

「希薄ビスマス化物半導体における局在電子状態の解明」

神戸大学大学院工研究科 原田 幸弘

1 研究の背景と目的

GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>に代表される希薄ビスマス (Bi) 化物 III-V 族半導体では、ホスト結晶の価電子帯と Bi 準位間に働くバンド反交差によって主に価電子帯の電子状態が変調され、Bi 組成の増加に伴ってバンドギャップエネルギーが顕著に減少する (GaAsBi では約 90 meV/Bi%)。さらに、GaAsBi では Bi 組成が 10%を超えるとバンドギャップエネルギーよりもスピン軌道相互作用分裂エネルギーが大きくなるため、Auger 再結合の抑制が期待される。そのため GaAsBi は GaAs をベースとした、発振波長が温度に依存せず閾値電流が低い光通信波長帯のレーザ、中赤外線領域の光検出器、多接合型太陽電池における 1.0 eV 帯のミドルセル (図 1) への応用が期待されている半導体である。

一方、GaAs に Bi を取り込むためには、成長温度を 400°C以下程度に、III 族原料と V 族原料の供給量比をほぼ 1 にする必要がある。この通常の III-V 属半導体とは大きく異なる特殊な成長条件と Bi と As の原子半径の差に起因して、GaAsBi では混晶組成が不均一になり、さらに Bi クラスタが形成される。クラスタなどによって形成される局在準位は光電子デバイスの特性を劣化させるため、局在準位の電子状態の解明と制御がデバイス特性の向上には不可欠である。本研究では、発光波長と発光強度、発光減衰寿命の励起光強度依存性と測定温度依存性を系統的に理解する局在状態密度のモデルを構築し、実験と理論の両面から GaAsBi における局在準位の電子状態を明らかにすることを目的とした。

2 研究方法・研究内容

試料には分子線エピタキシー法によって *n*-GaAs(001)基板上に作製した、膜厚 130 nm の GaAsBi (Robert D. Richards 博士、John P. David 教授、Sheffield 大学 (United Kingdom) 提供) を用いた。図 2 に試料構造を示す。GaAsBi 層の成長前に Bi を 20 s 照射し、30 s の成長中断を設けた。GaAsBi 層の成長温度は 340°C、As<sub>4</sub>/Ga フラックス比は 2 とした。X 線回折測定より、GaAsBi 層の Bi 組成は均一でなく、成長初期の数 nm は約 7%、その後は約 4%であることが明らかになっている。

フォトルミネッセンス (PL) 測定の励起光源には発振波長 405 nm のレーザーダイオードを用い、Bi 組成が約 4%の領域の GaAsBi 層からの発光を近赤外光電子増倍管で検出した (Nicholas J. Ekins-Daukes 准教授、New South Wales 大学 (Australia)、Imperial College London (United Kingdom) との共同研究)。

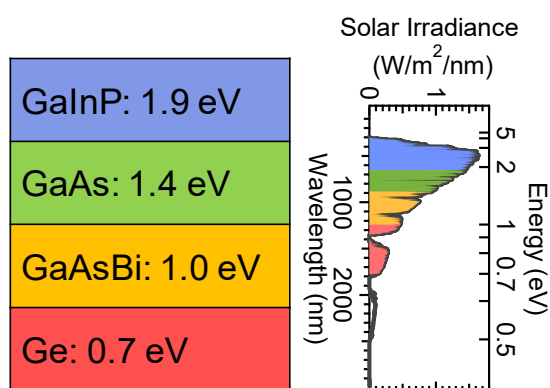


図 1. GaAsBi を利用した多接合型太陽電池.

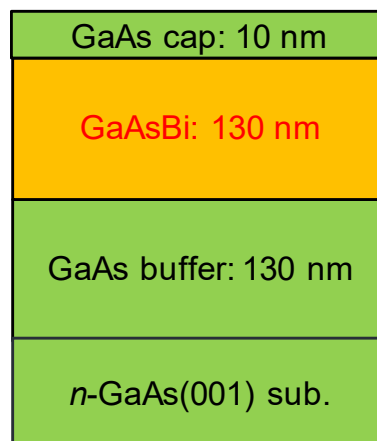


図 2. GaAsBi 試料の構造.

### 3 研究成果

図3に、GaAsBiにおけるPLスペクトルの温度依存性を示す。励起密度は $28 \text{ W/cm}^2$ とした。温度上昇に伴って、PLピークエネルギーが明瞭な低エネルギーシフト ( $T < 100 \text{ K}$ )、高エネルギーシフト ( $100 \text{ K} < T < 140 \text{ K}$ )、低エネルギーシフト ( $140 \text{ K} < T$ ) を示した結果は、 $140 \text{ K}$  以下の温度領域において局在準位からの発光が支配的であることを示唆している。また、 $90\text{--}130 \text{ K}$  においてPLスペクトルの半値全幅が増大している結果は、 $\sim 100 \text{ K}$  において局在準位間の励起子ホッピングが顕著に発現していることを示している。

GaAsBi における局在準位の状態密度を明らかにするために、局在準位間の励起子ホッピングを考慮したモンテカルロシミュレーションを実施した (図4)。局在準位の状態密度には、Gauss 関数型状態密度と指数関数型状態密度を畳み込み積分した形状を仮定した。Bi 組成の不均一性に起因する Gauss 関数型状態密度の特性エネルギーが  $45 \text{ meV}$ 、Bi クラスタの形成に起因する指数関数型状態密度の特性エネルギーが  $11 \text{ meV}$  において、シミュレーション結果は実験結果を定性的に再現した。

GaAsBi における局在準位の状態密度を異なる観点から検証するために、局在準位間の励起子ホッピングが顕著に発現する  $90 \text{ K}$  における PL スペクトル形状の励起光強度依存性に着目した (図5)。図5中の太線と細線はそれぞれ、実験結果と局在準位の状態密度に Gauss

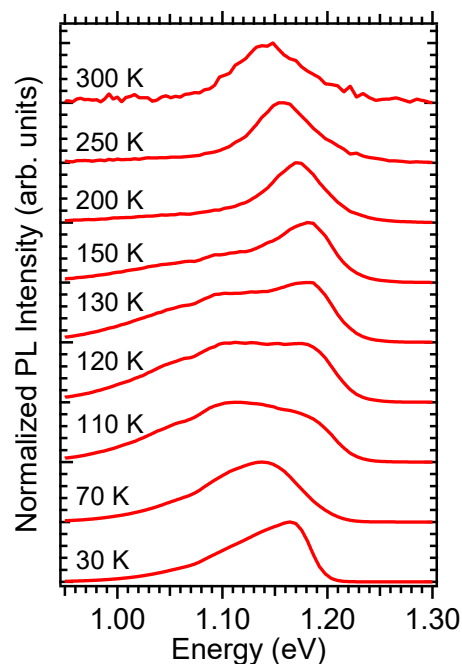


図3. PL スペクトルの温度依存性 (励起密度： $28 \text{ W/cm}^2$ )。

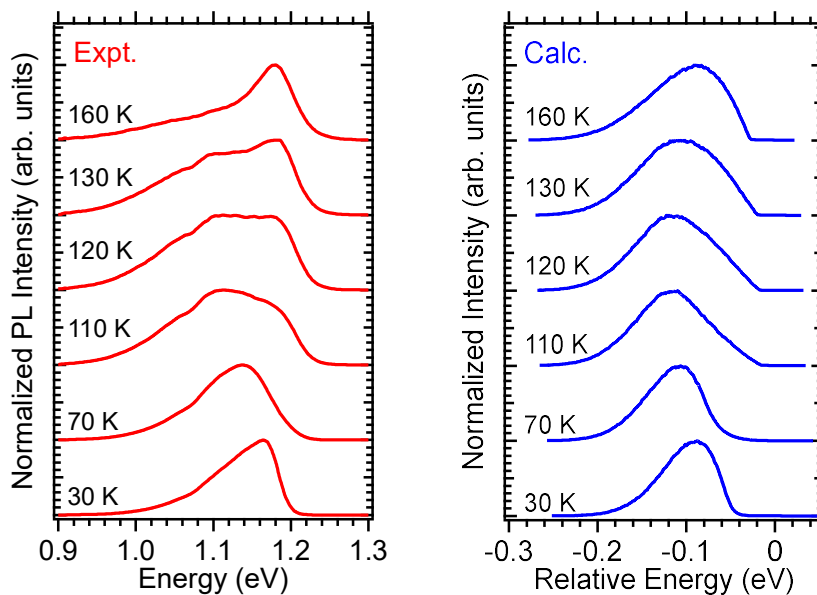


図4. 励起子ホッピングを考慮したモンテカルロシミュレーションによる PL スペクトルの温度依存性の再現.

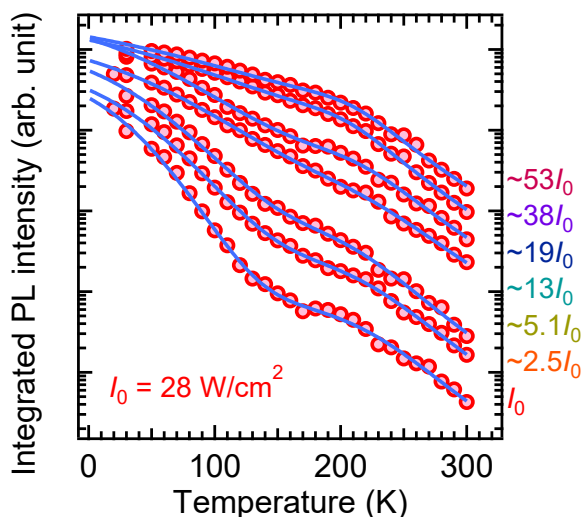
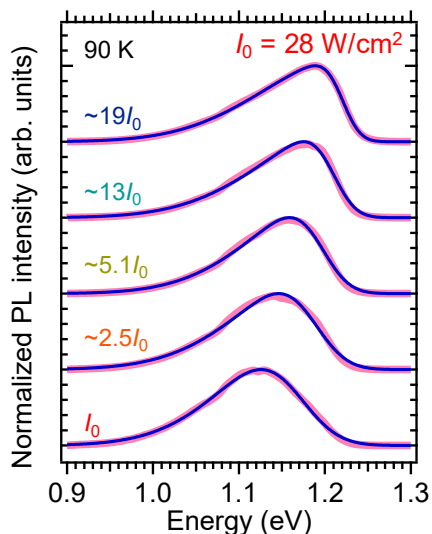


図 5. PL スペクトル形状の励起光強度依存性. 図 6. PL 積分強度の温度依存性.

関数型状態密度を仮定したフィッティング結果を示している。Gauss 関数型状態密度の特性エネルギーが約 90 meV において、フィッティング結果は実験結果を良く再現した。図 4 において得られた特性エネルギーとの不一致は、指数型状態密度の寄与を図 5 のフィッティングでは考慮していないことに起因すると考えられる。

一方、図 6 に示す PL 積分強度の温度依存性において、低励起密度 ( $28 \text{ W/cm}^2$ ) では図 4 において得られた Gauss 関数型状態密度の特性エネルギーを用いて低温領域における測定結果が再現された。この結果は、Bi クラスターの形成に起因する指数関数型状態密度が熱消光過程に与える寄与が小さいことを示唆している。

局在準位間の励起子ホッピングダイナミクスを明らかにするために、PL 減衰特性を測定した (図 7)。GaAsBi における PL 減衰特性は単一指数関数ではフィッティングできないため、以下の拡張指数関数を用いて評価した (図 7 中の実線)。

$$I(t) = I(0) \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right)$$

ここで、 $\beta$ は拡張指数のパラメータ ( $0 \leq \beta \leq 1$ )、 $\tau$ は減衰寿命である。図 8 に、拡張指数のパラメータと減衰寿命の発光エネルギー依存性を示す。30K において、拡張指数のパラメータと減衰寿命が PL ピークエネルギーよりも低エネルギー側で増加する傾向を示した結果は、低い熱エネルギーに起因する浅い局在準位から深い局在準位への一方向の励起子ホッピングを示唆している。一方、160K では熱エネルギーの増加に伴って、浅い局在準位と深い局在準位間で

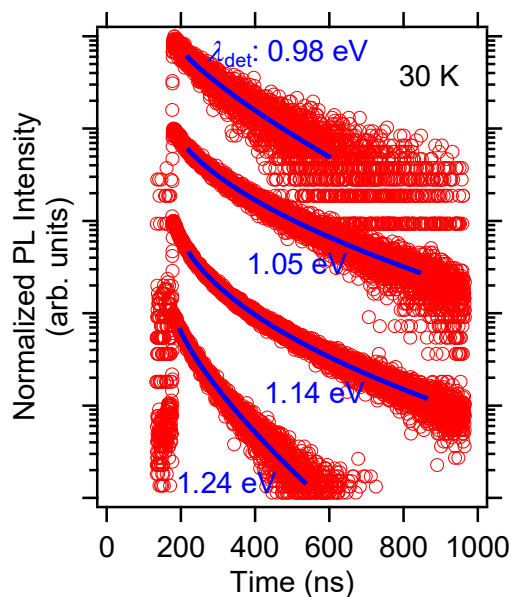


図 7. PL 減衰特性.

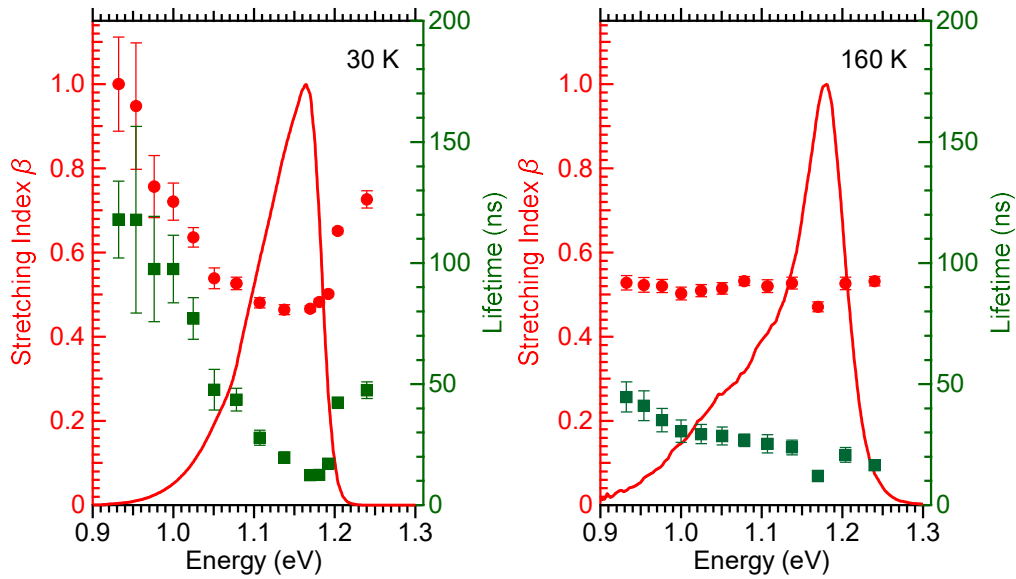


図 8. 拡張指数のパラメータと減衰寿命の発光エネルギー依存性.

双方向の励起子ホッピングが起こり、拡張指数のパラメータと減衰寿命の発光エネルギー依存性が小さくなることが明らかになった。

#### 4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究では、発光波長と発光強度、発光減衰寿命の励起光強度依存性と測定温度依存性を系統的に評価し、GaAsBiにおける局在準位の電子状態を明らかにした。GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>に代表される希薄窒化物 III-V 族半導体ではホスト結晶の伝導帯と窒素準位間に働くバンド反交差によって伝導帯の電子状態が変調されるため、GaAsBi/GaAsN ヘテロ構造では Bi 組成と窒素組成によってバンドギャップエネルギーのみならずバンドダイアグラムの制御も可能となる。GaAsBi の局在準位の電子状態に関する本研究による知見は、GaAs をベースとした近赤外-中赤外領域における光電子デバイスの構造設計に貢献することが期待できる。