持つ歪MQWを用いてファブリペローレーザを作製し、井戸数の増加に伴い、発振波長が長波長化することを明らかにした。井戸数が4の歪MQWを活性層に用いたファブリペローレーザでは、これまで報告されている埋込型レーザのなかで最も長い発振波長2.074μm(@55℃)が得られた。さらにDFBレーザを作製し、発振波長2.052μm、出力10.5mW(@25℃)の単一波長での発振が得られた。

このレーザ特性より、MOMBE法が2μm帯レーザ用歪MQWの作製において、極めて有用な成長方法であることを明らかにした。

参考文献

1) M. Oishi, M. Yamamoto, and K. Kasaya, IEEE Photon. Technol. Lett. **9** (1997) 431.

2) J. Dong, A. Ubukata, and K. Matsumoto, IEEE Photon. Technol. Lett. **10** (1998) 513.

3) R. U. Martinelli, R. J. Menna, and D. E. Cooper, Paper SL1.1, Annual Meetings IEEE/LEOS, Boston, Massachusetts, October 31-November 3, 1994.

4) J. A. Silver, Appl. Opt. **31** (1992) 707.

5) R. Toriumi, H. Tai, and N. Takeuchi, Opt. Eng. **35** (1996) 2371.

6) S. Forouhar, A. Ksendzov, A. Larsson, and H. Temkin, Electron. Lett. **28** (1992) 1431.

7) M. G. Young, S. A. Keo, S. Forouhar, T. Turner, L. Davis, R. Mueller, and P. D. Maker, Paper MI5, Annual Meetings IEEE/LEOS, San Francisco, California, November 10-13, 1997.

8) H. Sugiura, M. Ogasawara, M. Mitsuhara, H. Oohashi, and T. Amano, J. Appl. Phys. **79** (1996) 1233.

9) S. R. Forrest, P. H. Schmidt, R. B. Wilson, and M. L. Kaplan, Appl. Phys. Lett. **45** (1984) 1199.

10) M. Gendry, V. Drouot, C. Santinelli, and G. Hollinger, Appl. Phys. lett. **60** (1992) 2249.

11) P. Krapf, Y. Robach, M. Gendry, and L. Porte, J. Cryst. Growth **181** (1997) 337.

12) M. A. Haase, N. Pan, and G. E. Stillman, Appl. Phys. lett. **54** (1989) 1457.

13) H. Sugiura, M. Mitsuhara, R. Iga, and N. Yamamoto, J. Cryst. Growth **141** (1994) 299.

14) T. Isu, M. Hata, Y. Morishita, Y. Nomura, and Y. Katayama, J. Cryst. Growth **115** (1991) 423.

15) M. Mitsuhara, M. Ogasawara, M. Oishi, H. Sugiura, and K. Kasaya, Paper I6, Third International Conference Mid-infrared Optoelectronics Materials and Devices, Aachen, Germany, September 5-7, 1999.

16) H. Sugiura, M. Ogasawara, M. Mitsuhara, M. Itoh, and Y. Kondo, J. Cryst. Growth. **188** (1998) 260.

17) X. B. Mei, K. K. Loi, W. S. C. Chang, and C. W. Tu, in Digest of the Ninth International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IEEE, Piscataway, NJ, 1997), pp.436-439.

18) A. Ponchet, A. Rocher, J-Y. Emery, C. Starck, and L. Goldstein, J. Appl. Phys. **77** (1995) 1977.

19) T. Tsuchiya, M. Komori, R. Tsuneta, and H. Kakibayashi, J. Cryst. Growth. **145** (1994) 371.

20) M. Mitsuhara, M. Ogasawara, M. Oishi, and H. Sugiura, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 3106.

21) M. Mitsuhara, M. Ogasawara, and H. Sugiura, to be published in J. Cryst. Growth.

22) A. Ponchet, A. Rocher, J-Y. Emery, C. Starck, and L. Goldstein, J. Appl. Phys. **74** (1993) 3778.

23) H. Temkin, D. G. Gershoni, S. N. G. Chu, J. M. Vandenburg, R. A. Hamm, and M. B. Panish, Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 1668.

24) R. R. LaPierre, T. Okada, B. J. Robinson, D. A. Thompson, and G. C. Weatherly, J. Cryst. Growth **155** (1995) 1.

25) T. Okada, G. C. Weatherly, and D. W. McComb, J. Appl. Phys. **81** (1997) 2185.

26) D. J. Srolovitz, Acta Metall. **37** (1989) 621.

27) D. E. Jesson, S. J. Pennycock, J. -M. Baribeau, and D. C. Houghton, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 1744.

28) Properties of indium phosphide (INSPEC, The institute of electrical engineers, London and New York, 1991).

29) 西永頌、平松和政、応用物理、**50** (1981) 1065.

30) 尾鍋研太郎、応用物理、**53** (1984) 802.

31) P. Henoc, A. Izrael, M. Quillec, and H. Launois, Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 963

32) O. Ueda, S. Isozumi, and S. Komiya, Jpn. J. Appl. Phys. **23** (1984) L241.

33) R. W. Glew, K. Scarrott, A. T. R. Briggs, A. D. Smith, V. A. Wilkinson, X. Zhou, and M. Silver, J. Cryst. Growth **145** (1994) 764.

34) K. Onabe, Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) 797.

35) A. Dieguez, S. A. Clark, A. Cornet, P. Roura, F. Peiro, R. H. Williams, and J. R. Morante, Mat. Sci. Technol. **12** (1996) 190.

36) 西永　頌編、結晶成長の基礎（1997年、培風館）p.38.

37) S. Sugou, K. Naniwae, T. Anan, and K. Nishi, in Digest of the Sixth International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IEEE, Santa Barbara, CA, 1994), pp.567-570.

38) 永井治男、安達定雄、福井孝志 共著、III-V族半導体混晶（1988年、コロナ社）p.64.

39) H. A. Haus and C. V. Shank, J. Quantum Electron. **QE-12** (1976) 532.

40) 応用物理学会編、半導体レーザの基礎（1987年、オーム社）p.123.

41) T. Tanbun-Ek, R. A. Logan, S. N. G. Chu, A. M. Sergent, and K. W. Wecht, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 2184.

42) Y. Suematsu and A. R. Adams, Eds., "Handbook of semiconductor lasers and photonic integrated circuits," Chapman & Hill, London, UK, 1994, p. 334.

43) W. T. Tsang, M. C. Wu, Y. K. Chen, F. S. Choa, R. A. Logan, S. N. G. Chu, A. M. Sergent, P. Magill, K. C. Reichmann, and C. A. Burrus, IEEE J. Quantum Electron. **QE-30** (1994) 1370.

44) R. U. Martinelli, R. J. Menna, G. H. Olsen, and J. S. Vermaak, IEEE Photon. Technol. Lett. **6** (1994) 1415.

45) M. Mitsuhara, M. Ogasawara, M. Oishi, H. Sugiura, and K. Kasaya, IEEE Photon. Technol. Lett. **11** (1999) 33.

46) M. Aoki, K. Uomi, T. Tsuchiya, S. Sakai, M. Okai, and N. Chinone, IEEE J. Quantum Electron. **QE-27** (1991) 1782.

47) G. A. Agrawal and N. K. Dutta, "Semiconductor Lasers-second edition," Van Nostrand Reinhold, New York, 1993, p. 98.

48) P. Rees, P. Blood, M. J. H. Vanhommerig, G. J. Davies, and P. J. Skevington, J. Appl. Phys. **78** (1995) 1804.

第6章　結論

本論文は、MOMBE法によるInP系化合物半導体の結晶成長とMOMBE法を用いて成長した歪MQWの2μm帯レーザへの応用について述べたものである。

以下、研究結果の概略をまとめる。

第2章　Metalorganic Molecular Beam Epitaxy (MOMBE)法

MOMBE法の特徴について説明し、次に本研究で用いたMOMBE成長装置の特徴及び改良点、エピタキシャル膜の評価方法について述べた。

本研究に用いた装置の特徴は、原料ガス供給系、基板温度制御系、および基板ホルダーの3点である。ガス原料供給には、圧力制御法を用いており、これにより高い精度の供給量制御と短時間でのガスの切り換えが実現できることを明らかにした。基板温度制御では、パイロメータを用いて測定した基板表面温度において、基板回転による変動を補正することにより、正確な温度制御が可能になることを示した。基板ホルダーに関しては、InP基板用にピンでウエハを支持するインジウムフリーホルダーを検討し、これを用いて成長したInGaAsPについて良好な面内での組成均一性が得られることを明らかにした。

エピタキシャル膜の評価法では、本研究の重要な結晶のパラメータである歪量に関して、X線回折を用いた評価方法について検討した。実際に成長したInGaAsPを例に上げ、正確な歪量の評価のためには、エピタキシャル膜における残留歪を考慮しなければならないことを明らにした。また、歪量評価において有効となる方法を示した。

第3章　MOMBE法によるInP系化合物半導体bulk結晶の成長

InP系半導体混晶における組成制御の重要性について説明し、MOMBE成長ではガス原料供給量の増減により良好な組成制御が可能であることを明らかにした。InGaAsにおけるGa組成比は、TEGa供給ビーム圧力に比例して増加するため、容易に正確なIII族組成比の制御ができることが分かった。MOMBE法では、V族原料ガス供給にクラッキングセルを用いるため、分解温度が異なるPH_3とAsH_3を用いても、容易にInGaAsPのV族組成比を制御できることを明らかにした。成長温度による組成変化を調べ、InGaAsPでは成長温度によりGaの組成比が増加、Pの組成比が減少するため、正確な基板温度制御が必要であることを明らかにした。また、InGaAsPにおけるIII族元素の取り込みについて調べ、Gaの取り込みがPの組成比の増加に

伴い、減少する現象を見出した。この現象を用いて、InGaAsPの成長温度の増加に伴うGaの組成比増加が説明できることを示した。

固体Beを用いたInPへのBeドーピングでは、正孔濃度がPH_3供給ビーム圧力と成長温度に依存することを明らかにした。GSMBE成長との比較より、MOMBE成長においてBeは、III族有機金属原料の分解によるアルキル基と反応するために、膜中への取り込みが1とはならないことを明らかにした。また、(001)基板とは表面における原子配列が異なる(110)基板を用いたドーピングの比較を行い、Beとアルキル基の反応が成長表面で起きていることを明らかにした。

$(MeCp)_2Be$を用いたBeドーピングを検討し、$(MeCp)_2Be$はMOMBE成長に適したガスドーパント原料であることを明らかにした。具体的には、正孔濃度の制御範囲は、10^{17}～$10^{18}cm^{-3}$であり、この範囲ではガス供給量により正確な正孔濃度制御が可能であることが分かった。SIMS分析を用いたBe濃度プロファイルの評価より、InP中のBeの電気的活性化率は１であること、膜中に取り込まれるBeには明確な飽和が見られることを明らかにした。さらに、SIMS分析より、酸素、炭素の混入が少ないこと、結晶中におけるBeは熱的に安定であることを明らかにした。$(MeCp)_2Be$を用いたBeドーピングをレーザのp型InPクラッド層に応用し、デバイスにおいても良好な特性が得られることを明らかにした。

第4章　MOMBE法によるInP系化合物半導体MQW構造の成長

MQWの光学的・構造的特徴について述べ、さらに実際にMOMBE法を用いて成長した格子整合MQWおよび歪MQWについての評価を行い、MOMBE法が優れたMQWの成長方法であることを明らかにした。

MQWの光学的特性において重要な量子サイズ効果について説明し、バンドギャップエネルギーの計算方法を示した。また、格子歪によりバンド構造が変化するため、歪MQWではこの効果を考慮してバンドギャップエネルギーを求める必要があることを説明した。歪MQWにおいて重要となる歪量の評価方法として、X線回折パターンのサテライトピークを用いた方法を説明し、その計算方法について述べた。臨界膜厚に関して、成長温度を考慮した理論を用いた計算を行い、MOMBE法が歪MQWの成長に適した方法であることを明らかにした。

井戸層と障壁層がInPに格子整合するInGaAs/InGaAsP MQWの断面TEM観察より、急峻で平坦な界面が形成されていることを明らかにした。InGaAsP/InGaAsP歪MQWのX線回折パターンの実験結果と計算結果の比較より、設計通りの歪量の井戸層を持つ構造が成長されていることを明らかにした。InAsP/InGaAsP歪MQWの低温PLより、MQWにおいて平坦な界面が得られていることを明らかにした。

第5章　MOMBE法による歪MQWを用いた2μm帯レーザの結晶成長

MOMBE法により成長した歪MQWを活性層とするレーザを作製し、発振波長が2.05μmを超える単一波長レーザとしては、はじめて光出力が10mWを超えるレーザを実現した。

InGaAs井戸層の歪量と膜厚によるバンドギャップ波長の変化について計算し、2μm帯レーザの活性層に必要な井戸層の条件について明らかにした。InGaAs障壁層を用いた構造は、バンドギャップ波長の長波長化には有利であるが、レーザにおける注入キャリアのオーバーフローを抑えるためには井戸数の増加が必要であることを示した。

InGaAs/InGaAs歪MQWにおいて、井戸数の増加を検討し、この歪MQWにおける劣化原因が、井戸層と障壁層の膜厚に揺らぎが起り、さらに欠陥が発生するためであることを明らかにした。この膜厚の揺らぎを低減するためには、障壁層成長時のAsH_3供給量の増大が有効であることを明らかにした。また、これによりPL強度の低下および表面の粗れが著しく改善されることを明らかにした。

障壁層の歪量を変えたInGaAs/InGaAs歪MQWについて、X線回折、断面TEM、PLを用いた評価を行い、歪量+1.65%、膜厚115ÅのInGaAs井戸層を持つ歪MQWでは、歪補償構造を用いることが困難であることを明らかにした。この原因は、障壁層に引張歪が加わることにより、MQW領域における組成変調が増大し、さらにこの組成変調が欠陥を発生させるためであると結論した。

InGaAsP障壁層を用いた歪MQW構造を成長し、組成変調が起り易い混合不安定領域の組成を持つInGaAsPを用いた場合、PL強度が低下することが分かった。このPL強度の低下には、組成変調と膜厚の揺らぎを伴った欠陥が関与していることを断面のTEM観察により明らかにした。さらに、このInGaAsPの混合不安定性による結晶性の劣化を抑制する手段として、障壁層の成長速度を増加させることが有効であることを明らかにした。

InGaAs障壁層を持つ歪MQW活性層を用いて、ファブリペローレーザを作製した。歪MQW活性層における井戸数を増加させることにより、バンドフィリングの影響が低減され、発振波長が長波長側へとシフトすることを明らかにした。井戸数が4の歪MQWを活性層に用いたファブリペローレーザでは、これまで報告されている埋込型レーザのなかで最も長い発振波長2.074μm(@55℃)での発振が得られた。さらに、この井戸数が4の歪MQWを活性層として用いたDFBレーザを作製した。このDFBレーザでは、発振波長が2.052μm、副モード抑圧比が32dBという単一波長での発振が得られた。さらに、その注入電流200mAにおける光出力は、ヒートシンク温度25℃で10.5mW、55℃においても4mW以上であり、光計測用の

光源としては十分な光出力が得られることが分かった。さらに、ヒートシンク温度と注入電流による発振波長の変化を調べ、良好な波長挿引特性が得られることを明らかにした。

以上のように、MOMBE法を用いたInP系化合物半導体の成長を行い、その特徴について述べた。MOMBE法は、混晶半導体の成長において優れた組成制御性を有していることを明らかにした。MOMBE法を用いた歪MQWの成長を検討し、さらに、これを2μm帯レーザの活性層へと応用した。その結果、これまで実現が困難だった2.05μmを超える発振波長で、高出力のレーザが得られた。以上の結果より、MOMBE法はInP系化合物半導体の成長法として有用であり、特に歪MQWの成長法として重要であることを明らかにした。

最後に、2μm帯レーザの今後の展望について述べる。現在の圧縮歪のInGaAs井戸層を用いた歪MQWレーザでは、臨界膜厚から考えると2.1μm程度が発振波長の限界であると考えられる。発振波長をさらに長波長化するためには、Sb系化合物半導体のようなバンドギャップがさらに小さい材料系を用いるのが有効な手段である。しかし、現在のところSb系では、単一波長での発振に必要なDFBレーザ構造を作製するプロセス技術が確立されていない。InP系化合物半導体を用いたレーザの発振波長の長波長化の技術として、現在、最も期待が持てるのは、InGaAs井戸層に窒素(N)を添加し、バンドギャップのbowingを利用することと考えられる。実際に、InP基板上のInAsPに窒素を3%程度加えることにより、0.2μmもの長波長化が実現できることが報告されている[1)]。MOMBE法は、窒素ドーピングにおいて有利なプラズマセルを用いる方法が利用できるという利点がある[2)]。このため、MOMBE法は今後もInP系化合物半導体を用いた2μm帯レーザの成長法として有用であると考えられる。

参考文献

1) W. G. Bi and C. W. Tu, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 1161.

2) T. Miyamoto, F. Koyama, and K. Iga, Paper Th2-1, 7th International Conference on Chemical Beam Epitaxy and Related Growth Techniques, Tsukuba, Japan, July 27-30, 1999.

謝辞

本論文をまとめるにあたり、格別な御指導と御配慮を賜りました大阪大学産業科学研究所権田俊一教授に謹んで感謝の意を表します。また、本論文作製に対して、懇切な御指導と御激励を頂きました大阪大学産業科学研究所　朝日　一助教授に厚くお礼申し上げます。

本論文の作製にあたり、種々の有益な御指導、御助言を頂きました大阪大学中井貞雄教授に深く感謝致します。

本論文は、日本電信電話株式会社（NTT）光エレクトロニクス研究所ならびにフォトニクス研究所において行った研究をまとめたものであり、本研究を行う機会を与えて頂きました池上徹彦元光エレクトロニクス研究所所長（現会津大学）、伊澤達夫元光エレクトロニクス研究所所長（現NTTエレクトロニクス）、吉村 寛フォトニクス研究所所長、土屋治彦元集積光エレクトロニクス研究部部長（現トーキン）、吉田淳一元集積光エレクトロニクス研究部部長（現千歳科学技術大学）に感謝致します。岩村英俊フォトニクスデバイス研究部部長には、本論文をまとめるにあたり特別な御配慮を頂き、また、MBE成長においても有益な御指導を頂きました。ここに改めて、心より感謝致します。また、本研究を始めるにあたり、直接御指導頂きました今村義宏元光素子研究部部長（現コーニング社）に深く感謝致します。

本論文をまとめる機会を与えて頂いたフォトニクス研究所杉浦英雄主幹研究員には、本研究を遂行する上での直接の上司として、懇切丁寧な御指導及び御討論を頂きました。この場を借りて、深く感謝致します。本研究を始めるにあたり、御指導と有益な御助言を頂きました山田　武エネルギーシステム研究部グループ長、伊賀龍三主任研究員に心より感謝致します。

本研究を遂行する上で、特別な御配慮と御指導を頂きました門田好晃フォトニクス研究部グループ長、永沼　充元グループ長（現帝京科学技術大学）に、深く感謝致します。山本瑗夫元グループ長（現NTTエレクトロニクス）には、2μm帯レーザの研究においても、 有益な御助言と多大なる御助力を頂きました。ここに、深く感謝申し上げます。

本研究において、親切な御指導と多大なる御助力を頂きました大石　護主幹研究員、中尾正史主幹研究員、小笠原松幸主任研究員に深く感謝致します。また、有益な御討論と実験上の御協力を頂きました香川俊明主幹研究員、笠谷和生主任研究員、岡本　稔主任研究員、山本知生主任研究員、川口悦弘主任研究員、近藤　進主任研究員、野口悦男主任研究員、中島紀伊知主任研究員、岡本　浩主任研究員、幸前篤郎主任研究員、

松本信一主任研究員、近藤康洋主任研究員、大橋弘美主任研究員、湯田正宏主任研究員、馬渡宏泰研究主任、渡邊則之研究主任、村本好史研究主任に心より感謝致します。

さらに、本研究を遂行するにあたり、御協力、御討論頂きましたフォトニクスデバイス研究部の皆様、先端光デバイス研究部の皆様、NTTエレクトロニクス株式会社の皆様に感謝致します。

最後に、宮崎大学工学部中島信一教授（前大阪大学応用物理学科教授）、大阪大学超伝導エレクトロニクス研究センター萩行正憲教授には、大阪大学在学当時より御指導頂いております。ここに改めて御礼申し上げます。

本研究に関する論文リスト

I. 学術論文

1) M. Mitsuhara, M. Okamoto, R. Iga, T. Yamada, and H. Sugiura, "InP and related compounds grown on (110) InP substrates by metalorganic molecular beam epitaxy (chemical beam epitaxy)": J. Cryst. Growth **136** (1994) 195.

2) H. Sugiura, M. Mitsuhara, R. Iga, and N. Yamamoto, "Metalorganic molecular beam epitaxial growth of highly uniform InGaAsP quantum well structures using an indium-free holder": J. Cryst. Growth **141** (1994) 299.

3) H. Sugiura, M. Mitsuhara, H. Oohashi, T. Hirono, and K. Nakashima, "Metalorganic molecular beam epitaxy of strained InAsP/InGaAsP multi-quantum-wells for 1.3 μm wavelength laser diodes": J. Cryst. Growth **147** (1995) 1.

4) M. Mitsuhara, M. Ogasawara, and H. Sugiura, "Beryllium doping of InP during metalorganic molecular beam epitaxy using bismethylcyclopentadienyl-beryllium": J. Cryst. Growth **183** (1998) 38.

5) M. Mitsuhara, M. Ogasawara, M. Oishi, and H. Sugiura, "Metalorganic molecular-beam-epitaxy-grown $In_{0.77}Ga_{0.23}As$/InGaAs multiple quantum well lasers emitting at 2.07 μm wavelength": Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 3106.

6) M. Mitsuhara, M. Ogasawara, M. Oishi, H. Sugiura, and K. Kasaya, "2.05-μm wavelength InGaAs-InGaAs distributed-feedback multiquantum-well lasers with 10-mW output power": IEEE Photon. Technol. Lett. **11** (1999) 33.

7) M. Mitsuhara, M. Ogasawara, and H. Sugiura, "Effect of strain in the barrier layer on structural and optical properties of highly strained $In_{0.77}Ga_{0.23}As$/InGaAs multiple quantum wells": to be published in J. Cryst. Growth

II. 国際会議発表

1) M. Mitsuhara, M. Okamoto, R. Iga, T. Yamada, and H. Sugiura, "InP and related compounds grown on (110) InP substrates by metalorganic molecular beam epitaxy (chemical beam epitaxy)": 4th International Conference on Chemical Beam epitaxy and Related Growth Techniques [ICCBE-4], Nara, Japan, 1993.

2) (Invited) M. Mitsuhara, M. Ogasawara, M. Oishi, K. Kasaya, and H. Sugiura, "2-μm wavelength lasers using MOMBE-grown strained-layer InGaAs quantum wells": Third International Conference Mid-infrared Optoelectronics Materials and Devices [MIOMD-III], Aachen, Germany, 1999.

III. 国内学会発表

応用物理学会

1) 満原、伊賀、山田、杉浦、岡本, "(110)InP基板上InGaAs(P)のMOMBE成長": 第40回春季応用物理学関係連合講演会、1993.

2) 満原、伊賀、山本、岡本、山田、杉浦, "(110)InP基板上InGaAs(P)のMOMBE成長 (II)": 第54回秋季応用物理学関係連合講演会、1993.

3) 満原、伊賀、中尾、杉浦, "BeドープInGaAsPのMOMBE成長": 第41回春季応用物理学関係連合講演会、1994.

4) 満原、伊賀、馬渡、大橋、中尾、杉浦, "MOMBE成長InGaAsP/InGaAsP 変調ドープMQWの光学的評価": 第55回秋季応用物理学関係連合講演会、1994.

5) 満原、小笠原、杉浦, "Be($CH_3C_5H_4$)$_2$を用いたp型InPのMOMBE成長": 第56回秋季応用物理学関係連合講演会、1995.

6) 満原、小笠原、杉浦、香川, "MOMBE成長BeドープInPにおける固体およびガスドーパント原料の比較": 第43回春季応用物理学関係連合講演会、1996.

7) 満原、小笠原、大石、杉浦、中尾, "MOMBEによる高圧縮歪InGaAs/InGaAs MQWの成長と2μm帯LDへの応用": 第44回春季応用物理学関係連合講演会、1997.

8) 満原、小笠原、大石、杉浦、中尾, "MOMBEによる高圧縮歪InGaAs/InGaAsP MQWの成長": 第58回秋季応用物理学関係連合講演会、1997.

9) 満原、小笠原、大石、杉浦、中尾, "高圧縮歪InGaAs/InGaAs MQWのPL特性におけるV/III比の影響": 第45回春季応用物理学関係連合講演会、1998.

電子情報通信学会研究会

1) 満原、小笠原、杉浦, "Be($CH_3C_5H_4$)$_2$を用いたMOMBE成長によるInPへのベリリウムドーピング": 光エレクトロニクス研究会研究技術報告、仙台、11月、1995年.

2) 満原、小笠原、大石、笠谷、杉浦, " MOMBE成長によるInGaAs-歪MQWを用いた2μm帯レーザ": 量子エレクトロニクス研究会研究技術報告、東京、10月、1999年.

