

研究課題別評価

1 研究課題名:

副格子交換ヘテロ構造半導体の高度制御

2 研究者氏名:

近藤高志

3 研究のねらい:

本研究の目的は、副格子交換ヘテロ構造半導体を用いた疑似位相整合型非線形光学デバイスの実用化を見据えて、その基礎となる副格子交換エピタキシー技術の高度化を図ることにある。副格子交換エピタキシー法は、本研究者のオリジナルの技術で、閃亜鉛鉱型 III-V 族化合物半導体のエピタキシャル成長の際に IV 族中間層を挿入することにより、その上下で副格子の配列を交換すること、すなわち空間反転を実現することが可能となる。これまでの研究で、GaAs(100)基板上での GaAs/Ge/GaAs の組み合わせで、実際に副格子交換が可能であることを実証してきた。本研究では、これをさらに推し進めて、実用デバイスの作製の基盤としての副格子交換エピタキシー技術をより洗練させることと、より汎用の技術としてその一般性を高めることを第一の狙いとした。具体的には、高効率導波路デバイス作製に必要な再成長過程の最適化、GaAs 基板以外への拡張に取り組んだ。また、この手法と微細加工・最成長法とを組み合わせることで作製した導波路デバイスにおける波長変換特性の基礎評価、この種のデバイスが不可避免的に抱え込むことになる逆位相境界の特性評価、窒化物半導体の非線形光学特性評価、ランダム位相整合の適用の可否についても検討を加え、半導体疑似位相整合デバイスというまったく新しい分野の開拓の基礎を築くことを狙って研究を進めた。

4 研究成果:

1) GaAs 基板上副格子交換 AlGaAs 周期反転再成長の最適化

副格子交換エピタキシー法を用いた半導体疑似位相整合波長変換デバイスを実用化するためには、以下の条件を満たす再成長条件を確立する必要がある。ひとつは、波長変換効率に直接影響するデューティ比をコントロールするために反転・非反転境界(人工逆位相境界)が(100)基板に対して垂直に伝播するように制御すること、もうひとつは、伝搬損失を低減するために再成長表面・界面の平坦性を確保することである。GaAs(100)基板上の GaAs/Ge/GaAs 副格子交換エピタキシーと周期エッチング、MBE 再成長と化学機械研磨(CMP)による平坦化によって作製した周期反転 GaAs テンプレート上での GaAs の MBE 再成長について、最適化をおこない、上記の 2 点を満足する再成長条件を見出すことに成功した。

前者の逆位相境界の伝播方向は、MBE 成長時の V-III 比のみでほぼ完全に制御できる。GaAs 成長時の Ga と As のフラックス比を 44 前後に設定することにより、逆位相境界が垂直に伝播するようになる(V-III 比がこれよりも高くても低くても、逆位相境界は反転層が拡大する方向に傾く)。図 1 に最適条件(V/III = 44)で再成長した周期反転 GaAs と、非最適条件下(V/III = 33)で再成長したものの断面 SEM 像を示す。最適条件で成長した場合には、境界の結晶性も向上し、ステンエッチングを受けにくくなっていることもわかる(図中、上部の白い線が逆位相境界である)。

後者の再成長表面・界面の平坦性に関しては、もっぱら成長温度が支配的要因となっている。これは、再成長

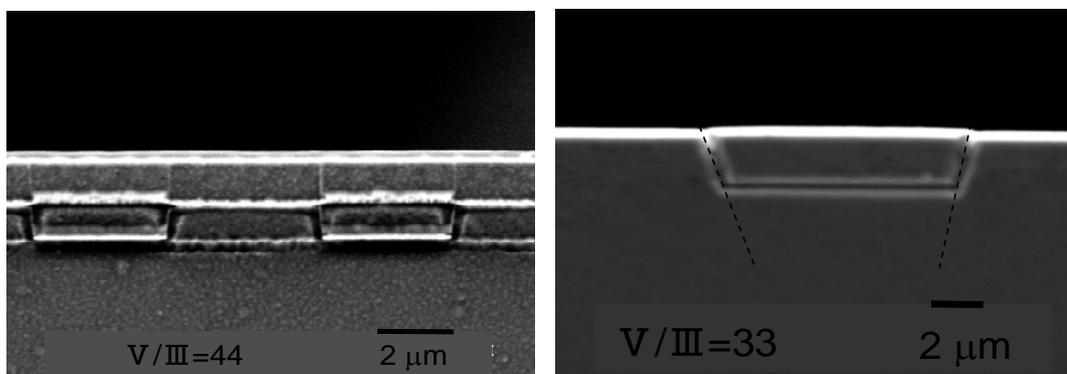


図 1 最適条件下(V/III = 44)で再成長した周期反転 GaAs(左)と非最適条件下で再成長した周期反転 GaAs(右)の断面 SEM 像。逆位相境界を可視化するためにステンエッチングを施した。

表面の段差発生が、基本的には GaAs(100)表面上での Ga 原子の異方性拡散がその原因となっており、拡散長の温度依存性を通じてこれを制御できるからである。GaAs(100)基板上での Ga 原子の拡散には異方性があり、 $[0\bar{1}1]$ 方向へ優先的に拡散することが知られている。周期反転 GaAs(100)テンプレート表面では、この優先拡散方向が互いに 90° 回転したドメインが交互に並んでおり、反転ドメイン上に到達した Ga 原子は $[0\bar{1}1]$ 方向へと拡散して非反転ドメインへと流れ込み、逆位相境界を越えたところで拡散方向が 90° 変化して境界と平行に拡散することになる。その結果、Ga 原子は境界付近に堆積して結晶化する。そのために、周期反転テンプレート上の GaAs 再成長において、特徴的な成長レートの空間分布が発生することになる。図 2(a)に 600°C で再成長した GaAs の表面 AFM 像を示す。逆位相境界の非反転ドメイン側に極端に膜厚の大きな部分が生じ、特徴的な膜厚の周期構造が形成されている。

これについて、定量的な評価をおこなうために、単純な定常状態の拡散方程式から出発して、シミュレーションをおこない、実験結果を再現することに成功した。図 3 に示したように、60 再成長した GaAs の膜厚分布は上式でほぼ完全に再現される。さらに、その温度依存性についても検討を加え、成長温度を下げることによって拡散長の異方性が小さくなり、その結果、再成長表面の段差を軽減できることを、理論、実験の両面から示すことができた。

以上の検討から、低温成長をおこなうことで、導波路デバイス化したときの伝播ロスの原因となる界面の段差を軽減できる可能性があることがあきらかとなった。十分な平坦化が可能であることを示すために、 300°C で GaAs 再成長の実験をおこなった結果を図 2(b)に示す。成長レート分布は小さくなり、残存段差の RMS 値は 4.5 nm まで小さくなることが確認できた。

実用的な導波路デバイスの作製にこぎつけるためには AlGaAs 混晶の MBE 再成長についても同様の検討をおこなう必要がある。Al 組成 70 % の AlGaAs を周期反転 GaAs(100)テンプレート上に $1.2\ \mu\text{m}/\text{h}$ のレートで 75 min. 間の再成長実験をおこなった。AlGaAs の場合にも GaAs の場合と同様、低温成長によって表面の平坦性が格段に改善できた。GaAs(100)表面上の Al の拡散長は Ga のものよりはるかに小さいといわれているので表面拡散の異方性は組成不均一を引き起こしているものと考えられる(成長した AlGaAs 試料の組成分布については現在分析中である)が、これも低温成長によって回避できているものと思われる。

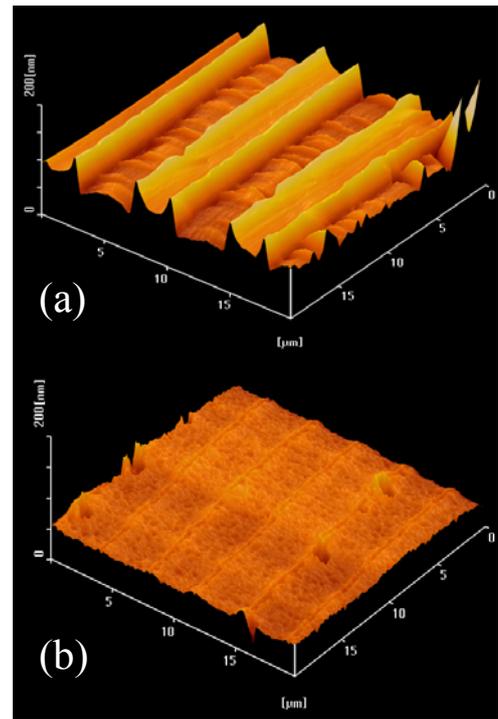


図 2 周期反転 GaAs(100)テンプレート上に MBE 再成長した GaAs の表面 AFM 像。(a)は再成長温度 600°C 、(b)は再成長温度 300°C 。

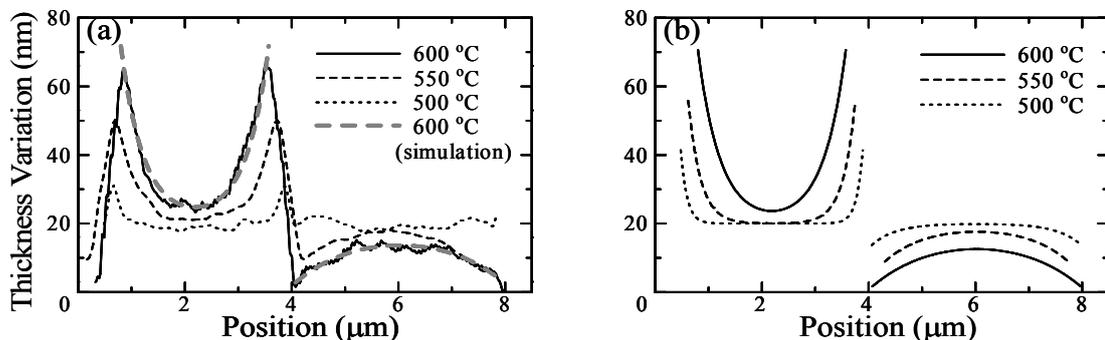


図 3 周期反転 GaAs(100)テンプレート上に再成長した GaAs の膜厚分布の温度依存性。(a)は実験結果 (AFM 像の 1 次元トレース)、(b)はシミュレーションの結果である。(a)には 600°C でのシミュレーションの結果をグレーの破線で示した。

2) 周期反転 GaAs 中の人工逆位相境界の微視的評価

副格子交換を伴う周期反転半導体をデバイスに用いる場合、反転ドメインと非反転ドメインの境界、すなわち逆位相境界の特性はデバイスの特性に大きな影響を与える可能性がある。これまで、Orientation Imaging Microscopy (OIM), 透過型電子顕微鏡(TEM), 走査型トンネル顕微鏡(STM), カソードルミネッセンス(CL)測定を通じて、GaAs(100)基板上に作製した周期反転 GaAs 中の(011)逆位相境界の微視的評価をおこなってきた。周期反転 GaAs 中の反転・非反転境界はたしかに原子レベルで結合しており、いわゆる逆位相境界となっていることがあきらかとなった。Ga と As の原子量が近いために、電子顕微鏡的手法で境界付近の原子配列を特定するには至っていない。STM を用いてこの逆位相境界の原子配列を特定すべく、現在実験を継続中である。少なくとも、バイアス電圧を変えることで、Ga 原子と As 原子を識別できることは確認済みである。また、走査型トンネル分光法(STS)を用いて、逆位相境界の電子構造の評価もおこなう予定である。

CL 測定によって逆位相境界の光学特性の評価をおこなった。反転ドメイン、非反転ドメインの CL はいずれもバルク GaAs のものと同じだが、逆位相境界の CL はこれらよりも高エネルギー側にシフトしている。これは、GaN の反転ドメイン境界(IDB)で観察される発光と異なり、ギャップ内に欠陥準位ができていたのではなく、バンド構造自体が変化していることを示すものである。逆位相境界の電子構造に関する理論的検討はほとんどおこなわれておらず、今後は、上記の STM 観察結果とあわせて、逆位相境界の電子構造についてさらに検討を加えていく必要があると考えている。

3) 周期反転 GaAs 導波路における疑似位相整合光パラメトリック効果

赤外域で動作する超小型光パラメトリックデバイスを念頭に置いて QPM 周期 7.6 μm の GaAs/AlGaAs リッジ型導波路を作製し、長さ 2 mm のデバイスでパラメトリック蛍光(parametric fluorescence: PF) 測定をおこなった。このデバイスの作製の際には、化学エッチングによってテンプレートを平坦化した。ポンプ光源として波長 1064 nm の cw Nd:YAG レーザを用い、短波長側のシグナル光を InGaAs PD でロックイン検出した。ポンプ光を TM 偏光でデバイスに入射したところ、結晶の対称性を反映して TE 偏光のシグナルが得られた。室温で得られたパラメトリック蛍光のスペクトルを図 4(a)に示す。ピーク波長、半値全幅はそれぞれ 1653 nm, 19 nm であった。これらの値は文献の屈折率データを用いた計算値 1655 nm, 18 nm とそれぞれよく一致した。QPM シグナルの半値幅から見積もった実効的相互作用長は 0.9 mm であった。

これはおそらく、残存段差による伝播ロスが強く影響しているものと考えられる。シグナルピークの短波長側のすそは、放射モードのアイドラ光に対応するシグナル光成分である。デバイスの温度を変えて測定したところ、図 4(b)のような温度チューニングカーブが得られ、その温度係数は波長 1.6 μm 付近で -1.3 nm/K , 3 μm 付近で 4.4 nm/K であった。

室温で、パラメトリックシグナル

光パワーのポンプ高強度依存性を測定した結果、シグナル強度は予想通りポンプ強度に比例して増加し、その傾きは上記の実効的相互作用長を考慮すると妥当なものであった。したがって、作製プロセスを改善して低損失化が実現できれば、高効率デバイスが実際に実現できるものと考えられる。デバイス長 10 mm, 反射率 99 % のミラーを設けた周期反転 GaAs SRO 導波路での発振閾値は十分に低く、CW 発振の半導体レーザや半導体レーザ励起固体レーザで容易に実現できるパワーレベルで発振可能であることが理論計算からわかっている。

4) InP基板上副格子交換の実現

副格子交換エピタキシー技術の、基盤の結晶成長法としての一般性を高めることを目的として、InP基板上での副格子交換の実現を図った。InPはGaAs/Geよりも約 4 %格子定数が大きく、格子整合するIV族中間層としてはGe_{0.74}Sn_{0.26}を用いる必要がある。しかしながら、GeSn混晶は立方晶相が最安定ではなく、そのMBE成長はきわめて困難であることがわかった。そこで、格子整合は取れないものの、良質な結晶成長の可能なGe中間層を

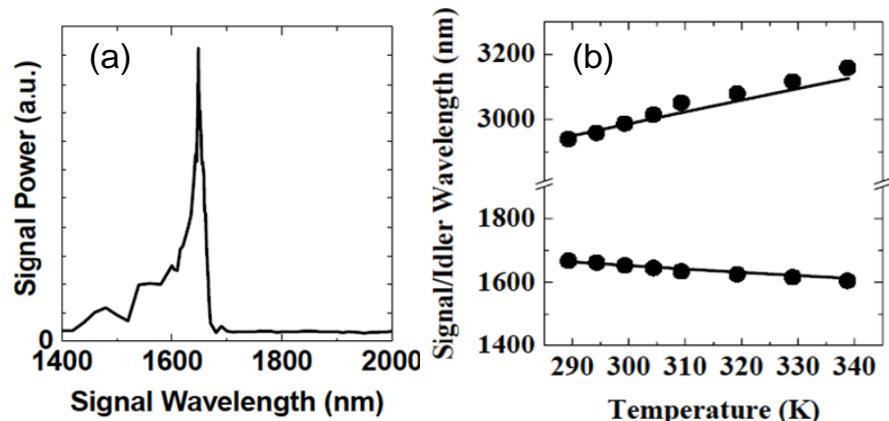


図 4 周期反転 GaAs 導波路におけるパラメトリック蛍光スペクトル(室温)(a)と蛍光ピーク波長の温度依存性(b)

用いてInP基板上での副格子交換の可否について検討をおこなった。

検討の対象としたのは、InP(100)基板上の $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{Ge}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ の系である。 $[0\bar{1}1]$ 方向に 4° 傾けたInP(100)基板上で、Ge中間層を臨界膜厚を超えて成長して緩和させることによってInGaAsエピタキシャル層の副格子交換が実現できることがあきらかとなった。Ge中間層の膜厚が臨界膜厚以下の場合や、基板のオフ方向が異なる場合には副格子交換が起こらないことから、InP基板上副格子交換においても、GaAs基板上副格子交換と同様、逆位相境界の自己消滅が副格子交換の実現に主要な役割を果たしていることがわかる。また、ほぼ同一の条件で、緩和したGe中間層上に副格子交換したGaAsエピタキシャル層を成長できることもあきらかにした。

5) GaNの非線形光学特性の精密評価

窒化物半導体を用いた紫外域波長変換デバイスへの展開をにらんで、GaNの非線形光学特性の精密評価をおこなった。六方晶系GaNのエピタキシャル薄膜の2次非線形光学定数に関する測定結果は多くの報告があるが、その値は互いに大きく異なるばかりでなく、その他の半導体の正確な非線形光学定数の値(これについてはわれわれのグループが多くの材料について精密な再評価をおこなってきた)と比較して大きすぎると感じられる。窒化物半導体は、今後非線形光学材料としても重要な役割を果たす可能性があり、また、副格子交換技術を用いた周期的空間反転構造の作製の可能性もわれわれを含めたいくつかのグループが検討を進めており、窒化物半導体の2次非線形光学特性を正確に評価しておくことはきわめて重要である。

サファイアc面基板上にMBEで成長したGaNのエピタキシャル薄膜について、透過型の回転メーカーフリンジ法によってその2次非線形光学定数の測定をおこなった。試料内での多重干渉効果をすべて取り込んだ解析をおこなうことにより、これらの測定結果から以下の値が得られた(参照物質として用いた $\alpha\text{-SiO}_2(d_{11}(1.064\mu\text{m}) = 0.3\text{ pm/V})$ との相対測定の結果)。

$$d_{31}(1.064\mu\text{m}) = +2.5\text{ pm/V}, \quad d_{33}(1.064\mu\text{m}) = -5.0\text{ pm/V}$$

これらの値は、従来値の半分程度、あるいは半分以下の大きさである。この差の最大の原因は、従来の測定・解析で無視されてきた多重干渉効果にあると考えられる。現在、MOVPE法で成長したGaNエピタキシャル膜についても同様の測定を進めており、早期にGaNの非線形光学特性の再評価の結果をまとめたいと考えている。

6) ランダム疑似位相整合に関する検討

ランダム疑似位相整合がどの程度実用性があるのかについて検討した。ランダム疑似位相整合における変換効率通常は疑似位相整合と比較すると l_c/L 程度小さいが、チェレンコフ放射型位相整合の場合と同程度の大きさであり、それなりに実用的な範囲である。ランダム疑似位相整合の利点は、厳密な位相整合を必要としないために、波長や温度の精密制御が一切必要ないことにある。これらを考慮すると、ハイパワー用途で十分な実用性がありそうにも思われる。しかしながら、以下の点に注意が必要である。ランダム疑似位相整合では、十分に大きなビーム系を確保することによって波長・温度依存性を排除し、かつ相互作用長に対する線形な依存性が得られており、ビーム断面内の強度分布を平均化することによってこれは達成される。逆に言えば、ランダム疑似位相整合の出力光は顕著な不均一強度分布(と当然ながら位相分布)を伴うことになる。cmオーダーの材料ではこれを回避することはできない。外部光学系により強度分布を補正するか、強度分布があってもかまわない用途を開拓する必要があるということになる。

5 自己評価:

副格子交換エピタキシーとそれを用いた導波路デバイス作製プロセスにおいては、逆位相境界を意図的に温存したまま高品質な結晶成長をおこなう必要があり、これは従来のエピタキシャル結晶成長技術にはないまったく新しい問題をわれわれに提示することになった。そのため、AlGaAs系副格子交換エピタキシー技術の高度化に関しては、当初予想しなかった問題があることがあきらかとなり、研究期間のほぼすべてをその解決に費やすこととなった。本質的な課題は解決することができたが、それを活かして高品質デバイスの作製までたどり着けなかったのは残念である。GaAs導波路におけるパラメトリック蛍光の観測は、半導体系疑似位相整合パラメトリックデバイスとして世界初の成功例となった。導波路の高品質化が今後必要であることはあきらかであるが、半導体疑似位相整合デバイスの可能性を示した実験として高い意義があったと考えている。窒化物系などのワイドギャップ半導体への展開は当初の研究計画に入っていなかったが、他のさきがけ研究者らとの共同研究をきっかけとして、新たな研究項目として積極的に取り組んだ。具体的な研究成果として外部に発表できるにはいたっていないが、今後の展開の基礎を築くことができたと考えている。

全体として、華々しい成果をあげることはできなかったが、半導体疑似位相整合非線形光学デバイスという新

しい技術の基盤としての副格子交換ヘテロ構造半導体に関して地道に基礎研究をおこない、今後の発展の基礎を築くことができ、有意義であったと自負している。

6 研究総括の見解:

コヒーレント光のエネルギー応用、情報応用が進む中で、非線形光学材料による波長変換素子の利用が広まっている。化合物半導体材料は実用化されているニオブ酸リチウムと比較すると、2次非線形光学定数が大きく、将来性があるが、変換効率を高めるために必要とされる擬似位相整合(QPM)構造の導入が困難であった。本研究がこれを解決する方法として提案した副格子交換法による周期構造の作成と制御性の向上が研究の課題である。

主要な研究成果は次の3点である。第1にInP基板上にGeバッファ層を介してInGaAs層を分子ビームエピタキシャル法で成長させる際基板結晶方位を適切に傾け、QPMに必要な副格子交換結晶成長を可能にしたこと;第2に平坦化処理後に行う再成長で発生する成長速度差の原因が異方性拡散によることを理論的、実験的に明らかにしたこと;第3にQPM構造を持つGaAs/AlGaAs系光導波路におけるパラメトリック蛍光で予想値の変換効率(単位長あたり)を実現したこと、などである。結晶成長の面内不均一性が解消されれば在来の非線形光学材料を凌駕すると予想される。

研究成果は4篇の英文原著論文、2篇の解説論文等として公表されている。また2003年度に高岡市民文化賞(学術研究)を受賞している。全体として予想された程度の達成度と評価する。

7 主な論文等:

(1)論文(原著論文)発表

- 1) H. Tachibana, T. Matsushita, K. Ara, and T. Kondo: "Quasi-Phase-Matched Parametric Fluorescence in Periodically Inverted GaAs Waveguides," Tech. Dig. Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO2003), CMA6 (2003).
- 2) T. Yamamura, T. Matsushita, T. Koitabashi and T. Kondo: "Influence of Anisotropic Diffusion of Ga Atoms on GaAs Growth on Alternately Inverted (100) Substrates," Jpn. J. Appl. Phys., **44**, L1397-1399 (2005).

他2編

(2)特許出願

研究期間累積件数: 1件

発明者: 近藤高志

発明の名称: 擬似位相整合型波長変換素子及びその製造方法

出願人: 国立大学法人 東京大学

出願番号(出願日): 特願 2003-351050(平成15年10月9日)

公開番号(公開日): 特開 2005-115150(平成17年4月28日)

(3)その他の成果

受賞

- 1) 第14回高岡市民文化賞(学術研究)「材料科学・非線形光学材料の特性評価と非線形光学デバイスへの応用に関する研究」(2003年4月).

著作

- 1) 近藤高志: 「分極反転デバイスの基礎と応用」(分担執筆, 宮澤信太郎・栗村直監修)(オプトロニクス社, 2005) "半導体材料" pp. 214-226.
- 2) 近藤高志: 「レーザーハンドブック」(分担執筆, レーザー学会編)(オーム社, 2005) "7.2 非線形光学材料" pp. 103-109, "8.2 バルク結晶による波長変換" pp. 112-118, "8.3 導波路を用いた波長変換" pp. 118-120, "9.1 1次の電気光学効果" pp. 126-132.

学会発表

- ・ 国内学会 計12件
- ・ 国際学会 計4件

- 1) H. Tachibana, T. Matsushita, K. Ara, and T. Kondo: "Quasi-Phase-Matched Parametric Fluorescence in Periodically Inverted GaAs Waveguides," Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO2003),

June 1--6, 2003, Baltimore, USA (CMA6).

- 2) T. Matsushita, H. Tachibana, S. Koh, and T. Kondo: "Fabrication of Periodically-Inverted GaAs Waveguides for Quasi-Phase-Matching Nonlinear Optical Devices," CLEO/Pacific Rim 2003, December 15--19, 2003, Taipei, Taiwan (TU4F-(5)-6).
- 3) T. Kondo: "Sublattice Reversal Epitaxy of Compound Semiconductors and its Application to Quasi Phase-Matching Wavelength Conversion Devices," The 7th China-Japan Symposium on Thin Films, September 20-22, 2004, Chengdu, China (78-91).
- 4) H. Yamamura, T. Matsushita, T. Koitabashi and T. Kondo: "Influence of Anisotropic Diffusion of Ga Atoms on GaAs growth on Periodically Inverted (100) Substrates," The 1st UT-SNU-TU Workshop on Nanomaterials, November 10-11, 2005, Tokyo, Japan (13-15).