

# GaAs 基板上的長波長帯光通信用レーザの開発に向けた GaAs 基板上的 TlGaAs の MBE 成長の試み

梶川 靖友<sup>1)</sup>・朝比奈秀一<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>島根大学総合理工学部電子制御システム工学科

<sup>2)</sup>島根県立工業技術センター金属科

MBE growth of TlGaAs on GaAs substrates for fabricating long-wavelength laser diodes on GaAs substrates

Yasutomo KAJIKAWA

*Department of Electric and Control Systems Engineering, Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University, 1060 Nishi-Kawatsu, Matsue, Shimane 690-8504*

Shuichi ASAHINA

*Department of Metallurgy, Institute of Industrial Science and Technology, Shimane Pref. 219 Adakae, Higashiizumo-cho, Yatsuka-gun, Shimane 699-0108*

## Abstract

We report the growth of TlGaAs on (001) GaAs substrates by molecular beam epitaxy. X-ray diffraction measurements showed resolved peaks of  $Tl_xGa_{1-x}$ As epitaxial layers and GaAs substrates for the samples grown at substrate temperatures of 400–450°C. The peak separation of 30 arc sec observed in the X-ray rocking curves indicates the existence of  $Tl_xGa_{1-x}$ As epitaxial layers having Tl contents around  $x=0.0016$ .

## 1. はじめに

近年、光インターコネクションやアクセス用の光源として温度特性の優れた長波長帯 ( $1.3\ \mu\text{m}$ ,  $1.55\ \mu\text{m}$ ) の半導体レーザの要求が高まっている<sup>1)</sup>。現在、長波長帯の半導体レーザとしては InP 基板上に作製された InGaAsP レーザが用いられているが、このレーザでは温度特性が悪いので、使用に当たってはペルチエ素子などにより温度を一定に保つ必要があり、システムを高価なものにしている。温度特性が悪いのは、InP 基板に格子整合する InGaAsP 系混晶では十分な深さの量子井戸ポテンシャルが形成できないためと考えられている<sup>1)</sup>。ポテンシャル深さが十分でないため、温度が上がるとキャリアが井戸からオーバーフローしてレーザ発光に寄与しなくなる。

これに対し、GaAs 基板上に作製された InGaAs/AlGaAs ひずみ量子井戸レーザは温度特性が非常によい。これは、GaAs 基板に格子整合する AlGaAs が大きなバンドギャップをも

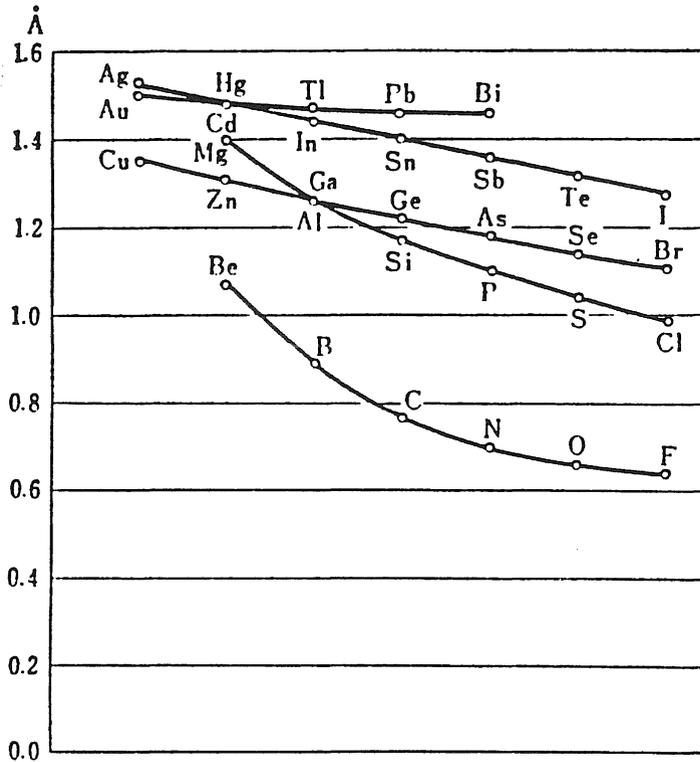


図1 いくつかの原子系列に対する共有結合半径。

つため、十分な深さの量子井戸ポテンシャルが形成できるためである。また、GaAs 基板は InP 基板に比べ大口径のものが使え、安価である。InGaAs 井戸層の In 組成を大きくすることにより、現在までに  $1.2\ \mu\text{m}$  までの発振波長のレーザが作製されている<sup>2)</sup>。しかし発振波長をさらに長波長化しようとする、InGaAs 井戸層と GaAs 基板との格子不整合が大きくなりすぎるため劣化が顕著で、GaAs 基板上では波長  $1.3\ \mu\text{m}$  および  $1.55\ \mu\text{m}$  のレーザを作製できなかった。

そこで我々は、GaAs 基板上で波長  $1.3\ \mu\text{m}$  および  $1.55\ \mu\text{m}$  のレーザを作製できる混晶系として TlGaAs を新たに提案する。

理論計算によると、TlAs はバンドギャップ  $-1.34\ \text{eV}$ 、すなわち半金属になると予測されている<sup>3)</sup>。一方、図 1 に示すように、Tl の共有結合半径は In とほとんど変わらないと予測される<sup>4)</sup>。したがって、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  量子井戸 (井戸幅  $\sim 8\ \text{nm}$ ) において発光波長を  $1.02\ \mu\text{m}$  にするための組成比 ( $x \sim 0.23$ ) と同じ組成比  $x$  をもつ  $\text{Tl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  量子井戸を作製すれば、GaAs 基板との格子不整合は  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の場合とほとんどかわらず、発光波長が  $1.3\ \mu\text{m}$  になると期待される。また  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  量子井戸において発光波長を  $1.06\ \mu\text{m}$  にす

るための組成比 ( $x \sim 0.27$ ) と同じ組成比  $x$  をもつ  $Tl_xGa_{1-x}As$  量子井戸を作製すれば、発光波長が  $1.55 \mu\text{m}$  になると期待される。

Tl の共有結合半径が In とほとんど変わらないのは以下のように説明される。

一般に、共有結合半径や金属結合半径などの原子半径は、同じ族では周期律表の下に行くにつれて増加し (傾向 1)、同じ周期内では右に行くほど減少する (傾向 2)<sup>5)</sup>。これは、同一族で下に行くほど価電子が主量子数の大きい軌道、すなわち広がり大きな殻に電子がはいり、また、同一周期で右に行くにつれて加わった電子は同じ殻に入るが核の有効電荷は増えるので軌道半径は縮小する。軌道半径は有効電荷に反比例するので、傾向 2 による原子番号が増加することによる原子半径縮小の傾きは周期律表の下に行くにつれてゆるやかになる。

ただし、傾向 1 があてはまらない場合がある。すなわち、第 6 周期の Hf~Au の原子半径は第 5 周期の Zr~Ag の原子半径より小さい。これは、Hf に先立って、4f 軌道に電子がはいって行く一連のランタノイドがあることに起因する。この現象はランタノイド収縮と呼ばれる<sup>6)</sup>。f 軌道は核電荷の遮蔽効果が小さいので核電荷の増加を打ち消しきれず、有効電荷が大きくなるので、すべての電子が引き込まれてこじんまりとした原子になる。このランタノイド収縮と、原子番号が増加することによる原子半径縮小の傾きが周期律表の下に行くにつれてゆるやかになるという効果のために、第 5 周期と第 6 周期の共有結合半径の間で周期律表を左から右に行くとき大小関係が入れ替わる。その入れ替わりの境目の Cd と Hg では共有結合半径はほとんど等しい。そのため、例えば CdTe と HgTe の格子定数はほとんど等しい。その右隣の In と Tl も入れ替わりの直後であり、共有結合半径の差はほとんどない。したがって、InAs と TlAs の格子定数もほとんど差がないと考えられるのである。

なお、第 6 周期におけるランタノイド収縮と同様な現象が第 4 周期にも見られる。すなわち第 4 周期では Sc~Zn で 3d 軌道が埋まるが、d 軌道も s 軌道や p 軌道ほど遮蔽効果が大きくないので、有効電荷が大きくなり、Zn まではすぐ上の第 3 周期の元素より原子半径が小さくなっている。この場合は、共有結合半径の大小関係の入れ替わりの境目は、Zn の次の Ga とその上の Al のところである。そのため、Ga と Al を構成要素とする二元化合物半導体は格子定数はほぼ等しい。このことのために AlGaAs/GaAs ヘテロ接合デバイスは成功しているのである。

本研究では、ランタノイド収縮の効果により Tl が In とほとんど共有結合半径が変わらないという現象を利用して、GaAs 基板上の InGaAs/GaAs ひずみ量子井戸レーザーにおいて In を Tl に置き換えることにより、GaAs 基板上で  $1.3 \mu\text{m}$  または  $1.55 \mu\text{m}$  の発振波長の半導体レーザーの作製を目指す。その第一歩として、分子線エピタキシー (MBE) 法により、GaAs 基板上に TlGaAs の成長を試みた。

## 2. 実験方法

蒸発源としては金属 Ga (6N)、金属 Tl (5N)、金属 As (6N) を用いた。基板は GaAs

(001)を用い, As 圧下 600°Cで熱的クリーニングを行なったあと, Ga セル, Tl セルのシャッターを開いて1時間成長した. As 圧は,  $1 \times 10^{-5}$  Torr 程度, また Ga セル温度は標準的には 1020°Cとした. この時の Ga Flux は  $1 \times 10^{-6}$  Torr 程度で, これは GaAs にして約 0.5  $\mu\text{m/h}$  の成長速度に相当する. 成長中の基板温度は 350°Cから 650°Cの間で変化させた.

成長した試料について, 4 結晶モノクロメータを有する X 線回折装置にて (004) X 線ロックアップカーブの測定をした. また, ノマルスキー型微分干渉顕微鏡で成長後の表面を観察した.

### 3. 実験結果

図 2 に, Tl セル温度と Tl Flux の関係を示す. この図から, Tl Flux は, 活性化エネルギー約 1.2 eV でセル温度とともに指数関数的に増加することがわかった. また, イオンゲージの比感度の特性表によると, Tl 原子は Ga 原子の約 3.6 倍の感度で検出される. このことから, イオンゲージでみて  $1 \times 10^{-6}$  Torr の Ga Flux に含まれる原子数とほぼ同じ原子数の Tl Flux を得るには, Tl セル温度を 575°Cに, また半分の原子数の Tl Flux を得るには, Tl セル温度を 540°Cにすればよいことがわかる.

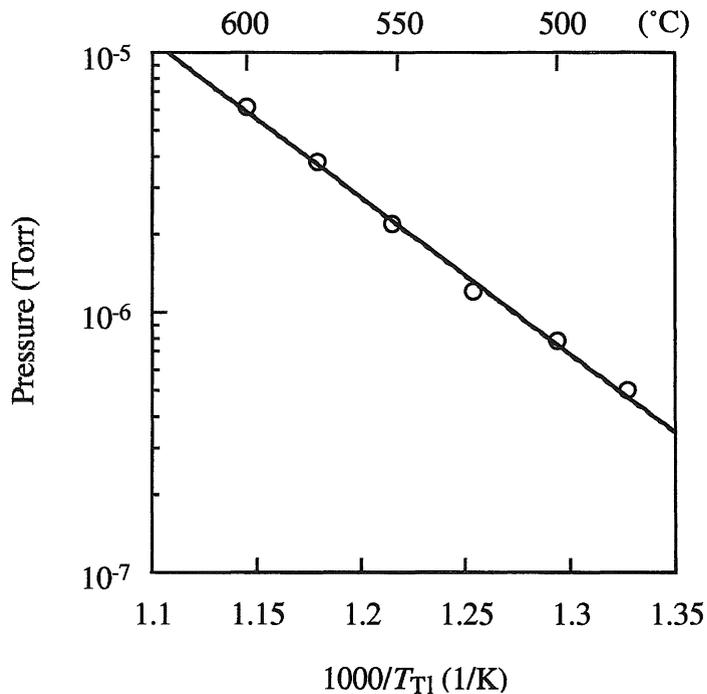


図 2 Tl セル温度と Tl Flux の関係.

そこで、 $1 \times 10^{-6}$  Torr の Ga Flux に含まれる原子数の約1.2倍の原子数の Tl Flux が得られる600°Cに Tlセル温度を固定し、成長時の基板温度を350°Cから650°Cまで変えて TlGaAs の成長を試みた。Ga と同様に Tl も完全に結晶中に取り込まれるなら、Tl 組成  $x \sim 0.55$  の  $Tl_xGa_{1-x}As$  が得られるはずである。

図3に基板温度400°Cで成長した試料の X線 ロッキングカーブを示す。GaAs 基板のピークの低角側に分離したピークが見られ、GaAs 基板よりも格子定数の大きいエピタキシャル層が成長されたことを表している。しかし、この分裂の大きさは回折角 ( $\omega$ ) でいうと  $30''$  しかなく、格子定数差でいうと0.01%しかない。もし、TlAs の格子定数を InAs と等しい  $6.058 \text{ \AA}$  と仮定すると、 $Tl_xGa_{1-x}As$  エピタキシャル層の Tl 組成  $x$  はわずかに0.0016となる。この試料では、測定によってはピークが分離されず、半値幅  $70''$  程度の広がった単一ピークしか現われない場合もあった。

基板温度450°Cで成長した試料の X線 ロッキングカーブでも同様に  $30''$  程度分離したピー

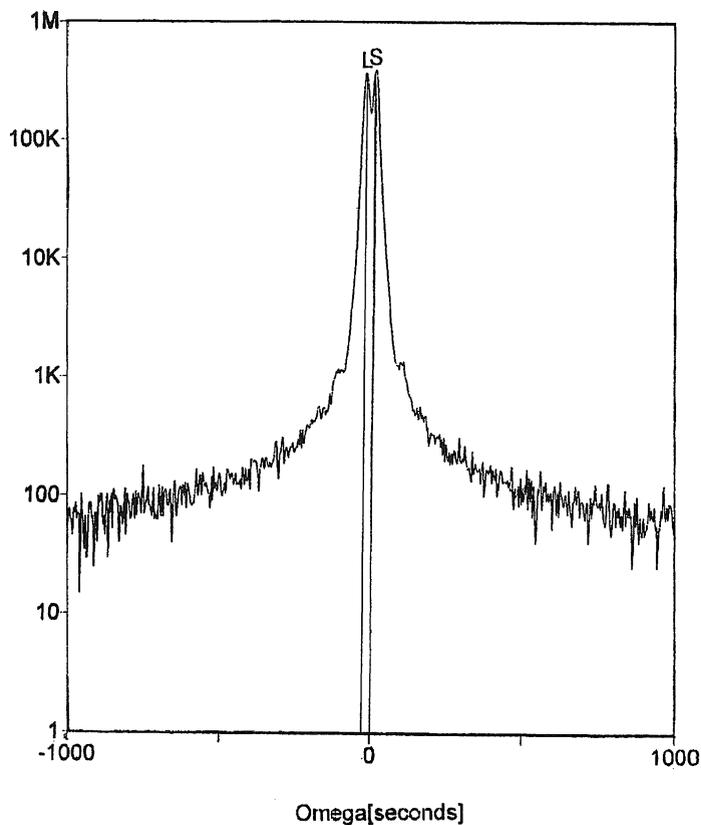


図3 基板温度400°Cで成長した試料の(004) X線 ロッキングカーブ。

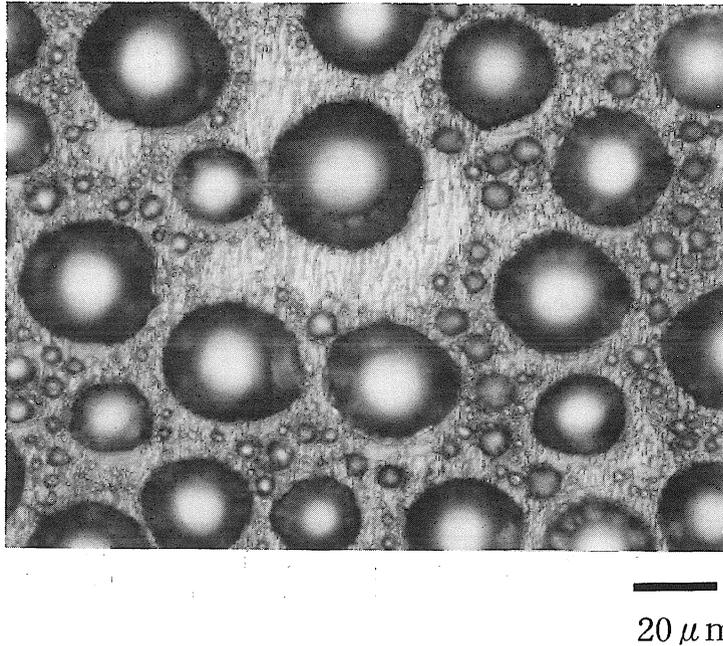


図4 基板温度350°Cで成長した試料の表面の顕微鏡写真.

クが見られた. 500°C, 550°C, 600°Cで成長した試料では分離したピークは見られず, 半値幅がそれぞれ 70°, 30°, 20° 程度の単一ピークが見られた. これらの表面を微分干渉顕微鏡で観察した結果, 通常の GaAs の MBE によるホモ成長に見られるような数  $\mu\text{m}$  の長さのオーバルディフェクトと, この大きさとほぼ同じ程度の周期でオーバルディフェクトと長い方向が一致した畳の目の様なうすらとした下地の模様が観測され, 一応は層状成長しているように見えた.

一方, 基板温度350°Cで成長した試料では, 図4の写真に示すように, 直径  $2\ \mu\text{m}$  から  $20\ \mu\text{m}$  程度の半球状の粒が見られ, この粒の上部にはファセットが見られた. このような半球状の粒は, Ga セルのシャッターを開けず, Tl セルと As セルのシャッターのみを開けて基板温度350°Cで TIAs を成長させようとした場合にも見られた. 一方, 基板温度を450°Cにして Tl セルと As セルのシャッターのみを開けた場合には, このような粒は観測されなかった.

Ga Flux に対する Tl Flux の比を大きくする目的で, Tl セル温度は600°Cのままで Ga セル温度を950°C, 800°Cと下げて, Ga Flux をそれぞれ  $2 \times 10^{-7}$  Torr,  $5 \times 10^{-8}$  Torr として成長しても, また, Ga セル温度を1020°Cに固定し, Tl セル温度を650°C, 700°Cと上げても, X線ロッキングカーブには半値幅 20-100° 程度の単一ピークが見られるだけでほとんど変化がなかった. また, 上記の Tl セルと As セルのシャッターのみを開けた場合の試料では,

基板温度350°Cのものでも450°Cのものでも GaAs 基板の回折ピークだけしか観測されなかった。

#### 4. 考 察

Pennsylvania State University のグループは、最近 GaAs 基板上的 TlAs および TlGaAs の成長について報告した<sup>7)</sup>。その報告によると、TlAs については、基板温度を450°Cから150°Cまで変え、また As/Tl の分子線流量比を1500から100まで変えても TlAs のエピタキシャル成長はできなかったとのことである。これは、基板温度350°C以上では Tl が再蒸発してしまうためであり、350°C以下では Tl は As<sub>4</sub> 分子と反応せず、Tl の液滴ができるためであるとしている。今回のわれわれの実験でも、基板温度450°Cでは Tl が再蒸発してしまい、基板温度350°Cでは Tl が As<sub>4</sub> 分子と反応せず、Tl の液滴ができたと思われる。

また、同グループは Tl の再蒸発が起きない300°Cの基板温度で Tl-rich な表面上に GaAs の成長を行ない、AES での分析の結果、この温度での Tl の GaAs への固溶限界は0.9%と見積っている。基板温度を245°Cに下げた成長では、Tl/Ga の分子線流量比が0.03 (1 ML/sec の GaAs の成長速度に対し Tl セル温度480°Cに相当) を越えると、Tl の顕著な表面偏析と Tl 液滴の生成が起き、X 線ロッキングカーブでは GaAs 基板のピークより低角側に160°離れたピークを観測している。われわれの実験で、ピーク分離が30°程度しかなかったのは、基板温度が400-450°Cと高く、Tl の偏析、再蒸発がより起きやすかったためと思われる。

われわれの実験で、基板温度を350°Cにして TlGaAs を成長したとき、表面に半球状の粒がみられたものの、X 線ロッキングカーブでさらに分裂の大きいピークが見られなかった理由はよくわからないが、半球状の粒にファセットが見られたことから、Tl の量がより多かったために、閃亜鉛鉱型ではなく、CsCl 型など他の結晶型の結晶ができた可能性も考えられる。

University of Utah のグループは OMVPE により、InSb および GaAs 基板に InTlSb の成長を試み、成長温度400-470°Cの範囲で InSb への Tl の固溶限界は1%以下と結論している<sup>8)</sup>。一方、大阪大学のグループは、ガスソース MBE により基板温度450°Cで InP 基板に TlInP の成長を行ない、任意の Tl 組成の TlInP が成長できることを示している<sup>9)</sup>。これは、恐らく Tl-P の結合はより強く、Tl の液相と P に相分離しにくいためと思われる。一方、Tl-Sb の結合は弱く、相分離しやすいと思われる。Tl-As の系は、Tl-P の系より Tl-Sb の系に似ていると思われる。

同じ砷化物であっても、大阪大学のグループは、基板温度450°Cで InP 基板に Tl 組成6%程度までの TlInGaAs の成長を達成している<sup>10)</sup>。これは、われわれの基板温度450°Cの GaAs 基板上的 TlGaAs 成長の結果とくらべると、はるかに大きな Tl 組成である。これは In が混晶の中にはいることにより Tl が入りやすくなるためか、格子定数の大きな InP 基板の影響のためと考えられる。InP 基板よりさらに格子定数の大きい InAs 基板上に成長させれば、やはり大きな Tl 組成の TlInGaAs または TlGaAs が成長できるかもしれない。

また、同グループは、InP 基板上的 TlInP や TlInGaP の成長では相分離が見られないのに対し、GaAs 基板の上に TlGaP を成長した場合には、TlP と GaP、それに GaAs に近い格子定数の TlGaP とに相分離することを報告している<sup>11)</sup>。このことは、In が混合剤のような働きをすることを示唆するものかもしれない。

## 5. ま と め

MBE 法により GaAs 基板の上に TlAs および TlGaAs の成長を試みた。基板温度 350°C では、TlAs や TlGaAs を成長させようとしても Tl が GaAs 基板上で As<sub>4</sub> と反応せず、Tl 液滴と思われる半球状の粒が観測された。基板温度 450°C での TlAs 成長は、Tl が再蒸発するため TlAs は成長されなかった。基板温度 400°C–450°C の TlGaAs 成長では、GaAs 中の Tl の固溶限界が小さくて表面偏析が激しく、表面偏析した Tl は再蒸発するため、大きな Tl 組成のものは得られなかったが、それでも (004) X 線回折ロッキングカーブにおいて、GaAs 基板のピークの低角側に 30° 程度分離した回折ピークが観測され、Tl 組成  $x=0.0016$  程度の Tl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As が成長されたことが確かめられた。

## 参 考 文 献

- 1) 石川 浩, 中嶋一雄, 応用物理, **68** (1999) 294.
- 2) D. Schlenker, 宮本智之, 陳 誌 標, 小山二三夫, 伊賀健一, 第46回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 (1999) 28a-B-10.
- 3) M. van Schilfgaade, A. Chen, S. Krishnamurthy, and A. Sher, Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 2714.
- 4) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, p. 246 (Cornell Univ. Press, 1960).
- 5) 石橋 晃, 応用物理, **63** (1994) 596.
- 6) D. F. Shriver, P. W. Atkins, and C. H. Langford, Inorganic Chemistry, Sec. 1.9, (Oxford Univ. Press, 1994).
- 7) D. I. Lubyshv, W. Z. Cai, G. L. Catchen, T. S. Mayer, and D. L. Miller, in Proceedings of the IEEE 24th International Symposium on Compound Semiconductors, edited by M. Melloch and M. A. Reed (Institute of Physics, 1998), pp. 126–130.
- 8) K. T. Huang, R. M. Cohen, and G. B. Stringfellow, J. Cryst. Growth **156** (1995) 320.
- 9) K. Yamamoto, H. Asahi, M. Fushida, K. Iwata, and S. Gonda, J. Appl. Phys. **81** (1997) 1704.
- 10) 竹中圭一, 朝日 一, 高 秀樹, 綾部篤志, 浅見久美子, 権田俊一, 尾江邦重, 第59回応用物理学学術講演会講演予稿集 (1998) 17a-YE-6.
- 11) H. Asahi, M. Fushida, K. Yamamoto, K. Iwata, H. Koh, K. Asami, S. Gonda, and K. Oe, J. Cryst. Growth **175/176** (1997) 1195.