

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5 月 31日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360008

研究課題名（和文） 発振波長が温度に依存しないレーザ用希釈ビスマス III - V 族半導体超格子に関する研究

研究課題名（英文） Bi-containing III-V semiconductor super lattices for laser diodes with temperature-insensitive laser oscillation wavelength

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（和文）：GaAsBi はその禁制帯幅が温度無依存化するのので、発振波長が温度に依存しないレーザ用材料として有望である。透過電子顕微鏡観察、ホトルミネセンス、トラップ密度の測定結果をもとに、適切な条件で成長することで、デバイスに応用しうる高品質の GaAsBi を得られることを実証した。また、GaAsBi から世界で初めてレーザ発振を得た。さらに、AlGaAs/GaAsBi 多重量子井戸構造を製作し、Bi の偏析のない急峻な AlGaAs/GaAsBi 界面が実現できることを示した。このヘテロ界面の欠陥準位を解析し、その低減法を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Bismuth-containing III-V semiconductors such as GaAsBi and related alloys have unusual properties owing to a reduction of the temperature coefficient of the band gap. These dilute bismuthide III-V alloys are promising for laser diodes with temperature-insensitive wavelengths. The results of transmission electron microscopy, photoluminescence measurements and deep-level transient spectroscopy reveal that metastable GaAsBi grown by molecular beam epitaxy (MBE) has sufficient quality desirable for optoelectronic devices. Laser oscillation for GaAsBi with a temperature-insensitive wavelength is achieved in this study for the first time. GaAsBi/AlGaAs multi-quantum wells have been successfully grown by MBE. Traps at GaAsBi/AlGaAs interface were analyzed, and the trap density was reduced.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2010年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2011年度	2,300,000	690,000	2,990,000
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：結晶成長、半導体物性、光物性、超格子、電子・電気材料

1. 研究開始当初の背景

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 GaAsBi や GaInAsBi、

GaNAsBi 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。半金属半導体混晶では、特異な物性が期待される。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。一方の、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。

希釈ビスマス系 III-V 族半金属半導体混晶は、本研究の研究分担者（尾江）が 1995 年に提唱し、希釈ビスマス系 III-V 族半金属半導体混晶の創製や物性の解明は、本研究グループが世界に先駆けて行ってきた。GaAsBi の結晶成長の実現を手始めに、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。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が期待できる。

近年活発に利用が始まった波長多重光通信方式においては、その光源の GaInAsP 半導体レーザは、発振波長が温度により変動するため、パルチエ素子上に搭載し、この温度制御素子にかなりの電流を流して、常に一定温度に制御する必要がある。これは、コスト、省エネルギー、省スペースの観点からみて大きな問題であり、その解決のために、温度が変化しても発振波長の変動がない半導体レーザを開発する必要がある。このためには、バンドギャップの温度依存性が小さい新半導体材料を必要としており、本研究対象とする GaAsBi でこの半導体レーザを作ることができたならば、波長多重光通信方式が加入者通信に広く使われる道を開くなど、実用上その意義は大きい。

2. 研究の目的

半金属半導体混晶では、禁制帯幅の温度依存性がゼロに実現できるなど、禁制帯幅の温度依存性の制御が可能になる。本研究では、全く未開拓な GaAsBi/AlGaAs 超格子の製作法を確立し、その物性を明確にするとともに、発光の高輝度化を図る。その結果をもとに、レーザ基本構造 (GaAsBi/AlGaAs ダブルヘテロ構造や GaAsBi/AlGaAs 超格子活性層) の製作を目指す。最終的には、発振波長が温度無依存である半導体レーザを得ることを目的とする。

3. 研究の方法

分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 法により、高品質の GaAsBi 層を得る条件を確立し、高品質 GaAsBi 成長層の結晶学的、光学および電気的性質を明確にする。さらに、GaAsBi レーザダイオードの実現に向けて GaAsBi/AlGaAs ヘテロ接合の実現とその物性探求を進める。

4. 研究成果

高品質 GaAsBi の製作

Bi は GaAs と混じりにくく、MBE 成長など

でサーファクタントとして働くことが良く知られており、Bi の偏析が懸念されていた。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ため、同じ組成の混晶を再現性良く得ることが容易ではなかった。GaAsBi の MBE 成長の条件を最適化し、GaAsBi の高品質化を進め、世界で初めて光励起による GaAsBi のレーザ発振に成功した (発表論文②、⑧)。図 1 に光励起による発振スペクトルと、発光強度の励起光強度依存性を示す。波長 983 nm に鋭いレーザ発振線がある。挿入図に示すようにしきい値より強い励起では急峻に発光強度が大きくなる。

GaAsBi は Bi の偏析を避けるために、III-V 族半導体としては低温である 350 から 400°C で成長する必要があり、その品質が他の III-V 族半導体に比べて劣ることが懸念されたが、レーザ発振が得られたことで、光デバイスへの応用が十分期待できる高品質のものが得られることを明らかにした。

図 2 から求めた発振エネルギーの温度依存係数は -0.18eV/K で GaAs の禁制帯幅の温度係

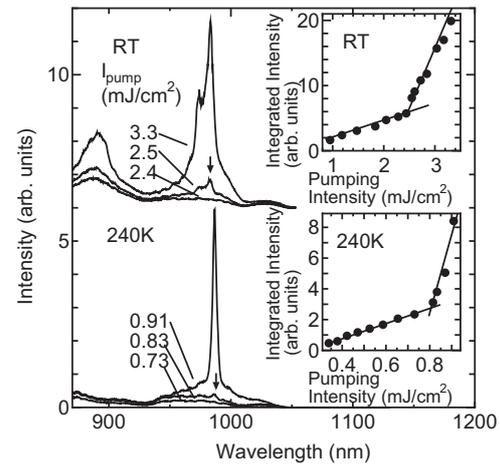


図 1 光励起による GaAsBi のレーザ発振スペクトル。挿入図は発光強度の励起光強度依存性。

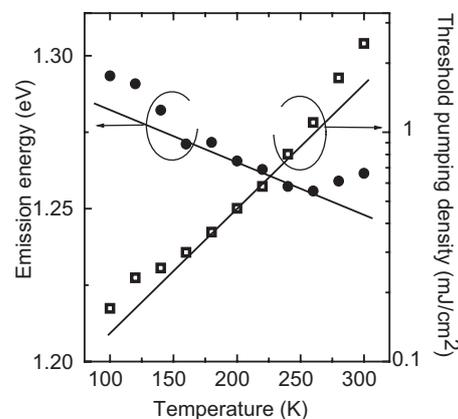


図 2 発振エネルギーと発振しきい値の温度依存性。

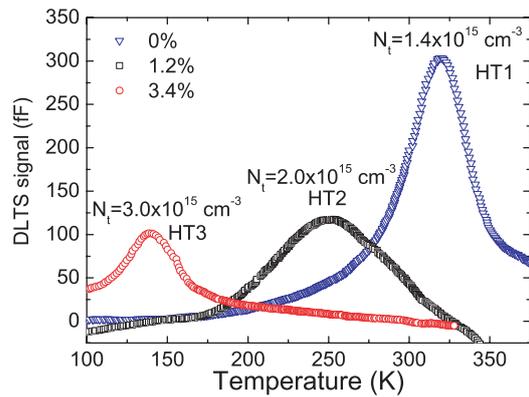


図3 p-GaAsBi の DLTS 信号

数の約 40%である。GaAsBi では発振波長の温度係数が小さくなることを実証した。

しきい値の特性温度は 83K であるが、240K 以上でしきい値が特性温度を求めた直線からそれて大きくなっている。これは、GaAs/GaAsBi/GaAs 構造では、伝導帯側のバンド不連続に十分な大きさが無く、キャリア閉じ込めが不十分であることに起因すると考えられる。AlGaAs をクラッド層とすることで、伝導帯側のバンド不連続を大きくする必要がある。

Bi 組成が最大 11%の一連の GaAsBi を、透過電子顕微鏡 (TEM) で観察した(発表論文④)。転位や転位ループ、析出物、組成変調構造は観測されなかった。また、ショットキー接触を用いて、Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)によるトラップの検出を行った(発表論文⑤)。図3に示すように、DLTS 信号は検出されるものの GaAsBi の禁制帯の中で価電子帯側のトラップ密度は、たかだか $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であった。GaAsBi に Bi 原子が As サイトではなく Ga サイト (アンチサイト) に取り込まれトラップを形成する懸念が指摘されてきたが、少なくとも、禁制帯の価電子帯側のトラップ密度は大きくない。

また、従来、GaAsBi では Bi 混入によりバンドギャップの価電子帯側に浅い局在準位が形成されるとされてきた。p-GaAsBi の正孔移動度はこの局在準位の影響で、大きく劣化するとされてきた。ドーパ量の異なる一連の p 形 GaAsBi のホトルミネセンス測定から、この局在準位密度は $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 程度と見積もった。局在準位の形成に寄与している Bi 原子は GaAsBi 中の Bi 原子の 10^{-4} 程度である。

さらに、p-GaAsBi のホール効果測定を行ったところ、図4に示すように Bi 組成が 3.6% 以下のものについては GaAs と同等の移動度が得られた(発表論文③)。それ以上の Bi 組成のもので、移動度の劣化がみられたが、これまでの他グループの報告値を大きく上回っていた。本研究では、局在準位密度の少ない

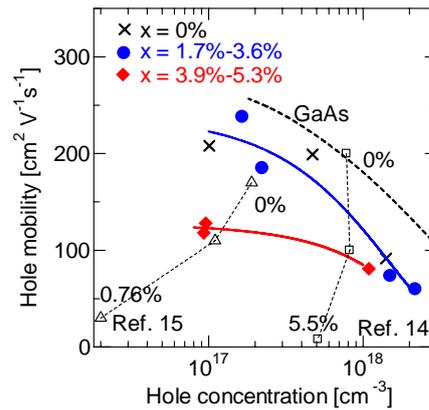


図4 p-GaAsBi 中の正孔密度と正孔移動度の関係。ref.14、ref.15 は他グループの報告値で、発表論文⑤中の参考文献番号をあらわす。

良質な GaAsBi が製作できていることを明らかにした。適切な条件で成長することで、デバイスに应用しうる高品質の GaAsBi が得られることを実証した。

GaAsBi/AlGaAs ヘテロ接合の製作

レーザダイオードの実現にはダブルヘテロ接合がキイである。本グループでは、すでに、GaAsBi/GaAs 超格子を製作し、TEM 観察と高分解能 X 線回折測定 (XRD) により、顕著な偏析のない、原子レベルで平坦な界面をもつ超格子が製作できることを実証している。従来は、Bi 原子が GaAs の中では偏析しやすいために、急峻な界面は形成できないと考えられていたが、GaAsBi/GaAs 超格子を実現したことで、GaAsBi であっても GaAs との間で急峻な界面ができることを実証している。

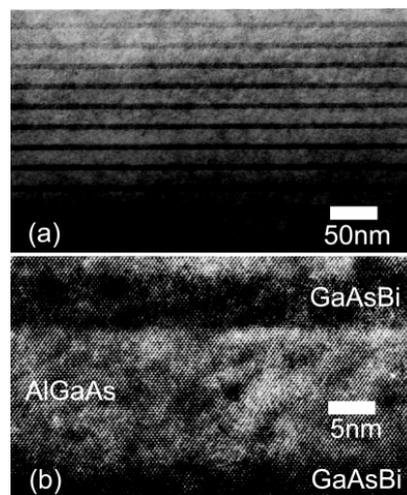


図5 AlGaAs/GaAsBi 超格子の断面 TEM 像

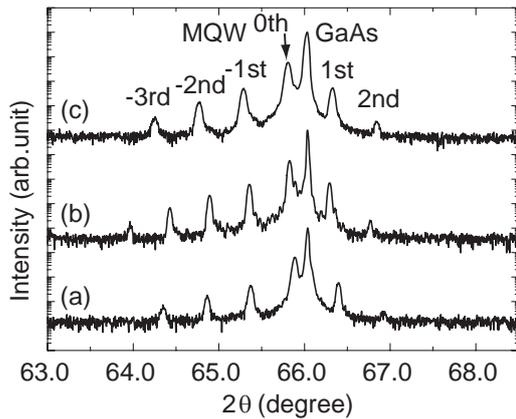


図6 GaAs_{1-x}Bi_x/Al_yGa_{1-y}As 超格子の X 線回折パターン (a) x=3.5% y=0%, (b) x=5.0% y=16%, (c) x=5.0% y=26%

一方、GaAsBi/GaAs ヘテロ接合では、価電子帯側のバンド不連続が大きく、伝導帯側のバンド不連続がほとんど無いと予想される。このため、レーザ動作で重要なキャリア閉じ込め(特に電子の閉じ込め)が十分に無くなり、レーザダイオードの実現の大きな障害となっている。そこで、本研究では、伝導帯側のキャリア閉じ込め(電子の閉じ込め)のために AlGaAs/GaAsBi ヘテロ接合を製作した。

まず、AlGaAs/GaAsBi 超格子を製作し、TEM、XRD や二次イオン質量分析 (SIMS) 測定により、Bi の偏析のない急峻な AlGaAs/GaAsBi 界面が実現できることを示した(発表論文⑦)。図5に AlGaAs/GaAsBi 超格子の TEM 像の一例を、図6に AlGaAs/GaAsBi 超格子の XRD パターンを示す。

超格子の重要な物性値であるバンドオフセットを求めるために、p-GaAsBi/p-GaAs ヘテロ構造へのショットキー接触を製作し、その容量電圧特性を測定した。GaAs に比べて GaAsBi には表面準位が多く存在することが明確となり、その影響によりバンドオフセットが求められなかった。

アドミタンス分光法、DLTS 法および ICTS 法を組み合わせることで、p-GaAsBi/p-GaAs ヘテロ界面に $8 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ 程度の準位が存在することを明らかにした(発表論文①)。バンドオフセットを測定するためには界面密度を $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ 程度に低減する必要がある。GaAsBi 表面と GaAs 表面の超構造の違いを考慮して、GaAsBi/GaAs 界面で GaAsBi の Bi 組成を緩やかに変化することで、界面密度を $4 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ 程度に半減できることを見出した。成長時の原料のオンオフ(具体的には、分子線セルのシャッターの開閉)を自動化することで、GaAsBi/GaAs 界面での Bi 組成を精密に制御し、さらなる低減が期待できる。

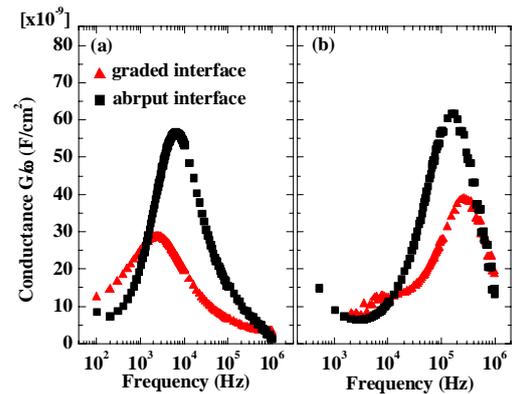


図7 異なる界面構造を持つ p-GaAsBi/ p-GaAs ヘテロ構造の TAS 信号 (a) 連続準位、(b) 単一準位。

まとめ

GaAsBi は Bi の偏析を避けるために、III-V 族半導体としては低温である 350 から 400°C で成長する必要があり、その品質が他の III-V 族半導体に比べて劣ることが懸念されていた。本研究により適切な条件で成長することで、デバイスに応用しうる高品質の GaAsBi が得られることを実証した。

具体的には、TEM 観察により、Bi 組成 10% 以下で臨界膜厚以下の成長層では、転位や転位ループ、析出物、組成変調構造が無いことを明らかにした。GaAsBi 中のトラップ密度は、たかだか $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ であった。Bi はクラスター状に取り込まれることで、価電子帯側に局在準位が多数発生するとされてきたが、局在準位の形成に寄与している Bi 原子は GaAsBi 中の Bi 原子の 10^{-4} 程度であった。これに関連して、Bi 組成が 3.6% 以下のものについては GaAs と同等の移動度が得られた。それ以上の Bi 組成の成長層で移動度の劣化がみられたが、これまでの他グループの報告値を大きく上回っていた。さらに、世界で初めて光励起による GaAsBi のレーザ発振に成功した。

Bi の偏析のない急峻な AlGaAs/GaAsBi 界面が実現できることを示した。p-GaAsBi/p-GaAs ヘテロ界面に $8 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ 程度の準位が存在することを明らかにした。GaAsBi 表面と GaAs 表面の超構造の違いを考慮して、GaAsBi/GaAs 界面で GaAsBi の Bi 組成を緩やかに変化することで、界面密度を半減できることを見出した。

以上の結果をもとに、新たに助成を受けた科学研究補助金・基盤研究(A)により、GaAsBi レーザダイオードの実現に向けて、引き続き研究を進める。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① T. Fuyuki, S. Kashiyama, K. Oe, M. Yoshimoto, *Study of deep levels of GaAs/p-GaAs_{1-x}Bi_x heterostructure grown by molecular beam epitaxy*. Materials Research Society Proceedings, 2012, Reliability and Materials Issues of III-V and II-VI Semiconductor Optical and Electron Devices and Materials II, 査読有, 印刷中, <http://www.mrs.org/>.
- ② Y. Tominaga, K. Oe, and M. Yoshimoto, *Photo-pumped GaAs_{1-x}Bi_x lasing operation with low-temperature-dependent oscillation wavelength*, Proceedings of the SPIE (招待論文), 査読有, Vol.8277, 2012, 827702-1-827702-6, DOI:10.1117/12.907098.
- ③ K. Kado, T. Fuyuki, K. Yamada, K. Oe, and M. Yoshimoto, *High hole mobility in GaAs_{1-x}Bi_x alloys*, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.51, 2012, 040204-1-040204-3, DOI:10.1143/JJAP.51.040204.
- ④ O. Ueda, Y. Tominaga, N. Ikenaga, M. Yoshimoto, K. Oe, *Structural evaluation of GaAs_{1-x}Bi_x mixed crystals by TEM*, Proceedings of Compound Semiconductor Week (CSW/IPRM), 2011 and 23rd International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, 査読無し, 2012, 1-4, <http://www.ieee.org/INSPEC> Accession Number: 12172587
- ⑤ T. Fuyuki, S. Kashiyama, Y. Tominaga, K. Oe, and M. Yoshimoto, *Deep-hole traps in p-Type GaAs_{1-x}Bi_x grown by molecular beam epitaxy*, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.50, 2011, 080203-1-080203-3, DOI:10.1143/JJAP.50.080203
- ⑥ Y. Tominaga, K. Oe and M. Yoshimoto, *Temperature-insensitive photoluminescence emission wavelength in GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs multi-quantum wells*, physica status solidi (c), 査読有, Vol.8, 2011, 260-262. DOI: 10.1002/pssc.201000520
- ⑦ T. Fuyuki, Y. Tominaga, K. Oe and M. Yoshimoto, *Growth of GaAs_{1-x}Bi_x/Al_yGa_{1-y}As multi-quantum-well structures*, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 49, 2010, 070211-1-070211-3. DOI: 10.1143/JJAP.49.070211
- ⑧ Y. Tominaga, K. Oe and M. Yoshimoto, *Low Temperature Dependence of Oscillation Wavelength in GaAs_{1-x}Bi_x Laser by Photo-Pumping*, Applied Physics Express, 査読有, Vol.3, 2010, 062201-1-062201-3. DOI: 10.1143/APEX.3.062201

[学会発表] (計 33 件)

- ① T. Fuyuki, S. Kashiyama, K. Oe, M. Yoshimoto, *Study of deep levels of GaAs/p-GaAs_{1-x}Bi_x heterostructure grown by molecular beam epitaxy*. Materials Research Society 2012 Spring meeting, Symposium G, 2012年4月10日, Moscone Center (San Francisco, USA).
- ② Y. Tominaga, K. Oe, M. Yoshimoto, *Photo-pumped GaAs_{1-x}Bi_x lasing operation with low-temperature-dependent oscillation wavelength*, SPIE 2012 Photonic West (招待講演), 2012年1月23日, Moscone Center (San Francisco, USA).
- ③ M. Yoshimoto, Y. Tominaga, K. Oe, *Lasing in GaAsBi with low temperature dependence of oscillation wavelength*, 2nd International workshop on Bismuth-Containing Semiconductors, 2011年7月19日 Univ. of Surrey (Guildford, UK).
- ④ Y. Tominaga, K. Oe, M. Yoshimoto, *Variations in the abruptness at GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs heterointerfaces caused by thermal annealing*, 38th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2011), 2011年5月25日, Maritim proArte Hotel (Berlin, Germany).
- ⑤ T. Fuyuki, S. Kashiyama, Y. Tominaga, K. Oe, M. Yoshimoto, *Deep level transient spectroscopy study of p-type GaAs_{1-x}Bi_x mixed crystals*, 38th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2011), 2011年5月24日, Maritim proArte Hotel (Berlin, Germany).
- ⑥ O. Ueda, Y. Tominaga, N. Ikenaga, M. Yoshimoto, K. Oe, *Structural evaluation of GaAs_{1-x}Bi_x mixed crystals by TEM*, 23rd International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM2011), 2011年5月24日, Maritim proArte Hotel (Berlin, Germany).
- ⑦ Y. Tominaga, K. Oe, M. Yoshimoto, *Lasing in GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs thin film cavity with low-temperature-dependent oscillation wavelength*, 2010 IEEE International Semiconductor Laser Conference, 2010年9月30日, 全日空ホテル(京都市).
- ⑧ M. Yoshimoto, K. Oe, *Present status and future prospects of Bi-containing semiconductors*, 1st International Workshop on Bismuth-Containing Semiconductors (招待講演), 2010年7月14日, ミシガン大学 (米国).
- ⑨ T. Fuyuki, Y. Tominaga, K. Yamada, K. Oe, M. Yoshimoto, *Growth of GaAs_{1-x}Bi_x/Al_yGa_{1-y}As multi-quantum well structures on GaAs*, Electronic Materials

Conference, 2010年6月24日, ノートルダム大学(米国).

- ⑩ Y. Tominaga, K. Oe, M. Yoshimoto, *Temperature-insensitive photoluminescence emission wavelength in GaAs_{1-x}Bi_x/GaAs multi-quantum Wells*, 37th International Symposium on Compound Semiconductors, 2010年5月31日, 高松シンボルタワー (高松市).
- ⑪ K. Yamada, Y. Tominaga, K. Oe, M. Yoshimoto, *Growth of InGaAsBi/GaAs multi-quantum wells on (100)GaAs*, 2009 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai, 2009年5月14日, 関西大学 (吹田市).

以上、国際会議における発表 11 件。他、国内会議における発表 22 件。計 33 件

[図書] (計 1 件)

M. Yoshimoto and K. Oe “*Molecular beam epitaxy of GaAsBi and related quaternary alloys*”, in “*Molecular Beam Epitaxy: From Quantum Wells to Quantum Dots; From Research to Mass Production*” ed. M. Henini, Elsevier, 印刷中

[その他]

ホームページ等

<http://www.cis.kit.ac.jp/~yoshimot>

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