

| | |
|------|---------------------------------------------|
| 氏名 | 富永 依里子 |
| 所属機関 | 広島大学 大学院先端物質科学研究科 量子物質科学専攻 |
| 研究題目 | ビスマス系 III-V 族半導体のバンド構造の解析 -温度無依存禁制帯幅の起源の解明- |

1. 研究の目的

【研究の全体構想：発振波長が温度に依存しない半導体レーザーの実現】

申請者の研究の最終目的は、ビスマス(Bi)系 III-V 族半導体を用いた発振波長が温度に依存しない半導体レーザーの実現である。

通信容量が飛躍的に増大するとして近年活発に利用が始まった波長分割多重(WDM)通信方式では、その光源となる半導体レーザーをペルチェ冷却素子上に搭載し、この素子に常に電流を流して温度を一定に制御している。これは、半導体レーザーの発振波長が温度により変動してしまうことによる。こうした冷却素子の存在は、低コスト化・省エネルギー化・省スペース化の観点から見て大きな問題であり、その解決のために周囲温度が変化しても発振波長が変動しない半導体レーザーの開発が求められている。

禁制帯幅が温度無依存性を有する半導体をレーザーの活性層に適用することで、半導体レーザーの発振波長を温度無依存化することができる。このため Bi 系 III-V 族半導体は、発振波長が温度に依存しない半導体レーザーを実現する材料として近年世界的に注目を集めている。

【本研究の目的：温度無依存禁制帯幅の起源の解明】

本研究では、当該半導体の温度無依存禁制帯幅の起源を解明することを目的としている。Bi 系 III-V 族半導体では、III-V 族半導体の中に取り込む Bi 原子の量を変えることで、その禁制帯幅の温度無依存性を制御することができる。しかし、禁制帯幅が温度無依存化する理由は全く明らかになっていない。半導体レーザーの実用化に向けた設計に際しては、なぜ Bi 系 III-V 族半導体の禁制帯幅が温度無依存化するのかを明らかにし、どの程度の量の Bi 原子を取り込んだ当該半導体を活性層に適用すべきかを明確にする必要がある。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

本研究では、理論計算と実験、両方の側面から研究を進めている。以下ではそのそれぞれで得られた結果について述べる。

【本研究で得た結果①：理論計算により求めた GaAsBi の電子軌道】

本研究では、分子軌道法に基づいて GaAsBi の電子軌道に関する理論計算を行った。Ga 原子 32 個と As 原子 32 個を含む単位格子内の As の内の一つを Bi 原子に置換し、周期的境界条件を適用することで無限結晶とした。その計算結果から求めた電子軌道のエネルギーを図 1 に示す。軌道エネルギー 0 の準位が半導体のバンド構造の価電子帯上端に相当する。図 1 内の赤い四角で囲った通り、GaAs 結晶の電子軌道エネルギーと比較すると、GaAsBi の場合には価電子帯内に準位が形成されているのに加え、伝導帯内にも複数の準位が形成されている。これまでの他のグループによる先行研究では、Bi による局在準位は価電子帯頂上付近に形成されることが報告されてきたが、本計算結果は Bi 原子の電子軌道は GaAs のバンド構造の伝導帯下端付近にも影響を及ぼす可能性があることを示唆している。

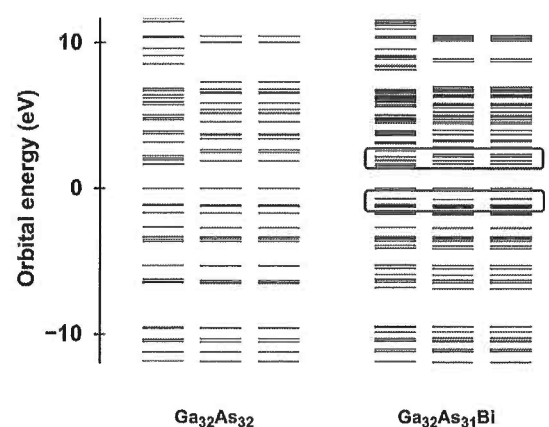


図 1 GaAs と GaAsBi の電子軌道エネルギー。

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

図 2 に、本理論計算から得られた GaAs と GaAsBi それぞれの価電子帯上端(HOMO)と伝導帯下端(LUMO)を構成している電子軌道の形状を示す。GaAs の場合には価電子帯上端と伝導帯下端はそれぞれ p 軌道の形状と s 軌道の形状を再現しているのに対し、GaAsBi の場合には価電子帯上端は p 軌道のような形状をしている一方、伝導帯下端は GaAs の場合と電子軌道の周期性が大きく異なっている。これが、図 1 において Bi の電子軌道が伝導帯下端に影響を及ぼすと考えた理由の一つである。

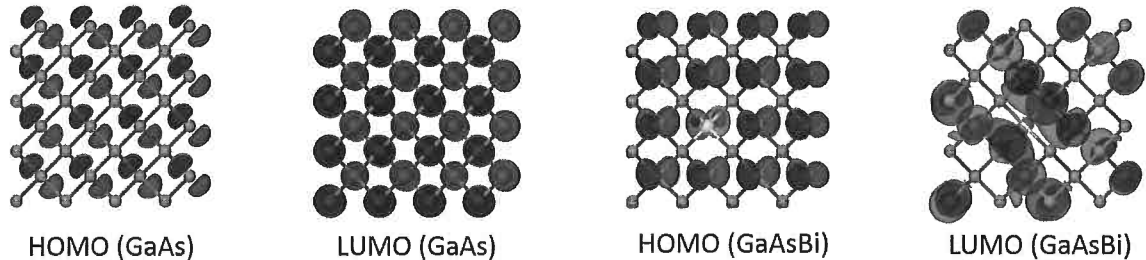


図 2 本研究によって明らかになった半導体結晶の価電子帯上端と伝導帯下端を構成している電子軌道の形状.

申請者は、Bi 原子の電子軌道が伝導帯下端に与えるこの影響が、禁制帯幅の温度無依存性の起源になっている可能性があるとして現時点で推測している。本研究の理論計算により、Bi 原子が GaAs のバンド構造に与える影響に関する新たな知見を得ることができた。

【本研究で得た結果②：低温成長 InGaAs を用いた新規結晶成長方法の実証】

当初、本研究では、図 3 に示すような GaAsBi を用いたテラヘルツ(THz)波発生検出用の光伝導アンテナ(PCA)を作成する予定であった。しかし、当該助成年度は分子線エピタキシャル(MBE)成長装置の不具合により、GaAsBi の成長ができなかった。

そこで、今後の比較対象として、GaAsBi が III-V-V 族 GaAs 系半導体であるのに対し、III-III-V 族 GaAs 系半導体の低温成長 InGaAs の結晶構造評価に取り組んだ。

近年、高感度かつ簡便な新しいセンシング技術として THz 時間領域分光法が注目を集めている。当該分光法によく用いられる代表的な THz 波発生検出素子が、図 3 に示した光伝導アンテナ(PCA)である。THz 技術分野では、THz

時間領域分光システムを世界的に普及させることを最終目的として、光通信帯光源が利用可能な PCA の実現が求められている。その PCA 用半導体材料の有力な候補として挙げられるのが低温成長 GaAs 系 III-V 族半導体である。PCA 用半導体には高抵抗、高移動度、短キャリア寿命という 3 つの特性が求められるが、これらの特性を十分に満たす決定的な低温成長 GaAs 系半導体はまだ得られていない。報告者は、当該半導体の最適成長条件やその基礎物性、成長条件と PCA の動作特性の相関などに独自に着目し、これらの解明を進めている。その過程において、報告者は、低温成長 GaAsBi を用いて PCA を作製し、THz 時間領域分光システム内の THz 波発生検出素子として当該 PCA を利用することで GaAsBi のバンド構造内に Bi 原子が形成する局在準位を実験的に明らかにできるという着想に至った。当該助成年度は、今後の低温成長 GaAsBi から成る PCA の THz 波発生検出特性の改善の指針を得るため、報告者のグループで MBE 成長条件を確立している低温成長 InGaAs の結晶構造の評価を行った。

その結果、図 4 に示す通り、アニールによって電子線回折パターンがハロー状のものから結晶を示す形状に変化し、180℃もの低温で、InP 基板上に MBE で形成したアモルファス InGaAs が 400℃以上の熱処理によって結晶化することを初めて明らかにすることができた。

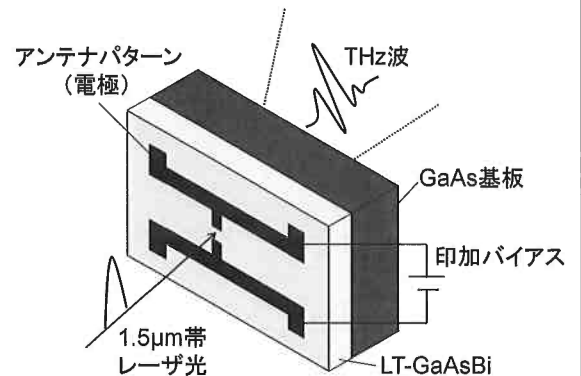


図 3. PCA と THz 波発生の様子.

これは、Si や Ge、SiGe 等の IV 族系化合物半導体でよく知られている固相エピタキシャル成長(Solid Phase Epitaxial Growth)が GaAs 系多元半導体混晶でも起こることを示した結果であると言える。

報告者のグループや他の研究グループでは既に低温成長 InGaAs から成る PCA を用いた THz 波の発生検出に成功しているが、その場合の MBE 成長温度は概ね 180°C 以下である。極めて低い MBE 成長温度が必要であり、低温成長 GaAs 系多元半導体から成る PCA の THz 波の発生検出にはこのような低温度領域での成長が鍵となっている可能性がある点に報告者は独自に着目した。今回の InGaAs の固相エピタキシャル成長の実証により、この成長方法は GaAsBi の場合にも適用すべき可能性があると考えられる。つまり、今後、本来の研究目的であった「GaAsBi の温度無依存性の起源の解明に向け、そのバンド構造内の Bi の局在準位を GaAsBi から成る PCA の THz 波発生検出特性によって明らかにする」ことを遂行するには、まず MBE 法でアモルファス GaAsBi を形成し、熱処理によって GaAsBi の固相エピタキシャル成長を行う必要があると考えられる。

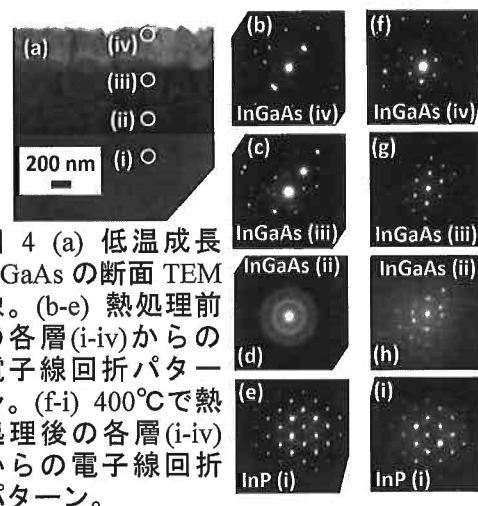


図 4 (a) 低温成長 InGaAs の断面 TEM 像。(b-e) 熱処理前の各層(i-iv)からの電子線回折パターン。(f-i) 400°Cで熱処理後の各層(i-iv)からの電子線回折パターン。

3. 研究の結論、今後の課題

本研究の結論は次の 2 点である。

- ①GaAs 内に取り込まれた Bi 原子の電子軌道は、GaAs の価電子帯と伝導帯の両方に影響を及ぼす可能性が示唆された。
- ②InGaAs の固相エピタキシャル成長が実証された。

今後の課題は次の 2 点である。

- (i) 上記①の理論計算による検証を行う。例えば、InGaAs や GaNAs の電子軌道エネルギーを同様の方法で計算し、過去の報告例(理論、実験共に)と矛盾が無いことを確認する。その上で、今回の GaAsBi の電子軌道エネルギーが正しく計算されていることを確認する。
- (ii) GaAsBi の固相エピタキシャル成長に取り組み、その PCA を用いた THz 波の発生検出を行う。また、X 線回折法やラザフォード後方散乱法を用いて固相エピタキシャル成長した GaAsBi の結晶性の評価を行い、本 GaAsBi が単結晶である場合には、本研究の従来の研究目的であった GaAsBi の禁制帯幅の温度無依存性の起源の解明に向けて(i)の理論計算の結果との比較を行う。

以上により、今後、当初の研究目的を達成できると考えている。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

MBE 法や有機金属気相成長法などに代表される従来の結晶成長方法を用いた場合、非常に高品質なエピタキシャル結晶が成長できる一方で、そのためには基板とエピタキシャル層の格子定数差をなるべく小さくしたり、臨界膜厚を考慮したりする必要がある。例えばこれまで、安価な Si 基板上の GaAs 系 III-V 族半導体の成長が試みられてきたが、高品質な半導体を得るのは比較的困難であった。

当該年度に見出した InGaAs の固相エピタキシー成長技術を基に、様々な半導体基板やガラス基板上に高品質 GaAs 系 III-V 族半導体結晶が成長できるようになれば、THz 波用 PCA への応用のみならず、電子デバイスと光学デバイスの両方の利点を併せ持った集積回路用エピタキシャル層や薄膜トランジスタが実現できるようになると考えられ、実用上その意義は大きい。

4. 2. 学術的価値

従来、発光ダイオードや半導体レーザー、トランジスタや太陽電池などの各種デバイスを構成している半導体結晶は高品質なものが求められてきた。一般に、高品質な半導体結晶は 600°C 以上の高温で成長され、低温成長では得られないと考えられている。THz 波発生検出用 PCA 用半導体に求められる 3 つの特性：高抵抗、高移動度、短キャリア寿命は、GaAs 系半導体の場合、低温で成長することにより結晶内に取り込まれる過剰 As によって得ることができる。つまり、THz 波発生検出用 PCA 用半導体の場合、『低温成長』こそが PCA の動作に必要であり、これは従来の結晶成長技術とは真逆の発想である。

本研究の遂行により、低温成長で過剰 As という結晶欠陥の取り込みを行う一方で、成長後の熱処理で高品質固相エピタキシー成長も可能になるということが明らかになれば、これまで結晶成長可能な温度領域とは認識されていなかった新しい低温結晶成長領域が切り開かれる。GaAs 系多元半導体混晶に対してこのような試みを行っている研究グループは世界的にも極めて珍しく、特に InGaAs の固相エピタキシャル成長は他に例を見ない。今後、本研究で取り組む予定であった GaAsBi の固相エピタキシャル成長にも成功すれば、様々な半導体基板上的様々な種類の半導体結晶成長が実現する可能性があり、これまでの半導体基板とエピタキシャル層の組合せの制約を超えた結晶成長技術が切り開かれる。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

(原著論文)

1. 「InP 基板上低温成長 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の結晶構造の成長温度依存性およびアニール温度依存性」, 富永 依里子, 角屋 豊, 材料, Vol. 64, No. 9, in press. 【採択決定済み、印刷中】
2. “(仮題) Thermal annealing effect to crystallization of low-temperature-grown $\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}$ on InP substrate”, Yoriko Tominaga, Yutaka Kadoya, Hitoshi Morioka, and Osamu Ueda, Manuscript in preparation. 【Applied Physics Express 誌に 2015 年 7 月中に投稿予定】

(国際会議)

1. Yoriko Tominaga and Yutaka Kadoya, “High-Resolution X-Ray Reciprocal Space Mapping of Low-Temperature-Grown $\text{In}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{As}$ on InP substrate”, 2015 Material Research Society (MRS2015) Spring Meeting, CC11.02, San Francisco, CA, USA, April 2015. (Oral)
2. (Invited) Yoriko Tominaga, and Yutaka Kadoya, “Crystal structure of low-temperature-grown $\text{In}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{As}$ ”, CMOS Emerging Technologies Research 2015 Symposium, R5, 11:50, Vancouver, Canada, May 2015.
3. (Late News) Yoriko Tominaga, Yutaka Kadoya, and Hitoshi Morioka, “Crystallization of Low-Temperature-Grown $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on InP substrate by Thermal Annealing”, 57th Electronic Materials Conference (EMC2015), L10, Columbus, OH, USA, June 2015. (Oral)
4. (Invited) Yoriko Tominaga, Yutaka Kadoya, and Hitoshi Morioka “Structural investigation of low-temperature-grown $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -What happens inside it?-”, 5th International Workshop on Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures (SemiconNano2015), Hsinchu, Taiwan, September 2015. 【講演決定済み】
5. (Invited) Yoriko Tominaga, Yutaka Kadoya, and Hitoshi Morioka “(仮題) Crystallization of low-temperature-grown $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on InP substrate”, CMOS Emerging Technologies Research 2016 Symposium, Montreal, Canada, May 2016. 【講演決定済み】

(国内学会等)

1. 「低温成長 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の結晶構造の成長温度依存性」, 富永依里子, 廣瀬伸悟, 角屋豊, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 13p-D4-9, 東海大学, 2015 年 3 月.
2. (依頼講演) 「InP 基板上低温成長 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の結晶構造 -低温成長によって何が起こるのか?-」, 富永依里子, 角屋豊, 神戸大学工学部 フォトニック材料学セミナー, 神戸大学 六甲台第 2 キャンパス, 2015 年 6 月
3. 「InP 基板上低温成長 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の結晶構造」, 廣瀬 伸悟, 平山 賢太郎, 富永 依里子, 角屋 豊, 日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会平成 27 年度第 1 回研究会, 大阪工業大学うめきたナレッジ, 2015 年 7 月発表予定
4. 「InP 基板に格子整合した低温成長 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の結晶構造」, 廣瀬伸悟, 平山 賢太郎, 富永 依里子, 角屋豊, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月発表予定.
5. 「低温成長 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の熱処理による結晶化」, 富永依里子, 角屋豊, 森岡仁, 上田修, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月発表予定.