

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19360008
 研究課題名（和文） 希釈ビスマスⅢ-V族半金属半導体混晶 GaInAsBi の創製と物性制御
 研究課題名（英文） Growth of diluted bismide III-V semimetal semiconductor alloy GaInAsBi and control of its physical properties
 研究代表者
 吉本 昌広 (YOSHIMOTO MASAHIRO)
 京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授
 研究者番号：20210776

研究成果の概要：本研究では、全く未開拓な混晶半導体であるビスマス系Ⅲ-V族半導体 GaInAsBi の製法を確立し、その物性の解明を目的としている。分子線エピタキシー法を用いて GaInAsBi が製作可能なことを世界で初めて実証した。GaAs 中の Bi は偏析しやすいため、量子井戸構造の製作は不可能とされてきたが、本研究で (In)GaAsBi/GaAs 量子井戸構造を実現した。InGaAsBi、GaAsBi/GaAs 量子井戸構造の発光波長は温度無依存化することを明確にした。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2007年度 | 6,700,000 | 2,010,000 | 8,710,000 |
| 2008年度 | 5,100,000 | 1,530,000 | 6,630,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 11,800,000 | 3,540,000 | 15,340,000 |

研究分野：半導体工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 応用物性・結晶工学

キーワード：(1) 結晶成長 (2) 半導体物性 (3) 光物性 (4) 超格子
(5) 電子・電気材料

1. 研究開始当初の背景

(1) 希釈ビスマスⅢ-V族半金属半導体混晶とは

Bi (V 族元素) や InBi は半金属であり、GaBi も理論的に半金属と予測されている。Bi を数パーセント含む $Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x$ などの希釈ビスマス系Ⅲ-V族混晶は半導体と半金属の混晶である。半導体の禁制帯幅は温度上昇とともに減少する負の温度特性を示す。一方、半金属の禁制帯幅は正の温度依存性を示す。半導体と半金属の混晶を形成することで、禁制帯幅の温度依存性がゼロの半導体を実現できるなど、禁制帯幅の温度依存性の制御が可能になる。禁制帯幅の温度係数が

大幅に小さい特性を活用して、周囲温度変化によらず発振波長が変動しない半導体レーザーが実現できる。

(2) 国内外の研究動向と本グループの位置づけ

Ⅲ-V族半金属半導体混晶は、本申請の研究分担者(尾江)が1995年に提唱し、ビスマス系Ⅲ-V族半金属半導体混晶の創製や物性の解明は、申請者らのグループが世界に先駆けて行ってきた。2005年秋にボストンで開催された米国材料学会(MRS)では、Bismide Semiconductors のセッションが初めて設けられ、本グループの吉本が招待講演を行った。

(3) 研究開始当初の本グループの研究実績

ビスマス系III-V族半金属半導体混晶の研究は、本グループの尾江による有機金属気相成長法(MOVPE)を用いたGaAs_{1-x}Bi_xの結晶成長の実現に始まる。その禁制帯幅の温度係数がGaAsの1/3になることを実証した。この材料を用いてレーザを実現するためには、禁制帯幅と格子定数の同時制御が必須である。本グループは分子線エピタキシー(MBE)法によるGaAs_{1-x}Bi_x成長を実現し、その後、GaAs基板に格子整合し、通信波長帯である1.3μmで発光するGa_{Ny}As_{1-x-y}Bi_x混晶を世界で初めて実現した。

2. 研究の目的

本研究では、全く未開拓な混晶半導体であるビスマス系III-V族半導体Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_xの製法を確立し、その物性を明確にすることを目的としている。本研究グループではもうひとつのBi系四元混晶であるGa_{Ny}As_{1-x-y}Bi_xの創製と物性制御に関する研究を進めており、最終的にはビスマス系III-V族半導体の製法から物性制御について体系的な知見を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x混晶のMBE成長

①InP基板上へのGa_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_xの成長

InP基板に格子整合したGa_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_xを成長する。成長中のAs圧のわずかな変化が、特にBi原子の取り込みに影響する。成長時のAs圧の制御性、再現性の改善をはかりながら、良質のGa_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x混晶を得る条件を探し出す。

②GaAs基板上へのGa_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_xの成長

図1に示すようにInP基板に格子整合するGa_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_xの禁制帯幅は最大0.7eV程度であり、1.7μmより短波長での発光は期待できない。短波長での発光を得るために、GaAs基板上にIn組成の小さいGa_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_xを成長する。成長層中のInおよびBi原子については、ラザフォード後方散乱技術により、

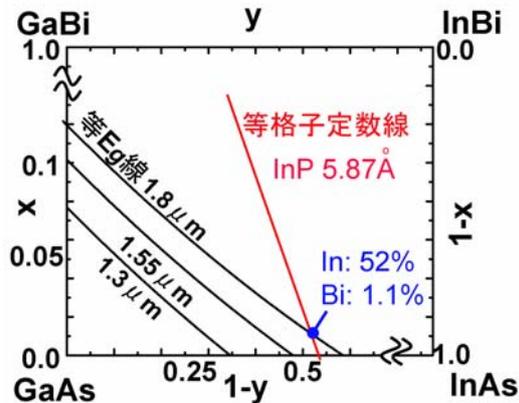


図1: Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_xの等格子定数線および等禁制帯幅線。

定量評価や結晶学的評価を行なう。

③ Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x半導体の光学的評価

ホトルミネッセンス測定により混晶膜の光学的測定・評価を行ない、高輝度の発光が得られる成長条件にフィードバックする。

(2) 希釈BiIII-V族半導体量子井戸構造の製作と評価

①GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs量子井戸構造の成長と評価

GaAs中のBiは偏析しやすく、これまで、量子井戸構造の製作は不可能とされてきた。本研究では、まず、GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs量子井戸構造が製作できることを実証する。

②Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x/GaAs量子井戸構造の成長と評価

Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x混晶を井戸層を持つGa_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x/GaAs量子井戸構造をMBE成長法で形成し、良好な光学的特性を持つ量子井戸構造の成長条件の確立を目指す。

4. 研究成果

(1) Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x混晶のMBE成長

①InP基板上へのGa_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_xの成長

(001)InP基板上に固体ソースのGa、In、BiおよびAsを用いた分子線エピタキシー法により成長した。まず、InP基板上に格子整合したGa_{0.47}In_{0.53}As(膜厚100nm)を成長し、その上に、基板温度270から350℃で成長した。図2に示すように、Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x成長層(sample B)は、Biの供給だけをやめ、他のGa、InおよびAsの供給量を同じにして成長したGa_{1-y}In_yAs成長層(sample A)に比べて、X線回折パターンが低角度側にシフトしており、Biを含有した結晶の成長を示唆している。Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x成長層のラザフォード後方散乱スペクトル(図3)は、成長層がBiを含有することを示している。[100]と[110]方向からのチャネリング測定(図は省略)によ

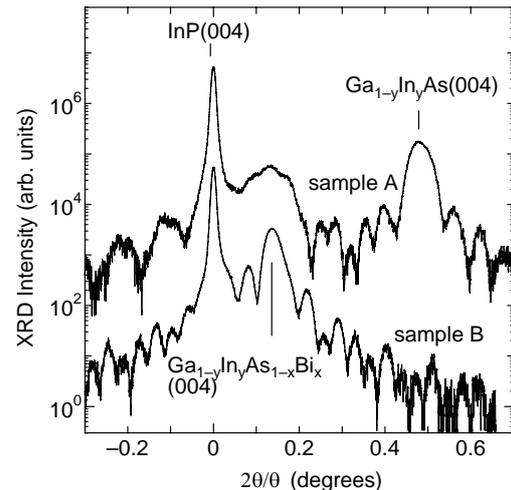


図2: Ga_{1-y}In_yAs/Ga_{0.47}In_{0.53}As/InP(sample A)およびGa_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x/Ga_{0.47}In_{0.53}As/InP(sample B)のX線回折パターン。

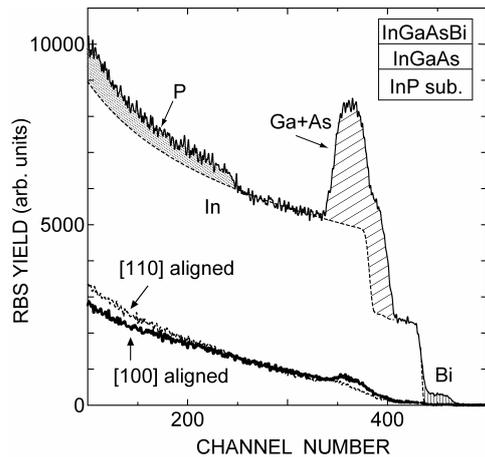


図3: $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ のラザフォード後方散乱スペクトル。

り、Biは置換形で成長層中に取り込まれていることを確認した。Biを成長層中に取り込むためには、低温成長が必須で、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ の場合、 350°C から 400°C の範囲で成長していた。これに対して、 $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ の成長では、成長温度を 310°C 以下に設定する必要がある。Biの蒸気圧が高いため低温成長が必要となっているが、Inの存在が、Biの再脱離を促進していると考えられる。これまでのところ、 $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ のIn組成は、最大2.5%であった。

② GaAs基板上 $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ の成長

In組成を小さくし短波長での発光を得るために、GaAs基板上に $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ を成長した。成長方法は①のInP基板上と同じである。図4は基板温度と原料ルツボの温度を一定にし、GaとAsは常に供給して、(1)Inを供給しBiを供給せず $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}$ を成長した場合、(2)Inを供給せずBiを供給して $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ を成長した場合、(3)InとBiの両方を供給して $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ を成長した場

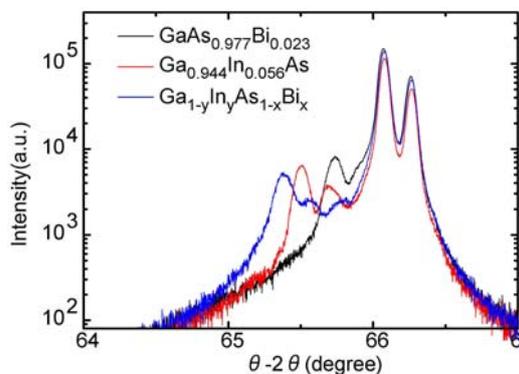


図4: GaAs基板上に成長した $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}$ 、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ および $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ のX線回折パターン。

合の、試料のX線回折(XRD)パターンを示す。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ や $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}$ に比べて、 $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ の回折ピークは低角度側にシフトした。この結果は、成長層中にInとBiが取り込まれて、 $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ が成長できていることを示している。

③ $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ 半導体の光学的評価

図5にGaAs基板上 $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ のホトルミネセンス(PL)の温度特性を示す。290K付近まで発光が確認できた。発光強度が弱く、曖昧さが残るが、PLピークエネルギーの温度係数は200K以上で -0.14meV/K と見積もれる。この値は、GaAsの1/3の値である。 $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ の禁制帯幅が温度無依存化しているといえる。200K以下で、一旦、発光エネルギーが低下するのは、一般に、S-shape特性といわれ、局在準位による発光が主になるためである。

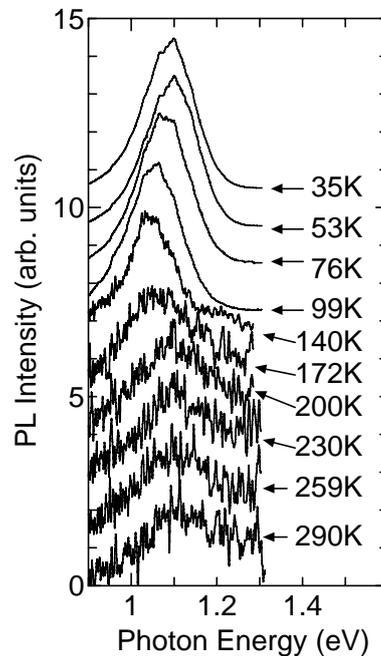


図5: $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ のホトルミネセンススペクトル。

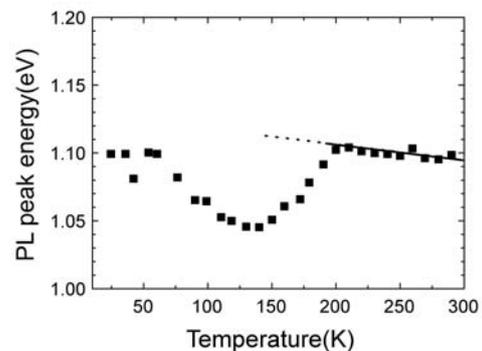


図6: $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x$ のホトルミネセンスピークエネルギーの温度特性。

(2) 希釈 Bi III-V 族半導体量子井戸構造の製作と評価

① GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs 量子井戸構造の成長と評価

以上の結果のように、Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_xエピタキシャル膜は成長可能であることと、その禁制帯幅は温度無依存化することが明らかになった。一方で、室温で十分な発光強度が得られなかった。発光強度の向上を図るために、量子井戸構造(MQW)の製作した。GaAs中のBiは偏析しやすく、これまで、(In)GaAsBiとGaAsからなるMQWは製作が不可能とされてきた。手始めにGaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWを、MBE法を用いて成長温度 350°Cから 400°Cの範囲でGaAs (001) 基板上に製作した。

GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWを製作中の反射高速電子線回折(RHEED)パターンは強度に多少スポッティな部分を有しながらもほぼストリークであった。図 7 にRHEEDパターンのスペキュラービーム強度の時間変化を示す。GaAs_{1-x}Bi_x層の成長開始と共に急激に減少する。これはBi原子が存在することによる表面のラフネスに起因していると考えられる。スペキュラービーム強度は減少するが、成長がGaAs_{1-x}Bi_x層からGaAs層を経て、GaAs_{1-x}Bi_x層と切り替わっても、明瞭な振動は続いている。RHEEDパターンがストリークであること、および明瞭な振動が得られていることは、GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWが一原子層ごとに成長していることを示している。

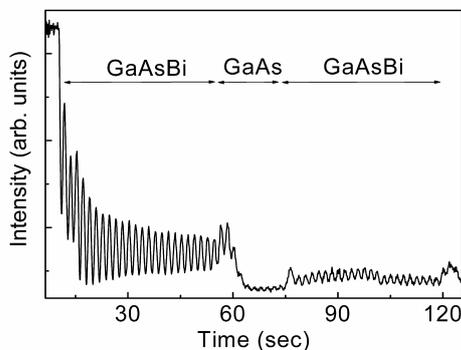


図 7 : GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQW製作中の反射高速電子線回折パターンの強度変化。

図 8 に、製作したGaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWのXRDパターンを示す。MQW (a)~(d)は、いずれもGaAs_{1-x}Bi_x層幅が 7nm、GaAs層幅が 13nm、周期数は 24 で、成長温度 350°Cから 400°Cの範囲でそれぞれ製作した。いずれのXRDパターンにおいても明瞭なサテライトピークが見受けられ、GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWの製作に成功したことが確認できる。パターン(a)~(d)のそれぞれの 0 次回折ピークは、MQWの成長温度が高くなるにつれて高角度側にシフトする。また、MQWの成長温度が高くなるにつれてサテライトピークの回折強度は小さくなる。こ

れはMQWの成長温度が高くなるにつれてGaAs_{1-x}Bi_x層内のBi含有率が小さくなることを示唆している。また、図 9 に示すように、GaAs_{0.952}Bi_{0.048}/GaAs MQWの断面を、透過電子顕微鏡(TEM)を用いて観察し、平坦な界面と乱れない格子像を有していることを確認した。

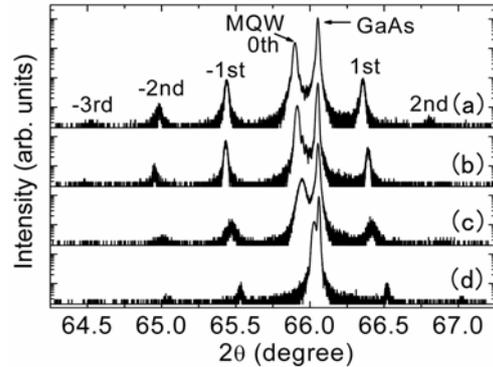


図 8 : GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWのX線回折パターン。

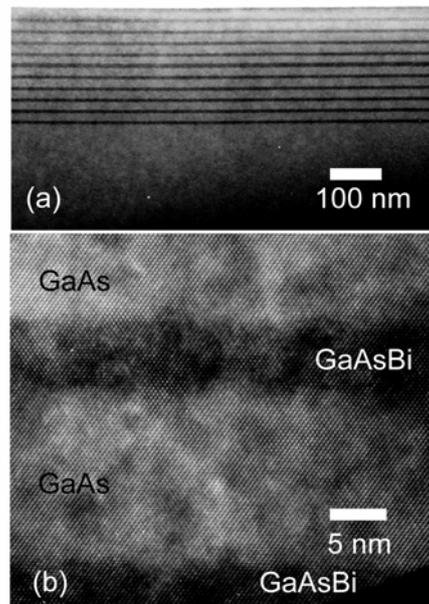


図 9 : GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWの透過電子顕微鏡像。

図 10 は、GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWのPLスペクトルである。GaAs_{1-x}Bi_x層幅は 7nm、GaAs層幅は 14nmで、周期数は 6~10 とし、Bi含有率を 3.1%~10.9%まで変化させて製作した。各PLスペクトルの発光強度は規格化されている。Bi含有率 3.1%および 9.3%のMQWからは、同じ桁の発光強度が得られた。Bi含有率 10.9%のMQWからは、それらよりも一桁小さい発光強度を得た。MQWの総膜厚が臨界膜厚を超えたために、発光強度が小さくなったと考えられる。GaAs_{0.891}Bi_{0.109}/GaAs MQWからは、

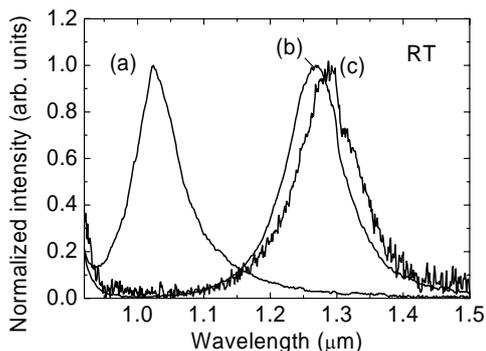


図 10 : GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWのPLスペクトル。
Bi組成(x) : (a)3.1%、(b)9.3%、(c)10.9%。

1.3μmでの発光が得られた。従来GaAs_{1-x}Bi_xでは達成不可能と考えられていた通信用波長帯でのPL発光の観測に、GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWを用いて初めて成功した。また、GaAs_{0.946}Bi_{0.054}/GaAs MQWのPLピークエネルギーの温度依存係数は約-0.19meV/Kであり、GaAsの禁制帯幅の温度依存係数の約1/2となることが明らかになった。

GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWを、500℃から900℃の範囲でアニール処理したところ、低温(350℃から400℃)での成長が必要であるにもかかわらず、GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWは800℃まで熱的に安定であった。GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWは、高温でのデバイスの製作プロセスに耐えることが明らかになった。以上より、GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWは発振波長が温度に依存しない通信用半導体レーザ用材料として期待される。

② Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x/GaAs量子井戸構造の成長と評価

Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x 混晶を井戸層に持つGa_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x/GaAs 量子井戸構造をMBE 成長法で形成した。Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWのX線回折パターンを図11に示す。GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWのX線回折パターンも同時に示す。(400)GaAsの回折ピークとともにGaAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWやGa_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWに由来する0次ピークとサテライトピークが確認できる。図12のGa_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWのTEM像が示すように、明瞭なMQWが観測され顕著な偏析は観測されない。二次質量分析法によりInとBiの取り込みが周期的に出来ていることを確認した。

図13に示すように、室温においてGa_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWから1.1eVのPL発光が見られた。このPL測定では、励起強度を強くしないと十分な信号が得られなかった。PLの温度特性を得るためには、試料表面の温度上昇を抑制するために、十分、弱い強度でPL

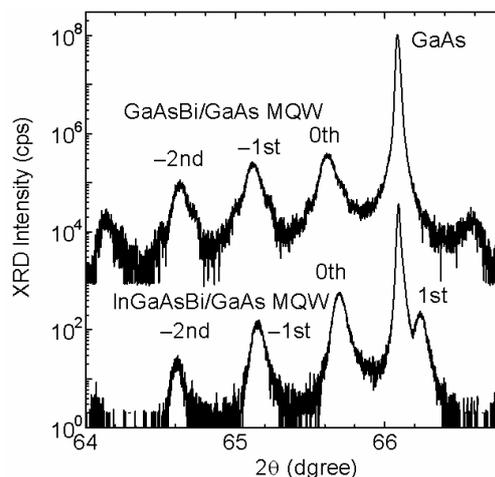


図 11 : GaAs_{0.907}Bi_{0.093}/GaAs MQWとGa_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWのX線回折パターン。

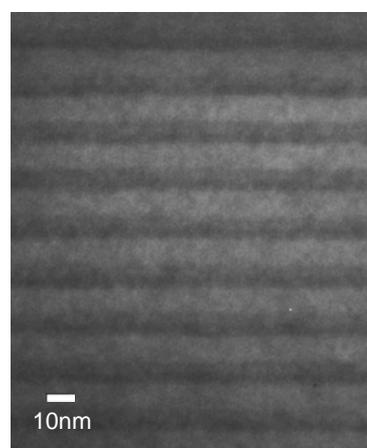


図 12 : Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWの透過電子顕微鏡像。

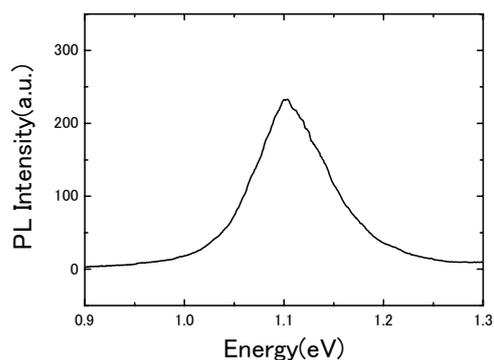


図 13 : Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWの発光スペクトル。

発光を観測する必要がある。今後、アニールによりGa_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x/GaAs MQWから強い発光が得られるようし、PL発光ピークエネルギー

ギーの温度係数を明確にしたい。

(3) まとめ

希釈Bi系III-V族半導体 $Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x$ を初めて製作した。製作にはMBE法を用い、InP基板上には格子整合させながら、また、GaAs基板上には格子不整合の状態で結晶成長を行った。PL発光の観測から、その禁制帯幅は温度無依存化することが明らかになった。さらに、GaAs(001)基板上に $GaAs_{1-x}Bi_x$ /GaAs MQWおよび $Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x$ /GaAs MQWを製作した。透過電子顕微鏡による断面観察と、X線回折測定を用いて、MQWが平坦な界面を有していることを確認した。 $GaAs_{0.891}Bi_{0.109}$ /GaAs MQWからは、 $1.3\mu m$ でのPL発光を室温において観測した。140Kから300Kの範囲におけるMQWのPLピークエネルギーの温度依存係数は、GaAsの禁制帯幅のものより小さくなった。 $GaAs_{1-x}Bi_x$ /GaAs MQWは、発振波長が温度に依存しない通信用半導体レーザを実現する材料として期待される。 $Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}Bi_x$ /GaAs量子井戸構造も製作可能であり、室温で発光を得た。

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 Yoriko Tominaga, Yusuke Kinoshita, Kunishige Oe, Masahiro Yoshimoto, *Structural investigation of $GaAs_{1-x}Bi_x$ /GaAs multi-quantum wells*, Appl. Phys. Lett., **93**, 131915-1-131915-3, (2008), 査読あり
- ② Yoriko Tominaga, Yusuke Kinoshita, Gan Feng, Kunishige Oe, Masahiro Yoshimoto, *Growth of $GaAs_{1-x}Bi_x$ /GaAs multi-quantum wells by molecular beam epitaxy*, phys. stat. sol. (c), **5**, 2719-2721, (2008) 査読あり
- ③ Masahiro Yoshimoto, Gan Feng, Kunishige Oe, *Annealing effects of diluted GaAs nitride and bismide on photoluminescence*, ECS Transaction, **6**, 45-51, (2007), 査読あり

[学会発表] (計 8 件)

- ① Kazuya Yamada, Yoriko Tominaga, Kunishige Oe, Masahiro Yoshimoto, *Growth of $InGaAsBi$ /GaAs multi-quantum wells on (100)GaAs substrate*, The 2009 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai, 2009年5月15日、吹田市
- ② 山田和弥, 富永依里子, 尾江邦重, 吉本昌広, (100)GaAs基板上 $In_{1-y}Ga_yAs_{1-x}Bi_x$ /GaAs多重量子井戸構造の製作, 第56回応用物理関係連合講演会, 2009年3月31日, つくば市
- ③ 富永依里子, 尾江邦重, 吉本昌広,

$GaAs_{1-x}Bi_x$ /GaAs多重量子井戸の構造評価, 第56回応用物理関係連合講演会, 2009年3月31日, つくば市

- ④ Yoriko Tominaga, Yusuke Kinoshita, Kunishige Oe, Masahiro Yoshimoto, *GaAsBi/GaAs multi-quantum wells with well-defined multi-layered structures*, IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference 2008, 2008年10月10日, 京都市
- ⑤ 富永依里子, 木下雄介, 尾江邦重, 吉本昌広, $1.3\mu m$ でのホトルミネセンス発光を有する $GaAs_{1-x}Bi_x$ /GaAs多重量子井戸構造の製作, 第33回結晶成長討論会, 2008年9月11日, 仙台市
- ⑥ 富永依里子, 木下雄介, 尾江邦重, 吉本昌広, *Fabrication of GaAsBi/GaAs multi-quantum well structures with $1.3\mu m$* , 第27回電子材料シンポジウム, 2008年7月11日, 伊豆市
- ⑦ Yoriko Tominaga, Yusuke Kinoshita, Kunishige Oe, Masahiro Yoshimoto, *Growth of $GaAs_{1-x}Bi_x$ /GaAs multi-quantum wells with $1.3\mu m$ photoluminescence emission*, 50th Electronic Materials Conference, 2008年6月25日, Santa Barbara, CA, USA
- ⑧ Masahiro Yoshimoto, Gan Feng, Kunishige Oe, *Annealing effects of diluted GaAs nitride and bismide on photoluminescence*, 211th Electrochemical Society Meeting, 2007年5月7日, Chicago, IL, USA

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉本 昌広 (YOSHIMOTO MASAHIRO)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授
研究者番号: 20210776

(2) 研究分担者

尾江 邦重 (OE KUNISHIGE)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授
研究者番号: 20303927

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

富永 依里子 (TOMINAGA YORIKO)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・博士前期課程学生(現: 日本学術振興会特別研究員(DC1)、京都工芸繊維大学・博士後期課程学生)

山田 和弥 (YAMADA KAZUYA)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・博士前期課程学生