

全光通信のための光変調器用半導体材料の研究

Growth and Characterization of GaInNAs Thin Films for All Optical Modulator

研究代表者 和歌山大学システム工学部精密物質学科 講師 宇野 和行
Associate Professor, Department of Material Science and Chemistry,
Faculty of Systems Engineering, Wakayama University, Kazuyuki UNO

和文アブストラクト

全光変調器用半導体デバイス用材料として有望な窒化物混晶半導体の1つである GaInNAs について、熱処理の影響を調べるためにX線微細構造吸収(XAFS)測定を行った。試料薄膜の成長は電子サイクロトロン共鳴プラズマ発生装置を有する分子線エピタキシ装置で行った。

XAFS 測定では、熱処理前後における GaInNAs 中の In 原子近傍の N 原子の配置に注目し、In 原子の K 吸収端(27.9keV)を測定した。XAFS 測定結果では、第1近接原子である N 原子からの明確なピークは得られなかったが、熱処理後に第2近接原子である Ga または In 原子の距離が短くなっている現象が明瞭に観測された。これは第1近接原子として N 原子が関与している可能性が高いことを意味する。シミュレーション結果とあわせた検討では、熱処理によって GaInNAs 中では原子の再配置が生じ、In と N の結合数が増加したというモデルが考えられる。

Abstract

GaInNAs is a III-V nitride material and a very promising material for an all-optical modulator. We have carried out X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements to examine the change of local atomic structure in GaInNAs thin films induced by thermal annealing, because thermally annealed GaInNAs thin films show drastically enhanced optical characterization compared to the as-grown thin films. The samples have been grown by molecular beam epitaxy (MBE) with an electron cyclotron resonance (ECR) plasma source.

In our XAFS measurements, we have measured X-ray absorption around In-K edge (27.9keV). Direct observation of nitrogen atoms as the first neighbor of In atoms was very difficult due to their small scattering factor. However, the first and second neighbor interatomic distance from In atoms in as-grown and annealed GaInNAs thin films has been successfully estimated. Clear change of the atomic alignment has been observed by the annealing. Comparing with the simulated results, the change of atomic alignment occurs around N atoms due to the annealing.

1. 研究背景

現在、高速ネットワークの基幹系に用いられている石英光ファイバ通信では波長多重方式が多く用いられ、1波長あたりの通信速度では10-40Gbps (bps; ビット毎秒)が実現されている。しかし1波長あたり100G-1Tbpsにして

広帯域化をはかる場合、電気信号を用いてこのような高速光パルス列を自在に操ることは非常に困難であると考えられる。そこで、電気信号で光をON/OFFするのではなく、光で直接に光をON/OFFする光変調器が求められている。このような光変調器を実現するための構造として、量子

井戸を用いたものが提案され、デバイスの原理実験も行われた [1]。ところが石英光ファイバ通信に利用できる $1.3 \sim 1.55 \mu\text{m}$ の光を操るデバイス構造ははまだ実現されていない。その原因の一つとして、十分に深いエネルギーをもった半導体量子井戸構造が実現されていないことが挙げられる。本研究では窒化物半導体材料の一つである GaInNAs と AlGaAs とを組み合わせ量子井戸を構成することで深いエネルギーをもつ量子井戸が実現できることを利用すると、石英光ファイバ通信に対応可能な全光変調器を実現できると考えている。

本研究で取り扱う GaInNAs は窒化物半導体の一つであり、GaAs 基板に格子整合してエピタキシャル薄膜が形成できるという特長をもつ。この材料はもっぱら石英光ファイバ通信用面発光レーザーを企図して開発が進んでいる [2, 3]。一般に GaInNAs では結晶性を改善するために熱処理を行う。熱処理を行うとフォトルミネセンスの強度が増大するが、同時に発光波長が短波長化するという現象を示す。この現象は発光波長を長波長化したい目的とは反するため、その原因について SIMS や FTIR 測定を用いて調べた結果がいくつか報告されている [4, 5]。これらの報告では、窒素の結晶からの再蒸発 [5] や Ga と N 間の結合長が短くなる [6] といったことが原因として考えられている。本研究では、熱処理を行う温度が高くなるとフォトルミネセンスの強度が大きくなるという現象に注目し、GaInNAs では熱処理によって単なる結晶構造の改善や窒素の脱離だけではなく、In 原子と N 原子の結合数が増加する、すなわち一種の相分離が薄膜内で進行するというモデルを立てた [7-9]。このことを検証するために X 線微細構造吸収 (X-ray absorption fine structure; XAFS) 測定を行った。初期の結果 [7-9] においては第 1 近接原子である N 原子からのピークや第 2 近接原子からのピークが明瞭ではなかったため不十分な検討しか行えなかった。今回の研究では試料を約 30K の低温にして XAFS 測定を行った結果、第 2 近接原子のピークが明瞭になり、上記のモデルを支持する結果を得ることができたので報告する。

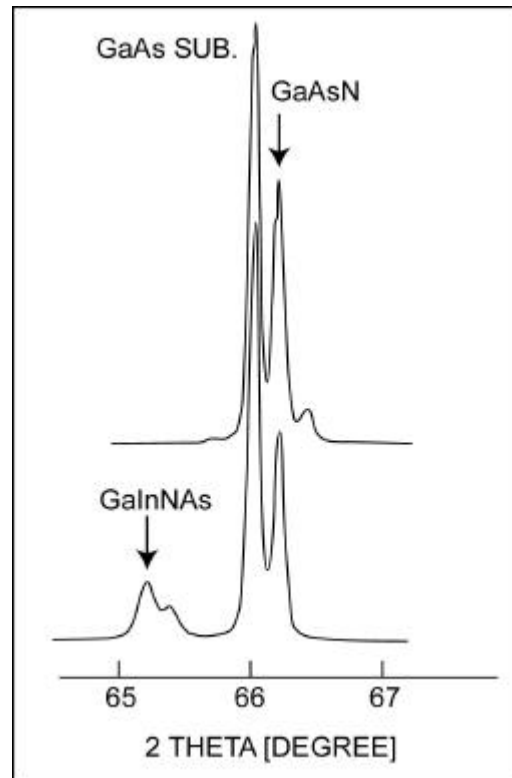


Fig.1 X-ray diffraction θ - ω curves of the (004) peaks from a GaAsN and GaInNAs films on GaAs.

2. 実験

薄膜試料の作製は分子線エピタキシ (Molecular Beam Epitaxy; MBE) 法にて行った。窒素の添加方法は電子サイクロトロン共鳴 (Electron Cyclotron Resonance; ECR) プラズマ源により窒素ガスを分解することで行った。基板は GaAs (001) 面を用い、成長時の基板温度は 480 とした。GaAs の成長速度は $0.5 \mu\text{m/hr}$ 、ECR プラズマへの窒素ガス流量は 1.0 sccm 、入射マイクロ波電力は 300W であった。基板にはまず $0.5 \mu\text{m}$ の GaAs 緩衝層を設け、その上に $0.3 \mu\text{m}$ の GaInNAs 層を成長した。窒素添加濃度を調べるために、同じ構造の GaAsN 薄膜も同条件で成長した。

図 1 に ω - 2θ 法によって測定した GaAsN および GaInNAs 成長層からの X 線回折カーブを示す。GaAs 基板からの格子定数差を考慮し、このデータから成長した GaInNAs 薄膜の In および N 組成を $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{N}_{0.013}\text{As}_{0.987}$ と決定した。熱

処理は MBE 成長室内で As 原子を照射しながら 600 で 1 分間行った。

XAFS 測定は兵庫県播磨リサーチパークにある SPring8 にて行った。GaInNAs 中の In および N の原子配置を調べるにあたっては In の K 吸収端 (27.9keV) を用いた。これは、Ga および As 原子は基板に数多くあるために成長層の情報が得られないこと、N 原子は吸収端が軟 X 線領域にあって波長が長く XAFS 測定が行えないためである。測定にあたっては蛍光 XAFS 法を使用した。その際、Ga からの蛍光を除き、In からの蛍光のみを検出するために、19 素子 Ge ディテクタの直前にカットフィルタとして 3mm 厚の Al 板を配置した。また、特に今回の XAFS 測定では測定精度を上げるために試料を約 30K に冷却し、格子振動を抑制した上で XAFS 測定を行った。

3. 実験結果と考察

図 2 に XAFS 測定結果を In 原子からの動径関数に変換したスペクトルを実線として、シミュレーション結果を破線として示す。スペクトルにおけるピークはその位置に何らかの原子があることを示す。ただし動径関数は X 線による干渉の効果を含んでいるので、正確に In 原子からの距離を示すものではないことに注意しなければならない。

図 2 において、2.2 の位置にある大きなピークは As 原子を示しているものと考えられる。N 原子からのピークがあるとすれば 1.8~1.9 近辺に現れると考えられるが、今回の測定結果ではアニールの有無にかかわらず観測できていない。シミュレーション結果でも N 原子のピークが現れていないことから、これは N 原子の散乱因子が小さいためにそもそも測定は大変に困難であることが考えられる。

図 2 に実線で示した測定結果におけるピークのうち、A, B, C の各ピークは In の第 2 近接原子からのピークである。今回の XAFS 測定では試料を低温にして測定したため、格子振動が抑制され、第 2 近接原子からの散乱が明確に測定できたものと考えられる。測定結果からは、熱処理を行った試料からのみピーク A が観測された。

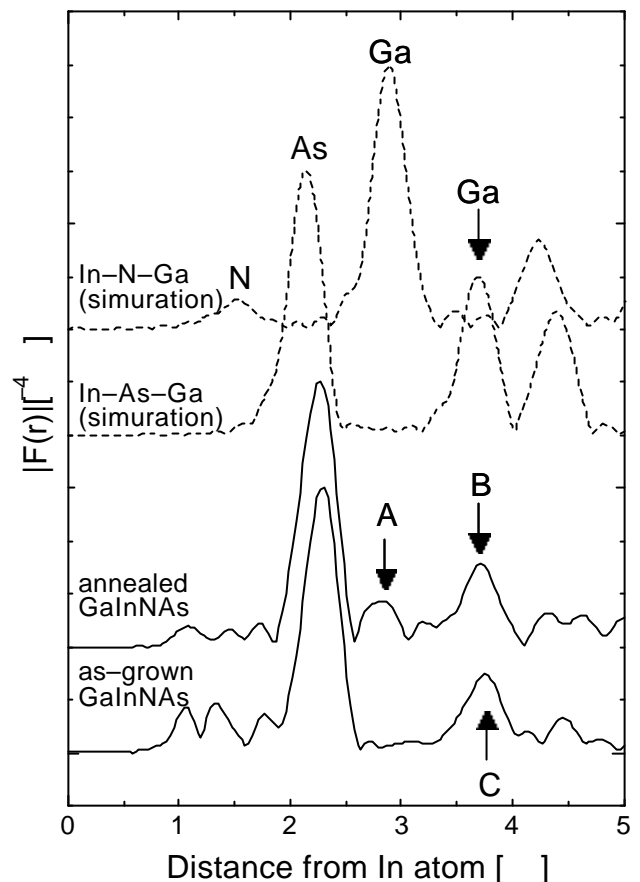


Fig. 2 : Solid lines show radial distribution function around In atoms of the as-grown and the annealed GaInNAs samples. Broken lines show simulated results for two models of bond alignments of (a)In-As-Ga and (b)In-N-Ga

これらのピークがどの原子に由来するのかを考えるためにシミュレーションによる検討を行った。モデルとしては次の 2 つのものを考えた。(a) In-As-Ga と並んでおり、第 1 近接原子に As 原子を有するもの、および (b) In-N-Ga と並んでおり、第 1 近接原子に N 原子を有するものである。共に最初に書いた In が吸収原子である In 原子である。ボンドの長さは (a) においては GaAs のボンドと同じ長さを、(b) においては GaN のボンドと同じ長さを仮定した。その結果、ピーク B および C は (a) における第 2 近接原子である Ga 原子の位置に該当し、ピーク A は (b) における第 2 近接原子である Ga に該当することが分かった。

以上の結果はすなわち、熱処理を行うことによって第 1 近接原子に窒素を有する In 原子が増加したことを示している。しかしながらこの結果は

熱処理によって原子の結合長が短くなったことを否定するものではない。つまり、熱処理をしない結晶においては In 原子と N 原子の結合長が長くなっていて (a) と (b) の構造差が区別できなかったが、熱処理を行うことで構造差が区別できるようになったというモデルを否定できないということである。この事柄を解決するためには、STM 等プローブ顕微鏡による直接観察や第一原理計算による結晶格子の安定性に関する議論を行わなければならない。

4. まとめ

低温 XAFS 測定によって GaInNAs 薄膜の熱処理前後の原子構造解析を行った。その結果、熱処理を行うことで In 原子と N 原子の結合数が増加するというモデルが説明できる結果を得た。しかし測定結果に関して他の解釈も成立するので、他の測定手段や第一原理計算による検討も加える必要がある。

謝辞

測定にあたり、(財)高輝度光科学研究センター (JASRI) の宇留賀氏には大変お世話になりました。感謝いたします。

本研究に関する発表

- "High-intensity 1.3-1.6mm Luminescence and Structural Changes on Anneal from MBE Grown (Ga,In)(N,As,Sb), V.Gambin, V.Lordi, W.Ha, M.Wistey, K.Voltz, S.Bank, H.Yuen, J.Harris, S.Kim, D.Chamberlin, J.Rosner, S.Friedrich, T.Takizawa, and K.Uno, MBE XII, Sep. 19, 2002.
- "Nearest-Neighbor Configuration in (GaIn)(NAs) Probed by X-Ray Absorption Spectroscopy", V.Lordi, V.Gambin, S.Friedrich, T.Funk, T.Takizawa, K.Uno, and J.S.Harris, Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 145505.
- "Structural changes on annealing of MBE growth (Ga,In)(N,As) as measured by X-ray absorption fine structure", V.Gambin, V.Lordi, W.Ha, W.Wistey,

T.Takizawa, K.Uno, S.Friedrich, and J.Harris, J. Cryst. Growth **251** (2003) 408.

- "Thermal Annealing Effect in GaInNAs Thin Films Estimated by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy", Kazuyuki.Uno, Masako.Yamada, Toshiyuki.Takizawa, and Ichiro.Tanaka, 2003 International Conference on Solid State Device and Materials, Sep 16-18, 2003, Tokyo, Japan, to be submitted.
- K.Uno, T.Takizawa, M.Yamada, and Ichiro Tanaka, "Structural changes on annealing of (Ga,In)(N,As) grown by ECR-MBE as measured by X-ray absorption fine structure spectroscopy", Appl. Phys.Lett., in preparation.

参考文献

- [1] T.Asano, S.Yoshizawa, and S.Noda, Appl.Phys.Lett. **77** (2000) 19.
- [2] M.Kondow, K.Uomi, A.Niwa, T.Kitatani, S.Watahiki, and Y.Yazawa, Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 1273.
- [3] M.Kondow, T.Kitatani, K.Nakahara, and T.Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L1355.
- [4] T.Kitatani, K.Nakahara, M.Kondow, K.Uomi, and T.Tanaka, J. Cryst. Growth **209** (2000) 345.
- [5] S.G.Spruytte, M.C. Larson, J.S.Harris, W.Wampler, P.Krispin, K.Ploog, and M.C.Larson, J. Appl. Phys. **89** (2001) 4401.
- [6] T.Kitatani, M.Kondow, and M.Kudo, Jpn. J. Appl.Phys. **40** (2001) L750.
- [7] T.Takizawa, Spring-8 User Experiment Report No. **9** (2002A).
- [8] V.Lordi, V.Gambin, S.Friedrich, T.Funk, T.Takizawa, K.Uno, and J.S.Harris, Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 145505.
- [9] V.Gambin, V.Lordi, W.Ha, W.Wistey, T.Takizawa, K.Uno, S.Friedrich, and J.Harris, J. Cryst. Growth **251** (2003) 408.