

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360025

研究課題名(和文) GaSeによる超広帯域・超狭線幅THz連続波発生

研究課題名(英文) Ultra wide band CW THz wave generation with ultra narrow line width

研究代表者

小山 裕(OYAMA, YUTAKA)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80169367

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円、(間接経費) 4,440,000円

研究成果の概要(和文)：独自の液相成長法を初めて適用し、低温かつ一定の成長温度でストイキオメトリ制御されたGaSe層状半導体結晶成長を実現した。低温成長により、イプシロン単相の単結晶を得た。ストイキオメトリ組成制御により、IR及びTHz光吸収特性が向上した。電気的測定評価を行い、市販ブリッジマン結晶と比較して、本結晶では内因性点欠陥が少ない事が分かった。自由キャリア吸収を低減する目的で、遷移金属元素添加を行ない、深い準位を形成することが出来た。これらの結晶を用いて、差周波混合原理によるテラヘルツ波発生に成功した。最大発生出力は、約3mWであり、市販ブリッジマン結晶より約10倍程度高い発生効率を達成した。

研究成果の概要(英文)：Layered semiconductor crystal GaSe was grown for the first time by using our original liquid phase method at low and constant growth temperature. Due to the low growth temperature, pure single epsilon phase crystals can be realized. It is shown that the stoichiometry control improved the IR and THz absorption characteristics. From the electrical evaluation results, it is noticed that the our liquid phase grown crystals contain less native point defects compared with those in commercially available Bridgman grown crystals. In order to reduce the free carrier absorption, transition element impurity was doped and then deep levels can be introduced in the band gap, as expected. By using our liquid phase grown crystals, THz generation was realized with the output power up to about 3mW. It is shown that the generation efficiency was improved by one order of magnitude compared with that of commercially available Bridgman grown crystals.

研究分野：応用物理学・工学基礎

科研費の分科・細目：応用光学・量子光工学

キーワード：テラヘルツ 半導体 結晶成長 ストイキオメトリ制御 非線形光学

## 1. 研究開始当初の背景

周波数(Hz:ヘルツ)が10の12乗オーダーの光はテラヘルツ波と呼ばれる。テラヘルツ波は電波と光波の中間領域に存在しており、電波と光波両方の特徴を有する。この領域の電磁波は、以前は発生も検出も行うことが困難であり「未開の電磁波領域」と呼ばれており、実用レベルまでの研究・開発が遅れていた。しかし、この周波数領域には様々な興味深い物性が存在しており、イオン分極や配向分極などの誘電性、超電導エネルギーギャップ、分子・固体中の各種振動および分子間相互作用などが例として挙げられる。従ってこの未開の電磁波領域を開拓することにより、大容量通信や化学、医学分野で重要になってきている非破壊検査・診断による物質の同定など、産業界への多大な貢献が期待される。

テラヘルツ波は電波と光波の間に位置することから、発生方法としては2通りのアプローチがある。その1つとして光からのアプローチが挙げられる。これは高い周波数をもつ光からの周波数変換により発生させる方法である。もう1つとして、電波からのアプローチが挙げられる。これは電子デバイスの高周波数化によってマイクロ波を超えるテラヘルツ波を発生させる方法である。

光からのアプローチによるテラヘルツ波光源の開発は、1963年の西澤潤一教授によるフォノン励起によるTHz波発生の提案に端を発している。これは半導体や誘電体など、種々の化合物が有する分子振動(フォノン)がテラヘルツ周波数領域に存在することに注目し、フォノンを励起し振動させることでテラヘルツ波の発振を行うものであった。この考えに基づき、西澤潤一教授と須藤建教授は1979年にGaP結晶を用いたラマン効果によるGaPラマンレーザの発振を報告した。化合物半導体であるGaP結晶中のフォノンをYAGレーザ(1.064 $\mu$ m)により励起し、ラマン効果によりラマンレーザを発振させた。1983年には励起光源に半導体ラマンレーザ(1.064 $\mu$ m)とYAGレーザ(1.112 $\mu$ m)を用いた差周波混合による固定周波数のTHz波発生を実現した。12THzで発生出力は3Wに達した。また2001年には伊藤弘昌教授らにより、LiNbO<sub>3</sub>結晶を用いたパラメトリック発振によるテラヘルツ波光源が報告された。伊藤らは周波数可変(0.3-2.5THz)、高出力(200mW)かつ狭い線幅(0.1GHz)を持つテラヘルツ波により、水蒸気のテラヘルツスペクトルを高分解能に測定した。また2002年には田邊らによって、差周波混合を利用して励起光源にYAGレーザと光パラメトリック発振器を用い、ストイキオメトリ組成制御された高品質GaP結晶からの広帯域周波数可変な高出力テラヘルツ波光源が開発された。この方法では、角度位相整合を変化させることで、周波数可変でありかつ高輝度なテラヘルツ波の発生に成功した。発生周波数範囲は0.3-7.5THzであり、テラヘルツ波の出力は

800mWに達した。これを元にテラヘルツスペクトル自動測定システムが構築された。これまでに挙げられたGaAsやGaPの他では、有機結晶であるDASTを用いた差周波混合によるテラヘルツ波発生が報告されている。この結晶では、2~20THzの範囲のテラヘルツ波が発生している。

今日まで研究が行われてきたGaSe結晶を用いた差周波発生原理に基づくテラヘルツ波光源の実用化に向けた課題の1つとして発生効率の向上が挙げられる。現状ではテラヘルツ波発生に用いられるGaSe結晶は高温の融点で行われるBridgman法により成長した結晶が全てである。Bridgman法による結晶成長では高い結晶性を有するGaSe結晶を成長させることが難しく、テラヘルツ波発生効率の低下が懸念されている。よって高効率なテラヘルツ波光源の開発に向けては、高い結晶性を有するGaSe結晶の成長が必要不可欠と言える。

## 2. 研究の目的

そこで本研究の目的は、熱平衡点欠陥濃度の大幅な低減が見込まれる低温液相成長法により層状半導体GaSeの結晶成長を行い、Se蒸気圧制御により析出結晶のストイキオメトリ組成制御を行って点欠陥濃度の低減を行い、高品質結晶を得る事である。また、育成結晶の電気的・光学的測定評価を行い、結晶性と諸特性との関連を考察する。最終的に、液相成長GaSe結晶を用いて差周波混合原理に基づき、同軸位相整合条件でテラヘルツ波発生を実現することが目的となる。

## 3. 研究の方法

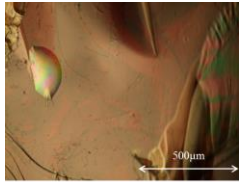
本研究ではBridgman法などの融液成長法と異なる方法として、溶液成長法である蒸気圧制御温度差液相成長法(Temperature Difference Method under Controlled Vapor Pressure: TDM-CVP)を用いてGaSe結晶の成長を行った。融液成長法では、高温成長による熱平衡点欠陥密度の増大、融点付近での高いSe解離圧に起因するノンストイキオメトリ組成の導入及びによるポリタイプの混在などが問題とされてきた。本研究では蒸気圧制御温度差液相成長法を用いることによって融点以下の一定温度の低温成長により熱平衡点欠陥密度の低減、Se蒸気圧を印加した状態で結晶成長を行うことによりストイキオメトリ組成制御を行い、テラヘルツ波発生に向けてより高い結晶性を有するGaSe結晶の成長を試みた。

成長条件を変えて結晶成長を行い、それぞれの条件が結晶に与える影響について以下の評価を行った。

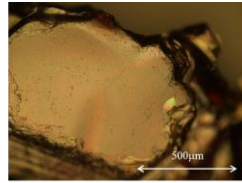
- ・ モフォロジー観察
- ・ ポリタイプの同定
- ・ 光吸収特性評価
- ・ 電気的特性評価
- ・ テラヘルツ波発生特性評価

#### 4. 研究成果

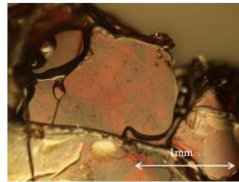
(1) 学顕微鏡によるモフォロジー観察  
光学顕微鏡によって撮影した、GaSe 結晶表面のテラス面を示す。



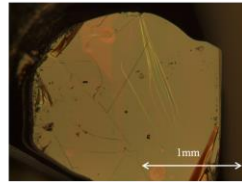
×100, 落射明視野, 条件A



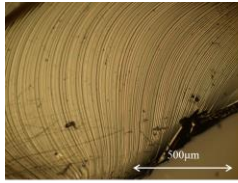
×100, 落射明視野, 条件B



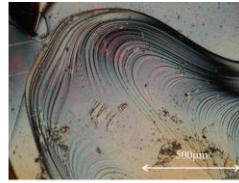
×50, 落射明視野, 条件C



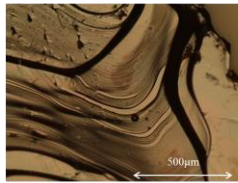
×50, 落射明視野, 条件D



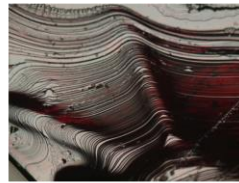
×100, 落射明視野, 条件A



×100, 落射明視野, 条件B



×100, 落射明視野, 条件D



×100, 落射明視野, 条件E

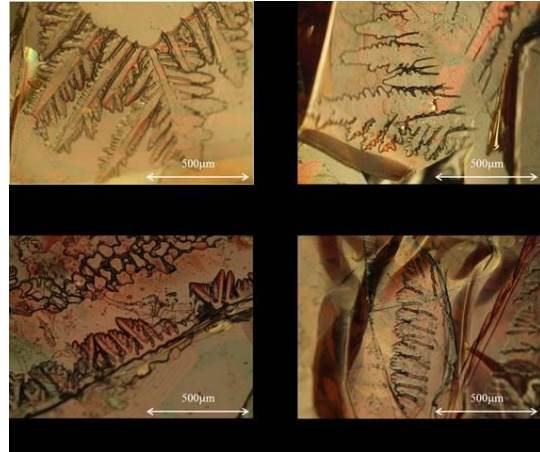
GaSe 結晶の光沢面は赤色を呈しており、バンドギャップ 2.012eV をもつ GaSe 結晶が赤色の光に対して透過性をもつ性質を表している。テラス端にはステップが観察できる。

テラス周辺にはステップは直線状のものや湾曲している形状が存在する。ステップの成長機構は次のように考察される。過飽和度がある程度大きくなると、テラス上に吸着された成長単位が熱的ゆらぎによって集合し 2 次元の核生成が起こる。こうしてステップの源が新たに生成する。ステップの前進により島が 2 次元的に成長し、これが面全体を覆うと結晶はステップの高さぶんだけ成長したことになり、これがステップの生成から、結晶面、テラスの成長プロセスである。また、円形すなわち曲がったステップが前進することになる。曲がったステップが前進すると曲率が増加してステップ数が増え、不安定な成長単位の数が増えるから結晶表面全体にとってはエネルギー的に不利が増すことになる。これに対して、直線上のステップでは、ステップが前進してもステップ数は不変で、エネルギー的にかわらない。したがって、直線ステップは曲がったステップに比較して前進速度がはやい。温度勾配とステップの湾曲具合は必ずしも一致せず、結晶面の位置によって

程度が変わっていた。

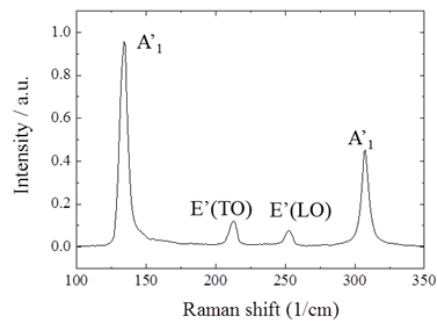
また、観察されたステップは単分子層ステップではなく、多層ステップであることから、単層ステップの重ね合わせであるステップバンチングの考察が必要であろうと考えられる。結晶成長プロセスにおけるより精度の高い不純物除去が求められる。

溶液成長法においては過飽和度が大きくなるにつれて界面の不安定性が生じて樹枝状結晶が成長すると考えられている。樹枝状



の枝の間隔から表面拡散（マイグレーション）距離を推測することができる。溶液成長法における高温下では表面拡散距離が長くなると考えられている。樹枝間隔は成長温度の違いを表すと考えられる。実際に長さを比較すると、100 ミクロン程度であった。

(2) ポリタイプの同定

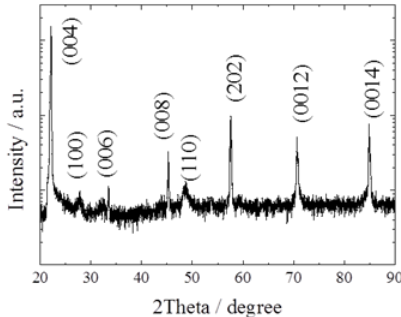


ラマン散乱分光測定による同定

本研究で作成した結晶のポリタイプを同定するためにラマン散乱分光測定を行った。比較のために、Bridgman 結晶の測定も行った。図にラマン散乱分光測定の結果を示す。測定はすべて成長した結晶のテラス面にて行った。得られた結果より低温成長結晶において  $\epsilon$ -type GaSe が成長したことが分かった。しかし高温成長結晶には  $\gamma$ -type とみられる  $240\text{cm}^{-1}$  付近のピークも確認された。これは先行研究にあるように、成長温度がおよそ  $750^\circ\text{C}$  以上になると  $\gamma$ -type が生成するという報告を反映した結果となった。よって溶液成長法でも、およそ  $750^\circ\text{C}$  以下で結晶成長を行うことによって、単相の  $\epsilon$ -type GaSe 結晶の成長が可能であることがわかった。比較のため、Bridgman 結晶に対してもラマン散乱分

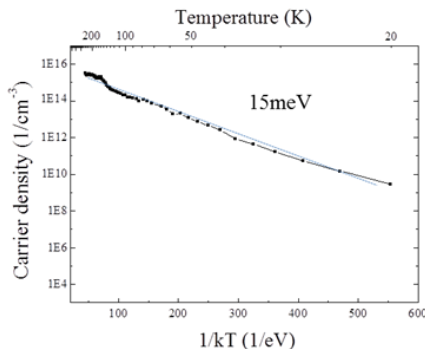
光測定を行った結果、 $240\text{cm}^{-1}$ 付近にピークが見られる場所を確認し、 $\epsilon$ -type GaSe だけではなく、 $\gamma$ -type GaSe 結晶が混在していることが分かった。

### (3) XRD 測定によるポリタイプの同定



成長した結晶に対して XRD パターン測定により同定を行った。図に XRD パターン測定の結果を示す。得られた結果を ICDD card pattern 00-037-0931 を使用して同定を行った。その結果、ラマン散乱分光測定と同様におよそ  $750^\circ\text{C}$ 以下で蒸気圧制御温度差液相成長法を用いることで単相の  $\epsilon$ -type GaSe 結晶が成長可能であるということが示された。

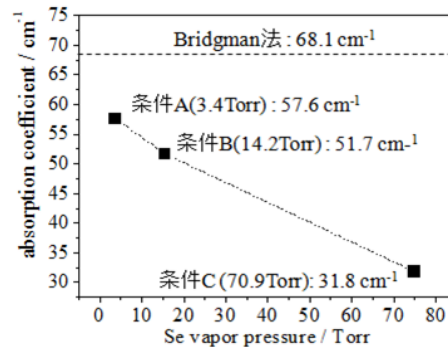
### (4) ホール係数測定



測定には液相結晶成長した結晶と Bridgman 結晶を使用した。いずれも p 型導電型を示した。試料は In 線を結晶表面に設置し、 $250^\circ\text{C}$ で 10 分間保持することによりアロイ化し、オーミックコンタクトで 4 端子を作成した。測定は東陽テクニカ社製 RESITEST8300 を使用し、温度  $270\text{K}$ - $20\text{K}$  の範囲で測定した。磁束密度は  $0.5\text{T}$  (テスラ) である。キャリア濃度の温度依存性を測定することにより、熱的活性化エネルギーを考察する。図にキャリア密度の温度依存性を示す。活性化エネルギーをグラフに示した。Bridgman 法によって結晶成長された結晶は、およそ  $50\text{meV}$ 、 $30\text{meV}$ 、 $5\text{meV}$  の深さのアクセプター準位が形成されていることがわかる。低温において、Bridgman GaSe 結晶のキャリア密度は本研究で作成した結晶に比べ低い

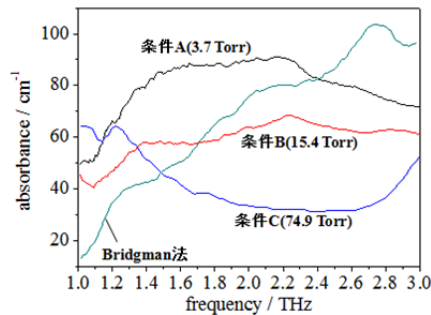
値となった。これは先行研究の報告にもあるように禁制帯内に深い準位が導入されている可能性が考えられる。禁制帯内に深い準位が形成されるとキャリアの補償が起こりやすくなり、低キャリア密度と同時に低移動度としては低い値となる。禁制帯内に深い不純物準位を形成する要因としては、他の化合物半導体に見られるように真性点欠陥の導入が考えられる。先行研究によれば GaSe 結晶の場合、アクセプター準位の形成は Ga 空孔、ドナー不純物準位の形成は Se 空孔が発生することによる欠陥が考えられるとの報告がある。また、結晶成長の際に使用した石英アンブルと Ga との反応による Si の導入が考えられる。Se 空孔に Si が入ることでアクセプターとなることも考えられ、本研究では結晶成長時に Se 蒸気圧を印加して結晶成長したことにより Se 空孔の発生を抑え、native defect の導入が抑制されたと考えられる。

### (5) 近赤外光による透過測定

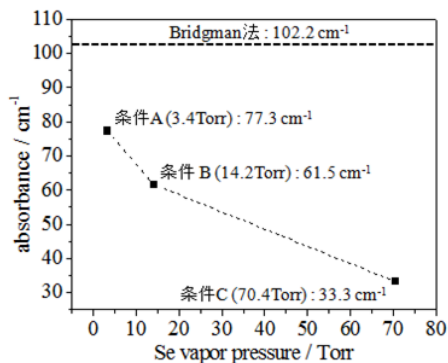


近赤外光 ( $\lambda = 1\mu\text{m}$ ) により透過測定を行い、光吸収係数を算出した。また市販の Bridgman 結晶についても同様に測定し、蒸気圧制御温度差液相成長法により成長した結晶と比較を行った。結果より印加 Se 蒸気圧の上昇と共に成長した結晶の光吸収係数は低減した。また、蒸気圧制御温度差液相成長法により成長した結晶は Bridgman 法により成長した結晶に比べて低い吸収係数を示した。この透過測定に使用した近赤外光の波長は  $1\mu\text{m}$  であり、エネルギーに換算すると  $1.24\text{eV}$  である。GaSe 結晶のバンドギャップは  $2.012\text{eV}$  であることから、禁制帯中のディープレベルによる吸収が考えられる。Bridgman 結晶では本研究の結晶成長に比べ、禁制帯内に深い準位を形成することから近赤外領域での吸収が大きくなったと考えられる。よって蒸気圧制御温度差液相成長法を用いて印加 Se 蒸気圧を制御した結晶成長は、ストイキオメトリ組成制御に有効であり、近赤外光の吸収低減に有効な結晶成長法であるといえる。

### (6) テラヘルツ領域における透過測定

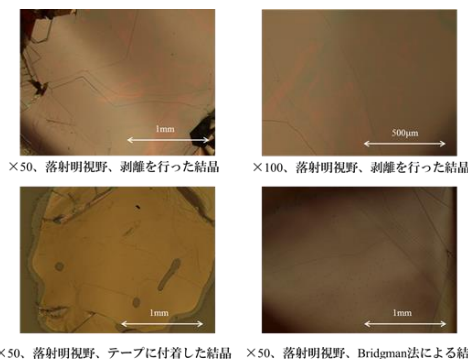


測定周波数範囲は1~3THzの範囲で測定した。透過測定の結果より結晶の吸光度を算出した。また市販のBridgman結晶も同様にテラヘルツ領域における透過測定を行い、吸光度を算出し、比較を行った。結果より1.25THzより高周波帯域においては印加Se蒸気圧の上昇と共に結晶の吸光度は減少する結果が得られた。またBridgman結晶に比べて、1.5THzより高周波帯域において低い吸光度を示す結果が得られた。この結果より、テラヘルツ領域における結晶の光吸収特性向上には、印加Se蒸気圧を考慮した結晶成長が有効であることが考察できる。



次に2.7THzにおける結晶の吸光度と印加Se蒸気圧の関係性ではGaSe結晶による光吸収の要因はフォノン散乱による吸収が主要である。結果より、印加Se蒸気圧の増加と共に結晶の吸光度が減少したことがわかる。結晶のフォノン散乱は、結晶の対称性に影響される。従って、Se蒸気圧の増加より、結晶の対称性が向上したことが考えられる。

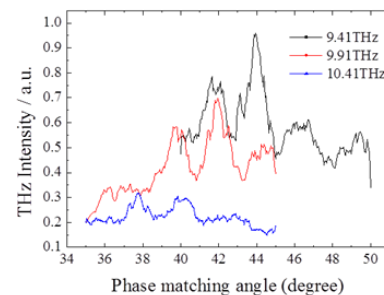
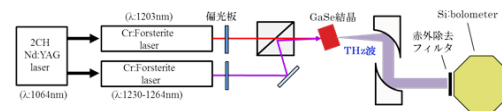
(7) 表面状態改善とテラヘルツ波発生特性について



研磨や酸エッチング等、様々な表面処理を

試みたが、最終的にはテープ剥離法を用いて結晶の表面処理を行った。光学顕微鏡の観察から一度の剥離ではがれる厚みはおよそ10ミクロン程度と見積もることができた。結晶内部の大きな結晶面が現れるまで結晶表面を剥離した。表面状態はBridgman法によって成長した結晶のように光学顕微鏡観察ではラフネスのばらつきが見られないほどにすることができた。

前項で表面処理を行った結晶に対して、テラヘルツ波発生実験を行った結果を示す。測定系を図に示す。



図に、発生THz周波数帯の位相整合角度依存性を示す。これらを比較すると本研究で成長したGaSe結晶はBridgman法によって作成した結晶に比べ、位相整合許容角が広がるという結果となった。原因としては液相成長結晶では結晶膜厚がブリッジマン結晶と比較して薄いため、結晶内干渉効果が減少して、許容位相整合角度範囲が広がったと考えられる。最大発生出力は約3mWであった。発生効率、ブリッジマン結晶と比較して約10倍程度の高効率であった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① Takahide Onai, Yuki Nagai, Hikari Dezaki, Yutaka Oyama, Liquid phase growth of bulk GaSe crystal implemented with the temperature difference method under controlled vapor pressure, Journal of Crystal Growth, 査読有り, **380**, (2013), 18-24, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.05.027
- ② Hikari Dezaki, Tadao Tanabe, Jin Haiyan, Yutaka Oyama, Wide Frequency Tunable GaSe Terahertz Emitter under Collinear Phase Matching, Key Engineering Materials, 査読有り, **500**, (2012), 58-61, DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.500.58
- ③ Dezaki Hikari, Tanabe Tadao, Oyama Yutaka, Continuously Tunable Ultra Broadband Terahertz Generation Implemented with 1.2 μm NIR Pumping of GaSe, JOURNAL

OF THE JAPAN INSTITUTE OF METALS,  
査読有り, 75(5),(2011),315-319

〔学会発表〕(計 16 件)

- ① 前田健作, 長井悠輝、出崎光、小山裕, 第 154 回日本金属学会春期大会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2014.3.21 ~ 2014.3.23, 温度差液相成長法により育成した GaSe 結晶の電気的特性評価, Oral
- ② 鈴木康平, 長井悠輝、渡辺淳志、前田健作、小山裕, 第 12 回日本金属学会東北支部研究発表会, 名取市文化会館, 2014.1.13, 液相成長法による GaSe 結晶の Fe 添加によるディープレベル形成, ポスター
- ③ 長井悠輝, 出崎光、前田健作、小山裕, 第 68 回応用物理学会東北支部会 山形大学工学部キャンパス, 2013.12.5 ~ 12.6, 液相成長法による GaSe 結晶の電気的特性評価, Oral
- ④ 長井悠輝, 出崎光、小山裕, 第 74 回応用物理学会秋季大会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2013.9.16 ~ 9.20, バルク状 GaSe 結晶の液相成長と特性評価, ポスター
- ⑤ 小内駿英, 長井悠輝、出崎光、齊藤恭介、小山裕, 応用物理学会東北支部, 東北大学金属材料研究所, 2012.12.6 ~ 12.7, 蒸気圧制御温度差液相成長法による層状半導体 GaSe のバルク結晶成長と結晶評価, Oral
- ⑥ 出崎光, 田邊匡生、金海燕、小山裕 AMMO2011, Kuala Lumpur (Malaysia), 2011.9.25 ~ 9.27, Wide Frequency Tunable GaSe Terahertz Emitter under Collinear Phase Matching Condition, Oral
- ⑦ 出崎光, 田邊匡生、小山裕, Materials Science and Engineering 2011, Nanyang Technological University, Singapore, 2011.6.18, Material science and technology as a basis for device realization for THz, Oral

他 9 件

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

東北大学 小山研究室 HP

<http://www.material.tohoku.ac.jp/~denko/index.html>

受賞 2013 年度 KDDI 財団賞

<http://www.kddi-foundation.or.jp/award/kenkyu>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小山 裕 (OYAMA, YUTAKA)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 80169367