

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14140

研究課題名（和文）ビスマス系 - 族半導体超格子の欠陥制御に基づく新規THzデバイスの実現

研究課題名（英文）Realization of the novel THz devices based on control of defects in dilute bismide III-V compound semiconductor superlattice

研究代表者

富永 依里子 (Tominaga, Yoriko)

広島大学・先進理工系科学研究科（先）・准教授

研究者番号：40634936

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では光通信帯光源が利用可能なテラヘルツ波発生検出用光伝導アンテナの実現を最終目的とした。研究代表者が独自に着眼している低温成長ビスマス（Bi）系III-V族半導体混晶の超格子構造の実現に向け、当該研究期間においては、分子線エピタキシャル（MBE）成長法による250℃以下の低温成長InGaAsと低温成長GaAsBiのMBE成長条件とその結晶性、点欠陥の種類などの種々の基礎物性のベースを明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Bi系III-V族半導体のMBE成長中の点欠陥形成メカニズムやそれら点欠陥とBi原子との複合欠陥の結晶内での配置は、当該半導体においてはほとんど未解明である。これらを材料科学や結晶工学の観点から明らかにしつつ、従来は排除される方向にあった結晶欠陥を生かしながら当該半導体の低温成長領域を新たに開拓し、新規テラヘルツデバイスを実現しようという点に本研究の新しさやオリジナリティがある。本研究成果は、その基礎となる最初の知見やデータであり、今後の低温成長Bi系III-V族半導体の物性解明や結晶成長条件の探索の方向性を定めたものと学術的に位置付けることができる。

研究成果の概要（英文）： The aim of this study is the realization of photoconductive antennas which can be activated by ultrashort-pulse fiber lasers of 1.5 μm wavelengths. As one of the candidate materials, this study focuses on the low-temperature-grown dilute bismide III-V compound semiconductors including their superlattice structures. During the research period, molecular beam epitaxial growth of III-V compound semiconductors such as InGaAs and GaAsBi below 250°C was carried out. Crystalline qualities of these compounds were investigated, and some types of point defects introduced into their crystals and other fundamental properties of these compounds were revealed.

研究分野：結晶工学、応用物性

キーワード：Bi系III-V族半導体 低温成長 点欠陥 超格子 光伝導アンテナ

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、空港での保安検査や病院での生体検査、薬品工場での不純物の検出といった様々な場面で、安く、早く、かつ大量にセンシングを行う技術の実現が求められている。このセンシング技術の一つとして注目されているのが、テラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)である。THz-TDSでは THz パルス波を測定対象とする試料に照射し、試料を透過した後の THz 波を時間分解計測し、それをフーリエ変換することで波形の周波数ごとの位相と振幅を得ることができる。この位相と振幅の情報から試料の誘電率や屈折率の周波数依存性を得ることができるため、試料の化学的な性質等を明らかにすることができる。

THz-TDS に用いられる代表的な THz 波発生検出素子の一つが光伝導アンテナ(PCA) で、PCA 用半導体には短キャリア寿命、高抵抗、高移動度という 3 つの物性が要求される。従来、これらの物性をもつ半導体として低温成長 GaAs が用いられ、その PCA の光源には GaAs の禁制帯幅に合わせて Ti:サファイヤレーザー (波長: 0.8 μm 帯) が使われてきた。この光源を、光通信 (1.5 μm) 帯に波長をもつ比較的安価で小型のファイバーレーザーに置き換えることが可能な PCA を開発することができれば、大幅に省スペースかつ低価格な THz-TDS システムを実現することができる。この実現を最終目標とし、研究代表者は、当該 PCA 用新材料として 1.5 μm 帯に禁制帯幅を有するピスマス (Bi) 系 III-V 族半導体に着眼している。当該半導体の点欠陥を制御しながら前述の 3 つの特性が得られるよう、特に Bi 系 III-V 族半導体超格子に焦点を当て、本目的を達成することとした。

2. 研究の目的

本研究では、光通信帯光源が利用可能なテラヘルツ波発生検出用光伝導アンテナ (PCA) の実現というデバイス開発を最終目的とし、Bi 系 III-V 族半導体の分子線エピタキシャル (MBE) 成長法による低温成長を行い、それを超格子構造とすることで PCA に必須の高抵抗・高移動度・短キャリア寿命という 3 つの物性を得ることを材料の視点からの目的とした。低温成長 InGaAs や低温成長 GaAsBi がどのような結晶欠陥を結晶内に有するかを明らかにし、MBE 成長条件とそれら結晶欠陥の種類との相関を得ること、上記の 3 つの物性に与える影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

MBE 法を用い、Bi 系 III-V 族半導体の最終的な材料の成長に向けて、三元混晶の InGaAs と GaAsBi の MBE 成長と基礎物性の解明に取り組んだ。成長温度は 250 以下の低温成長とし、今後の PCA の製作に向けて意図的に結晶内に点欠陥が取り込まれるようにした。InGaAs、GaAsBi はそれぞれ InP(001)と GaAs(001) 基板上に成長した。物性評価には X 線回折 (XRD) 法、透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、ラザフォード後方散乱法 (RBS)、光吸収測定法、電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いた。

4. 研究成果

研究期間初年度前半は、GaAsBi の成長条件の探索を行うため、国内外の研究グループから報告されている文献調査をまず行った。これにより低温成長の方向性を定めることを目的とした。GaAsBi の MBE 成長時におけるフラックス比、成長温度を丹念にグラフ化したところ、成長温度を下げるほど As 分子線量を 300 以上の成長温度時よりも減らさなければならないことが判明した (図 1)。これは、本研究期間内の後半に、Bi の融点が 271.3 であることと関連があるのではないかと気付くことに繋がった。300 よりも低温の成長温度領域においては、Bi 原子の成長時の表面マイグレーションと、Ga と As 両原子の原子数比の制御が重要であることを示すことができた。よって今後は、Bi 系 III-V 族半導体の低温成長時の表面状態を詳しく観察するという新たな研究内容を見出すことができた。この得られた知見に基づき、実際に MBE 成長を行った結果、InGaAs の低温成長と比較しながら以下のような結果となった。

InGaAs、GaAsBi いずれの場合も、基板温度が 180 の場合には、InP(001)と GaAs(001)基板直上にそれぞれアモルファスとして堆積した。一方基板温度が 250 の場合には単結晶が成長した。単結晶の成長時には、いずれの場合も XRD パターンにおいて、回折ピークには干渉フリッジが確認できた。250 という低温成長であっても、電子面間隔が均一かつ基板との界面が平坦な InGaAs や GaAsBi が得られることが明らかになった。低温成長 GaAsBi においては、MBE 成長時に適用した As/Ga 分子線量比を成長表面に供給される As/Ga 原子数比に換算して考察した結果、供給原子数比が 1 未満では Bi が薄膜内で表面偏析し、1 より

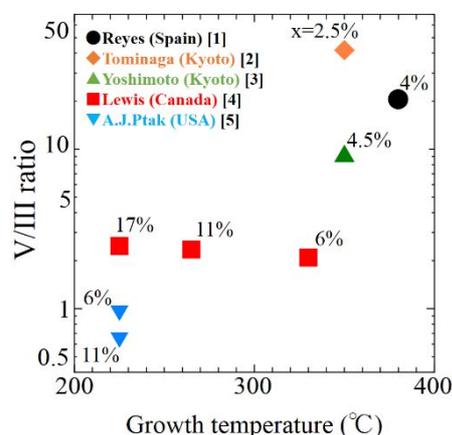


図 1: GaAs_{1-x}Bi_x の MBE 成長における成長温度と V/III 比の相関関係。

大きい場合には Bi が均一に取り込まれることを、RBS 測定を用いて明らかにすることができた。表面偏析が起きた際には、試料の表面 SEM 観察と SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分析装置から、試料表面に Ga ドロップレットが形成されていることも確認した (図 2)。成長表面に供給される As の原子数が Ga に対して十分でない場合、250 以下の低温成長であっても Bi 原子は GaAs 結晶内に取り込まれることはなく、図 1 に示したように成長温度の低下に伴って V/III 比を低減させることは重要ではあるが、成長表面における供給原子数 V/III 比 > 1 は維持しなければならないことが明らかになった。図 3 に、基板温度を 180 °C、As/Ga 供給原子数比 > 1 とした場合の GaAs_{1-x}Bi_x 薄膜の RBS スペクトルを一例として示す。GaAs_{1-x}Bi_x 薄膜を成長した GaAs(001) 基板に対して Random 測定と Aligned 測定を行ったところ、Bi 原子由来と Ga と As 原子由来の RBS シグナルの強度が全く同一となった。これは、基板温度 180 °C では GaAsBi はアモルファスとして GaAs 基板上に堆積すること、更に、As/Ga 供給原子数比 > 1 の条件下では Bi がアモルファス GaAsBi 薄膜中に成長方向に均一に取り込まれることを示している。この結果に関しては、現在原著論文投稿中である。

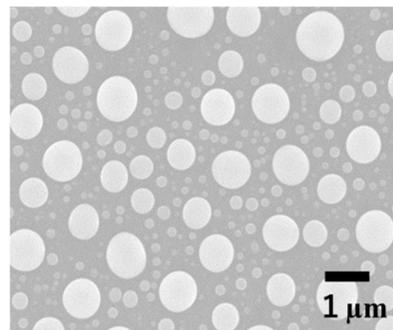


図 2: As/Ga 原子数比を 1 未満として 180 °C で堆積した GaAs_{1-x}Bi_x の表面 SEM 観察結果。

これら 250 °C で低温成長した InGaAs と GaAsBi の光吸収スペクトルに対し、関数のフィッティングを行うことでバンド端の揺らぎの評価を行った。直接遷移型半導体でバンドギャップが揺らいでいる場合、この揺らぎの度合いの分布をガウス分布で表すことができると仮定すると、直接遷移型半導体の吸収係数はガウス分布によって定義される確率密度関数で表すことができ、次式で記述される[7]。

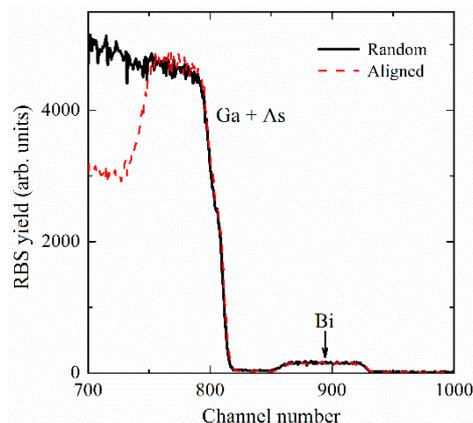


図 3: 180 °C で堆積したアモルファス GaAs_{1-x}Bi_x の RBS スペクトル[6]。

$$\alpha \propto \int_0^{\infty} \frac{1}{\sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{E_g - E_{g,\text{mean}}}{\sigma_g}\right)^2\right) \left(\frac{\sqrt{\hbar\omega - E_g}}{\hbar\omega}\right) dE_g$$

ここで σ_g は標準偏差、すなわちバンドギャップの揺らぎ具合を意味し、 $E_{g,\text{mean}}$ は揺らいだバンドギャップの平均を意味する。上式を低温成長その結果、低温成長 InGaAs と低温成長 GaAsBi の光吸収スペクトルにフィッティングした結果、低温成長 InGaAs の σ_g が 23-100 meV であったのに対し、低温成長 GaAsBi の σ_g は 250-320 meV であった。GaAsBi のバンド端の揺らぎは InGaAs の場合の約 10 倍であることが示唆された。この揺らぎの原因として、GaAsBi 内の Bi クラスターの存在やアンチサイト As、格子間 As および Ga 空孔やこれらの複合欠陥といった点欠陥の存在およびそれらの欠陥が禁制帯内に形成する欠陥準位と GaAsBi の価電子帯頂上との相互の影響が推測される。

そのため、ESR 法を用いてアンチサイト型点欠陥 (主にアンチサイト As) の検出に着手したところ、低温成長 GaAsBi 単結晶薄膜内のアンチサイト型 V 族元素の存在が示唆された。特にそのシグナルが確認できた磁場の大きさから、現時点ではアンチサイト Bi ではなくアンチサイト As が低温成長 GaAsBi のアンチサイト型点欠陥の主な種類であることが示唆された。今後は膜厚を増加させた試料の測定を行うことでその欠陥種の解明を行う計画である。

TEM を用いては、240-250 °C で成長したアンドープならびに Be ドープ InGaAs を 600 °C で、水素雰囲気中で熱処理を行い、断面を観察した。その結果、アンドープ InGaAs においては InP 基板と InGaAs 層との界面に僅かに As 凝集体の形成が確認できたが、層全体に渡って明瞭な As 凝集体は確認できず、転位の周辺に As が凝集することもなかった。今後は MBE 成長時の As 分子線量の調整が必要であることと、600 °C より高温の MBE 装置内での熱処理を検討する必要がある。さらに、180-250 °C で成長・堆積した低温成長・アモルファス GaAsBi においては、600 °C の熱処理後に Bi が凝集体に変化し、アモルファス InGaAs の場合と異なりアモルファス GaAsBi は単結晶 GaAsBi へと固相成長せず、Bi と GaAs が相分離した結晶薄膜が得られることが判明した。現時点でこれは、低温成長による空孔型点欠陥 (主に Ga 空孔) によると予想している。今後は新たに、こうした空孔型点欠陥の密度や欠陥種の解明を行う必要があることが明らかになった。点欠陥種の解明を行いながら、Bi 系 III-V 族半導体超格子のバンドアライメントを決定できるように欠陥準位のエネルギーも明らかにする必要がある。

- [2] 富永依里子, 平成 23 年度博士論文, 京都工芸繊維大学, 2012 年.
- [3] M. Yoshimoto, et al., Japanese Journal of Applied Physics, **42**, L1235 (2003).
- [4] R. B. Lewis, et al., Applied Physics Letters, **101**, 082112 (2012).
- [5] A.J. Ptak, et al., Journal of Crystal Growth, **338**, 107 (2012).
- [6] 富永依里子ら, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 12a-D215-5, 2020 年.
- [7] T. Gokmen, et al., Applied Physics Letters, **103**, 103506 (2013).

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 0件）

1. 著者名 Ueda Osamu, Ikenaga Noriaki, Hirose Shingo, Hirayama Kentaro, Tsurisaki Shunsuke, Horita Yukihiro, Tominaga Yoriko	4. 巻 548
2. 論文標題 Structural evaluation of low-temperature-grown InGaAs crystals on (0 0 1) InP substrates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 125852 ~ 125852
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcrysgro.2020.125852	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tominaga Yoriko, Hirose Shingo, Hirayama Kentaro, Morioka Hitoshi, Ikenaga Noriaki, Ueda Osamu	4. 巻 544
2. 論文標題 Crystalline quality of low-temperature-grown In _x Ga _{1-x} As coherently grown on InP(0 0 1) substrate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 125703 ~ 125703
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcrysgro.2020.125703	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 4件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 堀田行紘, 平山賢太郎, 富永依里子, 池永訓昭, 上田修
2. 発表標題 固相成長したInGaAsの結晶性評価
3. 学会等名 第11回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀田行紘, 富永依里子, 行宗詳規, 藤原亮, 石川史太郎
2. 発表標題 Growth conditions of low-temperature-grown GaAs _{1-x} Bix/低温成長GaAs _{1-x} Bixの成長条件
3. 学会等名 第38回電子材料シンポジウム (EMS38th)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高垣佑斗, 堀田行紘, 富永依里子, 行宗詳規, 藤原亮, 石川史太郎
2. 発表標題 Crystallinity evaluation of low-temperature-grown GaAs _{1-x} Bi _x /低温成長GaAs _{1-x} Bi _x の結晶性評価
3. 学会等名 第38回電子材料シンポジウム (EMS38th)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤野翔太郎, 高垣佑斗, 堀田行紘, 富永依里子
2. 発表標題 Rutherford backscattering spectrometry for Bi segregation in low-temperature-grown GaAs _{1-x} Bi _x /低温成長GaAs _{1-x} Bi _x のBiの偏析に対するラザフォード後方散乱法の適用
3. 学会等名 第38回電子材料シンポジウム (EMS38th)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林亮輔, 釣崎俊介, 富永依里子
2. 発表標題 局在準位の解明に向けた低温成長 In _x Ga _{1-x} Asの光学的評価
3. 学会等名 2019年度 応用物理学会中国四国支部 若手半導体研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高垣佑斗, 堀田行紘, 富永依里子, 行宗詳規, 藤原亮, 石川史太郎
2. 発表標題 MBE成長条件が低温成長GaAs _{1-x} Bi _x のBi偏析に与える影響
3. 学会等名 2019年度 第4回半導体エレクトロニクス部門委員会 第1回講演会・見学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 富永依里子、堀田行紘、高垣佑斗、行宗詳規、藤原亮、石川史太郎
2. 発表標題 低温成長GaAs _{1-x} Bi _x の分子線エピタキシャル成長条件
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 横手竜希、堀田行紘、高垣佑斗、林亮輔、富永依里子、行宗詳規、藤原亮、石川史太郎
2. 発表標題 低温成長GaAs _{1-x} Bi _x の結晶学的・光学的両特性
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yoriko Tominaga, Yutaka Kadoya
2. 発表標題 Growth temperature dependence of crystallinity of low-temperature-grown In _x Ga _{1-x} As towards fabrication of photoconductive antennas on the basis of defect engineering
3. 学会等名 2018 Materials Research Society (MRS) Spring Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 富永依里子
2. 発表標題 テラヘルツ波発生検出用光伝導アンテナの開発に向けた低温成長GaAs系混晶半導体の結晶性評価
3. 学会等名 日本学術振興会 第161委員会 第105回研究会 「2025年結晶産業の未来 ~光デバイス編~」 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yukihiro Horita, Kentaro Hirayama, Yoriko Tominaga, Hitoshi Morioka, Noriaki Ikenaga, Osamu Ueda
2. 発表標題 (Late News) Solid-phase epitaxial growth of InxGa1-xAs on InP substrate
3. 学会等名 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 堀田行紘, 平山賢太郎, 富永依里子, 森岡仁, 池永訓昭, 上田修
2. 発表標題 InxGa1-xAsの固相エピタキシャル成長
3. 学会等名 第37回電子材料シンポジウム(EMS37th)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 林亮輔, 釣崎竣介, 富永依里子
2. 発表標題 局在準位の評価に向けた低温成長InxGa1-xAsの光学的・電氣的両特性
3. 学会等名 第37回電子材料シンポジウム(EMS37th)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 富永依里子
2. 発表標題 低温成長を用いた新機能発現GaAs系半導体混晶の成長と物性評価
3. 学会等名 薄膜材料デバイス研究会 第15回研究集会(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 富永依里子
2. 発表標題 低温成長Bi系III-V 族半導体の結晶性とデバイス応用
3. 学会等名 第12回 ナノ構造・エピタキシャル成長講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤野翔太郎、堀田行紘、高垣佑斗、富永依里子
2. 発表標題 低温成長GaAs _{1-x} Bi _x におけるBi原子の表面偏析の解析
3. 学会等名 第12回 ナノ構造・エピタキシャル成長講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 梅西達哉、高垣佑斗、富永依里子、行宗詳規、石川史太郎
2. 発表標題 低温成長GaAsBiのBi組成の制御
3. 学会等名 第39回電子材料シンポジウム（EMS39th）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 梅西達哉、高垣佑斗、富永依里子、行宗詳規、石川史太郎
2. 発表標題 低温成長GaAs _{1-x} Bi _x のBi組成の分子線エピタキシャル成長条件依存性
3. 学会等名 令和2年度日本材料学会ナノ材料部門委員会第1回研究会・半導体エレクトロニクス部門委員会第2回研究会 合同研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 富永依里子、梅西達哉、高垣佑斗、行宗詳規、石川史太郎
2. 発表標題 低温成長におけるGaAs _{1-x} Bi _x のBi含有率の制御
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoriko Tominaga, Yukihiro Horita, Yuto Takagaki, Tatsuya Umenishi, Mitsuki Yukimune, Fumitaro Ishikawa
2. 発表標題 Molecular beam epitaxial growth of GaAs _{1-x} Bi _x at low temperatures
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-8) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

広島大学 研究者総覧 http://seeds.office.hiroshima-u.ac.jp/profile/ja.9797704fc927298d520e17560c007669.html

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

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
---------	---------