

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：14701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05498

研究課題名(和文) 混晶半導体基礎物性研究の新展開

研究課題名(英文) Innovative research on electronic properties in alloy semiconductors

研究代表者

篠塚 雄三 (Shinozuka, Yuzo)

和歌山大学・学内共同利用施設等・名誉教授

研究者番号：30144918

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：申請者が提案したIQB理論を拡張させ、新規混晶系(II-VI) $1-x$ (III-V) x の電子状態を計算できる理論を開発した。具体的には(ZnO) $1-x$ (InN) x を対象に電子状態の擬バンド構造の組成比依存性を求めた。その結果は九大の板垣らによって得られている実験結果をある程度説明することができた。また、第一原理計算を基に同混晶薄膜の初期成長機構を理論的に調べた。一方、X-band(9.6 GHz)とQ-band(34 GHz)のマイクロ波によるサイクロトロン共鳴法で、高温側までキャリア散乱時間を導出できること、高周波数のマイクロ波を用いるとより高温まで観測ができることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

III-V族などの化合物半導体は混晶化することで、電子状態を連続的に制御することが可能となる材料系である。しかしながら混晶化による電子状態バンドの現れ方やキャリアの特性変化については未だに統一的な理解ができていない。本研究では、波動関数の振幅を組成比に応じて統計的に変動させるInteracting Quasi-Band(IQB)理論を基に価電子帯と伝導帯の変容を統一した枠組みの中で解析した。種閃亜鉛鉱型およびウルツ鉱型混晶の電子状態は3種のタイプに分類できることを示し、素子応用の際に要求される最適な物性値をもつ混晶半導体材料を作り出すバンドエンジニアリングの指導原理の基礎が得られた。

研究成果の概要(英文)：By extending the IQB theory proposed by the applicant, we have developed a theory that can calculate the electronic states of a novel mixed crystal system (II-VI) $1-x$ (III-V) x . Specifically, the composition ratio dependence of the pseudo-band structure in the electronic state was determined for (ZnO) $1-x$ (InN) x . The results could explain to some extent the experimental results obtained by Itagaki et al. of Kyushu University. In addition, the initial growth mechanism of the thin film was theoretically investigated based on the first-principles calculation. We have shown that the cyclotron resonance method using X-band(9.6 GHz) and Q-band(34 GHz) microwaves can derive the carrier scattering time up to the high temperature side. It was also confirmed that high-frequency microwaves can be used for observation up to higher temperatures.

研究分野：物性理論

キーワード：化合物半導体 混晶 バンド構造制御 電子状態理論 キャリア 有効質量 サイクロトロン共鳴

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

III-V 族などの化合物半導体は混晶化することで、電子状態を連続的に制御することが可能となる材料系である。しかしながら混晶化による電子状態バンドの現れ方やキャリアの特性変化については統一的な理解がされておらず、素子応用の際に要求される最適な物性値をもつ混晶半導体材料を作り出す(バンドエンジニアリングの)指導原理は2017年に至っても得られていない。

理論面での最大のネックは Bloch の定理が使えないことにある。これまでに、乱雑な Potential を平均化した仮想結晶近似 (VCA) や Green 関数を用いて乱れによる散乱効果を取り込む解析的手法 (Coherent Potential 近似: CPA など) が提案されてきたが、現実の化合物半導体混晶への適応は難しい。一方、第一原理計算は super cell に固執する限り質的進展は期待できない。このように、乱れと遍歴性の競合の難問題に関する基礎研究は長らく停滞している。

一方、実験面では不純物の少ない良質の混晶試料の作製が困難であったため、自由キャリアの平均自由時間が短く、サイクロトロン共鳴などの測定は(実験装置の性能限度もあって)困難であった。そのため、混晶半導体について、価電子帯と伝導帯それぞれのバンド構造の変化(キャリアの有効質量、移動度、g 値などの基本的物性値)についての系統的研究は行われていなかった。

2. 研究の目的

2014 年、研究代表者の篠塚は、波動関数の振幅を組成比に応じて統計的に変動させる Interacting Quasi-Band (IQB)理論を考案した。価電子帯と伝導帯の変容を統一した枠組みの中で解析することができ、種々の閃亜鉛鉱(ZB)型およびウルツ鉱(WZ)型混晶について sp^3 tight binding model を用いて2種のタイプに分類できることを示した。IQB 理論の主な特徴は、乱れの種類と強さを問わず任意の組成の混晶に適用でき、電子状態変化の全容が得られ、特にバンド端付近では良い近似となっている。

一方、実験面でも分担者の秋元は、レーザー光励起と X-band (9.5GHz)のマイクロ波を用いたサイクロトロン共鳴(CR)装置を駆使して、長年懸案であったダイヤモンドのキャリアの有効質量の正確な測定に成功した。また、亜酸化銅やシリコンにおいても、CR スペクトルの温度依存性からキャリア散乱機構の解明や、ナノ秒時間分解 CR 法による吸収収端近傍での光キャリアの生成過程の研究から高純度半導体材料のバンド物性を直接決定できるようになった。さらに、最近混晶作製技術が進み、不純物や欠陥の少ない intrinsic なポテンシャル乱れのみ効果が顕在化するような良質の混晶試料作製が可能になってきた。

本研究では、IQB model 理論を改良し、さらに拡張することによって、種々の化合物半導体混晶について、バンドボーイングの現れ方(大きさや符号)など各電子バンドの混晶物性の構成原子種依存性と組成比依存性を明らかにする。その理論予測を、光学的評価、および CR 法による実験結果と突き合わせ、混晶系のキャリアの物性と輸送特性を解明する。この研究により、理論と実験の新しい切り口から混晶半導体物性研究を再開拓し、キャリアの物性と輸送特性の混晶化による変容を解明し、エレクトロニクス応用への指導原理を作る。具体的には次の4つの課題に取り組む。

- 課題1) IQB model の欠点の改良と拡張
- 課題2) 化合物混晶半導体物性の系統的予測
- 課題3) 試料の組成評価と光学特性
- 課題4) CR 法によるバンドパラメータ測定と比較

3. 研究の方法

置換型混晶半導体の電子状態に対して IQB 理論を拡張する。課題1に関し、本研究の基礎となっている IQB 理論の整合性の確保について取り組む。不合理な状態ギャップの出現の原因と考えられる、基底関数系の冗長さ及び非直交性の回避について多角的に検討する。IQB 理論の欠点は電子状態バンド中に常に擬 gap が現れることである。本研究では、理論を自己無撞着化する改良を行い、擬 gap の真偽を明らかにする。また課題2に関し、III-V 族混晶を対象に第一原理計算によるパラメータ導出を行い、改良した IQB 理論を用いて電子状態の定量的計算を行う。一方、課題3に関し、連携研究者から MBE 法を用いて作製された各種 III-V 族混晶半導体試料の提供を求め、伝導パラメータを高分解能で取得することを目的とし、X-band

(9.6 GHz) と Q-band (34 GHz) のマイクロ波によりサイクロトロン共鳴測定を実施する。はじめにシリコン結晶で確認し、その後、III-V 族化合物半導体に展開する (課題 4)。

以上、理論と実験の協力研究を実施し、得られた結果を互いにフィードバックし総合化することで、混晶化による電子/光学物性の理解と制御について信頼できる定量的な基準指針を提示する。

4. 研究成果

理論面では、本研究の基礎となっている IQB 理論を拡張させ、II-VI 族と III-V 族を混ぜた新規混晶系 $(\text{II-VI})_{1-x}(\text{III-V})_x$ の電子状態を計算することに成功した (課題 2)。その際、電荷がユニットセル内で統計的には中性となるように仮定し、計算上で必要となる transfer energy の irregular なボンド (II-V や III-VI など) での値は補完式を仮定して見積もった。具体的な混晶半導体として $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{InN})_x$ を対象に電子状態を計算し、電子状態の擬バンド構造の組成比依存性を求めた (図 1)。その結果は九大の板垣らによって得られている実験結果をある程度うまく説明することができた。特に ZnO-rich 組成 ($x=0.9\sim 0.5$) において大きなボーイングを示すことを明らかにした (実験と一致)。また、価電子帯頂上のバンドはコヒーレント成長を取り入れた計算では縮退が解け、VCA の計算に比べ高エネルギー側へシフトすることが分かった。以上の結果をアメリカのポストンで開かれた国際的会議 CSW2018 で発表し、また JJAP 誌に論文発表を行った。

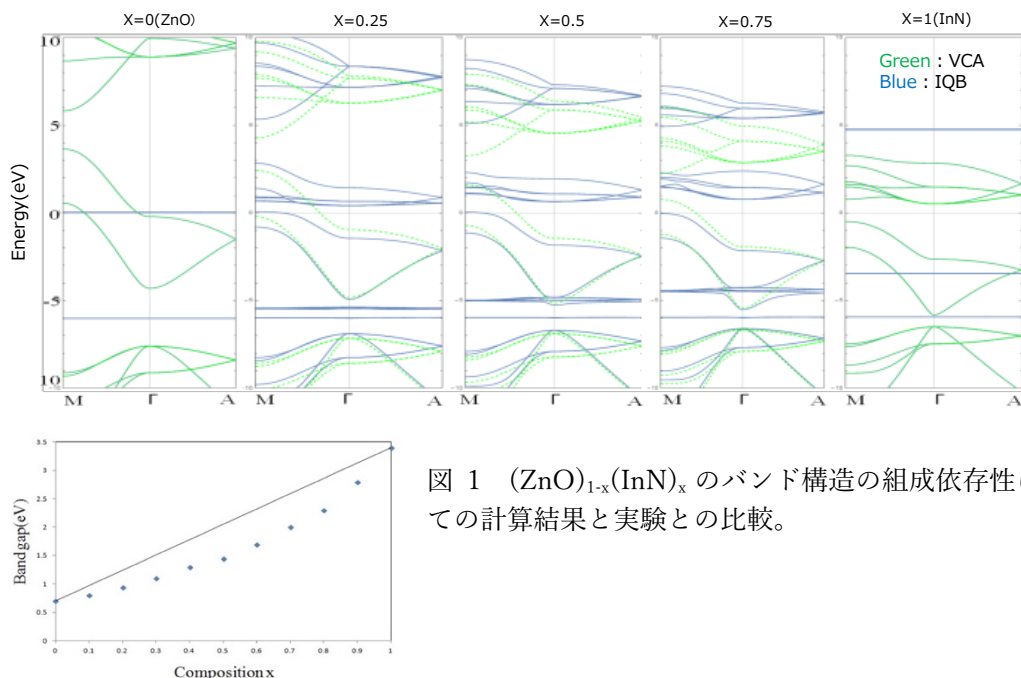


図 1 $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{InN})_x$ のバンド構造の組成依存性についての計算結果と実験との比較。

さらに $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{InN})_x$ 混晶薄膜の初期成長機構に関し、第一原理計算を基に理論的に調べた。いくつかの吸着パターンで ZnO 基板上への原子吸着エネルギーを評価した。成長の最も好ましい最初のステップは、In 原子が O 極性 ZnO(0001) 基板の H3 サイトに吸着すること (ただし H3 はエピタキシャル成長に適したサイトではない) を明らかにした。また、吸着した In 原子を トップ サイトに移動させる自己界面活性エネルギーも計算して見積もった。移動は H3 サイトの最も近い隣接サイトに O 原子と N 原子が同時に吸着することによって引き起こされることを明らかにした。これらの初期プロセスは、 $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{InN})_x$ のエピタキシャル成長を促進すると結論付けられる。

本研究期間を通じて、IQB 理論の欠点である不可避免的に出現するバンドギャップについて、その適否や局在状態の真偽を判定する条件 (課題 1) を求めることに種々の角度から検討を行なったが、定性的に満足できる枠組みを得るまでには至らなかった。今後も引き続き取り組む予定である。

実験面では、まずは高純度シリコン結晶で X-band (9.6 GHz) と Q-band (34 GHz) のマイクロ波によるサイクロトロン共鳴法 (図 2(a)) で、高温側までキャリア散乱時間を導出できることを確認した。図 2 (b)(c) に示すように、同じ試料を用いて、高周波数のマイクロ波を用いるとより高温まで観測ができることを確認した。その内容は第 58 回電子スピンサイエンス

学会で「Q-band ESR 装置を用いた光キャリアのサイクロトロン共鳴」というタイトルで報告した。

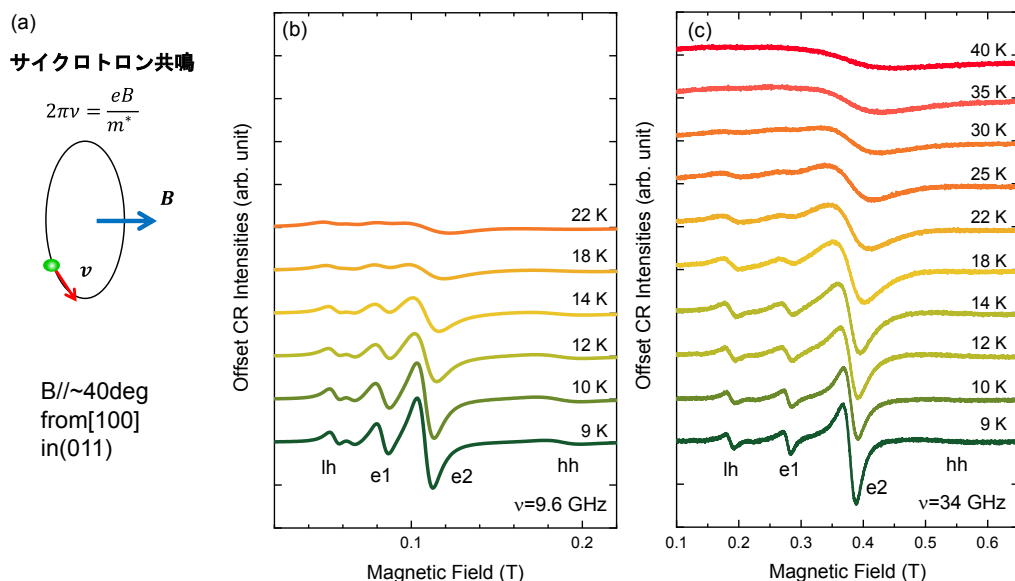


図 2 (a) サイクロトロン共鳴の概念図、高純度シリコン結晶での各温度におけるサイクロトロン共鳴スペクトル(b) X-band (9.6 GHz)、(c) Q-band (34 GHz)。

次いで、混晶結晶系に拡張するため、起点となる化合物半導体において実験を実施した。市販の高純度 GaAs 結晶においては、励起波長を吸収端に制限し強度を十分弱めることで、図 3(a)に示すようにキャリア密度が高い状態に表れるマグネトプラズマ共鳴-マグネトレジスタンスを観測し、図 3(c)に示すシミュレーション結果とも良い一致を示したものの、図 3(b)に示す本来期待するサイクロトロン共鳴スペクトルは調整可能な観測条件下では得られなかった。マグネトプラズマ共鳴-マグネトレジスタンス信号ではサイクロトロン共鳴信号と同じ物理量でしかしキャリア密度だけを高くしてシミュレーションできるが、逆に(a)からは(b)を確定できるような精度の高いパラメータの取得に至らなかった。

他にも、市販の GaN、GaP 結晶で試したが、光キャリアの共鳴測定には至らず、局在状態からの発光が強く現れたことから、高密度なトラップの存在が自由キャリアの運動を阻害しているものと考えられる。X-band でのサイクロトロン共鳴の回転半径は 100 nm 以下であることから、不純物や欠陥、転位などの散乱体の密度は $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが望まれるが、まだそれが達成できていないということがネックになっている。

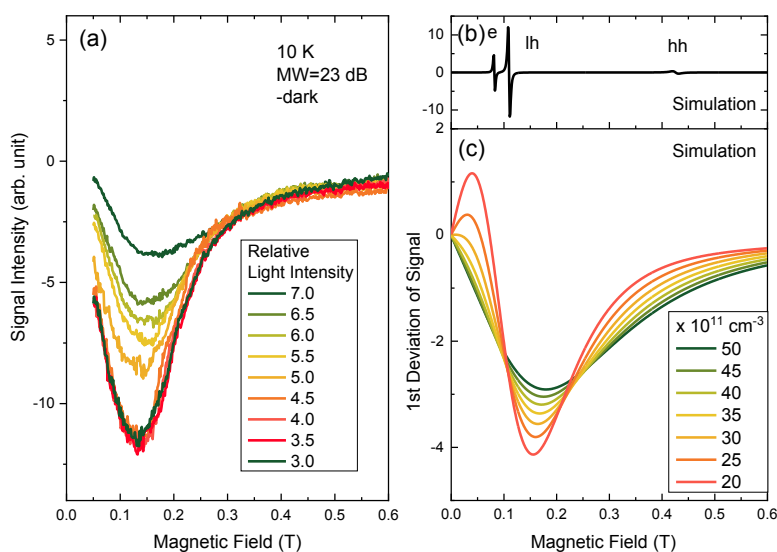


図 3(a)高純度 GaAs 結晶の Q-band(34GHz)で測定したマグネトプラズマ共鳴スペクトルと (b)サイクロトロン共鳴信号および(c)マグネトプラズマ信号のシミュレーションスペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 R. Furuki, M. Oda, Y. Shinozuka	4. 巻 59
2. 論文標題 Study on Initial Growth Mechanism of (ZnO) _{1-x} (InN) _x Using First-Principles Calculation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 SGGK11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab658e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Furuki Ryota, Oda Masato, Shinozuka Yuzo	4. 巻 58
2. 論文標題 Electronic structure of (ZnO) _{1-x} (InN) _x alloys calculated by interacting quasi-band theory	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 021002 1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/aaf56f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 R. Furuki, M. Oda, Y. Shinozuka
2. 発表標題 Study on Initial Growth Mechanism of (ZnO) _{1-x} (InN) _x Using First principles Calculation
3. 学会等名 2019 International Conference on Solid State Devices and Material（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古木凌太、小田将人、篠塚雄三
2. 発表標題 (ZnO) _{1-x} (InN) _x の結晶成長初期段階の第一原理計算による研究
3. 学会等名 第 80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋元郁子、中暢子、松岡秀人
2. 発表標題 Q-band ESR装置を用いた光キャリアのサイクロトロン共鳴
3. 学会等名 第58回電子スピンサイエンス学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryota Furuki, Masato Oda, and Yuzo Shinozuka
2. 発表標題 Electronic structure of $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{InN})_x$ alloys calculated using IQB theory
3. 学会等名 CSW2018(Compound Semiconductor Week 2018, Boston, USA) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 古木凌太、小田将人、篠塚雄三
2. 発表標題 $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{InN})_x$ 混晶半導体の電子状態の理論
3. 学会等名 ワイドギャップ半導体光・電子デバイス162委員会第110回研究会・特別公開シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuzo Shinozuka
2. 発表標題 General Trends in Electronic Structures of III-V and II-VI Alloys Based on the Interacting-Quasi-Band Theory
3. 学会等名 Compound Semiconductor Week 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 古木 凌太、小田 将人、篠塚 雄三
2. 発表標題 (ZnO) _x (InN) _{1-x} 混晶半導体の電子状態の理論
3. 学会等名 2018年応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 篠塚 雄三
2. 発表標題 化合物半導体電子状態の混晶化による変容
3. 学会等名 第13回励起ナノプロセス研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	秋元 郁子 (Akimoto Ikuko) (00314055)	和歌山大学・システム工学部・准教授 (14701)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------