

令和元年6月28日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02105

研究課題名(和文) ビスマス含有狭バンドギャップ半金属半導体混晶の創製とフォトニックデバイスへの応用

研究課題名(英文) Fabrication of bismuth-containing narrow-bandgap semimetal-semiconductor alloys and their application to photonic devices

研究代表者

吉本 昌広 (Yoshimoto, Masahiro)

京都工芸繊維大学・その他部局等・理事・副学長

研究者番号：20210776

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 27,200,000円

研究成果の概要(和文)：高輝度発光を示す高品位のGaAsBiを分子線エピタキシー法により製作した。GaAsBiレーザダイオードの発振しきい値電流の低減やGaAsBi太陽電池の開放電圧の増大を妨げているGaAsBiのテイル準位について、発光特性やGaAsBiフォトダイオードの波長応答をもとに解析し、成長温度を360℃から380℃にわずか20℃上昇するだけで、テイル準位が顕著に減少することを見出した。さらに、GaAsBiレーザダイオード、GaAsBi太陽電池、GaAsBiフォトダイオードを試作した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ビスマス含有半金属半導体混晶はGaAsやInP基板に格子整合しながら禁制帯幅が0.3から1.4 eVをカバーしたIII-V族半導体である。この半導体は、Biの混入による大きなナローギャップ効果、禁制帯幅の温度無依存化、大きなスピン軌道相互作用などの特異な物性を示す。本研究の成果は、高品位ビスマス含有半金属半導体混晶を得るための結晶成長の指針を明らかにし、また、この混晶を用いてレーザダイオードや太陽電池、フォトダイオードを試作したもので、この混晶の特性を活かしたフォトニックデバイスへの応用を切り開くことにつながる。

研究成果の概要(英文)：High quality GaAsBi exhibiting bright luminance was fabricated by molecular beam epitaxy. The tail states of GaAsBi, which prevents the reduction of the threshold current of GaAsBi laser diodes and the improvement of the open circuit voltage of GaAsBi solar cells, are analyzed based on the luminescence characteristics and the spectral response of GaAsBi photodiodes. It has been found that the tail states are significantly reduced only by raising the growth temperature from 360°C to 380°C for only 20°C. In addition, GaAsBi laser diodes, GaAsBi solar cells, and GaAsBi photodiodes were fabricated.

研究分野：半導体工学

キーワード：半導体 半金属 分子線エピタキシー 結晶成長 半金属半導体合金 レーザダイオード

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ビスマス含有半金属半導体混晶 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ は、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ 、 $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ 、 $\text{ZnO}_{1-x}\text{Se}_x$ などと同じく、原子サイズや電気陰性度、イオン化エネルギーなどが大きく異なる元素を含む highly mismatched alloys と呼ばれる半導体混晶である。Highly mismatched alloys の最も顕著な特徴は、組成変化による禁制帯幅の大きな変化である。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ では、数%程度の Bi 組成で禁制帯幅が大きく減少する。このような禁制帯幅の大きな減少は、 GaAs の価電子帯と Bi 原子の準位が共鳴して $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ の価電子帯が形成されるとするモデル (バンド反交差モデル) によって定量的に説明されている (図 1 挿入図参照)。

Bi 組成が大きくなると $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ の格子定数が大きくなるが、図 1 に示すように、例えば $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ に比べて、格子定数の増大による禁制帯幅の減少量が大きい。これは GaAs 基板に対して小さな格子不整合を維持しながらより広い範囲で禁制帯幅を制御できることを示している。さらに、 $\text{GaN}_y\text{As}_{1-x-y}\text{Bi}_x$ や $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ などの四元混晶は、 GaAs 基板や InP 基板に格子整合しながら禁制帯幅が 0.3 から 1.4 eV をカバーすることができる。

$\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ では特異な電子構造を反映して、禁制帯幅の温度依存性が低減する。レーザダイオードの発振波長の温度依存性を決める主因は禁制帯幅の温度依存性であるので、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ でレーザダイオードを製作すれば発振波長の温度無依存化が進められる。また、Bi 組成が 10% 以上の $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ では、禁制帯幅より Δso (価電子帯とスプリットオフバンドのエネルギー差、図 1 挿入図参照) が大きくなり、オージェ再結合が抑制できると予測されている。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ などを通信波長帯レーザ等の赤外レーザに応用すれば、オージェ再結合が抑制され、低しきい値化につながると期待されている。

本研究グループが世界で初めて光励起 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ レーザを 2010 年に実現した。その後、本研究グループをはじめ多くのグループが電流注入による $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ レーザダイオードを実現している。また、本グループは $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ レーザダイオードの発振波長の温度無依存化を実証した。一方、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ レーザダイオードの大きな発振しきい値が問題であった。図 2 に $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ レーザダイオードの発振しきい値電流について、本研究グループの結果を含む報告値を示す。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ レーザダイオードの発振しきい値電流は、実用レベルと比べて 1 桁以上大きい状態であった。

2. 研究の目的

$\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ は非平衡状態でのみ製作できる結晶材料であるので、結晶材料でありながらその電子物性は、製作の方法と条件に依存している。真の物性は未だ明確ではない。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ レーザダイオードの発振しきい値電流が大きなままであるのも、製作条件に $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ の物性が大きく依存しており、真の物性を引き出せていないためと考えられる。本研究は、高品位かつ高ビスマス組成のビスマス含有半金属半導体混晶を創製し、その真の物性を明確にして、低消費電力赤外レーザダイオードや近・中赤外線センサなどのフォトニックデバイスへの応用を切り開くことを目的としている。

3. 研究の方法

ビスマス含有半金属半導体混晶の製作と物性評価、さらにデバイス応用を本グループ内で一貫して進めた。

(1) ビスマス含有半金属半導体混晶の製作

超高真空装置を用いた分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 法により $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ と $\text{GaN}_y\text{As}_{1-x-y}\text{Bi}_x$ を製作した。Ga、As および Bi は固体蒸発源を用い、N には窒素プラズマを用いた。ビスマス含有半金属半導体混晶の製作に関しては、2003 年頃から世界に先駆けて取り組んでおり、十分な知見と経験を有している。

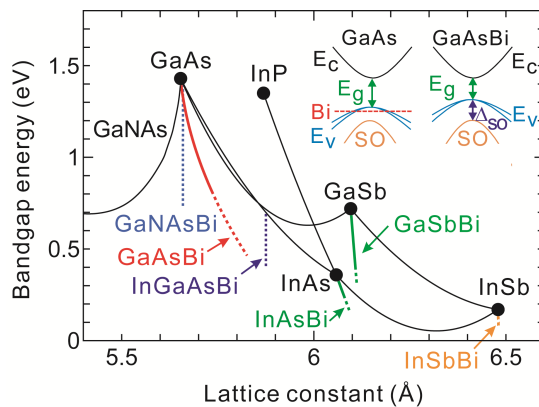


図 1 ビスマス含有半金属半導体混晶の格子定数と禁制帯幅の関係。

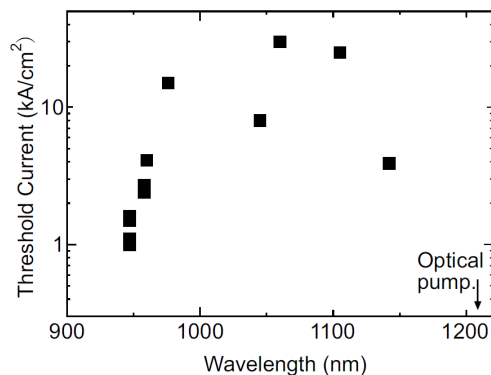


図 2 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ レーザダイオードの発振波長と発振しきい値電流の報告値。

(2) ビスマス含有半金属半導体混晶の物性評価

X線回折測定や、透過電子顕微鏡観察、原子間力顕微鏡観察、ホトルミネセンス (photoluminescence: PL) 測定などの標準的な物性測定に加えて、GaAs_{1-x}Bi_x 内の裾準位 (テイル準位) を評価するために GaAs_{1-x}Bi_x フォトダイオードの光応答スペクトルの測定を進めた。

(3) フォトニックデバイス (レーザダイオード、太陽電池、ホトダイオード) の試作

平成 28 年度採択の文部科学省先端研究基盤共用促進事業 (新たな共用システムの導入・運営) により整備した微細デバイス試作設備を用いてレーザダイオード、太陽電池、フォトダイオードを試作した。特に、これまで外注していた絶縁膜製作工程が同一試作ライン内で実施できるようになった。これによりレーザダイオードなどのデバイス試作の面では、十分なレベルの製作プロセスが実現できるようになった。また、企業から迎えた特任教員等でレーザダイオードやトランジスタの製作経験が豊富な企業研究者を研究分担者とし、レーザ構造の設計・製作を行った。試作したレーザダイオードの特性評価 (発振スペクトルや電流・光強度特性の測定など) を行った。

4. 研究成果

(1) GaAs_{1-x}Bi_x の結晶成長とその発光特性

臨界膜厚以下で GaAs_{1-x}Bi_x を成長した場合、図 3 に示すように、原子レベルで平坦な GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs 界面に起因する干渉パターンを有する X 線回折パターンが得られる。臨界膜厚以下では図 4 の膜厚 350nm の試料の写真にみられるように、ドロレットが存在しない平坦な試料表面が得られる。一方、図 4 の膜厚 700nm の試料のように、X 線回折逆格子マッピングで明らかに格子緩和した場合には、試料表面にクロスハッチがみられるようになる。この試料では、ドロレットの形成も見られる。得られた GaAs_{1-x}Bi_x は、図 5 に示すように高輝度のホトルミネセンスを示し、時間分解 PL 測定 (図 6) から 2 nse 程度の発光寿命が観測されている。この寿命は、すでに報告されている GaAs_{1-x}Bi_x の発光寿命と同程度である。GaAs_{1-x}Bi_x については、ドロレットのない平坦で良好な発光特性を有する成長層を確実に得られるようになった。

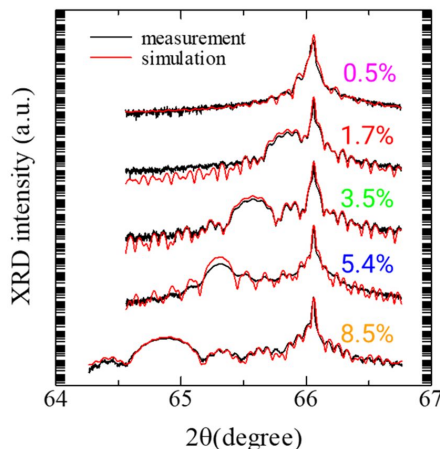


図 3 GaAs_{1-x}Bi_x 成長層の X 線回折パターン。図中の数字 (%) は Bi 組成 (x)。

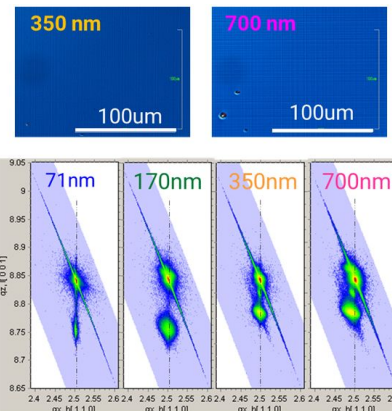


図 4 GaAs_{1-x}Bi_x 成長表面のノルマルスキーマ干渉顕微鏡像と X 線回折逆格子マッピング。数字は GaAs_{1-x}Bi_x の膜厚。

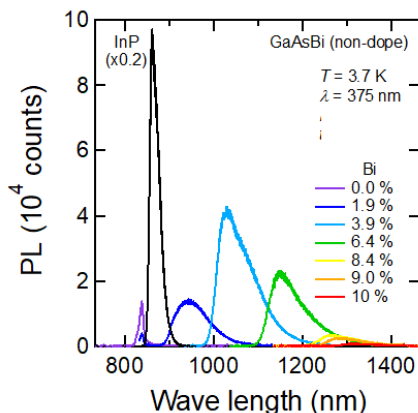


図 5 GaAs_{1-x}Bi_x 成長層の PL スペクトル。

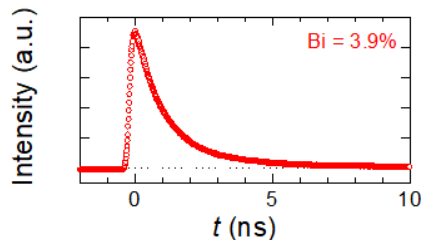


図 6 GaAs_{1-x}Bi_x 成長層の時間分解 PL。測定波長は 1025-1075 nm。

(2) GaAs_{1-x}Bi_x のテイル準位

これまでの研究では、PL の結果をもとに、GaAs_{1-x}Bi_x のテイル準位の存在がしばしば報告されてきた。GaAs よりも幅広い GaAs_{1-x}Bi_x の PL ピークがテイル準位の存在の根拠として考

えられてきた。GaAs_{1-x}Bi_xのPL測定でしばしば観測されるS字型の温度依存性(温度上昇により発光波長がレッドシフト、ブルーシフト、レッドシフトを示す特性)も、テイル準位の存在によるものであると説明されている。他方、他グループの詳細な分析により、GaAs_{1-x}Bi_x(x 3%)レーザダイオードにおいて、しきい値電流の80%が非発光再結合によって消費されると指摘されている。また、GaAs_{1-x}Bi_xレーザダイオードで見られる半値幅の大きい利得スペクトルや大きな光損失は、Biの不均一性によって説明されている。さらにGaAs_{1-x}Bi_x太陽電池の開放電圧が、禁制帯幅から予想される値より小さいのは、GaAs_{1-x}Bi_xのテイル準位によると考えられている。

このように、GaAs_{1-x}Bi_xをフォトニックデバイスに応用するうえで、テイル準位の低減が重要である。本研究では、GaAs_{1-x}Bi_xのテイル準位の低減に向けて、成長温度(T_{sub})がGaAs_{1-x}Bi_xのテイル準位に与える影響を調べた。GaAs_{1-x}Bi_x(x 5%)のテイル準位を評価するために、PL特性とサブバンドギャップ吸収を系統的に評価した。サブバンドギャップ吸収は、GaAs_{1-x}Bi_x pin フォトダイオードの光電流と励起波長の関係(図7)から求めた。

GaAs_{1-x}Bi_x(x 5%)を、成長温度360および380で製作した。GaAs_{1-x}Bi_xのテイル準位は、サブバンドギャップ吸収、低温でのPL、およびPLの温度依存性を測定して評価した。これらの測定結果はテイル準位に関して良好な一致を示し、成長温度を360から380にわずか20上昇するだけで、GaAs_{1-x}Bi_x中のテイル準位の形成を抑制できる(図8)。GaAs_{1-x}Bi_xのサブバンドギャップ吸収(図7)の傾き E_0 から計算したUrbachエネルギーは、GaAsの E_0 よりも明らかに大きい。一旦Bi原子が取り込まれると、おそらくBi原子のクラスタ化に起因してテイル準位が形成される。成長温度380では、Bi組成が増加するにつれて E_0 が減少した。Bi組成の増加する成長条件では、結晶成長中の表面でBi原子が増えることになる。その際、Bi原子のsurfactant効果によりBi原子のマイグレーションが促進され、Bi原子が均一に成長層に取り込まれ、その結果、テイル準位が減少したと考えられる。より高性能のGaAs_{1-x}Bi_xデバイスを実現するためにテイル準位の形成を抑制する必要があるが、そのためには、400以上で顕著になるBi原子の再脱離を抑制しつつ、できるだけ高い温度で結晶成長する方法を探る必要がある。

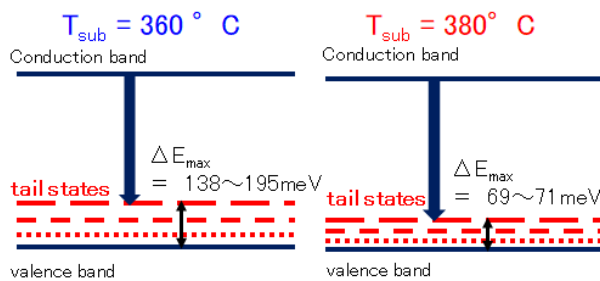
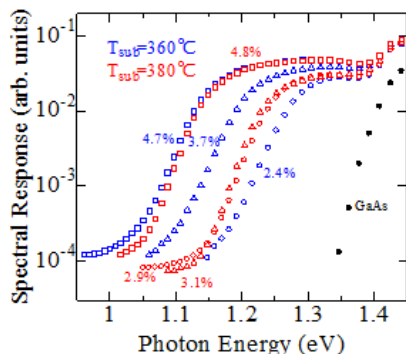


図8 GaAs_{1-x}Bi_xのテイル準位の成長温度による違い。

図7 GaAs_{1-x}Bi_x pin フォトダイオードの光電流と励起波長の関係。

(3) GaAs_{1-x}Bi_xのデバイス応用

レーザダイオードのしきい値低減の試み

GaAs_{1-x}Bi_xを用いてレーザダイオードを試作した。本グループでは、従来、SiO₂膜を用いた電流狭窄構造を作る工程に問題があった。液相原料(TEOS)を用いたCVD法により、図9示す電流狭窄構造を製作した。試料からは、図9の写真に示すように、発光(エレクトロルミネセンス)が得られ、注入電流の増加に伴い、ノンリニアに発光強度が増加したが、レーザ発振には至らなかった。光励起によりGaAs_{1-x}Bi_xはレーザ発振しており、素子構造やクラッド層のドーピング条件に問題があったと考えている。前項で明らかにしたテイル準位を低減する成長条件でのGaAs_{1-x}Bi_xの結晶成長と合わせて、引き続きしきい値電流の低減に挑戦する予定である。

太陽電池の試作

有機塗布膜であるPEDOT:PSSをGaAs_{1-x}Bi_x薄膜上スピコーティングして、GaAs_{1-x}Bi_x有機無機太陽電池を試作した。製作した各太陽電池の暗電流-電圧特性は、理想因子1.5~2.0の整流特性を示した。図10に光照射時の電流電圧特性を示す。太陽電池の開放電圧は、

AuGeNi	
SiO ₂	SiO ₂
200nm n-GaAs contact	
1000nm n-Al ₃₀ Ga ₇₀ As clad	
60nm n-Al ₁₅ Ga ₈₅ As	
100nm GaAs _{1-x} Bi _x	
60nm p-Al ₁₅ Ga ₈₅ As	
1000nm p-Al ₃₀ Ga ₇₀ As clad	
200nm p-GaAs buffer	
p-GaAs sub.	



図9 GaAs_{1-x}Bi_xレーザダイオードの構造と発光の様子。写真の中の赤丸の中がレーザダイオードからの発光(赤外像)。

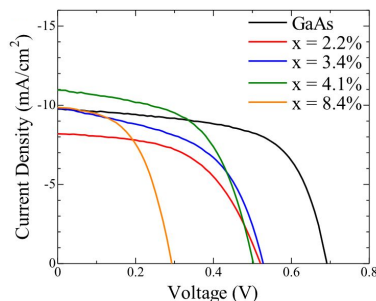


図10 PEDOT:PSS/GaAs_{1-x}Bi_x有機無機太陽電池の光照射(AM1.5、100mW/cm²)時の電流電圧特性。

GaAs_{1-x}Bi_x の Bi 組成の増加とともに減少した。スペクトル応答から、太陽電池の吸収端は、Bi 組成が増加するにつれてナローバンドギャップ化し、近赤外領域で～1eV に達することを明らかにした。GaAs_{1-x}Bi_x は太陽電池材料としても期待できる。

(4) GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x への展開

本研究グループでは 2004 年に世界で初めて GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x の結晶成長を行ったが、当時の MBE チャンバーは水冷式で十分な超高真空状態を実現できていなかった。今回、液体窒素冷却の MBE チャンバーで超高真空状態を改善し、高品質の GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x の成長を試みた。X 線回折でフリンジの見える、界面の平坦な GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x が得られた。試料をアニールすることで PL 発光が得られた。少なくとも 2004 年頃のものに近い品質の GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x が得られた。この GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x を用いてフォトダイオードを試作した。N 組成が増えるに従い、ナローバンドギャップ化する様子(図 11)は見られたが、フォトダイオードとしては十分な性能を持つものは得られなかった。今後、さらなる特性改善が必要である。

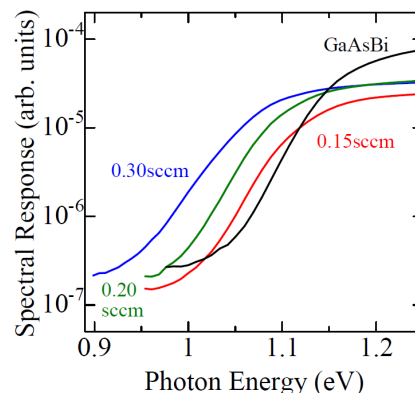


図 11 GaN_yAs_{1-x-y}Bi_x pin フォトダイオードの光電流と励起波長の関係。数字は窒素供給量。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- (1) Kyohei Kakuyama, Sho Hasegawa, Hiroyuki Nishinaka and Masahiro Yoshimoto, “Impact of a small change in growth temperature on the tail states of GaAsBi”, J. Appl. Phys., (2019) 印刷中
- (2) Sho Hasegawa, Kyohei Kakuyama, Hiroyuki Nishinaka and Masahiro Yoshimoto, “PEDOT:PSS/GaAs_{1-x}Bi_x organic-inorganic solar cells”, Jpn J. Appl. Phys., 58 (2019) 060907 (4 pages) <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab1e97>

〔学会発表〕(計 12 件)

- (1) Sho Hasegawa, Kyohei Kakuyama, Hiroyuki Nishinaka and Masahiro Yoshimoto, “Growth temperature dependence of GaAsBi tail states probed by sub-band absorption and photoluminescence characteristics”, 10th International Workshop on Bismuth-Containing Semiconductors, Toulouse, France 2019 年 7 月
- (2) Sho Hasegawa, Kyohei Kakuyama, Pallavi Patil, Hiroyuki Nishinaka and Masahiro Yoshimoto, “Fabrication of PEDOT:PSS/GaAs_{1-x}Bi_x solar cells”, 9th International Workshop on Bismuth-Containing Semiconductors, Kyoto, Japan, 2018 年 7 月
- (3) Kyohei Kakuyama, Kohei Suzuki, Hiroyuki Nishinaka, Masahiro Yoshimoto, “Fabrication of GaAsBi photodiodes and their spectral response”, 8th International Workshop on Bismuth-Containing Semiconductors, Marburg, Germany, 2017 年 7 月
- (4) Masahiro Yoshimoto, Ryo Yoshioka, Hideki Kuruma, Hiroyuki Nishinaka, “Fabrication of GaAsBi laser diodes with 1.1-μm emission wavelength (招待講演)”, 7th International Workshop on Bismuth-Containing Semiconductors, Shanghai, China, 2016 年 7 月

他 8 件

〔図書〕(計 3 件)

- (1) 題名: Chapter 23: Applications of Bismuth-Containing III-V Semiconductors in Devices
書名: Molecular Beam Epitaxy: Materials and Applications for Electronics and Optoelectronics.
著者名: Masahiro Yoshimoto
編者名: Hajime Asahi, and Yoshiji Horikoshi
出版社名: Wiley
出版年月: 2019 年 4 月
総ページ数: 354 ページ
ISBN: 9781119355014

- (2) 題名 : Chapter 4: Strategic molecular beam epitaxial growth of GaAs/GaAsBi heterostructures and nanostructures
書名 : Bismuth-Containing Alloys and Nanostructures
著者名 : Pallavi Kisan Patil, Satoshi Shimomura, Fumitaro Ishikawa, Esperanza Luna and Masahiro Yoshimoto
編者名 : Shumin Wang, and Pengfei Lu
出版社名 : Springer
出版年月 : 2019 年 (印刷中)
総ページ数 : 471 ページ
ISBN : 9789811380778
- (3) 題名 : Chapter 10: Molecular beam epitaxy of GaAsBi and related quaternary alloys
書名 : Molecular Beam Epitaxy, 2nd Edition, From Research to Mass Production
著者名 : Masahiro Yoshimoto and Kunishige Oe
編者名 : Mohamed Henini
出版社名 : Elsevier
出版年月 : 2018 年 7 月
総ページ数 : 788 ページ
ISBN : 9780128121368

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

- (1) 名称 : 半導体材料、基体、基体の製造方法および半導体レーザ
発明者 : 西中浩之、吉本昌広、来馬英樹、芝田悠将
権利者 : 国立大学法人 京都工芸繊維大学
種類 : 特許
番号 : 特願 2016-142023 (特開 2018-014379)
出願年 : 平成 28 年 7 月 20 日
国内外の別 : 国内

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名 : 西中 浩之
ローマ字氏名 : Hiroyuki Nishinaka
所属研究機関名 : 京都工芸繊維大学
部局名 : 電気電子工学系
職名 : 助教
研究者番号 (8 桁) : 70754399

研究分担者氏名 : 上田 大助
ローマ字氏名 : Ueda Daisuke
所属研究機関名 : 京都工芸繊維大学
部局名 : グリーンイノベーションラボ
職名 : 特任教授
研究者番号 (8 桁) : 60540424

研究分担者氏名 : 山下 兼一
ローマ字氏名 : Kenichi Yamashita
所属研究機関名 : 京都工芸繊維大学
部局名 : 電気電子工学系
職名 : 教授
研究者番号 (8 桁) : 00346115

研究分担者氏名 : 石田 秀俊
ローマ字氏名 : Hidetoshi Ishida
所属研究機関名 : 京都工芸繊維大学
部局名 : グリーンイノベーションラボ
職名 : シニア・フェロー
研究者番号 (8 桁) : 00572009

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。